

EGE ÜNİVERSİTESİ FENBİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

**ANAEROBİK FERMANTASYON YÖNTEMİ İLE TAR
GİDERİMİ**

Pınar BÜYÜK

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Ahmet ERYAŞAR

Güneş Enerjisi Anabilim Dalı

Sunuş Tarihi: 17.08.2016

Bornova-İZMİR

2016

Pınar BÜYÜK tarafından Yüksek Lisans tezi olarak sunulan “**Anaerobik Fermantasyon Yöntemi ile Tar Giderimi**” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’ nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 17.08.2016 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı	: Yrd. Doç. Dr. Ahmet ERYAŞAR
Raportör Üye	: Prof. Dr. Günnur KOÇAR
Üye	: Prof. Dr. Nurdan Büyükkamacı

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI**

E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “**Anaerobik Fermantasyon Yöntemi ile Tar Giderimi**” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

17/08/2016

Pınar BÜYÜK

ÖZET**ANAEROBİK FERMANTASYON YÖNTEMİ İLE TAR GİDERİMİ**

BÜYÜK, Pınar

Yüksek Lisans Tezi, Güneş Enerjisi Enstitüsü Enerji Teknolojisi Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr Ahmet ERYAŞAR

Ağustos 2016, 122 sayfa

Gazlaştırma ve piroliz gibi termokimyasal dönüşüm sistemlerinin en temel sorunlarından biri olan tar, sistemde büyük zararlara sebep olan hidrokarbonların karışımından oluşan aromatik kirleticiler olarak bilinmektedir. Tar sisteme yerleşmekte ve sistemde ısı kayıplarına, korozyona, yanma sırasında is oluşumuna, sistemdeki katalizörlerin zehirlenmesine, boru ve kanallarda tıkanıklığa sebep olmaktadır.

Bu tez çalışmasında, piroliz esnasında oluşan tar kirleticilerinin arıtılması için mevcut çalışmalar incelenerek biyogaz sistemleri ile piroliz sisteminin hibrit çalıştırılması ile oluşacak yeni bir tar arıtım prosesi tasarlanmıştır. İlk aşamada piroliz için uygun materyal; sığır atığı, tavuk atığı, okaliptüs ve odun talaşı içerisinde odun talaşı olarak belirlenmiştir. Deneyleerin ikinci aşamasında çıkan gaz içeriğindeki tarın gravimetrik ölçümünün belirlenmesi için çözücü kimyasal aseton ve izopropil alkol içeren gaz yıkama serisi (diğer bir adı ile Cold-Trapping yöntemi) piroliz reaktöründen sonra sisteme eklenmiştir. Bu gaz yıkama serisinde aseton ile tar tutumu üç paralel deney sonucunda sırasıyla 0.158, 0.194, 0.165 g/l olarak hesaplanarak ideal çözücü olarak aseton belirlenmiştir. Gravimetrik ölçüm sonrasında gaz yıkama şişelerindeki tar emilim miktarlarının belirlenmesi için 285 nm dalga boyunda 1. gaz yıkama şişesinden 5. şişeye kadar absorpsan değerleri Lambert-beer yasasına göre sırasıyla 0.3514, 0.1545, 0.1195, 0.0976 ve 0.025 olarak belirlenmiştir. Deneyleerin 3. aşamasında 25 m³ lük Torbalı tesisinden temin edilen fermente atık piroliz reaktöründen sonra sisteme eklenmiştir ve fermente atıktan sırası ile 10, 20 ve 30 L gaz geçişi sağlanmıştır ve elde edilen tar miktarları sırası ile 0.159, 0.089 ve 0.075 g/L olarak tespit edilmiştir. Tar arıtım verimi %56.09 olarak bulunmuştur. Gravimetrik ölçümden sonra dalga boyu

analizi 285 nm'de gerçekleştirilmiş ve absorbans değerleri 1.şişeden 5.şişeye kadar 0.3068, 0.2741, 0.2449, 0.1701 ve 0.1249 olarak belirlenmiştir. Gaz geçirilerek tar tutumu gerçekleştirilen fermente gübre şişeleri 35°C sıcak odada 12 gün bekletilmiştir. Gaz ıkış miktarı gözlemlenmemiştir. Fermente atığa uygulanan pH ve alkalinite analizlerinin etkisi yorumlanmiştir.

Anahtar sözcükler: piroliz, fermente atık, tar, biyogaz, sentez gazı, hibrit sistem

ABSTRACT**TAR REMOVAL WITH ANAEROBIC FERMANTATION**

BÜYÜK, Pınar

MasterThesis, Department of Solar Energy Institute

Supervisor: Assistant Professor Ahmet ERYAŞAR

August 2016, 122 page

Tar is one of the major problems of the thermochemical conversion systems such as gasification and pyrolysis. It is composed of aromatic hydrocarbons which cause severe damage in the system. These damages include heat loss, corrosion, soot, deactivation of catalysis and fouling in the pipes and lines.

In this study, current literature is searched for present tar removal technics and a new system is designed as a hybrid of biological and thermochemical systems. The experiments are completed in three steps. Firstly, suitable material for the pyrolysis is determined as wood chips among the samples of cow manure, chicken manure, eucalyptus and wood chips pyrolysed at 500-600°C. Secondly, gravimetric analysis of pyrolysis gas is occurred by washing with chemical solvents, acetone and isopropil alcohol (this process also known as Cold-Trapping Method). This method is applied after pyrolysis. Gravimetric analysis results are found as 0.158, 0.194, 0.165 g/l, respectively. According to the results of three experiments, acetone is determined as the ideal solvent. Wave length analysis is carried out at 285 nm. Absorbance values are established as 0.3514, 0.1545, 0.1195, 0.0976 and 0.025 from the 1st bottle to the 5th respectively, with regard to Lambert-beer law.

On the 3rd step, fertilizer waste is obtained from Torbalı plant with the capacity of 25 m³ is added to the system after the pyrolysis reactor. 10, 20 and 30 L syngas is passed through the fertilizer waste and gravimetric tar amounts are observed as 0.159, 0.089 and 0.075 g/L, respectively. According to these results, tar removal yield is calculated 56.09%. Absorbance values are established as 0.3068, 0.2741, 0.2449, 0.1701 and 0.1249 from the 1st bottle to the 5th,

respectively. Finally, fertilizer waste which treated by syngas is incubated at 35 °C for 12 days. There isn't any gas generation observed. Alkalinity and Ph analysis are applied to fertilizer waste and results are evaluated.

Key word: pyrolysis, fertilizer waste, tar, syngas, hybrid system

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans hayatım boyunca bana her konuda destek olan, yol gösteren, deneyimleri ile bana ışık tutan ve maddi manevi her alanda desteğini esirgemeyen bu çalışma sürecinde danışmanlığımı üstlenen fikir ve önerileriyle çalışmalarımı yönlendiren, yardım ve anlayışlarını gördüğüm değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Ahmet ERYAŞAR'a ve değerli görüş ve katkılarından dolayı tez sürecinde desteğini üzerimde hissettiğim değerli hocam Prof. Dr. Günnur KOÇAR'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca benden desteklerini ve bilgilerini esirgemeyen Ar. Gör. Şefik ARICI, Ar. Gör. Özben ERSÖZ, Uzman A. Gül BAYRAKCI, Teknisyen Özkan KUPLAY, Galip TURHAN ve Ali ARVALLI'ya teşekkür ederim.

İki senelik çalışma süresince aile gibi olduğum çalışma arkadaşlarım Mine YAĞLIKÇI, Elif GÖDEKMERDAN ve Selin GÜLTEKİN'e yardım ve desteklerinden dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak, hayatım boyunca benim fikirlerime önem veren ve geleceğe sağlam adımlar atabilmem için bana destek olan, her daim yanımda hissettiğim canım anne ve babama tüm kalbimle teşekkürlerimi sunarım.

Pınar BÜYÜK

İZMİR, 2016

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
TEŞEKKÜR	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxii
1.0 GİRİŞ	1
2.0 LİTERATÜR ÇALIŞMALARI	5
2.1 Biyokütle Kaynaklı Enerji Üretimi	5
2.1.1 Karbon Nötralizasyonu	5
2.1.2 Biyokütle Dönüşüm Teknolojileri	6
2.2 Fermente Gübre	12
2.3 Biyokütle Gazlaştırma Prosesi	12
2.3.1 Gazlaştırıcı Çeşitleri	14
2.4 Biyokütle Piroliz Prosesi	17
2.4.1 Piroliz Karakterizasyonu	17
2.4.2 Kütle denklilikleri	19

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
2.4.3 Piroliz Prosesi Ürünleri	21
2.5 Sentez Gazı Kullanım Alanları	22
2.6 Sentez Gazı Kirleticileri	23
2.6.1 Tar Kirleticileri Oluşumu ve Dönüşümleri.....	25
2.6.2 Tar Kirleticileri Tanımı	26
2.6.3 Tar Kirleticilerinin Sınıflandırılması	27
2.7. Tar Kirleticilerinin Karakterizasyonu	30
2.7.1 Tar Çiy Noktası	30
2.7.2 Tar Entalpi ve Entropi Değerleri	32
2.7.3 Tar Miktarı ve Kompozisyonu	33
2.7.4 Tar Termogravimetrik Özellik.....	35
2.8 Tar Analiz Yöntemleri	36
2.8.1 Off-Line Tar Analizi.....	37
2.8.2 On-Line Tar Ölçümü	39
2.8.3 Gravimetrik Tar Analizi	41
2.8.4 GC-MS ile Tar Konsantrasyonunun Belirlenmesi	42

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
2.9 Tar Oluşumuna Etki Eden Parametreler	43
2.10 Tar Arıtım Yöntemleri	43
2.10.1 Soğuk Gaz Temizleme Teknolojileri	44
2.10.2 Ilık Gaz Temizleme Teknolojileri	45
2.10.3 Sıcak Gaz Temizleme Teknolojileri.....	47
2.10.4 Termal Tar Arıtım Teknolojileri	47
2.10.5 Katalitik Parçalanma İle Tar Arıtımı.....	48
2.11 Tar Arıtma Proses Birimleri.....	48
2.11.1 Siklon	48
2.11.2 Bariyer Filtresi	49
2.11.3 Elektrostatik Filtreler	50
2.11.4 Yıkama Kuleleri ve Venturi Yıkayıcılar	50
3.0 MATERYAL VE YÖNTEM.....	51
3.1 Materyal	51
3.2 Piroliz Deneyinin Yapılışı.....	51
3.3 Gaz Yıkama Şişeleri Yöntemi ile Tar Giderimi	54

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
3.4 Biyolojik Tar Arıtım Yöntemi Deney Düzenegi.....	55
3.5 Biyokütle Kısa Analizleri.....	56
3.5.1 Nem Tayini	56
3.5.2 Uçucu Katı Madde Tayini	57
3.5.3 Kül Miktarı Tayini.....	57
3.5.3 Sabit Karbon Tayini	58
3.5.4 Hammaddenin Elementel Analizi.....	58
3.5.5 Hammaddenin Isıl Değerinin Belirlenmesi	59
3.5.6 Fiber Analiz Yöntemi	59
3.6 Spektrometre Analizi Lambert-Beer Yasası	60
3.7 Tar Bileşenleri Gravimetrik Analiz.....	60
3.8 Piroliz Deneylerinden Elde Edilen Ürün Miktarlarının Hesaplanması	61
3.9 Sentez Gazı Kompozisyonu ve İçerik Analizi	62
3.10 Fermente Atık Analizleri.....	63
4.0 BULGULAR VE TARTIŞMA	64
4.1 Kullanılan Hammaddenin Özellikleri	64

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
4.2 Piroliz Deneylerinin Sonuçları.....	65
4.2.1 Piroliz Katı Ürün Analizleri.....	68
4.2.2 Piroliz Gaz Ürün Analizleri.....	68
4.3 Gaz Yıkama Serisi ile Tar Giderimi.....	69
4.3.1 Gaz Yıkama Serisi Tar Kirleticileri Gravimetrik Analiz.....	70
4.3.2 Gaz Yıkama Serisi Dalga Boyu Analizi.....	72
4.4 Anaerobik Fermantasyon ile Tar Arıtımı.....	76
4.4.1 Anaerobik Fermantasyon Gravimetrik Tar Analizi.....	76
4.4.2 Anaerobik Fermantasyon Tar Dalga Boyu Analizi.....	78
4.4.3 Fermente Atık pH ve Alkalinite Analizleri.....	82
4.4.4 Fermente Atık Gaz Çıkış Miktarları ve Gaz İçeriği.....	82
4.4.5 Tar Kirleticilerinin Karakterizasyon Analizleri.....	84
5.0 SONUÇ VE ÖNERİLER.....	86
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	89
ÖZGEÇMİŞ.....	96

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Dünyadaki enerji ve biyoenerji dağılımı	2
2.1 Biyokütle dönüşüm sistemleri	6
2.2 Biyokütle termal dönüşüm sistemleri.....	7
2.3 Gazlaştırma teknolojileri akış şeması.....	8
2.4 Biyogaz üretim aşamaları (Eryaşar, 2007)	10
2.5 Biyogaz ve fermente gübre kütle oranları	12
2.7 Piroliz prosesi oluşum adımları	17
2.8 Reaktör Model Ve Bileşen Dağılımları.....	19
2.9 Sentez Gazı İçeriği Market Dağılımı.....	21
2.10 Tar oluşumu ve dönüşüm aşamaları	26
2.11 Tar oluşum adımları.....	27
2.12 Tar çiy noktasının sıcaklık ve konsantrasyon arasındaki ilişkisi.....	32
2.13 Biyokütle tar termagravimetrik analizi	35
2.14 Tar protokolü impinger şişeler.....	38
2.15 Gaz temizleme birimlerinden siklonun çalışma prensibi	49
3.1 Piroliz deney düzeneği akış şeması	53

