

Biyokütleden Sentez Gazı Eldesinde Kullanılan Gaz Filtrelerinin ve Filtreleme Yöntemlerinin Değerlendirilmesi

Mehmet Selçuk Mert, Merve Sert, Gökçen Özkara, Fikret Yüksel*

Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Yalova-Türkiye

Öz

Biyokütle ısı enerjisi elde etmek amacıyla doğrudan yakılarak kullanılabilen gibi termokimyasal yöntemlerle piroliz, gazlaştırma, sıvılaştırma ve biyokimyasal anaerobik bozunma proseslerinden geçirilerek katı, sıvı ve/veya gaz ürün eldesi için de kullanılabilir. Biyokütleden enerji dönüşümünde gelecek vadeden termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden birisi de gazlaştırma prosesidir. Ancak, biyokütle gazlaştırma prosesinde katran da meydana gelir. Katran gideriminde son yıllarda gerçekleşen çalışmalar çerçevesinde, etkin bir yöntem olarak sunulan katalitik filtreler ile hem partikül hem de katran giderimi tek adımda gerçekleştirilebilmektedir. Partikül ve katran gideriminin yüksek sıcaklıkta ve tek adımda gerçekleştirilmesi de enerji verimliliği sağlamaktadır. Bu çalışmada, biyokütleden gazlaştırma yolu ile sentez gazı eldesinde kullanılan yüksek sıcaklıklarda çalışabilen gaz filtreleri ve filtreleme yöntemleri üzerine bir değerlendirme yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Seramik Mum Filtre; Gazlaştırma; Biyokütle, Sıcak Gaz Filtreleme.

The Evaluation of Gas Filters and Filtration Methods Used in the Production of Synthesis Gas from Biomass

Abstract

Biomass can either be used directly by burning to obtain heat energy, or can be converted into solid, liquid and / or gaseous products by thermochemical methods such as pyrolysis, gasification, liquefaction and biochemical anaerobic decomposition. The biomass gasification process is one of the promising options among the thermochemical conversion methods. However, tar is also produced during the gasification process. In recent studies regarding tar removal, both the particle and tar removal can be accomplished in a single step with the catalytic filters as an effective method. Particle and tar removal at high temperatures and in one step ensures energy efficiency. In this study, an evaluation was made on gas filters, which can operate at high temperatures, and filtration methods used in the production of synthesis gas from biomass.

Keywords: Ceramic Candle Filter, Gasification, Biomass, Hot Gas Filtration.

* Corresponding author
e-mail: msmert@yalova.edu.tr

Giriş

Günümüzde teknolojideki gelişmelerle paralel olarak artış gösteren enerji ihtiyacı, fosil yakıtlar ve bunlara alternatif olarak yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak karşılanmaktadır. Yapılan araştırmalar çerçevesinde fosil kaynakların sınırlı ömürlü olması ve kullanımını sonucunda oluşacak hava kirliliği, iklim değişikliği gibi çevresel sorunlar, yenilenebilir enerji kaynaklarının tercih edilmesinde büyük rol oynamıştır.

Yenilenebilir enerji kaynakları arasında yer alan biyokütle; kolay ulaşılabilir olması, çevre korunmasına katkısı, elektrik üretimi, kimyasal madde ve özellikle taşıtlar için yakıt elde edilebilme özellikleri nedeni ile hem gelişmiş hem de gelişmekte olan ülkelerde uygun ve önemli bir kaynak olarak görülmektedir.

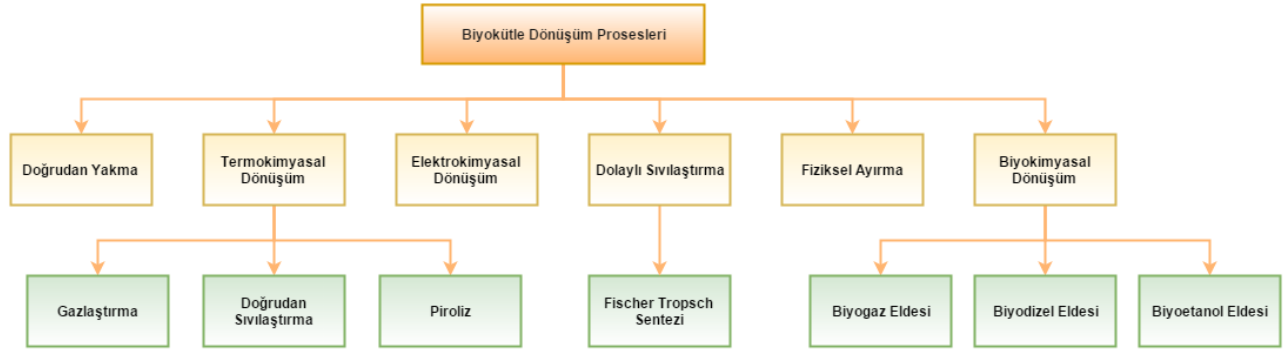
Enerji kaynağı olarak kullanılan biyokütlenin enerji dönüşümü; fiziksel ayırma, termokimyasal, elektrokimyasal ve biyokimyasal prosesler ile verimli şekilde sağlanmaktadır. Biyokütle dönüşüm prosesleri Şekil 1’de gösterilmektedir. Fiziksel süreçler, filtrasyon, boyut küçültme, kurutma, ekstraksiyon ve birikitleme gibi işlemleri kapsamaktadır. Termokimyasal dönüşüm teknolojileri; yanma, piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma olarak sınıflandırılabilir.

