

**T.C.**  
**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GAZLAŞTIRICILARDA YOĞUNLAŞTIRILMIŞ SICAK SENTEZ**  
**GAZI ARITMA SİSTEMİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

**SEVDENUR BEŞİRLİ**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GEBZE**  
**2021**

**T.C.**  
**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GAZLAŞTIRICILARDA**  
**YOĞUNLAŞTIRILMIŞ SICAK SENTEZ**  
**GAZI ARITMA SİSTEMİNİN**  
**GELİŞTİRİLMESİ**

**SEVDENUR BEŞİRLİ**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMANI**  
**PROF. DR. MURAT DOĞRU**

**GEBZE**  
**2021**

**T.R.**  
**GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY**  
**GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

**DEVELOPMENT OF INTENSIVE HOT  
SYNGAS CLEAN-UP SYSTEM FOR  
GASIFICATION**

**SEVDENUR BEŞİRLİ**

**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF SCIENCE  
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING**

**THESIS SUPERVISOR  
PROF. DR. MURAT DOĞRU**

**GEBZE  
2021**

**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**

**YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 01/07/2021 tarih ve 2021/30 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 12/07/2021 tarihinde tez savunma sınavı yapılan SEVDENUR BEŞİRLİ'nin tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

**JÜRİ**

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) :PROF. DR. MURAT DOĞRU

ÜYE

:PROF. DR. BÜLENT KESKİNLER

ÜYE

:PROF. DR. İSMAİL TORÖZ

**ONAY**

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

**İMZA/MÜHÜR**

## ÖZET

Gazlaştırma, biyokütle ve karbon içeren katı atıklardan enerji üretmenin en verimli yollarından birisidir. Biyokütlenin gazlaştırılması ile CO ve H<sub>2</sub> gazlarından oluşan sentez gazı üretilmektedir. Ancak bu gazların yanı sıra sentez gazı, partikül madde ve katran gibi kirleticileri de içermektedir. Sentez gazının enerji üretiminde kullanılabilmesi için, üretilen gazın bu istenmeyen kirleticilerden arındırılması gerekmektedir. Bu çalışmada, partikül maddeyi gidermek için yüksek sıcaklıklara dayanıklı bir sıcak gaz filtresi ve katranı gidermek için katalizör yatağından oluşan yoğunlaştırılmış ve bütünleşmiş sentez gazı temizleme sistemi geliştirilmiştir. Metal filtrelerin çapı 5 µm ve 10 µm olup 316 L paslanmaz sinterlenmiş çelik özelliktedir. Bununla birlikte petek şeklindeki nikel bazlı katalizör katran çatlama için kullanılmıştır. Bu sistem, sıcak gaz koşulları altında sabit yataklı yukarı akışlı gazlaştırma reaktörünün gaz çıkışına yerleştirilmiştir. Üretilen sentez gazının kirlilik yükü (partikül madde ve katran konsantrasyonları) ve bütünleşik filtre sisteminin verimini etkileyen parametreler incelenmiştir. Gazlaştırma reaktörünün 100kg/saat yakıt besleme akış hızında çalıştırılması ile kirlilik yükünün daha az olduğu tespit edilmiştir. Yine aynı besleme debisi ile yoğunlaştırılmış ve bütünleşmiş sentez gazı temizleme sistemi önce 10µm gözenek boyutuna sahip filtre ve nikel bazlı katalizörün kullanılması ile, daha sonra 5µm gözenek boyuna sahip filtre ve nikel bazlı katalizörün kullanılması ile test edilmiştir. Sonuçlar yukarı akışlı gazlaştırma reaktörünün 100 kg/saat besleme debisinde çalıştırılmasının daha verimli olduğunu ve 5µm gözenek boyutlu filtre ve nikel bazlı katalizörün kullanıldığı yoğunlaştırılmış ve bütünleşmiş sentez gazı temizleme sistemi ile temiz bir sentez gazı üretilebileceğini göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler: Biyokütle Gazlaştırma, Sentez Gazı, Sıcak Gaz Temizleme, Filtrasyon, Katalitik Çatlama, Yenilenebilir Enerji.**

## SUMMARY

One of the most efficient ways to generate energy from solid wastes containing biomass and carbon is the gasification process. Syngas consisting of CO and H<sub>2</sub> gases is produced by gasification of biomass. In addition to these gases, it also contains pollutants such as particulate matter and tar. Syngas can only be used in energy production if it is purified from unwanted pollutants. In this work, an intensified and integrated syngas clean-up system consisting of a hot gas filter and catalyst bed resistant to high temperatures was designed and developed. 316 L stainless and sintered steel filters with diameters of 5 µm and 10 µm were used for particulate matter removal and a honeycomb-shaped nickel-based catalyst for tar cracking. This system under hot gas conditions was placed at the gas outlet of a fixed bed updraft gasification reactor. Particulate matter and tar concentrations in the syngas and parameters affecting the efficiency of the integrated filter system were investigated. It has been found that the pollution load is less by operating the gasification reactor at a fuel feed flow rate of 100kg / hour. The integrated syngas cleaning system was tested using a 10 µm pore size filter and nickel-based catalyst, and then the system was tested using a 5 µm pore size filter and a nickel-based catalyst. The results showed that a clean syngas can be produced by operating the upstream gasification reactor at a feed rate of 100 kg/hour and an intensified and integrated syngas clean-up system using a 5 µm pore size filter and nickel-based catalyst.

**Key Words: Biomass Gasification, Syngas, Hot Gas Cleaning, Filtration, Catalytic Cracking, Renewable Energy.**

## TEŞEKKÜR

Öncelikle tecrübeleri ve bilgi birikimiyle beni her zaman destekleyen, nezaketi ve samimiyetiyle bir danışmandan çok daha fazlası olan sevgili Prof. Dr. Murat DOĞRU'ya, çalışmama önemli katkıları bulunan değerli Prof. Dr. Bülent KESKİNLER'e, fedakârca her zaman çalışmamda bana yardımcı olan proje ekibim Dr. Ahmet ERDEM'e, Elif TÜZEN'e, Abdullah ZİNİ'ye ve Hamed MEHRALİ'ye, kıymetli Çevre Mühendisliği Bölümü öğretim görevlilerine ve Gebze Teknik Üniversitesi ailesine, çalışmamı 117Y072 kodlu proje ile desteklen TÜBİTAK'a, bana her zaman güvenen ve yükümü paylaşan kıymetli aileme ve sevgili eşime, azim, gayret ve samimiyetle bu yolda ilerlememi nasip eden Rabbime çok teşekkür ediyorum.

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
TABLolar DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	3
2. GAZLAŞTIRMA PROSESİ	4
2.1. Gazlaştırma Prosesinin Tarihsel Gelişimi	4
2.2. Gazlaştırma Prosesinin Genel Tanımı	6
2.3. Gazlaştırma Prosesinin Temel Parametreleri	7
2.3.1. Hammadde ve Hammadde Karakteristiği	7
2.3.2. Gazlaştırma Ajanları	12
2.3.3. Gazlaştırma Sıcaklıkları	16
2.4. Gazlaştırıcı Türleri	18
2.5. Gazlaştırıcı Bölgeleri ve Gazlaştırma Kimyası	24
2.5.1. Kurutma Bölgesi	25
2.5.2. Piroliz Bölgesi	25
2.5.3. İndirgenme (Gazlaştırma) Bölgesi	28
2.5.3.1. Boudourad Reaksiyonu	28
2.5.3.2. Değişim Reaksiyonu	29
2.5.3.3. Metanlaşma Reaksiyonu	30
2.5.3.4. Su-Gaz Reaksiyonu	30
2.5.4. Yükseltgenme (Oksidasyon) Bölgesi	32
2.6. Gazlaştırma Ürünleri ve Kullanım Alanları	33
2.6.1. Sentez Gazı	33
2.6.2. Biyoçar	36

2.6.3. Biyoyakıt	38
3. SENTEZ GAZININ ARITIMI	40
3.1. Partikül Madde Giderimi	41
3.1.1. Elektrostatik Çöktürücüler	43
3.1.2. Bez Filtreler	44
3.1.3. Islak Partikül Temizleyiciler	45
3.1.4. Mekanik Toplayıcılar (Siklonlar)	46
3.1.5. Sıcak Gaz Filtreleri	47
3.2. Katran Giderimi	52
3.2.1. Mineral Katalizörler	60
3.2.1.1. Kalsine Kayalar	60
3.2.1.2. Olivin	62
3.2.1.3. Kil Mineralleri	62
3.2.1.4. Demir Metal Oksitler	63
3.2.2. Sentetik Katalizörler	64
3.2.2.1. Biyoçar	64
3.2.2.2. FCC Katalizörleri	65
3.2.2.3. Alkali Metal Karbonat Katalizörler	67
3.2.2.4. Aktifleştirilmiş Alümina Katalizörler	68
3.2.2.5. Nikel Bazlı Katalizörler	69
4. MATERYAL ve YÖNTEM	72
4.1. Pilot Ölçekli Gazlaştırma Reaktörü Tasarımı ve İmalatı	73
4.2. Gazlaştırma Hammaddesi	74
4.3. Sıcak Gaz Temizleme Filtresi	75
4.4. Katalizör Maddesi	75
4.5. Bütünleşik Filtre Sistemi	76
4.6. Partikül Madde ve Katran Tayini	76
4.6.1. Gaz Alma Hattı	78
4.6.2. Partikül Madde Toplama Filtresi	78
4.6.3. Katran Toplama	79
5. BULGULAR ve TARTIŞMA	82
5.1. Hammadde Analiz Bulguları	82
5.2. Arıtma Öncesi Partikül Madde ve Katran Konsantrasyonları	84

5.3. Arıtma Sonrası Partikül Madde ve Katran Konsantrasyonları	85
5.4. Filtre Malzemesi Analiz Bulguları	86
5.5. Katalizör Malzemesi Analiz Bulguları	88
5.6. Biyoçar Analiz Bulguları	89
5.7. Uçucu Kül Analiz Bulguları	90
5.8. Poliaromatik Hidrokarbon Analiz Bulguları	91
5.9. Sıcaklık Grafikleri	94
6. SONUÇ ve ÖNERİLER	97
KAYNAKLAR	100
ÖZGEÇMİŞ	108
EKLER	109

# SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
-	: Eksi
%	: Yüzde
+	: Artı
<	: Küçüktür
>	: Büyüktür
~	: Yaklaşık
Al	: Alüminyum
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Alüminyum Oksit
AlO <sub>4</sub> <sup>5-</sup>	: Alüminat
C	: Karbon
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	: Etan
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	: Benzen
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	: Benzil
C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>	: İnden
Ca	: Kalsiyum
CaCO <sub>3</sub>	: Kalsiyum karbonat
CaO	: Kalsiyum oksit
CeO <sub>2</sub>	: Serik dioksit
CH <sub>4</sub>	: Metan
cm	: Santimetre
CO	: Karbon monoksit
CO <sub>2</sub>	: Karbondioksit
COS	: Karbonil sülfür
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Kromyum (III) oksit
CrO <sub>3</sub>	: Krom trioksit
Cs	: Sezyum
Cu	: Bakır
CuO	: Bakır oksi
dk	: Dakika

Fe	: Demir
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Hematit
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Demir (III) oksit
g	: Gram
H	: Hidrojen
H <sub>2</sub>	: Hidrojen
H <sub>2</sub> S	: Hidrojen sülfür
HCN	: Hidrojen siyanür
K	: Potasyum
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	: Potasyum karbonat
kal/g	: Öz ısı birimi, kalori/gram
kg	: Kilogram
kJ/mol	: Mol başına kilojul
kPa	: Kilopascal
kWh	: Kilowatt saat
L	: Litre
Li	: Lityum
m <sup>3</sup>	: Metre küp
mg	: Miligram
Mj	: Megajul
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: Manganez (III) oksit
MoO <sub>3</sub>	: Molibden trioksit
MPa	: Megapascal
MW	: Megawatt
N	: Azot
Na	: Sodyum
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	: Sodyum karbonat
NH <sub>3</sub>	: Amonyak
Ni	: Nikel
NiO	: Nikel oksit
nm	: Nanometre
N <sub>m</sub> <sup>3</sup> , m <sub>n</sub> <sup>3</sup>	: Normal metre küp
NO <sub>x</sub>	: Azot oksitler

O	: Oksijen
O <sub>2</sub>	: Oksijen
°K	: Derece Kelvin
Pd	: Paladyum
ppm	: Milyonda bir
Pt	: Platin
Rh	: Rodyum
Ru	: Rutenyum
S	: Kükürt
Si	: Silisyum
SiO <sub>2</sub>	: Silikon dioksit
SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	: Ortosilikat
SO <sub>x</sub>	: Kükürt oksitler
TiO <sub>2</sub>	: Titanyum dioksit
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	: Vanadyum pentoksit
ZnO	: Çinko oksit
ZrO <sub>2</sub>	: Zirkonyum dioksit
ΔH	: Entalpi değişimi
θ	: Teta
μm	: Mikro metre
Ağ.	: Ağırlıkça
ESP	: Elektrostatik Çöktürücüler
GTÜ	: Gebze Teknik Üniversitesi
PAH	: Poliaromatik hidrokarbon
pH	: Bir çözeltinin asitlik veya bazlık derecesini tarif eden ölçü birimi
PLC	: Programlanabilir Mantıksal Denetleyici
PM	: Partikül madde
TÜBİTAK-	: Tübitak Marmara Araştırma Merkezi
MAM	

# ŞEKİLLER DİZİNİ

<b><u>Sekil No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
1.1: 2018 yılı yenilenebilir enerjiden sağlanan küresel enerji arzı.	2
1.2: Biyokütle dönüşüm prosesleri.	2
2.1: Gazlaştırma prosesinin tarihsel gelişimi.	5
2.2: Genel bir gazlaştırma prosesinin akış şeması.	7
2.3: Biyokütle bileşenleri.	11
2.4: Gazlaştırma prosesi C-H-O şeması.	13
2.5: Sıcaklık varyasyonlarının sentez gazı, katran ve çar dönüşümüne etkisi.	17
2.6: Gazlaştırıcı türleri ve bir biyokütle gazlaştırıcının ana işlemleri.	18
2.7: a) Aşağı akışlı, b) Yukarı akışlı ve c) Çapraz akışlı gazlaştırıcı türlerinin şematik görünümü.	21
2.8: Yukarı akışlı gazlaştırıcı reaktörü bölgeleri ve reaksiyonları.	24
2.9: Biyokütle pirolizi.	26
2.10: Üretilen çar miktarının piroliz sıcaklığına bağlı olarak değişimi.	27
2.11: Sentez gazının üretimi ve dönüşümünün şematik görünümü.	33
2.12: Biyoçar için karakterizasyon yöntemleri.	37
2.13: Biyokütle enerji dönüşümüne genel bakış.	39
3.1: İkincil yöntemler ile katran ve partikül madde giderimi.	41
3.2: Elektrostatik çökelticilerin çalışma prensibi.	43
3.3: Temel bir ıslak temizleyicinin şematik görünümü.	45
3.4: Standart bir teğet giriş ters dikey akışlı siklon ayırıcı.	46
3.5: Sıcak gaz filtresi ve ters akış sırasında ortam ve kek içindeki basınç dağılımı.	50
3.6: a) Yüzdece katran sınıfları, b) Katran yoğunlaşma noktası ile katran kompozisyonları arasındaki ilişki.	54
3.7: Farklı katran sınıf konsantrasyonları ve katran yoğunlaşma sıcaklıkları arasındaki ilişki.	55
3.8: Maksimum gazlaştırma sıcaklığının katran verimi üzerine etkisi.	57
3.9: Katran gideriminde kullanılan katalizörlerin sınıflandırılması.	59
4.1: Pilot ölçekli gazlaştırma reaktörü.	73

4.2:	Gazlaştırma reaktörü PLC sistemi.	74
4.3:	Meşe yongası hammaddesi.	74
4.4:	Paslanmaz sinterlenmiş çelik filtre.	75
4.5:	Nikel bazlı katalizör.	75
4.6:	Bütünleşik filtre sistemi.	76
4.7:	a) Reaktörün kirlilik yükü tayini için kurulan düzeneğin şematik görünümü, b) Bütünleşik filtre sistemi sonrası reaktörün kirlilik yükü tayini için kurulan düzeneğin şematik görünümü.	77
4.8:	Kirli gaz ve bütünleşik filtre sistemi çıkışlarındaki gaz alma hatları.	78
4.9:	Parçacık filtresi ve filtre tutucu ekipmanı.	78
4.10:	Katran toplama düzeneği.	79
4.11:	Gaz yıkama şişeleri serisi şematik görünümü.	79
4.12:	Karma katran çözümü, toplam numune.	80
4.13:	Soxhlet ekstraksiyon düzeneği.	80
4.14:	Döner buharlaştırıcı düzeneği.	81
5.1:	Meşe yongası numunesi termogravimetrik analiz bulgusu.	82
5.2:	Meşe yongası numunesi SEM analiz bulguları.	84
5.3:	a)10 µm gözenek boyutuna sahip çelik filtrenin XRD analiz bulguları, b)5 µm gözenek boyutuna sahip çelik filtrenin XRD analiz bulguları.	87
5.4:	Katalizör malzemelerinin karşılaştırmalı SEM analiz bulguları.	89
5.5:	Arıtmadan önce tespit edilen PAH türleri ve miktarları.	91
5.6:	PLC ekranından görülen sıcaklık değerleri.	94
5.7:	100 kg/saat besleme debisi ile çalıştırılan reaktörün sıcaklık eğrileri.	95
5.8:	150 kg/saat besleme debisi ile çalıştırılan reaktörün sıcaklık eğrileri.	95

# TABLolar DİZİNİ

<b><u>Tablo No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1: Biyokütle grupları ve alt sınıflamaları.	8
2.2: Potansiyel biyokütle gazlaştırıcı hammaddeleri.	9
2.3: Gazlaştırma ortamına bağlı olarak değişen ısı değer oranları.	12
2.4: Farklı gazlaştırma ajanlarının karşılaştırılması.	13
2.5: Farklı gazlaştırma ajanlarının avantaj ve dezavantajları.	14
2.6: Gazlaştırma ajanları ve parametreleri.	15
2.7: Sabit yataklı ve akışkan yataklı gazlaştırıcıların avantaj ve dezavantajları.	19
2.8: Bir aşağı akışlı gazlaştırıcıya ait genel özellikler.	22
2.9: Bir yukarı akışlı gazlaştırıcıya ait genel özellikler.	23
2.10: İndirgenme bölgesi reaksiyonları.	31
3.1: Gaz kalite kriterleri.	40
3.2: Gazlaştırma parametrelerinin sentez gazı üzerindeki avantajları ve teknik zorlukları.	40
3.3: Partikül giderme ekipmanlarının çalışma koşulları ve verimliliği.	52
3.4: Farklı sınıflara ait katran bileşikleri.	53
3.5: Gazlaştırıcı türüne göre katran seviyeleri.	56
3.6: Farklı katran giderim yöntemleri ve giderim verimleri.	58
3.7: Desteklenmiş nikel bazlı katalizörlerin katran giderim verimi.	70
4.1: Katran ve partikül madde tayini için takip edilen düzenekler.	77
5.1: Meşe yongası karakterizasyon analiz bulguları.	83
5.2: Meşe yongası ısısal bozunma analiz bulguları.	83
5.3: Meşe yongası halojen ve kül analiz bulguları.	83
5.4: Meşe yongası elementel analiz bulguları.	84
5.5: Artıma öncesi PM ve katran konsantrasyonları.	85
5.6: Artıma sonrası PM ve katran konsantrasyonları.	86
5.7: Katalizör malzemelerinin karşılaştırmalı EDS analiz bulguları.	88
5.8: Biyoçar numunesinin elementel analiz bulguları.	89
5.9: Uçucu Kül numunesinin XRF analiz bulguları.	90
5.10: Katran yoğuşma noktası basit model.	92



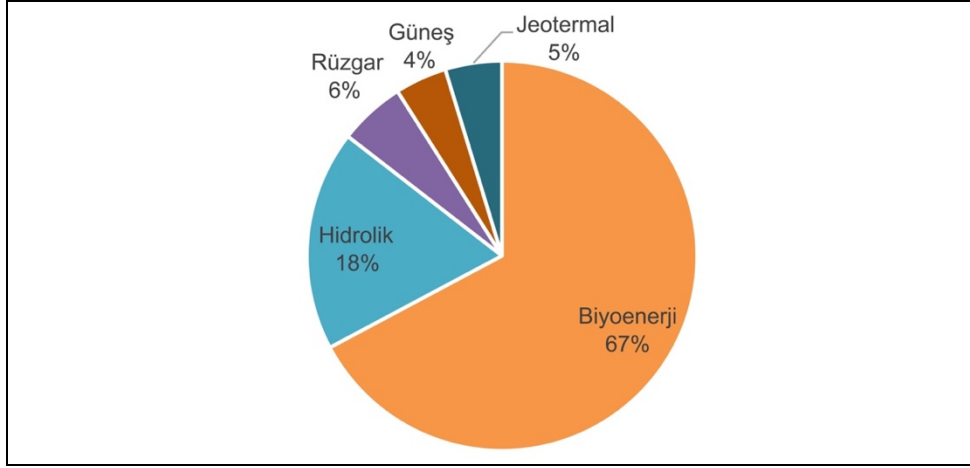
# 1. GİRİŞ

Giderek artan enerji talebi beraberinde birtakım sorunlar doğurmakta ve bu ihtiyacın fosil yakıtlardan karşılanması ile sera gazı salınımında meydana gelen artış, iklim değişikliği gibi küresel boyutta bir probleme sebep olmaktadır. Çevreye verilen bu zararı azaltmak ve durdurmak için yenilenebilir enerji teknolojilerinin geliştirilmesi ve yaygınlaştırılması her geçen gün önem kazanmaktadır.

Son birkaç bin yılda yaşanan iklim değişiklikleri ile 1990 yılı sonrasındaki değişim kıyaslandığı takdirde sıcaklıktaki artış kesin olarak görülmektedir. Yapılan çalışmalarda ağaç halka kayıtlarından, mercan kayıtlarından, buz çekirdeği kayıtlarından ve mağara birikintilerinden elde edilen bilgiler çeşitli dönemlerde ve bölgelerdeki iklimle ilgili bilgi vermektedir. Bu bilgiler neticesinde önceye kıyasla 20. yüzyılda dünya genelinde sıcaklık en üst seviyelere ulaşmıştır [Jones and Mann, 2004]. Hala artan emisyon salınımlarını azaltmak amacıyla dünya genelinde gerek teşviklerle gerek küresel yaptırımlarla yenilenebilir enerji yaygınlaştırmaya çalışılmaktadır.

2020 yılının ilk çeyreğinde Covid-19 salgını sebebiyle alınan kapanma önlemleri ve tedarik zincirinde yaşanan kesintiler nedeniyle yenilenebilir enerji sektörü kurulum faaliyetlerinde bir yavaşlama ile karşı karşıya kalmıştır. Buna rağmen yenilenebilir enerji talebi diğer tüm enerji kaynaklarının aksine %1 artmakta, küresel olarak elektrik arzının neredeyse %30'una ulaşarak kömürle olan açığı yarıya indirmektedir [Web 1, 2020].

Global Bioenergy Statistics 2020 raporuna göre 2018 yılında toplam enerjinin %14'ü, elektrik üretiminin yaklaşık %26'sı, ısıtmada kullanılan enerjinin yaklaşık %8'i ve taşımacılıkta kullanılan enerjinin %3,5'i yenilenebilir enerji teknolojilerden karşılanmıştır. Yenilenebilir enerji türlerine bakıldığında da enerji üretiminde %67 ile en çok üretim yapan teknoloji biyoenerji olmuştur. Şekil 1.1'de yenilenebilir enerjiden sağlanan küresel enerji arzı verilmiştir [Web 2, 2020].



Şekil 1.1: 2018 yılı yenilenebilir enerjiden sağlanan küresel enerji arzı.

Biyoenerji, organik maddeden yani fosilleşmiş tüm biyolojik kökenli malzemelerden elde edilen enerjidir ve bu enerji elektrik üretiminde, ulaştırma, ısıtma, soğutma ve endüstriyel işlemler gibi pek çok alanda kullanılabilir [Web 3, 2016]. Büyükölçekli dönüşüm süreçleri Şekil 1.2’de verilmiştir [Basu, 2010].

BİYOKÜTLE DÖNÜŞÜM	
<u>Biyokimyasal Dönüşüm</u>	<u>Termokimyasal Dönüşüm</u>
<u>Bozunma</u>	Piroliz
Fermentasyon	Gazlaştırma
Aerobik	Sıvılaştırma
Anaerobik	Yakma

Şekil 1.2: Biyokütle dönüşüm süreçleri.

Gazlaştırma süreci katı, sıvı ve gaz olmak üzere çoklu yakıt üretim kapasitesine sahip olması bakımından diğer süreçlerden daha avantajlıdır ve daha yüksek verimliliğe sahiptir. Hammadde olarak mevcut biyokütle ve atıkların kullanıldığı gazlaştırma süreci, atıkların değerlendirilmesi, düşük maliyet ile besleme ve yerel kaynaklarla doğal gaz üretimi sayesinde ithal doğalgaza olan bağımlılığın azaltılması konusunda büyük bir öneme sahiptir. Ayrıca gazlaştırma tesislerinin diğer tesislere oranla su ihtiyacının daha az olması ve SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> ve partikül madde gibi hava kirlenmelerinin daha düşük miktarlarda üretilmesinden dolayı çevre ve insan sağlığı açısından da tercih edilebilir bir enerji kaynağıdır [Basu, 2010].

## 1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı resmi internet sitesindeki bilgiye göre Türkiye'nin biyokütle atık potansiyelinin yaklaşık 8,6 milyon ton eşdeğer petrol olduğu ifade edilmektedir [Web 4, 2021]. Bununla birlikte Türkiye'nin 2023 yılı için biyoenerji hedefi ise 1000 MW enerjidir [Hacı et al., 2018]. Yapılacak bu çalışma, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı ile çevreye olan zararın azaltılması, pek çok avantaja sahip olan gazlaştırma prosesinin geliştirilmesi ve Türkiye'nin enerji hedeflerini gerçekleştirmesine yardımcı olması bakımından önemlidir.

Gazlaştırma sonucu üretilen gazın kullanılabilmesi için katı kirleticilerden (toz), azot bileşikleri ( $\text{NH}_3$  ve  $\text{HCN}$ ), kükürt bileşikleri ( $\text{H}_2\text{S}$ ), kül ve metal bileşikleri gibi inorganik ve organik kirleticilerden (katranlar) arındırılması gerekmektedir [Abu El-Rub et al., 2004]. Gazlaştırma reaktörlerinden gelen sentez gazı partiküllerden ve katrandan arıtılmadığı takdirde motor ve türbinlere zarar vermektedir. Bu sebeple gaz temizleme verimliliği, gazlaştırma prosesinin başarısını belirlemektedir [Maniatis, 2000] Bu çalışma ile, biyokütlenin sabit yataklı yukarıdan akışlı gazlaştırıcıda gazlaştırılması sonucu elde edilen sentez gazının içindeki kirleticilerin (partikül madde ve katran) pekişik sıcak gaz arıtım sisteminde arıtılması ve sonucunda enerji üretiminde kullanılabilecek kalitede sentez gazının üretiminin gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır.

Mevcut prosesler sentez gazının içindeki tek bir kirleticinin arıtımı üzerinde yoğunlaşmıştır. Literatürde gerçek sentez gazı ile yapılan çalışmalar çok azdır. Bu sebeple yapılan çalışma; sentez gazının içindeki iki ana safsızlığın giderilmesini sağlayacak bütünlük bir sentez gazı arıtım prosesinin geliştirilmesi, iki ana kirleticinin tek bir proseste arıtılması özelliği ile daha pekişik gaz arıtımı gerçekleştirilmesi, sıcak sentez gazı arıtım çalışmalarına katkı sağlaması açısından önemlidir.

Bu tez kapsamında ikinci bölümde gazlaştırma prosesi ile ilgili temel bilgiler yer almaktadır. Üçüncü bölümde gazdaki partikül madde ve katranın giderimi için kullanılan yöntemler anlatılmıştır. Dördüncü bölümde pilot ölçekli gazlaştırma reaktörünün tasarımı ve imalatı, bütünlük filtre sisteminin üretimi, gazdaki partikül madde ve katran tayini için yapılan deneylerden bahsedilmiştir. Beşinci bölümde reaktörün kirlilik yükü, bütünlük filtre sisteminin verimi, kullanılan filtre malzeme yüzeyi ve katalizör malzeme yüzeyi üzerinde yapılan analiz sonuçları verilmiştir.

## 2. GAZLAŖTIRMA PROSESİ

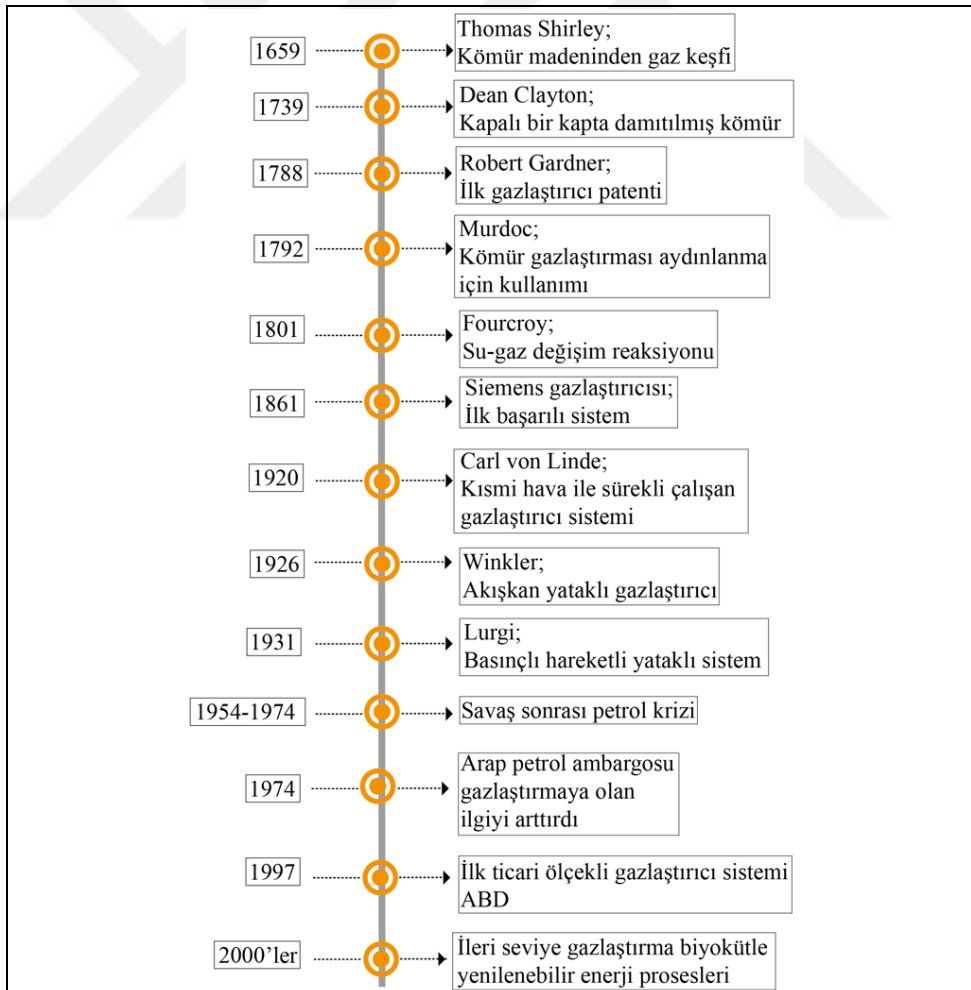
### 2.1. GazlaŖtırma Prosesinin Tarihsel GeliŖimi

GazlaŖtırmaya dair bilinen ilk alıŖma 1659 yılında Thomas Shirley tarafından karbonlanmış hidrojen üzerine yapılan deney olmuŖtur. Dean Clayton'un 1739 yılında gerekleŖtirdiđi alıŖmalar ile biyokütlenin piroliziyle kömür gazı elde etmesi, gazlaŖtırmaya dair ilk büyük ölçekli uygulama olarak kabul edilmektedir. GazlaŖtırmanın hem Fransa hem de İngiltere'de bağımsız olarak geliŖmesiyle gazlaŖtırma ile ilgili ilk patentler 1788 ve 1791 yıllarında Robert Gardner ve John Barber tarafından alınmıŖtır [Kaupp and Goss, 1984], [Sikarwar et al., 2016].

1798 yılında William Murdoch Soho dökümhanesinin ana binasını aydınlatmak için kömür gazı kullanmıŖ ve alıŖmalarını geniŖletmesi ile kömür gazı İngiltere'de aydınlatma amaçlı kullanılan başlıca yakıtlardan biri olmuŖtur. Gaz ışığının maliyetinin kandil ve mumlara kıyasla daha ucuz olması o yıllarda eŖitli ölkelerde aydınlatma ve piŖirme için kömür gazı kullanımının giderek yaygınlaŖmasını sađlamıŖtır. Daha sonraki yıllarda Lebor'un ahŖabı gazlaŖtırarak gaz elde etmesi (1798), Lompodius'un odun kömüründen kaçan atık gazların kullanımının mümkün olduğunu kanıtlaması (1801) ve 1804 yılında suyun sıcak bir karbon yatağı ile reaksiyona sokulması yoluyla gaz üretiminin Fourcroy tarafından keŖfedilmesi gazlaŖtırmayla ilgili diğer önemli geliŖmeler arasında sayılmaktadır. 1815 ve 1839 yılları arasında atık ısı ve baca gazı tesislerinin yüksek fırınlarda kullanımına yönelik birçok patent verilmiŖtir. Ayrıca ticari olarak kullanılan ilk gaz üreticisi patentini 1840 yılında Fransa'da Bischof almıŖtır. İlk başarılı ticari sistem 1861 yılında Siemens'in ürettiği gazlaŖtırıcı sistemi olmuŖtur. Elektrikli ampulün icadı ile aydınlatma için gaz ihtiyacı azalmıŖ ancak ısıtma ve piŖirme için kullanımı devam etmiŖtir [Reed and Das, 1988], [Basu, 2010].

Daha sonra doğal gazın keŖfi ile kömürün ve biyokütlenin gazlaŖtırılmasına olan ihtiyaç giderek azalmıŖtır. Takip eden yıllarda 1926'da Winkleri'nin akıŖkan yataklı gazlaŖtırıcıyı, 1931'de Lungi'nin basınçlı yataklı gazlaŖtırıcıyı ve Koppors-Totzek'in sürüklenen akıŖ gazlaŖtırıcıyı keŖfi tüm büyük ticari gazlaŖtırma teknolojilerinin keŖfedildiđi dönem olarak kabul edilmektedir. 1940 ve 1975 yılları arasında gazlaŖtırmadan üretilen sentetik yakıt içten yanmalı motorlar ve kimyasal sentez

işlemleri olmak üzere iki uygulama alanına girmiştir. İkinci Dünya Savaşı'ndan sonra Nazi petrol rafinerilerinin ve petrol tedarik noktalarının bombalanması Almanya'nın petrol rezervlerinin önemli ölçüde azalmasına sebep olduğundan, Almanya Fischer-Tropsch ve Bergius proseslerini kullanarak kömür gazından yağ sentezleyerek ve kömürden de kimyasal madde ve havacılık için yakıt üreterek bu zor durumla mücadele etmeye çalışmıştır. Savaşla beraber Avrupa'da bütünleşik gazlaştırıcı sistemleri çok sayıda otomobil ve kamyon üzerinde çalışılmış ve bir milyondan fazla küçük gazlaştırıcı sistemi geliştirilerek ulaşımda kullanılmıştır. Savaşın sona ermesiyle ve Orta Doğu'dan bol miktarda petrol getirilmesiyle ulaşım ve kimyasal üretim için gazlaştırmaya olan ihtiyaç ortadan kalksa da 1974 yılındaki petrol ambargosu, 2000 sonrası küresel ısınma etkileri, petrol rezervlerinin azalma endişesi ve artan fiyatlar, gelişen teknoloji, enerji bağımsızlığı talepleri ile beraber gazlaştırmaya olan ilgi tekrardan arttırmıştır [Basu, 2010], [Sikarwar et al., 2016].



Şekil 2.1: Gazlaştırma prosesinin tarihsel gelişimi.

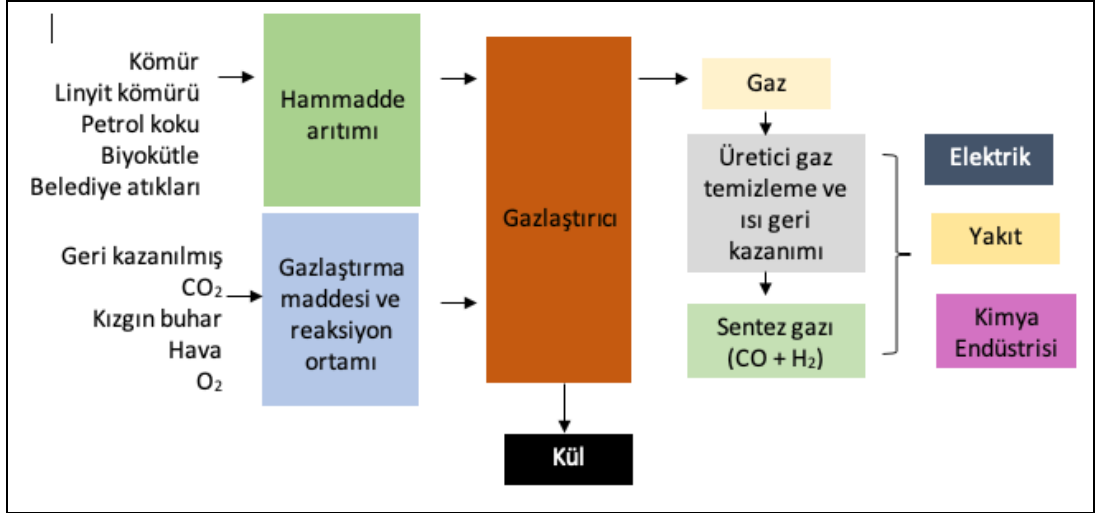
Bir gazlaştırma tesisi sadece bir gazlaştırıcıdan ibaret değildir. Aynı zamanda hammadde ön arıtımı ve beslemesi, gaz temizliği ve son kullanım uygulamasını da içermektedir. Zamanla bu süreçlerin her biri, sistem entegrasyonu ve gazlaştırma sürecinin bilimsel olarak anlaşılması da dahil olmak üzere çeşitli konuların da eklenmesiyle sürekli araştırma ve geliştirmeye çalışılmıştır. Özellikle 1990'ların sonlarından bu yana gaz temizliği konusunda önemli miktarda çalışmanın yapıldığı görülmektedir [Kirkels and Verbong, 2011].

Şekil 2.1'de gazlaştırma prosesinin 1956 ve 2000 yılları arasındaki tarihsel gelişiminin şematik görünümü verilmiştir [Basu, 2010].

## 2.2. Gazlaştırma Prosesinin Genel Tanımı

Gazlaştırma işlemi karbon bazlı hammaddenin yüksek sıcaklıklarda ( $>700^{\circ}\text{C}$ ) kısmi oksijen varlığında gaz ürünlere dönüştürülmesidir. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen termokimyasal dönüşüm ile hammaddenin kimyasal yapısı değişmekte ve sentez gazı ( $\text{CO}+\text{H}_2$ ) üretilmektedir. Eğer hammadde olarak biyokütle kullanılırsa üretilen sentez gazından elde edilen güç “yenilenebilir bir enerji kaynağı” olarak kabul edilmektedir [Ma et al., 2011], [Speight, 2014]. Termokimyasal bir dönüşüm işlemi ile karbonlu malzemeleri  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  ve  $\text{CH}_4$ 'e dönüştüren gazlaştırma işlemi ısıtma, taşıma ve elektrik üretimi için gerekli olan enerjiyi sağlaması, sera gazı emisyonlarının azaltılmasında yardımcı olması ve enerji güvenliğine katkı sağlaması bakımından esnek ve umut vadeden bir teknolojidir [Watson et al., 2018].

Gazlaştırma işlemi, fosil yakıtlar ve yanma gibi geleneksel işlemlerle kıyaslandığında her türlü biyokütle ve orman kalıntılarında petrol kokuna kadar pek çok atığın değerli enerji formlarına dönüşümünü sağlamaktadır. Ayrıca yüksek atık ve enerji geri kazanımına ve temiz teknolojiye sahip olan gazlaştırma işlemi ile üretilen sentez gazının kullanımıyla beraber daha az katı atık ve zararlı gaz üretilmektedir [Mahinpey and Gomez, 2016]. Bir hammaddenin gazlaştırma işleminden geçip çeşitli faaliyet alanlarında enerji kaynağı olarak kullanımına kadar olan sürecin akış şeması Şekil 2.2'de verilmektedir [Basu, 2010], [Shen, 2015].



Şekil 2.2: Genel bir gazlaştırma prosesinin akış şeması.

## 2.3. Gazlaştırma Prosesinin Temel Parametreleri

Bu bölümde gazlaştırma prosesinde kullanılan hammadde ve hammadde karakteristiği, gazlaştırma ajanları ve gazlaştırma sıcaklıklarından bahsedilmektedir.

### 2.3.1. Hammadde ve Hammadde Karakteristiği

Gazlaştırmada kullanılan hammaddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri gazlaştırma performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Gaz ürünlere dönüştürülmek üzere pek çok malzeme gazlaştırıcılarda hammadde olarak kullanılabilir. Uzun yıllar hammadde olarak kömür kullanılmış, daha sonra fosil yakıtların kullanımının doğurduğu endişe ve çevre kirliliğinin artmasıyla beraber daha temiz ve yenilenebilir enerji kaynakları tercih edilmeye başlanmıştır [Speight, 2014]. Bu sebeple biyokütle, gazlaştırma hammaddesi olarak dikkat çekmektedir. İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi tarafından yapılan tanıma göre biyokütle; bitkilerden, hayvanlardan ve mikro organizmalardan kaynaklanan, fosilleşmemiş ve biyolojik olarak parçalanabilen organik maddelerdir. Ayrıca endüstriyel ve belediye atıklarının fosilleşmiş ve biyolojik olarak parçalanamayan organik kısımları, tarım, ormancılık ve ilgili endüstrilerdeki ürünleri, yan ürünleri, artıkları ve atıkları, fosilleşmemiş ve biyolojik olarak parçalanabilen organik malzemenin ayrışmasından geri kazanılan gazlar ve sıvılar da biyokütle olarak değerlendirilmektedir [UNFCCC, 2005]. Basu Tablo 2.1’de verildiği gibi biyokütleyi işlenmemiş ve atık olarak iki grupta ele almaktadır. Birincil

veya işlenmemiş biyokütle doğrudan bitkilerden ve hayvanlardan gelen biyokütle olarak tanımlanmaktadır. Çeşitli biyokütle türevlerinden gelen artık, atık, ürün kalıntıları veya çöp hammaddeler ise atık veya türetilmiş biyokütle olarak ifade edilmektedir [Basu, 2010].

Tablo 2.1: Biyokütle grupları ve alt sınıflamaları.

<b>Biyokütle</b>	
<b>İşlenmemiş</b>	<b>Atık</b>
Karasal biyokütle (Odun, bitki ve yaprakları, ot, çayır, çimen, ekili ürün)	Kentsel atık (Kentsel katı atık, atıksu, biyoatıklar, çöp gazı) Tarımsal katı atık (Hayvancılık ve gübreler, tarımsal ürün kalıntısı) Orman atıkları (Ağaç kabuğu, yapraklar, zemin artıkları) Endüstriyel atıklar (Sökme odun, talaş, atık yağ veya katı yağ)
Akuatik biyokütle (Su bitkisi, algler)	

Biyokütlenin homojen olmaması ve kömüre kıyasla daha düşük kalorifik değere sahip olması birtakım zorlukların yaşanmasına sebep olmaktadır. Biyokütle kaynaklarının çoğunluğunun homojen olmayan karakteri sabit besleme oranlarının korunamaması problemine yol açarken, yüksek oksijen ve nem içeriğine sahip olması düşük ısı değeri ( $<2,5 \text{ MJ/m}^3$ ) gibi sonuçlar doğurmaktadır. Nem içeriği yüksek olan biyokütle düşük kalorifik değere sahip üretici gazı üretir. Biyokütlenin nem içeriği arttıkça, ısıl dönüşüm sürecinin etkinliği düşmekte ve biyokütleyi kurutmak için içerdiğinden daha fazla enerji harcanması gerekebilmektedir. %30'dan fazla nem içeriğine sahip olan biyokütle, gazlaştırma sırasındaki eksik piroliz işleminden dolayı üretici gazının kalorifik değerini düşürür ve tam piroliz işlemi için gerekli olan ısı yetersiz kalır. Çünkü kurutma işlemi sırasında nemi uzaklaştırmak için besleme stoğu tarafından daha fazla ısı emilmektedir. Eğer biyokütle kaynaklarının ayrıntılı kimyasal ve fiziksel analizleri yapılırsa bu belirsizlikler azaltılabilmektedir. Örneğin yapılan bir çalışmada %15 nem içeriğine sahip pirinç kabuğu besleme stoğunun, %30 nem içeriğine sahip pirinç kabuğundan daha iyi üretici gaz kalitesi sağladığı ve daha yüksek CO ve H<sub>2</sub> yüzdesine sahip olduğu tespit edilmiştir [Ciferno and Marano, 2002], [Rezaiyan and Cheremisinoff, 2005], [Susastriawan et al., 2017].