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.2 Piroliz denemelerinde kullanılan sistem elemanları	53
3.3 Gaz yıkama şişeleri ile tar miktarlarının belirlenmesi	54
3.4 Gaz Yıkama Şişeleri Deney Düzeneği	55
3.5 Fermente tık ile sentez gazı arıtımı prosesi	56
4.1 Besleme materyaline göre piroliz gaz ürün üretim miktarı	65
4.2 Piroliz deneyleri zamana bağlı 500-600 °C sıcaklık dağılımı eğrisi.....	66
4.3 Piroliz deneyleri zamana bağlı 800-900 °C sıcaklık dağılımı eğrisi.....	67
4.4 Aseton ile Gravimetrik Tar Analizi	71
4.5 İzopropil ile Gravimetrik Tar Analizi.....	72
4.6 Gaz yıkama şişelerine göre tar tutulma miktarları.....	73
4.7 1. Gaz yıkama şişesi dalga boyu analiz sonuçları.....	73
4.8 2. Gaz yıkama şişesi dalga boyu analiz sonuçları.....	74
4.9 3. Gaz yıkama şişesi dalga boyu analiz sonuçları.....	74
4.10 4. Gaz yıkama şişesi dalga boyu analiz sonuçları.....	75
4.11 5. Gaz yıkama şişesi dalga boyu analiz sonuçları	75
4.12 Fermente atık Gaz yıkama şişesi dalga boyu absorbans değerleri	78

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.13 Fermente Atık 1. gaz yıkama şişesi dalga boyu analiz sonuçlar	79
4.14 Fermente Atık 2. gaz yıkama şişesi dalga boyu analiz sonuçları	79
4.15 Fermente Atık 3. gaz yıkama şişesi dalga boyu analiz sonuçları	80
4.16 Fermente Atık 4. gaz yıkama şişesi dalga boyu analiz sonuçları	81
4.17 Fermente Atık 5. gaz yıkama şişesi dalga boyu analiz sonuçları	81

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Biyogaz bileşenleri ve dağılımı	10
2.2 Gazlaştırıcı türlerinin karşılaştırılması	16
2.3 Sentez gazı içeriği bileşen dağılımları	22
2.4 Sentez gazı kullanım alanları.....	23
2.5 Sentez gazında bulunan kirleticilerin maksimum miktarları	23
2.6 Yaygın hammaddelerin kütlece kirlilik yüzdeleri	24
2.7 Sentez gazı uygulama alanları tar toleransları	24
2.8 Tar kirleticilerinin sınıflandırılması.....	27
2.9 Moleküler ağırlığa bağlı olarak tar sınıflandırılması	28
2.10 Poliaromatik hidrokarbonlar ve sınıflandırılması	29
2.11 Tar bileşenlerinin özellikleri ve wagner katsayıları.....	31
2.12 Gazlaştırıcı tipine göre tar konsantrasyonları	34
2.13 Tar Bileşenlerinin Sıcaklığa Bağlı Değişimi g/m^3	34
2.14 Tar analiz yöntemleri	36
2.15 GC-MS ile biyokütle tar kimyasal yapısında bulunan bileşenler	40
2.16 GC-MS çalışma parametreleri.	40

ÇİZELGE DİZİNİ (Devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.17 Çözücü olarak su ve yağın tar arıtımında etkisi	45
2.18 Tar arıtım proseslerinin sınıflandırılması	46
2.19 Gaz Temizleme Sistemlerinin Tar Arıtım Oranları	50
3.1 Hammadde analiz sonuçları	51
3.2 Gravimetrik analiz için kullanılan çözücü özellikleri	51
4.1 Odun talaşı elemental analiz.....	65
4.2 Sentez Gazı içeriği ve kalorifik değer	67
4.3 Piroлиз prosesi ile oluşan ürünlerin dağılımı.....	67
4.4 Piroлиз sonrası odun talaşı analiz	68
4.5 Piroлиз deneyleri parametreleri	69
4.6 Sentez gazı enerji yoğunluk değerleri	69
4.7 Gaz Yıkama Şişeleri Özellikleri.....	69
4.8 Gaz yıkama şişeleri gravimetrik tar analiz sonuçları	70
4.9 İzopropil ile tutulan tarın gravimetrik tar analizleri için gerekli verileri.....	70
4.10 Aseton ile tutulan Tarın Gravimetrik Tar Analizleri için Gerekli Veriler.....	71
4.11 Ekstinksiyon katsayılarına göre bileşenler	72

ÇİZELGE DİZİNİ (Devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.12 Anaerobik fermante aşısı ile 10 L gaz arıtımı deneyleri.....	76
4.13 Anaerobik fermante aşısı ile 20 L gaz arıtımı deneyleri	76
4.14 Anaerobik fermante aşısı ile 30 L gaz arıtımı deneyleri.....	77
4.15 Gravimetrik tar miktarları (g/m^3).....	77
4.16 Fermente atık sonrası gaz yıkama serisi	78
4.17 Anaerobik Fermantasyonla Tar tutumu ile Gaz yıkama serisi kıyaslaması ...	78
4.18 Fermente atık pH ve alkalinite tayini	82
4.19 Günlük gaz çıkış miktarları	83
4.20 GC cihazı ile belirlenen fermente atıktan geçen gaz miktarına göre gaz içeriği sonuçları	83
4.21 Tar kirlenmelerinin karakterizasyon analizleri	84

SİMGELER VE KISALTMALAR

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklamalar</u>
$C_xH_yO_z$	Biyokütle Gösterimi
e	Artık Hava Miktarı
Ƴ	Eşdeğerlilik Oranı
C	Konsantrasyon
m_{ka}	Buharlaşma sonrası kalan tar miktarı (g)
T_{kn}	Tar oluşum sıcaklığı ($^{\circ}C$)
V_{TL}	Tar çözeltilisinin toplam hacmi (mL)
<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
SG	Sera Gazı
EO	Eşdeğerlik Oranı
PAH	Poliaromatik Hidrokarbonlar
DMK	Düşük Mol Kütlesi
YMK	Yüksek Mol Kütlesi
SPA	Katı Faz Tutma
DCM	Dikloramethan
OLGA	Yağ Tabanlı Absorbsiyon

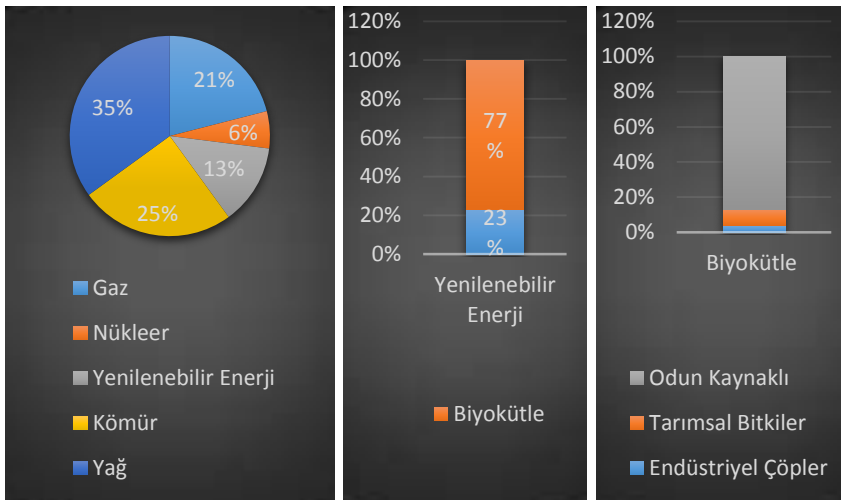
LHV	Alt ısııl değer
HHV	Üst ısııl değer
GC	Gaz Kromotografisi
MS	Kütle Spektrometresi
TGA	Termogravimetrik Analiz

1.0 GİRİŞ

İnsanlık tarihinin hiçbir döneminde enerjiyi göz ardı ederek yapılan hiçbir gelişme olmamıştır. Aynı zamanda da enerjinin gelişimi, fosil yakıtların kullanımının artışı, yaşanan bütün teknolojik gelişmeler çevreye olumsuz etkilerde bulunmuştur. Her ne şekilde olursa olsun ilerlemenin temel gücü kesinlikle enerji olmuştur. Günümüzde enerji kalkınmışlığın bir göstergesi olarak kabul edilmekte, ülkelerin gelişmişliği kişi başına düşen enerji miktarı ile ölçülmektedir. Enerji; ülkeler arasında savaşımlara, antlaşmalara, krizlere sebep olan büyük bir dünya sorunudur. 1980'li yılların ortalarında sürdürülebilirlik kavramı ilk kez hayatımıza girmiştir. Enerji ve çevre konularında bu kavram özellikle günümüzde büyük önem taşımaktadır. Sürdürülebilir kalkınma teriminin esas anlamı çevre değerlerinin ve doğal kaynakların savurganlığa yol açmayacak şekilde akılcı yöntemlerle, bugünkü ve gelecek kuşakların hak ve yararları göz önünde bulundurulması ilkesinden yola çıkılarak ekonomik gelişmenin sağlanmasını amaçlayan çevreci dünya görüşüdür (Keleş, 1998).

Hızlı endüstrileşme, nüfus artışı ve teknolojik gelişmelerle birlikte çevreye bırakılan atık miktarı hızla artarken enerjiye duyulan ihtiyaç da bu hızlı tüketime paralel olarak artış göstermiştir. Dünyanın enerji ihtiyacının karşılanmasının yanısıra atık bertarafında eş zamanlı olarak gerçekleştirilmesi için yeni alternatif enerji türleri ortaya çıkmıştır. Fosil kaynakların yetersiz kalmasıyla yenilenebilir enerjiye eğilim artmıştır. Dünyada olduğu gibi Türkiye'de de gelişen teknoloji, artan nüfus ve yaşam kalitesiyle birlikte enerjiye olan ihtiyaç artmaktadır. Ülkemiz sınırlı miktarda fosil yakıt kaynaklarına sahip olması sebebiyle enerjide dışa bağımlıdır. Bu nedenle alternatif enerji kaynağı olan rüzgâr, biyokütle, güneş gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının yaygınlaştırılmasına önem verilmelidir. Uluslararası Enerji Ajansının (IEA) Yenilenebilir Enerji Çalışma Grubu'nun tanımına göre; yenilenebilir enerji, sürekli olarak yenilenen ve doğal süreçlerden elde edilen enerjidir. Enerji üretimi için biyokütle kaynaklarının kullanımı fosil bazlı enerji tasarrufu ve sera gazı (SG) emisyonlarını azaltarak sürdürülebilir kalkınmayı teşvik etmektedir (Bauen et al., 2008).

Ormanlık ve diğer enerji bitkilerine dayalı biyokütleden enerji eldesi önemli ölçüde sera gazı emisyonlarının azaltılmasına ve Kyoto anlaşmasında da yer alan iklim değişikliği sorunlarının çözüm hedeflerine katkıda bulunabileceği gözlemlenmektedir. (IEA, 2000) Uluslararası Enerji Ajansı tarafından yapılan çalışmaya göre, 2000 - 2030 yılları arasında fosil enerji kaynaklarının payının % 85, petrol ve doğalgazın payının ise %60 seviyelerinde olacağı öngörülmektedir. Yenilenebilir enerji payı %15 düzeyinde olacaktır. (IEA, 2000)'ya göre, 2035 itibariyle ulaşımda kullanılan yakıtların %8'inin biyokütleyle dayalı olacağı öngörülmektedir. Fosil yakıtların azalan etkisinin yanı sıra, çevresel endişeler de yenilenebilir enerji gelişiminde önemli bir rol oynamaktadır. Dünya çapında fosil yakıtların yerine kullanılabilinecek birçok enerji kaynağı mevcuttur. Bu tür kaynağın kullanılabilirliği, ekonomik faydalar ve çevresel faydalar olarak birçok avantajlara sahiptir. Biyokütle bol ve kolayca bulunabilen tarım artıkları, odun artıkları, enerji bitkileri ve evsel atıklar gibi farklı formlarda bulunmaktadır (Manzano-Agugliaro et al., 2013). Biyokütle enerji teknolojileri yenilenebilir enerji sistemlerinin önemli ve gelişmekte olan bir alt basamağıdır. Biyokütle dönüştürme teknolojileri, biyogaz oluşumu, biyoethanol oluşumu, sentez gazı oluşumu, biyodizel, oluşumu gibi alt başlıklarda incelenmektedir. Şekil 1.1 de belirtildiği gibi son otuz yılda, biyokütleden enerji eldesi üzerinde çalışmalar yapılmıştır ve dünyadaki enerji dağılımı raporlanmıştır.



Şekil 1.1 Dünyadaki enerji ve biyoenerji dağılımı (Manzano-Agugliaro et al.,2013)

Biyokütle, potansiyeli en yüksek yenilenebilir enerji kaynağı olarak modern toplumun enerji ihtiyaçlarına katkıda bulunabilecek dünya çapında gelişmekte olan bir kaynaktır (European Commission,1997). Biyokütle, fosil yakıtların geleceğinin olmaması nedeniyle onların yerine geçebilecek sürekli ve yüksek potansiyele sahip alternatif yenilenebilir enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir. Biyokütleden yakıt elde edilmesi son yıllarda oldukça önem kazanmıştır. Biyokütleden enerji eldesi enerji dönüştürme teknolojisinin türüne bağlı olarak değişmektedir (Wood and Layzell, 2003). Biyokütle enerji dönüşüm sistemlerinde yaygın olarak bitkisel ve hayvansal atıklardan enerji elde edebilmek için ayrı ayrı kullanılan gazlaştırma, piroliz, fermantasyon gibi termokimyasal ve biyokimyasal yöntemler mevcuttur. Biyokütle yakıtları ve artıkları termokimyasal ve biyolojik süreçler aracılığıyla enerjiye dönüştürülebilir. Özellikle gazlaştırma prosesi, biyokütle kaynaklarından termokimyasal yöntemlerle gaz ürün, sıvı biyoyakıt ve katı yakıt üretilmesi için yaygın kullanılan bir tekniktir. Biyokütleden gazlaştırma prosesi ile üretilen sentez gazının yan ürünü olarak ortaya çıkan yoğunlaşan ağır hidrokarbonlar sentez gazının kullanıldığı sistemlerde işlevsel sorunlara neden olmaktadır(Mayerhofer et al., 2012). Son zamanlarda geliştirilen projeler ve çalışmalar sentez gazının kullanılabilir hale gelmesini sağlamak amacı ile tar arıtımı üzerine yoğunlaşmaktadır. Taranan literatür içerisinde tarı tamamen ortadan kaldıracak, uygun koşullara sahip, düşük maliyetli ve kolay arıtım sağlayan sistemlere rastlanılmamıştır.