Biyokütle ısı enerjisi elde etmek amacıyla doğrudan yakılarak kullanılabilmesi gibi termokimyasal yöntemlerle piroliz,

gazlaştırma, sıvılaştırma ve biyokimyasal anaerobik bozunma proseslerinden geçirilerek katı, sıvı ve/veya gaz ürün eldesi için de kullanılabilir. Biyokütleden enerji dönüşümünde gelecek vadeden termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden birisi de gazlaştırma prosesidir [1]. Gazlaştırma diğer dönüşüm teknolojilerine göre iki temel avantaja sahiptir. Birincisi, gazlaştırma prosesi için çok çeşitli niteliklerde biyokütle kaynağının besleme olarak kullanılmasıdır. İkincisi ise sentez gazından çeşitli son ürünler (metanol, sentetik doğal gaz, Fischer Tropsch ile üretilen dizel) elde edilebilir olmasıdır [2]. Biyokütlenin gazlaştırılması ile elde edilen bu kirli gaz karışımı hidrojen, karbon monoksit, karbondioksit, su, metan ve çeşitli hafif hidrokarbonlar ile birlikte istenmeyen toz (kül ve çar), katran, amonyak, alkali (çoğunlukla potasyum) ve diğer artıklardan oluşmaktadır [3]. Gazlaştırma sistemleri organik yakıtların ve yenilenebilir olarak sınıflandırılan yüksek değerli ürünlerin dönüşümünde etkili bir yol olarak kabul edilmektedir [4]. Gazlaştırma teknolojisi ile CO₂ emisyonları azaltılır ve yakıt güvenliği sağlanır. Fakat bu temiz ve yanmaya göre yüksek verimli proseste dahi katı partikül ve katran üretimi kaçınılmazdır.

Biyokütle gazlaştırmasındaki temel problem katran giderimidir [5]. Birçok araştırmacı tarafından katran, çoklu halka aromatik bileşikler ile birlikte, O₂ içeren diğer hidrokarbonlar ve kompleks çok halkalı

aromatik hidrokarbonların bileşiminden oluşan yoğunlaşabilir hidrokarbon kompleksi olarak tanımlanmaktadır [6].



Şekil 1. Biyokütle Dönüşüm Prosesleri

Katran gideriminde son yıllarda gerçekleşen çalışmalar çerçevesinde, etkin bir yöntem olarak sunulan katalitik filtreler ile hem partikül hem de katran giderimi tek adımda gerçekleştirilebilmektedir. Seramikler yüksek sıcaklıklarda düşük mekanik gerilmelere ve ısı iletkenliğe sahip olmalarından dolayı kırılındıkları ancak seramik filtre malzemesi olarak silisyum karbür (SiC) etkili bir katran gideriminin sağlanabileceği 750-850°C sıcaklıklarda yüksek ısı ve şok dayanımı gösterebilen bir malzemedir. Bu nedenle birçok uygulamada tercih edilmektedir.

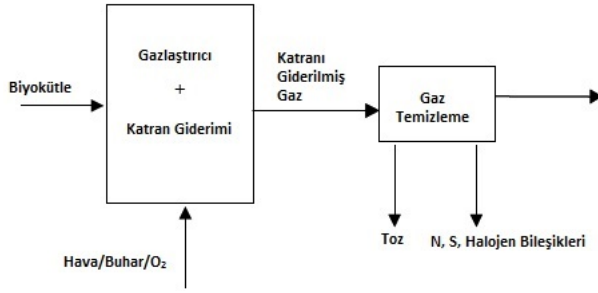
Bu çalışmada, gazlaştırma prosesi sonucunda oluşan ve sistemin verimini doğrudan etkileyen katranın giderimi için mevcut yöntemler araştırılmıştır. Son yıllardaki gelişmelere bağlı olarak katran gideriminde kullanılan katalitik filtreler ile yapılan çalışmalar incelenmiştir.

Katran Giderim Yöntemleri

Literatürde katran giderim yöntemleri ile ilgili oldukça fazla çalışma bulunmaktadır. Bu yöntemler, katran gideriminin gerçekleştiği yere bağlı olarak iki tipte sınıflandırılır.

Birincil yöntem, katran gideriminin gazlaştırıcı içinde yapılması iken ikincil yöntem ise giderimin gazlaştırıcı dışında yapılmasıdır. Gazlaştırıcı performansının optimize edilmesi için temel faktörler gazlaştırıcı tasarımı ve işletmesidir. Şekil 2’de gösterilen birincil yöntem şu konuları içerir:

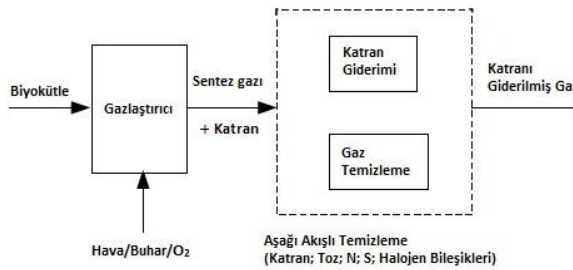
- Operasyon koşullarının uygun seçilmesi,
- Gazlaştırıcı süresince uygun katalizörün veya uygun yatak malzemesinin kullanılması,
- Uygun gazlaştırıcı tasarımı.



Şekil 2. Birincil Yöntem[6]

İkincil yöntem ise, gazlaştırıcıdan üretilen sıcak ürün gazının geleneksel olarak iyileştirilmesinde kullanılır. Bu yöntemler kimyasal ve fiziksel olabilir;

- Hem ısı hem de katalitik olarak aşağı akışlı katran kriting gazlaştırıcı kullanılması ile,
- Siklon, bölmeli filtre (baffle filter), bez filtre (fabric filter), döner partikül ayırıcı (rotating particle separator), elektrostatik filtre ve gaz yıkama kulesi (scrubber) gibi ekipmanların kullanılması ile gerçekleştirilebilir (Şekil 3).



Şekil 3. İkincil Yöntem[6]

Bununla birlikte, seramik filtreler, aktif karbon tabanlı adsorber, kum yatağı filtresi, katalitik filtre, seramik mum filtre, ıslak

elektrostatik çöktürücü kullanılabilir [6].

Katalitik filtreler, biyokütle gazlaştırılması sonucu üretilen sentez gazındaki katran ve partiküllerin yüksek sıcaklıktaki dönüşümü için oldukça kullanışlı olmakla birlikte dönüşümün tek adımda kolayca gerçekleşmesini sağlamaktadır. Katalitik filtrenin, katran ve partikül gideriminde etkin bir yöntem olduğunu gösteren çeşitli bilimsel çalışmalar yapılmıştır [6,8-14].