Tablo 2.2’de farklı biyokütlerin elementer ve yaklaşık analizleri verilmiştir. Verilen birkaç potansiyel biyokütle hammaddesi arasında odun, en yaygın biyokütle yakıtı olarak değerlendirilmektedir. Ayrıca kuraklığa direnebilmesi ve kolayca hasat edilebilmesi bakımından hızlı büyüyen enerji mahsulleri de öncelikli gazlaştırma hammaddesi olarak tercih edilmektedir. Çünkü gazlaştırıcıda işlenmemiş biyokütle kullanılacağı takdirde onun yetiştirilmesi için gereken alan ve zaman ihtiyacı, bunun yanı sıra yetiştirilirken kullanılacak olan böcek ilaçlarının çevreye vereceği zarar, sulama maliyeti ve erozyon riski hammaddenin sürdürülebilirliği konusunda endişe doğurmaktadır [Ciferno and Marano, 2002], [Kirkels and Verbong, 2011], [Higman and Burgt, 2003].

Tablo 2.2: Potansiyel biyokütle gazlaştırıcı hammaddeleri.

	Elemental Analiz (%ağ. Kuru bazda)						Yaklaşık Analiz (%ağ. Kuru bazda)			
	C	H	N	O	S	Kül	Nem	Uçucu	Sabit Karbon	Isıl değer (MJ/kg)
Talaş	50	6,3	0,8	43	0,03	0,03	7,8	74	25,5	19,3
Mısır koçanı	49	5,4	0,4	44,6	-	1	5,8	76,5	15	17
Kayın kereste	50,4	7,2	0,3	41	-	1	19	85	14	18,4
Kuru kanalizasyon	20,5	3,2	2,3	17,5	0,6	56	4,7	41,6	2,3	8
Düşük bitümlü kömür	67,8	4,7	0,9	17,2	0,6	8,7	31	43,6	47,7	24,6

Gazlaştırma hammaddesi olarak atıkların kullanılması pek çok bakımdan daha avantajlıdır. Esnek bir teknolojiye sahip gazlaştırma işlemi çeşitli malzemelerin işlenmesine imkan sağlayarak atık hacminin azaltılmasına katkı sağlamaktadır. Bununla birlikte yeşil hammaddeye kıyasla daha az nem içeriğine sahip olması bakımından atık hammaddeler daha yüksek ısıl değere sahiptir. Genellikle %10 ila %20 arasında nem içeriği tercih edilmektedir. Yapılan bir çalışmada iki farklı RDF (atıklardan elde edilen yakıtlar) incelenmiş ve sonuç olarak ana bileşenin karbon olduğu saptanmış ve nem içeriklerinin ağırlıkça RDF1 için %3,2, RDF2 için %9,5 olduğu gözlenmiştir [Watson et al., 2018], [Rezaiyan and Cheremisinoff, 2005], [Dalai et al., 2009]. Yapılan tüm bu araştırmalar ile hammadde çeşidinin, kimyasal ve fiziksel özelliklerin (homojenliği, nem içeriği, vb.), kolay temin edilebilmesi ve ekonomik

olması gibi hammadde kaynaklı kıstasların gazlaştırma prosesi tasarımında önemli bir rol oynadığını göstermektedir.

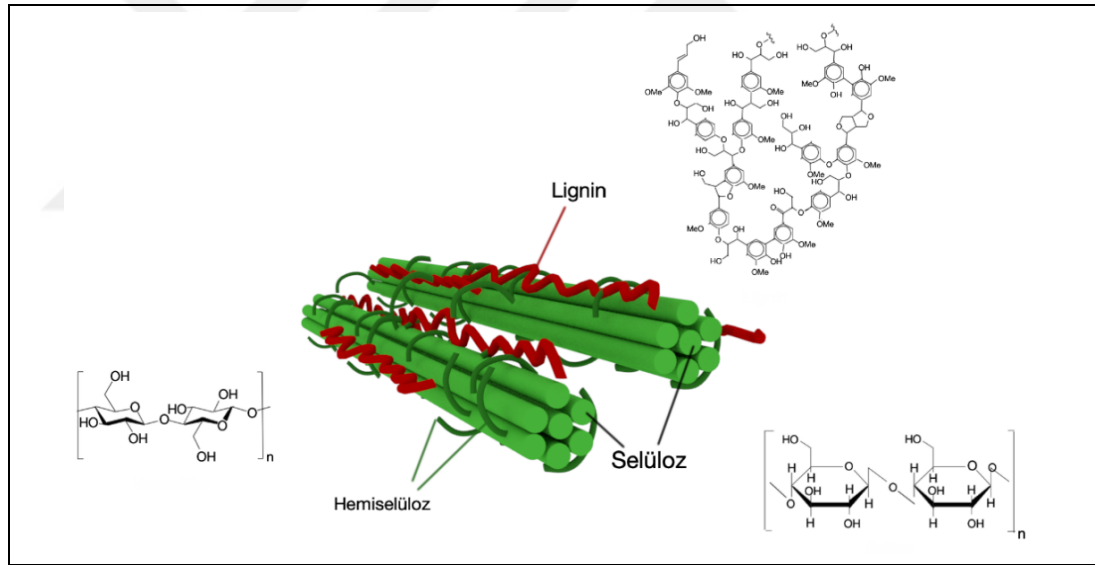
Literatürde bir biyokütlenin polimerik bileşiminin çok çeşitli olduğu vurgulanmakta ama genel olarak selüloz, hemiselüloz ve lignin olmak üzere üç ana polimerden meydana geldiği belirtilmektedir. Hücre duvarlarının birincil yapısal bileşeni olan selülozun genel formülü  $(C_6H_{10}O_5)_n$  şeklinde ifade edilmektedir. Selüloz yüksek polimerizasyon derecesine ( $\sim 10,000$ ) ve büyük moleküler ağırlığa ( $\sim 500,000$ ) sahip uzun zincirli bir polimerdir ve esas olarak altı karbondan veya heksoz şekerden oluşan d-glukozdan oluşmaktadır. Odunun kuru ağırlığının çoğunu (%40-44) oluşturan selüloz çözünmez ve insanlar tarafından sindirilemez bir yapıya sahiptir [Basu, 2010].

Hemiselüloz ise bitki hücre duvarını oluşturan bir diğer bileşendir. Selüloz hidrolize dirençli, kristalimsi ve güçlü bir yapıya sahipken, hemiselüloz az kuvvetli rastgele, amorf bir yapıya sahiptir. Hemiselüloz dallanmış bir zincir yapısına ve daha düşük bir polimerizasyon derecesine ( $\sim 100-200$ ) sahip bir karbonhidrat grubudur ve genel formülü  $(C_5H_8O_4)_n$  ile temsil edilmektedir. Ayrıca çoğu hemiselüloz, d-ksiloz (en yaygın), d-glikoz, d-galaktoz, l-arabinoz, d-glukunorik asit ve d-mannoz gibi basit şeker kalıntıları içermektedir [Basu, 2010].

Diğer üçüncü önemli bileşen olan lignin kompleks dallanmış bir fenilpropan polimeridir ve bitkilerin ikincil hücre duvarlarının ayrılmaz bir bileşenidir. Bitişik hücreleri bir arada tutan ve sülfirik asitte bile yüksek oranda çözünmeyen lignin selüloz elyafları için çimentolama maddesi olarak görev yapmaktadır. Diğerlerinin yanı sıra, koniferil, p-kumaril ve sinapil alkollerinden türetilmiş bir polieterdir. Ayrıca lignin, yakıt, gazete kâğıtları için kağıt hamuru ve çok hamurlu bir yan ürün olan linyosülfonatlar gibi çeşitli endüstriyel kullanımlara sahiptir [Basu, 2010], [Web 5, 2012].

Üç ana bileşenin özelliklerinin bilinmesi, biyokütlenin termokimyasal dönüşümünün daha iyi anlaşılması için önemlidir. Yapılan bir çalışmada üç bileşenin piroliz davranışları incelenmiş ve aralarında büyük farklılıkların olduğu tespit edilmiştir. Hemiselülozun kolayca ayrışmaya başladığı, ağırlık kaybının  $220-315^\circ C$ 'de gerçekleştiği ve  $268^\circ C$ 'de maksimum kütle oranını ( $0,95 \text{ ağırlık } \% / ^\circ C$ ) aldığı,  $900^\circ C$ 'de bile %20 oranında katı kısmının kaldığı belirtilmiştir. Selüloz pirolizi ise daha yüksek bir sıcaklık aralığında ( $315-400^\circ C$ ) gerçekleşmiş,  $355^\circ C$ 'de maksimum ağırlık kaybı oranı ( $2,84 \text{ ağırlık } \% / ^\circ C$ ) ve sıcaklık  $400^\circ C$ 'den yüksek olduğunda ise hemen hemen tüm

selülozun çok düşük bir katı tortu ( $\sim 6,5$  ağırlık % / $^{\circ}\text{C}$ ) bıraktığı tespit edilmiştir. Üç bileşen arasında ayrıştırılması en zor bileşenin lignin olduğu söylenmektedir. Ayrışma, ortam sıcaklığı ile  $900^{\circ}\text{C}$  arasındaki sıcaklık aralığında yavaş bir şekilde çok düşük bir kütle kaybı oranında ( $< 0,14$  ağırlık % / $^{\circ}\text{C}$ ) gerçekleşmiş ve lignin pirolizinden kalan katı artığın en yüksek ( $\sim 45,7$  ağırlık %) miktarda olduğu bulunmuştur. Ayrıca düşük sıcaklıklarda ( $< 500^{\circ}\text{C}$ ), hemiselüloz ve ligninin pirolizi ekzotermik reaksiyonlar gösterirken, selülozun endotermik olduğu, yüksek sıcaklıklarda ( $> 500^{\circ}\text{C}$ ) ise tersi şekilde gerçekleştiği görülmüştür. Bununla birlikte hemiselüloz daha yüksek CO ve CO<sub>2</sub> verimi gösterirken, lignin daha yüksek CH<sub>4</sub> salınımı sergilemiştir. Bunun nedeni hemiselülozun yüksek karboksil içeriğine sahip olmasından, ligninin ise yüksek bir aromatik halka ve metoksil mevcudiyetinden kaynaklanmaktadır [Yang et al., 2007]. Şekil 2.3'te bir biyokütlenin yapısı ve selüloz, hemiselüloz ve ligninin kimyasal formülasyonları verilmiştir.



Şekil 2.3: Biyokütle bileşenleri.

Gazlaştırma verimini etkileyen diğer biyokütle özellikleri ise boyut, şekil ve yapısı ile ilgilidir. Daha küçük biyokütle boyutu daha iyi ısı transferi sağlamaktadır. Biyokütle çeşitli yollarla gazlaştırma işlemi öncesinde gazlaştırma için uygun formlara dönüştürülür. Biyokütle hacmini azaltmak ve biyokütleyi homojen hale getirmek üzere genelde doğada toz şeklinde bulunan biyo kalıntılar peletleme ve topaklama gibi işlemlere tabi tutulur. Gazlaştırmanın verimi için 6 cm'den büyük topaklar uygun olmamakta, gazlaşmanın homojen hale gelmesi için 2,5 cm'den daha küçük boyutlar

tercih edilmektedir. Bununla birlikte biyokütle yapısı da verimi etkilemektedir. Fazla gözeneğe sahip biyokütle yüksek reaksiyon alanı ve kolay ürün difüzyonu sayesinde tek tip sıcaklık ile ürün gazlarının üniform bir şekilde bir araya gelmesini sağlamaktadır [Kirubakaran et al., 2009].

### 2.3.2. Gazlaştırma Ajanları

Gazlaştırma prosesinde katı karbon bazlı malzemelerin termokimyasal dönüşümle gaz ürünlere dönüşebilmesi için bir gazlaştırma ajanı kullanılmaktadır. Gazlaştırma ajanı besleme stoğunun farklı heterojen reaksiyonlar yoluyla temiz gaza hızlı bir şekilde dönüştürülmesine yardımcı olur. Genellikle üç gazlaştırma maddesi dikkate alınmaktadır. Bunlar hava, saf buhar ve oksijendir [Jangsawang et al., 2015].

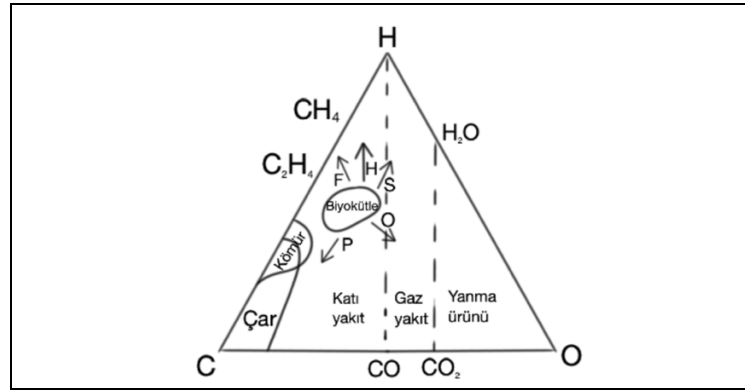
Gaz kompozisyonu biyokütle besleme stoğunun yanı sıra seçilen gazlaştırma ajanına göre de farklılık göstermektedir. Tablo 2.3'te farklı gazlaştırma ajanlarının ısı değerleri verilmektedir. Hava ile gazlaştırma işleminde azot miktarı daha fazla (%50-65) olacağı ve ürünü sulandıracığı için kalorifik değeri düşük bir sentez gazı üretilirken, oksijen kullanılarak yapılan gazlaştırma işleminde N<sub>2</sub> içeriği daha düşük ve ısı değeri daha yüksek bir sentez gazı üretilir [Yung et al., 2009], [Basu, 2010].

Tablo 2.3: Gazlaştırma ortamına bağlı olarak değişen ısı değer oranları.

Ortam	Isıl Değer (MJ/N <sub>m</sub> <sup>3</sup> )
Hava	4-7
Buhar	10-18
Oksijen	12-28

Gazlaştırma ajanı olarak hava kullanıldığında üretilen gaz içerisinde karbon dioksit, hidrojen sülfür ve azot gibi istenmeyen bileşenler yer almaktadır. Saf oksijenin kullanımı ile karbon dioksit ve hidrojen sülfür içeren ürün gazı elde edilmektedir. Bununla birlikte nitrojen ile seyreltmeye uygun olmaması ve endüstriyel ölçekler için maliyetin yüksek olmasından dolayı saf oksijen kullanımının elverişli olmadığı söylenmektedir. Bu sebeple oksijenin hava ile karıştırılarak kullanımının daha elverişli olduğu ifade edilmektedir. Gazlaştırma maddesi olarak buhar-oksijen karışımını kullanan gazlaştırma sistemlerinde, gerekli ısı kısmi yükseltgenme reaksiyonlarından

yönlendirilmekte ve üretilen sentez gazının H<sub>2</sub> içeriğinin yüksek olduğu belirtilmektedir [Speight, 2014], [Maitlo et al., 2018].



Şekil 2.4: Gazlaştırma prosesi C-H-O şeması.

Yukarıda verilen Şekil 2.4'te bir gazlaştırıcıda farklı ürünlerin oluşumunun dönüşüm yolları gösterilmektedir. Gazlaştırma maddesi olarak oksijen kullanıldığında dönüşüm yolu oksijen köşesine doğru hareket eder ve oluşan ürün düşük oksijen miktarları için CO, yüksek oksijen miktarları için de CO<sub>2</sub> içermektedir. Oksijen miktarı belirli bir stokiyometrik miktarı aştığı takdirde işlem gazlaştırmadan yanmaya geçer ve "yanma ürünü" yerine "baca gazı" üretilir. Ne baca gazı ne de yanma ürünü soğutulduğunda ısıtma değeri içermektedir. Gazlaştırma maddesi olarak buhar kullanıldığında ise, yol yukarı doğru hidrojen köşesine ilerlemektedir. Üretilen ürün gazı, birim karbon başına daha fazla hidrojen içermekte ve bu durum da daha yüksek bir H/C oranıyla sonuçlanmaktadır [Basu, 2010]. Tablo 2.4'te belediye katı atıklarının gazlaştırılmasında kullanılan farklı gazlaştırıcı ajanlarının ürettiği gaz bileşimleri arasındaki farklar Tablo 2.5'te bunların avantaj ve dezavantajları verilmiştir [Richardson et al., 2015], [Watson et al., 2018].

Tablo 2.4: Farklı gazlaştırma ajanlarının karşılaştırılması.

Özellik	Oksijen	Buhar	Hava
Nem içeriği (%)	8,31	-	7,59
Sıcaklık (°C)	800	900	777
H <sub>2</sub> (%)	11,8	28	5
CH <sub>4</sub> (v%)	10,3	21	5
CO (v%)	30,3	16,5	19
CO <sub>2</sub> (v%)	35,5	17,5	15

Tablo 2.5: Farklı gazlaştırma ajanlarının avantaj ve dezavantajları.

	Avantajları	Dezavantajları
<b>Hava</b>	-Isı gazlaştırması için kısmi yanma -Orta derecede çar ve katran içeriği	- Yüksek miktarda N <sub>2</sub> (hacim olarak>%50) içeren düşük ısıtma değerine (4-7 MJ / Nm <sup>3</sup> ) sahip sentez gazı
<b>Buhar</b>	-Yüksek bir ısıtma değerine sahip (10-18 MJ / Nm <sup>3</sup> ) sentez gazı -H <sub>2</sub> bakımından zengin bir sentez gazı (hacim olarak>%50)	-Gazlaştırma için dolaylı veya harici ısı temini gerekliliği -Sentez gazında yüksek katran içeriği -Katalitik katran reformu gerektir
<b>Karbondioksit</b>	-Yüksek bir ısıtma değerine sahip sentez gazı -Sentez gazında yüksek H <sub>2</sub> , CO ve düşük CO <sub>2</sub> içeriği	-Gazlaştırma için dolaylı veya harici ısı temini gerekliliği -Katalitik katran reformu gerekliliği

Gazlaştırma ajanı ayrıca sentez gazının verimini ve üretilen katranın içeriğini de etkilemektedir. Bir sistemdeki katran verimi, gazlaştırılmış birim biyokütle başına gazlaştırma ajanının miktarına bağlıdır ve katran verimi gazlaştırma oranındaki artışla azalmaktadır. Kuru bazda hava ile gazlaştırma veriminin (1,4–2,4 m<sub>n</sub><sup>3</sup>, kuru baz/kg biyokütle daf) buharla gazlaştırma verimine (0,8–1,1 m<sub>n</sub><sup>3</sup>, kuru baz/kg biyokütle daf) kıyasla çok daha yüksek bir gaz verimi sağladığı belirtilmektedir. Katran içerikleri incelendiği takdirde verimle ilişkili olarak hava ile gazlaştırma işleminde daha az konsantrasyonlarda katran içeriği oluşmaktadır. Katran içerikleri sırasıyla, buhar (30–80 g/m<sub>n</sub><sup>3</sup>)> buhar-oksijen karışımı (4-30 g/m<sub>n</sub><sup>3</sup>)> hava (2-20 g/m<sub>n</sub><sup>3</sup>) şeklindedir. Fakat bu üç gazlaştırma ajanı ile oluşturulan katran kompozisyonları oldukça farklıdır. Buhar kullanılarak üretilen katranların hava kullanılarak üretilen katranlara kıyasla katalitik olarak giderilmesi daha kolaydır [Gil et al., 1999], [Basu, 2010].

Gazlaştırma ajanlarının yanı sıra bunların oranları da üretilen gazı ve katran miktarını etkileyen önemli bir parametredir. Bu parametreler her ajan için farklı şekilde ifade edilmektedir. Örneğin gazlaştırma ajanı olarak hava kullanıldığında eşdeğer oran (ER); buhar için buhar/biyokütle (S/B) oranı, buhar-oksijen için gazlaştırma oranı (GR) gibi karakteristik parametreler kullanılmaktadır. Tablo 2.6’da gazlaştırma ajanlarının karakteristik parametreleri ve katran üretim miktarları verilmiş ve hava kullanıldığında çok daha az katran oluştuğu gözlenmiştir [Basu, 2010].

Tablo 2.6: Gazlaştırma ajanları ve parametreleri.

Ortam	Parametre	Çalışma koşulu	Katran verimi (g/Nm <sup>3</sup> )
Hava	ER: hava için kullanılan stokiyometrik hava oranı	ER: 0,3 H/C: 2,2	2-20
Buhar ve oksijen	GR: gazlaştırma oranı, buhar-oksijenin biyokütleyle oranı	GR: 0,9 H <sub>2</sub> O/ O <sub>2</sub> : 3	4-30
Buhar	S/B: buharın biyokütleyle oranı	S/B: 0,9	30-80

Yapılan araştırmalarda eşdeğer oranın belli bir aralıkta kalması gerektiği belirtilmektedir. Eşdeğer oran için en uygun değer 0,20-0,40 arasında olduğu ve bu oranın 0,4 üzerine çıkmasının CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> ve C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> miktarlarında azalmaya neden olduğu ifade edilmektedir. Çünkü eşdeğer oranının yüksek olması, reaktöre verilen hava miktarının fazla olması anlamına gelmektedir. Dolayısıyla hava miktarının fazla olması yanmanın meydana gelmesine, CO<sub>2</sub> miktarını artmasına ve diğer gazların da azalmasına sebep olmaktadır. Ayrıca çok küçük ER değerinin de dezavantajlı olduğu ve reaktör sıcaklığındaki düşüşe neden olarak gazlaştırma işlemini olumsuz etkilediği belirtilmektedir [Maitlo et al., 2018]. Bir başka çalışmada belli sıcaklık aralıkları için optimum eşdeğer oran seviyeleri verilmiştir. Atmosferik basınçlarda optimum eşdeğerlik oranı 300-600°C aralığında gazlaştırma sıcaklıkları için 3,0, 700-1200°C gazlaştırma sıcaklıkları için 2,0 ve 1300- 2300°C gazlaştırma sıcaklıkları için 1,5 olarak bulunmuştur [Jangsawang et al., 2015]

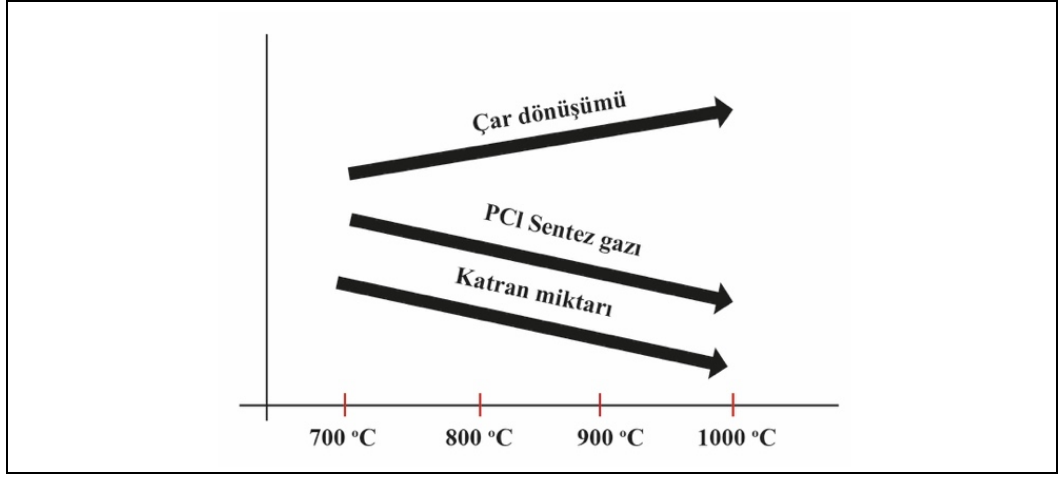
Bir diğer önemli parametre ise buhar gazlaştırmada önemli olan S/B oranıdır. Buhar düzeltimi reaksiyonu H<sub>2</sub> üretiminde ana tepkimedir. Araştırmalar S/B oranının 0,4'ten 2,0'a yükseldiğinde, CO içeriğinin yaklaşık %36,5'ten %22,5'e düştüğünü, CH<sub>4</sub> içeriğinin %2,4'ten %0,6'ya düştüğünü ve CO<sub>2</sub> içeriğinin de %13,0'dan %20'ye arttığını söylemektedir. Ancak, H<sub>2</sub> eğilimi diğer gaz üretim eğilimleri gibi tek atomlu değildir. H<sub>2</sub> içeriğinin, önce S/B oranı arttıkça arttığı, sonra da maksimum H<sub>2</sub> üretimine ulaşıldıktan sonra azaldığı tespit edilmiştir [Watson et al., 2018]. Yapılan başka bir çalışmada S/B oranı 1,3'ten 5,3'e yükselirken H<sub>2</sub> içeriğinin %38,40'tan %45,58'e yükseldiği, S/B oranının daha da artmasıyla H<sub>2</sub> içeriğinin yavaş yavaş azaldığı belirtilmiştir [Chen et al., 2015].

S/B oranında artış katran oluşumunu azaltmakta, aynı zamanda daha fazla C-O-C bağı ile katranı daha fenollü hale getirerek katranların katalitik olarak dönüşümünü kolaylaştırmaktadır. Ancak bazı çalışmalar buharın, aromatik ve hafif hidrokarbonları parçalayamadığını, aromatik olmayan katran bileşiklerinin parçalanmasında hafif bir etkiye sahip olduğunu söylemektedir [Watsan et al., 2018]. Katran veriminde etkili olan bir diğer parametre de gazlaştırma oranıdır (GR). Hafif karbonlar düşük GR değerinde üretilirken, GR'nin 0,7'den 1,2'ye yükselmesiyle katranda %85 azalma elde edilmektedir [Basu, 2010].

### 2.3.3. Gazlaştırma Sıcaklıkları

Gazlaştırma sıcaklığı, ürün gaz kalitesini ve proses verimliliğini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Gazlaştırma reaksiyonlarının çoğu endotermiktir ve sıcaklıktaki değişiklikler bu endotermik tepkimeleri etkilemektedir. Katran parçalanma bir endotermik tepkimedir, sıcaklığın artmasıyla katran parçalanma reaksiyonları artarken katran içeriği azalmaktadır. Şekil 2.5'te sentez gazı, katran ve çarın sıcaklığa bağlı olarak değişimi gösterilmektedir [Maitlo et al., 2018].

Aynı zamanda H<sub>2</sub> ve CO yüzdesi gazlaştırma sıcaklığına bağlı olarak artmakta ve bu sayede gazın ısı değeri de yükselmektedir. Bununla birlikte, termodinamik modeller çok yüksek reaksiyon sıcaklıklarında H<sub>2</sub> veriminde az bir düşüşün meydana geldiğini göstermiştir. Gazlaştırma işleminde bir diğer endotermik tepkime de metan ayrışma reaksiyonudur. Düşük sıcaklıklarda (300-600°C) CH<sub>4</sub> korunurken, sıcaklıkların yükselmesiyle birlikte (600°C'den yüksek iken) CH<sub>4</sub>, metan ve hidrokarbon düzenleme tepkimeleri yoluyla ayrışmaktadır. Bununla birlikte H<sub>2</sub>'de metan ayrışması, buhar düzeltimi ve hidrokarbon düzeltim reaksiyonlarına bağlı olarak toplam sıcaklığın artmasıyla artmaktadır. Yapılan bir çalışmada CH<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub> değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak arttığı gözlemlenirken, CO ve CO<sub>2</sub> için kesin bir sonuç elde edilememiştir. Hammaddeye bağlı olarak çam talaşı ve arıtma çamuru karışımının buharla gazlaştırılması işleminde sıcaklığın artması ile CO ve CO<sub>2</sub>'nin arttığı, fakat hammadde olarak odun ve baklagil samanı kullanıldığında CO<sub>2</sub>'de artma gözlemlenirken, CO'da azalma yaşanmıştır. Bu durumun nedeni tam izah edilemese de Boudouard reaksiyonuna bağlı olabileceği ifade edilmiştir [Bermudez ve Fidalgo, 2016], [Susastriawan et al., 2017], [Watson et al., 2018].



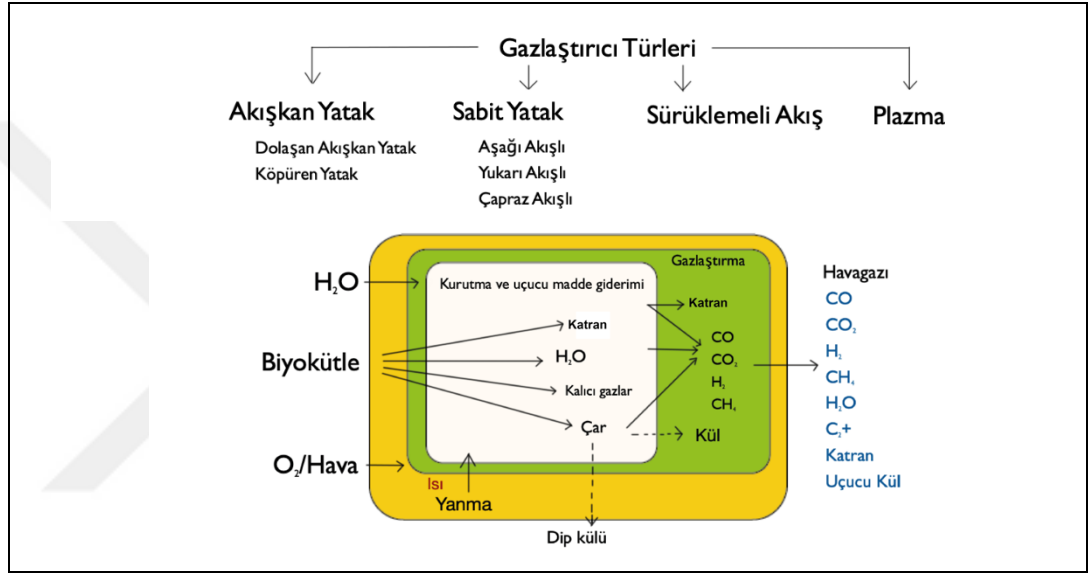
Şekil 2.5: Sıcaklık varyasyonlarının sentez gazı, katran ve çar dönüşümüne etkisi.

Biyokütlenin içerisindeki bileşenlerin, özellikle ligninin parçalanması için yüksek sıcaklıklar gerekmektedir. Ligno-selülozik biyokütlenin termal gazlaştırılması için 800°C ila 900°C arasında bir minimum gazlaştırma sıcaklığı tercih edilir. Gazlaştırma sıcaklıkları genellikle 800°C ila 1300°C arasında değişmektedir. Gazlaştırma sonucu H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> ve diğer gaz halindeki hidrokarbonlar, katranlar ve azot, kükürt ve alkali bileşikleri gibi diğer küçük bileşenler bakımından zengin sentez gazı açığa çıkmaktadır. Oluşan katran, sıcaklığın belirlenmesinde önemli bir kriterdir. Katran oluşumunu en aza indirmek için 800°C'den yüksek çalışma sıcaklıkları tercih edilmekte, fakat bu yüksek sıcaklıklarda kül topaklaşmasından cüruf oluşumu meydana gelmektedir. Bu sebeple gazlaştırma verimi için uygun çalışma sıcaklığının seçilmesi gerekmektedir [Basu, 2010], [Bermudez and Fidalgo, 2016].

Sürüklemeli akış gazlaştırıcılarda, en yüksek gazlaştırma sıcaklığı 1400 ila 1700°C aralığındadır. Bununla birlikte, çıkış gazı sıcaklığı çok daha düşüktür. Akışkan yataklı bir gazlaştırıcının tepe sıcaklığı, yatak malzemelerinin yumuşamasını önlemek için 700°C ila 900 °C aralığındadır ve gaz çıkış sıcaklığı ile aynıdır. Bir çapraz akışlı gazlaştırıcıda ise gazlaştırma sıcaklığı yaklaşık 1250°C iken, en yüksek gazlaştırma sıcaklığı yaklaşık 1500°C'dir. Aşağı akışlı gazlaştırıcının çıkış gazı sıcaklığı yaklaşık 700°C'dir, ancak boğazdaki tepe gazlaştırıcı sıcaklığı 1000°C'dir. Yukarı akışlı gazlaştırıcı ise en düşük gaz çıkış sıcaklığına (200°C ila 400°C) sahipken gazlaştırma sıcaklığı 900°C'ye kadar çıkabilmektedir [Basu, 2010].

## 2.4. Gazlaştırıcı Türleri

Farklı reaksiyon koşulları, besleme stoğu özellikleri ve kül içeriklerine sahip çeşitli gazlaştırıcı tipleri mevcuttur. Genel olarak biyokütle gazlaştırması için kullanılan dört tip gazlaştırıcı sayılabilir. Bunlar sabit yatak, akışkan yatak, sürüklemeli akış ve plazma gazlaştırıcılardır. Gazlaştırıcı türüne göre farklılıklar mevcut olsa da bir biyokütle gazlaştırıcının ana işlemlerinin şematik gösterimi Şekil 2.6'da verilmiştir [Richardson et al., 2015], [Watson et al., 2018].



Şekil 2.6: Gazlaştırıcı türleri ve bir biyokütle gazlaştırıcının ana işlemleri.

Literatürde patentli yüzün üzerinde farklı tipte gazlaştırıcı bulunmaktadır. Bununla birlikte, gazlaştırıcılar arasında sabit yataklı ve akışkan yataklı gazlaştırıcılar en yaygın kullanılan gazlaştırıcı tipleridir. Biyokütle gazlaştırma için kullanılacak teknolojiler arasında, akışkan yataklar, özellikle büyük ölçekli uygulamalar için esneklikleri ve yüksek verimleri göz önüne alındığında umut vericidir. Sabit yataklı gazlaştırıcılara göre avantajlarından biri, ince tanecikli malzemeden (örneğin kum) bir yatak kullanılması sayesinde gazlaştırma bölgesinde elde edilen tek tip sıcaklık dağılımıdır. Sabit yataklı gazlaştırıcılar ise, sentez gazı üretmek için kullanılan en eski reaktörlerdir. Yapımı ve işletimi kolay, nispeten yüksek bir ısıl verime sahip ve biyokütle ön işlem gereksiniminin az olması sabit yataklı gazlaştırıcıların öne çıkan özellikleri arasında sayılmakta ve özellikle küçük ölçekli (<10 MW'lık) güç üretimleri için yaygın olarak kullanılmaktadır. Hava akışının yönüne bağlı olarak, yukarı yönlü

ve aşağı yönlü gazlaştırıcılar en yaygın kullanılan sabit yataklı gazlaştırıcı türleridir. Tablo 2.7’de sabit yataklı ve akışkan yataklı gazlaştırıcıların avantaj ve dezavantajları verilmiştir [Warnecke, 2000], [Richardson et al., 2015], [Matlio et al., 2018].

Tablo 2.7: Sabit yataklı ve akışkan yataklı gazlaştırıcıların avantaj ve dezavantajları.

	<b>Sabit Yataklı</b>	<b>Akışkan Yataklı</b>
Avantaj	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Basit ve dayanıklı sistemler</li> <li>-Ekonomik</li> <li>- Islak biyokütle gazlaştırma için uygundur</li> <li>-Düşük kül</li> <li>-Yüksek karbon dönüşüm verimliliği</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Daha az karmaşık sistemler</li> <li>- Yüksek biyokütle işleme kapasitesi</li> <li>-Eşit bir sıcaklık dağılımı</li> <li>- İyi ısı değişimi</li> <li>-Ürün gazındaki katran ve fenol miktarı düşük</li> <li>- Yüksek karbon dönüşüm verimliliği</li> </ul>
Dezavantaj	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Daha uzun kalma süresinde çalışma</li> <li>-Ekzotermik tepkimeli sıcak noktalar</li> <li>-Zayıf ısı değişimi</li> <li>-Düşük biyokütle işleme kapasitesi ile sınırlı</li> <li>-Yüksek çar ve/veya katran içeriği</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-İşletimi sabit yatağa kıyasla daha zor</li> <li>- Sentez gazında yüksek toz içeriği</li> <li>-Sadece orta ve büyük ölçekte ekonomik</li> </ul>

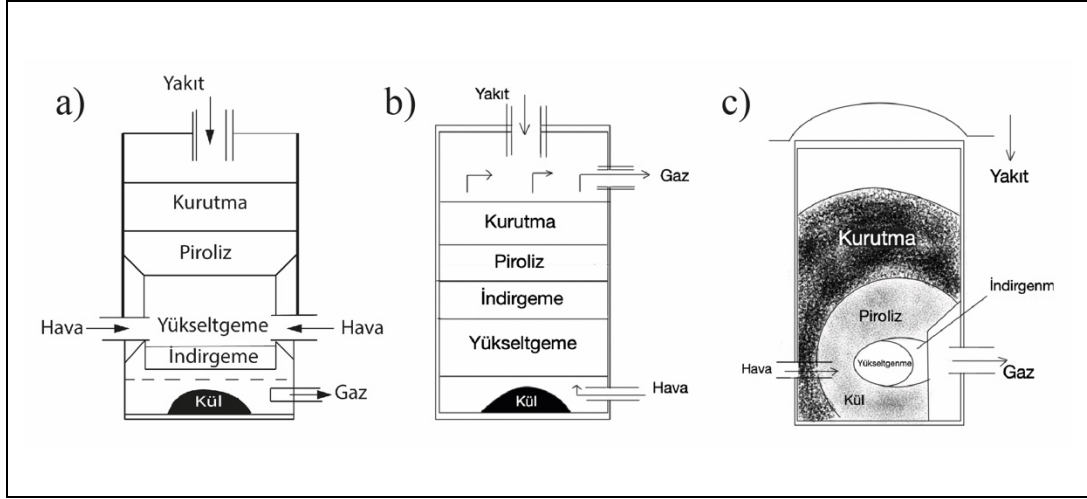
Sürüklemeli akış gazlaştırıcılar, hammadde girişi açısından çok esnekler. Bu tür reaktörler için 2-7 MPa basınç, akışkan yatak ve sabit yataklı gazlaştırıcıların koşullarından çok daha yüksek sıcaklıklar (1400°C’den yüksek) uygun çalışma koşullarıdır. Çeşitli tip gazlaştırıcılar arasında sürüklemeli akış gazlaştırıcılar, endüstriyel ölçekli çalışmalar için uygun bir seçimdir ve sentez gazı üretimi için yüksek verime sahiptir. Sabit sıcaklık, yüksek ısıtma hızı ve kısa kalma süresi diğer avantajları arasında sayılmaktadır. Reaktörlerin dezavantajları ise reaksiyon koşullarını sağlamak için gereken yüksek ısı girişi, fazla miktarda gazlaştırma maddesi ihtiyacı ve çok yüksek basınç ve sıcaklıkları korumak için yüksek sermaye maliyeti gerekliliği nedeniyle enerji verimsizliğidir. Ayrıca diğer bir kısıtlama kütle yoğunluğu ve nem seviyesinin azaltılması için biyokütlenin ön arıtımının gerekli olmasıdır [Watson et al., 2018], [Matlio et al., 2018].

Diğer bir gazlaştırıcı türü olan plazma gazlaştırıcılar yeni bir termokimyasal teknolojidir. Bu gazlaştırma kurulumunun temel prensibi, iki elektrot arasında yoğun bir elektrik yayı oluşturan plazma tabancası ile gazlaştırıcının tabanının yüksek sıcaklıklarda (3500–6500°C) ısıtılması, kül ve kömürün yüksek sıcaklıklardan dolayı eriyerek reaktörün dibine cüruf olarak çökmesi ve daha sonra cürufun en alttaki reaktörden çıkarılarak bir söndürme havuzunda soğutulmasına dayanmaktadır. Reaktör kabında oksijen bulunmadığından yanma yerine besleme stoğu moleküllere parçalanarak sentez gazına dönüştürülür. Oksijen bulunmamasından dolayı bu işlem “plazma pirolizi” olarak da adlandırılmaktadır.

Plazma gazlaştırıcılarından üretilen gaz, reaktörü çok yüksek sıcaklıklarda yaklaşık 950°C'de terk etmektedir. Bu gibi yüksek sıcaklıklarda, ürün gazı çok az katran içermekte, katran ve kül cüruf şeklinde eritilmekte ve reaktörden üretilen gazdan ayrı olarak çıkarılmaktadır. Plazma gazlaştırma teknolojisinin temel avantajı ise neredeyse tüm tehlikeli veya tehlikeli olmayan hammaddelerin işleme alınabilmesidir. Plazma gazlaştırma, belediye katı atıklarının arıtımında faydalıdır ve sentetik yakıt üretimi ve hidrojen üretimi için hammadde olan sentez gazı üretimine bir alternatif olarak hizmet etmektedir [Basu, 2010], [Mahinpey and Gomez, 2016], [Watson et al., 2018].

Bir gazlaştırma reaktörü seçilirken sermaye maliyetleri, işletme ve bakım, sağlam gazlaştırma kurulumu ve biyokütle besleme stoğunun şartlandırılmasında azami sınırlama (kurutma, ayırma, boyut küçültme veya topak haline getirme vb.) dikkat edilmesi gereken önemli kriterlerdir. Ayrıca biyokütle besleme stoğunun fizikokimyasal özellikleri, istenen ürün gazının kalitesi, ısıtma yöntemi ve çeşitli operasyonel değişkenlere kadar bir dizi başka faktör seçilecek gazlaştırma tasarımında etkilidir ve detaylı bir şekilde inceleme gerektirir. Tüm bu kriterler değerlendirildiğinde akışkan yatak ve sabit yatak gazlaştırıcıların daha uygun olduğu ifade edilmektedir. Akışkan yataklı gazlaştırıcılar her ne kadar sentez gazı kalitesi bakımından iyi olsa da daha karmaşık ve yüksek maliyetli olmasından dolayı daha az tercih edilmektedir [Richardson et al., 2015].

Şekil 2.7'de en yaygın kullanılan sabit yataklı gazlaştırıcı türlerinin şematik görünümü yer almaktadır.



Şekil 2.7: a) Aşağı akışlı, b) Yukarı akışlı ve c) Çapraz akışlı gazlaştırıcı türlerinin şematik görünümü.

Sabit yataklı gazlaştırıcılar genellikle kurutma, piroliz, yükseltgenme ve indirgenme bölgesi olmak üzere dört ayrı bölgeye sahiptir [Richardson et al., 2015]. Aşağı akışlı ve yukarı akışlı reaktörler havanın akış yönüne bağlı olarak farklılık göstermektedir. Örneğin katran oluşumu aşağı akışlı gazlaştırıcıda daha azdır. Bunun sebebi olarak gazın pirolizden sonra yanma bölgesini takip etmesinden kaynaklı olduğu belirtilmektedir. Ayrıca aşağı akışlı gazlaştırıcılarda katılar yerçekimi ve sürüklenme kuvvetiyle aynı yönde hizalandığından dolayı daha hızlı hareket etmekte ve bu durum reaktörde kalma süresini kısaltmaktadır [Mahinpey and Gomez, 2016]. Gazlaştırma bölgelerine ait incelemeler ileriki bölümde ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

Aşağı akışlı reaktörler eş yönlü akım reaktörleridir. Gazlaştırma ajanı reaktöre belli bir yükseklikten girmekte ve ürün gazı aşağı doğru hareket ederek bir kül yatağından çıkmaktadır. Gaz yüksek sıcaklığın olduğu kül bölgesinden çıktığından dolayı katran miktarı diğer gazlaştırıcılara kıyasla daha düşüktür [Basu, 2010]. Ayrıca ürün gazındaki partikül seviyeleri, gazlaştırıcıda türbülans olmadığından dolayı düşüktür, ancak sıcak reaksiyon bölgesinden çıkan gazın alkali buharlar içerme ihtimali vardır [Rezaiyan and Cheremisinoff, 2005].

Aşağı akışlı reaktörlerin dezavantajları ise besleme stoğunun ve gazlaştırma ajanının ortak yapısı sebebiyle ortaya çıkmaktadır. Bunlar, hammadde seçiminin akışı kesmeyecek ve basınç düşmesine izin verecek şekilde sadece yoğun hammadde ihtiyacı ile sınırlandırılması ve ürün gazının reaktörü çok yüksek sıcaklıklarda bırakması, bu durumun da dış ısı alışverişini gerektirdiğinden düşük enerji verimliliğine

sebebi olmasidir [Watson et al., 2018]. Tablo 2.8'de aşağı akışlı bir reaktörün genel bilgileri yer almaktadır [Bermudez and Fidalgo, 2016].

Tablo 2.8: Bir aşağı akışlı gazlaştırıcıya ait genel özellikler.