Biyolojik dönüşüm teknolojilerinden biri olan biyogaz ise, organik materyalin anaerobik koşullarda mayalanması sonucu oluşan yanıcı, renksiz ve ısı değeri yüksek bir gaz karışımıdır. Biyogazda genel olarak, % 55-70 CH₄; % 30-45 CO₂; % 0-3 N₂; %0-1 H₂; % 0-1 H₂S ile çok az miktarlarda CO ve O₂ bulunmaktadır (Koçar vd., 2010). 1 m³ biyogaz yaklaşık olarak 0,5 m³ doğalgaza eşdeğer ısı enerjisi sahiptir. Anaerobik arıtmada yağ, protein ve karbonhidrat gibi karmaşık organik maddeler, hidroliz enzimleri tarafından şekerlere, amino grup asitlere ve yağ asitlerine çevrilir. Bu ürünler daha sonra asidojenler tarafından bozularak uçucu yağ asitleri, CO₂ ve hidrojene dönüştürülür. Son olarak oluşan bu ürünler metanojenler tarafından metan gazına çevrilmektedir (Harper et al., 2008).

Bu alışma sonucunda gazlaştırma ve fermantasyon yöntemlerinin birleştirilmesiyle hibrit bir sistem oluşturulmuş ve bu sistemde bitkisel atıklar gazlaştırma sisteminde, hayvansal atıklar biyogaz sisteminde değerlendirilmiştir. Bu iki sistem birbirine entegre edilerek gazlaştırma sonucunda ortaya çıkan sentez gazının temel kirleticisi olan, sisteme zarar veren, sistem ömrünü ve verimini düşüren tarım biyogaz sisteminde fermente atıktan geçirilmesi sağlanarak yeni bir tar arıtım metodu geliştirilmiştir.

2.0 LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

2.1 Biyokütle Kaynaklı Enerji Üretimi

Enerji insan yaşamı için oldukça önemli etkenlerden biridir. Sosyal ve ekonomik gelişmelerin temelini oluşturmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerji ise çevre kirliliğine sebep olmayan, süreklilik sağlayan, kullanımı ve eldesi kolay bir enerji türüdür. 50 yıllık bir süre içerisinde atmosferdeki CO₂ konsantrasyonu %30 artmıştır ve bu çevre açısından büyük bir tehdit yaratmaktadır. Dünya sıcaklığı kullanılan fosil yakıtlar nedeniyle 100 yılda 0.6 ° C artış göstermesinin yanısıra bu şekilde kullanım devam edecek olursa 0.2 °C daha 20 yıl içerisinde artacaktır. Bu duruma önlem olarak biyokütle kaynaklarının enerji üretimi için kullanılmasının CO₂ emisyonlarında ciddi düşümlere sebep olduğu gözlemlenmiştir (Luca,2009).

Biyokütle enerjisinin en çok ilgi çeken tarafı ise enerji eldesi için atıkların kullanılmasıdır. Böylece hem insanlığın büyük bir problemi olan atık sorunu ortadan kalkacak hemde enerji üretimi çevreye zarar verilmeden gerçekleştirilecektir. Biyokütle enerjisi klasik ve modern olarak ikiye ayrılmaktadır. Modern biyokütle enerji teknolojileri olarak bilinen yöntemlerde enerji ormancılığı ve enerji bitkileri kullanılırken bu hammateryalin kullanımı ile ortaya çıkan biyoyakıtlar biyoethanol, biyomethanol, biyogaz, biyohidrojen vb. olarak bilinmektedir (Kocar, 2012).

2.1.1 Karbon Nötralizasyonu

Biyokütle enerjisinin kullanımı ile karbon nötralizasyonunun gerçekleştirildiği iddası, organik atıkların parçalanması ve karbonun atmosferik döngüye geri katılması prensibine dayanmaktadır(Booth, 2012). Havadaki CO₂ bitkiler tarafından fotosentezde kullanılarak oksijen ve organik bileşiklere dönüşmektedir. Organik besinin yapısına katılan CO₂'in yapısındaki karbon bütün canlılar tarafından enerji ve yapı hammaddesi olarak kullanılmaktadır. Solunum olayında tekrar CO₂ olarak atmosfere dönen karbonun bir kısmı ise mineral olarak

yer katmanında birikmekte ya da ölü bitki ve hayvanların organik atıkları halinde toprağa geçmektedir.

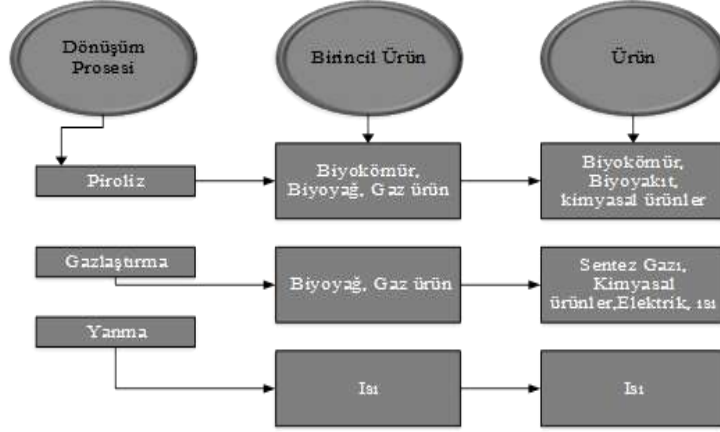
2.1.2 Biyokütle Dönüşüm Teknolojileri

2010 yılında fosil yakıtlar dünyadaki enerji tüketiminin % 87 'sini kaplamaktadır ancak önümüzdeki 50 yıl içerisinde bu kaynakların tükeneceği öngörüsü ile biyokütle alternatif bir enerji kaynağı olarak araştırma konusu olmaya başlamıştır. Biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesinde, tarımsal ve hayvansal atıklardan biyogaz elde edilmesi en yaygın ve etkili teknikken son zamanlarda gelişme gösteren termal sistemler sonucu oluşan sentez gazı da biyogaz gibi önemli bir yakıt olarak geliştirilmeye başlanmıştır (Basu, P., 2010). Biyokütleden enerji elde edilmesindeki temel prensip karbon kaynağının katı, sıvı ve gaz ürünlere çeşitli proseslerle dönüştürülmesidir. Biyokütle dönüşüm sistemleri olarak adlandırılan bu prosesler termokimyasal yöntemler, biyokimyasal yöntemler, fizikokimyasal yöntemler olarak şekil 2.1 de gösterildiği gibi 3 alt başlığa ayrılmaktadır. Biyolojik dönüşüm yöntemi diğer yöntemlere oranla daha çok seçicidir ve biyolojik kataliz kullanımıyla daha yüksek verimde ürünler ortaya çıkarabilmektedir. Termal yöntemler ise genellikle ürünün kalitesini arttırmayı ya da kullanılan inorganik katalizör ile reaksiyon süresini kısaltmayı hedeflemektedir (Lu et al.,2010).



Şekil 2.1 Biyokütle dönüşüm sistemleri (Basu, P.,2010)

Bu dönüşüm teknolojileri arasında yer alan iki önemli prosesten termal dönüşüm sistemi, şekil 2.2 de biyokütle termal dönüşüm sistemleri içerisinde detaylı olarak özetlenmiştir.



Şekil 2.2 Biyokütle termal dönüşüm sistemleri (Al Seadi et al., 2008).

Diğer bir termal sistem olan yanma teknolojisi ise endüstrileşmiş ve gelişmiş ülkelerde çok eski zamanlardan günümüze kadar kullanılmış ancak çevreye verdiği olumsuz etkiler nedeniyle piroliz, gazlaştırma, kömürleştirme gibi alternatif proseslerin gerisinde kalmıştır (Al Seadi et al., 2008).

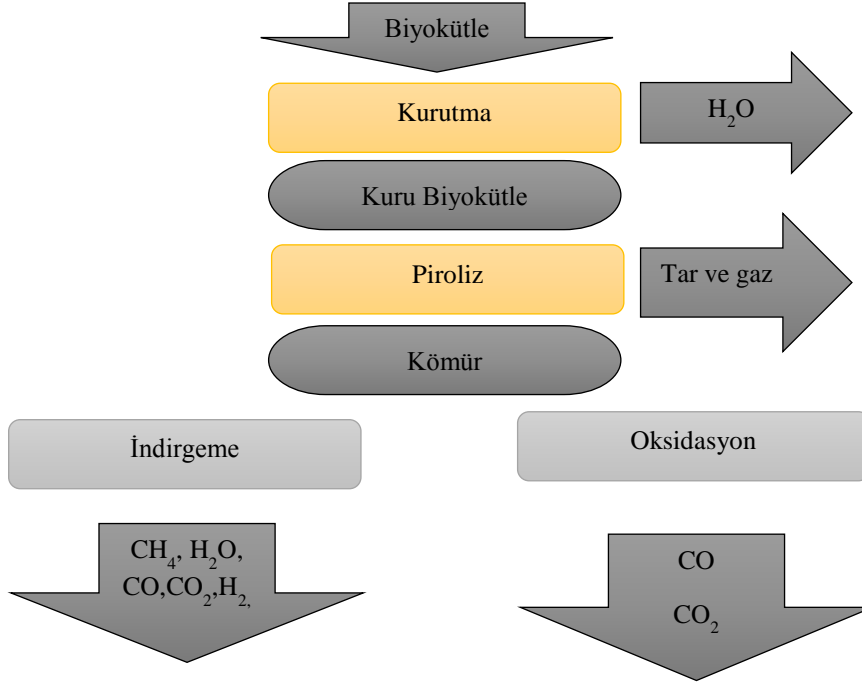
2.1.2.1 Direkt yakma prosesi

Biyokütle direkt yakma prosesi daha ilkel yöntemlerle yemek pişirme ve ısınma için uygulanmaktadır. Çevreye verdiği olumsuz etkiler diğer biyokütle termal dönüşüm sistemlerine göre daha fazladır. Biyokütlenin hava ile reaksiyona girmesiyle oluşan yanma sonrası NO_x, CO₂ gibi gazların çevreye salınımı görülmektedir. Yanma reaksiyonu, biyokütle kaynağının oksijen ile tepkimeye girmesi sonucu ısı açığa çıkarmasıdır. Ürün olarak ortaya CO₂ ve H₂O çıkmaktadır (Sadaka and Johnson, 2000).

2.1.2.2 Gazlaştırma prosesi

600-1000 °C gibi yüksek sıcaklıklarda kısmi oksijen ile birlikte biyokütlenin yakıt ürünlere dönüştürülmesi prosesine gazlaştırma denmektedir. Gazlaştırma prosesi oksitleme materyali olarak oksijen, buhar, karbondioksit, sentez gazı

bileşenleri veya bunların kombinasyonları kullanılmaktadır. Gazlaştırma sonrası ürün olarak elde edilen gaz ise sentez gazı olarak adlandırılmaktadır ve bu prosesin gerçekleşme adımları gazlaştırma akış şemasının gösterildiği şekil 2.3 de verilmiştir.



Şekil 2.3 Gazlaştırma teknolojileri akış şeması (Basu, P., 2010)

Kurutma; besleme materyalinin termokimyasal parçalanma ile kurutulması aşamasıdır. Gazlaştırıcının içerisindeki ısı transferi ile birlikte biyokütle içeriğinde bulunan su miktarı bu aşamada indirgenir ve biyokütle nem içeriği diğer proses adımları için uygun hale getirilir. Bu adım gazlaştırıcı sıcaklığının 0 °C ‘den 200 °C ‘ye kadar olan bölümüdür. Bu kısım H₂ ‘yi azaltmakta ve biyokütle nem oranını optimum seviye olan %15 civarına ulaştırmaktadır.

Piroliz; selüloz, hemiselüloz ve ligninin parçalanması ile biyokömür, uçucu gaz ürünler ve tarın oluşmaya başladığı kısımdır. 250°C ve üstü sıcaklıklarda biyokütle piroliz adımı başlamaktadır. Büyük moleküler yapıların orta boyutlarda moleküllere ve karbona dönüştüğü kısım olan bu aşamada oluşan ürün gaz fazda bulunan tardır ve sistem oda sıcaklığına düştüğü zaman yoğunlaşarak sıvı hale gelmektedir.

Oksidasyon aşaması, yanma olarakta adlandırılmaktadır. Bu adımda oksidasyon maddelerinden uygun olan (oksijen, hava, buhar vb.) sisteme ilave edilir ve sıcaklık 1200-1500 °C'lere kadar ulaşır. Isı üretimi için bu aşama oldukça önemlidir. Oksidasyon ya da kısmi yanma bölümünde piroliz ürünleri oksijenle tepkimeye girerek CO, CO₂, ve H₂O formlarına dönüşmektedir.

İndirgenme aşamasında yanma kısmından elde edilen ürünler H₂, CO, CO₂ ve CH₄ gibi yanıcı gazlara dönüştürülmektedir. Bu gaz ürünlerin yanında düşük sıcaklıklarda yoğunlaşan ve tar olarak adlandırılan hidrokarbonlar da oluşmaktadır (Reed, 1981).