Son yıllarda daha yoğun olarak çalışılan sıcak gaz temizleme yöntemlerinde, gözenekli seramik dönüştürücü, Al₂O₃, Ni temelli katalitik mum filtre, seramik katalitik mum filtre, katalitik seramik köpük, katalitik filtre diski, Dia-Schumalith gibi ticari filtreler ve CombCatFil gibi yeni geliştirilen filtreler kullanılmaktadır.

Katran Giderimine Etki Eden Parametreler

Katranın miktarı ve bileşimini tanımlamak için sıcaklık, basınç, gazlaştırma ajanı, çeşitli katalizörler, denge oranı, gazlaştırma oranı, buhar/biyokütle oranı ve gazın yatakta kalma süresi gibi çok sayıda farklı çalışma koşulları mevcuttur.

- *Katran gideriminde sıcaklığın etkisi*
Biyokütleden yüksek karbon dönüşümü ve ürün gazındaki düşük katran içeriği gazlaştırıcı sıcaklığının 800°C üzerinde tercih

edildiğinde gerçekleşir. Sıcaklık, katran dönüşüm miktarını etkileyen tek parametre değildir, gazlaştırma prosesinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar da katran bileşimi etkiler [15].

Filtreleme sıcaklığı 260°C'nin üstünde ise VDI (Association of German Engineers) 3677-3 kılavuzuna göre sıcak gaz filtreleme olarak adlandırılır. Yüksek sıcaklık bölgesi kullanılan malzemenin ısı, kimyasal ve mekanik özelliklerine bağlıdır. Sıcak gaz filtrelemede sıcaklık aralığı 900°C'den ve basınç ise 8 MPa'dan yüksektir. Yüksek sıcaklıklarda filtreden geçirilecek katran ve partiküllerin ısı özellikleri filtreleme davranışını etkiler [16].

Gazlaştırıcı sıcaklığı 800°C ile 950 °C arasında değişen değerlerde yukarı akışlı gazlaştırıcıda yapılan deneysel çalışmada sıcaklığın artması ile hidrojen verimi %49,97'den %79,91'e ulaştığı görülmüştür [10].

- *Buhar/ biyokütle oranının etkisi*

Buhar/ biyokütle oranı; ürün gazı bileşimi, reaktöre giren buhar miktarı ve gazın yatakta kalma süresine etki etmektedir. Deneysel çalışmalarda yüksek buhar/ biyokütle oranı seçildiğinde, fazla hidrojen üretimi ile birlikte yan ürün olarak fazla su içeriği de görülmektedir. Buhar akımından suyun ayrışması her ne kadar yoğunlaşma ve kurutma gibi işlemlerle kolayca yapılmakta olsa da bir miktar enerji gerektirir. Enerjiden tasarrufun sağlanabilmesi için farklı çalışma

koşullarına bağlı olarak en uygun buhar/biyokütle değerinin belirlenmesi gerekir.

Sistemde buhar/ biyokütle oranının artması, sentez gazı bileşimini, H₂/CO molar oranını, reaktöre giren buhar miktarını artırırken, gazın reaktörde kalma süresini ve aynı zamanda toplam organik karbon içeriğini azaltmaktadır [9,10]. Buhar konsantrasyonunun artmasıyla hidrojen üretiminin arttığı ve daha temiz CO elde edildiği belirtilmiştir [17]. 0,6-0,7 (kütlece) buhar/biyokütle oranı için, ısı değeri düşükken, gaz verimi, enerji ve karbon dönüşümünün maksimum değere ulaştığı gözlenmiştir [18].

- *Denge oranının etkisi*

Biyokütle gazlaştırmada, oksijen ya da hava kullanıldığında denge oranı önemli bir parametredir. Denge oranı stokiyometrik yanma için gerekli olan hava miktarının göreceli olarak eklenen hava miktarına oranı olarak tanımlanır. Denge oranının artışı, katran gideriminde olumlu bir etkiye sahiptir [19]. Denge oranının artması gaz bileşimini iki yönden etkiler. Yüksek denge oranı, reaksiyona daha fazla oksijen girmesini, reaksiyon bölgesinde sıcaklığın artışı sağlar ve gazlaştırma reaksiyonunu iyileştirir. Diğer bir etkisi ise yüksek denge oranında hidrojen ve CO tüketiminin fazla olmasından dolayı ürün gazının ısı değerinin düşüşüne sebep olur [9].

- *Katran gideriminde kullanılan katalizörler*

Gazlaştırma sonucu oluşan ürün gazı içerisindeki katranın ayrıştırılması için farklı birçok katalizör kullanılmaktadır. Mineral temelli olanlar dolomit, olivin, demir cevheri ve sentetik olarak kullanılanlar ise nikel tabanlı, alkali metal, bazik, asidik, aktif karbon, nikel olmayan metal katalizörlerdir [6]. Bilinen bir diğer sentetik katalizör ise sıvı katalitik kraking (FCC-Fluid Catalytic Cracking) katalizörüdür [20]. Dolomit, genel kimyasal formülü $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ olan ve bazı safsızlıklar içeren kalsiyum magnezyum cevheridir. Dolomitin katran gideriminde kullanılabilmesi için kalsine edilmesi gerekmektedir. Bu işlem karbonat mineralinin yüksek sıcaklıkta ayrıştırılarak MgO-CaO formunun elde edilmesi ile gerçekleştirilir. Ucuz olması ve doğada çokça bulunması katran kraking katalizörleri arasında dolomiti çekici kılmaktadır [20]. Katalitik aktivite için dolomit bileşiklerinin önem kazandıkça içindeki cevher miktarı artırılarak, örneğin Fe_2O_3 , katran giderimi %20 iyileştirilmiştir [21]. Katran gideriminde katalizör olarak kullanılan bir diğer mineral olan olivin; MgO , Fe_2O_3 , SiO_2 karışımından oluşur [22]. Dolomite kıyasla gözeneksiz bir yapıda olan olivin oldukça düşük yüzey alanına ve ihmal edilebilir gözenek hacmine sahiptir. Dolomit ve olivin karşılaştırıldığında, dolomit olivine göre 1,4 kat aktiftir fakat dolomit kullanıldığında sentez gazı içerisinde 4-6 kat