İşletme şartları	Sıcaklık	Biyokütle gereksinimleri	Performans
	-Gazlaştırma bölgesi, 700°C - 900°C -Yükseltgenme bölgesi, 1000 °C - 1400°C	-Nem; 10-25 ağ% -Kül <6 ağ% db -Kül erime; T>1250°C -Partikül boyutu, 2 ila 10 cm	-Katran, 0,015-3 g/Nm <sup>3</sup> -Soğuk gaz verimliliği (CGE), 60% ila 80% -Sıcak gaz verimliliği (HGE), 85% ila 90% -Dönüş oranı, 3-4 -Gaz çıkış T ≈ 700°C -Gaz düşük ısıtma değer (LHV), 4,5-5 Mj/Nm <sup>3</sup>
Avantaj		Dezavantaj	
-Basit dizayna sahip -Izgaranın yüksek sıcaklıkta olmaması -Küçük ölçekli uygulamalar için uygun -Düşük katran ve partikül oluşumu -Sentez gazı bazı motorlarda doğrudan kullanılabilmekte -Kısa başlangıç süresine sahip (20-30 dk)		-Biyokütlenin kalitesine duyarlı (nem ve kül içeriği, partikül büyüklüğu) - Besleme stoğunun büyüklüğu ile sınırlı - Sentez gazı basınçlıysa soğutmayı gerektirmekte - Gaz ürünü yüksek miktarda kül içermekte -Ölçeklemedeki sınırlamalar -Düşük enerji verimliliği -Sınırlı geri dönüş -Patlama riski, yakıt tıkanması, korozyon problemleri	

Yukarı akışlı gazlaştırıcılar ters akım reaktörleridir. Bu reaktör tiplerinde katı ve gaz maddeler birbirleri ile karşıt akımdadır ve biyokütle yukarıdan aşağı doğru ilerlerken, gazlaştırma ajanı aşağıdan yukarı doğru hareket etmektedir. Yanma ısısının çok etkili kullanıldığı bu reaktör tiplerinde soğuk gaz verimi oldukça yüksektir. Eğer üretilen gaz bir fırında ya da kazanda yakılacaksa herhangi bir temizleme ya da soğutma gerektirmemektedir. Ancak gaz çıkış sıcaklığı düşük olduğundan katran miktarı yüksektir ve eğer gaz içten yanmalı motorlarda veya türbinlerde kullanılacaksa katrandan temizlenmeden kullanıma uygun değerdir.

Bununla birlikte türbülanssız ortam dolayısıyla gazdaki partikül madde seviyeleri düşük miktardadır. Kül katılar ile birlikte gaz akışının ters yönünde

süpürülerek gazlaştırıcının tabanından çekilmektedir [Rezaiyan and Cheremisinoff, 2005], [Basu, 2010]. Tablo 2.9’da yukarı akışlı bir reaktörün genel bilgileri yer almaktadır [Bermudez and Fidalgo, 2016].

Tablo 2.9: Bir yukarı akışlı gazlaştırıcıya ait genel özellikler.

İşletme şartları	Sıcaklık	Biyokütle gereksinimleri	Performans
	-Gazlaştırma bölgesi, 700°C - 900°C -Yükseltgenme bölgesi, 1200 °C -1800°C	Nem; 60 ağırlık % Kül < 25 ağırlık % db Kül erime; T > 1000°C Partikül boyutu, 0,5-10 cm	Katran, 30-150 g/Nm <sup>3</sup> Soğuk gaz verimliliği (CGE), 40-60% Sıcak gaz verimliliği (HGE), 90-95% Dönüş oranı, 5-10 Gaz çıkış T ≈ 200- 400°C Gaz düşük ısıtma değeri (LHV), 5-6 Mj/Nm <sup>3</sup>
<b>Avantaj</b>		<b>Dezavantaj</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>- En basit tasarıma sahip</li> <li>-Küçük ölçekli uygulamalar için uygun</li> <li>-Yüksek nem içeriğine, düşük uçucu maddelere (kömür) ve yüksek kül içeriğine sahip biyokütle (MSW) için uygun</li> <li>-Küçük parçacık boyutunu ve geniş boyut dağılımını kabul edebilmekte</li> <li>-Yüksek enerji verimliliğine sahip</li> <li>-Yüksek dönüşüm oranına sahip</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>-Izgaraların yüksek sıcaklıktan korunma gerekliliği</li> <li>-Yüksek uçucu yakıtlar için uygun olmaması</li> <li>- Yüksek katran üretimi</li> <li>-Motor uygulamaları için kapsamlı temizlik gerekmekte</li> <li>-Yavaş tepki süresi ve uzun başlangıç süresi</li> <li>-Patlama riski, yakıt tıkanması, korozyon problemleri</li> </ul>	

Çapraz akışlı gazlaştırıcılar yakıtın üstten beslendiği ve gazlaştırma ajanının yandan verildiği eş yönlü akım reaktörleridir. Yüksek hızla yükseltgenme bölgesine verilen gazlaştırma maddesi burada kömürün bir kısmı ile reaksiyona girerek yüksek sıcaklıklara (>1500°C) neden olmaktadır. Piroliz ve kurutma bölgeleri için gerekli olan ısı da yükseltgenme bölgesinden iletilmektedir. Gazlaştırma bölgesinde akış aşağı CO ve H<sub>2</sub>'ye indirgenen gaz reaktörü 900-1250°C sıcaklıklarda terk etmektedir.

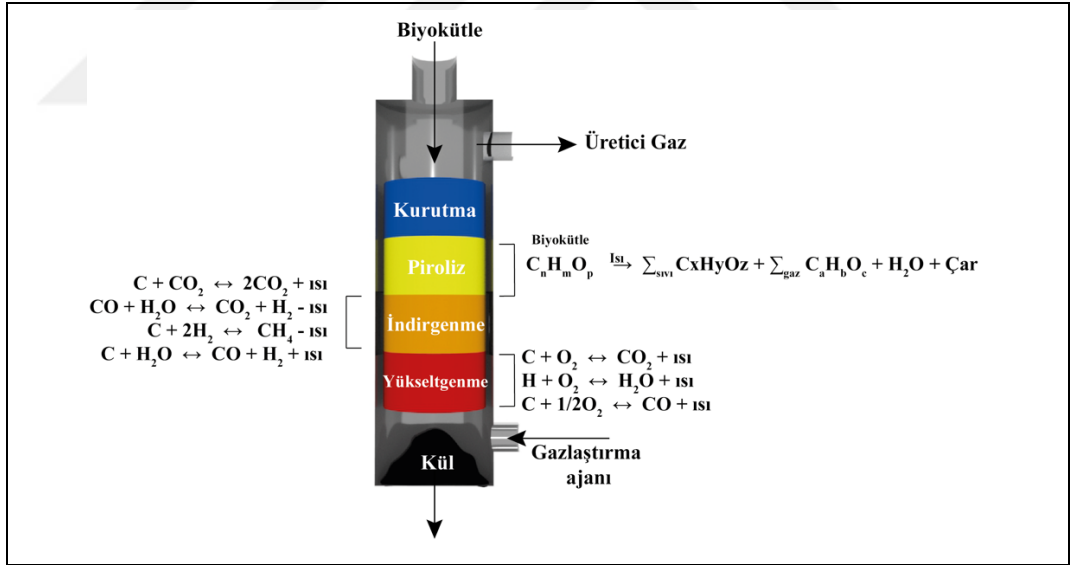
Çıkış gazının yüksek sıcaklığa sahip olması enerji verimliliğini düşürmesi nedeniyle çapraz akışlı gazlaştırıcıların ana dezavantajıdır. Ayrıca, cüruf ve kül içinde

yüksek oranda karbon içeriği, gaz hızının yüksek olması ve CO<sub>2</sub> indirgemesinin zayıf olması diğer dezavantajları olarak sayılmaktadır.

Çapraz akışlı gazlaştırıcıların önemli özellikleri ise, diğer sabit yataklı gazlaştırıcı türlerinden daha hızlı tepki süresine ve 5-10 dakika gibi kısa bir başlangıç zamanına sahip olması, katran konsantrasyonunun düşük olması (0,01-0,1g/nm<sup>3</sup>) dolayısıyla nispeten basit bir gaz temizleme sistemine gerek duymasıdır [Gölbaşı, 2009], [Basu, 2010], [Bermudez and Fidalgo, 2016].

## 2.5. Gazlaştırıcı Bölgeleri ve Gazlaştırma Kimyası

Gazlaştırma prosesinde kurutma, piroliz, yükseltgenme ve indirgenme olmak üzere dört bölge bulunmaktadır ve bu bölgelerde gerçekleşen reaksiyonlar anlaşıldığı takdirde biyokütle gazlaştırılması, üretilen sentez gazının bileşenleri, katran, partikül madde ve çar oluşumları da anlaşılabilir. Dört bölgeye sahip bir yukarı akışlı gazlaştırıcı şeması Şekil 2.8'de verilmiştir.



Şekil 2.8: Yukarı akışlı gazlaştırıcı reaktörü bölgeleri ve reaksiyonları.

Yukarı akışlı bir gazlaştırıcı reaktöründe sırasıyla kurutma, piroliz, indirgenme ve yükseltgenme basamakları gerçekleşmektedir. Yukarıdan beslenen reaktörde hammadde önce kurutma bölgesinden geçerek nemini kaybeder, daha sonra aşağı doğru hareket ederek katran ve gazların olduğu piroliz bölgesine doğru ilerler. Bu bölgede sıcaklıklar genellikle 250-700°C arasında tutulmaktadır. Kurutma ve piroliz

bölgeleri için gereken ısı yükseltgenme basamağındaki ekzotermik reaksiyonlardan karşılanmaktadır. İndirgenme bölgesinde ise hem ekzotermik hem endotermik reaksiyonlar gerçekleşmekte ve sentez gazı oluşmaktadır.

### 2.5.1. Kurutma Bölgesi

Hammaddede bulunan nemin su buharına dönüştürülmesi kurutma bölgesinde gerçekleşir. Bu işlem çok hızlı gerçekleşir ve biyokütle sıcaklığının 150°C'nin üstüne çıkarılmasıyla tamamlanmış sayılır. Kurutma sonucu oluşan su buharı ise serbest bırakılan nem miktarına eşittir ve bu eşitlik aşağıda gösterildiği gibi kütle dengesi olarak ifade edilebilir.

$$mH_2O_{(s)} = mH_2O_{(g)} \quad (2.1)$$

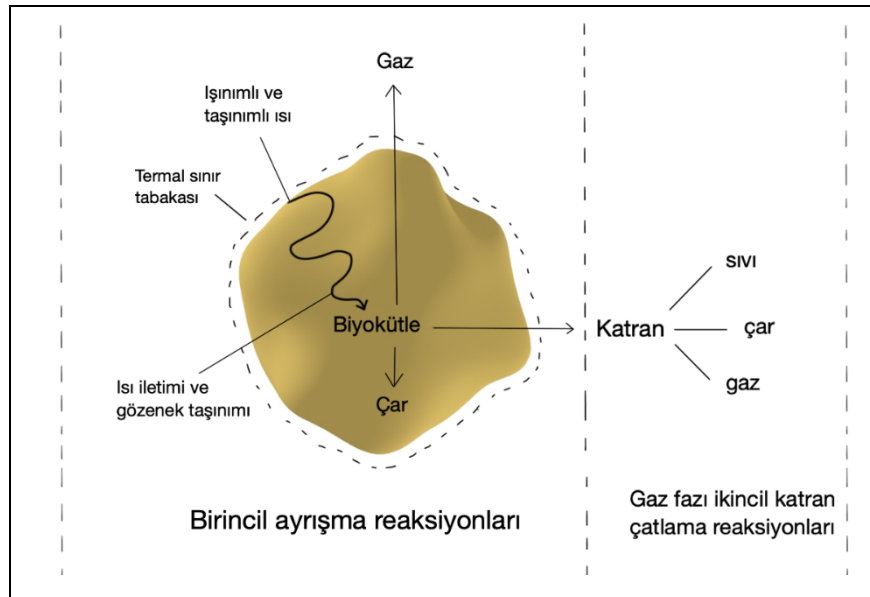
Hammaddede mevcut olan nemin giderilmesi için gereken ısı, biyokütle nem içeriği ile orantılıdır. Kurutma bölgesindeki sıcaklık yaklaşık 100–200°C'dir, 100°C'nin üstünde, biyokütle içerisindeki gevşek bağlı su geri dönüşümsüz olarak uzaklaştırılır. Sıcaklık arttıkça, düşük moleküler ağırlıklı ekstraktlar uçuculaşmaya başlar. Bu işlem yaklaşık 200°C sıcaklığa ulaşılan kadar devam etmektedir. Gerekli olan bu ısı gazlaştırma işleminin diğer bölgelerinden karşılanmakta ve biyokütle içerisindeki her bir kilogram nem, gazlaştırıcıdan suyu buharlaştırmak için minimum 2260kJ ilave enerji harcamaktadır. Harcanan enerji geri kazanılmadığından enerji verimliliği için bir sorun teşkil etmektedir ve bu sebeple gazlaştırma işleminde yüksek nem içeriğine sahip biyokütle tercih edilmemektedir. Yüksek bir ısıtma değerine sahip bir yakıt gazının üretimi için kullanılan biyokütlenin nem içeriği %10 ila %20 arasındadır [Basu, 2010], [Bermudez and Fidalgo, 2016], [Susastriawan et al., 2017], [Maitlo et al., 2018].

### 2.5.2. Piroliz Bölgesi

Piroliz bölgesinde biyokütle molekülleri, oksijenin yokluğunda 200°C ila 700°C arasındaki sıcaklıklarda yoğunlaştırılabilir gazlara, katran ve çara ayrışmaktadır.

Pirolizin gerçekleştiği hız pirolizin meydana gelme şeklini belirleyerek sonraki adımları etkilemektedir. Partiküllerin ısınma hızı parçacık büyüklüğüne, su gaz reaksiyonu ile gazlaşma oranına ve dolayısıyla reaksiyon sıcaklığı ve buharın kısmi basıncına bağlıdır. Isınmanın yavaş olması durumunda piroliz reaksiyonları yaklaşık 350°C'ye ayarlanır ve bu sıcaklıkta hem uçucu maddelerin hem de çarın buharla reaksiyonu çok yavaştır. Ayrıca gazlaştırmanın gerçekleşebilmesi için de uçucu maddelerin gideriminin tamamlanması gerekmektedir. Bununla birlikte ısıtma hızı yüksekse hem piroliz hem de gazlaştırma aynı anda gerçekleşmekte ve böylece yüksek uçucu konsantrasyonlarının birikimine izin verilmemektedir [Higman and Burgt, 2003], [Basu, 2010].

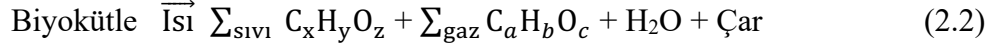
Bir biyokütlenin pirolizi sırasında, ısı radyasyon ve taşınımı ile partikülün dış yüzeyine taşınmakta, daha sonra iletkenlik ve gözenek taşınımı ile partikülün içine aktarılmaktadır. Özetle ısı transferi aşağıdaki üç yolla gerçekleşmektedir. Bunlar parçacık içinde iletim, parçacık gözeneklerinin içindeki taşınım ve parçacık yüzeyinden konveksiyon ve radyasyondur. Bir gazlaştırıcıda, önce ısı transfer ortamı ısıtılmakta ardından bu ısı biyokütleyle aktarılmaktadır. Şekil 2.9'da biyokütle pirolizinin şematik görünümü yer almaktadır [Basu, 2010].



Şekil 2.9: Biyokütle pirolizi.

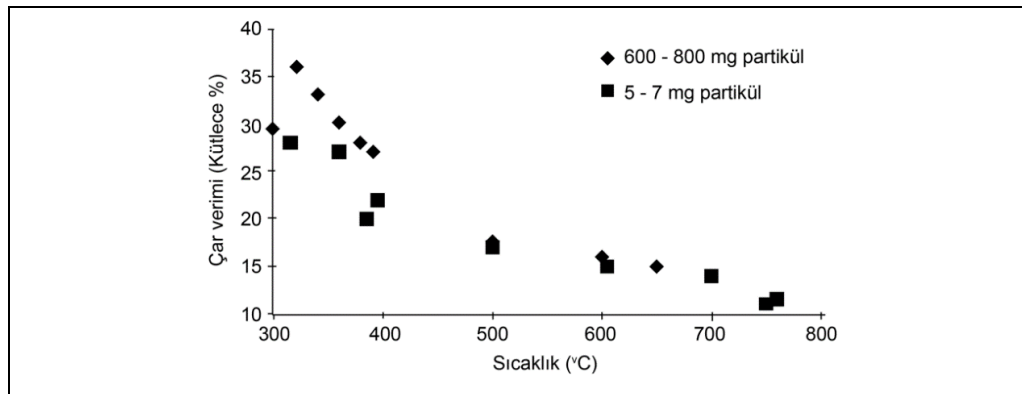
Yoğuşabilir gazlar sırasıyla yoğuşmasız gazlara (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub>), sıvıya ve çara ayrıştırılır. Ayrışma, gaz-gaz fazı (homojen reaksiyon) ve gaz-katı faz (heterojen reaksiyon) arasında meydana gelmekte, yoğunlaşabilen buhar

yoğunlaşamayan kalıcı gazlara (CO ve CO<sub>2</sub>) parçalanmaktadır. Biyokütle piroliz reaksiyonu aşağıda verilmiştir [Susastriawan et al., 2017].



Piroliz ürünleri katı, sıvı ve gaz halindeki fraksiyonlardır. Bu fazda üretilen katı kısımlar akışkan yataklı gazlaştırıcılar için ağırlıkça %5-10 ve sabit yataklı gazlaştırıcılar için ağırlıkça 20-25% arasında değişmektedir. Katranlar düşük sıcaklık aralıklarında yoğunlaştırılabilen karmaşık organik materyaldir. Katran formunda üretilen sıvı kısım kullanılan gazlaştırıcı tipine bağlı olarak değişmekte, aşağı akışlı bir gazlaştırıcı için sıvı katran içeriği yaklaşık 1% iken, yukarı akışlı gazlaştırıcıda %10-20 civarında bulunmaktadır. Piroliz aşamasında üretilen gazlar, besleme malzemesinin ağırlıkça %70-90'ı arasında değişmektedir. Bu bölgede CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> ve hafif hidrokarbonlar, CH<sub>4</sub>, ortam sıcaklığında yoğunlaşamayan soygaz veya asitli gazlar üretilmekte ve bu gazlar piroliz gazı olarak adlandırılmaktadır [Maitlo et al., 2018].

Üretilen çar miktarı piroliz sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Düşük sıcaklıklar daha fazla çar miktarı ile sonuçlanırken, yüksek sıcaklıklarda daha az miktarda çar üretilmektedir. Şekil 2.10'da bir huş ağacı ahşap parçacığının pirolizinden üretilen kömür miktarının sıcaklığın artmasına bağlı olarak azalışı gösterilmektedir [Basu, 2010].



Şekil 2.10: Üretilen çar miktarının piroliz sıcaklığına bağlı olarak değişimi.

Proses parametrelerini uygun duruma getirmek ve istenen verimi en üst düzeye çıkarmak için piroliz kinetiği bilgisi önemlidir. Gazlaştırma kinetik modellerinin

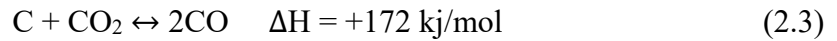
geliştirilmesi denge modellerinden daha karmaşıktır. Kinetik modeller, reaksiyon oranları, kalma süreleri, reaktör hidrodinamiği ve kütle ve enerji aktarımı olayları gibi parametreleri içermektedir. Biyokütle gazlaştırma işlemi çok sayıda reaktant ve ürün arasında önemli sayıda homojen ve heterojen reaksiyonlar içerir ve tam reaksiyon yollarının formüle edilmesi zordur [Basu, 2010], [Bermudez and Fidalgo, 2016].

### 2.5.3. İndirgenme (Gazlaştırma) Bölgesi

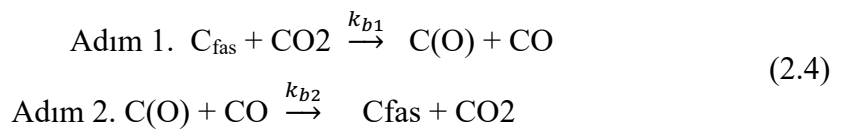
İndirgenme bölgesinde homojen ve heterojen gazlaştırma reaksiyonları ile CO, H<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> içeren sentez gazı oluşmaktadır. İndirgenme aşamasında gerçekleşen reaksiyonlar Boudouard reaksiyonu, Değişim reaksiyonu, Metanlaşma reaksiyonu ve Su-Gaz reaksiyonudur. Boudouard ve su-gaz reaksiyonu reaksiyonları endotermik reaksiyonlar, değişim reaksiyonu ve metanlaşma reaksiyonu ise ekzotermik reaksiyonlardır [Mahinpey and Gomez, 2016], [Maitlo et al., 2018].

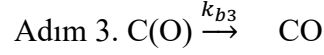
#### 2.5.3.1. Boudouard Reaksiyonu

Karbon monoksit üretmek maksadıyla karbonun karbondioksit ile reaksiyonu Boudouard reaksiyonu olarak bilinmektedir.

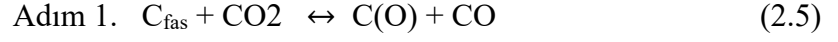


Boudouard reaksiyonunu tanımlayan birkaç farklı model vardır. Üç adımlı Boudouard reaksiyonuna göre ilk adımda, CO<sub>2</sub> karbon içermeyen aktif bir yerde (C<sub>fas</sub>) ayrışır, karbon monoksit açığa çıkarır ve bir karbon-oksijen yüzey kompleksi (C(O)) oluşturur. Bu reaksiyon ters yönde de hareket edebilmektedir. İkinci aşamada bir karbon aktif bölgesi ve CO<sub>2</sub> oluşur. Üçüncü adımda ise, karbon-oksijen kompleksi bir CO molekülü üretmektedir.





Boudouard reaksiyonu için yaygın olarak kullanılan iki aşamalı bir süreç önerilmektedir.

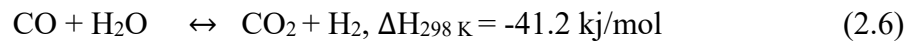


İlk adımda, CO<sub>2</sub> karbon içermeyen aktif bir bölgede (C<sub>fas</sub>) ayrıştır, karbon monoksit açığa çıkarır ve oksitlenmiş bir yüzey kompleksi (C (O)) oluşturur. İkinci adımda, karbon-oksijen kompleksi bir CO molekülü ve yeni bir serbest aktif bölge üretir. Hız sınırlayıcı adım karbon-oksijen yüzey kompleksinin desorpsiyonudur [Higman and Burgt, 2003], [Basu, 2010], [Maitlo et al., 2018].

### 2.5.3.2. Değişim Reaksiyonu

Değişim reaksiyonu buhar ve karbon monoksit arasındaki reaksiyondur. Karbon monoksit miktarının azaltılması pahasına hidrojen üretimini maksimize etmek için kullanılan tepkimedir. Önemli bir gaz fazı tepkimesi olan değişim reaksiyonu ile hidrojen verimi 900°C'nin üzerine çıkarılır.

Sentez gazında CO ve H<sub>2</sub> molar oranı önemlidir. Ticari bir gazlaştırıcıda ürün gazının H<sub>2</sub>/CO oranı tipik olarak 1,0'ın altındadır. Bu nedenle hidrojen miktarını CO pahasına arttırarak bu oranın elde edilmesi için değişim reaksiyonu gereklidir. Fazla miktardaki karbon monoksitin hidrojene dönüştürüldüğü değişim reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



Ekzotermik bir tepkime olan değişim reaksiyonunda hacim değişikliği olmadığından basınç değişimlerine karşı nispeten duyarsızdır. Değişim reaksiyonu

yaklaşık 1000°C'nin üstünde hızlı bir şekilde dengeye ulaşabilirken, sıcaklığın artması ile birlikte reaksiyon denge verimi yavaşça azalmaktadır. Bu sebeple yüksek H<sub>2</sub> verimi için reaksiyon düşük sıcaklıklarda gerçekleşmelidir. Optimum verim yaklaşık 225°C'de elde edilmektedir. Düşük sıcaklıklarda reaksiyon hızı yavaş olduğu için 400°C'nin altındaki sıcaklıklarda krom destekli demir formülasyonlu katalizörlerin (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) kullanılması tavsiye edilmektedir [Higman and Burgt, 2003], [Basu, 2010], [Shen, 2015].

### 2.5.3.3. Metanlaşma Reaksiyonu

Kimya ve petrokimya endüstrilerinde önemli bir bileşen olan metan (CH<sub>4</sub>) kömür ve biyokütle gibi hidrokarbonların gazlaştırılması ile üretilir. Ekzotermik bir reaksiyon olan metanlaşma reaksiyonu karbon kaynaklı hammaddenin hidrojen ortamında metan üretimi için gazlaştırılmasını içerir.

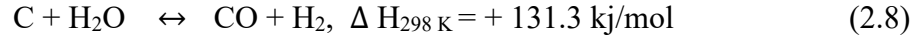


Metan içerikli sentez gazı üretimi düşük sıcaklık (700°C) gerektireceğinden metanlaşma reaksiyon hızı bir katalizör olmadan yavaş gerçekleşmektedir. Ancak yüksek basınç ve hızlı ısıtma bu reaksiyonun gerçekleşmesinde yardımcı olmaktadır [Basu, 2010], [Speight, 2014].

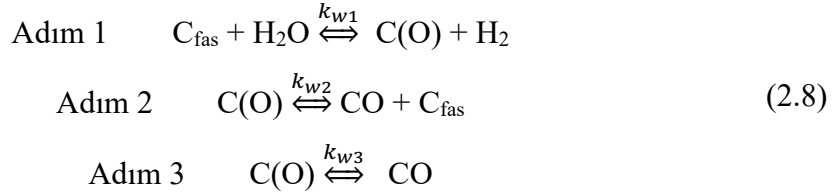
### 2.5.3.4. Su-Gaz Reaksiyonu

Su-gaz reaksiyonu olarak bilinen kömürün buharda gazlaştırılması, belki de en önemli gazlaştırma reaksiyonudur. Su gaz reaksiyonu çarın, karbonmonoksit ve hidrojen üretimi için su (H<sub>2</sub>O) ile tepkimeye girmesini içermektedir. Tepkimenin ileri yönde ilerlemesi için ısı, reaksiyonun arttırılması için de fazla miktarda buhar gerekmektedir. Bununla birlikte reaksiyonda aşırı buhar kullanımı işlemin termal verimliliğinde olumsuz etkiye neden olabilmektedir.

Su gaz reaksiyon mekanizmasının besleme stoğu ve gaz reaktanlar arasında değil, karbon ve gaz reaktanlar arasında gerçekleşmektedir. Su ve gaz reaksiyon denklemi aşağıda verilmiştir.



İlk adım, H<sub>2</sub>O'nun serbest aktif bir karbon (C<sub>fas</sub>) bölgesi üzerinde ayrışmasını, hidrojeni açığa çıkarmasını ve karbon C(O)'nun bir yüzey oksit kompleksini oluşturmasını içerir. İkinci ve üçüncü adımlarda, yüzey oksit kompleksi yeni bir serbest aktif bölge ve bir CO molekülü üretir.



Bazı modellerde ayrıca aşağıda verildiği olduğu gibi C(H) veya C(H)<sub>2</sub> kompleksleri tarafından hidrojen inhibisyonu olasılığı da vardır.



Veya,



Hidrojen mevcudiyeti, H<sub>2</sub>O içindeki çar gazlaşma oranı üzerinde güçlü bir engelleyici etkiye sahiptir. Örneğin, gazlaştırma atmosferindeki %30 hidrojen, gazlaştırma oranını %15'e kadar bir faktörle azaltabilmektedir. Dolayısıyla, su-gaz reaksiyonunu hızlandırmanın etkili bir yolu, hidrojenin reaksiyon bölgesinden sürekli olarak çıkarılmasıdır [Basu, 2010], [Speight, 2014], [Shen, 2015].

İndirgenme bölgesi reaksiyonları Tablo 2.10'de özetlenmiştir.

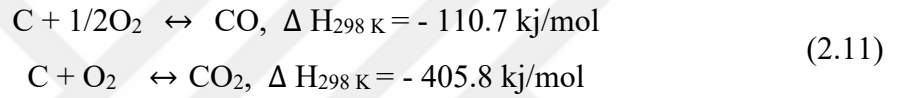
Tablo 2.10: İndirgenme bölgesi reaksiyonları.

Reaksiyon	Reaksiyon Denklemi	ΔH (kJ/mol)
Boudourad Reaksiyonu	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	+172
Değişim Reaksiyonu	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-41.2
Metanlaşma Reaksiyonu	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	-74.8
Su – Gaz Reaksiyonu	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	+ 131.3

## 2.5.4. Yükseltgenme (Oksidasyon) Bölgesi

Yükseltgenme bölgesi ekzotermik reaksiyonların gerçekleştiği bölgedir. Gazlaştırma ajanı yüksek hızla yükseltgenme bölgesine verilir ve burada biyokütle ile tepkimeye girerek yüksek sıcaklıklara neden olur [Bermudez and Fidalgo, 2016].

Yükseltgenme bölgesinde, gazlaştırma ajanı ile hammaddedeki karbon arasında çok fazlı kimyasal reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Gazlaştırma kanalındaki en yüksek sıcaklıklar, ekzotermik reaksiyonların derecesine bağlı olarak bu bölgede meydana gelmekte ve yükseltgenme bölgesinde sıcaklık tipik olarak 900°C ila 1500°C arasında değişmektedir. Yükseltgenme bölgesine özgü ana kimyasal reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



Yükseltgenme reaksiyonları çok hızlı bir şekilde gerçekleşir ve denklemde görüldüğü gibi mevcut oksijenin neredeyse tamamı tüketilir. Oluşan gaz akımı ve sıcaklık da indirgeme bölgesinde kullanılmak üzere ileri doğru hareket etmektedir [Speight, 2014], [Shen, 2015], [Rosen et al., 2018].

Gazlaştırma aşamaları özetlenecek olursa:

- Gazlaştırma ajanının reaktöre alındığı bölgede sıcaklık yaklaşık 1000°C'ye kadar çıkar ve burada bir oksidasyon (yükseltgenme) bölgesi elde edilir.
- Devamında indirgenme bölgesinde okside olmuş gaz halindeki bileşenler yakıttaki karbon ile reaksiyona girerek azaltılır. Aynı zamanda bu bölgede endotermik reaksiyonlar nedeniyle sıcaklık düşer.
- Bir sonraki bölgede, sıcaklığın tipik olarak 300°C–500°C aralığında olduğu yakıtın pirolizi ve devolatilizasyonu gerçekleşir. Burada uçucular serbest kalır ve daimi gazların dışında birçok hidrokarbon üretilir.
- Son olarak, sabit yatağın üst kısmında, yakıtın kuruması gerçekleşmektedir [Hofbauer and Materazzi, 2019].

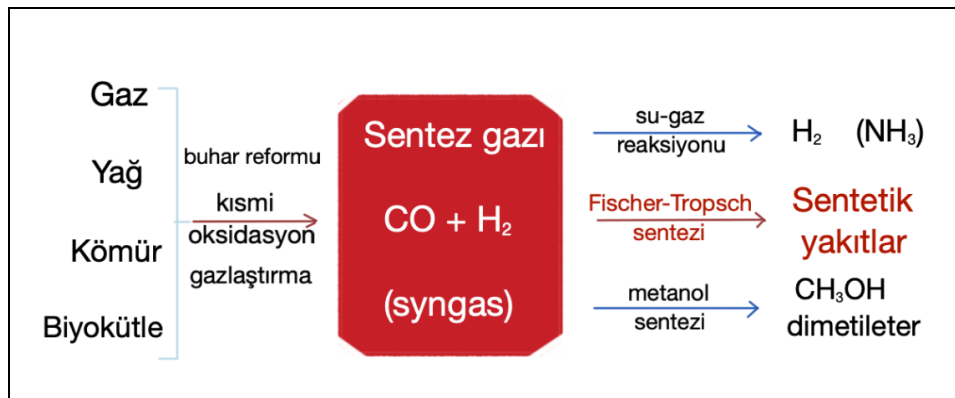
## 2.6. Gazlaştırma Ürünleri ve Kullanım Alanları

Gazlaştırma işlemi ile katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilmektedir. Hammadde olarak kömürün, biyokütlenin, petrolün veya herhangi bir karbonlu kalıntının gazlaştırılması genel olarak gaz ürünlerin dönüşümüne odaklanmaktadır. Ancak gazlaştırma işlemi ile karbonlu besleme stokları elektrik, ısı, hidrojen ve diğer değerli enerji ürünlerine ve aynı zamanda çok çeşitli kimyasal ürünlere dönüştürülebilmekte ve bu ürünler çeşitli endüstrilerde kullanılabilir [Speight, 2014]. Genel olarak gazlaştırma işleminin en önemli ürünleri sentez gazı, biyoçar ve biyoyakıttır.

### 2.6.1. Sentez Gazı

Biyokütlenin gazlaştırılması ile elde edilen üretici gaz hidrojen, nem, karbonmonoksit, karbon dioksit, metan, alifatik hidrokarbonlar, benzen ve tolüen, ayrıca az miktarda amonyak, hidroklorik asit ve hidrojen sülfid içermektedir. Bu karışımdan sentez gazı üretmek için karbon monoksit ve hidrojen ayrılır ve daha sonra belli alanlarda kullanılmak üzere çeşitli işlemlerden geçirilir.

Sentez gazı hidrojen ve karbon monoksit karışımından oluşan gazlaştırmanın önemli bir ürünüdür. Farklı CO ve H<sub>2</sub> oranları ile sentez gazı, enerji hammaddesine (örn. metan, karbon monoksit), nakliye yakıtına (biyodizel, biyogaz) ve kimyasal hammaddeye (metanol, amonyak) dönüştürülebilmektedir [Basu, 2010].



Şekil 2.11: Sentez gazının üretimi ve dönüşümünün şematik görünümü.

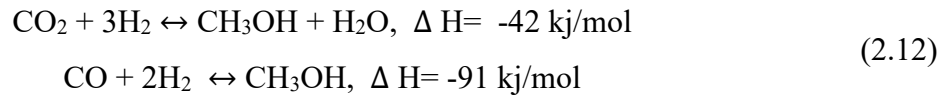
Sentez gazı oluşumu kuvvetli bir şekilde endotermiktir ve yüksek sıcaklık gerektirir. Bununla beraber çeşitli kaynaklardan üretilebilir ve kimyasalların ve

yakıtların üretimi için çok yönlü bir ara maddedir. Gaz-Sıvıların (GTL), Kömür-Sıvıların (CTL), Biyokütle-Sıvıların (BTL) tümü, sentez gazının katalitik dönüşümüne dayanmaktadır. Şekil 2.11’de sentez gazının çeşitli hammaddeler ile üretim yöntemleri ve dönüşüm işlemleri gösterilmektedir [Loosdrecht and Niemantsverdriet, 2013].

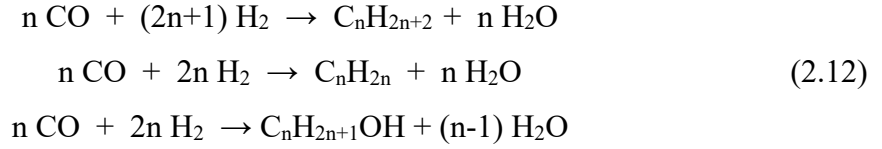
H<sub>2</sub> ve CO karışımından oluşan sentez gazının çeşitli uygulama alanları vardır. Bunların en önemlileri amonyak ve H<sub>2</sub> üretimidir. Hidrojen üretiminde, sentez gazı su-gaz tepkimesi adı verilen katalitik bir işlemle yükseltilmektedir. Tepkimede CO buharla reaksiyona girerek CO<sub>2</sub> ve daha fazla H<sub>2</sub>'ye yol açmaktadır. Ardından, saf H<sub>2</sub>'nin elde edilmesi için H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> ayrıştırılmaktadır.

Hidrojen üretiminin yanı sıra enerji üretimi, kimyasal bileşiklerin (metanol, amonyak, DME) sentezi veya Fischer Tropsch aracılığıyla benzin üretimi sentez gazının diğer kullanım alanlarına örnektir [Bermudez and Fidalgo, 2016].

Metanol, kimya endüstrisi için çok yönlü bir ara maddedir. Metanol yakıt olarak ayrıca biyodizel üretmek için bitkisel yağların transesterifikasyonunda kullanılabilir. Bununla birlikte metanolün dehidrasyonu ile üretilen dimetil eter, yemek pişirmek için şişe gazı olarak veya dizel yakıtın yerine kullanılabilir. Metanol katalitik olarak CO<sub>2</sub>:CO:H<sub>2</sub> = 5:5:90, 50-100 bar'da ve 225-275°C karışımında Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzerinde üretilir. Baskın reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



Diğer bir uygulama alanı olan Fischer-Tropsch Sentezi (FTS) ile sentez gazı benzin, dizel, jet yakıtı, olefin ve balmumu gibi kimyasallar için temel oluşturan hidrokarbonlara dönüştürülmektedir. Fischer-Tropsch Sentezi için katalizör olarak ya kobalt veya daha ucuz olan demir kullanılır. Aslında, demir bazlı katalizör reaksiyon koşulları altında bir demir karbür iken, kobalt metalik halde çalışır. Genel reaksiyon denklemleri basittir ve aşağıda verilmiştir. Reaksiyon şartları 200°C ila 350°C arası sıcaklıkları ve 20 ila 50 bar arası basınçları içermektedir. Tepkimeler ekzotermiktir ve ısının kontrolü için reaktör tasarımı önemlidir [Loosdrecht and Niemantsverdriet, 2013].



Sentez gazının bu çok yönlü kullanılabilirliği önemli bir endüstriyel ürün olmasını beraberinde getirmektedir. Ancak her ne kadar H<sub>2</sub> ve CO üretici gazın ana bileşenleri olsa da gaz akışı içindeki işlem koşullarına ve kullanılan teknolojiye bağlı olarak başka bileşenler de mevcuttur. Gazlaştırma işleminde açığa çıkan bileşenler ana bileşenler, küçük bileşenler ve kirletici maddeler olarak üç grupta sınıflandırılabilir. Ana bileşenler %1-2'den yüksek miktarda bulunan gazları içermekte ve CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> veya CH<sub>4</sub> gibi gazlar bu grupta yer almaktadır. Küçük bileşenler ise %1-2'den daha düşük miktarlarda bulunan hafif hidrokarbonlardır (C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> ve C<sub>4</sub>). Sentez gazı kullanımları için büyük bir zorluğa neden olan kirletici maddelerin bulunduğu grupta, sülfür bileşikleri (H<sub>2</sub>S ve COS), amonyak, klor, katranlar ve küller (özellikle K ve Na gibi alkali metaller) yer almaktadır. Bu bileşenlerin sentez gazı içerisindeki konsantrasyonu, hammadde ve çalışma koşullarına bağlı olarak değişkenlik göstermekte ve kirletici maddeler gazlaştırma işlemi üzerinde farklı olumsuz etkilere neden olmaktadır. Bu nedenle bu maddelerin sentez gazının kullanımına bağlı olarak çeşitli temizleme yöntemleri ile uzaklaştırılması gerekmektedir [Bermudez and Fidalgo, 2016].

Biyokütleden üretilen gaz daha geniş bir yelpazedeki enerji cihazları için kullanılabilir hale getirilebilir. Örneğin, biyokütle kaynaklı gaz doğrudan ısıtma veya pişirme için yakılabilmekte, elektriğe ve mekanik enerjiye (içten yanmalı bir motor gibi ikincil bir dönüşüm cihazı aracılığıyla) dönüştürülebilmekte, daha yüksek kaliteli yakıtlar veya kimyasal ürünler üretmek için hidrojen veya metanol gibi sentetik bir gaz olarak kullanılabilir [Web 6, 2008]. Sentez gazının enerji tribünlerinde veya içten yanmalı motorlarda kullanılabilmesi için katran ve partikül maddelerin belli konsantrasyonlarda bulunması gerekmektedir. Bu konsantrasyon değerleri Üçüncü Bölüm'de Tablo 3.1'de bulunmaktadır.

Tam üretim hızında 1 kilogram biyokütleden yaklaşık 4kWh ısı enerjisi ve %25 dönüşüm verimi ile 1kWh elektrik enerjisi üretilmektedir [Doğru, 2000]. Bu oranlar ürün kalitesine bağlı olarak değişmektedir. Ürün gazının kalitesini biyokütle karakteristiği (boyut, yoğunluk, elementel bileşimi (C, H, O, N), sabit karbon, uçucu madde, kül içeriği ve nem içeriği), reaktör tasarımı ve ısıtma hızı (gazlaştırma eşdeğer

oranı, gazlaştırma sıcaklığı ve biyokütle tüketim oranı), kalış süresi, hammadde-reaktif akış geometrisi, mineral giderme sistemi ve sentez gazı temizleme sistemi gibi faktörler etkilemektedir [Rezaiyan and Cheremisinoff, 2005], [Susastriawan et al., 2017].

## 2.6.2. Biyoçar

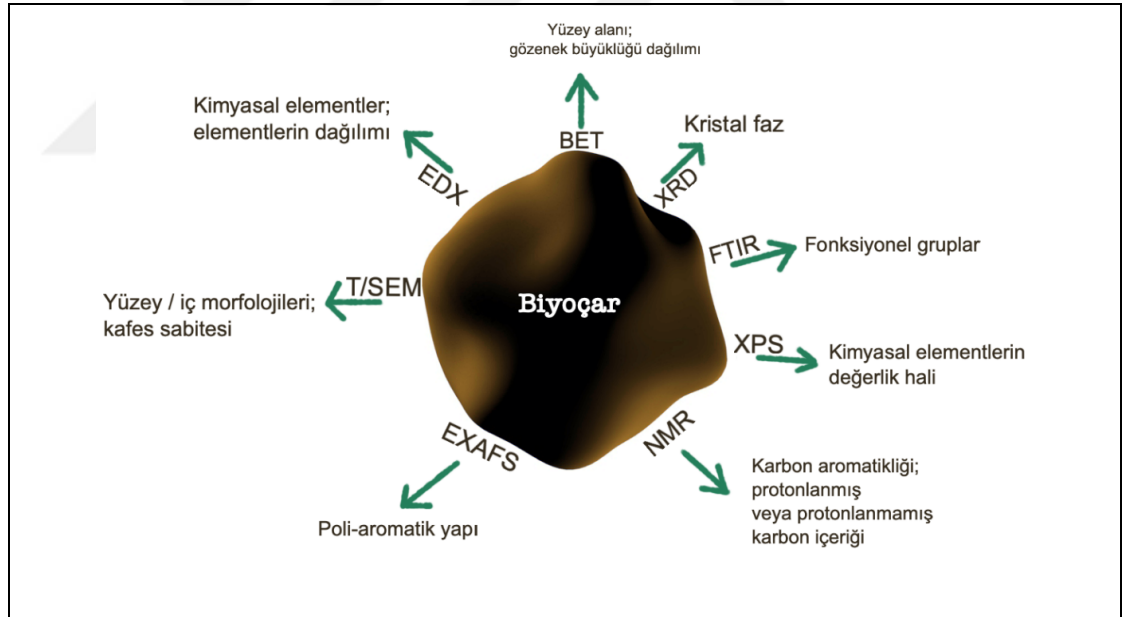
Bioçar, havasız ya da sınırlı miktarda oksijen varlığında odun, gübre veya yaprak gibi biyokütle ürünlerinin termal ayrışması ile üretilen karbonca zengin bir üründür [Lehmann, 2009].

Çar, gazlaştırma işleminin piroliz aşamasında üretilmektedir. Üretilen çarın reaktivitesi, besleme stoğunun yapısına bağlıdır ve besleme stoğunun oksijen içeriği ile artarken karbon içeriği ile azalmaktadır [Speight, 2014].

Düşük karbonlu üretilen çar yüksek karbonlu bir hammaddeden üretilen kömürle kıyaslandığı zaman düşük karbonlu çarın daha reaktif olduğu belirtilmektedir. Öyle ki karbon, besleme stoğundaki baskın atom olmasına rağmen besleme stoğu saf karbondan daha reaktiftir [Speight, 2014]. Diğer bir yandan karbon sekestrasyonu için, yani karbondioksitin atmosferden uzun vadeli uzaklaştırılması için yüksek karbon miktarına sahip biyoçarların daha verimli olacağı ve bu işlemde kullanılabileceği belirtilmektedir [Sarfaraz et al., 2020].

Tüm kömür sapsarı arasında en yüksek karbon içeriğine sahip antrasit, gazlaştırılması veya sıvılaştırılması en zor olanıdır. Her ne kadar ilk gazlaştırma aşaması yüksek sıcaklıkta saniyeler içinde hatta daha az sürede tamamlansa da ilk gazlaştırma aşamasında üretilen çarın gazlaştırılması elverişli koşullar altında önemli dönüşüm elde etmek için dakikalar veya saatler gerektirmektedir. Bu sebeple ticari gazlaştırıcıların reaktör tasarımları çoğunlukla çarın reaktivitesine ve ayrıca gazlaştırma ortamına bağlıdır. Bu nedenle ürünlerin dağılımı ve kimyasal bileşimi aynı zamanda mevcut koşullardan (sıcaklık, ısıtma hızı, basınç, kalma süresi vb.) ve hammaddenin yapısından etkilenir. Ayrıca piroliz sırasında reaksiyon atmosferinde oksijen, hidrojen, su buharı, karbon oksitler ve diğer bileşiklerin varlığı, besleme stoğuyla ve gelişen ürünlerle sayısız reaksiyonu destekleyebilir ve engelleyebilir [Speight, 2014].