2.1.2.3 Anaerobik fermantasyon

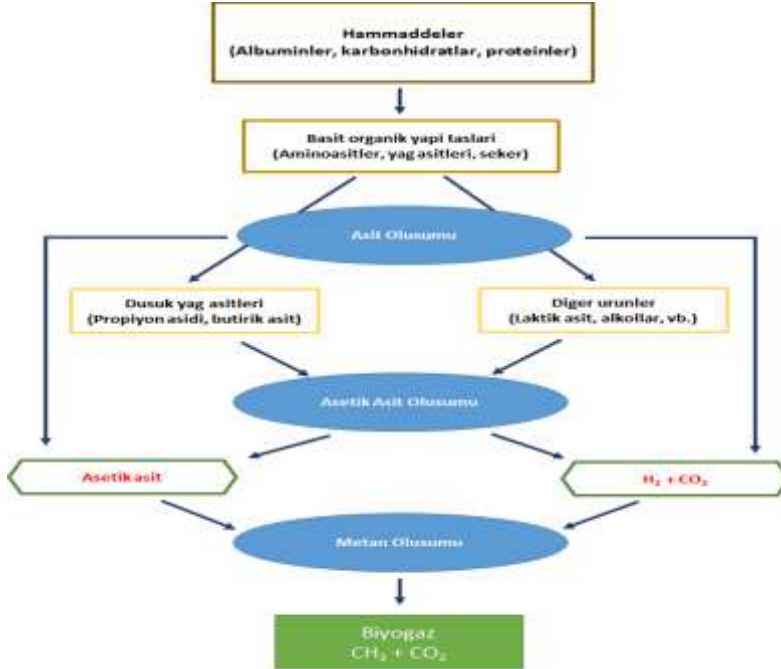
Anaerobik fermantasyon biyokütle materyallerinin oksijensiz ortamda mikro-organizmalar tarafından bozunmaya uğradığı doğal bir prostestir. Anaerobik fermantasyon sonucu ortaya çıkan metan ağırlıklı gaza biyogaz denmektedir (Fedailaine et al.,2015). Biyogaz 2000-3000 yıl öncesinin eski Çin kayıtlarına kadar dayanmaktadır. İlk olarak Asurlular tarafından M.Ö. 1000 yıllarında kullanılmaya başlanmıştır.

Günümüzde yapılan biyogaz üretimiyle organik atıklarının değerlendirilmesinin yanısıra bu atıklar bertaraf edilerek çevreye olabilecek zararları önlenmektedir. Böylece, toprak ve suyun temizliğinin sağlanması, doğal dengenin korunması, temiz enerji üretimi gerçekleştirilmektedir. Üstelik üretim sonrası çıkan atıklar, bitkisel üretimde toprağı zenginleştirici bir gübre olarak kullanılmaktadır. Çizelge 2.1 de görüldüğü gibi biyogaz, % 40-80 CH₄, % 60-30 CO₂ ve diğer gazlardan (H₂S, N₂, H₂, CO) oluşmaktadır. İçerisinde bulunan metan, biyogazın yakıt olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Biyogaz; renksiz, kokusuz havadan daha hafif, metan sayısı yaklaşık 110, yanma sıcaklığı 700°C, alev sıcaklığı 870 °C olan bir gaz karışımıdır. Gaz bileşimi sabit olmayıp ortam sıcaklığına, su miktarına, asiditesine (pH) ve kullanılan gübrenin bileşenlerine göre değişmektedir. Yanması için içerisinde en az % 5 oranında hava bulunmalıdır (Eryaşar, 2007). Biyogaz kolayca bozulmayan sabit bir yapıya sahiptir. Metan gazı değeri besleme materyallerinin türüne göre değişmektedir.

Çizelge 2.1 Biyogaz bileşenleri ve dağılımı (Eryaşar, 2007)

Bileşen	Hacim (%)
CH ₄	40-80
CO ₂	20-50
H ₂ O	0,0005-0,0002
NH ₃	0,0005-0,0001
N ₂	0-3
H ₂	0-5

Organik atıkların anaerobik ayrışması şekil 2.4'de görüldüğü gibi en genel halde üç basamaklı bir süreç şeklinde ele alınmaktadır. Birinci basamak, mikroorganizmalar tarafından üretilen hücre dışı enzimlerin organik bileşikleri basit çözülebilir bileşiklere ayrıştırdığı hidroliz basamağıdır. İkinci basamak, asit oluşturan bakterilerin basit organik bileşikleri uçucu asitlere dönüştürdüğü asit üretim basamağıdır. Son basamak, asetik asit kullanan metan bakterilerinin asetik asiti parçalayarak, hidrojen kullanan metan bakterilerinin metan ürettikleri safhadır.

**Şekil 2.4** Biyogaz üretim aşamaları (Eryaşar, 2007)

2.3.3.1 Fermantasyon ve hidroliz

Bu aşamada fermentatif bakteriler olarak isimlendirilen bakteri grupları organik maddenin üç temel ögesi olan karbonhidratları, proteinleri ve yağları parçalayarak CO₂, asetik asit ve çözülebilir uçucu organik maddelere dönüştürmektedir. Bu son gruptaki uçucu organik maddelerin büyük bir bölümünün uçucu yağ asitleri olması nedeniyle, bu aşamaya uçucu yağ asitlerinin oluşum aşaması adı verilmektedir. Bu aşama organik maddelerin mikroorganizmalar tarafından monomerlerine dönüştürülmesi olayıdır. Bakterilerin hücre dışı enzimleri, partikül substratları küçük taşınabilir moleküllere hidrolize ederler, hidrolize olan bu küçük taşınabilir moleküller hücre zarı arasından geçebilmektedir. Enerji sağlanması ve hücrel bileşenlerin sentez edilmesi için hücre içerisinde bu basit moleküller kullanılmaktadır. Polisakkaritler basit şekerlere dönüştürülür, selülozun hidrolizi selülaz enzimi tarafından gerçekleşmesiyle glukoz oluşur, hemiselülozun hidrolizi ise xyloz, glikoz, pentozos, arabinoz ve mannoz gibi monosakkaritlere indirgenmesi ile sonuçlanır. Nişasta da amilaz enzimi tarafından glukozla dönüştürülür. Bu enzimlerin çalışabilmesi için belirli bir sıcaklık ve pH gerekmektedir.

2.3.3.2 Asetik asidin oluşumu

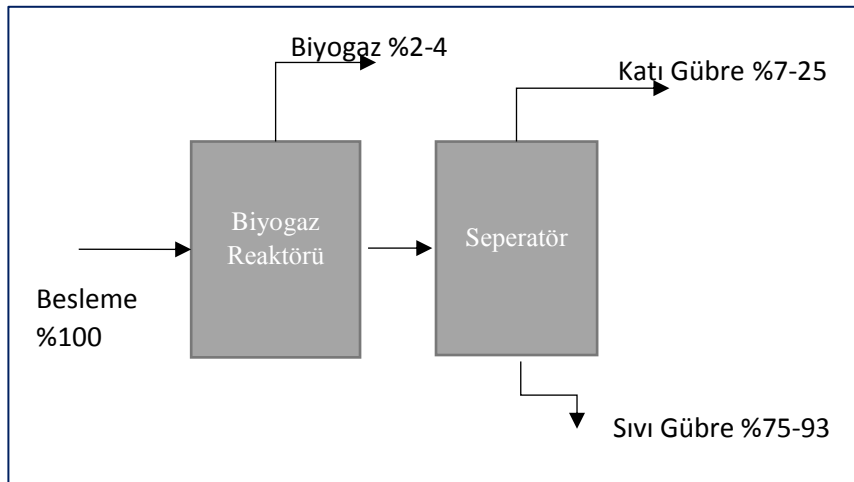
Bu aşamada, birinci aşama sonucunda açığa çıkan ve uçucu yağ asitlerini asetik aside dönüştüren asetojenik (asit oluşturan) bakteri grupları devreye girmektedir. Asetojenik bakteriler, uçucu yağ asitlerini asetik asit ve hidrojene dönüştürmektedir. Diğer bir kısım asetojenik bakteri grubu ise açığa çıkan karbondioksit ve hidrojeni kullanarak asetik asit oluşturmaktadır. Ancak bu ikinci yolla oluşan asetik asit miktarı, birinciye oranla daha azdır. Asit oluşturuvcu bakteriler, çözünebilir hale dönüşmüş organik maddeleri asetik asit başta olmak üzere uçucu yağ asitleri, hidrojen (H₂) ve karbondioksit (CO₂) gibi daha küçük yapıllı maddelere dönüştürürler.

2.3.3.3 Metan oluşumu

Anaerobik fermantasyonun bu son aşamasında metan oluşturan bakteri grupları devreye girmekte, bir kısım metan oluşturan bakteriler CO_2 ve H_2 'yi kullanarak metan ve suyu açığa çıkarırlarken, diğer metan oluşturan bakteriler ise ikinci aşama sonucunda açığa çıkan asetik asidi kullanarak metan ve karbondioksit üretmektedir (Koçar vd., 2010).

2.2 Fermente Gübre

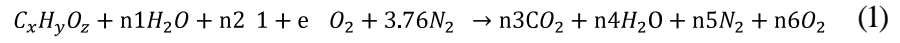
Biyogaz üretimi sonrası ortaya çıkan bir diğer ürün ise organik gübre olarak bilinmektedir. Elde edilen gübre tarlaya sıvı olarak uygulanabilmekte, granül haline getirilebilmekte veya beton toprak havuzlarda doğal kurumaya bırakılmaktadır. Fermantasyon sonucu elde edilen organik gübrenin temel üstünlüğü anaerobik fermantasyon sonucunda hastalık yapan mikroorganizmaların büyük bir bölümünün yok olmasıdır. Bu özellik kullanılacak olan organik gübrenin yaklaşık %10 daha verimli olmasını sağlamaktadır. Biyogaz oluşumunda kütle denkliliğine baktığımızda şekil 2.5 de görüldüğü gibi reaktöre giren kütlenin % 2-4' ü biyogaza dönüşmektedir. Reaktör çıkışında fermente gübre % 98-96 oranına inmektedir. Bu fermente gübrenin yaklaşık % 7-25'i katı, % 75-93'ü sıvı halde bulunmaktadır. (Anon.,2000a)



Şekil 2.5 Biyogaz ve fermente gübre kütle oranları (anon.,2000a)

2.3 Biyokütle Gazlaştırma Prosesi

Gazlaştırma prosesini oluşturan adımlar içerisinde gerçekleşen bir takım reaksiyonlar mevcuttur. Kurutma aşaması 120-200°C, piroliz aşaması 200-800 °C, biyokömürün gazlaştırılması 800-1100 °C ve yanma aşaması 800-1500 °C arası sıcaklıklarda gerçekleşirken, birçok kimyasal reaksiyon meydana gelmektedir. Bu reaksiyonlar sistemin sıcaklığına, basınca, gazlaştırıcı tipine, nem miktarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir(Reed, 1981). Basit olarak kısmi oksijen ile gerçekleşen biyokütle gazlaştırma reaksiyonu denklem 1' deki gibidir.



Denklem katsayıları karbon, hidrojen ve oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Basit reaksiyon gösteriminde azot, sülfür, klor gibi diğer elementler sistemde yer alsa da gösterilmez.

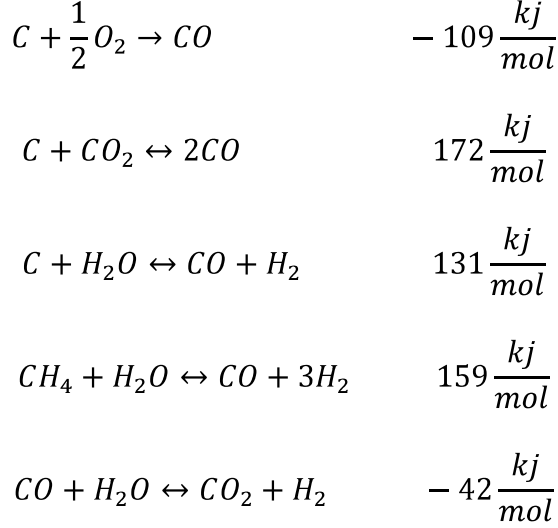
Yakıt nem içeriği n_1 katsayısı ile ifade edilirken; hava yaklaşık olarak %21 oksijen, %79 azot içermektedir. Reaksiyondaki e artık hava miktarını temsil ederken n_2 katsayısının bulunması için $e=0$ olarak kabul edilmektedir. Bilinmeyen katsayılar ise C, H, O denklikleri ile hesaplanmaktadır. Artık hava miktarı denklem 2'den hesaplanmaktadır.

$$e = \frac{(n_{hava\ besleme}) - (n_{hava\ teorik})}{(n_{hava})_{teorik}} * 100 \quad (2)$$

Termokimyasal dönüşüm yöntemlerinin parametrelerinden bir diğeri ise eşdeğerlik oranıdır. EO termokimyasal dönüşüm teknolojilerinin sınıflandırılması için önemli bir parametredir. Φ sembolüyle gösterilen EO'nun denklem 3'de verilmiştir. Bu orana bağlı olarak termokimyasal yöntemin tipi belirlenmektedir.

$$\Phi = \frac{1}{(1 + e)} \quad (3)$$

$\phi \leq 1$, ($e \geq 0$) koşulu mevcutsa yakma prosesi, $\phi > 1$ ve ($-1 < e < 0$) koşulu mevcutsa piroliz veya gazlaştırma prosesleri gerçekleşmektedir. (Suziki and Li,2009) Gazlaştırma sürecinde birçok reaksiyon gerçekleşmektedir. Bu ana reaksiyonlar şöyledir (Engvall et al.,2011; Shen et al.,2004).