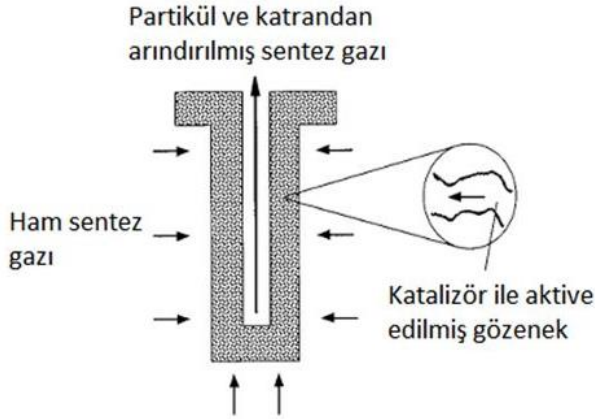
daha fazla partikül oluşumuna sebep olmaktadır [23]. Aynı zamanda bu katalizörler yatak malzemesi olarak da kullanılabilirler.

Nikel bazlı katalizörler petrokimya endüstrisinde çoğunlukla nafta ve metan dönüşümü için kullanılmaktadır [3]. Ticari nikel bazlı katalizörlere birçok alanda karşılaşılmaktadır. Özellikle, birçok çalışma nikel bazlı katalizörlerin amonyak dönüşümüne sahip olduğunu göstermektedir. Bundan dolayıdır ki biyokütle gazlaştırması sırasındaki NO_x emisyonlarının azalmasını mümkün kılar [24].

- *Deneyisel çalışmalar*

Literatürde katalitik mum filtre uygulamaları ile ilgili oldukça fazla çalışma bulunmaktadır.

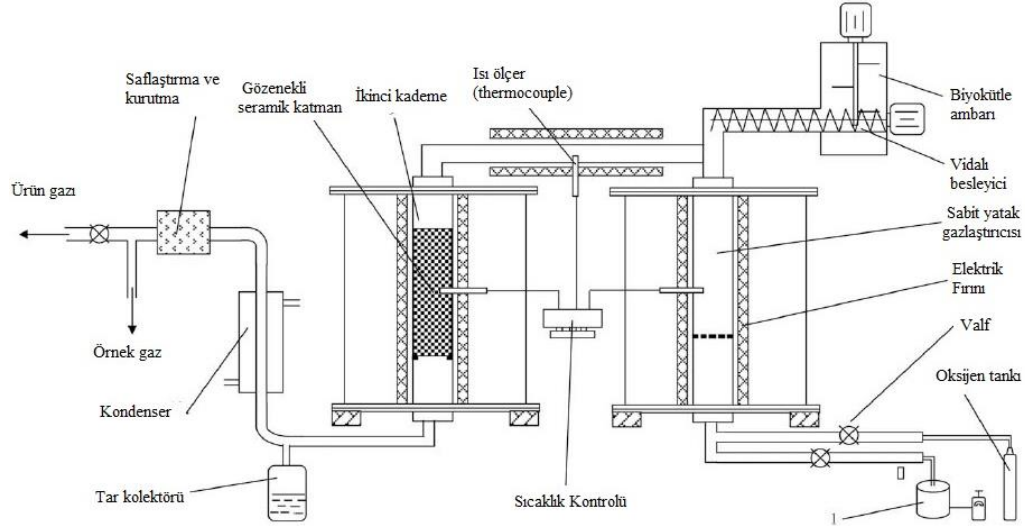
Engelen, K. ve diğerleri biyokütleden gazlaştırma yoluyla elde edilen sıcak üründen katran ve partiküllerin temizlenmesi için üretilen metodu ile gözenekli filtre disklerine %1/%0,5 nikel-kalsiyum katalizörünün çöktürülmesiyle yeni bir katalitik filtre geliştirmişlerdir. Sonuç olarak, tipik sıcak gaz filtrasyon koşullarında hedeflenen katran dönüşümüne ulaşılmıştır (>% 95). Katalitik filtrenin katran giderim performansı ve H_2S 'in katalizör aktivitesine etkisi incelenmiş olup hazırlanan bu filtrenin şematik gösterimi Şekil 4'de verilmiştir [8].



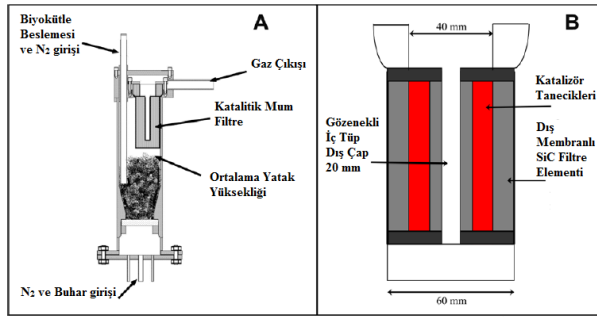
Şekil 4. Katalitik Mum Filtre Şematik Gösterimi[8]

Gao, N. ve diğerleri ürün gazı dönüşümü için gazlaştırıcıyı ve gözenekli seramik dönüştürücü ile birlikte tasarlamışlardır. Gazlaştırıcı sıcaklığının etkisi, denge oranı, buhar/biyokütle oranı ve gaz karakteristik parametrelerinde gözenekli seramik dönüştürücünün etkileri (bileşim, yoğunluk, verim, kalma süresi, alt ısıl verim) araştırılmıştır. Bu sistem, sürekli biyokütle beslemeli sabit yatak gazlaştırıcı, gözenekli seramik filtre içeren buhar dönüştürücü, buhar/ gaz besleme hattı, su ve katranın ayrılması için soğutma sistemi ve çeşitli ölçümler için analiz cihazları içermektedir. Tasarlanan deney düzeneği Şekil 5’de gösterilmiştir. Aynı fiziksel yapıya sahip gözenekli seramik katman, gazlaştırıcıda olduğu gibi sabit yatakta dönüştürücünün ortasına yerleştirilmiştir. Gazlaştırmada üretilen ürünler; sıcaklıklarının düşmemesi için silindirik paslanmaz çelik bir tüpten geçirilmektedir ve katran giderimi için ikincil kademeye gönderilmektedir. Gazın