Ağır metalleri ve organik kirleticileri gideren biyoçarın ana mekanizması adsorpsiyon özelliğidir. Biyoçarın adsorpsiyon kapasitesi, yüzey alanı, gözenek büyüklüğü dağılımı, fonksiyonel gruplar ve kation değişim kapasitesi gibi fizyokimyasal özellikleri ile doğrudan bağlantılıdır. Geniş yüzey alanı, kireç çözücü ve kataliz gibi kendi özelliklerinden dolayı, biyoçar, toprak ıslahı, karbon tutması, su arıtımı ve atık su arıtımı gibi çevre uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Biyoçarın kimyasal bileşiminin ve morfolojisinin anlaşılması için biyoçarın tanımlanması çok önemlidir ve bunun için genel yaygın analizler mevcuttur. Bu analizler, nitrojen adsorpsiyon izotermi (BET), X-ışını kırınımı (XRD), Fourier dönüşümü kızılötesi spektrometresi (FTIR), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), taramalı elektron mikroskobu (SEM), geçirimli elektron mikroskopisi (TEM), X-ışını spektroskopisi (EDS), taramalı geçirimli elektron mikroskopisi (STEM), X ışını adsorpsiyon spektroskopisi (EXAFS) ve katı hal nükleer manyetik rezonans (NMR) analizleridir ve Şekil 2.12’de verilmiştir [Wang and Wang, 2019].



Şekil 2.12: Biyoçar için karakterizasyon yöntemleri.

Her ne kadar biyoçar ortamın iyileştirilmesinde yaygın bir uygulama umudu gösterse de polisiklik aromatik hidrokarbonların ve metal iyonlarının çevreye muhtemel salınımına sebep olabileceğinden ötürü biyoçarın çevreye birtakım etkileri mevcuttur. Bu sebeple biyoçar üzerindeki araştırmalar hala devam etmekte ve belirsizlikler giderilmeye çalışılmaktadır [Wang and Wang, 2019].

### 2.6.3. Biyoyakıt

Biyoyakıtlar, nakliyede ağırlıklı olarak kullanılan, bitki, bitki kalıntıları veya hayvansal özütler gibi yakın zamanda yaşayan organizmalardan elde edilen sıvı veya gaz halindeki yakıtlardır. Isı ve elektrik üretmek için veya önemli kimyasalları sentezlemek için hammadde olarak kullanılabilirler. Gaz halindeki biyoyakıtlar ısı ve güç üretimi için kullanılırken, sıvı biyoyakıtlar genellikle nakliye sektöründe kullanılmaktadır. Biyoyakıtlar, genel olarak, biyo-metanol (MeOH), biyo-etanol (EtOH), biyo-dimetil eter (DME), sentetik doğal gaz (biyo-metan), Fischer Tropsch (FT) yakıtları ve H<sub>2</sub>'yi içerir [Basu, 2010], [Sikarwar et al., 2017].

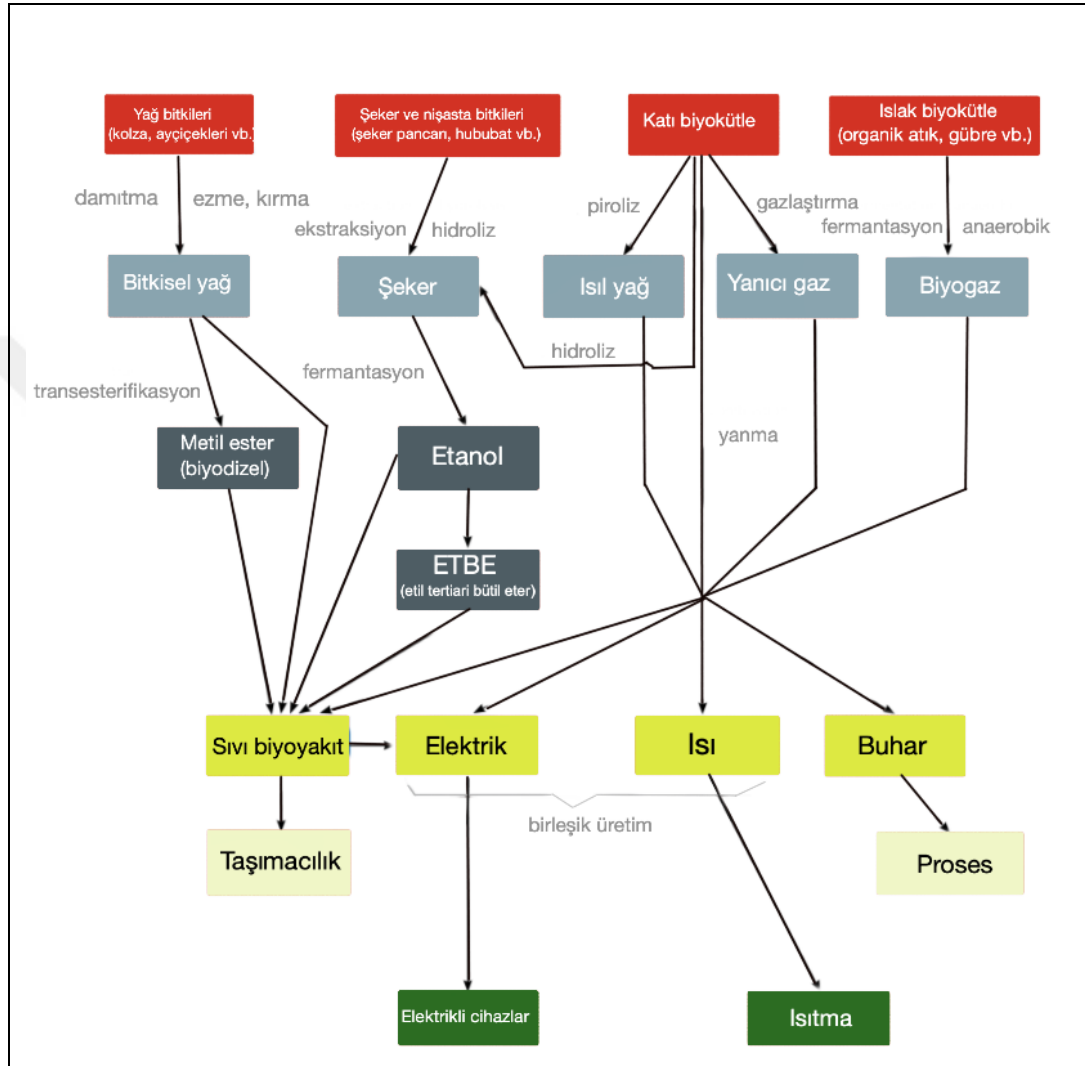
Biyoyakıtlar birinci nesil, ikinci nesil, üçüncü nesil ve dördüncü nesil biyoyakıtlar olarak sınıflandırılmaktadır. Kompozisyonu ve kalorifik içeriği, kullanılan biyokütle türüne ve kullanılan proseslere bağlıdır. Biyo-metanol, biyo-etanol, biyo-propanol, biyo-bütanol, yağ asidi esterleri gibi birinci nesil biyoyakıtlar basit şekerler, nişasta, yağlar ve bitkisel yağlardan elde edilirken, biyo-etanol (EtOH) gibi ikinci nesil biyoyakıtlar lignoselülozik biyokütleden üretilmektedir. Üçüncü nesil biyoyakıt teknolojilerinde algler işlem görürken, dördüncü nesil yaklaşımlarda oksijenik fotosentetik mikroplardan biyoyakıt üretmek ve yapay karbon yutakları oluşturmak için alglerin metabolik mühendisliği kullanılmaktadır [Sikarwar et al., 2017].

Biyoyakıtlar daha fazla oksijene sahip hidrokarbonlar olsa da ham petrole benzer bir yapısı vardır. Bundan dolayı petrolden üretilebilen pek çok kimyasal biyoyakıtlardan da üretilebilmektedir. Bu kimyasallar arasında yiyecek aromaları, kimyasal tarım ürünleri, gübreler, levoglükosan, yapıştırıcılar, katkı maddeleri, asetik asit, hidroksi asetaldehit sayılabilir [Basu, 2010].

Biyoyakıtlar kimyasal üretimi haricinde genellikle taşımacılıkta kullanılmaktadır. Sıvı biyoyakıtlar, mevcut kömür ve petrol rezervlerinden üretilen yakıtların yerini alabilme potansiyeline sahiptir ve biyoyakıtların yüksek sıcaklık yanma özellikleri yenilenemeyen yakıtlar ile oldukça benzerdir. Ancak biyoyakıtlar dizel ve benzin gibi konvansiyonel nakil yakıtlara kıyasla karbon atomu başına (H/C) daha az hidrojen içerirler. Bu eksikliği gidermek amacıyla hidrojen ilave edilerek yüksek H/C oranına sahip nakil yakıtlar üretilmektedir. Biyoyakıt özelliklerinde ve içten yanmalı (IC) motor tasarımında veya mevcut ulaşım altyapısında ufak

değişiklikler ve geliştirmeler yapılarak, biyoyakıtlar taşımacılıkta yakıt olarak kullanılabilir [Basu, 2010], [Sikarwar et al., 2017].

Biyokütlenin enerji dönüşüm işlemleri, ürün ve elde edilen ürünlerin nerelerde kullanıldıklarına dair genel akış özeti Şekil 2.13'te verilmiştir [Sharma et al., 2014].



Şekil 2.13: Biyokütle enerji dönüşümüne genel bakış.

### 3. SENTEZ GAZININ ARITIMI

Gazlaştırma sonucu üretilen gazın kullanılabilmesi için gaz katı kirleticilerden (toz), azot bileşikleri ( $\text{NH}_3$  ve  $\text{HCN}$ ), kükürt bileşikleri ( $\text{H}_2\text{S}$ ), kül ve metal bileşikleri gibi inorganik kirleticilerden ve organik kirleticilerden (katranlar) arındırılması gerekmektedir [Abu El-Rub et al., 2004]. Gazlaştırma reaktörlerinden gelen sentez gazı partiküllerden ve katrandan arıtılmadığı takdirde motor ve türbinlere zarar vermektedir. Bu sebeple gaz temizleme verimliliği, gazlaştırma prosesinin başarısını belirlemektedir [Maniatis, 2000]. Sentez gazının kullanılabilmesi için olması gereken gaz kalite kriterleri Tablo 3.1’de yer almaktadır [Hasler and Nussbaumer, 1999], [Basu, 2013].

Tablo 3.1: Gaz kalite kriterleri.

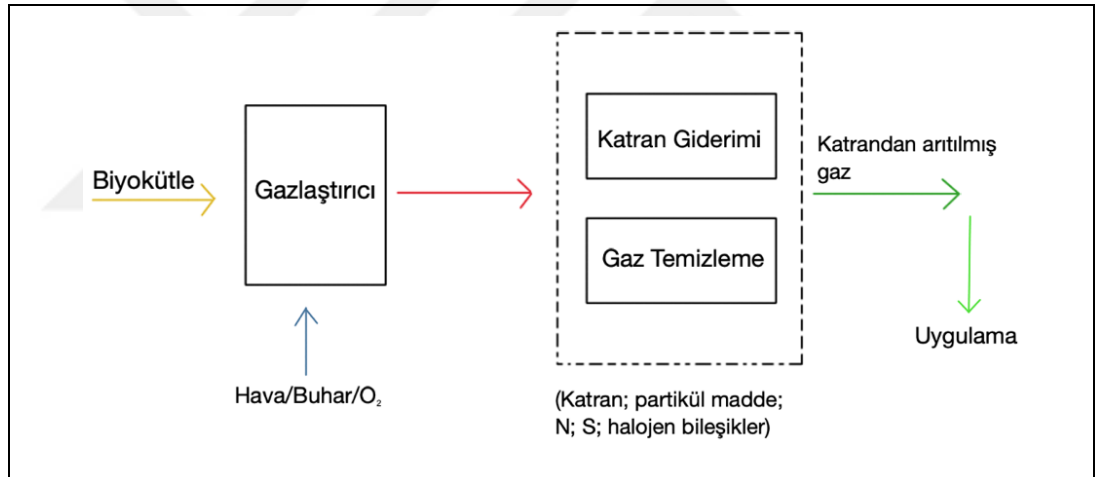
	IC Motor	Gaz Türbin	Sentez gazı üretimi
Partikül konsantrasyonu, $\text{g/Nm}^3$	<0,05	<0,03	0,02
Partikül boyutu, $\mu\text{m}$	<10	<5	Belirtilmemiş
Katran, $\text{g/Nm}^3$	<0,1	0,05-5	0,1
Alkali metaller, $\text{mg/Nm}^3$	Belirtilmemiş	0,24	Belirtilmemiş

Gazlaştırma işleminde gazlaştırıcı tipi, hammadde, gazlaştırma sıcaklığı, basınç, gazlaştırma ajanı çeşidi ve oranı gibi pek çok parametre üretilen sentez gazının kalitesini belirlemektedir. Sıcaklık, basınç ve eşdeğer oran değişikliklerinin gazlaştırma üzerindeki genel etkileri Tablo 3.2’de verilmiştir [Richardson et al., 2015].

Tablo 3.2: Gazlaştırma parametrelerinin sentez gazı üzerindeki avantajları ve teknik zorlukları.

Gazlaştırma İşlemi	Avantajlar	Teknik Zorluklar
Sıcaklık artışı	-Düşük çar ve katran içeriği -Sentez gazında metan içeriğinde azalma -Karbon dönüşümünde artış -Yüksek ısı değerine sahip sentez gazı	-Düşük enerji verimliliği -Kül problemi
Basınç artışı	-Düşük çar ve katran içeriği -Akış aşağı kullanım için sıkıştırılmış bir sentez gazı üretimi	-Maliyetli ve küçük ölçekli gazlaştırıcı gerekliliği
ER artışı	-Düşük çar ve katran içeriği	-Sentez gazı ısı değerinde azalma

Sentez gazı içerisindeki kirleticilerin gideriminde birincil ve ikincil yöntemler olmak üzere iki yaklaşım vardır. Gazlaştırma işleminde reaktör tipinin değiştirilmesi, stokiometrik oranın değiştirilmesi, katalizörlerin yakıtla birlikte reaktöre beslenmesi gibi iyileştirmeleri kapsayan birincil yöntemlerin kirleticilerin oluşumunu yeterli düzeyde etkileyememesinden dolayı daha ekonomik, verimli ve kontrolü basit olan ikincil yöntemler tercih edilmektedir. İkincil yöntemler gazın proses sonrasında arıtılmasını hedeflemektedir [Paethanom et al., 2013]. İkincil yöntemler ile katran ve partikül madde gideriminin şematik görünümü Şekil 3.1’de yer almaktadır [Devi et al., 2003]. Bu çalışmada gazlaştırma ünitesinin çıkışına partikül madde giderimi için seramik filtre, katran giderimi için ise katalizör kolonu yerleştirilmiştir. Bundan dolayı literatürde sentez gazı ikincil arıtım yöntemleri incelenmiştir. Çalışmada partikül madde giderimi için filtre sistemlerine, katran giderimi için ise katalizör kullanımı, çeşitleri ve özelliklerine yer verilmiştir.



Şekil 3.1: İkincil yöntemler ile katran ve partikül madde giderimi.

### 3.1. Partikül Madde Giderimi

Partikül kirliliği veya PM olarak da bilinen “partikül madde” son derece küçük partiküllerin ve sıvı damlacıkların karmaşık bir karışımıdır. Partikül madde asitler (nitratlar ve sülfatlar gibi) organik kimyasallar, metaller ve toprak veya toz parçacıkları gibi bileşenlerden oluşmaktadır [Web 7, 2021].

Partikül maddeler birçok boyutta olabilmekte ve farklı kimyasallardan oluşabilmektedir. Bazı parçacıklar, kurum veya duman gibi görülebilecek kadar büyük veya koyu renkliyen, bazı partikül maddeler gözle görülemeyecek kadar küçük

boyutlardadır. Ayrıca partikül maddelerin oluştuğu yerler çok çeşitlidir. Partikül boyutu 2,5 µm'den (PM2,5) az olan ince parçacıklar, motorlu taşıtlardan, elektrik üretiminden, endüstriyel tesislerden ve konut ısıtma sistemlerinden ve odun sobalarından kaynaklanan yakıt yanmasına bağlı olarak oluşurken, 2,5 µm'den daha büyük ancak 10 µm'den (PM10) daha küçük olarak sınıflandırılan iri tanecikler genellikle asfaltsız yollarda seyahat eden taşıtlardan, malzeme taşıma, kırma ve öğütme işlemleri gibi kaynaklardan ve aynı zamanda rüzgârlı tozlardan yayılmaktadır [Miller, 2015].

Tablo 3.1'de çeşitli uygulama alanları için gaz partiküllerinin üst sınırları verilmiştir. İçten yanmalı motorların pistonlu silindir sistemi katı maddelerin taşınmasına uygun olmadığı için gazdaki partikül madde seviyelerinde 0,05 g/N<sub>m</sub><sup>3</sup>'e kadar kısıtlama getirilmiştir. Gaz türbin bıçakları sıcak gaz partiküllerine karşı daha hassas olduğundan partikül madde konsantrasyonlarına daha sıkı kısıtlamalar getirilmiştir. Aynı şekilde sentez gazı uygulamalarında da katalizörlerin zehirlenmesini önlemek amacıyla ciddi üst limit sınırları belirlenmiştir. Sentez gazı uygulamalarında katran için 0,1 g/N<sub>m</sub><sup>3</sup>, partikül madde için ise 0,02 g/N<sub>m</sub><sup>3</sup> kadar düşük bir üst sınır değeri önerilmiştir [Hasler and Nussbaumer, 1999], [Basu, 2013].

Sentez gazı üretmek amacıyla yapılan gazlaştırma işleminde gazdaki partikül madde konsantrasyonları başlangıç beslemesinin partikül boyutu, gazlaştırıcı tipi ve işlem şartları (kalma süresi ve sıcaklığı) gibi parametrelere bağlıdır. Fakat partikül kirliliği esas olarak artık katı karbon ve biyokütle külünden çıkan inorganik elementlerden oluşmaktadır [Dalena et al., 2017]. Gazlaştırma sonrası üretilen partikül miktarı ne olursa olsun ürün gazı içerisindeki istenen partikül miktarı ve gereken temizleme sistemi yukarıda belirtildiği gibi gazın son kullanımına büyük ölçüde bağlıdır.

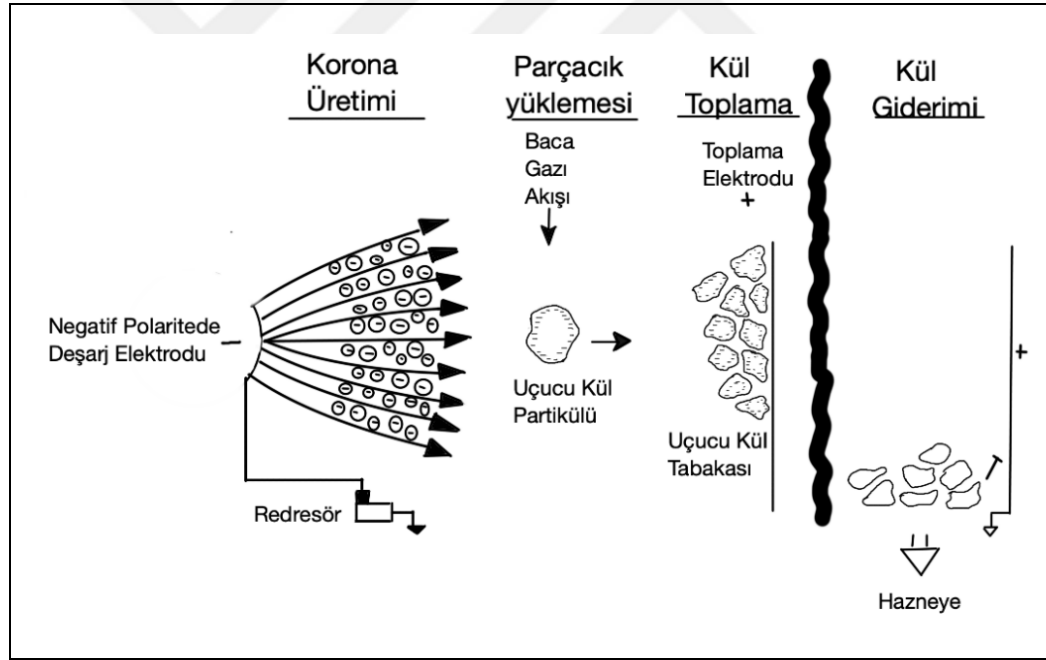
Partikül maddelerin giderimi için çeşitli partikül kontrol teknolojileri mevcuttur. Bu teknolojiler;

- Elektrostatik çöktürücüler (ESP),
- Bez filtreler (torba filtre),
- Islak partikül temizleyiciler,
- Mekanik toplayıcılar (siklonlar) ve
- Sıcak-gaz partikül filtrasyon sistemleridir [Miller, 2015].

### 3.1.1. Elektrostatik Çöktürücüler

Elektrostatik çökeltme elektrik yüklü parçacıklar ile zıt kutuplu bir toplama cihazı arasındaki karşılıklı çekime dayanmaktadır [Miller, 2015]. Parçacıkların gaz akımından uzaklaştırılması için elektriksel özelliğın kullanıldığı elektrostatik çöktürücülerde güçlü elektrik alanı sayesinde parçacıklar yüklenmekte ve dielektrik özelliklerdeki farka göre uzaklaştırılmaktadırlar. Parçacıklar (<30 µm) üzerinde etkili olan elektrostatik kuvvetler, çekim kuvvetinden 100 kat daha güçlüdür ve bunun bir sonucu olarak partikül madde gideriminde oldukça etkilidirler [Prabhansu et al., 2015].

Elektrostatik çökeltme işlemi Şekil 3.2’de görüldüğü gibi yüksek voltajlı bir elektrik deşarjı ile toplanacak partiküllerin şarj edilmesi, bir zıt yüklü toplama yüzeyi üzerinde parçacıkların toplanması ve toplama yüzeyinin temizlenmesi olmak üzere üç adımdan meydana gelmektedir [Miller, 2015].



Şekil 3.2: Elektrostatik çöktürücülerin çalışma prensibi.

ESP'ler geleneksel olarak kömürle çalışan enerji santrallerinde 200°C sıcaklıklara kadar uçucu kül gideriminde kullanılabilir. Ayrıca, yağ buharı ayrılması için 300 ila 450°C arasındaki gazlaştırma tesislerinde de kullanılabilirler. Bununla birlikte sıcaklık gazın viskozitesini, yoğunluğunu ve direncini büyük ölçüde etkilediğinden yüksek sıcaklık uygulamaları için ESP performansının yetersiz kalması

bir dezavantaj olarak görülmektedir [Prabhansu et al., 2015]. Bu teknolojinin avantajları ise büyük gaz hacimlerinde kullanabilmeleri, yüksek toplama verimleri (%99 ile %99,9 arasında değişen) elde edebilmeleri, düşük basınç düşüşlerini sağlamaları, 0,5 ila 200  $\mu\text{m}$  'ye kadar parçacıkları toplayabilmeleridir [Miller, 2015].

### 3.1.2. Bez Filtreler

Gaz akışından partikül maddelerin uzaklaştırılması için çevresel mevzuatların artması ile yüksek toplama verimliliğini sağlamak için elektrostatik çöktürücülerin boyut ve maliyetindeki artma, ayrıca bez filtrelerin %99'un üzerinde partikül gideriminde etkili olması sonucunda bez filtrelere olan ilgi zamanla artmıştır [Aguiar and Coury, 1996], [Miller, 2015].

Bez filtreler genellikle 0,016  $\text{g}/\text{cm}^2$  ila 0,08  $\text{g}/\text{cm}^2$  arasında değişen filtre ağırlıklarına sahip dokuma, keçe ve örme malzemelerden üretilen, 1  $\mu\text{m}$ 'den büyük parçacıkları ve 1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 'ten düşük konsantrasyonları etkin bir şekilde temizleyebilen filtre sistemleridir [Miller, 2010], [Prabhansu et al., 2015].

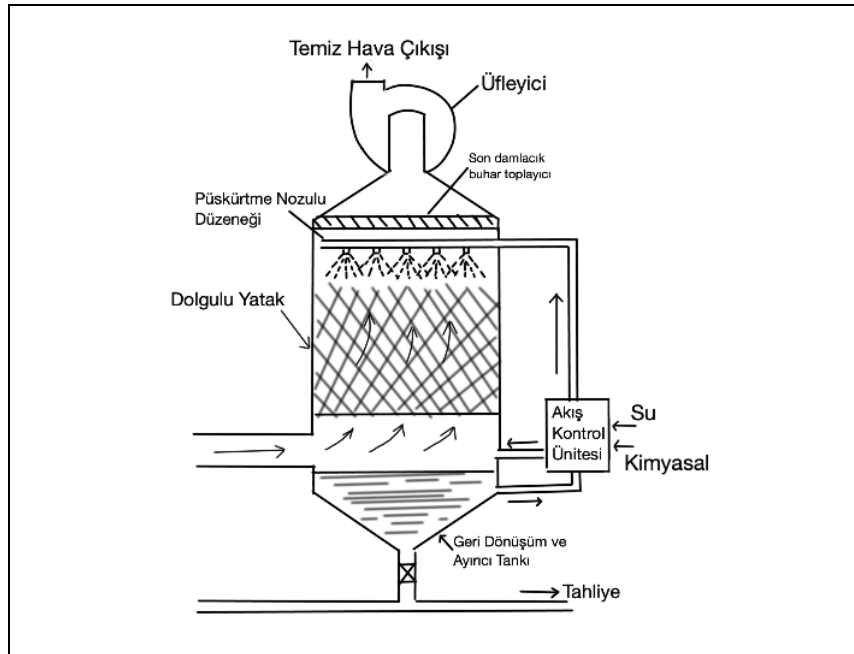
Fiziksel engelleme ve adsorpsiyondan yararlanan bez filtreler genellikle çok yüksek verim gerektiğinde, ayrıca hacim ve sıcaklıklar düşük olduğunda kullanılmaktadırlar [Woodard and Curran, 2006], [Miller, 2015]. Bez filtrelerin yapım malzemeleri çalışma sıcaklığını 90 ila 250°C ile sınırlandırmış ve dolayısıyla bu filtreler ılık gaz temizleme sistemleri olarak sınıflandırılmıştır [Prabhansu et al., 2015].

Bez filtrelerin avantajları çok çeşitli parçacık ebatlarında %99'un üzerinde toplama verimliliğine sahip olması, çeşitli temizleme yöntemlerinin ve filtre ortamlarının mevcudiyeti ile sağlanan tasarım esnekliği, gaz akımındaki dalgalanmalara karşı toleransı, tek bir kurulumda geniş hacimsel kapasiteler ile çalışabilmesi, 100 ila 5 milyon  $\text{ft}^3/\text{dk}$  arasında değişen makul çalışma basıncı düşüşleri ve güç gereksinimleri sayılmaktadır. Filtrelerin dezavantajları olarak ise, filtrenin yakınında kıvılcım olması durumunda patlama veya yanma olasılığı, hidroskobik malzemeli filtrelerin temizlenme sorunları, %99,5'e varan toplama verimleri için ESP'lerden daha pahalı olmaları ve sınırlı çalışma sıcaklıklarıdır [Aguiar and Coury, 1996], [Miller, 2005], [Miller, 2010], [Prabhansu et al., 2015].

### 3.1.3. Islak Partikül Temizleyiciler

Islak temizleyiciler bir sıvı vasıtasıyla sıvı ya da katı parçacıkları gaz akışından uzaklaştıran sistemlerdir. Genellikle sıvı olarak su kullanılmaktadır. Yüksek partikül toplama verimine sahip olan ıslak temizleyicilerin partikül toplama verimliliği temizleyici sıvı ile gaz akışının temas ettirilmesi için harcanan enerji miktarına bağlıdır. Çoğunlukla giderim verimleri  $1\ \mu\text{m}$ 'den büyük parçacık boyutları için %95 ila 99 iken,  $2\ \mu\text{m}$  boyutundaki parçacıkların giderim verimi ise %99 seviyelerindedir [Kumar et al., 2009], [Web 8, 2020].

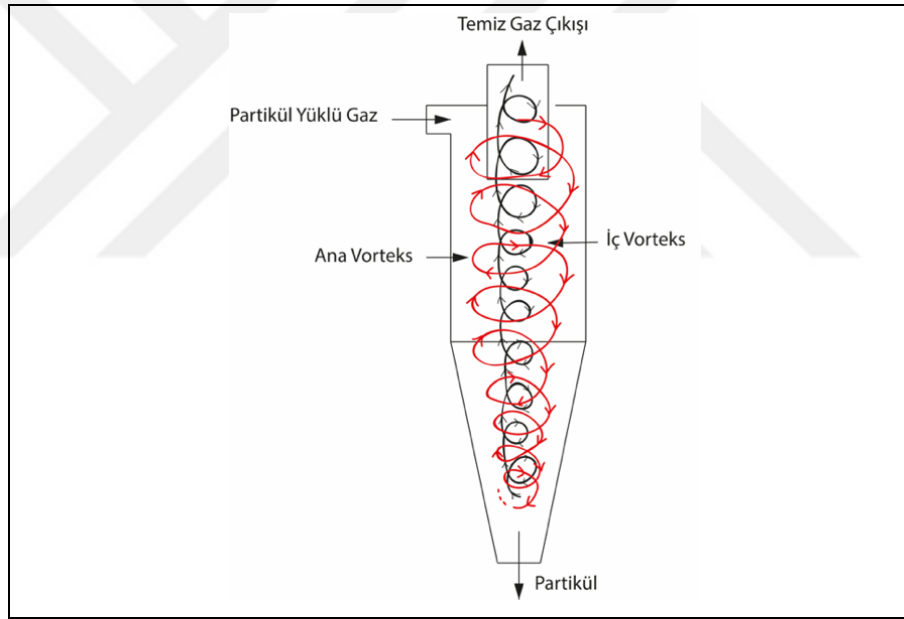
Islak dinamik temizleyiciler, püskürtme temizleyiciler, siklonik püskürtme temizleyiciler, darbe temizleyiciler, venturi temizleyiciler ve elektrostatik temizleyiciler soğuk gaz yıkama teknolojileri olarak sınıflandırılmaktadır [Prabhansu et al., 2015]. Dolayısıyla ıslak gaz temizleme sistemleri  $100\ ^\circ\text{C}$ 'den daha düşük sıcaklıklarda kullanıma izin vermektedir [Kumar et al., 2009], [Basu, 2013]. Kirletici türüne bağlı olarak çok çeşitli ıslak temizleyici sistemleri mevcuttur. Ortak fiziksel özelliklere sahip bir ıslak temizleme kulesinin şematik çizimi Şekil 3.3'te verilmiştir [Woodard and Curran, 2006].



Şekil 3.3: Temel bir ıslak temizleyicinin şematik görünümü.

### 3.1.4. Mekanik Toplayıcılar (Siklonlar)

Literatürde siklon ayırıcılar olarak da bilinen mekanik toplayıcılar orta ve kaba taneciklerin toplanması için kullanılan sistemlerdir. Partikül maddelerin boyutu büyük olduğunda ve yüksek verime ihtiyaç duyulduğunda tercih edilirler. Siklon ayırıcılar genellikle ön temizleyici olarak kullanılırlar. Siklon ayırıcıların çalışma prensibi dönen gaz akımı tarafından oluşturulan merkezkaç kuvvetinin kullanılması ile partikül maddelerin gazdan arıtılmasına dayanır. Siklonun iç duvarına doğru dönen akım, hareketine dik açıda düşük basınçlı bir alan üretir. Düşük basınçlı alan siklonun ortasında gelişir ve üst haznedeki çıkış ağzından çıkan hızlı hareket eden düşük basınçlı gazın ters sarmal bir sütunu haline gelir. Temel bir siklon ayırıcının şematik görünümü Şekil 3.4'te verilmiştir [Miller, 2015], [Web 9, 2020].



Şekil 3.4: Standart bir teğet giriş ters dikey akışlı siklon ayırıcı.

Ayırma ünitesi tek bir oda ve paralel veya seri halinde bir dizi küçük odadan oluşabilir. Genel olarak, ayırma verimliliğini arttırmak için çoklu siklonlar kullanılmaktadır. Ayrıca siklon ayırıcıların yaklaşık 7  $\mu\text{m}$ 'nin altındaki parçacıkların toplanması için etkisiz olduğu bulunmuştur. Bu sebeple %90'dan daha yüksek bir verim elde etmek için partikül ebadının 25  $\mu\text{m}$  veya daha büyük olması gerekmektedir. Hareketsiz parçalarıyla birlikte nispeten basit yapılar olan siklon ayırıcılar bez filtreler ve ESP'lerden daha düşük sermaye ve bakım maliyetlerine sahiptir. Kendi başlarına,

katı emisyon standartlarını karşılayamasalar da daha pahalı kontrol cihazları için ön temizleyiciler olarak kullanırlar [Seville et al., 2003], [Kumar, 2009], [Miller, 2015].

### 3.1.5. Sıcak Gaz Filtreleri

Verein Deutscher Ingenieure (VDI) klavuzuna göre 260°C'nin üzerinde çalışabilen filtreleme sistemleri sıcak gaz filtreleri olarak adlandırılmaktadır. Sıcak gaz filtreleri artan çevre mevzuatı gereklilikleri ve işlem verimliliği dolayısıyla ileri enerji üretim sistemleri, kimya endüstrisi, petrol rafinerileri, yakma işlemleri gibi pek çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır [Heidenreich, 2015].

Sıcak gaz filtrasyonu genellikle üretici gazının kirliliklerini en aza indirmek amacıyla partikül madde ve katranların giderilmesine odaklanır. Her uygulama alanı, üretici gazının özelliklerine bağlı olarak temizleme teknolojileri geliştirmektedir. Biyokütle enerji dönüşüm sistemlerinde, kimyasal sentez ve enerji üretimi için üretici gazının arıtımına yönelik yapılan çalışmalar arasında yüksek sıcaklıkta partiküllerin ayrılması önemli teknolojik gelişmelerden biri olarak sayılır [Asadullah, 2014].

Sıcak gaz filtreleri ile gazın temizlenmek için soğutulması daha sonra katran giderimi için tekrardan ısıtılmasının önüne geçerek enerji verimliliğini korumaktadır. 800-900°C'lik gazlaştırma sıcaklıklarında çalışabilen sıcak gaz filtreleri katran giderimi için gerekli olan sıcaklık değerlerini de karşılamaktadır [Heidenreich et al., 2016].

Filtre malzemesi yüksek sıcaklıklarda kullanılacağı takdirde malzemenin mekanik, termal ve kimyasal kararlılığının yüksek olması talep edilmektedir. Bunun yanı sıra filtre ortamının gaz atmosferi ve parçacık kimyasal birleşimine karşı kararlı olması gerekmektedir. Sıcaklığa bağlı olarak filtre malzemesine olan talep artmaktadır. Yüksek sıcaklıklar için en uygun filtre malzemesi olarak seramik ya da metalik filtreler kullanılmaktadır. Seramik ve metal filtreler çalışma sıcaklığı 400 C'nin üzerinde olacak şekilde 100 µm'den küçük boyuttaki partikülleri %99,99 verimle giderebilme özelliğine sahiptirler. Eğer gaz kükürt veya klorür bileşenleri içeriyorsa sadece özel metal alaşımlarından yapılmış metal filtre elemanlarının tercih edilmesi daha uygundur. Gaz içeriğinde hidrojen sülfür olduğunda ve gaz 800 ° C'nin üzerindeki sıcaklıklarda filtre edilecekse seramik filtrelerin kullanılması gerektiği belirtilmektedir. [Prabhansu et al. 2015], [Heidenreich et al., 2016].

Seramik filtreler kandil filtre olarak da bilinmektedir. Kandil filtreler genellikle kil-bağı silikon karbür (SiC) malzemelerden ve ayrıca monolitik ve kompozit seramikler gibi daha farklı malzemelerden yapılmaktadır [Woolcock and Brown, 2013], [Courson and Gallucci, 2019].

Seramik filtrasyon ortamı yüksek yoğunluklu seramikler ve düşük yoğunluklu seramikler olmak üzere iki genel tipe sahiptir. Yüksek yoğunluktaki seramikler, tercihen silikon karbür, alümina veya kordiyerit gibi sinterlenmiş tanelerden üretilirken, düşük yoğunluklu seramikler alüminosilikat liflerinden üretilmektedir. Yüksek yoğunluklu seramiklerin gözenekliliği yaklaşık %40 aralığındadır. Düşük yoğunluklu seramik filtre elemanları, yaklaşık %90'a kadar yüksek gözenekliliğe, lif yapısından dolayı yüksek bir iç yüzeye sahiptir ve yüksek yoğunluklu filtre elemanlarından daha hafiftir. Düşük yoğunluklu lifli ortam seramikleri, yüksek yoğunluklu seramiklere göre akışa karşı daha az direnç göstermekte, daha az termal şok eğilimindedir ve daha ucuzlardır. Ayrıca gevşek yapıları nedeniyle yüksek kırılma tokluğuna sahiptirler [Seville et al., 2003], [Heinderich et al., 2016].

Yüksek sıcaklıklarda seramik filtrelere alternatif olarak sadece metalik filtre elemanları tercih edilmektedir. Metal filtre elemanı olarak fiber metallere veya toz metallere üretilen sinterlenmiş gözenekli metal filtre malzemeleri kullanılmaktadır [Heidenrich, 2013].

Sinterlenmiş toz metal ortamı tipik olarak, seçilen parçacık boyutu dağılımına sahip metal tozlarının preslenmesi ve ardından hidrojen veya vakum altında sinterlenmesiyle üretilmektedir. Sinterlenmiş toz metal filtre ortamının gözenekliliği yaklaşık %20 ile yaklaşık %40 arasında değişmektedir. Sinter gözenekli metal filtre ortamı, gaz/katı ayrımı için oldukça iyi performans özelliklerine sahiptir. Homojen bir geçirgenlik sağlayan gözenekli metal filtreler yüksek filtrasyon performansı, verimli geri tepme temizliği ve uzun hizmet ömrü gibi özellikleri ile sıcak gaz temizliğinde oldukça verimli filtre elemanlarıdır. Ayrıca, sinterlenmiş metal filtrasyon sistemleri, basınç yükselmelerine, yüksek sıcaklıklara ve agresif ortamlara karşı duyarlı ve ekonomik malzemelerdir [Rubow et al., 2006], [Heidenrich, 2013].

Yapılan bir çalışmada bir FCC (sıvı katalitik çatlama) sıcak gaz filtrasyon tesisinde çeşitli çalışma koşulları altında yüksek sıcaklıkta sinterlenmiş metal fiber filtrelerin performansı değerlendirilmiştir. Tesis maksimum 800°C sıcaklıkta çalışacak şekilde tasarlanmıştır. Bir filtre kabı içerisine 60 mm dış çap ve 600 mm uzunlukta üç mum filtresi yerleştirilmiştir. Etkili filtrasyon alanı, her mum filtresi için 0,113 m<sup>2</sup>,

gözeneklilik yaklaşık %85 ve gözenekler 10 ila 60 µm arasındadır. Çalışmada yüzey hızı, gaz temizleme basıncı ve maksimum basınç düşüşü gibi çalışma parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. Sonuçlar yüzey hızının 1,15-1,5 m/dk ila 2,2 m/dk olması halinde %99'un üzerinde filtrasyon elde edilebileceğini göstermiştir. Ayrıca en uygun gaz temizleme basıncının 0,45 MPa ila 0,6 MPa arasında olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte maksimum basınç düşüşlerinin çok yüksek olmaması gerektiği aksi takdirde filtrede bozulmalara sebep olabileceği ifade edilmiştir. Sonuç olarak sinterlenmiş metal filtrelerin yüksek verimliliğe sahip olduğu ve endüstriyel uygulamalar için uygun olduğu belirtilmiştir [Yang et al., 2015].

Sinterlenmiş toz metal filtreler alaşım malzemesine ve atmosfer koşullarına (oksitleyici veya indirgeyici) bağlı olarak 750°F ila 1750°F sıcaklık aralığında çalışmaktadır. Oksitleyici bir ortamda sinterlenmiş gözenekli metalin sıcaklık sınırlamaları, malzemenin mukavemetinden değil, yüksek sıcaklıklarda oluşan oksitlerden kaynaklanmaktadır. Paslanmaz Çelik 316L, Hastelloy® B, C-22, C276, N ve X, Inconel® 600, 625 ve 690, Monel® 400, Nikel 200; Alaşım 20 filtreleri farklı alaşımlara sahip sinterlenmiş toz metal filtrelere örnektir [Rubow et al., 2006].

Metal filtreler seramik filtrelere göre daha yüksek ısıl iletkenliğe, çekme mukavemetine ve esnekliğe sahip olmaları sebebiyle daha ince et kalınlığında üretilebilir bu sayede daha düşük basınç kayıpları elde edilebilir. Fakat metal filtrelerin azami sıcaklık kapasitesi, korozyon direnci, maliyeti, gaz ve filtre kalitesinin kontrolü gibi dezavantajları bulunmaktadır [Sharma et al., 2008].

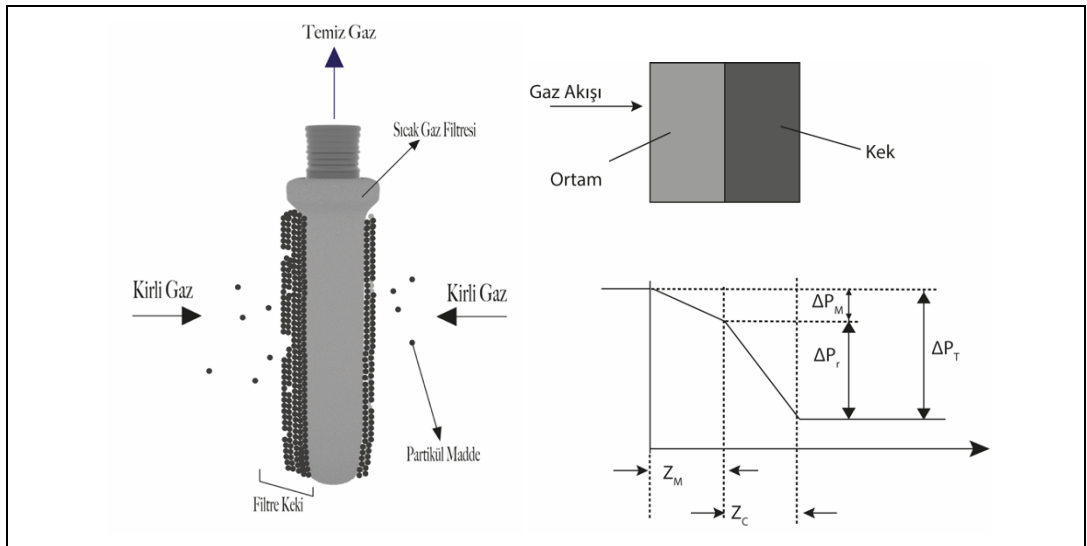
Metal filtrelerin gözenek boyutu, alaşım tipi, sinterleme sıcaklığı ve süresi ve sinterleme işleminin gerçekleştiği gaz atmosferi ile belirlenmektedir. Gözenekli metal filtrelerin seramik filtrelere göre avantajları ağırlıklı olarak gözenekli metallerin malzeme niteliklerinde yatmaktadır. Gözenekli metaller sabit ve geçici yükler altında iyi mekanik mukavemet göstermiştir. 1000°C'ye kadar sıcaklıklarda çalışan özel alaşımlar ile yüksek sıcaklıklarda iyi performansa sahiptir. Bununla birlikte filtrelerin periyodik temizliği sırasında oluşan termal şoka iyi dayanımları yüksektir. Bu fiziksel özelliklere ek olarak, metal filtreler tipik gazlaştırma koşullarında korozyona karşı dayanıklı filtrelerdir [Cummer and Brown, 2012].

Filtrasyon sırasında partikül maddeler, difüzyon, eylemsizlik etkisi, yerçekimi çökmesi ve partikül toplama olmak üzere dört aşamada ayrılmaktadır. Bu aşamalar partikül maddelerin gaz akış çizgilerinden saptıkça filtre ortamı ile rastgele çarpışmasının bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır [Prabhansu et al. 2015]. Partikül

maddelerin filtre ortamına yapışması ve zamanla birikmesi sonucunda gaz ile filtre arasında bir tabaka oluşmaktadır. Bu tabaka filtre keki olarak adlandırılmaktadır [Aroussi et al., 2001].

Filtre keki her ne kadar temizlenebilse de zaman zaman gaz ile filtre arasında köprü oluşturarak filtre arızalarına sebep olabilmektedir. Filtrenin temizlenebilmesi partikül boyut dağılımı, partikül şekli, birikme aerodinamiği, sistem sıcaklığı gibi fiziksel faktörlere bağlıdır. Bunların yanı sıra yüzey bileşimi ve gaz-katı reaksiyonlar tozun filtreye yapışmasına sebep olan diğer kimyasal faktörlerdir [Hurley and Dockter, 2003].