Gazlaştırma için kullanılan hava, oksijen, buhar, azot gibi oksitleyici materyallerin farklı kullanılması reaksiyonlarda değişikliklere sebep olmaktadır. Hava; kolay bulunması, kullanım rahatlığı ve ekonomik avantajları nedeniyle en çok kullanılan oksitleyici bileşendir (Shen et al., 2004; Bocci et al., 2014). Gazlaştırıcı verimi ise gazlaştırıcıya atıkların beslenmesi ile verilen enerji girdisinin ne kadarının sentez gazı olarak geri kazanıldığını ifade etmektedir. Guizani ve arkadaşlarının (2015) yaptığı çalışmaya göre proses çıktıları, biyokömür ve siklon tozlarının ısı değerleri de göz önünde bulundurularak yapılacak bir enerji denkliği ile teorik olarak gazlaştırma verimi denklem 4'e göre hesaplanmıştır.

$$Verim \% = \frac{Oluşan Ham Gaz ısı Değer (kcal)}{Gazlaştırıcı Enerji Girdisi (kcal)} * 100 \quad (4)$$

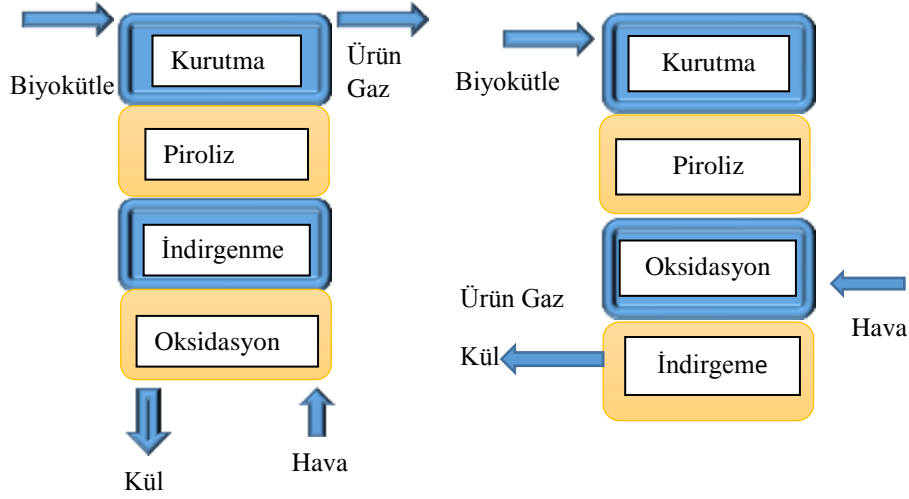
2.3.1 Gazlaştırıcı Çeşitleri

Biyokütle gazlaştırma sistemleri sabit ve akışkan yataklı olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Akışkan yataklı gazlaştırıcı genellikle büyük ölçekli uygulamalarda

etkilidir. Sabit yataklı gazlaştırıcı sistemleri ise küçük ölçekli çalışmalarda daha etkili olmaktadır. Sabit yataklı gazlaştırıcılar kendi içinde aşağı akışlı, yukarı akışlı ve çarpaz akışlı gazlaştırıcılar olarak sınıflandırılmaktadır (Stassen,1995).

2.3.1.1 Sabit yatak gazlaştırıcı

Biyokütlenin gazlaştırılması için birçok gazlaştırıcı tipi mevcuttur. Sabit yataklı gazlaştırıcılardan aşağı akışlı ve eşyönlü gazlaştırıcılar, kullanımı basit gazlaştırıcılardır ayrıca verimlilikleri diğer gazlaştırıcı türlerine göre yüksek olmasının yanında daha güvenilir ve küçük konsantrasyonlar için daha uygun tipteki gazlaştırıcılar olarak bilinmektedir. Aşağı akışlı gazlaştırıcının avantajlarından bir diğeri ise düşük tar içeriğidir. Sabit gazlaştırıcı tipleri şekil 2.6 da gösterildiği gibi farklı sıcaklık zonlarından oluşmaktadır (Clarke,1981). Aşağı akışlı gazlaştırıcıda oluşan tar içeriği diğer gazlaştırıcı türlerine oranla daha azdır ve kül içeriği de %5 oranlarındadır. Kullanılan biyokütle nem yüzdesi %20'dir. Yukarı akışlı gazlaştırıcı sonucu oluşan gaz ise, 80-300 °C aralığında %10-20 oranında tar içermekte ve %15 kül açığa çıkarmaktadır. Yukarı akışlı gazlaştırıcı kullanılan biyokütle nem içeriği ise %50'lere ulaşabilmektedir (Reed,1988). Yukarı akışlı gazlaştırıcıda biyokütle gazlaştırıcının üst kısmından beslenmekte ve sistemin kurutma, piroliz, gazlaştırma, yanma kısımlarına doğru adım adım ilerlemektedir. Gazlaştırıcı içerisine oksitleyici materyal biyokütle ile ters yönde gazlaştırıcının alt kısmından eklenerek, termokimyasal reaksiyonlar sonucunda sentez gazı ve tar gibi ağır hidrokarbonların oluşumu gözlemlenmektedir (Stassen,1995).



Şekil 2.6 (a) Yukarı akışlı (b) Aşağı akışlı gazlaştırıcı çeşitleri (Ståhlberg,1998)

2.3.1.2 Akışkan yatak gazlaştırıcı

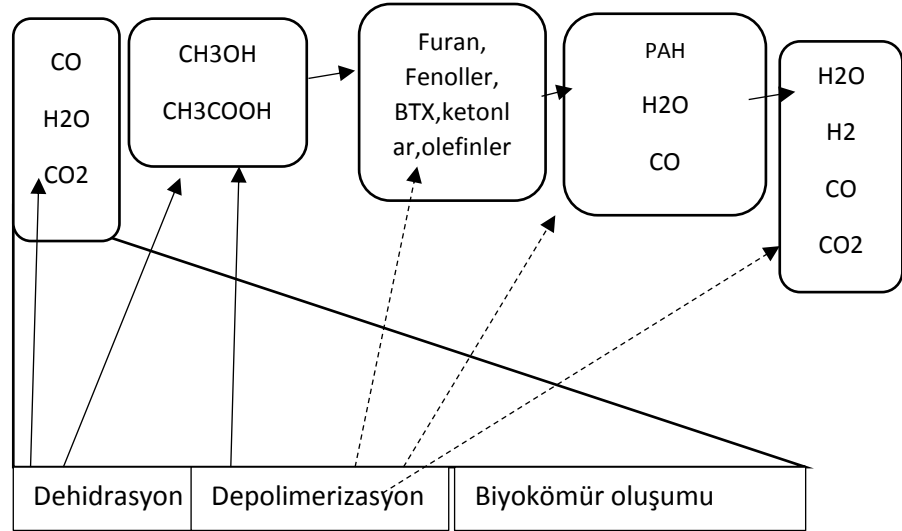
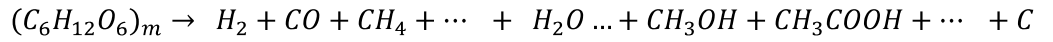
Akışkan yatak gazlaştırıcılar; yüksek kül içeriği ve tar miktarı gibi sabit yataklı gazlaştırıcılarda bulunan çalışma problemlerinin üstesinden gelebilmek için geliştirilmiş olmalarının yanısıra yüksek kapasiteli sistemler için kullanılmaktadır. Bu sistemler 750-900 °C aralığında çalıştırılarak yakıt partikülleri, yatak materyali ile karıştırılarak gaz ürünler elde edilmektedir. Çizelge 2.2 de belirtildiği gibi sentez gazı kirleticilerinden olup sisteme büyük zararlar veren tar içeriği ve kül miktarı gibi özellikler açısından aşağı akışlı gazlaştırıcı avantaj sağlarken, yakıt kalori değeri ile yüksek kapasiteli çalışma koşulları açısından akışkan yataklı gazlaştırıcılar daha avantajlıdır.

Çizelge 2.2 Gazlaştırıcı türlerinin karşılaştırılması (Sengraty, 2005)

	Aşağı Akışlı Gazlaştırıcı	Akışkan yatak Gazlaştırıcı
Yakıt	10-100	0-20
Kül miktarı %	<6	<25
Çalışma Sıcaklığı	800-1400°C	750-950 °C
Kontrol	Basit	Orta
Kapasite (MW)	<2.5	1-50
Tar	<3 g/Nm ³	<5 g/Nm ³
LHV	4.5 kJ/Nm ³	5.1

2.4 Biyokütle Piroliz Prosesi

Piroliz modern bir termokimyasal dönüşüm prosesidir. Oksijen yokluğunda belirli bir sıcaklıkta gerçekleşen bu proses ile kimya endüstrisi için metanol, aktif karbon ve biyokömür gibi maddeler sağlanmaktadır. Piroliz, alternatif bir yöntem olup, oksijen olmadan atıkların daha küçük moleküllere ve yanıcı gazlara dönüşmesini sağlayan termokimyasal bir prosestir. Proses sonucunda; yoğunlaşan hidrokarbonlar (tar), H₂, CO, CO₂, H₂O and CH₄ gibi sıvı, katı ve gaz ürünler meydana gelmektedir. Piroliz aşamasında oldukça yoğun tar oluşumu gözlemlenmektedir. Piroliz prosesinin kalbi, reaktör olarak bilinir ve toplam maliyetin % 10-15 aralığını reaktör oluşturmaktadır. Piroliz prosesinde şekil 2.7 de gösterilen reaksiyonun sonucunda biyokütleden katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilmektedir.



Şekil 2.7 Piroliz prosesi oluşum adımları (Yokoyama, 2008)

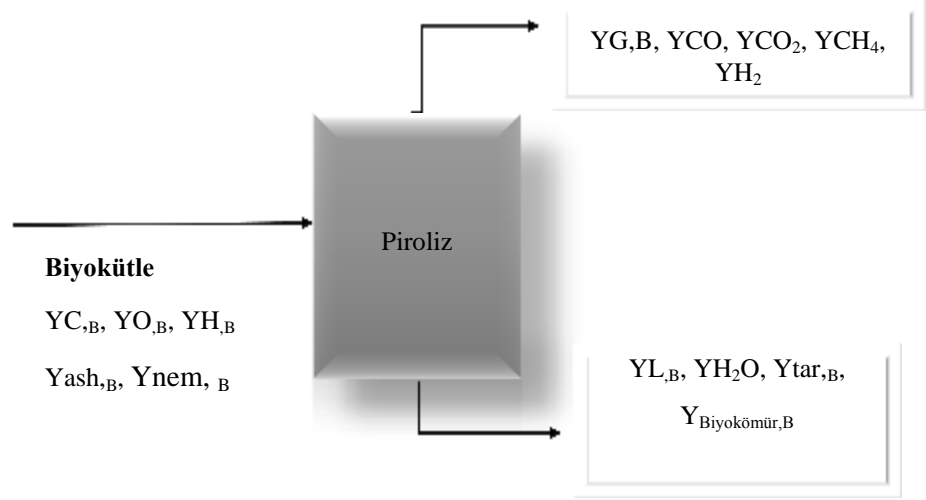
2.4.1 Piroliz Karakterizasyonu

Piroliz ile biyokömür üretimi 500 °C sıcaklıkta binlerce yıldır uygulanmaktadır. Pirolizi etkileyen faktörler; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, katalizör, parçacık boyutu, ürünlerin tepkime koşulları, reaktör tipi, sıvı ya da gaz faz reaksiyonu, reaktif gazların varlığı ve basınç olarak bilinmektedir. Piroliz

sürecinde, biyokütle içeriğindeki nem öncelikle 100-110 °C'de buharlaşmaktadır. Daha sonra hemiselülozun 200-260°C'de parçalanmasını, 240-340 °C'de selülozun ve 280-500 °C'de ligninin parçalanması izlemektedir. Yüksek sıcaklıklarda gaz ürünlerin üretimi hızlanır ve bu proses hızlı piroliz olarak adlandırılır.

Sıvı kısım %8-40 arası nem içeriğine sahip olmasının yanında üretilen su içeriği %14-17'dir. Sıvı ürün; kompleks organikler ile suyun karışımı olarak bilinmektedir. Eğer piroliz prosesinde kullanılan biyokütle kaynağının kalorifik değeri 12.5-21 MJ/kg aralığında ise piroliz ürünleri olarak CO₂, CO, H₂, C1-5 hidrokarbonlar yanıcı gaz olarak üretilirken, 32 MJ/kg ise biyokütle kaynağı aktif karbon için uygun olarak belirlenmektedir (Yokoyama, 2008). Piroliz prosesi, yavaş piroliz ve hızlı piroliz olarak iki başlık altında incelenmektedir. Yavaş pirolizde biyokütle parçalanması 250 ° C'de %88 katı içeriği, %10 sıvı içeriği ve geri kalan oranda gaz içeriğine sahiptir. 300-350 ° C'de %60 katı, %20-30 aralığında sıvı ve % 15-25 aralığında gaz içeriğine sahiptir. Biyokömür 300-350 ° C'de oluşmaktadır. 750 ° C'lere ulaşıldığında biyokömür miktarı azalarak gaz ürün oluşumunun artışı gözlemlenmektedir. Yavaş piroliz tipik olarak 400-500 ° C'de gerçekleşmektedir.

Hızlı pirolizin amacı; yüksek sıcaklıklarda lignoselülozik biyokütleden sıvı ürün elde etmektir. Elde edilen bu sıvı üründen kimyasal ürünlerin üretimi de gerçekleşmektedir. Pirolizin ana ürünü biyoyağlardır ve %80 oranında oluşumları gözlemlenmektedir (Elliott, 1991). Piroliz prosesi enerji tüketir ve kimyada endotermik bir reaksiyon olarak tanımlanmaktadır. Pirolizin en önemli enerji tüketimi, başlangıç aşamasında biyokütlenin içeriğindeki suyun buharlaştırılması sırasında gerçekleşmektedir. Saf suyun buharlaşma ısısı 100 ° C 'de 2.26 kJ/g iken odunun kimyasal enerji içeriği yalnızca 18.6 kJ/g olarak bilinir. Eğer proses başlangıçta yüksek nem içeriğine sahipse pirolizin net enerji verimi düşüktür. Gazlaştırma prosesinin piroliz aşamasında biyokütle kütle denkliği şekil 2.8 da verilmiştir.



Şekil 2.8 Reaktör Model Ve Bileşen Dağılımları

Biyokütle piroliz ürünleri kütle denklileri, enerji denklileri ile kolayca ilişkilendirilmektedir.