temizlenmesi ve yoğun fraksiyondan ayrılabilmesi için; Gazın ikincil dönüştürücüden ayrılarak direkt karşıt akışlı su soğutmalı ısı değiştiricisine gönderilmesi ve katranın küçük şişe içine toplanmasının ardından ürün gazının, CaCl_2 ile doldurulmuş bir tüpün içinden geçirilmesi sonucunda gaz saflaştırılması ve buhar dönüşümü sağlanmıştır [9]. Rapagna, S. ve diğerleri ticari seramik mum filtre içerisine nikel katalizör yerleştirerek katalitik filtre hazırlamışlardır. Katalizör, MgO tozları üzerine nikel nitrat çözeltisinin emdirilmesi yoluyla hazırlanmıştır. Elde edilen katalitik filtre, gazlaştırıcının ikinci kademesine entegre edilerek test edilmiştir. Yirmi iki saatlik çalışma sonucunda, sistemin stabil olarak çalışmaya devam ettiği, katalitik gaz filtre kullanımı ile katran oluşumunun ve çar atığının azaldığı, hidrojen üretiminin ve karbon dönüşümünün arttığı görülmüştür (Şekil 6) [11]. Nacken, M. ve diğerleri çalışmalarında katalizör kaplaması için gerekli MgO , $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ ve CeO_2 malzemelerini aktif karbon ile exo-templating adlı yöntemi kullanarak sentezlemişlerdir. Filtre olarak ise ticari SiC yapıları sıcak gaz filtresi (Pall Dia-Schumalith) kullanılmıştır. Metal oksit tozlarının ıslak öğütme ile inceltmesi ve sonrasında karbonat bazlı çözeltiler ile birlikte oluşturulan süspansiyon, seramik filtre üzerine emdirilmiştir.



Şekil 5. Sabit Yatak Biyokütle Gazlaştırıcısı Deney Düzeneği [9]



Şekil 6. Akışkan Yataklı Gazlaştırıcı Freeboard İçerisinde Katalitik Mum Filtre (A) Katalitik Seramik Filtre Ana Bileşenleri ve Boyutları (B) [11]

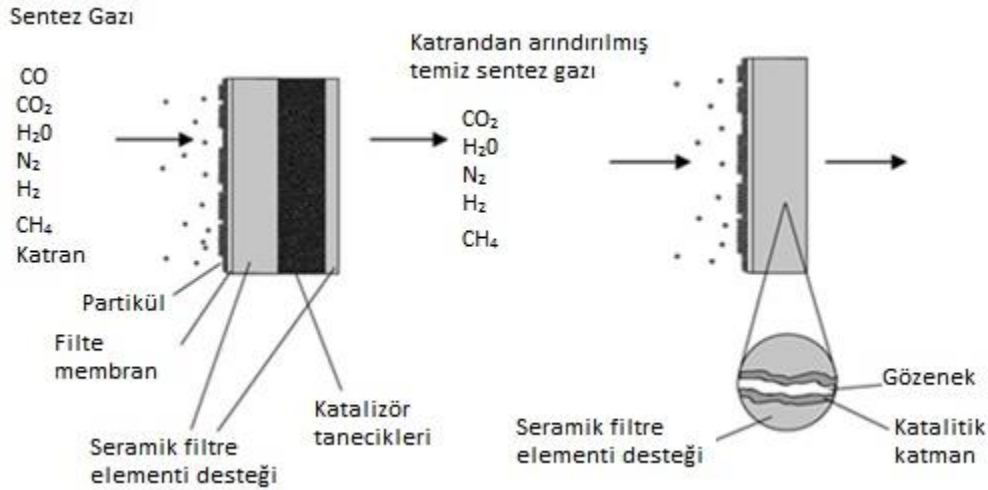
Yapılan testler model gaz bileşimi ile gerçekleştirilmiş olup naftalin dönüşümü incelenmiştir. Sabit yatağa entegre edilmiş katalitik filtre ve katalitik filtre katman yapısı Şekil 7’de verildiği gibidir [25]:

Nacken, M. ve diğerleri bir diğer çalışmalarında ise ‘katalitik filtre mumu ile katalitik seramik köpük’ kombinasyonu yaparak yeni bir katalitik filtre tasarlamışlardır.

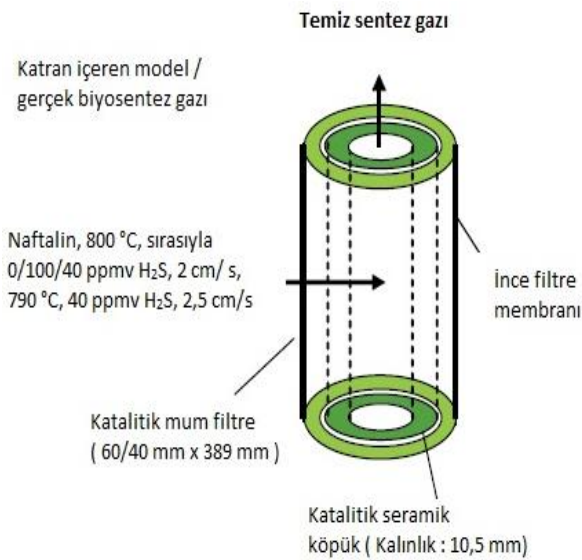
Katalitik filtre mumu ve katalitik seramik disk sisteminin hazırlanması şu aşamalarla gerçekleştirilmektedir;

- Al_2O_3 reaktör tüpüne, yüksek sıcaklıkta yapıştırıcı materyallerle MgO- NiO katmanı aktive edilmiş filtre segmenti yapıştırılmaktadır.
- Dış membran reaktör tüpüne girecekleri kontrol etmektedir.
- 399 mm içi boş silindir katalitik seramik köpük içine katalitik filtre mumu yerleştirilmektedir.
- Üst yüzey delikli olarak hazırlanmış seramik kap 40 mm dış çapında, 10 mm kalınlığında yüksek sıcaklıktaki yapıştırıcı materyallerle $800^{\circ}C$ ’de sinterlendikten sonra sistem hazır hale gelmektedir ve CombCatFil olarak isimlendirilmektedir. Geliştirilen bu filtre Şekil 8’de gösterilmiştir. Çalışma sonucunda, bu yeni filtrede H_2S miktarı azaltıldığında

yüksek katran dönüşümünün sağlandığı sonucuna



Şekil 7. Katalitik Filtre Entegre Edilmiş Sabit Yatak ve Katalitik Katman [25]