Toz keki, ya kek ile filtre ortamı arasındaki yapışkan bağın mukavemetinin azalması ya da kekin iç yapışkanlığının kopması için yeterli bir gerilme baskısının yaşanması ile filtre ortamından ayrılır. Bu yapıştırıcı veya yapışkan bağın gücü aşılır aşılmaz (herhangi bir temizleme mekanizması ile) kek filtre ortamından kopmaktadır. Sert filtre malzemelerinde gerilme stresi tamamen temizleme gazının ters akışı nedeniyle kek boyunca uygulanan basınç düşüşünün bir sonucudur. Sıcak gaz filtresi gaz akışının, basınç dağılımının ve filtre kekinin şematik görünümü Şekil 3.5'te verilmiştir [Seville et al., 2003].



Şekil 3.5: Sıcak gaz filtresi ve ters akış sırasında ortam ve kek içindeki basınç dağılımı.

Filtre yuvası basınç düşüşü, temizleme veya rejeneratif çevrimi başlatan tasarım seviyesine ulaşıncaya kadar toz keki oluşmasına izin verilir. Biriken toz keki gaz akışının ve basıncının anlık olarak ters çevrilmesi ile filtre elemanının dış yüzeyinden

uzaklaştırılır. Toz keki ince bir tozdan ziyade topak halinde salınmakta ve bu durum “düzensiz temizlik” olarak tanımlanmaktadır. Böylece filtre elemanı daha sonraki partikül arıtımı için hazır duruma getirilmektedir [Web 10, 2020].

Basınç düşüşünü ve toz kekin ayrılma davranışını etkileyen pek çok parametre vardır. Bunlar filtre tasarımı, partikül madde özellikleri, sentez gazı bileşimi, filtre yüzeyinde biriken toz kekin sıkıştırma özellikleri gibi parametrelerdir [Duo et al., 1999].

Daha yüksek sıcaklıklarda filtrasyon davranışını, tozun termal özellikleri etkilemektedir. Tozun artan sıcaklıkta yapışma kuvveti artmakta ve toz birikmesi meydana gelebilmektedir. Bu durum filtre elemanlarının eksik rejenerasyonundan dolayı kararsız bir filtrasyon ile sonuçlanabilmektedir [Heidenreich, 2013].

Yaklaşık 600°C'nin üzerindeki çalışma sıcaklıklarında gözlenen filtre performansındaki düşüş, düşük erime noktalı, genellikle alkalın bileşenlerinden kaynaklanan kül parçacıklarının yumuşaması ve sinterlenmesinden kaynaklanmaktadır [Hemmer et al., 2003].

Filtreler yüksek sıcaklıkta çalıştırıldığı zaman yapışkan küller oluşmakta ve tortular filtrenin üzerinde birirmektedir. Bu durum temizleme işlemini zorlaştırmakta, dolayısıyla kararlı olmayan filtrasyona da sebebiyet vermektedir. Sıcaklığın artması durumunda külün yapışma sıcaklığının artmasıyla kül köprüleme yapmaya başlar. Böyle bir kararsız filtrasyon şartlarının oluşması verimsiz temizleme yapılmasına ve ayrıca köprülemeden dolayı filtrelerin kırılmasına sebep olabilmektedir [Heidenreich, 2013].

Kömür yakması sonucu oluşan atık gazın arıtılması için kullanılan sert seramik filtrelerin bilinen kırılma mekanizmaları, ısıl stres veya yanmamış karbonların filtre üzerinde yanması sonucu oluşan şok etkisi, filtreler arasında köprülemeye sebep olan kül birikintileri ve filtre yüzeyinde yanabilir gazların veya toz parçacıklarının patlaması şeklinde belirtilmiştir [Sharma et al., 2008]. Filtrenin kırılması en büyük arızalardan biridir ve malzemenin üretiminden kaynaklanmaktadır. Böyle bir problemlerin yaşanmaması için filtre malzemesinin seçimine dikkat edilmelidir.

Filtrasyondaki ana problemler filtre keki oluşurken kararlı bir basınç düşmesinin sağlanamaması, toz gideriminde düşük filtrasyon verimlerinin elde edilmesi ve köprülemeden dolayı filtrelerin kırılması şeklinde belirtilmiştir. Ayrıca daha yüksek sıcaklıklarda daha yüksek gaz hacmi nedeniyle filtre sistemine yapılan yatırımlar da artmaktadır [Simeone et al., 2013], [Heidenreich, 2013].

Tablo 3.3'te partikül giderme ekipmanlarının çalışma koşulları ve verimliliği verilmiştir [Rubow et al., 2006], [Praphansu et al., 2015]. Toz partiküllerin gaz akımından uzaklaştırılmasında siklonlar, elektrostatik çökelticiler ve ıslak temizleyiciler kullanılsa da bu yöntemler sıcak gaz ortamlarına uygulanamamaktadır [Chen et al., 2014]. Sıcak gaz temizleme sistemlerinde genellikle seramik veya sinterlenmiş metal filtreler tercih edilmektedir. Sıcak filtre elemanları ile ilgili problemler genellikle filtrelerin temizleme mekanizması ile ilgilidir.

Tablo 3.3: Partikül giderme ekipmanlarının çalışma koşulları ve verimliliği.

Partikül Giderici	Sıcaklık Aralığı (°C)	Partikül Giderim Verimliliği	Basınç Düşüşü (kPa)
<b>Siklon</b>	100-900	Toz > 5 µm, 80%	<10
<b>Bez Filtre Torbası</b>	60-250	Toz > 0,3 µm, 99-99,8%	1-2,5
<b>Sulu Temizleyici (Ventüri)</b>	20-100	Toz > 0,1-1 µm, 85-95%, 90-99%	5-20
<b>Lifli Seramik Filtre</b>	200-800	Toz > 0,1 µm, 99,5- 99,99%	1-5
<b>Metalik Köpük Filtreler</b>	200-800	Toz > 1 µm, 99-99,5%	<1
<b>Sinterlenmiş Metal Filtre</b>	1000	0,1-10 µm arası, 99,9% (Metal alaşımına bağlı)	
<b>Granül Yataklı Filtreler</b>	200-800	Yüksek oranda rejime ve yüzey kek filtrasyonuna bağlıdır.	<10

Gaz içeriğinde partikül maddelerin yanı sıra organik bileşikler de bulunmaktadır. Filtreler partikül gideriminde oldukça verimlidir, ancak tek başına katran gideriminde etkili değildir. Bunun nedeni, sıcak gaz filtrasyonu altında katranın gaz fazında kalması ve filtreden kolayca kaçabilmesidir. Üretici gazın tamamen temizlenebilmesi için sıcak gaz temizleme filtrelerinin diğer yöntemlerle beraber kullanılmasının daha etkili olduğu belirtilmiştir [Asadullah, 2014]. Bu çalışmada filtre sistemine ek olarak katalizör ilaveli bir bütünleşik filtre sistemi tasarlanmıştır. Böylece hem partikül maddenin hem de katranın üretici gazdan arıtılması hedeflenmiştir.

### 3.2. Katran Giderimi

Katranlar yoğunlaştırılabilir organik bileşiklerden oluşan, birincil oksijenli ürünlerden daha ağır deoksi kaynaklı hidrokarbonlara ve polisiklik aromatik

hidrokarbonlara kadar değişen büyükötle gazlaştırma kalıntılarıdır. Katranın karmaşık kimyasal yapısı nedeniyle literatürde katran tek bir tanımını ve sınıflandırılması mevcut değildir. Bununla birlikte, katranlar, “benzenden daha büyük moleküler ağırlığa sahip tüm gazlaştırma organik bileşikleri” olarak tanımlanmış ve beş ayrı sınıfa ayrılmıştır [Web 11, 2020], [Abdoulmoumine et al., 2015].

Tablo 3.4’te farklı sınıflara ait katran bileşikleri verilmiştir [Web 11, 2020].

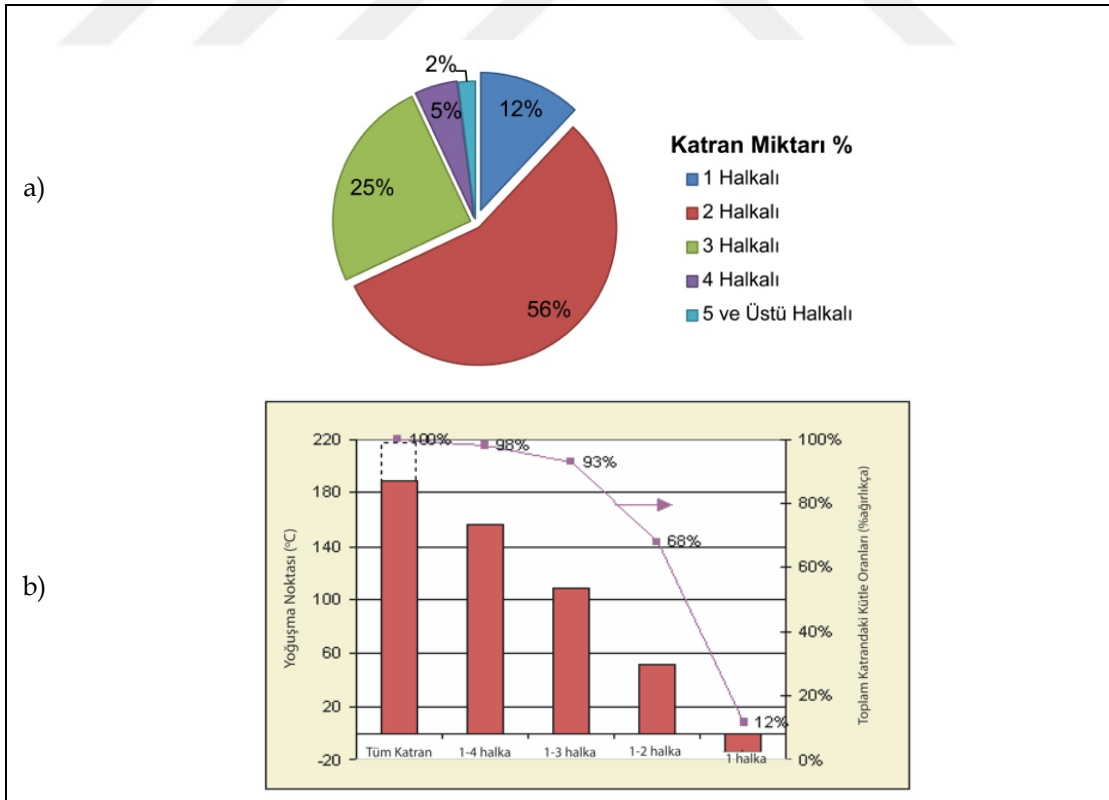
Tablo 3.4: Farklı sınıflara ait katran bileşikleri.

Sınıf 1	GC-saptanamaz	Gravimetrik katranlar	
Sınıf 2	Heterosiklik aromatikler	Piridin	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N
		Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
		Krizol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O
		Kinolin	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N
Sınıf 3	Hafif aromatikler (1 halkalı)	Ksilen	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>
		Stiren	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>
		Tolüen	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
Sınıf 4	Hafif poliaromatik hidrokarbonlar (2 ve 3 halkalı)	Naftalin	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>
		Metil-naftalin	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>
		Bifenil	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>
		Etanilnaftalin	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>
		Asenaftilen	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>
		Asenaften	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>
		Flüoren	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>
		Fenantren	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>
		Antrasen	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>
		Sınıf 5	Ağır poliaromatik hidrokarbonlar (4-6 halkalı)
Piren	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>		
Benzo-antrasen	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>		
Krizen	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>		
Benzo-floranten	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>		
Benzo-piren	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>		
Perilen	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>		
İndeno-piren	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>		
Dibenzo-antrasen	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>		
Benzo-perilen	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>		

Sınıf 1 katranlar yedi veya daha fazla halkalı katran bileşikleri yer alır. Bu sınıfa ait katranlar en ağır katran bileşikleri olarak kabul edilir ve yüksek sıcaklıkta düşük konsantrasyonlarda bile yoğunlaşma eğilimindedir. Gaz kromatografik analizleri ile saptanamazlar. Sınıf 2 katranlar heterosiklik hidrokarbonları kapsarlar. Bu sınıfta yer alan katran bileşikleri suda yüksek oranda çözünmektedir. Sınıf 3 katranlar Aromatik

bileşiklerden oluşurlar. Yüzeyde kolayca yoğunlaşmayan ve suda çözünürlüğü düşük olan hafif hidrokarbonlar yer alırlar. Sınıf 4 katranlar iki veya üç halkalı hafif poliaromatik bileşikler bu sınıfa aittir. Sınıf 3 bileşiklerinin aksine, bu bileşikler ara sıcaklıklarda kolayca yoğunlaşmaktadır. Sınıf 5 katranlarda ise ağır poliaromatik hidrokarbonlar (4-5 halka PAH'lar) yer almaktadır. Yüksek sıcaklıklarda ve düşük konsantrasyonlarda bile yoğunlaşan ağır poliaromatik hidrokarbonları kapsarlar.

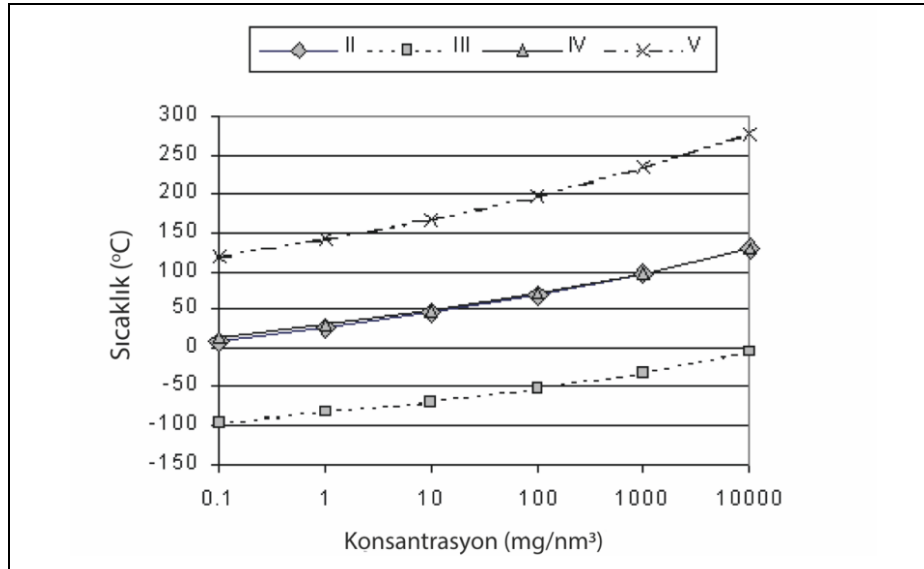
Katran bileşikleri kompozisyonuna bağlı olarak farklı sıcaklıklarda yoğunlaşma ve birikme eğilimi göstermektedir. Katran yoğunlaşma noktası katranın gerçek toplam kısmi basıncının katranın doyma basıncına eşit olduğu sıcaklıktır. Mevcut işlem sıcaklığı termodinamik katran yoğunlaşma noktasını geçtiğinde katran yoğunlaşabilmektedir. Şekil 3.6'da yüzde katran sınıfları ve katran kompozisyonlarının yoğunlaşma noktası ile ilişkisi verilmiştir. Toplam katranın yoğunlaştığı sıcaklık 190°C olarak hesaplanmış ve katran miktarının yaklaşık %2'sine karşılık gelen 4 halkadan büyük halkalı katranların ortadan kaldırılmasıyla yoğunlaşma noktası 190°C'den 150°C'ye düşmektedir. Dört aromatik halkalı katran bileşikleri giderildiğinde ise yoğunlaşma noktası 100°C'ye kadar düşmektedir [Web 11, 2020].



Şekil 3.6: a) Yüzde katran sınıfları, b) Katran yoğunlaşma noktası ile katran kompozisyonları arasındaki ilişki.

Termokimyasal dönüşüm işlemleri ile çok sayıda farklı katran türleri meydana gelmektedir. Katran türünü ve miktarını, hammadde bileşimi ve işleme koşulları, sıcaklık, basınç, oksidan türü ve miktarı, hammadde kalma süresi gibi parametreler belirlemektedir. Şekil 3.7’de 1 kg/saat köpüren akışkan yatak (BFB) gazlaştırıcısından elde edilen üretici gazındaki farklı katran sınıflarının konsantrasyonlarındaki değişimler ve katran bileşiklerinin yüzdeleri gösterilmiştir. Sınıf 5 katranlar için 0,1 mg/m<sup>3</sup> gibi düşük bir konsantrasyona karşılık gelen yoğuşma noktası sıcaklığı 120°C’dir. Bu noktada sınıf 2, sınıf 3 ve sınıf 4 katranların 1000 mg/m<sup>3</sup> konsantrasyonlarının yoğunlaşacağı yoğuşma noktasını aşmaktadır. Ayrıca, Sınıf 3 katranlarının 10.000 mg/m<sup>3</sup>’e kadar yüksek konsantrasyonlarında bile yoğuşma olmadığı görülmektedir [Web 11, 2020].

Katran yoğuşmasının ve birikiminin oluşmaya başlayacağı çalışma koşullarının belirlenmesinde katran yoğuşma noktasının bilinmesi önemlidir. Örneğin piren ve fluoran gibi katran bileşiklerinin görülme sıklığına bağlı olarak ham yakıt gazındaki çok düşük konsantrasyonlardaki katran bileşiklerinin yoğuşması ve birikmesinin 100°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda meydana gelebileceği söylenebilmektedir. Bu nedenle, ticari ölçekte bir sistemde, hammaddenin gazlaştırılması sırasında bu katranların oluşmasının önlenmesi veya bu bileşiklerin gaz temizleme sistemleri kullanılarak ham yakıt gazından uzaklaştırılması için tasarım parametrelerinin geliştirilmesi gerekmektedir.



Şekil 3.7: Farklı katran sınıf konsantrasyonları ve katran yoğuşma sıcaklıkları arasındaki ilişki.

Katran fazla miktarda bulunması ve polimerizasyon potansiyeli nedeniyle, biyokütle gazlaştırmasından kaynaklanan üretici gazındaki en önemli kirliliktir. Miktar veya tür ne olursa olsun katran, filtreler, hatlar ve motorların kirlenmesine, ayrıca temizleme sistemlerindeki veya aşağı akış proseslerindeki katalizörleri etkisiz hale getirmesi nedeniyle gazlaştırma prosesinde çözülmesi gereken önemli bir problemdir. Sonuç olarak, katran ve katran giderimi üretici gaz temizleme araştırmalarının odak noktası olmuştur [Jordan and Akay, 2012], [Woolcock and Brown, 2013], [Abdoulmoumine et al., 2015], [Dalena et al., 2017], [Web 11, 2020].

Sentez gazı üretiminde sınırlayıcı olan katran miktarı reaktörlerin tasarımına ve sıcaklıklarına bağlı olarak değişmektedir. Yapılan bir çalışmada hava üflemleri akışkan yataklı (CFB) bir gazlaştırma ünitesinde sentez gazından gelen katran içeriğinin yaklaşık  $10 \text{ g/m}^3$  olduğu belirtilmektedir. Diğer gazlaştırıcı tipleri için katran içeriğinin, yaklaşık  $0.5$  ila  $100 \text{ g/m}^3$  arasında değiştiği söylenmektedir [Han and Kim, 2008]. Başka bir çalışmada ise aşağı akışlı ve yukarı akışlı biyokütle gazlaştırıcılardan gelen gazlardaki tipik katran seviyeleri sırasıyla  $1 \text{ g/Nm}^3$  ve  $50 \text{ g/Nm}^3$  arasında olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca Tablo 3.5'te üretilen katran miktarının, biyokütle beslemesinin %1 ila %20 arasında değiştiği gösterilmektedir [Basu, 2010].

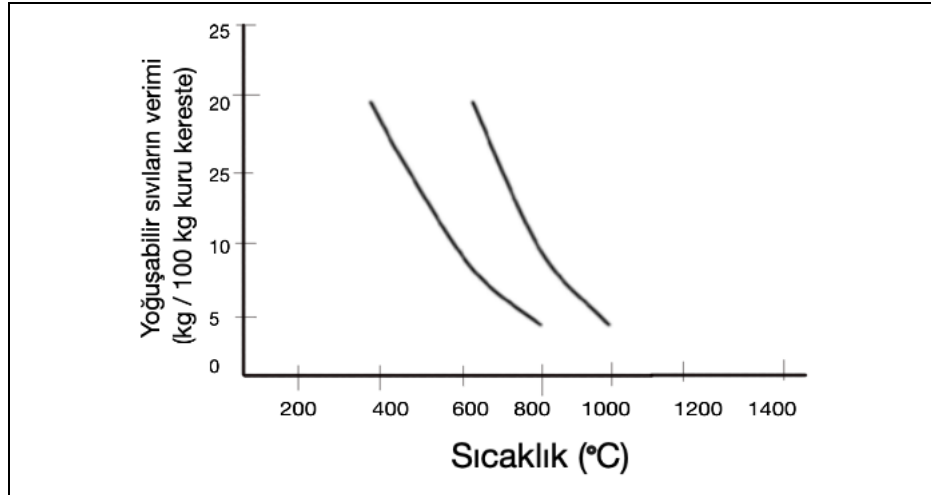
Tablo 3.5: Gazlaştırıcı türüne göre katran seviyeleri.

Gazlaştırıcı Türü	Üretici Gaz	
	İçerisindeki Ortalama Katran Konsantrasyonu ( $\text{g/Nm}^3$ )	Biyokütle Beslemesinin %'si Olarak Katran
Yukarı akışlı	< 1.0	<2.0
Akışkan yatak	10	1-5
Aşağı akışlı	50	10-20
Sürüklemeli akış	İhmal edilebilir	

Tablo 3.5'te yer alan bilgilere göre sentez gazında bulunan katran miktarı  $1-50 \text{ g/Nm}^3$  iken, Tablo 3.1'de yer alan gaz kalite kriterlerine göre sentez gazının kullanılabilmesi için katran miktarının  $0,05-5 \text{ g/Nm}^3$  arasında olması gerektiği ifade edilmişti. Bu oranlara bakıldığı zaman, katran gideriminin biyokütle gazlaştırması için önemli ve kritik bir problem olduğu görülmektedir.

Sentez gazı arıtım teknolojileri, arıtımın gerçekleştiği şartlardaki gazın sıcaklığına göre üçe ayrılmıştır. Bunlardan ilki sıcak gaz arıtımı ( $>300^\circ\text{C}$ ), ikincisi

soğuk gaz arıtımı (<100°C) ve üçüncüsü orta sıcaklıklı (ılık) gaz arıtımıdır (100-300°C) [Woolcock and Brown., 2013]. Odundan elde edilen gazlar üzerinde yapılan testler hem gaz fazında hem de filtre yüzeyinde katranların ısıl parçalanmasından kaynaklanan kurumların filtre tıkanmasına sebep olduğunu göstermiştir. Çözüm olarak gazın <500°C'ye soğutulması ve filtre yüzeyi boyunca gaz hızlarının azaltılması gerektiği ifade edilmiştir. Fakat sıcaklıkların 400°C'nin altına düşmesi katran birikme problemini de beraberinde getirmektedir. Sentez gazı sıcaklığının düşürülüp enerjisinin kaybedilmemesi, katranı yoğuşma sıcaklığının altına düşürmemesi, bu sayede katran yoğuşmasından kaynaklanan problemleri düşük seviyelere indirmesi, katalitik parçalanma uygulanacaksa gazın tekrardan ısıtılmasına gerek duyulmaması gibi özelliklere sahip olması bakımından sıcak sentez gazı arıtımı bu teknolojiler içerisinde öne çıkmaktadır. Ayrıca sıcak gaz arıtımı termal ısı kayıplarını azalttığı ve diğer sistemlere kıyasla daha basit ve düşük maliyetli oldukları için de daha yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [Bridgwater, 1994]. Genel olarak, sıcak gaz temizlemenin faydaları arasında daha az yan ürünle birlikte, daha az atık akışı, daha fazla verimlilik ve daha iyi sentez gazı dönüşümleri sayılabilir [Woolcock and Brown, 2013]. Sıcaklığa bağlı olarak değişen katran seviyeleri de Şekil 3.8'de verilmiştir [Basu, 2010].



Şekil 3.8: Maksimum gazlaştırma sıcaklığının katran verimi üzerine etkisi.

Sentez gazından katranı uzaklaştırmanın dört temel yaklaşımı vardır: termal parçalama, katalitik parçalama, termal olmayan plazmalar ve fiziksel parçalama. Sentez gaz arıtımında süzme ve sulu veya organik sıvı yıkama gibi genel fiziksel

ayırma teknolojileri mevcuttur. Bu ünite operasyonları etkili olsa da önemli ısıtma ve soğutma adımları gerektirdiğinden genel işlem verimini düşürmektedir. Ayrıca, yıkama işlemi, büyük miktarda atık su üretimine sebep olduğundan atık suyun arıtılmasına yönelik bir başka sorunu da beraberinde getirmektedir. Diğer bir yöntem olan plazma parçalama sistemlerinin enerji ihtiyacının yüksek olması endüstriyel uygulamaya geçmekteki en büyük engeli teşkil etmektedir. Isıl plazma reaktörlerinin yüksek elektrik enerjisi tüketimlerinden dolayı ısı katran giderme sistemleri ile yarışamayacakları belirtilmiştir. Bu sebeplerden dolayı gazlaştırma reaksiyonlarında oluşturulan kompleks katranlar genel olarak termal ve katalitik yöntemler ile daha hafif bileşiklere indirgenmektedir. Termal parçalama, gaz içerisindeki katranların çoğunu giderebilmekte, ancak ısıyı kısmen yükselterek sentez gaz akımını yakarken bazı kayıplara ve verimsizliklere sebep olmaktadır. Yoğunlaşabilir organik bileşiklerin ve metanın giderimi için katalizör kullanımının ise, biyokütle dönüşüm işleminin genel verimini %10 arttırdığı ifade edilmiştir. Bu nedenle çoğu araştırma, biraz daha düşük sıcaklıklarda kullanım için katalitik yöntemlerin daha avantajlı olduğunu söylemektedir. Mevcut veya gelecekteki ticari olarak temin edilebilen katalizörlerin kullanımı, atık su oluşturmadığı, gazlaştırıcı ile aynı sıcaklıkta çalıştırılabildiği ve daha fazla sentez gazı üretimi için katran giderimi ile karbon verimini arttırmasından dolayı yıkamadan veya termal parçalamadan daha etkili bir yöntemdir [Woolcock and Brown, 2013], [Zwart, 2009], [Sutton et al., 2001], [Yung et al., 2009]. Tablo 3.6'da farklı katran giderim yöntemleri ve giderim verimleri verilmiştir [Basu, 2013].

Tablo 3.6: Farklı katran giderim yöntemleri ve giderim verimleri.

Yöntem	Katran Giderim Verimi (%)
Kum Yatak Filtresi	50-97
Venturi Yıkayıcı	50-90
Döner Parçacık Ayırıcı	30-70
Yıkama Kulesi	10-25
Islak Elektrostatik Ayırıcı	50-70
Bez Filtre	0-50
Katalitik Katran Parçalayıcı	>95

Gazlaştırma sentez gazının arıtımı için pek çok katalizör mevcuttur. Uygun katalizörün seçimi için aşağıdaki katalizör kriterlerine dikkat edilmelidir:

- Katalizörler katran gideriminde etkili olmalı,
- Eğer istenen ürün sentez gazı ise, katalizörler metan iyileştirmesi yapabilmeli,
- Katalizörler, amaçlanan işlem için uygun bir sentez gazı oranı sağlamalı,
- Katalizörler, karbon kirlenmesinin bir sonucu olarak deaktivasyona ve sinterlenmeye karşı dayanıklı olmalı,
- Katalizörler kolayca yeniden üretilmeli,
- Katalizörler kararlı olmalı,
- Katalizörler ucuz olmalıdır [Han and Kim, 2008].

Çalışmalarda katalizörler çeşitli özelliklerine göre sınıflandırılmışlardır. Sutton daha yaygın olan dolamitler, alkali bazlı ve Ni bazlı katalizör bileşimlerine yoğunlaşırken Dayton hem metalik olmayan oksitler hem de desteklenmiş metalik oksitler şeklinde katalizörleri sınıflandırmıştır. Yung, Dayton'un sınıflandırmasını genişleterek yüzey alanı, katalizörün dayandığı kimyasal element, katalitik aktiviteyi veya stabiliteyi arttırmak için destekleyicilerin dahil edilmesi ve katalizörü deaktive eden bileşiklerin varlığı gibi temel tasarım parametrelerini dahil etmiştir. Xu, dolamit, demir, nikel ve bir destek olarak karbon bazlı katalizörlerdeki gelişmelere yer vermiştir [Sutton et al., 2001], [Dayton, 2002], [Yung et al., 2009], [Xu et al., 2010]. Hem basit hem de kapsamlı olduğu için Abu El-Rub'un sınıflandırılması tercih edilmiştir. Bu yaklaşıma göre katalizörler sentetik katalizörler ve mineraller (doğal) olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadır. Şekil 3.9'da katalizör çeşitleri verilmiştir [Abu El-Rub, 2004].



Şekil 3.9: Katran gideriminde kullanılan katalizörlerin sınıflandırılması.

### 3.2.1. Mineral Katalizörler

Mineraller doğal olarak oluşan, kesin, ancak genel olarak sabit olmayan, kimyasal bileşimi ve düzenli bir atomik düzene sahip homojen katılardır. Bu sınıfa ait katalizörler doğada doğal olarak bulunmakta ve doğrudan kullanılabilir. Doğrudan kullanılmayan mineraller kimyasal olarak değiştirilememekte fakat fiziksel olarak değiştirilerek kullanılabilirler [Woolcock and Brown, 2013]. Genel olarak, mineral katalizörler bol olduğu için ve herhangi kimyasal işlem gerektirmediği için sentetik katalizörlere kıyasla nispeten daha ucuzdur [Abu El-Rub, 2004].

#### 3.2.1.1. Kalsine Kayalar

Bu katalizörler toprak alkali metal oksitleri (CaO ve / veya MgO) içerir. Toprak alkali metaller, periyodik tablonun 2A grubuna ait olan iki değerli elektropozitif metallerin berilyum, magnezyum, kalsiyum, stronsiyum, baryum ve radyumun herhangi birini içeren metallerdir. Kalsine edilmiş kayaç kalsitler, manyezitler ve kalsine edilmiş dolomitler bu grupta yer alır. Bu malzemelerin kalsine edilmemiş formları sırasıyla kireçtaşı ( $\text{CaCO}_3$ ), magnezyum karbonat ( $\text{MgCO}_3$ ) ve dolomit ( $\text{CaCO}_3, \text{MgCO}_3$ ) şeklindedir [Abu El-Rub, 2004]. MgO-CaO (kalsine dolomitler), MgO (magnezitler) ve CaO (kalsitler) kalsine edilmiş formlarıdır. Kalsine kalsit ve manyezit katran giderimi için aktiftir ancak aktivite ömürleri dolamitle kıyaslandığı takdirde daha düşüktür. Sadece yüksek sıcaklıklarda ( $>840^\circ\text{C}$ ) kalsine kalsitin yüksek bir ömre sahip olabildiği ifade edilmiştir [Delgado et al., 1996].

Dolomit, genel kimyasal formülü  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  olan bir kalsiyum magnezyum cevheridir. Genellikle magnezyum üretiminde hammadde olarak kullanılan dolamitin, katranın gideriminde etkili olduğunun keşfedilmesiyle katalizör olarak kullanılmaya başlanmıştır [Han ve Kim, 2008]. Dolamitin kimyasal bileşimi kaynaktan kaynağa değişebilmekte, ancak genellikle ağırlıkça %30 CaO, %21 MgO ve %45  $\text{CO}_2$  ve  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gibi iz minerallerini içermektedir. CaO aktivitesi, MgO aktivitesinden çok daha yüksektir [Sutton et al., 2001].

Dolomit ve olivin gibi doğal mineraller doğrudan katalizör olarak veya kalsinasyon gibi bir ön işlemden sonra kullanılabilirler. Kalsinasyon işleminden sonra dolomit CO<sub>2</sub>'yi kaybeder ve CaO-MgO'nun oluşumu meydana gelir [Rios et al., 2018].

Kalsine edilmiş kayaların katalitik olarak pasifleşmesine neden olan faktörler kok oluşumu ve CO<sub>2</sub> kısmi basıncıdır. Kok, aktif bölgeleri kaplayarak ve gözenekleri bloke ederek kalsine edilmiş kayaların etkisizleşmesine neden olmaktadır. Bir diğer etken olan CO<sub>2</sub> kısmi basıncı, aynı koşullar altında malzemenin karbonatlanmış formunun denge ayrışma basıncından daha yüksek olduğunda etkisizleşmeye neden olmaktadır [Abu El-Rub et al., 2005]. Diğer bir değişle yüksek katalitik aktiviteye sahip olmak için, reaktördeki CO<sub>2</sub> kısmi basıncının, dolamitin denge ayrışma basıncından daha büyük olmaması gerekmektedir [Torres et al., 2007].

Dolomitlerin kimyasal bileşimlerinin karşılaştırıldığında farklılıkların Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği ile ilgili olduğu söylenmektedir. Malaga ve Sevilla dolomitleri ve beyaz renklidir ve önemli miktarda Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içermezler. Norte dolomit, ağırlıkça yaklaşık %0,12 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriğine ve açık kahverengi bir renge sahiptir. Chilches dolomit ise yüksek oranda demir içermektedir (ağ. %0,77) ve buna karşılık koyu kahverengi-gri bir renge sahiptir. Dolomitlerin aktivite sırasına göre, Chilches dolamite>Norte dolamite>Malaga dolomit şeklindedir [Orio et al., 1997]. Ayrıca Kalkkima dolamitin (ağırlıkça %0,8 Fe) ve Ankerite dolamitin (ağ. %4,6 Fe) oldukça aktif dolomitler olduğu bulunmuştur [Abu El-Rub et al., 2004].

%95'e kadar yüksek katran dönüşümü sağlayabilen dolomitler, katranların giderilmesinde en popüler ucuz katalizörler olarak kabul edilmektedir. Bu malzemelerle ilgili temel problem kırılganlıklarıdır. Dolomitler kalsinasyon işlemi sonrası kırılgan hale gelmektedir. Çok yumuşaktırlar ve yüksek türbülanslı akışkan yataklarda hızla aşınmaktadırlar. Bundan dolayı genellikle pahalı ve hassas metal katalizörleri korumak için koruma yatak olarak kullanılırlar. Bununla birlikte, etkinlik önemli ölçüde azaldığı takdirde dolomit bazlı katalizörler büyük bir masraf oluşturmadan değiştirilebilmektedir. Dolomit katalizöründen kaynaklı başka bir sorun karbon birikimi nedeniyle katalizörün deaktivite olmasıdır. Ancak biriken karbon gazlaştırma kullanılan nispeten yüksek miktarlarda buhar ile giderilebilmektedir. Eğer kok giderme oranı kok oluşumundan yüksekse, dolamitin ömrü de "yüksek" olmakta ve faaliyetlerini sürdürmeye devam edebilmektedir [Abu El-Rub et al., 2004], [Rios et al., 2018], [Delgado et al., 1996].

### 3.2.1.2. Olivin

Doğal olarak oluşan magnezyum, demir ve silika içeren bir mineral olan olivin,  $(Mg, Fe)_2SiO_4$  formülü ile temsil edilir. Katranın giderilmesi için olivinin katalitik aktivitesinin MgO ve  $Fe_2O_3$  içeriği ile ilgili olabileceği ifade edilmektedir [Devi, 2005], [Abu El-Rub et al., 2004].

Yapılan çalışmalarda kalsine edilmemiş olivinin, 900°C'de sıcak gazlaştırma gazında mevcut toplam katranın sadece %46'sını dönüştürebildiği ve bu oranın da önemli bir katran giderim verimi olmadığı söylenmektedir. Fakat ön işlem geçirilen olivinin, katalizörün etkinliğini önemli ölçüde arttırdığı belirtilmiştir. Yapılan ön işlem, 900°C'de hava ile farklı işlem süreleri için gerçekleştirilmiş, 1 saat işlenmiş bir olivin ile işlenmemiş olivin karşılaştırıldığında katran gideriminde yaklaşık %30'luk bir artış gözlenmiştir. Olivin için ön işlem süresinin yaklaşık 10 saat artırılması ile işlenmiş olivin için %80'den fazla giderim verimlerine ulaşılmıştır [Devi, 2005].

Kalsine edilmiş dolamitler ile olivinin katalizör olarak hava kullanan bir gazlaştırma reaktöründeki aktivitelerinin karşılaştırıldığı bir çalışmada ham olivinin katran gideriminin kalsine edilmiş dolamitten %40 daha az etkili olduğu, ancak çıkış gazındaki partikül maddeleri %80 oranında azalttığı belirtilmiştir [Torres et al., 2007]. Başka bir çalışmada ise olivin ile kalsine edilmiş dolamit kıyaslandığında benzer katran dönüşüm aktivitesi verdiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte olivin kalsine dolamite göre çok daha sağlam bir malzemedir. Ayrıca akışkan yataklı reaktörlerde yıpranmaya karşı direnci kuma benzerdir ve dolamitten çok daha fazladır. Bundan dolayı biyokütle gazlaştırmadan gelen çıkış katran seviyesini düşürmek için olivinin cazip ve birincil katalizör olduğu ifade edilmiştir [Dayton, 2002], [Rapagna et al., 2000].

### 3.2.1.3. Kil Mineralleri

En yaygın kil mineralleri kaolinit, montmorillonit ve illit gruplarına aittir. Bu minerallerin katalizör aktiviteleri etkili gözenek çapı, iç yüzey alanı ve güçlü asidik bölgelerin sayısı ile ilişkilendirilmiştir. Katalitik aktivite, gözenek çapı 0,7 nm'den büyükken, daha büyük iç yüzey alanına sahip olduğunda ve daha fazla sayıda güçlü asidik bölge ile artmaktadır [Abu El-Rub et al., 2004].

Yapılan çalışmalarda kaolinit, montmorillonit ve kizegur gibi kil minerallerinin, küçük gözenek ebatlarına sahip zeolitlerinkine benzer katalitik aktiviteler sergilediklerini bulunmuştur [Wen and Caln, 1984]. Başka bir çalışmada bir kil minerali olan alüminyum silikatın (ağ. %13  $Al_2O_3$ , ağ. %86,5  $SiO_2$ ,  $100\ m^2/g$  yüzey alanı)  $900^\circ C$ 'de sabit bir yatakta 0,3-s kalma süresinde katran giderimi için test edilmiştir. Aktivite sırası, ticari nikel katalizörü ( $Al_2O_3-Ni$ )>dolomit>aktif alümina>alüminyum silikat (kil minerali)>silisyum karbür şeklinde bulunmuştur [Simel and Bredenberg, 1990].

Kil minerallerinin avantajları nispeten ucuz olmaları ve daha az bertaraf sorununa sahip olmalarıdır. Kullanım sonrası basit bir işlem uygulandıktan sonra bertaraf edilebilirler. Bu katalizörlerin ana dezavantajları ise, dolomit ve nikel bazlı katalizörlere kıyasla daha düşük aktiviteye sahip olmaları, ayrıca doğal killerin çoğunun katran giderimi için gereken yüksek sıcaklıklara ( $800-850^\circ C$ ) dayanıklı olmaması ve gözenek yapısını yitirmeleri sayılabilir [Abu El-Rub et al., 2004].

#### **3.2.1.4. Demir Metal Oksitler**

Yüksek oranda demir içeren mineraller, kimyasal bileşimlerine göre oksitler, karbonatlar, sülfidler ve silikatlar halinde gruplandırılabilir. Yaygın olarak demir kaynağı olarak kullanılan ana demir mineralleri hematit ( $Fe_2O_3$ ), manyetit ( $Fe_3O_4$ ), götit ( $HFeO_2$ ), siderit ( $FeCO_3$ ), ilmenit ( $FeTiO_3$ ) ve pirittir ( $FeS_2$ ) [Abu El-Rub et al., 2004].

Yapılan bir araştırmada  $FeO$  (demir dolomit),  $Fe_2O_3$  ve  $Fe_3O_4$ 'ün potansiyeli araştırılmış ve demir dolamitin  $Fe_2O_3$  ve  $Fe_3O_4$ 'ten daha etkili olduğu bulunmuştur. Ayrıca  $FeO$ ,  $Fe_2O_4$ ,  $Fe_3O_4$  ve sinterlenmiş cevher mineralleri katran ayrışmasında katalitik aktivitesinin düşük olduğu söylenmektedir [Abdoulmoumine et al., 2015].

Katran ayrıştırma çalışmalarında kullanılan yüksek demir içerikli, doğal olarak oluşan bir demir cevheri de limonittir. Limonit, daha ucuz ve bol olması sebebiyle ticari Ni katalizörlere alternatif bir katalizördür. Ayrıca kullanılmış limonit katalizör atığı, demir ve çelik üretiminde doğrudan kullanılabilir. Limonit cevheri esas olarak %41,4 demir içeriği olan götit ( $HFeO_2$ ) oluşmuştur. İndirgeme sıcaklıklarının katalizör üzerindeki etkilerinin incelendiği bir çalışmada,  $400^\circ C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda  $HFeO_2$ 'nin  $Fe_3O_4$ 'e indirgendiği ve  $600^\circ C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda

metalik demirin baskın olduğu bulunmuştur. Katran ayrışmasında metalik demir içeren mineraller elde etmek için 650°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda çalışıldığı belirtilmiştir [Xu et al., 2010]. Ayrıca demir bazlı katalizör olan limonitin 500°C'de neredeyse tam dönüşümle amonyak ayrışmasında çok etkili olduğu ifade edilmiştir. [Abdoulmoumine et al., 2015].

### **3.2.2. Sentetik Katalizörler**

Sentetik katalizörler kimyasal olarak üretilir ve mineral katalizörlerden nispeten daha pahalıdır [Abu El-Rub et al., 2004]. Sentetik katalizörlerin aktivitesinin doğal kaynaklı katalizörlere göre daha fazla olduğu bulunmuştur. Literatürdeki çalışmalarda sentetik katalizörler için Rh>Pd>Pt>Ni=Ru şeklinde bir aktivite sıralaması yapılmıştır [Kim and Han, 2008]. Fakat çalışılmış sentetik katalizörler içinde ekonomik ve fiziki şartlar göz önüne alındığında en optimum olanının Nikel bazlı katalizörler olduğu görülmektedir [Yung et al., 2009].

#### **3.2.2.1. Biyoçar**

Çar metalik olmayan bir katalizördür. Karbonca zengin hammaddelerin termokimyasal işlemlerinin sonucu olarak ortaya çıkan çar, diğer sentetik katalizörlere kıyasla nispeten daha ucuzdur. Fakat biyokütle çeşidi ve mineral içeriği büyük ölçüde değiştiğinden ve işleme koşulları değişkenlik gösterdiğinden, ortaya çıkan çar da fiziksel ve kimyasal özellik bakımından önemli farklılıklar gösterebilmektedir [Woolcock and Brown, 2013].

Katran parçalama için bir katalizör olarak kullanılan çar ile 900°C'de %100 naftalin dönüşümlerinin olduğu kanıtlanmıştır. Tipik hava üfleli gazlaştırma ile 750°C'de ise, %95'in üzerinde katran gideriminin sadece çok az miktarda çar tüketilerek elde edildiği ifade edilmiştir. Başka bir çalışmada çarın katranları azalttığı (yaklaşık %75 ile) fakat ağır katranların gideriminde çok etkili olmadığını söylenmektedir. [Zwart, 2009].

Başka bir araştırmada çarın ikincil reaktörde katalizör olarak kullanılmasıyla katran miktarında azalma elde edildiği söylenmekte fakat çarın bir katalizör olarak

kullanılabilmesi için tasarım değişikliğinin gerekli olduğu vurgulanmaktadır [Basu, 2010].

Katranın giderilmesi için arın katalitik aktivitesinin, gözenek büyüklüğü, yüzey alanı ve kömürün kül veya mineral içeriği ile ilgili olabileceği ifade edilmektedir. İlk iki faktör, ısıtma hızı ve piroliz sıcaklığı gibi ar retim yöntemine, son faktör temel olarak arın türüne bağlıdır. Ayrıca bir katalizör olarak arın cazip olmasının sebepleri arasında gazlaştırıcı içindeki doğal üretimden temin edilmesi ve düşük fiyatlı olması söylenebilir. Fakat gazlaştırma reaksiyonları neticesinde tkeneceğinden sürekli harici bir tedarik gerekebilir [Abu El-Rub et al., 2004].

### 3.2.2.2. FCC Katalizörleri

Moleküler elekler olarak adlandırılan Zeolit malzemeleri, üç boyutlu bir tetrahedral  $[SiO_4]^{4-}$  ve  $[AlO_4]^{5-}$  ağına dayanan mikro gözenekli, kristalli alüminosilikat toprak metal mineralleridir. Rafineri ve petrokimya alanında zeolitlerin keşfedilmesi ve kullanımı bu malzemelerin katran gideriminde de kilit bir role sahip olabileceği düşüncesini doğurmaktadır. Petrol endüstrisindeki sıvı katalitik kırılma (FCC) katalizörleri olarak bilinen bu asidik katalizörlerin, ağır akaryakıt bileşenlerini daha hafif orta distilat ürünlerine dönüştürmek için yaygın olarak kullanımı, zeolitlerin özelliklerine dair geniş bir bilgi vermektedir. Hem zengin bir literatüre sahip olması hem de kısmi kükürt toleransı, düşük fiyat ve düzenli alümina bazlı katalizörlere kıyasla daha fazla stabiliteye sahip olması nedeniyle zeolitler katran gideriminde mit verici katalizörler olarak görülmektedir [Woolcock and Brown, 2013], [Rios et al., 2018].