2.4.2 Kütle denklileri

Piroliz prosesi, gazlaştırma prosesinin ön adımlarından biridir. Bu proses sonrasında sıvı ürün ağırlıklı ürünler oluşmaktadır. Sıcaklık, basınç gibi parametreler sağlandıktan sonra piroliz reaktörü içerisinde şekil 2.8 de görüldüğü gibi bir dağılım gözlemlenmektedir. Piroliz prosesi kütle denklisi denklem 5, 6'dan hesaplanırken, piroliz ürünlerinin içeriğinde bulunan C, H ve O miktarları, kütle denklileriyle denklem 7, 8 ve 9'dan bulunmaktadır.

$$Giriş = Çıkış$$

$$Y_{j,F} = Y_{CH_4,B} + Y_{tar,B} + Y_{G,B} + Y_{H_2O,B} \quad (5)$$

$$Y_{G,B} = Y_{CH_4,B} + Y_{CO,B} + Y_{CO_2,B} + Y_{H_2,B} \quad (6)$$

✓ Karbon Denklisi;

$$Y_{C,B} - Y_{C,Ch} * Y_{Ch,B} = Y_{C,tar} * Y_{tar,B} + Y_{C,CH4} * Y_{CH4,B} + Y_{C,CO} * Y_{CO,B} + Y_{C,CO2} * Y_{CO2,B} \quad (7)$$

✓ Oksijen Denkliği:

$$Y_{O,B} - Y_{O,Ch} * Y_{Ch,B} = Y_{O,tar} * Y_{tar,B} + Y_{O,CO} * Y_{CO,B} + Y_{O,CO2} * Y_{CO2,B} + Y_{O,H2O} * Y_{H2O,B} \quad (8)$$

✓ Hidrojen Denkliği:

$$Y_{H,B} - Y_{H,Ch} * Y_{Ch,B} = Y_{H,tar} * Y_{tar,B} + Y_{H,H2O} * Y_{H2O,B} + Y_{H,H2} * Y_{H2,B} + Y_{H,CH4} * Y_{CH4,B} \quad (9)$$

Gaz ürünlerin alt ısıl değeri ise bileşenlerinin yanma değerlerinin mol, kütle ya da hacim fraksiyonları ile çarpımıdır (Song, 2014). Enerji denkliği, termodinamiğin birinci yasasına göre belirlenmektedir. Sistemde enerji denkliği hesabı için denklem 10'da yer alan besleme materyallerini entalpisinin ürünlerin entalpisine olan eşitliği kullanılmaktadır.

$$Girdi H = \quad Çıktı H \quad (10)$$

Piroliz sonucu ortaya çıkan sentez gazının bileşenlerinin (biyokömür, tar, gaz karışımı) toplam entalpi hesabı denklem 11'de verilmektedir. (Atsonios et al., 2015).

$$\Delta H_{t,i} = \Delta H_{f,i} + \Delta H_{T s,i} = \sum_{j=1}^N n_r h_{f,j}(T - T_0) + \sum_{j=1}^N n_r_j C p_j \quad (11)$$

$\Delta H_{f,i}$ 25°C, 1atm de i bileşenin oluşum entalpisi

$\Delta H_{T s,i}$ T sıcaklığında i bileşenin entalpi değeri

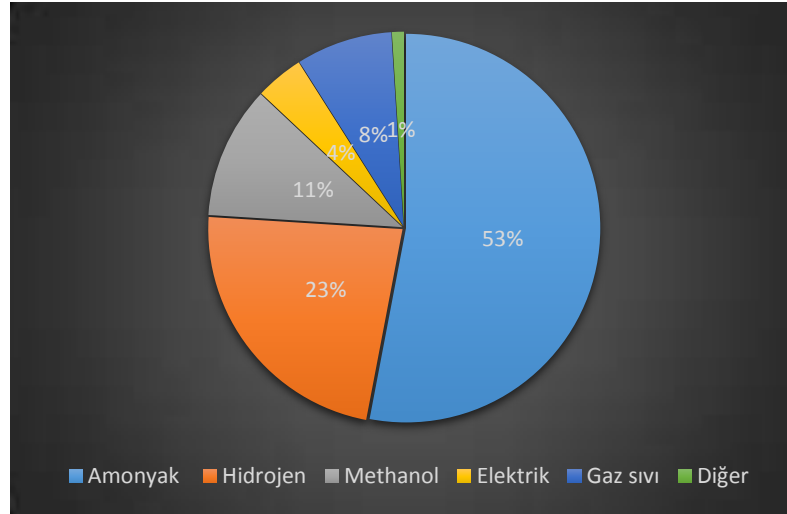
$$Q_{piroliz} = \Delta H_{t,i} \quad (12)$$

2.4.3 Piroliz Prosesi Ürünleri

Biyokütle piroliz prosesi sonrasında katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç formda ürün oluşmaktadır. Piroliz sonrasında oluşan CO ve H₂ ağırlıklı gaza sentez gazı denmektedir. Sıvı ürün olan hidrokarbonlar 350-500 °C aralığında oluşmaya başlamaktadır ve yüksek sıcaklıklarda gaz ürünlere dönüşmektedir. Biyokömür ise düşük sıcaklıklarda oluşur ve kalori değeri yüksektir (Salman ,2014).

2.4.3.1 Sentez gazı

Sentez gazı; içeriğinde H₂ ve CO gazlarını ağırlıkta bulunduran gazlaştırma, piroliz gibi termal biyokütle dönüşüm sistemleri ile üretilen yenilenebilir bir enerji türüdür. Sentez gazı, CO ve H₂ 'nin yanısıra içeriğinde CH₄, CO₂, H₂O, tar, partikül madde, sülfür, azot ve klor gibi maddeleri de içermektedir. Günümüzde sentez gazı kimya endüstrisinde önemli bir ara üründür. Yıllık olarak 6 EJ sentez gazı dünyada üretilmektedir ve bu dünyanın enerji tüketiminin %2'sine karşılık



gelmektedir. Genel olarak sentez gazı amonyak endüstrisinde kullanılmaktadır. Diğer yandan rafineriler için hidrojen üretimi, sentez gazının önemli uygulama alanlarındandır. Şekil 2.9 'da sentez gazı market dağılımı gösterilmiştir.

Şekil 2.9 Sentez Gazı İçeriği Market Dağılımı (Drift and Boerrigter, 2005)

Sentez gazının en önemli avantajlarından bir tanesi atık materyallerden elde ediliyor olmasıdır. Bu durum sentez gazı üretiminin enerji üretimi ve çevreye dost

bir teknoloji olduğunu göstermektedir. Gaz ürünlerin karışımı ürün gaz ya da sentez gazı olarak adlandırılmaktadır ve üst ısıl değer 4-6 MJ/kg arasındadır. Besleme materyalindeki karbonun %70-85'i termal yöntemler ile sentez gazına dönüştürülmektedir. Sentez gazı içeriği yaklaşık olarak çizelge 2.3 de gösterildiği gibidir ve besleme materyalinin çeşidine, miktarına ayrıca gazlaştırıcı dizaynına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir (Anis and Zainal, 2011).

Çizelge 2.3 Sentez gazı içeriği bileşen dağılımları (Anis and Zainal, 2011)

Bileşenler	Kompozisyon (%)
H ₂	20-40
CO	35-40
CO ₂	25-35
CH ₄	0-15
N ₂	2-5

2.4.3.2 Sıvı yakıt

Biyokütle pirolizinden elde edilen sıvı ürün; biyokütle piroliz yağı, tar, biyoyağ, piroliz sıvısı olarak bilinmektedir. Sıvı ürün, piroliz boyunca termodinamik dengeler sonucu oluşan bir ürün değildir. Sıvı ürünler hızlı soğutma sonucu yoğunlaşma özelliğinden dolayı oluşmaktadır. Sıvı yakıt genellikle sıvı halde, kimyasal bileşiminde hidrokarbon içermesine göre siyah ile koyu kırmızı-kahverengi arası renkte görülmektedir. Sıvının yoğunluğu yaklaşık 1200 kg/m³ civarındadır. Sıvı ürünlerin %20-25 sudur. Sıvı ürünün pH'ı 2-4 arasında değişmektedir. Sıvı yakıtlar kompleks karışımlar olduğu için kaynama noktaları geniş bir aralıkta değişkenlik gösterir (Öztürk, 2009).

2.5 Sentez Gazı Kullanım Alanları

Sentez gazının kullanım alanları ile ilgili birçok araştırma ve geliştirme yapılmaktadır. Çizelge 2.4 de görüldüğü gibi sentez gazı kullanım alanları; Fischer-tropsch sentezinde, gübre, metanol ve amonyak gibi çeşitli sanayi ürünleri üretiminde bir ara ürün olarak büyük önem taşımaktadır. Sentez gazı temizlendiği zaman gaz türbinlerinde, elektrik üretiminde, çeşitli kimyasal madde sentezinde (Manzano-Agugliaro, 2013), yakıt ya da makine yağı olarak kullanılan sentetik

petrol üretiminde kullanılmaktadır. Sentez gazı aynı zamanda roketlerde, uzay araçlarında yakıt olarak da kullanılmaktadır (Luca, 2009).

Çizelge 2.4 Sentez gazı kullanım alanları (Drift and Boerrigter, 2005)

Proses	Ürün	Kullanım Alanları
Fisher Trop Sentezi	Wax, Dizel, Olefin, Gazolin	Yakıt, Kozmetik, İlaç vb.
Gaz Motorları	Metan	Isı Ve Güç Üretimi
Saflaştırma	Hidrojen	Uzay Ve Roket Sanayi
Kataliz	Alkoller Ve Aldehitler (Ethanol, Formaldehit)	Yakıt , Kimyasal Sanayi

2.6 Sentez Gazı Kirleticileri

Kirleticiler; sentez gazında bulunması istenmeyen ve uygulama alanlarında sisteme zarar verecek olan bileşiklerdir. Sentez gazı içeriğinde; CO, H₂, CH₄, CO₂ gazlarının yanı sıra partikül maddeler, tar kirleticileri, azot temelli bileşikler, sülfür temelli bileşikler, hidrojen halidleri ve iz metaller bulunmaktadır. Sentez gazı içeriğinde bulunan bu bileşikler sentez gazı kirleticileri olarak adlandırılmaktadır. Tar sentez gazının en temel ve en çok sorun yaratan kirleticisidir. Bu kirleticiler uygulamalarda; yanma sırasında is oluşturma, ısı iletimini düşürme, katalizörleri zehirlenme, metal yüzeylerde kirlenme, boru ve kanallarda tıkanıklığa sebep olma gibi çeşitli problemler yaratmaktadır. Sentez gazının uygulama alanlarında kullanılması için çizelge 2.5 de gösterildiği ölçüde kirleticilere izin verilmektedir (Manzano-Agugliaro, 2013). Sentez gazında bulunan kirleticiler hammaddenin türüne göre değişiklik gösterir. Biyokütle veya diğer katı yakıtların gazlaştırması sonucunda, farklı tiplerde gaz yakıtlar ve bununla birlikte çizelge 2.6 da gösterildiği gibi farklı kirleticiler üretilmektedir (Ståhlberg et al., 1998).

Çizelge 2.5 Sentez gazında bulunan kirleticilerin maksimum miktarları (Ståhlberg et al., 1998).

Kirleticiler	Miktar
H ₂ S+CO+CS ₂	<1 ppmv
NH ₃ +HCN	<1 ppmv
HCl+HBr+HF	<10 ppbv
Alkali metaller (Na+K)	<10 ppbv
Partiküller	Tamamen kaldırılmalı
Tar	Çiy noktası altına düşmemelidir.
S,N,O	<1 ppmv

Çizelge 2.6 Yaygın hammaddelerin kütlece kirlilik yüzdeleri (%) (Ståhlberg et al., 1998)

Kirletici	Odun	Buğday Samanı	Kömür
Sulfür	0,01	0,2	0,1-5
Klor	0,25	0,7	1,5
Kül	1,33	7,8	9,5
K ₂ O (Potasyum oksit)	0,04	2,2	1,5
SiO ₂ (silika)	0,08	3,4	2,3

Bu kirleticiler sistemde birçok probleme sebep olmaktadır. Bu problemler ;

- Yanma sırasında is oluşturma,
- Isı iletimini düşürme,
- Katalizörleri zehirleme,
- Metal yüzeylerde kirlenme,
- Boru ve kanallarda tıkanıklığa sebep olmaktadır (Olgun et al.,1999).

Gaz üreticiden çıkan gaz bir karışım olarak N₂, H₂, CO₂, CO, CH₄ ve az miktarda C₂H₂, C₂H₆, katran buharı, mineral buharı, su buharı, toz (karbon ve kül), kükürt ve azot bileşiklerinden oluşmaktadır. Bunların içinde yanabilir olanlar H₂, CO, CH₄, C₂H₂, C₂H₆ ve katran buharıdır. Diğerleri katran dahil korozif ürünlerdir ve sentez gazından temizlenmeleri gerekmektedir. Tar kaynama noktası 150 °C ve üstündeki biyokütle kaynaklı hidrokarbonların oda sıcaklığında yoğunlaşmasıyla termal sistemlere ya da uygulama alanlarına zarar vermektedir. Çizelge 2.7 de sentez gazı uygulamalarında kullanılan cihazların tar toleransları yer almaktadır.