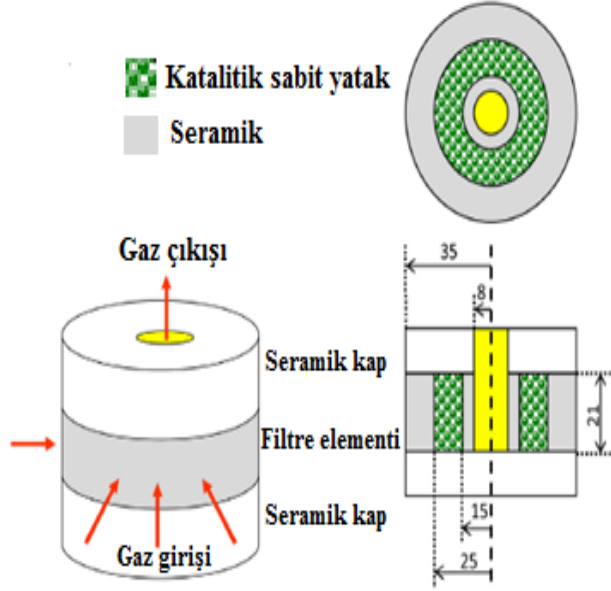
Şekil 8. Geliştirilen CombCatFil filtre [13]

ulaşmıştır [13]. Tuomi ve diğerleri ticari katalitik mum filtre tipi olan Pall Dia-Schumalith kullanarak buhar ve hava/buhar gazlaştırıcı ajani ile, yatak malzemesi olarak silika kum ve dolomit (Myanit B) kullanarak kabarcıklı akışkan yataklı gazlaştırıcıda

toplam katran dönüşümü üzerine çalışma yapmışlardır. Sonuçlar incelendiğinde, toplam katranın ağırlıkça %50'sinin azalması yatak malzemesi olarak dolomit kullanıldığında gerçekleştiği görülmüştür [26].

Bir diğer ticari filtre kullanılarak yapılan çalışmada ise García-Labiano F. ve diğerleri, çift akışkan yataklı gazlaştırıcı ve gazlaştırıcı içerisinde katran dönüşümü için Pall Dia-Schumalith ticari katalitik mum filtre kullanmışlardır. Çalışma sonucunda, sentez gazının filtre giriş hızının yüksek olması, katalitik mum filtre sayısını ve dolayısıyla maliyeti düşürmektedir. Yüksek ön hızlarda (90m/s) gazın filtre içerisinde kalma süresi azalacağından katran dönüşüm miktarı azalmaktadır. Bu sebeple, sistemin verimli

çalışabilmesi için katran dönüşümünde gerekli olan katalizör miktarı tekrar değerlendirilmelidir. Katalitik ticari mum filtre Pall Dia-Schumalith şematik gösterimi Şekil 9'da verilmiştir [14].



Şekil 9. Endüstriyel Katalitik Mum Filtre Pall Dia-Schumalith, Filtre Ölçüleri (mm) [14]

Bulgular

Gazlaştırma sonucu oluşan sıcak gaz filtreleme yöntemleri ile yapılan çalışmalar; biyokütle çeşidi, gazlaştırıcı tipi, işletme koşulları, filtreleme hızı ve sonuç olarak elde edilen dönüşüm miktarlarına göre özetlenmiş ve Tablo 1'de sunulmuştur. İncelenen çalışmalarda işletme koşulları 700-950°C arasında değişkenlik göstermiştir. Çalışmalarda yüksek sıcaklıklara çıkılması, hidrojen üretimi ve ürün gazının istenmeyen bileşiklerden arındırılması için gereklidir.

Tablo 1. Filtreleme çeşitleri ve teknik özellikleri

Gazlaştırıcı Tipi	Yatak Malzemesi	Filtre Tipi	Filtreleme Hızı	İşletme Koşulları	Biyokütle Tipi	Biyokütle Besleme Miktarı (g/dk)	Ürün Gazı Miktarı (Nm ³ /kg biyokütle-kuru külsüz)	Dönüşüm (%)		Katran İçeriği (g/Nm ³)	Referans			
Yukarı akışlı gazlaştırıcı	Belirtilmemiş	Gözenekli seramik dönüştürücü	Belirtilmemiş	800 °C	Çam talaşı (pine sawdust)	Kuru besleme: 0,12 kg/h Islak besleme: 0,13 kg/h	2.14	74,84 g H ₂ / kg biyokütle		Ölçülmemiştir.	[9]			
				950 °C				135,40 g H ₂ / kg biyokütle						
				Biyokütle/ buhar: 1,05				77,99 g H ₂ / kg biyokütle						
				Biyokütle/ buhar: 3,47				95,89 g H ₂ / kg biyokütle						
Yukarı akışlı gazlaştırıcı	Belirtilmemiş	Gözenekli seramik dönüştürücü	Belirtilmemiş	800 °C (Gazlaştırıcı sıcaklığı)	Çam talaşı (pine sawdust)	Kuru besleme: 7,34 g/dk Islak besleme: 8 g/dk	1.07	49,97 g H ₂ / kg biyokütle		Ölçülmemiştir	[10]			
				950 °C (Gazlaştırıcı sıcaklığı)				79,91 g H ₂ / kg biyokütle						
				700 °C (Filtreleme sıcaklığı)				43,13 g H ₂ / kg biyokütle						
				850 °C (Filtreleme sıcaklığı)				76,37 g H ₂ / kg biyokütle						
Kabarcıklı akışkan yatak gazlaştırıcı	Olivin	Dia-Schumalith	1,91 cm/s	808 °C (Filtre yok)	Badem kabuğu	8 g/dk	1	Hidrojen dönüşümü % 39,17 (hacimce)	Karbon dönüşümü % 80,14	3,67	[11]			
				815 °C (Filtre var)				Hidrojen dönüşümü % 50,33	Karbon dönüşümü % 85,87			0,91		
Kabarcıklı akışkan yataklı gazlaştırıcı	Olivin	45 µm gözenek boyutunda filtre	Belirtilmemiş	808 °C	Badem kabuğu	8 g/dk	1	Hidrojen Dönüşümü % 39	Karbon dönüşümü % 80	3,67	[12]			
	Fe/olivin			828 °C				5 g/dk	1.37			% 53	% 74	1,18
	Fe/olivin			821 °C				5 g/dk	1.42			% 53	% 79	1,67
	Fe/olivin			820 °C				5.7 g/dk	1.41			% 52	% 77	Uygun değil