Asitliği, termal kararlılığı ve genel katalitik aktiviteyi belirleyen zeolit yapı özellikleridir. Zeolitlerin asidik zellikleri (Brönsted bölgeleri) hazırlama yöntemine, formuna, dehidrasyon sıcaklığına ve Si/Al oranına, temel yapı özellikleri ise Si / Al oranı, parçacık büyüklüğü ve (değiştirilen) katyonun niteliği ile ilgilidir. Zeolitlerin katran aktivitelerinin geniş yüzey alanı, geniş gözenek çapı ve yüksek yoğunluklu asit bölgeleri ile ilişkili olduğu söylenmiştir [Abu El-Rub et al., 2004].

Zeolitler hem doğal olarak oluşmakta hem de sentetik (zeotip genel adı ile anılır) olarak üretilmektedir. Uluslararası Zeolit Birliği zeolitlerin yapı özelliklerine göre 234 zeolit kodu belirlemiştir. İlk sentetik malzemeleri adlandırmak için A, B, X, Y ve L

gibi modern Latin alfabeleri kullanılmış, daha sonraları Yunan albesinde bulunan alfa, beta ve omega ile zeolitler kodlanmaya başlanmıştır. Mineral zeolitlerin yapısal topolojisine sahip olan sentetik zeolitler, kabazit, eriyonit, mordenit ve ofretit mineral adı ile listelenmiştir. Zeolitik malzemelerin çeşitliliği hem yapısal hem de kimyasal açıdan son derece geniştir [Rios et al., 2018].

Yapılan bir çalışmada sabit yataklı yüksek sıcaklıktaki bir reaktörde beş katalizör değerlendirilmiş ve katran bileşeninin bir modeli olarak 1-Metilnaftalen seçilmiştir. Sonuç olarak Y-zeolit ve NiMo katalizörlerinin en etkili katalizörler olduğu ve bu iki katalizörün 550°C'de %100'e yakın katran giderim verimine ulaştıkları tespit edilmiştir. Ayrıca termal gravimetrik analiz teknolojisi ile iki katalizörün yüzeyinde çok az miktarda kok birikiminin olduğu analiz edilmiştir [Dou et al., 2003].

Farklı gözenek boyutları ve asitliği olan yedi ticari zeolitin, naftalin dönüşümlerinin test edildiği çalışmada naftalin dönüşümünün artan asitlikle arttığı fakat asitlik artışının kok miktarında artışa neden oldu ifade edilmiştir [Abdoulmoumine et al., 2015].

Katran giderimi için ZY (5.2, 30, 80), Z $\beta$ , ZSM5 zeolitlerinin katalitik aktivitesi desteklenmiş nikel olmadan incelenmiş ZY'nin, daha büyük gözenek boyutlarından ötürü, Z $\beta$  ve ZSM5 ile karşılaştırıldığında naftalin dönüşümü için en iyi katalitik aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur. Öte yandan, desteklenen nikel zeolitlerin, nikelsiz zeolitlere kıyasla çok daha yüksek bir naftalin giderme aktivitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Ni/ZY-80 zeolitin %99,5'ten fazla dönüşümlerle test edilen katalizörler arasında nikel aktivitesi ve asit özelliğinden dolayı en iyi etkinliğe sahip katalizör olduğu bulunmuştur [Rios et al., 2018].

Bu katalizörlerin avantajları nispeten düşük fiyatlı olmaları ve FCC birimlerinde kullanımlarından dolayı literatürce zengin bilgi birikimine sahip olmalarıdır. Ayrıca asitlikleri, daha iyi termal/hidrotermal stabilitesi, azot ve kükürt bileşiklerine karşı daha yüksek dirence sahip olmaları, kolay yenilenebilmeleri diğer avantajları arasında sayılabilir. Zeolitlerin en büyük dezavantajı ise, kok oluşumu nedeniyle hızlı devre dışı kalmalarıdır [Abu El-Rub et al., 2004], [Anis and Zania, 2011].

### 3.2.2.3. Alkali Metal Karbonat Katalizörler

Alkali metaller periyodik tablonun 1A grubunda yer alan, lityum, sodyum, potasyum, rubidyum, sezyum, fransiyum gibi tek değerli, reaktif ve elektropozitif metallerdir. Potasyum ve az miktarda sodyum alkali metalleri biyokütle bünyesinde doğal olarak bulunurlar [Abu El-Rub et al., 2004]. Alkali metallerin biyokütle külündeki varlıkları ve termokimyasal dönüşümdeki katalitik etkileri incelenmiş ve katran giderimi için birincil (yerinde) ve ikincil (gazlaştırıcı dışında) katalizör olarak kullanılabilmesi tespit edilmiştir [Abu El-Rub et al., 2004], [Abdoulmoumine et al., 2015].

Yapılan bir çalışmada pirinç samanı gazlaşmasında nikel katalizör üzerinde sodyum karbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ilavesi test edilmiş ve gaz oluşumundaki etkisi incelenmiştir. Gaz oluşumunun ilave alkali katalizörlerin doğasına bağlı olarak değiştiği ve alkali katalizörlerin  $\text{Na}>\text{K}>\text{Cs}>\text{Li}$  sırası ile gaz oluşumunda etkili oldukları tespit edilmiştir [Lee et al., 2000]. Gazlaştırma sırasında oluşan ana gazlar hidrojen, metan ve karbon monoksit gazlarıdır. Sodyum ve potasyum alkali katalizörlerinin kullanımı ile yüksek miktarda karbon monoksit fraksiyonu gözlenmiştir. Lityum katalizörü ise katalizlenmemiş reaksiyona kıyasla hidrojen fraksiyonunda iki kat artış göstermiştir [Sutton et al., 2001].

Katran gideriminde ve gaz kalitesinin iyileştirilmesinde etkili olan alkali metal katalizörler arasında potasyum karbonat ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) katalizörünün oldukça etkili olduğu ve hemiselüloz, selüloz ve lignin bileşenlerinin ayrışmasında güçlü bir katalizör olduğu yapılan çalışmalar ile kanıtlanmıştır [Anis and Zainal, 2011].

Bir başka çalışmada birincil katalizörler olarak biyokütle gazlaştırmada  $\text{K}_2\text{CO}_3$  bileşeni  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bileşenine kıyasla daha etkili olduğu ifade edilmiş ve katalizörlerin etkinlik sırası ise  $\text{K}_2\text{CO}_3>\text{Na}_2\text{CO}_3>(\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \times 2\text{H}_2\text{O})>\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$  olarak verilmiştir. Katalizör olarak potasyum karbonatın kullanımı ürün gazındaki metanın azaltılmasında ve katran gideriminde etkili olmaktadır. Fakat bir dezavantaj olarak potasyumun varlığı akışkan yataklı gazlaştırıcılarda topaklanmaya sebebiyet vermektedir [Basu, 2010].

Alkali metal katalizörler genellikle karıştırılarak veya ıslak emdirme yoluyla doğrudan biyokütleyle eklenmektedir. Biyokütlenin bu şekilde eklenmesi katalizörün geri kazanılmasını zorlaştırmakta ve gazlaştırma işlemi için maliyetle

sonuçlanmaktadır. Ayrıca alkali katalizörlerin kullanımının gazlaştırmada üretilen kül içeriğinde artışa neden olacağı ve bertaraf edilmesinin sorun teşkil edileceği ifade edilmektedir [Sutton et al., 2001]. Bu katalizörlerin en büyük dezavantajı ise partikül yığılmasına bağlı potansiyel aktivite kayıplarıdır [Rios et al., 2018].

### 3.2.2.4. Aktifleştirilmiş Alümina Katalizörler

Aktive edilmiş alümina kısmen hidroksile edilmiş  $Al_2O_3$  bileşeninin bir dizi denge dışı formundan oluşmaktadır. Kimyasal bileşimi  $Al_2O_{(3-x)}(OH)_{2x}$  ile temsil edilebilir ve “x” değeri yaklaşık olarak 0-0,8 arasında değişmektedir. Alüminyum oksit içeren ana mineraller alüminyum hidroksit, boksit, böhmit, korindon, doğal alüminyum hidrat, gipsit ve safirdir [Abu El Rub et al., 2004].

Aktive edilmiş alümina yüksek mekanik ve termal kararlılığı ayrıca dolamite benzer nispeten yüksek bir aktiviteye sahip olmasından dolayı katalizör formülasyonlarında yaygın olarak kullanılabilir. Alüminin katalitik aktivitesi hem asit hem de baz alanları üretmek için spesifik şekillerde birleşen karmaşık alüminyum, oksijen ve hidroksil iyonlarının karışımı ile ilgilidir. Saf alümina katalizör koklaşmadan dolayı hızlı devre dışı kalmaktadır. Bu sebeple sıklıkla farklı katalizörler ile birleştirilerek kullanılmaktadır [Abu El Rub et al., 2004], [Woolcock and Brown, 2013].

Alümina katalizöre ilave edilen ve gazlaştırma verimini arttıran bazı metal oksitler  $V_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CoO$ ,  $NiO$ ,  $CuO$  ve  $MoO_3$  gibi metallerdir. Bu metallere arasında en etkili karışımın  $NiO/Al_2O_3$  olduğu belirtilmekte ve 2:1,  $H_2:CO$  gibi ideal bir oranı sağlamada yardımcı olduğu belirtilmektedir. Bir başka çalışmada sentez gazı karışımındaki  $NH_3$  ve katran ayrışması için  $Ni/Al_2O_3$  katalizörü test edilmiş ve katalizör varlığının hem amonyak hem de katran gideriminde etkili olduğu bulunmuştur [Devi et al., 2003], [Woolcock and Brown, 2013].

Katran ayrışma veriminin incelendiği bir çalışmada katran gideriminde sırasıyla  $Ni/Al_2O_3$ >dolamit>aktifleştirilmiş karbon>silika alümina> silisyum karbür katalizörlerinin etkin olduğu bulunmuştur [Simell and Bredenberg, 1990]. Yine başka bir çalışmada benzer olarak  $Ni/Al_2O_3$  katalizörünün hem katran gideriminde hem de amonyak gideriminde etkili olduğu gözlemlenmiştir [Devi et al., 2003].

### 3.2.2.5. Nikel Bazlı Katalizörler

Petrokimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılan nikel bazlı katalizörler, kömür ve biyokütle gazlaştırma katran giderimi için yüksek aktivitelere sahiptir [Xu et al., 2010]. Nikel bazlı katalizörler katran gideriminin yanı sıra gazlaştırma gazı içerisindeki metan gazının dönüşümünde ve ürün gazının H<sub>2</sub> ve CO oranını arttırmada etkilidir. Ürün gazı içindeki hidrokarbon ve metan miktarı yaklaşık 740°C'nin üzerindeki katalizör çalışma sıcaklıklarında elimine edilmekte veya büyük ölçüde azaltılmaktadır. Ayrıca bazı çalışmalarda nikelin ters amonyak reaksiyonunu katalize ederek sentez gazındaki NH<sub>3</sub> miktarını azalttığı belirtilmiştir [Dayton, 2002].

Katran gideriminde etkili olan Nikel bazlı katalizörlerin birincil katalizör olarak kullanımının, desteklenen nikel katalizörlere kıyasla daha az etkili olduğu belirtilmiştir. İkincil katalizör olarak kullanılan Nikel katalizörler hem katran hem de amonyak gideriminde neredeyse tamamen ayrışma sağlayabilmiştir [Xu et al., 2010]. Nikel bazlı katalizörlerin deaktivasyon sorununu ortan kaldırmak ve ayrıca katran ve amonyak giderim verimini arttırmak amacıyla birçok Nikel bazlı katalizör geliştirilmiştir [Han and Kim, 2008].

Nikel bazlı katalizörlerin deaktive oldukları durumlar aşağıda verilmiştir.

- Yüzey alanının yıpranması nedeniyle katalitik materyal kaybının gerçekleşmesi, bu şekilde etkinliğini kaybeden katalizör geri kazandırılmamakta fakat işlem koşulları değiştirilerek önlenmektedir. Akışkan yatak koşulları, katalizör yıpranmasını ve mekanik deaktivasyonu arttırdığından bu katalizörler için sabit yatak koşulları tercih edilmektedir.
- Sinterleme; yüksek sıcaklıklar nedeniyle yüzey alan kayıpların olmasıdır.
- Kirlenme; katalizör yüzey alanının kokla fiziksel olarak tıkanması sonucu meydana gelir. Bu şekilde devre dışı kalan katalizör genellikle geri dönüştürülebilmekte ve besleme gazının şartlandırılmasıyla tıkanma azaltılabilmekte veya önlenmektedir. Araştırmalarda katalizörün kokla etkisiz hale gelmesini önlemek için yakıt gazındaki katran içeriğinin 2 g/Nm<sup>3</sup>'ün altında olması gerektiği vurgulanmıştır.
- Zehirlenme; katalizörün özellikle H<sub>2</sub>S gibi kimyasalları adsorbe etmesi sonucu yaşanmaktadır. Tipik bir biyokütle gazlaştırma gazının, kullanılan katı yakıtı bağlı

olarak 20-200 ppm H<sub>2</sub>S içerdiği ifade edilmiştir. Ayrıca kükürtün katalizör üzerinde geçici bir etkisi olduğu ve 900°C'de H<sub>2</sub>S'in gazdan uzaklaştırılmasıyla Nikel katalizörünün aktivitesinin de hızla iyileştiği ifade edilmiştir [Abu El-Rub et al., 2004].

Nikel bazlı katalizörlerin genel bileşimi (i) Ni elemanı, (ii) desteği ve (iii) promotörleri şeklinde üç ana bileşene ayrılmaktadır. Ni elemanı, katalizörün aktif bölgesini temsil etmektedir. Destek malzemesi de katalizöre mekanik dayanım sağlamakta ve yıpranma ve ısı gibi ağır koşullara karşı koruma sağlamaktadır [Abu El-Rub et al., 2004]. Tablo 3.7'de çeşitli nikel bazlı katalizörlerin katran giderim verimleri verilmiştir [Anis and Zainal, 2011].

Tablo 3.7: Desteklenmiş nikel bazlı katalizörlerin katran giderim verimi.

Katalizör			İşletme Koşulları	Katran Giderimi (%)
Aktif	Promotör	Destek		
Ni	Mo		250–650°C, 3000 L/saat, 1000 mg/m <sup>3</sup> 1-MN	≈100 (550°C)
Ni		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	900°C	≈100
Ni		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700°C	93,7
Ni		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600°C	77
Ni		Dolomit	750°C, 12.000 L/saat	97
Ni		Olivin	750–900°C, 1166 L/saat	85-100
Ni		Zeolit SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	750°C, 12,800 L/saat	99,5

Alümina bazlı materyaller birincil destek materyalleri olarak kabul edilmektedir. Magnezyum gibi toprak alkali metaller ve potasyum gibi alkali metallerin promotör olarak kullanımı ile gazlaştırmada ciddi koşullar altında ekonomik şartlar sağlanabilmektedir. Magnezyum nikel kristal boyutunu dengelemede, potasyum ise destek yüzey asitliğini nötralize etmede yardımcıdır. Bu sayede katalizör yüzeyinde kok birikimi azaltılabilmekte ve katalizör aktivitesi artırılabilir [Abu El-Rub et al., 2004].

Dou ve ark. alümina destekli NiMo, Y-zeolit, alümina, kireç ve silika içeren katalizörlerin katran giderim verimlerini karşılaştırmıştır. Çalışmada NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün (ağırlıkça %4 NiO, ağırlıkça %14,3 MoO<sub>3</sub>, ağırlıkça %82,7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 500°C'nin

üzerindeki sıcaklıklarda neredeyse %100 katran giderimi ile en etkili katalizör olduğu bulunmuştur. Diğer katalizörlere kıyasla alümina destekli katalizörlerin uzun süreli dayanıklılığı katalizör uygulanmalarında önemli bir tercih sebebidir [Dou et al., 2003].

Bir başka çalışmada dolamit ve olivine nikel ilavesinin katran dönüşümüne yönelik etkinliği araştırılmış ve önemli ölçüde katran giderim verimini arttırdığı bulunmuştur. 750°C'de tek başına olivinin tolüen gideriminde etkili olmadığı, fakat Ni/olivinin katalizörünün %85'lik bir tolüen dönüşümüne sahip olduğu belirtilmiştir. Nikelin dolamite eklenmesi sonucunda ise katran dönüşümünün 650°C'de %43'ten %84'e çıkarıldığı ifade edilmiştir [Xu et al., 2010]. Nikel destekli katalizörlerin aktivitesinin değerlendirildiği başka bir çalışmada Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>Ni/ZrO<sub>2</sub>>Ni/TiO<sub>2</sub>>Ni/CeO<sub>2</sub>>Ni/MgO sıralaması ile destek malzemesinin nikel katalizörlerinin katalitik performansını arttırabildiği sonucuna ulaşılmıştır [Abdoulmoumine et al., 2015].

Ni-bazlı katalizörlerin temel avantajları arasında yaklaşık 900°C sıcaklıklarda tam katran giderme kabiliyetleri ve CO/H<sub>2</sub> verimlerini arttırma yetenekleri sayılabilir. Aynı çalışma koşulları altında kalsine edilmiş dolamitlerden 8-10 kat daha aktif olan ticari nikel bazlı katalizörler metan gideriminde etkili olmasının yanı sıra amonyak giderimi için de etkili bir katalizördür. Çalışmalarda Ni-bazlı katalizör ile 800°C'nin üzerindeki bir sıcaklıkta NH<sub>3</sub>'ün etkili bir şekilde ayrışabileceği belirtilmiştir. Bu dönüşüm oranı (874°C'de ve 12 bar basınçta) NH<sub>3</sub> için %95 ve C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub> gibi hafif hidrokarbonlar için ise %89 olarak bulunmuştur. Nikel bazlı katalizörlerin dezavantajları ise kükürt ve yüksek katran içeriklerinden dolayı hızlı bir şekilde devre dışı kalmaları ve katalizörlerin nispeten pahalı olmalarıdır [Dayton, 2002], [Dou et al., 2003], [Devi et al., 2003], [Abu El Rub et al., 2004].

EK A'da gazlaştırma sentez gazı arıtımında kullanılan doğal ve sentetik katalizörlerin bir özeti verilmiştir.

## 4. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada meşe yongası beslenen sabit yataklı yukarı akışlı gazlaştırıcıda gerçek sentez gazının üretilmesi ve gaz türbinine beslenebilecek kaliteye getirilebilmesi için bir sentez gazı arıtım sisteminin geliştirilmesi ve işletilmesi amaçlanmıştır. Proje kapsamında Kastamonu Entegre Ağaç Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi tarafından hibe edilen meşe yongası numesinin termogravimetrik analizi (TGA), elementel analizleri, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve X-Işını Kırınım (XRD) analizleri yapılmıştır.

Sabit yataklı yukarı akışlı gazlaştırıcının tasarımı ve imalatı yapılmış ve reaktör farklı besleme debileri ile işletilerek üretilen sıcak sentez gazı arıtıma tabi tutulmadan partikül madde ve katran için kirlilik yükleri ölçülmüş ve en uygun besleme debisi tespit edilmeye çalışılmıştır. Daha sonra filtre kolonu katalizör malzeme ile desteklenerek bütünleşik filtre sisteminin partikül madde ve katran için kirlilik yükü ölçülmüştür. Reaktör, en uygun besleme debisi ile çalıştırılarak bütünleşik filtre sisteminde önce 10 µm gözenek boyutuna sahip sinterlenmiş çelik filtre içerisine katalizör eklenerek arıtma verimi test edilmiştir. Daha sonra yine aynı besleme debisi ile 5µm gözenek boyutuna sahip sinterlenmiş çelik filtre içerisine nikel bazlı katalizör eklenerek deneyler tekrarlanmıştır. Deneylerde kullanılan sinterlenmiş çelik filtre malzemesinin XRD analizleri yapılmıştır. Bununla birlikte katalizör malzemesinin üzerindeki birikmeleri, değişimleri ve koklaşmayı gözlemlemek için EDS ve SEM analizleri yapılmıştır.

Uçucu küllerin X-Işını Floresans Spektrometresi (XRF) analizi, üretilen biyoçarın elementel analizi ve ayrıca arıtmadan önce ve arıtımından sonra tutulan katran numunelerinin poliaromatik hidrokarbon analizleri TÜBİTAK-MAM'da yaptırılmıştır. Bu bölümde yapılan reaktör ile ilgili teknik bilgilere, hammadde karakteristiğine, bütünleşik filtre sistemi ile ilgili teknik bilgilere ve deney prosedürlerine yer verilmiştir. Deney ve analiz sonuçları bir sonraki “Bulgular ve Tartışma” bölümünde ele alınmıştır.





Şekil 4.2: Gazlaştırma reaktörü PLC sistemi.

## 4.2. Gazlaştırma Hammaddesi

Gazlaştırma işleminde hammadde olarak meşe yongası hammaddesi kullanılmış ve hammadde projenin destekleyici kuruluşu Kastamonu Entegre Ağaç, Sanayi ve Ticaret Anonim Şirketi tarafından proje destek kapsamında hibe edilmiştir. Meşe yongası hammaddesi Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3: Meşe yongası hammaddesi.

Hammaddenin karakterizasyonu için fiziksel ve kimyasal testler, ısıl bozunma testleri, elemental analizler, halojen ve kül analizleri yapılmıştır. Fiziksel ve kimyasal testler ile biyokütledeki nem ve uçucu madde, kül, sabit karbon, toplam kükürt ve külden kükürt miktarları ile alt ısıl değer ve üst ısıl değerleri analiz edilmiştir.

Biyokütlenin ısıl bozunma testleri yapılmıştır ve biyokütlenin ilk deformasyon sıcaklığı, yumuşama sıcaklığı, yarı küre sıcaklığı ve erime sıcaklığı tespit edilmiştir.

Ayrıca meşe yongası numunesinin elementel analizi ile karbon, hidrojen, azot içerikleri, kükürt içeriği ve oksijen içeriği bulunmuştur. Bununla birlikte flor (iyon kromatografisi), klor, dökme yoğunluğu ve kül analizleri yapılmıştır.

### 4.3. Sıcak Gaz Temizleme Filtresi

Projede partikül maddelerin giderimi için yüksek sıcaklıklara dayanıklı 5 µm, ve 10 µm çaplı farklı gözenek boyutlarına sahip, 316L paslanmaz sinterlenmiş çelik filtre tercih edilmiştir. Çelik filtre Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4: Paslanmaz sinterlenmiş çelik filtre.

### 4.4. Katalizör Malzemesi

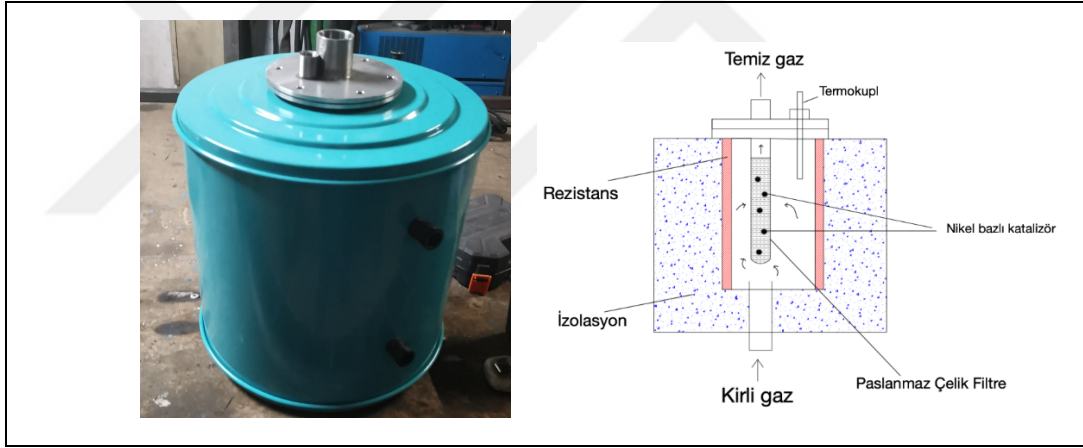
Gazlaştırma sentez gazından katranın giderilmesi için sentetik bir katalizör olan nikel bazlı katalizör tercih edilmiştir. Petek şekilli nikel bazlı katalizör malzemesi Johnson Matthey firmasından temin edilmiştir ve Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.5: Nikel bazlı katalizör.

## 4.5. Bütünleşik Filtre Sistemi

Projede partikül madde giderimini sağlamak amacıyla kullanılacak filtre sistemi ile katran gideriminde etkili olan katalizör yatakları iç içe geçirilerek yoğunlaştırılmış ve bütünleşik bir gaz temizleme sisteminin tasarımı yapılmıştır. Gaz çıkışına yerleştirilecek bu sistem ile hem partikül maddelerin hem de katranın tutulması planlanmıştır. Bütünleşik gaz temizleme sistemi sıcaklığın korunması için izolasyon malzemesi ile kaplanmış, ardından gazın ısıtılması için rezistans ile sarılmıştır. En iç bölümde ise değiştirilebilir filtre düzeneği yerleştirilmiş ve filtre içi nikel bazlı katalizörler ile doldurularak bütünleşik gaz temizleme sistemi geliştirilmiştir. Ayrıca rezistansın enerji süresini ve sıcaklık seviyesini kontrol etmek için sisteme bir adet termokupl ve kumanda panosu bağlanmıştır. Bütünleşik filtre sisteminin tasarımı Şekil 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.6: Bütünleşik filtre sistemi.

## 4.6. Partikül Madde ve Katran Tayini

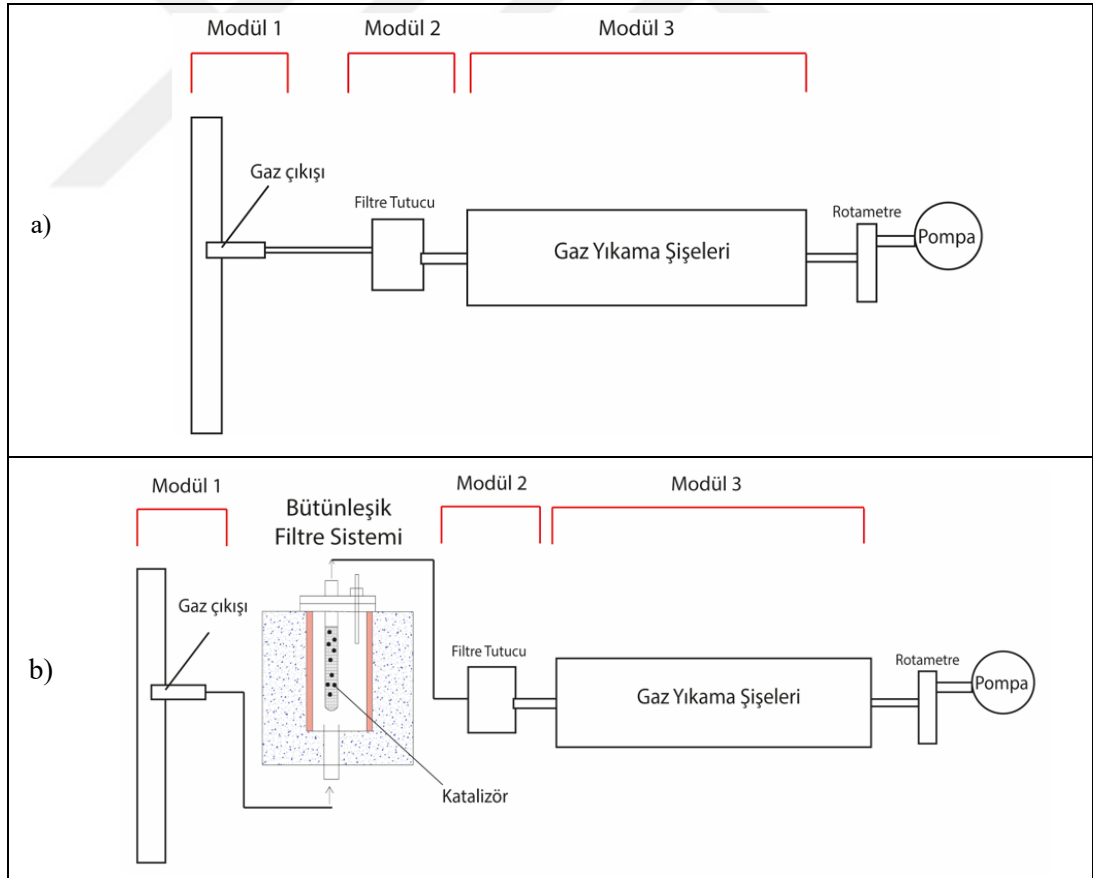
Katran ve partikül madde konsantrasyonlarını tespit etmek için “Katran Protokolü” takip edilmiştir [CEN, 2004], [CEN, 2005]. Katran protokolü organik gaz kirletici maddelerin ve biyokütle gazlaştırıcılardan gelen üretici gazlardaki parçacıkların ölçümü için bir dizi prosedür içermektedir. Prosedürler farklı gazlaştırıcı tiplerini (yukarı veya aşağı, sabit yatak veya akışkan yataklı gazlaştırıcılar), farklı çalışma koşullarını (0-900°C ve 0,6-60 bar) ve farklı konsantrasyon aralıklarını (1mg/m<sub>n</sub><sup>3</sup> ila 300g/m<sub>n</sub><sup>3</sup>) kapsayacak şekilde tasarlanmıştır. Aşağıda deneyle ilgili yer

alan tüm bilgiler Katran Protokolü'nden çevrilerek bu proje çalışmasına uygun olarak tekrardan düzenlenmiştir. Katran ve partikül madde tayini için takip edilen düzenekler 3 modül olarak Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1: Katran ve partikül madde tayini için takip edilen düzenekler.

Modül	Fonksiyon
Modül 1	Gaz Alma Hattı
Modül 2	Partikül Madde Toplama
Modül 3	Katran Toplama

Yukarı akışlı gazlaştırma reaktörünün optimum çalışma koşullarının anlaşılması için gaz çıkışına partikül madde ve katran tayini için gerekli olan deney düzeneği yerleştirilip numuneler alınmıştır. Şekil 4.7'da yukarı akışlı gazlaştırma reaktörünün kirlilik yükünün belirlenmesi için hazırlanan düzeneğin şematik görünümü verilmiştir.



Şekil 4.7: a) Reaktörün kirlilik yükü tayini için kurulan düzeneğin şematik görünümü, b) Bütünleşik filtre sistemi sonrası reaktörün kirlilik yükü tayini için kurulan düzeneğin şematik görünümü.

#### 4.6.1. Gaz Alma Hattı

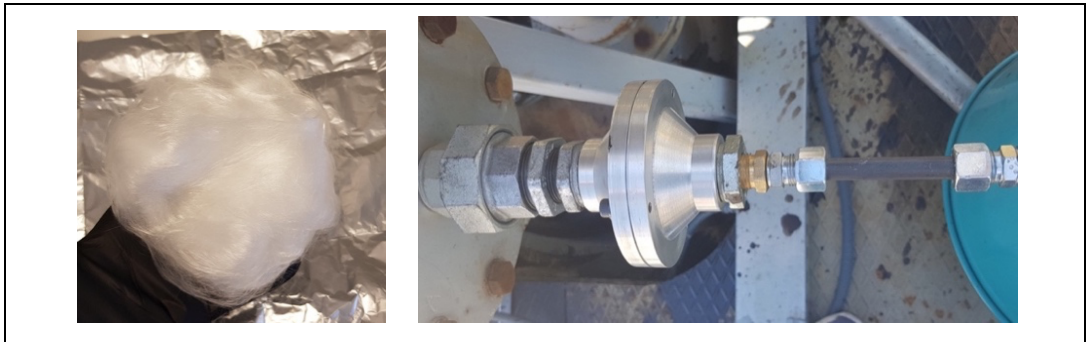
Katranın tamamen gaz halinde olduğu yüksek sıcaklıkta ( $>350^{\circ}\text{C}$ ) katran ölçümü için izokinetik olmayan örnekleme yeterlidir. İzokinetik olmayan örneklemede, probun gaz akışına göre hizalanmasının yanı sıra prob nozul şekli nozulun tıkanmasını önleyecek şekilde daha serbest tasarlanabilmektedir. Şekil 4.8’de gaz alma hattı gösterilmiştir.



Şekil 4.8: Kirli gaz ve bütünleşik filtre sistemi çıkışlarındaki gaz alma hatları.

#### 4.6.2. Partikül Madde Toplama

Katran Protokülünde  $20 \text{ mg/m}_n^3$ ’ün üzerindeki parçacık konsantrasyonları için yüksük filtrelerinin (thimble filters) kullanılabileceği belirtilmiştir. Yüksük filtrelerinin boyutları, sonraki Soxhlet çıkarma prosedürleri için seçilir ve tasarlanan filtre tutucu gaz sızdırmaz olmalıdır. Şekil 4.9’da partikül maddelerin tutulması için tercih edilen elyaf filtre ve tasarlanan filtre tutucu ekipmanı gösterilmektedir.



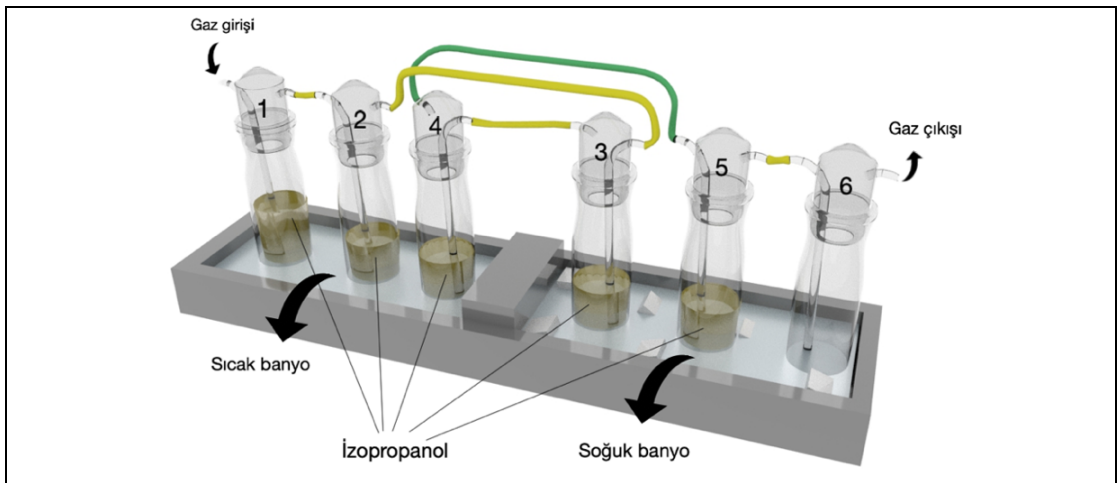
Şekil 4.9: Parçacık filtresi ve filtre tutucu ekipmanı.

### 4.6.3. Katran Toplama

Katran analizi için 6 adet gaz yıkama şişesi art arda dizilerek bir seri oluşturulmaktadır. Gaz yıkama şişeleri serisinde birinci gaz yıkama şişesi, izopropanol içinde emme yoluyla suyun ve katranın işlem gazından yoğunlaştırıldığı bir nem toplayıcı olarak işlev görmektedir. Son gaz yıkama şişesi hariç her bir şişeye 50 ml izopropanol çözeltisi ilave edilir ve 1,2 ve 4. gaz yıkama şişeleri sıcak banyoda (35 ila 40°C), 3, 4 ve 5. Gaz yıkama şişeleri soğuk banyoda ( -15 ila -20°C) bekletilir. Yeterli miktarda katranın toplanması için <30 dakika örnekleme süresi yeterlidir. Düzenek Şekil 4.10'da ve düzeneğin şematik görünümü 4.11'de verilmiştir.



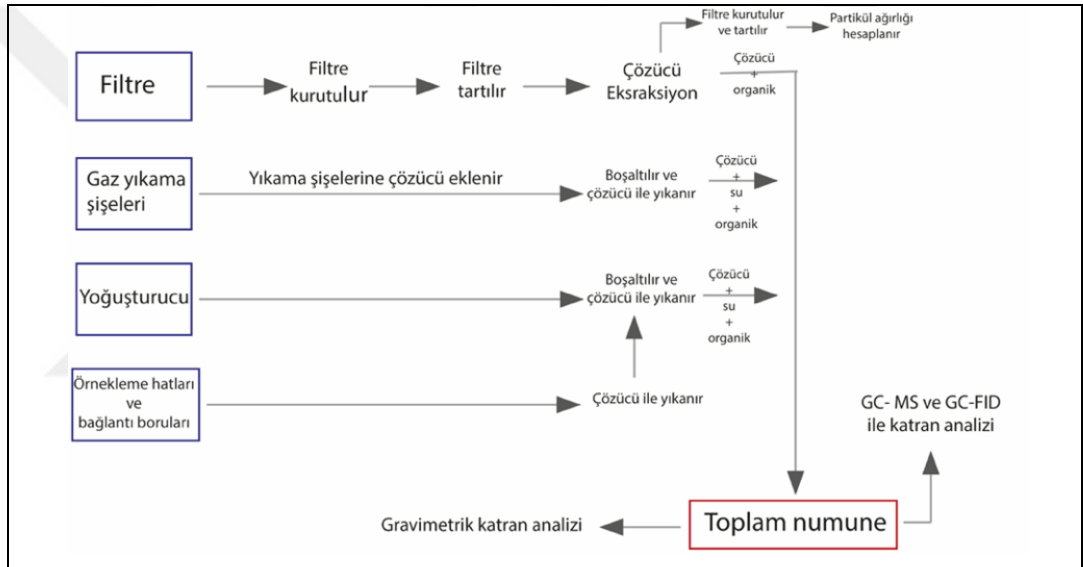
Şekil 4.10: Katran toplama düzeneği.



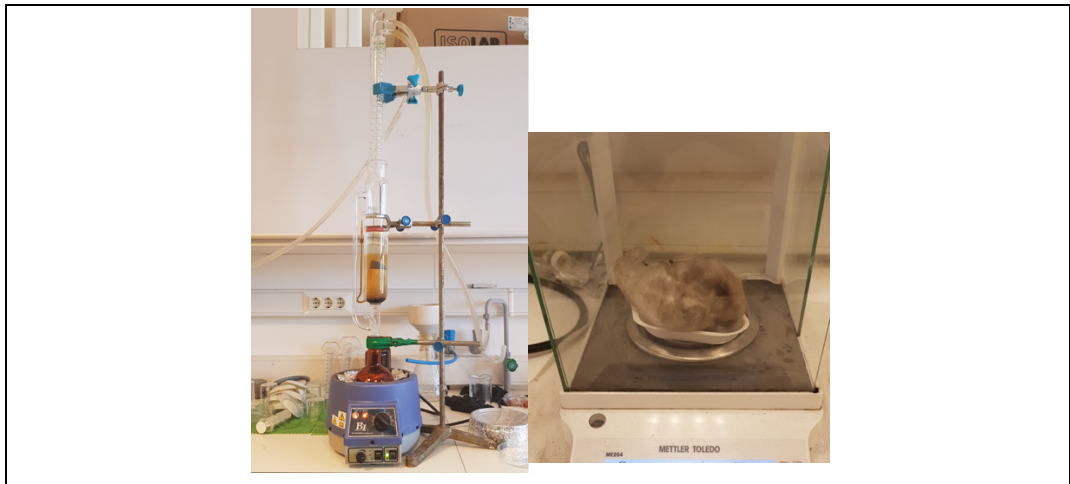
Şekil 4.11: Gaz yıkama şişeleri serisi şematik görünümü.

Numuneler toplandıktan sonra partikül madde ve katranın gravimetrik analizi için gerekli olan laboratuvar ekipmanları ve kimyasallar EK C’de ve deney prosedürü EK D’de verilmiştir.

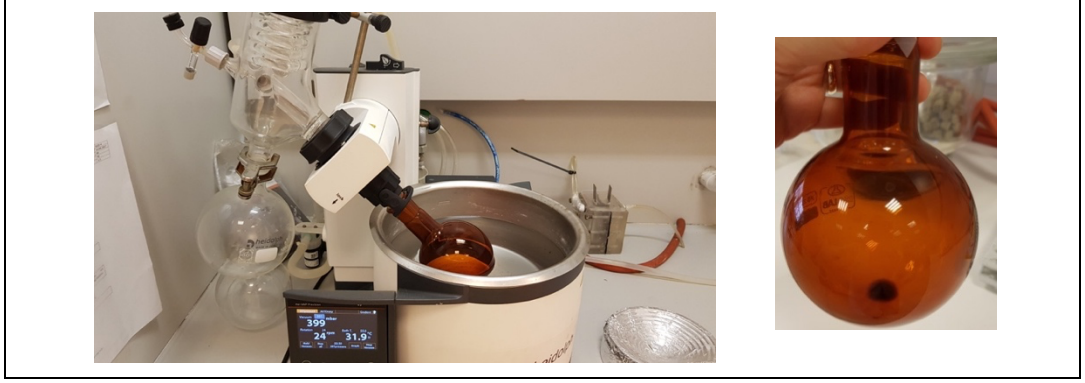
Deney prosedüründe yer alan Soxhlet ekstraksiyon işlemi ile filtrede tutulan katran numunesi, izopropanol ile yıkanarak filtreden ayrılır. Filtrede kalan partiküllerin miktarı gravimetrik olarak hesaplanır. Daha sonra Şekil 4.12’de verilen karma katran çözümü takip edilerek toplam numune elde edilir. Bu numunedan alınan örnek numune döner buharlaştırıcıya yerleştirilir ve izopropanolde tutulan katran ayrıştırılarak gravimetrik katran miktarı hesaplanır. Soxhlet ekstraksiyon düzeneği Şekil 4.13’te ve döner buharlaştırıcı düzeneği Şekil 4.14’te verilmiştir.



Şekil 4.12: Karma katran çözümü, toplam numune.



Şekil 4.13: Soxhlet ekstraksiyon düzeneği.



Şekil 4.14: Döner buharlaştırıcı düzeneği.

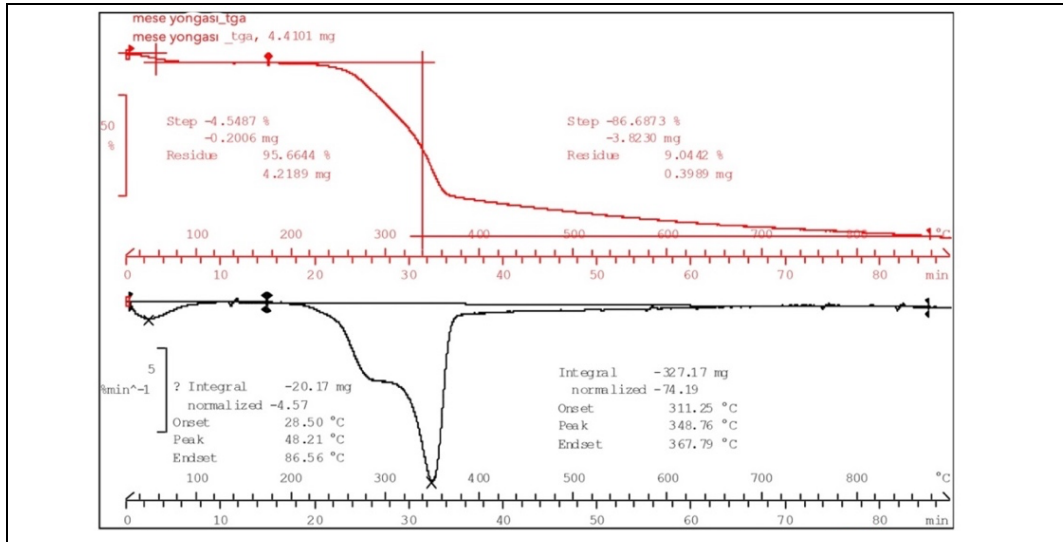


## 5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde biyokütle analiz bulgularına, arıtmadan önce ve arıtmadan sonra gravimetrik partikül madde ve gravimetrik katran konsantrasyonlarına, sinterlenmiş çelik filtre yüzeyi ve katran yüzeyi analiz bulgularına, uçucu kül analiz bulgularına, biyoçar analiz bulgularına, poliaromatik hidrokarbon analiz bulgularına ve sıcaklık grafiklerine yer verilmiştir.

### 5.1. Hammadde Analiz Bulguları

Meşe yongası numunesinin termogravimetrik analizi yapılmıştır. Analiz sonucu Şekil 5.1’de verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre 300°C’ye kadar çok az kütle kaybı gözlenirken, 300°C’de %25 oranında kayıp, 500°C’de %80 oranında kayıp gözlenmiş ve 900°C sıcaklığında ise numunenin sadece kütlece %8 oranında kaldığı görülmektedir. Termogravimetrik analiz sonuçları meşe yongasının yüksek sıcaklıklarda gazlaşabileceğini göstermektedir.



Şekil 5.1: Meşe yongası numunesi termogravimetrik analiz bulgusu.