Çizelge 2.7 Sentez gazı uygulama alanları tar toleransları (Suziki and Li, 2009)

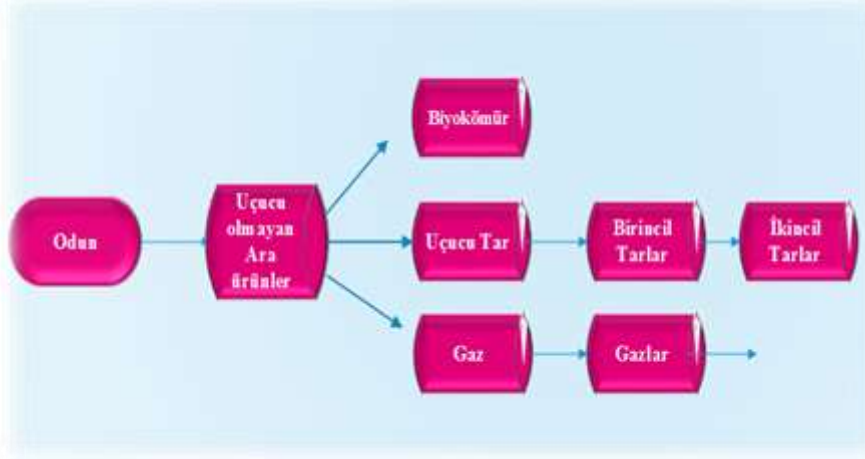
Uygulama alanları	Tar Toleransları (mg/Nm ³)
Brülör	-
İçten yanmalı Motor	10-50
Türbinler	8
Methanol Sentezi	<0,01
Yakıt Pili	<1

Bugüne kadar kullanılmış enerji dönüşüm sistemlerinin çeşitli oranlarda tar tolerans değerleri mevcuttur (Suziki and Li, 2009). Termal sistemler sonucu oluşan sentez gazı gaz türbinlerinde, yakıt pillerinde, sentetik yakıt

uygulamalarında direk olarak kullanılmamaktadır. İçeriğindeki tar limitlerinin Çizelge 2.7’de belirtildiği düzeye indirilmesi gerekmektedir.

2.6.1 Tar Kirleticileri Oluşumu ve Dönüşümleri

Biyokütle; selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi organik polimer yapısından oluşmaktadır. Polimerler arasındaki bağların ısı ve oksitleyici maddeler tarafından parçalanması ile tar, biyokömür, H₂, CO, CH₄, CO₂ gibi daha küçük formlarda bileşikler ortaya çıkmaktadır. Lignin bağları arasındaki parçalanmalar aromatik tar oluşumunun nedenlerindedir (Bangala et al., 1997). Tar kirleticileri; katı karbon kaynaklı biyokütle materyallerinin pirolizi süresince oluşan bir üründür. Bu birincil tar oluşumları piroliz süresince kaçınılmaz bir şekilde oluşmaktadır ve şekil 2.10 de görüldüğü gibi katı fazın sıcaklık sürecinin artmasıyla birlikte tar buharları ikincil tarlara dönüşmektedir.

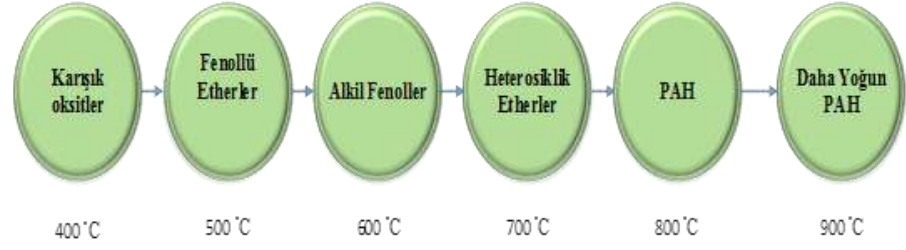


Şekil 2.10 Tar oluşumu ve dönüşüm aşamaları (Mayerhofer et al., 2011)

2.6.2 Tar Kirleticileri Tanımı

Tar gazlaştırma sonucu oluşan karmaşık organik bileşiklerdir ve benzen gibi hafif bileşiklerden, poliaromatik hidrokarbonlara kadar geniş bir hidrokarbon sınıfını kapsamaktadır. Tar oluşumu, prosesin çeşidine ve çalışma koşullarına göre değişiklik göstermektedir. Tarın birçok tanımı mevcuttur. Bu tanımlarından bir diğeri ise kaynama noktası 150 °C ve üstü bileşenler olarak bilinmektedir(Mayerhofer et al., 2011). Gazlaştırma sistemlerinde, yoğun olarak piroliz aşamasında oluşan tar kirleticilerinin miktarını; reaktör tipi ve geometrisi, oksidant miktarı ve türü, besleme materyali çeşidi, sıcaklık, basınç gibi parametreler doğrudan etkilemektedir. Sıcaklık, yakıt pirolizi sonucunda ortaya çıkan tar kompozisyonu için oldukça önemli bir parametredir. Tar oluşumu 650 °C'den daha düşük sıcaklıklarda biyokütlenin birincil tar ürünlerine dönüşümü ile başlamaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda ise birincil tarların daha kompleks poliaromatik hidrokarbonlara dönüşümü gözlemlenmektedir. Şekil 2.11 de görüldüğü gibi sıcaklığın artışıyla birincil, ikincil ve üçüncül tar oluşum aşamaları görülmektedir. Birincil piroliz rejimi 400-700 °C aralığında birincil gaz ürün olan oksijenantların oluşum kısmıdır. İkincil hidrokarbonlar 700-850 °C aralığında oluşan fenoller ve olefinlerdir.

Üçüncül ürün olarak ortaya çıkan aromatikler ise 850-1000°C aralığında oluşmaktadır (Aristoff et al., 1981).



Şekil 2.11 Tar oluşum adımları (Stählberg et al., 1998)

2.6.3 Tar Kirleticilerinin Sınıflandırılması

Literatürde tar sınıflandırılması için birkaç farklı yöntem bulunmaktadır. Tar, incelenen yöntemlere göre 4 veya 5 sınıfa ayrılabilir (Suzuki and Li, 2009). Tar ilk olarak selüloz, hemiselüloz veya lignin türevli ürünlerden oluşan birincil ürünler, fenollerden ve olefinlerden oluşan ikincil ürünler, metil ve türevlerinden oluşan üçüncül ürünler ve üçüncül ürünlerin dönüşümüyle oluşan poliaromatik hidrokarbonlar olarak sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırmada temel parametre sıcaklıkla değişen tar bileşenleridir. Sıcaklık arttıkça birincil tarlar, ikincil ve üçüncül tarlara dönüşmektedir. Diğer bir sınıflandırmaya göre ise tar, kimyasal yapısına, yoğunlaşma ve çözünürlüğüne göre 5 sınıfta incelenmektedir. Bu sınıflandırma ise Hollanda Enerji Araştırma Merkezi (ECN) tarafından belirlenmiştir. Tar, sıcaklık dağılımı ve moleküler ağırlık gibi parametrelere bağlı olarak çeşitli yollarla sınıflandırılmaktadır. Tar kirleticileri içeriklerine bağlı olarak çizelge 2.8’de görüldüğü gibi birincil, ikincil ve üçüncül tar olarak üç sınıfa ayrılmaktadır.

Çizelge 2.8 Tar kirleticilerinin sınıflandırılması (Milne et al., 1998)

Tar Sınıfları	Özellikleri
Birincil	Düşük moleküler ağırlıktaki oksijenatlı hidrokarbonlardır. Furfural, levoglucosan ve hidroksiacetaldehitlerdir ve 400-700 °C aralığında oluşur.
İkincil	Fenol, kresol ve xylene gibi fenollerden ve olefinlerden 700-850° C’de oluşur.
Üçüncül	Benzen, naftalin, pirin ve toluen gibi 850-1000 °C aralığında oluşan kompleks aromatik bileşiklerdir .

Bir diğ er sınıflandırma çizelge 2.9'da görüldüğü gibi tar bileşenlerinin moleküler ağırlıklarına bağı lı olarak yapılan sınıflandırmadır.

Çizelge 2.9 Moleküler ağırlığ a bağı lı olarak tar sınıflandırılması (Milne et al.,1998)

Sınıf	Bileş en
1.Sınıf	Hetero Aromatikler; Piridine, fenol, kresol,quinolin
2.Sınıf	1 Halkalı Aromatikler; Ksilen, stiren, tolene
3.Sınıf	2-3 Halkalı hafif PAH; Napthalene, methyl-napthalene, biphenyl, ethenylnapthalin, acenaphtene, fluorene, phenonthrene, anthracene
4.Sınıf	4-7 Halkalı Ağ ır PAH Bileşikleri; Fluoranthene, pyrene, benzoanthrocene, chrysene, benzo-fluoranthane, benzo-pyrene,perylene, indenopyrene, dibenzo-anthracene, benzo-perylene

Tar oluş umu ve indirgenmesi gazlaştırma prosesleri geliş imleri için oldukça önemlidir. Sabit yataklı ve akış kan yataklı gazlaştırıcılar düşük sıcaklıklarda çalış ırıldığı için önemli miktarlarda tar oluş umuna sebep vermektedir. Gazlaştırıcı türüne göre bir kıyaslama yapıldığında yukarı akış lı gazlaştırıcı sistemlerinde tar veriminin yüksek olduğu gözlemlenmektedir. Yukarı akış lı gazlaştırma sistemlerinde tar konsantrasyon aralığı 100-200 g/m³ 'tür ve kütlece girdi olan karbon materyalinin %20'si tara dönüş maktadır. Tar oluş umu, aş ağı akış lı ve akış kan yatak gazlaştırıcılarda genellikle 20 g/m³ civarındadır. Tar sıcaklığ a bağı lı olarak sıvı ve gaz olmak üzere iki fazda bulunmaktadır. 700-1000 °C de gaz fazda iken daha düşük sıcaklıklarda sıvı fazdadır.

Termal proseslerin finalinde tar konsantrasyonu sıcaklık, basınç, gazlaştırıcı tipi, besleme materyali çeş idine ve bekletme süresine bağı lı olarak değı ş ik konsantrasyonlarda ve formlarda bulunmaktadır (Corolla et al., 2006).

Ağ ır tarlar, genel olarak yüksek moleküler ağırlıklı ve 200 °C üstü yüksek kaynama noktasına sahip organik bileşiklerin toplamı olarak bilinmektedirler. Kimyasal kompozisyonları genellikle bilinmez. Ağ ır tarlar gravimetrik olarak çözücü içine absorbe edilen tarın ölçümü ile tesbit edilmektedir.

Poliaromatik hidrokarbonlar 2 veya daha fazla halkalı aromatiklerdir. Günümüzde birçok PAH bileşikleri analiz edilmektedir. PAH bileşiklerin çoğu

ürün gazda düşük konsantrasyonlarda (ppb seviyesinde) bulunmaktadır. Çevre kirliliğine ve sistemin çalışmasına zarar verebilecek poliaromatikler çizelge 2.10 da sınıflarına göre listelenmiştir ve bu hidrokarbonlar GC/MS ile belirlenmektedir. PAH'lar büyük ve çok halkalı aromatik hidrokarbonlar olup oldukça tehlikeli bileşenler olarak bilinmektedirler. Çevresel anlamda bu kirletici maddeler, yüksek sıcaklıklarda organik maddelerin tam yanmaması sonucu oluşmaktadır.

Çizelge 2.10 Poliaromatik hidrokarbonlar ve sınıflandırılması (Milne et al.,1998)

Sınıf	Bileşen
2.Sınıf Tar Bileşenleri	Fenoller, 2-metilfenol, 4- metilfenol, Benzofuran, Indene, İzögenal, İzokinolin, Kinolin
3. Sınıf Tar Bileşenleri	Stiren, Mestiren, Fenilasetilen
4.Sınıf Tar Bileşenleri	Naftalin, 2-Metilnaftalin, 1-Metilnaftalin, Bifenil, Acenaftalin, Acenaftalen, Antrasen, Fenantren, Dibenzofuran, Fluoren, Flüoranten, 4-5 Metilfenantren, 9-Metilntrasen
5.Sınıf Tar Bileşenleri	Piren, Benzo(b)floranten, Benzo(k)floranten, Benzo(ghi)floranten, Benzo(a)piren, İndenol [1,2,3] piren

PAH'lar, düşük mol kütleli (DMK) ve yüksek mol kütleli (YMK) olmak üzere iki şekilde adlandırılmaktadır. DMK'li PAH'lar genellikle üç ya da daha az halkalı bileşikler olarak belirtilmiştir. YMK'liler dört ve daha fazla halkalıdır. PAH'lar, DNA'nın yapısına katılarak, canlı bünyesinde kanserojenik ve mutajenik özellik göstererek çeşitli organizmalarda enzim oksidasyonunu aktif hale getiren biyodönüşüme neden olmaktadır. Bu nedenle de PAH'lar çevresel kirleticilerden sayılmaktadırlar. Bu kirleticiler Çevre Koruma Birliği tarafından başlıca kirleticiler olarak tanımlanmıştır. Kanserojen ve mutajen oldukları kanıtlanmış olan PAH' lar içerisinde canlıların en çok maruz kaldıkları benzo (a) pirendir. Bu bileşiğin doğada oksitlenmiş türevleri de mevcuttur (Li and Kamens, 1993).

Hafif tarlar; orta derecede uçucu olan aromatik hidrokarbonlardır. Kaynama noktaları 80-200 °C aralığında olan bu bileşenler benzene, toluene, xylene olarak örneklendirilmektedirler.

Hafif hidrokarbonlar; aromatik olmayan C6 hidrokarbonlarından oluşan oda koşullarında yüksek uçuculuk içeren hidrokarbonlardır. Methan, etilen, propan olarak örneklendirilmektedirler (Öncü, 2006).