Gazlaştırıcı Tipi	Yatak Malzemesi	Filtre Tipi	Filtreleme Hızı	İşletme Koşulları	Biyokütle Tipi	Biyokütle Besleme Miktarı	Ürün Gazı Miktarı (Nm ³ /kg biyokütle-kuru külsüz)	Dönüşüm (%)		Katran İçeriği (g/Nm ³)	Referans
								Hidrojen dönüşümü	Karbon dönüşümü		
Akışkan yataklı gazlaştırıcı	Olivin	Al ₂ O ₃ temelli	1,91 cm/s	810 °C	Badem kabuğu	5,72 g/dk	1,57	Hidrojen dönüşümü % 51	Karbon dönüşümü % 49	1,47	[28]
			2,25 cm/s	813 °C		5,35 g/dk	1,95	% 56	% 44	0,41	
		2,41 cm/s	813 °C	5,35 g/dk		2,09	% 56	% 44	0,22		
		2,33 cm/s	808 °C	5,35 g/dk		2,09	% 56	% 44	0,15		
Akışkan yataklı gazlaştırıcı	Taze olivin	Taze olivin kullanılan katalitik filtre	3,16 cm/s	800 °C	Badem kabuğu	10 g/dk	1,58	Hidrojen dönüşümü % 51	Karbon dönüşümü % 49	1,31	[29]
	Kullanılmış olivin	Kullanılmış olivine kullanılan katalitik filtre		814 °C				%55,5	%44,5	0,14	
		Kullanılmış olivine kullanılan katalitik olmayan filtre		800 °C				%50	%50	Ölçülmemiştir.	
Kabarcıklı akışkan yataklı gazlaştırıcı	Silika kum	Dia-Schumalith (10-20 KK) filtre	2 cm/s	800 °C Buhar	Ağaç ve ağaç kabuğu peleti	25 g/dk	Belirtilmemiş.	Toplam katran dönüşümü % 45		Ölçülmemiştir.	[26]
	Silika kum			800 °C Buhar/hava Gazlaştırıcı ajanı				% 38			
	Dolomit (Myanit B)			800 °C Buhar				% 43			
	Dolomit (Myanit B)			800 °C Buhar/hava Gazlaştırıcı ajanı				% 27			
Kabarcıklı akışkan yataklı gazlaştırıcı	Olivin	CombCatFil	2 cm/s	790 °C (Filtre var)	Badem kabuğu	10 g/dk	1,57	Katran dönüşümü % 80,9	Hidrojen dönüşümü % 52	1,5	[13]
				779 °C (Filtre yok)				Katran dönüşümü Uygun değil	Hidrojen dönüşümü % 49	7,9	
Çift akışkan yataklı gazlaştırıcı	Fe/olivin	Dia-Schumalith	1,94-3,34 cm/s	800 °C Filtre Sıcaklığı Buhar gazlaştırıcı ajanı	Çam kerestesi	Ort. 4 g/dk	Belirtilmemiş.	Katran Dönüşümü %75		2	[16]

Sonuçlar ve Öneriler

Biyokütleden ürün gazı eldesi ile ilgili bugüne kadar pek çok çalışma yapılmıştır. Çalışmaların katran giderimi ve filtre kullanımını üzerine odaklandığı görülmüştür. Filtre sistemleri içerisinde de farklı teknolojilerle geliştirilen seramik ve katalitik filtreler ön plana çıkmıştır. Filtre sistemlerinin yüksek sıcaklıklara dayanıklı olması, geçirgenliği ve filtreleme özelliği filtrelerin belirlenmesinde önemli karakteristik özelliklerdir. Bununla birlikte, biyokütle gazlaştırma prosesinde oluşan katran ve partikül giderimi için kullanılan filtrelerin performansı sıcaklık, denge oranı ve buhar/biyokütle oranı parametrelerinden de etkilenmektedir. Örneğin; sıcaklığın artmasına paralel olarak ürün gazı miktarı da artmakla birlikte, artış oranının alt sınırı olarak; 15°C'lik artış söz konusu olduğunda %15, 150°C'lik artış söz konusu olduğunda ise %25'lik bir artış olduğu görülmektedir. Bu nedenle, bu artış değerleri enerji tüketim değerleri ile mukayese edilerek proses koşulları belirlenmelidir. Ayrıca düşük sıcaklıklarda ürün gazı elde etme metotlarının geliştirilmesi ve filtrelerin kullanım ömürleri üzerine çalışmalara yön verilmesi önerilmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma, TÜBİTAK 1003 - Öncelikli Alanlar Ar-Ge Projeleri Destekleme Programı kapsamında "Biyokütleden Gazlaştırma

Yoluyla Hidrojen Üretim Teknolojisi" başlıklı proje ile TÜBİTAK tarafından (Proje no: 213M368) desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a ve proje ekibine teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- [1] Mohammed M, Salmiaton A, Azlina WW, Amran MM, Fakhru'L-Razi A, 2011. Air gasification of empty fruit bunch for hydrogen-rich gas production in a fluidized-bed reactor, *Energy Conversion and Management*, 52(2): 1555-1561.
- [2] Kurkela E, Kurkela M, Hiltunen I, 2016. Steam-oxygen gasification of forest residues and bark followed by hot gas filtration and catalytic reforming of tars: Results of an extended time test, *Fuel Processing Technology*, 141: 148-158.
- [3] Zhang R, Brown RC, Suby A, Cummer K, 2004. Catalytic destruction of tar in biomass derived producer gas, *Energy Conversion and Management*, 45(7-8): 995-1014.
- [4] Bosmans A, Wasan S, Helsen L, 2013. Waste To Clean Syngas: Avoiding Tar Problems. *Proc. of 2 Nd International Academic Symposium on Enhanced Landfill Mining*, Houthalen-Helchteren, Belgium.
- [5] Nacken M, Ma L, Heidenreich S, Verpoort F, Baron GV, 2012. Development of a catalytic ceramic foam for efficient tar reforming of a catalytic filter for hot gas

cleaning of biomass-derived syngas, *Applied Catalysis B: Environmental*, 125: 111-119.