Odun yongası karakterizasyonunun belirlenmesi için yapılan fiziksel, kimyasal analizler ve analiz bulguları Tablo 5.1’de ve ısıl bozunma analiz bulguları Tablo 5.2’de verilmiştir.

Tablo 5.1: Meşe yongası karakterizasyon analiz bulguları.

Analizler	Birimi	Analiz Sonuçları			Yöntem
		Orijinal Bazda	Havada Kuru Bazda	Kuru Bazda	
Nem	%ağ.	45,1	2,95	-	ASTM D 7582-12
Kül	%ağ.	0,22	0,4	0,41	ASTM E 1755-01
Uçucu Madde	%ağ.	44,92	79,27	81,68	ASTM D 7582-12
Sabit Karbon	%ağ.	9,85	17,39	17,91	ASTM D 3172-13
Toplam Kükürt	%ağ.	0,06	0,1	0,1	ASTM D 4239-13
Külde Kükürt	%ağ.	1,38	-	-	ASTM D 4239-13
Alt Isıl Değer	kal/g	2330	4533	4688	ASTM D 5865-13 ISO 1928-09
Üst Isıl Değer	kal/g	2749	4852	5000	ASTM D 5865-13 ISO 1928-09

Tablo 5.2: Meşe yongası ısıl bozunma analiz bulguları.

Analizler	Birimi	Odun Yongası
IDT (İlk Deformasyon Sıcaklığı)	°C	1486
ST (Yumuşama Sıcaklığı)	°C	1488
HT (Yarı Küre Sıcaklığı)	°C	1489
FT (Eriyebilirlik Sıcaklığı)	°C	1497

Meşe yongası numunesinin halojen ve kül analiz bulgular Tablo 5.3'te, elementel analiz bulguları Tablo 5.4'te verilmiştir.

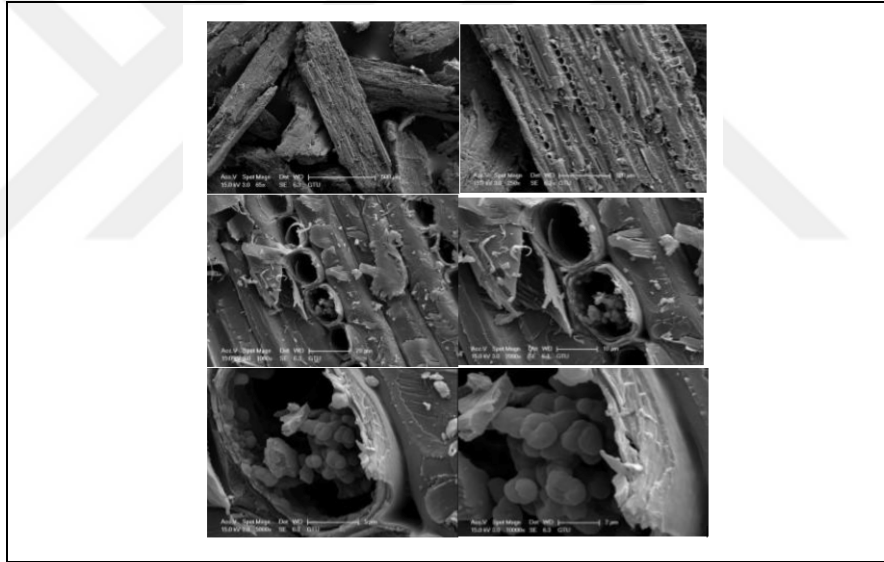
Tablo 5.3: Meşe yongası halojen ve kül analiz bulguları.

Analizler	Birimi	Odun Yongası	Metod
Flor	%	<0,05	İyon Kromatografisi
Klor	%	<0,02	ISO 587
Dökme Yoğunluk	kg/m <sup>3</sup>	367,8	EN 787-11
SiO <sub>2</sub>	%	14,5	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	4,3	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	3,3	
CaO	%	37,3	
MgO	%	11,6	Kül Analizi ASTM D
SO <sub>3</sub>	%	3,6	2795
Na <sub>2</sub> O	%	3,2	
K <sub>2</sub> O	%	19,3	
TiO <sub>2</sub>	%	0,4	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	2,5	

Tablo 5.4: Meşe yongası elementel analiz bulguları.

<b>Analiz Sonuçları</b>			
<b>Kuru Bazda</b>			
<b>Analizler</b>	<b>Birimi</b>	<b>Odun Yongası</b>	<b>Yöntem</b>
Karbon	%ağ.	52,37	ASTM D 5373-13
Hidrojen	%ağ.	6,57	ASTM D 5373-14
Azot	%ağ.	0,27	ASTM D 5373-15
Kükürt	%ağ.	0,1	ASTM D 4239-13
Kül	%ağ.	0,41	ASTM E 1755-01
Oksijen	%ağ.	40,27	ASRM D 3176-09

Meşe yongası numunesinin SEM analiz bulguları Şekil 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.2: Meşe yongası numunesi SEM analiz bulguları.

## 5.2. Arıtıma Öncesi Partikül Madde ve Katran Konsantrasyonları

Reaktör 150 kg/saat ve 100 kg/saat besleme debileri ile çalıştırılarak partikül madde ve katran konsantrasyonları tespit edilmiştir. Partikül madde ve katran ortalama konsantrasyonları Tablo 5.5’te verilmiştir.

Tablo 5.5: Artıma öncesi PM ve katran konsantrasyonları.

Besleme debisi, kg/saat	Gazın debisi, L/dk	Gaz alma süresi, dk	Gaz giriş sıcaklığı, °C	Gaz çıkış sıcaklığı, °C	Gaz, m <sup>3</sup>	PM, g/m <sup>3</sup>	Katran, g/m <sup>3</sup>
150	15	30	350	35	0,4280	0,0503	13,89
100	15	30	350	35		0,0368	11,26

Sonuçlarda 100 kg/saat besleme debisi ile işletilen reaktörün partikül madde ve katran konsantrasyonlarının neden olduğu kirlilik yükünün 150/kg/saat besleme debisi ile çalıştırılan reaktöre kıyasla daha az olduğu görülmektedir. Reaktörün 100 kg/saat besleme debisi ile daha kararlı bir halde çalışabildiği belirlenmiştir.

Gazlaştırma işleminde kullanılan hava miktarı yaklaşık 135kg/saattir. Tam yanmada 1 kg biyokütle için gerekli olan hava miktarı 4,58 kg ve 100 kg biyokütle için 450 kg'dır. Buradan aşağıdaki formülle en uygun eşdeğer oran 0,3 olarak hesaplanır [Web 12, 2021].

$$ER = \frac{\text{Gazlaştırma için gereken hava miktarı}}{\text{Yanma için gereken hava miktarı}} \quad (5.1)$$

150 kg biyokütle besleme debisi ile işletilen reaktörde ise eşdeğer oran 0,15'tir. Dolayısıyla eşdeğer oran 0,3'ün altındayken reaktörün kirlilik yükünün arttığı belirlenmiştir. Çalışmalar en uygun besleme debisinin 100 kg/saat ve eşdeğer oranın 0,3 olduğunu göstermiştir.

### 5.3. Arıtma Sonrası Partikül Madde ve Katran Konsantrasyonları

Reaktörün 100 kg/saat besleme debisi ile daha az kirlilik yüküne sahip olduğu belirlenmiş ve bu işletme şartlarında bütünleşik filtre sisteminin 10µm ve 5µm gözenek boyutuna sahip filtreler ile verimi test edilmiştir. Arıtma sonrası partikül madde ve katran konsantrasyonları Tablo 5.6'da verilmiştir.

Tablo 5.6: Artıma sonrası PM ve katran konsantrasyonları.

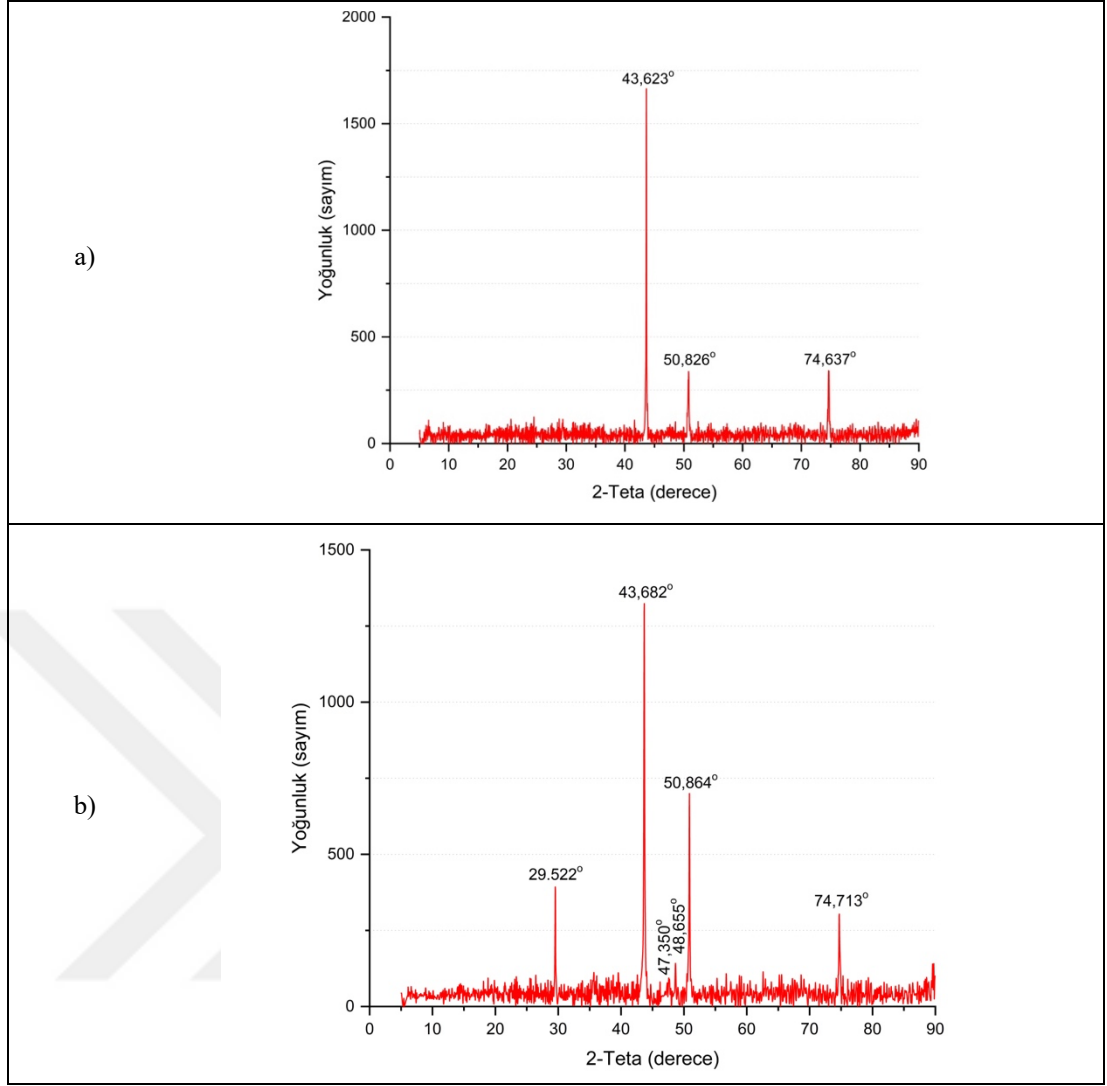
Besleme debisi, kg/saat	Filtre çapı, $\mu\text{m}$	Aritma öncesi PM, $\text{g}/\text{m}_n^3$	Aritma sonrası PM, $\text{g}/\text{m}_n^3$	PM için bütünleşik filtre verimi, %	Aritma öncesi katran, $\text{g}/\text{m}_n^3$	Aritma sonrası katran, $\text{g}/\text{m}_n^3$	Katran için bütünleşik filtre verimi, %
100	10	0,027	0,0098	<b>64,10</b>	7,043	1,1314	<b>83,94</b>
100	5	0,046	0,003	<b>93,86</b>	15,4747	0,9042	<b>94,16</b>

10 $\mu\text{m}$  çaplı filtrenin kullanıldığı deneylerde ortalama kirlilik konsantrasyonları daha az olmakla beraber bütünleşik filtre sistemi verimi partikül madde için %64,10, katran için %83,94'tür. 5  $\mu\text{m}$  çaplı filtrenin kullanılarak gerçekleştirildiği deneylerde ise ortalama kirlilik konsantrasyonları daha fazladır. Bununla birlikte bütünleşik filtre verimi partikül madde için %93,86, katran için yaklaşık %94,16'dır.

3. Bölüm Tablo 3.1'de verilen sentez gazının kullanımı için gerekli olan gaz kriterlerine göre sentez gazı üretiminde gazın içerisindeki partikül madde miktarı 0,02-0,05  $\text{g}/\text{m}_n^3$  ve katran miktarı gaz türbinleri için 0,05-5  $\text{g}/\text{Nm}^3$  değerleri arasında ve içten yanmalı motorlar için 0,1  $\text{g}/\text{Nm}^3$  olmalıdır. Partikül madde konsantrasyonları incelendiğinde her iki filtre çapına sahip filtrelerin verimleri oldukça başarılıdır ve istenen kriterlerin çok altındadır. Katran konsantrasyonları için ise bütünleşik filtre sistemi gaz türbinleri için istenen standartları sağlamaktadır. Bununla birlikte üretilen gazın içten yanmalı motorlarda kullanılabilmesi için daha yüksek bir verime ihtiyaç duyulmaktadır.

## 5.4. Filtre Malzemesi Analiz Bulguları

Reaktör 100 kg/saat besleme debisi ile çalıştırılmış ve bütünleşik filtresi sistemi içerisine katalizör ilaveli 10  $\mu\text{m}$  ve 5  $\mu\text{m}$  gözenek boyutlu sinterlenmiş çelik filtreler ayrı ayrı kullanılarak test edilmiştir. Daha sonra filtre malzemelerinin XRD analizleri yapılmıştır. Deney sonrasında kullanılan 10  $\mu\text{m}$  ve 5  $\mu\text{m}$  gözenek boyutuna sahip sinterlenmiş çelik filtrenin XRD analiz bulgusu Şekil 5.3'te verilmiştir.



Şekil 5.3: a)10 µm gözenek boyutuna sahip çelik filtrenin XRD analiz bulguları, b)5 µm gözenek boyutuna sahip çelik filtrenin XRD analiz bulguları.

10 µm gözenek boyutuna sahip sinterlenmiş çelik filtre analiz edildiğinde  $Fe_{0.64}Ni_{0.36}$  alaşımının ( $2\theta = 43,62^\circ$ ,  $50,82^\circ$  ve  $74,63^\circ$ ) varlığı, 5 µm gözenek boyutuna sahip sinterlenmiş çelik filtre analiz edildiğinde  $Fe_{0.64}Ni_{0.36}$  alaşımının ( $2\theta = 43,68^\circ$ ,  $50,86^\circ$  ve  $74,71^\circ$ ) ve  $CaCO_3$  ( $2\theta = 29,52^\circ$ ,  $47,35^\circ$  ve  $48,65^\circ$ ) fazının varlığı tespit edilmiştir.

XRD sonuçlarına göre filtre malzemesi yarı kristal yarı amorf yapıdadır. Ayrıca sonuçlar karşılaştırıldığında 5 µm gözenek boyutuna sahip filtrenin yüzeyinde kalsiyum karbonat birikiminin olduğunu tespit edilmiştir. Kalsiyum karbonat birikmesinin çeşitli sebepleri olabilir. Bunlar, yüksek nem içeriği, düşük sıcaklıklar, karbondioksit fazlalığı veya uçucu küldeki Ca içeriğinde kaynaklanabilmektedir. Filtre yüzeyinde görülen karbonatlaşma reaksiyonu filtrenin pH derecesini düşürerek

filtrenin paslanmasına sebep olabilmektedir. Bununla birlikte filtre yüzeyinde biriken CaCO<sub>3</sub> boşlukları doldurarak filtreyi daha geçirimsiz bir hale getirebilir. Filtre malzemeleri üzerindeki karbonatlaşma reaksiyonlarının sebepleri, avantaj ve dezavantajları gelecek çalışmalar için bir öneri olabilir.

## 5.5. Katalizör Malzemesi Analiz Bulguları

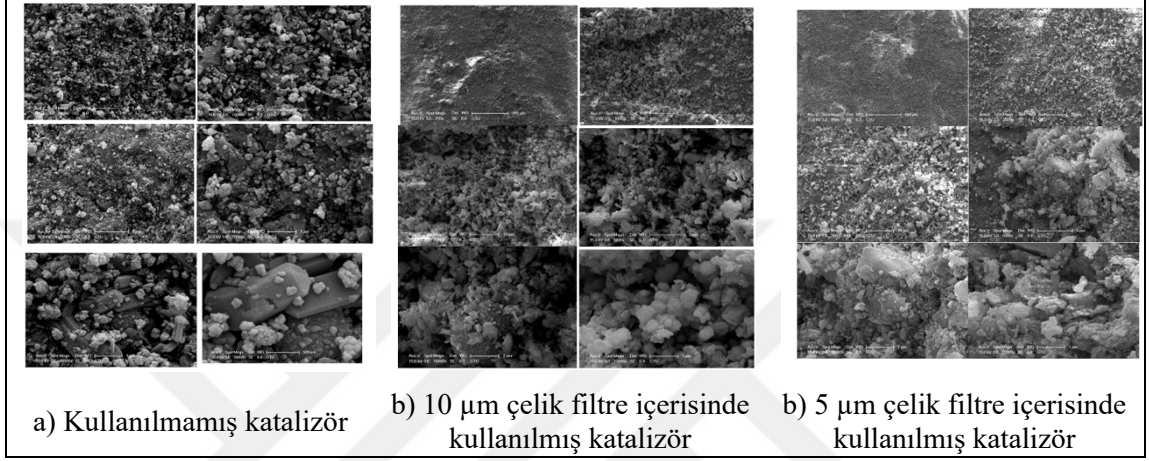
Kullanılmamış nikel bazlı katalizör malzemesinin EDS sonucu ile, 100 kg/saat besleme debisi ile çalıştırılan reaktörün 10 µm gözenek boyutuna sahip çelik filtre içerisine yerleştirilen katalizör malzemesi ve 5 µm gözenek boyutuna sahip çelik filtre içerisine yerleştirilen katalizör malzemesinin EDS analizleri yapılmıştır. Analiz bulgularının karşılaştırmalı tablosu Tablo 5.7’de verilmiştir

Tablo 5.7: Katalizör malzemelerinin karşılaştırmalı EDS analiz bulguları.

Element	Kullanılmamış katalizör		10 µm filtre içerisinde kullanılan katalizör		5 µm filtre içerisinde kullanılan katalizör	
	Ağırlık, %	Atomik, %	Ağırlık, %	Atomik, %	Ağırlık, %	Atomik, %
C K	-	-	9,75	17,7	5,5	11,65
O K	33,64	53,49	34,41	46,91	29,33	46,23
Mg K	6,42	6,72	2,93	2,63	3,34	3,47
Al K	12,67	11,95	20,16	16,3	9,27	8,67
Si K	7,41	6,71	4,13	3,21	4,46	4,01
K K	4,97	3,21	3,93	2,19	4,28	2,76
Ca K	13,56	8,61	10,73	5,84	21,85	13,75
Fe K	2,57	1,17	2,04	0,79	2,45	1,11
Ni K	18,76	8,13	11,93	4,43	19,47	8,36

EDS sonuçlarında nikel bazlı katalizörlerde karbon birikmesi görülmektedir. Yüzeyde difüzyon, çökeltme, çözünme yolları ile metal yüzeyde ana reaksiyonun önemli bir aktivite kaybı olmadan ilerleyebileceği karbon liflerinin oluşumu gözlenmektedir. Bununla birlikte bu tür filamentli karbon birikintilerinin birikmesi, katalizörün parçalanmasına, artan basınç düşüşüne ve bunun sonucunda da rejenerasyona ihtiyaç duyulmasına neden olabilmektedir. 10 µm içerisine yerleştirilen katalizör yüzeylerinde daha fazla karbon biriktiği EDS sonuçlarında görülmektedir. Daha küçük gözenekli filtre elemanı kullanımının daha az karbon birikmesinde etkili olacağı ve dolayısıyla katalizörlerin parçalanma riskinin daha az olabileceği düşünülmektedir. Analiz bulgularının ayrıntılı grafikleri EK E’de verilmiştir.

Nikel bazlı katalizör malzeme yüzeylerinin SEM görüntüleri Şekil 5.4'te verilmiştir. Şekilde kullanılmamış katalizörün SEM sonuçları ile, 10 µm gözenek boyutuna sahip çelik filtre içerisinde kullanılan nikel bazlı katalizör malzemesi ve 5 µm gözenek boyutuna sahip çelik filtre içerisinde kullanılan nikel bazlı katalizör malzemesinin SEM görüntüleri karşılaştırılmıştır. SEM sonuçlarında katalizör yüzeyindeki boşlukların dolduğu görülmektedir.



Şekil 5.4: Katalizör malzemelerinin karşılaştırmalı SEM analiz bulguları.

## 5.6. Biyoçar Analiz Bulguları

Meşe yongası numunesinin gazlaştırma reaktöründe 100 kg/saat besleme debisinde gazlaştırılması ile yan ürün olarak biyoçar üretilmiştir. Üretilen biyoçar analiz öncesi saf su ile yıkanmış ve bir gece etüvde bekletilmiştir. Daha sonra elementel analiz için numune TÜBİTAK-MAM'a gönderilmiştir. Sonuçlar Tablo 5.8'de verilmiştir. Analiz cihazında problem olduğundan dolayı numunenin oksijen miktarı ölçülememiştir ancak biyoçarın EDS analizi ile oksijen içeriğinin %18 olduğu bulunmuştur.

Tablo 5.8: Biyoçar numunesinin elementel analiz bulguları.

Numune	Azot (N), %	Karbon (C), %	Hidrojen (H), %
Biyoçar	<1,0	66,27	1,43

Yapılan analizlerde meşe yongası biyokütlesinin karbon içeriği %52,37 bulunmuştur. Gazlaştırma işleminden sonra üretilen biyoçarın karbon içeriği ise

%66,27 olarak tespit edilmiştir. Analiz sonuçları gazlaştırma işlemi sonrasında yüksek karbon içerikli biyoçarın üretilebildiğini göstermektedir.

## 5.7. Uçucu Kül Analiz Bulguları

Kül gazlaştırma işleminde kütleli olarak az da olsa (<%1) çıkan bir yan üründür. Uçucu kül numuneleri elekten geçirilerek analiz için TÜBİTAK-MAM'a gönderilmiş ve X-Işını Floresan Spektrometre cihazı ile yapılan yarı kantitatif element analizi sonucunda elde edilen sonuçlar Tablo 5.9'de verilmiştir.

Genelde uçucu kül bileşimlerinin içerikleri toprak materyallerine benzemektedir. İçeriğinin büyük çoğunluğunu majör elementler oluştururken, diğer elementler bileşimin küçük bir yüzdesini oluşturmaktadır [Bettinelli and Taina, 1990]. Sonuçlara göre O ağırlıkça %44,23 ile uçucu külde en çok bulunan elementtir. Ardından Ca ağırlıkça %31,36, K ağırlıkça %10, Fe ağırlıkça %3,8'dir. Si, Mg, N gibi elementler ağırlıkça %3'ten daha azdır. XRF analizi ile uçucu kül bileşiminin yaklaşık %95'inin O, Mg, Si, K, Ca ve Fe majör elementlerinden oluştuğu görülmektedir.

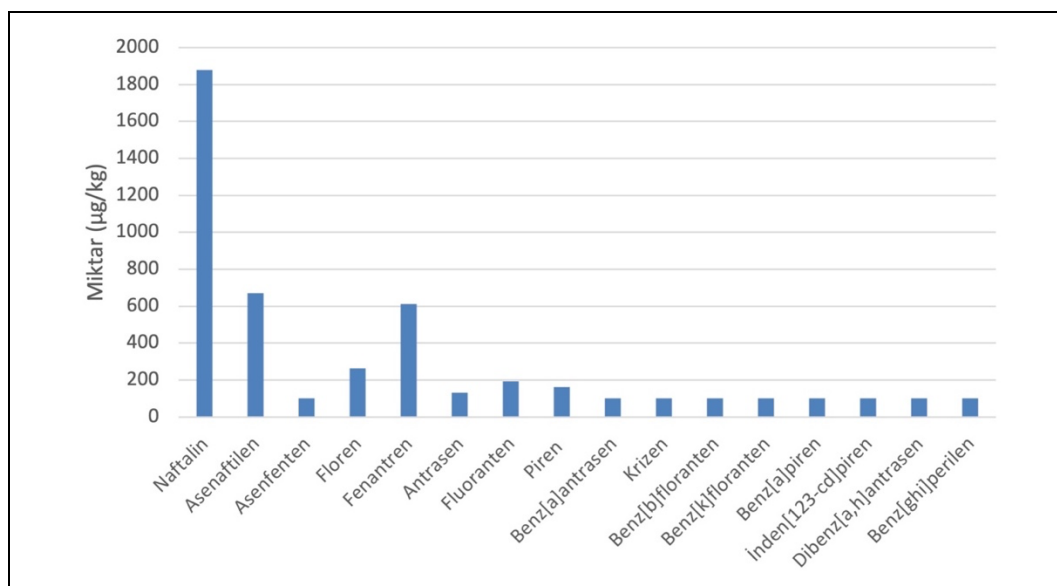
Tablo 5.9: Uçucu Kül numunesinin XRF analiz bulguları.

Numune	Element	%
Uçucu Kül	O	44,239
	F	0,358
	Na	0,645
	Mg	2,393
	Al	0,987
	Si	2,606
	P	0,819
	S	0,538
	Cl	0,339
	K	10,054
	Ca	31,368
	Ti	0,093
	Cr	0,080
	Mn	0,927
	Fe	3,807
	Cu	0,020
	Zn	0,050
	Rb	0,025
	Sr	0,173
	Zr	0,233
Ba	0,222	
Pb	0,024	

Yapılan bir araştırmada dip külünün içerisinde Si, Ca, Mg, Fe, Al ve Ti gibi elementlerin varlığından dolayı gazlaştırmada katalizör olarak kullanılabilme potansiyelinin olduğu ifade edilmiştir. Bununla birlikte SiO<sub>2</sub> bileşeninin yatak malzemesi olarak kullanılabilmesi, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşeninin katran azaltılmasında etkili olabileceği ve CaO bileşeninin ise karbondioksit içeriğini azaltarak gaz verimini arttırmada etkili olabileceği belirtilmiştir [Herman et al., 2016]. Bu bakımdan bir yan ürün olarak üretilen dip külünün tekrardan gazlaştırma işleminde kullanılma ihtimali hem atıkların önüne geçme hem de ekonomik fayda sağlaması bakımından oldukça önemlidir.

## 5.8. Poliaromatik Hidrokarbon Analiz Bulguları

Tübitak-Mam'da arıtmadan önce ve arıtmadan sonra tutulan katran numunesinin poliaromatik hidrokarbon analizleri yaptırılmıştır. PAH analiz sonuçları arıtmadan önce tutulan sentez gazı içerisinde Sınıf 4 katranları naftalin, asenaftilen, asenfenten, floren, fenantren, antrasen hafif poliaromatiklerinin ve Sınıf 5 katranları fluoranten, piren, benz[a]antrasen, krizen, benz[b]floranten, benz[k]floranten, benz[a]piren, inden[123-cd]piren, dibenz[a,h]antrasen, benz[ghi]perilen ağır poliaromatiklerinin olduğunu göstermiştir. Arıtmadan sonrası tutulan katran numunesinde ise sadece hafif poliaromatiklerden naftalin gözlenmiştir. Şekil 5.5'te arıtmadan önce tutulan katran numunesi içerisinde tespit edilen PAH türleri ve miktarları verilmiştir.



Şekil 5.5: Arıtmadan önce tespit edilen PAH türleri ve miktarları.

Katran yoğuşma noktasının hesaplanması için bir basit model ve bir de tam model mevcuttur. Basit model doğru sonucu vermemekte ancak 1-5 aromatik halkalı katran bileşiklerinin yoğuşma noktası büyüklüğü hakkında bilgi vermektedir. Doğru katran yoğuşma noktası hesabı için tam model tavsiye edilmektedir. Tam model 34 ayrı katran bileşeninin ilgili özelliklerini içermektedir. Thersites web sitesinde ölçülen poliaromatik hidrokarbon değerleri tabloya yazılarak yoğuşma noktası otomatik olarak hesaplanabilmektedir [Web 11, 2020].

Tübitak-Mam'da katran numunesindeki poliaromatik hidrokarbon konsantrasyonları  $\mu\text{g}/\text{kg}$  olarak ölçülmüştür. Reaktörde  $1\text{m}_n^3$  sentez gazı içerisinde 10 gram katran numunesi tutulmuştur. Buradan  $1\text{m}_n^3$  sentez gazı içerisinde tutulan PAH konsantrasyonunun miligram cinsinden değeri aşağıdaki formülle hesaplanmış ve tablolarda poliaromatik hidrokarbon değerleri  $\text{mg}/\text{m}_n^3$  cinsinde verilmiştir.

$$\frac{\text{mg}}{\text{m}_n^3} = \frac{\mu\text{g,PAH}}{\text{kg,katran}} \times \frac{\text{mg}}{1000 \times \mu\text{g}} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ gram}} \times \frac{10 \text{ gram katran}}{1 \text{ m}_n^3 \text{ sentez gazı}} \quad (5.2)$$

Basit modele göre katran yoğuşma noktası Tablo 5.10'da ve tam modele göre katran yoğuşma noktası Tablo 5.11'de verilmiştir.

Tablo 5.10: Katran yoğuşma noktası basit model.

Katran sınıfı	Bileşik	Moleküler ağırlık, (g/mol)	Aromatik halka sayısı	Konsantrasyon, ( $\text{mg}/\text{m}_n^3$ )
Sınıf 2	Fenol	92	1	0
Sınıf 3	Tolüen	94	1	0
Sınıf 4	Naftalin	128	2	0,01877
Sınıf 4	Fenantren	178	3	0,00610
Sınıf 5	Piren	202	4	0,00163
Sınıf 5	Benz[ghi]perilen	276	5	0,001

Yoğuşma noktası (K) = 342,1 K  
Yoğuşma noktası ( $^{\circ}\text{C}$ ) = 68,9 $^{\circ}\text{C}$

Tablo 5.11: Katran yoğuşma noktası tam model.

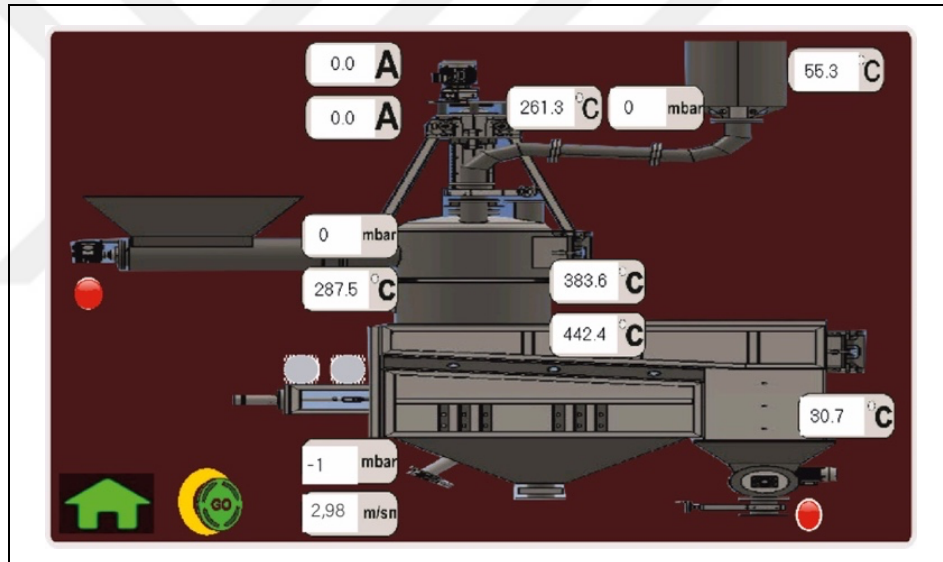
Bileşik	Moleküler ağırlık, (g/mol)	Konsantrasyon, (mg/m <sup>3</sup> )
Benzen	78,11	0
Piridin	79,1	0
Tolüen	92,14	0
2-mePeridin	93,13	0
3+4-mePeridin	93,13	0
Etilbenzen	106,17	0
m/p-Ksilen	106,16	0
o-Ksilen+Stiren	106,17	0
Fenol	94,11	0
o-Krizol	108,14	0
İnden	116,16	0
m/p-Krizol	108,14	0
Naftalin	128,28	0,01877
Kinolin	129,16	0
İzokinolin	129,16	0
2-Metilnaftalin	142,2	0
1-Metilnaftalin	142,2	0
Bifenil	154,21	0
Etenil naftalin	154,21	0
Asenaftilen	152,19	0,00671
Asenfenten	154,21	0,001
Floren	166,23	0,00262
Fenantren	178,24	0,00610
Antrasen	178,24	0,00132
Fluoranten	202,26	0,00192
Piren	202,26	0,00163
Benz[a]antrasen	228,3	0,001
Krizen	228,3	0
Benz[b]floranten	252,31	0,001
Benz[k]floranten	252,31	0,001
Benz[e]piren	252,31	0
Benz[a]piren	252,31	0,001
Perilene	252,31	0
İnden[123-cd]perilen	276,33	0,001
Dibenz[a,h]antrasen	278,35	0,001
Benz[ghi]perilen	276,33	0,001
Koronen	300,35	0
		Toplam = 0,048 mg
		Yoğuşma noktası (K) = 370,3 K
		Yoğuşma noktası (°C) = 97,1°C

Basit model hesaplamaları ile katran yoğuşma noktası 68,9°C ve tam model hesaplamaları ile 97,1°C olarak hesaplanmıştır.

Sonuçlar  $1\text{m}_n^3$  sentez gazı içerisinde toplam 0,048 mg dört halkalı ve beş halkalı poliaromatik katran bileşiklerinin bulunduğunu, katran bileşiklerinin yaklaşık  $100^\circ\text{C}$ 'de yoğunluğunu ve gazlaştırma reaktörünün minimum işletme sıcaklığının  $100^\circ\text{C}$  olması gerektiğini göstermiştir. Ayrıca bütünleşik filtre sisteminin ağır poliaromatik hidrokarbon türlerinin gideriminde de etkili olduğu görülmüştür.

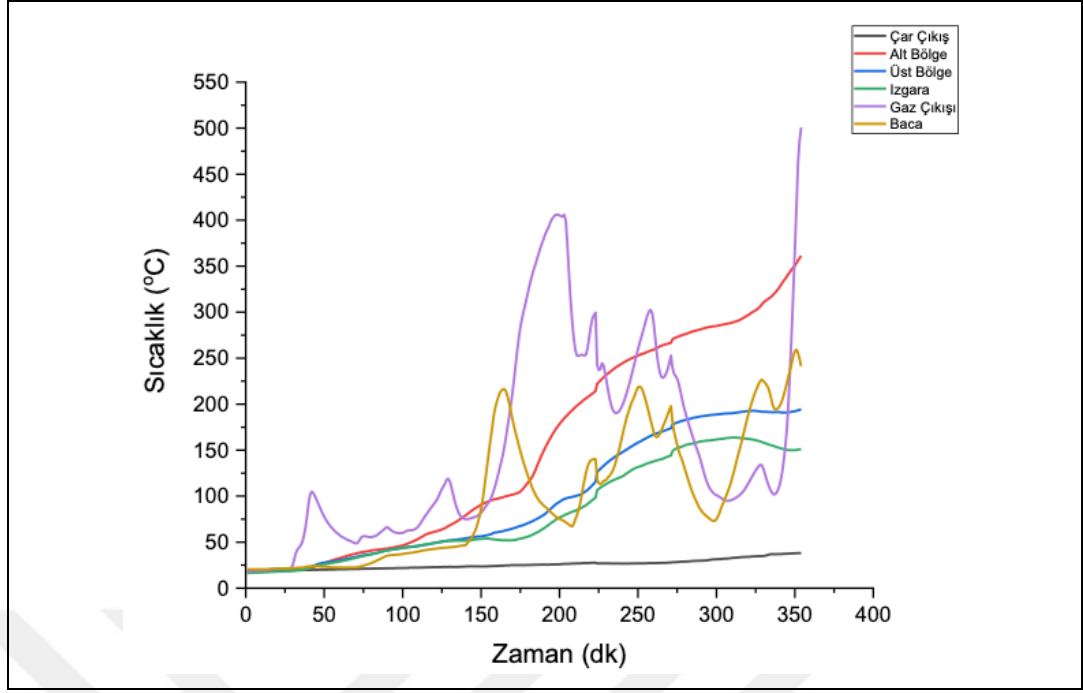
## 5.9. Sıcaklık Grafikleri

PLC sistemi ile reaktöre ait anlık sıcaklık değerleri okunabilmektedir. Bu sıcaklık değerleri reaktörün alt ve üst bölgesi, çar çıkış, ızgara, gaz çıkış ve baca sıcaklık değerleridir. Şekil 5.6'da PLC ekranında görülen sıcaklığın okunduğu bölgeler gösterilmektedir.

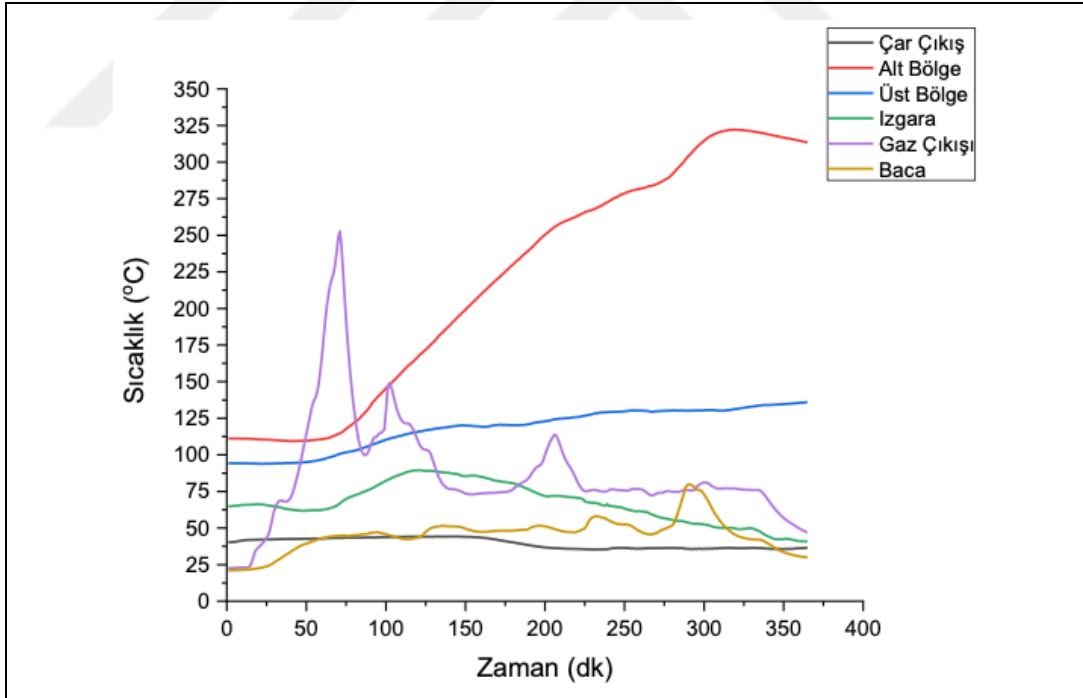


Şekil 5.6: PLC ekranından görülen sıcaklık değerleri.

PLC programlama sistemi ile izlenen ve yaklaşık 6 saat boyunca 100 kg/saat besleme debisi ile çalıştırılan reaktöre ait anlık sıcaklık değerleri Şekil 5.7'de ve 150 kg/saat besleme debisi ile çalıştırılan reaktöre ait sıcaklık grafikleri de Şekil 5.8'de verilmiştir.



Şekil 5.7: 100 kg/saat besleme debisi ile çalıştırılan reaktörün sıcaklık eğrileri.



Şekil 5.8: 150 kg/saat besleme debisi ile çalıştırılan reaktörün sıcaklık eğrileri.

Sıcaklık grafikleri incelendiğinde 100 kg/saat besleme debisi ile daha yüksek sıcaklıklara ulaşılabildiği, baca sıcaklığının yukarı akışlı gazlaştırma olmasından dolayı nispeten düşük sıcaklıkta olduğu fakat sentez gazı sıcaklığının 550°C sıcaklığa

ulaştığı görülmektedir. 150 kg/saat besleme debisi ile işletilen reaktör ise daha düşük sıcaklıklara sahiptir. Sıcaklık ile katran miktarı arasındaki ilişkiye göre sıcaklığın artması ile beraber katran miktarının azaldığı bilinmektedir. Her iki besleme debisine ait katran verileri ve sıcaklık grafikleri değerlendirildiğinde de 100 kg/saat besleme debisi ile çalıştırılan reaktörün daha yüksek sıcaklıklara ve buna bağlı olarak daha az katran konsantrasyonlarına sahip olduğu görülmektedir.



## 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada gazlaştırıcılarda yoğunlaştırılmış sıcak sentez gazı arıtma sisteminin geliştirilmesi amaçlanmış ve hem partikül maddeleri hem de katranı aynı anda temizleyecek bütünlük bir filtre sistemi tasarlanmıştır.

Sabit yataklı yukarı akışlı gazlaştırma reaktöründe gazlaştırma hammaddesi olarak meşe yongası numunesi ve gazlaştırma ajanı olarak da hava kullanılmıştır. Biyokütle analiz sonuçları değerlendirildiğinde, nem miktarının düşük olması, yüksek karbon içeriğine sahip olması ve gazlaştırma sıcaklık aralıklarında gazlaşabilmesinden dolayı meşe yongası numunesi tercih edilmiştir.

Reaktörün kirlilik yükü “Katran Protokolü” takip edilerek ve gravimetrik olarak partikül madde ve katran miktarları ölçülerek belirlenmiştir. Reaktör önce 150 kg/saat besleme debisinde işletilmiş ve kirlilik yükleri belirlenmiştir. 150 kg/saat besleme debisinde partikül madde miktarı  $0,0503 \text{ g/m}_n^3$  ve katran miktarı  $13,89 \text{ g/m}_n^3$  olarak bulunmuştur. Daha sonra 100 kg/saat besleme debisinde işletilen reaktörün kirlilik yükü partikül madde için  $0,0368 \text{ g/m}_n^3$  ve katran için  $11,26 \text{ g/m}_n^3$  olarak hesaplanmıştır. Reaktörün 100 kg/saat besleme debisinde daha kararlı çalışabilmesi ve daha az kirlilik yüküne sahip olmasından dolayı en uygun besleme debisi 100 kg/saat olarak, kullanılan hava miktarı 135 kg/saat ve en uygun eşdeğer oran 0,3 olarak belirlenmiştir.

Bütünlük filtre sisteminde partikül maddelerin arıtımı için  $10 \mu\text{m}$  ve  $5 \mu\text{m}$  çaplı gözenek boyutlarına sahip sinterlenmiş paslanmaz çelik filtreler ve katran giderimi için nikel bazlı katalizörler tercih edilmiştir. Yukarı akışlı gazlaştırma reaktörü 100 kg/saat besleme debisinde çalıştırılarak gaz çıkışın önce  $10 \mu\text{m}$  gözenek boyutuna sahip çelik filtre içerisine katalizör malzemeleri eklenerek bütünlük filtre sisteminin verimi test edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre partikül madde için %64,6 ve katran için %83,94 oranında giderim verimi elde edilmiştir. Daha sonra yine aynı besleme debisi ile çalıştırılan reaktörün gaz çıkışına  $5 \mu\text{m}$  gözenek boyutuna sahip çelik filtre içerisine katalizör malzemeleri eklenerek bütünlük filtre sisteminin verimi test edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre partikül madde için %93,86 ve katran için %94,16 oranında giderim verimi elde edilmiştir. Analiz sonuçları karşılaştırıldığında  $5 \mu\text{m}$  gözenek boyutuna sahip çelik filtre ve katalizör malzemelerinin kullanıldığı bütünlük filtre sisteminin daha verimli olduğuna karar verilmiştir.

Sentez gazının içten yanmalı motorlarda partikül madde miktarı  $0,05 \text{ g/m}_n^3$  ve katran miktarı  $0,1 \text{ g/m}_n^3$ , türbinlerde kullanılabilmesi için ise partikül madde miktarının  $0,03 \text{ g/m}_n^3$  ve katran miktarının  $0,05-5 \text{ g/m}_n^3$  olması gerektiği bilinmektedir. Bütünleşik filtre sisteminin  $5 \mu\text{m}$  gözenek boyutlu filtre ve katalizörün kullanılması ile partikül madde miktarı  $0,003 \text{ g/m}_n^3$  ve katran miktarı  $0,9042 \text{ g/m}_n^3$  olarak hesaplanmıştır. Sonuçlara göre bütünleşik filtre verimi partikül madde konsantrasyonları değerlendirildiğinde, sentez gazının içten yanmalı motorlar ve türbinlerde kullanılabilmesi için gaz kriterlerini sağlamaktadır. Katran konsantrasyonları incelendiğinde, filtre verimi üretilen sentez gazının türbinlerde kullanılmak üzere gaz kriterlerini sağlamakta ancak sentez gazının içten yanmalı motorlarda kullanılabilmesi için içerisindeki katran konsantrasyonunun azaltılması ve daha yüksek filtre verimlerinin elde edilmesi gerekmektedir.

Sonraki çalışmalar için katran giderimini arttırmak ve daha verimli bir filtre sisteminin geliştirilmesi için nikel bazlı katalizörün biyoçar, dolamit, olivin, zeolit gibi katalizörle desteklenmesi önerilmektedir. Ayrıca gazlaştırma prosesinin bir yan ürünü olan uçucu kül numunesinin analiz sonuçlarına göre içerisinde bulunan elementlerin varlığından dolayı katalizör olarak kullanılabilmesi belirtilmiştir. Katran giderimi için uçucu kül gibi katalizörlere destek malzemesinin prosten elde edilmesi ekonomik olarak da bir sonraki çalışmalar için ilgi çekicidir.

Gazlaştırma işlemi ile değerli bir yan ürün olarak biyoçar üretimi yapılmıştır. Başlangıçta hammadde numunesinin karbon içeriği %52,37 iken gazlaştırma işlemi sonucunda karbonca zengin biyoçar üretimi yapılmış ve üretilen biyoçarın karbon içeriği %66,27 olarak tespit edilmiştir.

Katalizör malzemesinin SEM ve EDS yüzey analizleri yapılmıştır. Sonuçlar  $10 \mu\text{m}$  içerisine yerleştirilen katalizör yüzeylerinde daha fazla karbon biriktiğini göstermiştir. Karbon birikmesi katalizörlerin parçalanması ve yüksek basınç düşüşü gibi olumsuz etkilere yol açabilmektedir. Dolayısıyla  $5 \mu\text{m}$  gözenek boyutuna sahip filtrenin kullanımının katalizörlerin deforme olma riskini azaltacağı düşünülmektedir.

Filtre malzeme yüzeylerinin XRD analizleri yapılmıştır.  $10 \mu\text{m}$  gözenek boyutuna sahip filtrede  $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$  alaşımının ( $2\theta = 43,62^\circ, 50,82^\circ$  ve  $74,63^\circ$ ) varlığı,  $5 \mu\text{m}$  gözenek boyutuna sahip filtrede ise  $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$  alaşımının ( $2\theta = 43,68^\circ, 50,86^\circ$  ve  $74,71^\circ$ ) ve  $\text{CaCO}_3$  ( $2\theta = 29,52^\circ, 47,35^\circ$  ve  $48,65^\circ$ ) fazının varlığı tespit edilmiştir. Filtre malzemesinin XRD sonuçları filtre malzemesinin yarı kristal yarı amorf yapıda olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte  $5 \mu\text{m}$  gözenek boyutuna sahip filtrenin

yüzeyinde kalsiyum karbonat biriktiği tespit edilmiştir. Filtre yüzeyinde meydana gelen karbonatlaşma reaksiyonunun sebepleri, avantaj ve dezavantajları gelecekteki çalışmalar için bir araştırma konusu olabilir.

PAH analiz sonuçlarına göre arıtmadan önce tutulan katran numunesinde toplam miktarı  $0,048 \text{ mg/m}_n^3$  olan dört halkalı ve beş halkalı poliaromatik hidrokarbonlar tespit edilmiştir. Arıtmadan sonra tutulan katran numunesinde ise sadece naftalin gözlenmiştir. PAH sonuçları bütünleşik filtre sisteminin ağır poliaromatik hidrokarbonların gideriminde etkili olabileceğini göstermiştir. Bununla birlikte katran yoğunlaşma noktası tam model hesaplamalarına göre yaklaşık  $100^\circ\text{C}$  olarak bulunmuştur. Katran yoğunlaşmasının önlenmesi için gazlaştırma reaktörünün sıcaklık değerlerinin  $100^\circ\text{C}$ 'den yüksek olması gerektiği tespit edilmiştir.

Reaktörden ölçülen anlık sıcaklık değerleri  $150 \text{ kg/saat}$  ve  $100 \text{ kg/saat}$  besleme debileri için karşılaştırılmıştır. Sonuçlar reaktörün  $100 \text{ kg/saat}$  besleme debisi ile çalıştırıldığında daha yüksek sıcaklıklara ulaşabildiğini göstermiştir. Bununla birlikte sıcaklığın artması ile katran miktarının azaldığı bilinmektedir. Sıcaklık değerleri ve katran konsantrasyonları bu ilişkiyi gösteren anlamlı sonuçlar vermiştir.

## KAYNAKLAR

Abdoulmoumine, N., Adhikari, S., Kulkarni, A., Chattanathan, S., (2015), "A review on biomass gasification syngas cleanup", Elsevier, Applied Energy, 155, 294–307.

Abu El-Rub, Z., Bramer E.A., Brem, G. (2004), "Review of catalysts for tar elimination in biomass gasification processes", Ind. Eng. Chem. Res, 43, 6911-6919.

Aguiar, M. L., Coury, J. R., (1996), "Cake Formation in Fabric Filtration of Gases", Industrial & Engineering Chemistry Research, 35, 3673-3679.

Anis, S., Zainal, Z. A., (2011), "Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review", Renewable and Sustainable Energy Reviews 15, 2355–2377.

Aroussi, A., Simmons, K., Pickering, S. J., (2001), "Particulate deposition on candle filters", Fuel, 80, 335-343.

Asadullah, M., (2014), "Biomass gasification gas cleaning for downstream applications: a comparative critical review", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 40, 118–132.

Basu, P., (2010), "Biomass Gasification and Pyrolysis Practical Design and Theory", 1st Edition, Elsevier, ISBN 978-0-12-374988-8.

Basu, P., (2013), "Biomass Gasification, Pyrolysis, and Torrefaction, Practical Design and Theory", 2nd Edition", Dalhousie University and Greenfield Research Incorporated, ISBN: 978-0-12-396488-5.

Bermudez, J. M., Fidalgo, B., (2016), "Chapter 15-Production of Bio-Syngas and Bio-Hydrogen Via Gasification", In: R. Luque, C. Lin, K. Wilson, J. Clark, Editors, "Handbook of Biofuels Production, Processes and Technologies", 2nd Edition, Woodhead Publishing.

Bettinelli, M., Taina, P., (1990), "Rapid analysis of coal fly ash by x-ray fluorescence spectrometry", X-Ray Spectrometry, Vol. 19, 227-232.

Bridgwater, A. V., (1994), "The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation", Fuel, 74(5), 631–653.

CEN, (2004), "Biomass Gasification-Tar and Particles in Product Gases- Sampling and Analysis", Technical Report No: TC BT/TF 143 WI CSC 03002.4.

CEN, (2005). "Sampling and Analysis Of Tar And Particles In Biomass Producer Gases", Technical Report No: BT/TF 143 WI CSC 03002.4TC.

Chen, G., Yao, J., Yang, H., Yan, B., Chen, H., (2015), "Steam gasification of acid-hydrolysis biomass CAHR for clean syngasproduction", Bioresource Technology, 179, 323-330.

Chen, Y. S., Chyou, Y. P., Li, S. C., (2014), “Hot gas clean-up technology of dust particulates with a moving granular bed filter”, *Applied Thermal Engineering*, 74, 146-155.

Ciferno, J. P., Marano, J. J., (2002), “Benchmarking Biomass Gasification Technologies for Fuels, Chemicals and Hydrogen Production”, Technical Report, U.S. Department of Energy National Energy Technology Laboratory.

Courson, C., Gallucci, K., (2019), “Chapter 8-Gas Cleaning For Waste Applications (Syngas Cleaning For Catalytic Synthetic Natural Gas Synthesis)”, In: M. Materazzi, P. U. Foscolo, Editors, “Substitute Natural Gas from Waste”, Academic Press, ISBN 978-0-12-815554-7,

Cummer, K. R., Brown, R. C., (2002), “Ancillary equipment for biomass gasification”, *Biomass and Bioenergy*, 23, 113–128.

Dalai, A. K., Batta, N., Eswaramoorthi, I., Schoenau, G. J., (2009), “Gasification of refuse derived fuel in a fixed bed reactor for syngas production”, *Waste Management*, 29, 252–258.

Dalena, F., Basile, A., Rossi, C., (2017), “Bioenergy Systems for the Future, Prospects for Biofuels and Biohydrogen”, 1st Edition, Woodhead Publishing, ISBN: 978-0-08-101026-6.

Dayton, D., (2002), “A Review of the Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction”, Milestone Completion Report No: NREL/TP-510-32815, National Renewable Energy Laboratory.

Delgado, J., Aznar, M., Corella, J., (1996), “Calcined dolomite, magnesite, and calcite for cleaning hot gas from a fluidized bed biomass gasifier with steam: Life and usefulness”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 3637-3643.

Devi, L., (2005), “Catalytic Removal of Biomass Tars; Olivine as Prospective In-Bed Catalyst for Fluidized-Bed Biomass Gasifiers”, Technische Universiteit Eindhoven, Netherlands.

Devi, L., Ptasiński, K. J., Janssen, F. J. J. G., (2003), “A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes”, *Biomass and Bioenergy*, 24, 125–140.

Doğru, M., (2000), “Fixed Bed Gasification of Biomass”, Ph.D. Thesis, University of Newcastle, UK.

Dou, B., Gao, J., Sha, X., Baek, S. W., (2003), “Catalytic cracking of tar component from high-temperature fuel gas”, *Applied Thermal Engineering*, 23, 2229–2239.

Duo, W., Grace, J. R., Lim, C. J., Brereton, C. M. H., Watkinson, A. P., Laursen, K., (1999), “The role of the filter cake in hot gas cleaning with ceramic filters”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 260-269.

Gil, J., Corella, J., Aznar, M. P., Cabellero, M. A., (1999), "Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: Effect of the type of gasifying agent on the product distribution", *Biomass and Bioenergy*, 17, 389-403.

Gölbaşı, Ş., (2009), "Biyokütleinin Termal Bozunma Süreçlerindeki Gaz Ürünlerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

Hacı, S., Bozkurt, I., Serkan, C., (2018), "Turkey's Energy Strategy for 2023 Targets after 2000 MW Giant Renewable Energy Contract", *International Conference on Power and Renewable Energy, 3rd Renewable Energy and Clean Energy*, Volume 64, Article Number: 01001.

Han, J., Kim, H., (2008), "The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: An overview", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(2), 397–416.

Hasler, P., Nussbaumer, T., (1999), "Gas cleaning for IC engine applications from fixed bed biomass gasification", *Biomass Bio-energy*, 16, 385-395.

Heidenreich, S., (2013), "Hot gas filtration, A review", *Fuel*, 104, 83–94.

Heidenreich, S., (2015), "Chapter Eleven-Hot Gas Filters", In: S. Tarleton, Editors, "Progress in Filtration and Separation", Academic Press.

Hemmer, G., Hoff, D., Kasper, G., (2003), "Thermo-analysis of fly ash and other particulate materials for predicting stable filtration of hot gases", *Advanced Powder Technol.*, 14, 6, 631– 655.

Herman, A. P., Yusuf, S., Shahbaz, M., Patrick, D.O., (2016), "Bottom ash characterization and its catalytic potential in biomass gasification", *Procedia Engineering*, 148, 432–436.

Higman, C., Burgt, M., (2003), "Gasification", 1st Edition, Gulf Professional Publishing.

Hofbauer, H., Materazzi, M., (2019), "Waste gasification processes for SNG production", *Technical Assessment and Industrial Applications of Biochemical and Thermochemical Processes*, 105-160.

Hurley, J. P., Dockter, B. A., (2003), "Factors affecting the tensile strength of hot-gas filter dustcakes", *Advanced Powder Technol.*, 14, 6, 695– 705.

Jangsawang, W., Laohalidanond, K., Kerdsuwan, S., (2015), "Optimum equivalence ratio of biomass gasification process based on thermodynamic equilibrium model", *Energy Procedia*, 79, 520 – 527.

Jones, P.D., Mann, M.E., (2004), "Reviews of geophysics, Climate over past millennia", *Advancing Earth and Space Science*, 42,2.

Jordan, C. A., Akay, G., (2012), “Occurrence, composition and dew point of tars produced during gasification of fuel cane bagasse in a downdraft gasifier”, *Biomass and Bioenergy*, 42, 51-58.

Kaupp, A., & Goss, J. R., (1984), “History of small gas producer engine systems”, *Small Scale Gas Producer-Engine Systems*, 8–24.

Kirkels, A.F., Verbong, G.P.J., (2011), “Biomass gasification: Still promising? A 30-year global overview”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 471–481.

Kirubakaran, V., Sivaramakrishnan, V., Nalini, R., Sekar, T., Premalatha, M., Subramanian, P., (2009), “A review on gasification of biomass”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 179–186.

Kumar, A., Jones, D. D., Hanna, M. A., (2009), “Thermochemical biomass gasification: a review of the current status of the technology”, *Energies*, 2, 556-581.

Lehmann, J., (2009), “Biochar for environmental management: an introduction”, *Biochar Environ. Manage. Sci. Technol.*, 25, 15801-15811.

Loosdrecht, J., Niemantsverdriet, J.W., (2013), “Chapter 5.4-Synthesis gas to hydrogen, methanol and synthetic fuels”, In: R. Schlögl, Editors, “Chemical Energy Storage” De Gruyter.

Ma, L., Liao, C., Zhu, Y., Chen, H., Ding, Y., (2011), “An environment friendly energy recovery technology: Municipal solid waste gasification”, *Third International Conference on Measuring Technology and Mechatronics Automation*, 407-409, Shanghai, China, 6-7 January.

Mahinpey, N., Gomez, A., (2016), “Review of gasification fundamentals and new findings: Reactors, feedstock, and kinetic studies”, *Chemical Engineering Science*, 148, 14–31.

Maitlo, G., Mahar, R., Bhatti, Z. A., Unar, I. N., (2018), “A comprehensive literature review of thermochemical conversion of biomass for syngas production and associated challenges”, *mehran university research journal of engineering & technology*, Vol. 38, No. 2, 495-512.

Maniatis, K. ve Beenackers, A. A. C. M., (2000), “Tar protocols. IEA bioenergy gasification task”, *Biomass and Bioenergy*, 18, 1-4.

Miller, B. G., (2005), “Chapter 6-Emissions Control Strategies for Power Plants”, 1st Edition, “Coal Energy Systems”, Academic Press.

Miller, B. G., (2010), “Clean Coal Engineering Technology”, 1st Edition, Butterworth-Heinemann.

Miller, B., (2015), “Chapter 3-Particulate Formation and Control Technologies”, 1st Edition, “Fossil Fuel Emissions Control Technologies”, Butterworth-Heinemann.

Orio, A., Corella, J., Narvaez, I., (1997), "Performance of different dolomites on hot raw gas cleaning from biomass gasification with air", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 3800-3808.

Prabhansu, Karmakar, M. Kr., Chandra, P., Chatterjee, P. Kr., (2015), "A review on the fuel gas cleaning technologies in gasification process", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 689–702.

Rapagna, S., Jand, N., Kiennemann, A., Foscolo, P. U., (2000), "Steam-gasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles", *Biomass and Bioenergy*, 19, 187–197.

Reed, T., Das, A., (1988), "Handbook of Biomass Downdraft Gasifier Engine Systems", 1st Edition, Solar Energy Research Ins., Golden, CO (USA).

Rezaiyan, J., Cheremisinoff, N. P., (2005), "Gasification Technologies A Primer for Engineers and Scientists Chemical Industries", 1st Edition, CRC Press.

Richardson, Y., Drobek, M., Julbe, A., Blin, J., Pinta, F., (2015), "Chapter 8-Biomass Gasification to Produce Syngas", In: A. Pandey, M. Stöcker, T. Bhaskar, R. K. Sukumaran, Editors, "Recent Advances in Thermochemical Conversion of Biomass", Elsevier.

Rios, V. M. L., Aldemar, M. G., Lora, E. E. S., Olmo, A. A., (2018), "Reduction of tar generated during biomass gasification: A review", *Biomass and Bioenergy*, 108, 345–370.

Rosen, M. A., Reddy, B. V., Self, S. J., (2018), "Underground coal gasification (UCG) modeling and analysis", *Underground Coal Gasification and Combustion*, 329-363.

Rubow, K. L., Huang, B., Wilson, M., Mahon, E., Corporation, M., (2006), "Hot Gas Filtration Using Sintered Metal Filters", Presented at the 4th China International Conference, 1–8, Shanghai, China, November.

Sarfaraz, Q., Silva, L.S.d., Drescher, G.L. et al. (2020), "Characterization and carbon mineralization of biochars produced from different animal manures and plant residues", *Sci Rep* 10, 955.

Seville, J. P. K., (1993), "Rigid ceramic filters for hot gas cleaning", *KONA Powder and Particle Journal*, 11.

Seville, J., Chuah, T. G., Sibanda, V., Knight, P., (2003), "Gas cleaning at high temperatures using rigid ceramic filters", *Advanced Powder Technology*, 14, 6, 657–672.

Sharma, S., Meena, R., Sharma, A., Goyal, P., (2014), "Biomass conversion technologies for renewable energy and fuels: A review note", *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering*, 2278-1684, 11/2.

Sharma, S.D., Dolan, M., Park, D., Morpeth, L., Ilyushechkin, A., McLennan, K., Harris, D. J., Thambimuthu, K. V., (2008), “A critical review of syngas cleaning technologies—Fundamental limitations and practical problems”, *Powder Technology*, 180, 115–121.

Shen, Y., (2015), “Chars as carbonaceous adsorbents/catalysts for tar elimination during biomass pyrolysis or gasification”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43, 281–295.

Sikarwar, V. S., Zhao, M., Fennell, P. S., Shah, N., Anthony, E. J., (2017), “Progress in biofuel production from gasification”, *Progress in Energy and Combustion Science*, 61, 189-248.

Sikarwar, V.S., Zhao, M., Clough, P., Yao, J., Zhong, X., Memon, M.Z., Shah, N., Anthony, E.J., Fennell, P.S., (2016), “An overview of advances in biomass gasification”, *Review Article, Energy Environ. Sci.*, 9, 2939-2977.

Simell, P. A. ve Bredenberg, J. B., (1990), “Catalytic purification of tarry fuel gas”, *Fuel*, 69, 1219-1225.

Simeone, E., Siedlecki, M., Nacken, M., Heidenreich, S., Jong, W., (2013), “High temperature gas filtration with ceramic candles and ashes characterisation during steam–Oxygen blown gasification of biomass”, *Fuel*, 108, 99-111.

Speight, J., (2014), “Gasification of Unconventional Feedstocks”, 1st Edition, Gulf Professional Publishing.

Susastriawan, A. A. P., Saptoadi, H., Purnomo, (2017), “Small-scale downdraft gasifiers for biomass gasification: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 989–1003.

Sutton, D., Kelleher, B., Ross, J. R. H., (2001), "Review of literature on catalysts for biomass gasification", *Fuel Processing Technology*, 73, 155–173.

Torres, W., Pansare, S. S., Goodwin Jr. G. J., (2007), “Hot gas removal of tars, ammonia, and hydrogen sulfide from biomass gasification gas, catalysis reviews”, 49:4, 407-456.

UNFCCC, (2005), “Clarifications of definition of biomass and consideration of changes in carbon pools due to a CDM project activity”, *Technical Report No: EB-20, Annex 8*.

Wang, J., Wang, S., (2019), “Preparation, modification and environmental application of biochar: A review”, *Journal of Cleaner Production*, 227, 1002-1022.

Warnecke, R., (2000), “Gasification of biomass: comparison of fixed bed and fluidized bed gasifier”, *Biomass and Bioenergy*, 18, 489-497.

Watson, J., Zhang, Y., Si, B., Chen, W.T., Souza, R., (2018), “Gasification of biowaste: A critical review and outlooks”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 83, 1–17.

Web 1, (2020), <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2020>, (Erişim Tarihi: 04/2020).

Web 2, (2020), <https://www.worldbioenergy.org/global-bioenergy-statistics/>, (Erişim Tarihi: 05/2020).

Web 3, (2016),  
<https://www.worldenergy.org/wp-content/uploads/2016/10/World-Energy-Resources-Full-report-2016.10.03.pdf>, (Erişim Tarihi: 2016).

Web 4, (2021), <https://enerji.gov.tr/bilgi-merkezi-enerji-biyokutle>, (Erişim Tarihi, 01/03/2021).

Web 5, (2012), <https://www.acs.org/content/acs/en/molecule-of-the-week/archive/l/lignin.html>, (Erişim Tarihi: 25/02/2012).

Web 6, (2008), [https://www.compete-bioafrica.net/publications/publ/UNF\\_Bioenergy\\_full\\_report-10-2008.pdf](https://www.compete-bioafrica.net/publications/publ/UNF_Bioenergy_full_report-10-2008.pdf), (Erişim Tarihi: 10/2008).

Web 7, (2021), <https://www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-basics#PM>, (Erişim Tarihi: 26/05/2021).

Web 8, (2020), <https://www.epa.gov/air-emissions-monitoring-knowledge-base/monitoring-control-technique-wet-scrubber-particulate-matter>, (Erişim Tarihi: 9/11/2020).

Web 9, (2020), <https://accendoreliability.com/cyclone-separators-overview/>, (Erişim tarihi: 05/03/2020).

Web 10, (2020), <https://www.tenmat.com/downloads/hot-gas-filtration-brochure.pdf>, (Erişim Tarihi: 27/02/2020).

Web 11, (2020), <http://www.thersites.nl/classification.aspx>, (Erişim Tarihi: 05.03.2020).

Web 12, (2021), [https://www.eiu.edu/energy/hhv\\_of\\_syn\\_gas.pdf](https://www.eiu.edu/energy/hhv_of_syn_gas.pdf), (Erişim Tarihi: 05/2021)

Wen, W. Y, Caln, E., (1984), “Catalytic pyrolysis of a coal tar in a fixed-bed reactor”, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 23, 627-637.

Woodard, F., Curran, A., (2006), “Industrial Waste Treatment Handbook, 2nd Edition, Elsevier Science.

Woolcock, P. J., Brown, R. C., (2013), “A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas”, *Biomass and Bioenergy*, 52, 54-84.

Xu, C., Donald, J., Byambajav, E., Ohtsuka, Y., (2010), “Recent advances in catalysts for hot-gas removal of tar and NH<sub>3</sub> from biomass gasification”, *Fuel* 89, 1784–1795.

Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., Zheng, C., (2007), “Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis”, *Fuel* 86, 1781–1788.

Yang, L., Ji, Z., Wu, X., Ma, W., (2015), “Application and operating experience of sintered metal fiber hot gas filters for FCC unit”, *Procedia Engineering*, 102, 1073 – 1082.

Yung, M. M., Jablonski, W. S., Magrini-Bair, K. A., (2009), "Review of catalytic conditioning of biomass- derived syngas", *Energy and Fuels*, 23(4), 1874–1887.

Zwart, R. W. R., (2009), “Gas cleaning downstream biomass gasification Status Report 2009”, Technical Report No: ECN-E--08-078, 13–26, Energy Research Center of the Netherlands, Netherlands,

## ÖZGEÇMİŞ

Sevdenur BEŞİRLİ 2010 yılında başladığı Yıldız Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünü 2015 yılında tamamladı. Farklı iş tecrübelerinden sonra 2018 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başlayan BEŞİRLİ eş zamanlı olarak burada TÜBİTAK 1001 projesinde bursiyer olarak çalışmaya hak kazanarak hem tez hem de proje çalışmalarını yürüttü.

## EKLER

### Ek A: Katalizör Malzemelerinin Avantaj ve Dezavantajları Özet Tablosu

SENTETİK KATALİZÖRLER		
<b>Biyoçar</b>	Türleri	-Hammaddeye bağlı olarak değişmekte
	Avantajlar	-Sentetik katalizörlere kıyasla daha ucuz -Gazlaştırma prosesinin doğal ürünü -Katran gideriminde etkin
	Dezavantajlar	-Ağır katranların giderilmesinde çok etkin değil -Gazlaştırma reaksiyonları neticesinde tükenme
	Veriminin artırılması	-Katran aktivitesi gözenek büyüklüğü, yüzey alanı ve kömürün kül veya mineral içeriğine bağlı
	Referans	[Abu El-Rub, vd, 2004], [Basu, 2010], [Zwart et al., 2009]
<b>Sıvı Katalitik Çatlama (FCC) Katalizörleri</b>	Türleri	Zeolit
	Avantajlar	-Sentetik katalizörlere kıyasla daha ucuz -Literatürce zengin bilgi birikimi - Y-zeolit ile %100 katran giderimi -Ağır katranlara toleransı fazla - Daha iyi termal / hidrotermal stabilite - Azot ve kükürt bileşiklerine karşı daha yüksek direnç -Kolay yenilenebilmeleri
	Dezavantajlar	-Kok oluşumu nedeniyle hızlı devre dışı kalması
	Veriminin artırılması	-Artan asitlik ile katran aktivitesi artmakta (fakat kok miktarı da artmakta) - Katran aktivitesi geniş yüzey alanı ve geniş gözenek çapı ile artmakta
	Referans	[Abdoulmoumine et al., 2015], [Abu El-Rub et al., 2004], [Anis and Zaniyal, 2011], [Rios et al., 2018], [Woolcock and Brown, 2013]
<b>Alkali Metal Karbonat Katalizörler</b>	Türleri	Periyodik tablo 1A grubu metalleri (K, Na, Cs, Li, Rb), $K_2CO_3$ , $Na_2CO_3$
	Avantajlar	-Katran gideriminde etkin -Gaz kalitesinin iyileştirilmesinde etkin -Metan gideriminde etkin
	Dezavantajlar	- Kül içeriğinde artışa neden olması -Partikül yığılmasına bağlı potansiyel aktivite kaybı
	Referans	[Abu El-Rub et al., 2004], [Basu, 2010], [Rios et al., 2018], [Sutton et al., 2001]
<b>Aktifleştirilmiş Alümina Katalizörler</b>	Türleri	$Al_2O_3$ , $Al(OH)_3$ , $AlO(OH)$
	Avantajlar	-Katran gideriminde etkin -Katalizör desteği ile amonyum gideriminde etkin, $H_2S$ zehirlenmesine karşı etkin ve ideal $H_2:CO$ oranı (2:1)
	Dezavantajlar	- Hızlı bir şekilde dejenere olması
	Veriminin artırılması	-Destek katalizörün ilavesi ile etkinliği artmakta -Alümina destekli en etkili katalizör $Ni/Al_2O_3$
Referans	[Abu El-Rub et al., 2004], [Devi et al., 2003], [Simell, and Bredenberg, 1990], [Woolcock and Brown, 2013]	
<b>Nikel bazlı Katalizör</b>	Türleri	$NiMo$ , $Ni-Al_2O_3$ , $Ni$ -Dolomit, $Ni$ -Olivin, $Ni$ -Zeolit
	Avantajlar	-Katran gideriminde neredeyse %100 giderim verimi (Dolomite kıyasla 8-10 kat daha aktif) -Metan ve amonyak gideriminde etkin - $CO/H_2$ verimini arttırmada etkin

	Dezavantajlar	-Hızlı bir şekilde dejenere olması -Pahalı olması
	Veriminin arttırılması	Destek katalizörlerin ilavesi ile % olarak katran verimleri elde edilebilmekte NiMo ( $\approx$ %100), Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $\approx$ %100), Ni-Dolomit (%97), Ni-Olivin (%85-100), Ni-Zeolit (%99.5)
	Referans	[Abu El-Rub et al., 2004], [Anis and Zaniyal, 2011], [Dayton, 2002], [Duo et al., 2003], [Xu et al., 2010]
<b>DOĞAL KATALİZÖRLER</b>		
<b>Olivin</b>	Türleri	(Mg, Fe) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
	Avantajlar	-Ucuz ve bol miktarda -Sağlam bir malzeme -Yıpranmaya karşı direnci kuma eşdeğer
	Dezavantajlar	-Katran giderim veriminin çok yüksek olmaması
	Veriminin arttırılması	-Katran aktivitesi manyezit (MgO) ve demir oksit (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) içeriği ile ilişkili. -Kalsine edilmemiş olivin %46 verim, kalsine işlemi sonrası %80 verime ulaşabilmekte
	Referans	[Abu El-Rub et al., 2004], [Dayton, 2002], [Devi, 2005], [Rapagna et al., 2000]
<b>Kil Mineralleri</b>	Türleri	Kaolinit, Montmorillonit, illit grupları, Alüminyum silikat
	Avantajlar	-Ucuz -Bertafı kolay -Küçük gözenek ebatlarına sahip zeolitlerinkine benzer katalitik aktiviteye sahip
	Dezavantajlar	-Katran aktiviteleri dolomit ve olivine kıyasla düşük -Yüksek sıcaklıklarda (800 -850 °C) gözenek yapısının bozulması
	Referans	[Abu El-Rub et al., 2004], [Simell and Bredenberg, 1990], [Wen and Caln, 1984]
<b>Demir Metal Oksitler</b>	Türleri	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , HFeO <sub>2</sub> *, FeCO <sub>3</sub> , FeTiO <sub>3</sub> , FeS <sub>2</sub> , Limonit
	Avantajlar	-Ucuz ve bol -Katran gideriminde etkin -Limonit %100 amonyok giderimi sağlamakta - Limonit katalizör atığı demir ve metal üretiminde kullanılabilen
	Dezavantajlar	-Katran aktiviteleri dolomitten daha düşük
	Referans	[Abdoulmoumine et al., 2015], [Abu El-Rub et al., 2004], [Xu et al., 2010]
<b>Kalsine Dolomit</b>	Türleri	-CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Dolomit), MgO-CaO (Kalsine Dolomit)
	Avantajlar	-Ucuz ve bol miktarda -%95'e kadar katran giderim verimi -Pahalı ve hassas katalizörleri korumak amacıyla kullanılabilen
	Dezavantajlar	-Ağır katranları parçalayamamakta -Elütrasyona yol açan zayıf mekanik özelliklere sahip -Çok kırılğan malzemelerdir -Çabuk aşınırlar -Erime noktası düşük
	Veriminin arttırılması	-Kok oluşumu ve CO <sub>2</sub> kısmi basıncının, dolomitin denge ayrışma basıncından daha büyük olması deaktivasyona sebep olmakta -Gözenek çapının ve Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> içeriğinin arttırılması ile katran gideriminde %20 artış -Ayrıca Ca/Mg oranının yüksek olması katran aktivitesini arttırabilen
	Referans	[Abu El-Rub et al., 2004], [Dayton, 2002], [Han and Kim, 2008], [Orio et al., 1997], [Simell et al., 1991], [Torres et al., 2007]



## Ek C: Partikül Madde ve Katran Tayini Deneyi İçin Gerekli Olan Ekipmanlar ve Kimyasallar

Malzeme	Özellik
Gaz yıkama şişeleri	250 ml, dışı şilif 29/32
Gaz yıkama şişe başlığı	firit diskli,cam yan kollu
Gaz yıkama şişe başlığı	firit disksiz,cam yan kollu
Bağlantı borusu	PTFE - 8,0 mm iç çap - 10,0 dış çap
Soğutma banyosu, tepsi	P.P., 5lt
Buz kalıbı	Küçük küp
Hassas tartı	1 mg hassasiyette
Desikatör	Vakumlu
Boncuk	Silika jel, desikatör için
Etüv	
Soxhlet ekstrasyon cihazı/ekipmanları	500 ml
Ekstraktör kartuşu	30x80mm
Erlen	500 ml, cam, orta boyun
Balon joje	500 ml, amber şilifli
Termometre	Portatif
Parafilm dispenseri	mavi
Şişeler	250 ml ve 500 ml, kapaklı, amber
Gaz örnekleme torbası	
<b>Kimyasallar</b>	
Etanol	%99.9 saflıkta
İzopropanol	%99.5 saflıkta

## Ek D: Partikül Madde ve Katran Tayini Deney Prosedürü

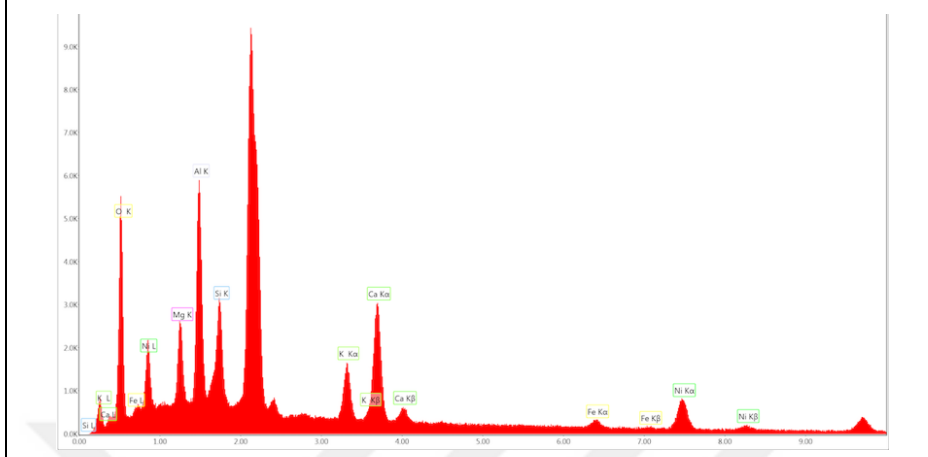
		Prosedür
1. Adım	Ekstraktör Kartuşunun Hazırlanması	<p>-110°C'de, atmosfer basıncında filtreyi gece boyunca etüvde kurutulmalı</p> <p>-Alüminyum folyo tartılmalı</p> <p>- Filtre fırından çıkarmalı ve doğrudan alüminyum folyoya sarılmalı</p> <p>-Desikatörde (oda sıcaklığında) iklimlendirilmeli</p> <p>-Alüminyum folyo kaplı filtre hassas tartıda tartılmalı</p> <p>-Alüminyum folyo kaplı filtreden alüminyum folyo ağırlığı çıkarılmalı ve filtrenin ağırlığı hesaplanmalı</p> <p>- Alüminyum folyo filtreden çıkarılmalı, filtre monte edilmeli ve filtre tutucu ayarlanan değere ısıtılmalı</p>
2. Adım	Soxhlet Ekstraksiyon İşlemi	<p>- Soxhlet ekstraksiyonu partikül ve katran analizinden önce partikül filtresindeki katranların partiküllerden ayrılması için yapılan bir işlemdir;</p> <p>-Filtre Soxhlet cihazına aktarılır</p> <p>-Parçacık kaybını önlemek için filtreyi dik konumda tutulur</p> <p>-Soxhlet cihazına uygun miktarda (250-500 ml) izopropanol dikkatlice eklenir</p> <p>-Filtre en az 6-8 saat izopropanol damlacıkları belirginleşene kadar ekstrakte edilir <sup>[1]</sup></p> <p>-Filtre Soxhlet cihazından çıkarılır ve dik konumda tutulur</p> <p>-Gazın partükül kütlelerini hesaplanır (2.1. Adım)</p> <p>-Soxhlet ekstraksiyon prosedüründen gelen izopropanol solüsyonu yıkama şişelerinde toplanan numuneye eklenir. Bu toplanan numunenin hacmi/ağırlığı kaydedilir</p>

2.1.Adım	Partikül Kütlesinin Hesaplanması	<p>-Aynı kurutma ve tartım prosedürü 1. Adımdaki ekstraktör kartuşunun hazırlandığı kısımdaki gibi gerçekleştirilir</p> <p>-110°C’de, atmosfer basıncında partikül madde kaplı filtre gece boyunca etüvde kurutulur</p> <p>-Alüminyum folyo tartılır</p> <p>-Etüvden çıkarılan partikül madde kaplı filtre alüminyum folyo ile sarılır</p> <p>-Alüminyum sarılan partikül maddeli filtre tartılır</p> <p>-İlk filtre ağırlığı örneklenen filtre ağırlığından çıkartarak toplanan parçacık madde kütlesi hesaplanır</p> <p>-Örnekleme yapılan gazın hacmi ve sıcaklık, basınç değerleri kullanılarak gazlaştırma ürünü gazındaki <math>g/m_n^3</math> cinsinden parçacık konsantrasyonu hesaplanır</p>
3.Adım	Katran Deneyi	<p>-Biyokütle gazlaştırma ürünü gazlarındaki partiküllerin ve katranların belirlenmesi iki aşamada gerçekleştirilir: örnekleme ve analiz</p>
3.1.Adım	Örnekleme	<p>-Gaz yıkama şişeleri gaz debisi <math>0.1-0.6 m_n^3/saat</math> akış hızı için tasarlanmalı [2]</p> <p>-250 ml’lik toplam 6 gaz yıkama şişesi seri olarak bağlanır</p> <p>-5 adet yıkama şişesine 50 ml izopropanol çözeltisi eklenir</p> <p>-Sonuncu şişeye izopropanol eklenmez</p> <p>-Yıkama şişelerinin sıcaklığı ayarlanır;</p> <p>1,2,4; 35 ila +40°C 3,5,6; -15 ila -20°C 2,3,5,6. Şişelerin şişe başlıkları cam firitli olmalı</p> <p>-Oda sıcaklığından -20°C örnekleme sıcaklığına soğutmak için;</p> <p>-Soğutma banyosu buz/tuz/su karışımı ile hazırlanır ve 30 dakika beklenir</p> <p>-Yeterli miktarda katranın toplanması için örnekleme süresi &lt;30 dakika olmalı</p>
3.2.Adım	Analiz	<p>-GC-MS veya GC-FID ile katran analizi yapılır.</p>

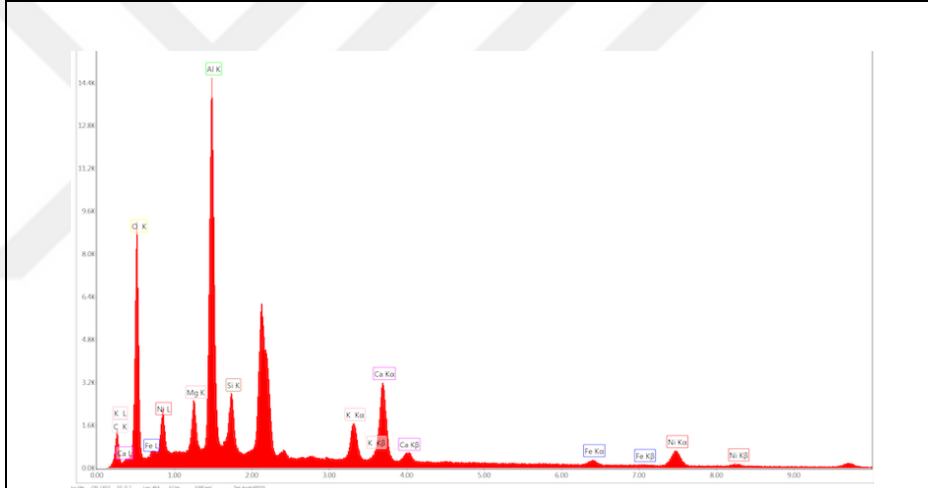
4. Adım	Gravimetrik Katran Kütlesinin Hesaplanması	<ul style="list-style-type: none"><li>-Gravimetrik katran kütlesi aşağıdaki solvent damıtma ve buharlaştırma yolu ile belirlenir;</li><li>-Aşağıdaki şekilde verilen karma katran çözümü takip edilir</li><li>-Basınç göstergeli standart bir döner buharlaştırıcı kullanılır</li><li>-Boş bir şişeye 100 mbar'lık bir vakuma ulaşmak için suyun debisi ayarlanır</li><li>-200-250 ml şişe kullanılır, 1 saat desikatörde iklimlendirilir ve kurutulur</li><li>-Hassas terazide tartılır</li><li>-Şişeye 100 ml toplam örnek çözeltilerden ilave edilir</li><li>-Şişe döner buharlaştırıcıya bağlanır ve buharlaştırma 55°C'de su banyosu ile başlatılır</li><li>-Başlangıçta vakum 100 mbar'dan daha yüksek olmalı ve kademeli olarak 100 mbar'a düşmeli</li><li>-Damlalar cold finger'dan saniyede 1-2 damla düşmeli</li><li>-Neredeyse tüm solventler buharlandıktan sonra düşen damlaların hızı azalacaktır. Bir kronometre ile düşen iki damla arasındaki süre gözlemlenmeli</li><li>-Ardışık iki damla arasındaki süre en az 4 saniye olana kadar devam edilmeli</li><li>-Bu iki damladan sonra buharlaşmaya 15 dakika daha devam edilmeli. Bu aşamada su zerrelere görülürse şişe döner buharlaştırıcıdan çıkarılmalı</li><li>-20ml etanol eklenmeli ve tekrardan başlatılmalı ("Şişe döner buharlaştırıcıya bağlanmalı ve buharlaştırma 55°C'de su banyosu ile başlatılmalı" kısmından itibaren)</li><li>-Su zerrelere gözlenmezse numune azotla yıkanırken buharlaşmaya 30 dakika daha devam edilir</li><li>-Vakumun 350 mbar'ı geçmemesi için azot akışı ayarlanır</li><li>-Havası alınarak ve nitrojen tasfiyesi kesilerek vakum kesilir</li><li>-Şişenin dönmesi durdurulur</li><li>-Şişe ısıtılmış su banyosundan çıkarılır, kurutulur ve şişe en az 2 saat boyunca bir desikatör içinde iklimlendirilir</li></ul>
---------	--	---

		-Şişe tartılır ve 4.1. adımda açıklandığı gibi gravimetrik katran miktarı hesaplanır
5. Adım	Hesaplama	Homojen sıvı numunesinin bir kısmı iyi tanımlanmış koşullar altında buharlaştırılır, buharlaşma kalıntısı tartılır. Daha sonra sonuç, $m_n^3$ başına mg cinsinden gravimetrik katran miktarı yeniden hesaplanır <sup>2</sup>
6. Adım	Numunelerin Saklanması	-Numuneler analiz edilene kadar $<5^{\circ}C$ sıcaklıkta kapalı, koyu renkli bir şişe içerisinde saklanmalı -Analiz mümkün olan en kısa sürede yapılmalı -Filtre kartuşu içerisinde izopropanol bulunan kapaklı bir kavanozda saklanmalı ve $<5^{\circ}C$ sıcaklıkta analize kadar tutulmalı
7. Adım	Ekipmanların Temizliği	-Yağ veya katranla kirlenmiş cam ekipman 24 saat boyunca bir alkali banyoya (pH: 11-12) yatırılmalı -Yumuşatılmış su ile birincil durulamayı yapılmalı - $85^{\circ}C$ 'de, 45 dakika boyunca yıkanmalı -4 kez demineralize su ile durulanmalı -Camdaki organik kalıntıları gidermek için 2 saat boyunca etüvde $50^{\circ}C$ 'de bekletilmeli -Soğutulduktan sonra cam ekipmanlar parafilm ile kapatılmalı -PFTE hortumları ve yıkama şişeleri temiz görüne kadar izopropanolle durulanmalı, parafilm ile kaplanmalı
<p><sup>[1]</sup> Düşük katran konsantrasyonlarında filtreden çözünen tuzların gravimetrik katran konsantrasyonunu etkileyebileceği unutmamalıdır. Bu nedenle düşük konsantrasyon beklendiğinde ekstraksiyon en fazla 8 saat ile sınırlanır.</p> <p><sup>[2]</sup> Önerilen tüm gazlaştırma ürünü gaz tipleri için önerilen minimum örnekleme hacmi <math>0,1 m_n^3</math>'tür. Çözeltideki toplam katran içeriği, gravimetrik analiz için en az 100 mg/(kg çözelti) olmalıdır.</p>		

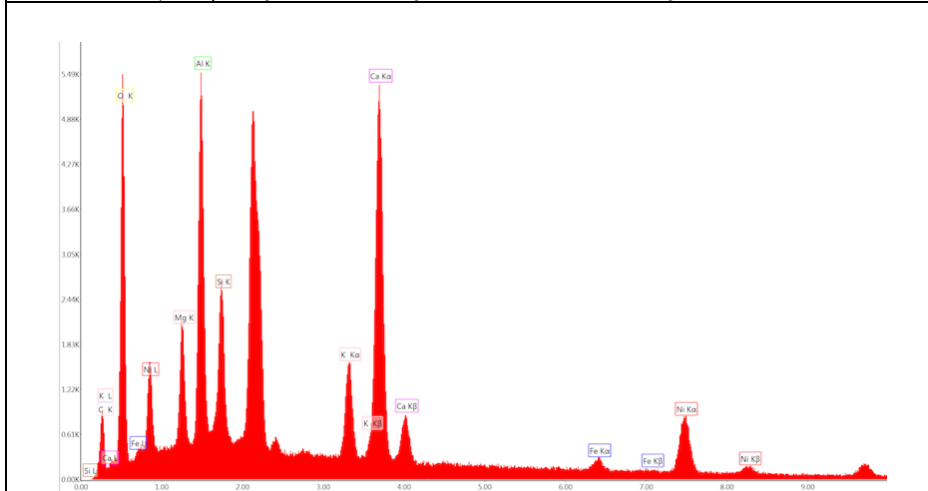
## Ek E: Katalizör Malzemelerinin EDS Analiz Bulguları



a) Kullanılmamış katalizör



b) 10µm çelik filtre içerisinde kullanılmış katalizör



b) 5µm çelik filtre içerisinde kullanılmış katalizör