[6] Anis S, Zainal Z, 2011. Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(5): 2355-2377.

[7] Zhao Z, Lakshminarayanan N, Swartz, SL, Arkenberg GB, Felix LG, Slimane RB, Choi CC, Ozkan US, 2014. Characterization of olivine-supported nickel silicate as potential catalysts for tar removal from biomass gasification, *Applied Catalysis A: General*, 489: 42-50.

[8] Engelen K, Zhang Y, Draelants DJ, Baron GV, 2003. A novel catalytic filter for tar removal from biomass gasification gas: Improvement of the catalytic activity in presence of H₂S, *Chemical Engineering Science*, 58(3-6): 665-670.

[9] Gao N, Li A, Quan C, Gao F, 2008. Hydrogen-rich gas production from biomass steam gasification in an updraft fixed-bed gasifier combined with a porous ceramic reformer, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(20): 5430-5438.

[10] Gao N, Li A, Quan C, 2009. A novel reforming method for hydrogen production from biomass steam gasification, *Bioresource Technology*, 100(18): 4271-4277

[11] Rapagnà S, Gallucci K, Marcello MD, Matt M, Nacken M, Heidenreich S, Foscolo PU, 2010. Gas cleaning, gas conditioning and tar abatement

by means of a catalytic filter candle in a biomass fluidized-bed gasifier, *Bioresource Technology*, 101(18): 7123-7130.

[12] Rapagnà S, Virginie M, Gallucci K, Courson C, Marcello MD, Kiennemann A, Foscolo PU, 2011. Fe/olivine catalyst for biomass steam gasification: Preparation, characterization and testing at real process conditions, *Catalysis Today*, 176(1): 163-168

[13] Nacken M, Baron GV, Heidenreich S, Rapagnà S, D'orazio A, Gallucci K, Denayer JFM, Foscolo PU, 2015. New DeTar catalytic filter with integrated catalytic ceramic foam: Catalytic activity under model and real bio syngas conditions, *Fuel Processing Technology*, 134: 98-106

[14] García-Labiano F, Gayán P, Diego LD, Abad A, Mendiara T, Adánez J, Nacken M, Heidenreich S, 2016. Tar abatement in a fixed bed catalytic filter candle during biomass gasification in a dual fluidized bed, *Applied Catalysis B: Environmental*, 188: 198-206.

[15] Devi L, Ptasinski KJ, Janssen FJ, 2003. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes, *Biomass and Bioenergy*, 24(2): 125-140.

[16] Heidenreich S, 2013. Hot gas filtration: A review, *Fuel*, 104: 83-94.

[17] Effendi A, Hellgardt K, Zhang Z, Yoshida T, 2005. Optimising H₂ production from model biogas via combined steam

reforming and CO shift reactions, *Fuel*, 84(7-8): 869-874.

[18] Franco C, Pinto F, Gulyurtlu I, Cabrita I, 2003. The study of reactions influencing the biomass steam gasification process, *Fuel* 82: 835–842.

[19] 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.

[20] Sariođlan A, 2012. Tar removal on dolomite and steam reforming catalyst: Benzene, toluene and xylene reforming, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(10):8133-8142

[21] Orío A, Corella J, Narváez I, 1997. Performance of Different Dolomites on Hot Raw Gas Cleaning from Biomass Gasification with Air, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(9): 3800-3808.

[22] Devi L, Ptasinski KJ, Janssen FJ, Paasen SV, Bergman PC, Kiel JH, 2005. Catalytic decomposition of biomass tars: Use of dolomite and untreated olivine, *Renewable Energy*, 30(4): 565-587.

[23] Corella J, Toledo JM, Padilla R, 2004. Olivine or Dolomite as In-Bed Additive in Biomass Gasification with Air in a Fluidized Bed: Which Is Better?, *Energy Fuels*, 18(3): 713-720.

[24] Shahbaz M, Yusup S, Inayat A, Patrick DO, Ammar M, 2017. The influence

of catalysts in biomass steam gasification and catalytic potential of coal bottom ash in biomass steam gasification: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73: 468-476.

[25] Nacken M, Ma L, Heidenreich S, Baron GV, 2009. Performance of a catalytically activated ceramic hot gas filter for catalytic tar removal from biomass gasification gas, *Applied Catalysis B: Environmental*, 88(3-4): 292-298.

[26] Tuomi S, Kurkela E, Simell P, Reinikainen M, 2015. Behaviour of tars on the filter in high temperature filtration of biomass-based gasification gas, *Fuel*, 139: 220-231.

[27] Marinkovic J, Thunman H, Knutsson P, Seemann M, 2015. Characteristics of olivine as a bed material in an indirect biomass gasifier, *Chemical Engineering Journal*, 279: 555-566.

[28] Rapagnà S, Gallucci K, Marcello MD, Foscolo PU, Nacken M, Heidenreich S, Matt M, 2012. First Al₂O₃ based catalytic filter candles operating in the fluidized bed gasifier freeboard, *Fuel*, 97: 718-724.

[29] Rapagnà S, D’Orazio A, Gallucci K, Foscolo PU, Nacken M, Heidenreich S, 2014. Hydrogen Rich Gas from Catalytic Steam Gasification of Biomass in a Fluidized Bed Containing Catalytic Filters, A publication of The Italian Association of Chemical Engineering,

Chemical Engineering Transactions, 37: 157-
162.