2.7. Tar Kirleticilerinin Karakterizasyonu

2.7.1 Tar Çiy Noktası

Yoğunlaşan tar içeriğinin en önemli termodinamik özelliklerinden biri çiy noktasıdır. Bu model, ürün gazdaki tar bileşenleri için buhar/sıvı dengesini içerir ve hesaplamalar ideal gaz hareketlerini temel almaktadır. Hidrokarbon karışımlarının hesaplamaları için **Raults yasası** uygulanmaktadır. Tar çiy noktası, tarın toplam kısmi basıncı ile doyma noktası basıncının birbirine eşit olduğu sıcaklıktır. Tarın kompozisyonundan denklem 13'de yer aldığı gibi tar çiy noktası hesaplanmaktadır (ECN, 2016).

$$P_i = p_i^* x_i \quad (13)$$

Bu denklemde, P_i ; gaz fazdaki i bileşiğinin kısmi buhar basıncı iken p_i^* ; saf i bileşenin buhar basıncıdır. Doymuş buhar basıncı tüm tar bileşenleri için hesaplanırken Wagner veya Antonie buhar basıncı denklemlerinden faydalanılarak denklem 14'e göre doymuş buhar basıncı belirlenmekte denklem 16'da bulunan değer yerleştirilerek sistem sıcaklığına ulaşılmaktadır.

$$\ln \frac{P_{sat}}{P} = \frac{aT + bT^{1,5} + cT^{2,5} + dT^6}{1 - \tau} \quad (14)$$

$$\tau = 1 - \frac{T}{T_c} \quad (15)$$

$$\text{Log}P_{\text{sat}} = a - \frac{b}{T + c} \quad (16)$$

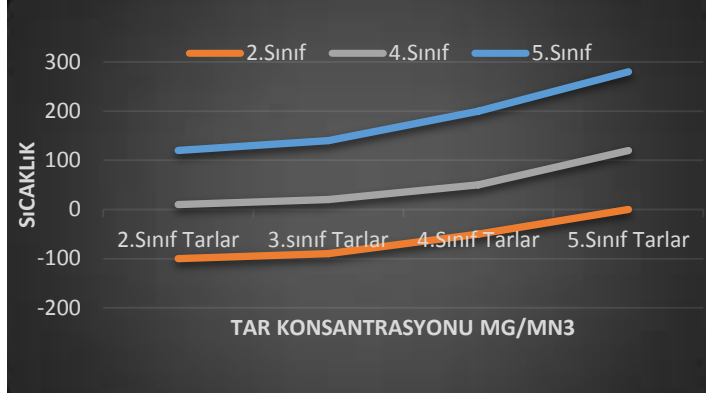
$$\ln P_{\text{sat}} = a - \frac{b}{(T + c)} \quad (17)$$

a, b, c Wagner katsayısı çizelge 2.11 de verilmiştir. Yukarıda verilmiş olan denklemlerde T herbir hidrokarbonun buharlaşma sıcaklığını temsil ederken Pc ve Tc sırasıyla kritik basınç ve kritik sıcaklık noktalarını belirtmektedir.

Çizelge 2.11 Tar bileşenlerinin özellikleri ve wagner katsayıları

Tar Bileşenleri	a	b	c	d	T Aralığı (K)	Pc.10 ⁵ (Pa)	Tc (K)
Phenol	4,27	1523,42	175,4		353-481		
O-Cresol	4,184	1534,54	176,3		357-492,11		
M-Cresol	4,215	1556,83	167,6		368,8-503,3		
Toluene	-7,316	1,594	-1,932	-3,722		41,06	591,8
Styrene	6,3318	1597,003	-49,03		285-418		
O-Xylene	-7,605	1,754	-2,275	-3,738		37,35	630,3
Biphenyl	21,572	4599,5	-75,42		342-544		
Napthalene	-7,614	1,916	2,508	-3,23		40,5	748,4

Moleküler ağırlığı toluen ve koronen arasında olan tar çiy noktası, SPA veya guideline method ile ölçülebilen tar konsantrasyonundan hesaplanmaktadır. Daha ağır tarlar için bu hesap ancak düşük konsantrasyonlarda kullanılırken şekil 2.12 de görüldüğü gibi yüksek çiy noktası sonuçları ortaya çıkmaktadır.



Şekil 2.12 Tar çiy noktasının sıcaklık ve konsantrasyon arasındaki ilişkisi

5. sınıf tarların çiy noktasının daha baskın olduğu bu şekilde görülmektedir. 5.sınıf tarların düşük konsantrasyonlarında dahi tar çiy noktası 100°C altına düşmemektedir (Zhang et al., 2014).

2.7.2 Tar Entalpi ve Entropi Değerleri

Tar kirleticilerinin termodinamik özellikleri incelendiği zaman entalpi ve entropi gibi termodinamiğin 1. ve 2. yasasını kapsayan özellikler tar değerlendirmelerini yapılması için oldukça önemlidir. Tar ile ilgili bugüne kadar yapılmış olan çalışmaların birçoğu özgül ısı, entalpi ve entropi üzerinedir. (Eisermann et al.,1963) 'in yaptığı çalışmalara göre tarın spesifik ısı değeri denklem 18'dan hesaplanmaktadır.

$$C_{p_{tar}} = 0,0042T \frac{Kj}{kgK} \quad (18)$$

Tar bileşenlerinin entalpi ve entropi değerleri ise denklem 19 ve 21 kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$h_{tar} = h_{tar}^o + \int_{T_o}^T C_{p_{tar}} dT \quad (19)$$

$$h_{tar} = -30.980 + x_{CO_2} h_{CO_2} + x_{H_2O} h_{H_2O} \quad (20)$$

$$S = S^0 + \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (21)$$

$$S^0 = a_1 + a_2 e^{(-a_3 \frac{H}{C+N})} + a_4 \frac{O}{N+C} + a_5 \frac{N}{C+N} + a_6 \frac{S}{C+N} \quad (22)$$

Katsayıların değerleri $a_1=37.1635$, $a_2=-31.4767$, $a_3=0.564682$, $a_4=20.1145$, $a_5=54.3111$, $a_6=44.6712$ iken C, H, O, N ve S sırasıyla karbon, hidrojen, oksijen, azot ve sülfürün kütlece biyokütle içeriğindeki fraksiyonlarıdır. Tarın kalorifik değeri için genel varsayımlar; tar kompozisyonunun 673 -923 K aralığında oduna yakın olduğunu ve kalorifik değerinin 22-26 MJ/kg aralığında olduğunu göstermektedir. 973-1273 K aralığında ise tar kompozisyonu hidrokarbonlara yakındır ve kalorifik değeri 40 MJ/kg'dır. Ancak bu konuyla ilgili yeterli literatür çalışması yoktur. Tar kalorifik değeri, tar içeriğindeki farklı materyallerin ve miktarlarının denkleme konulmasıyla Btu/lb cinsinden denklem 23'e göre hesaplanmaktadır.

$$HHV = 146,58X_{C,tar} + 568,78X_{H,tar} - 51,53X_{O,tar} \quad (23)$$

2.7.3 Tar Miktarı ve Kompozisyonu

Sentez gazı içeriğindeki temel kirleticilerden biri olan tar kirleticileri; gazlaştırıcı tipine, sıcaklık, basınç ve besleme materyali türüne göre değişiklik göstermektedir. Sentez gazı içeriğindeki tarın temizlenmesi için ilk adım doğru gazlaştırıcı seçimidir. Daha sonra gazlaştırma sistemlerinin çalışma koşulları üzerinde çalışmalar yapılarak tar miktarı minimum seviyeye ulaştırılmaktadır. Tar içeriği hava üfleli sirkülasyonlu akışkan yatakta 10 g/m^3 iken çizelge 2.12'de

de gösterildiği gibi farklı tiplere göre 0,5 ile 500 g/m³ arasında değişkenlik göstermektedir (Milne et al.,1998).

Çizelge 2.12 Gazlaştırıcı tipine göre tar konsantrasyonları (Milne et al.,1998).

Gazlaştırıcı Tipleri	Tar Konsantrasyonu (g/Nm ³)
Yukarı Akışlı Gazlaştırıcı	0,5-100
Aşağı Akışlı Gazlaştırıcı	50-500
Akışkan Yataklı Gazlaştırıcı	2-10

Tar, sentez gazı uygulama alanlarına zarar veren temel bir problemdir ve içten yanmalı motorların (ICE), türbinlerin, Fisher-trop sentezi uygulamalarının değişik tar toleransları bulunmaktadır. Tar bu limitlere kadar temizlenmeden kullanılırsa oda sıcaklığında yoğunlaşma özelliğine dayalı olarak yanma sırasında is oluşurması, ısı iletimini düşürme, katalizörleri zehirlenme, metal yüzeylerde kirlenme, boru ve kanallarda tıkanıklığa sebep olması gibi sorunlara sebep olmaktadır. Sentez gazı içeriğinde bulunan tar kirleticileri ağır hidrokarbonlardan oluşmaktadır bu hidrokarbonların sentez gazında bulunma miktarlarının sıcaklığa bağlı değişimi çizelge 2.13’de verildiği gibidir.

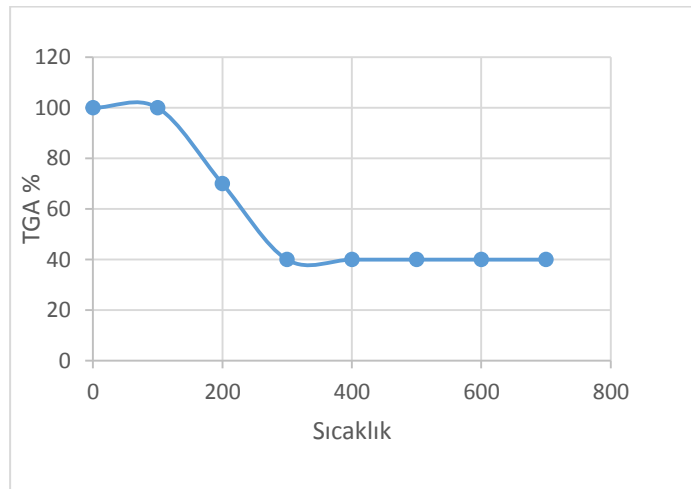
Çizelge 2.13 Tar Bileşenlerinin Sıcaklığa Bağlı Değişimi g/m³ (Gil et al.,1999)

Hidrokarbonlar	700 ° C	800 ° C	900 ° C
Fenol	1.069	0.941	0.753
O-Kresol	0.929	0.737	0.300
M-Kresol	1.140	0.917	0.503
P-Kresol	0.739	0.545	0.276
2.5 Xylenol	0.340	0.303	0.137
3.4 Xylenol	0.260	0.184	0.077
2.6 Xylenol	0.260	-	0.174
O-Etilfenol	0.353	0.381	0.240
Toluen	1.125	0.274	0.538
O-Xylen	0.580	0.356	0.653
Inden	0.649	0.628	1.425
Naftalin	0.345	0.494	1.722
2-Metilnaftalin	0.242	0.277	0.456

2.7.4 Tar Termogravimetrik Özellik

Termogravimetrik bir analizde; örnek sıcaklığı, çevre koşullarından başlayarak 1200 °C 'ye ulaşan sıcaklıklara kadar ısıtılırken, kütlesi sürekli olarak izlenmektedir. Kütlenin sıcaklığa karşı çizilen grafiğine "termogram" denir ve kalitatif/kantitatif tayinlerde kullanılır. TGA ile bir örneğin saflığı, bozunma davranışı ve kimyasal kinetiği incelenmektedir.

Sentez gazı içeriğinde bulunan tarın kontrolü, dönüşümü ve diğer uygulama alanları için yapısının yanında termal özellikleride önemli bir rol oynamaktadır. Biyokütle kaynaklı tarın bozunması için parçalama, buharla yenileme, kuru yenileme ve karbon oluşumu reaksiyonları oluşmaktadır. Bu nedenlerle tarın termal bozunması karakterizasyonunun belirlenmesinde önem taşıyan bir kısımdır. Biyokütle pirolizi için 550 °C sıcaklık gerekmektedir. TGA analizinden önce tar distile edilerek vakumlu fırında 80 °C'de 4 saat kurutulur. Daha sonra 250 mikron altına kadar öğütülerek analize hazır hale getirilir. 10 mg biyokütle tar örneği cihaza yerleştirilerek istenilen ısıtma oranına göre ayarlanır ve taşıyıcı gaz olarak kullanılan yüksek saflıktaki azot ve hava 60 ml/dk gaz akışıyla 30 °C sıcaklığıyla başlatılarak 900 °C de son sıcaklığına ulaştırılmaktadır. Termal analiz performansı 15-1200 °C aralığında ısıtma oranı ise 0,1-100 °C/dk aralığında gerçekleşmektedir. Biyokütle tarının 10 K/dk ısıtma oranı ile belirlenen Termogravimetrik analizi şekil 2.13' deki gibidir.



Şekil 2.13 Biyokütle tar termagravimetrik analizi (Zhang et al., 2014)

2.8 Tar Analiz Yöntemleri

Sentez gazı içeriğindeki tar özellikleri ve miktarı için gerçekleştirilen analitik metodlar aşağıdaki şekilde özetlenmektedir.

- Elementel Analiz
- GC/MS-GC/FID
- TGA
- Ultimate Analizler
- Proximate Analizler

Biriktirilen örneklerin nem içeriği UNI CEN/TS 14774-2, Kül miktarı UNI CEN/TS 14775 Elemental içeriği UNI CEN/TS 15104, sulfur ve klor içeriği UNI CEN/TS 15289 ve alt ısıl değeri UNI CEN/TS 14918 standartlarına göre belirlenmektedir. Tarın termal karakterizasyonu ise termogravimetrik analiz yöntemi ile (TGA) belirlenmektedir (Maniatis and Beenackers, 2000). Biyokütleden üretilen sentez gazının içeriğinde bulunan ve sentez gazı kullanımını kısıtlayan tarın analizi için birçok yöntem mevcuttur ve yeni analiz yöntemleri geliştirilmektedir. Tarın kompleks yapısı nedeniyle analiz yöntemlerinin belirlenmesi oldukça zor olmaktadır. Tar analiz yöntemleri off-line analiz ve online analiz olarak iki ana başlık altında incelenmektedir. Çizelge 2.14’de tar analiz yöntemleri ve içerikleri gösterilmektedir (Suziki and Li, 2009).

Çizelge 2.14 Tar analiz yöntemleri (Suziki and Li, 2009)

Tar Ölçüm Metodu	Ölçülen Kısım	Ölçme Yolu	Maliyet
Tar Protocol	Gravimetrik Tar (1-5)	Offline	Düşük
Petersen Kolonu	Gravimetrik Tar (1-5)	Offline	Düşük
GC-FID Ve GC-MS	Bireysel Tar Bileşenlerinin Tayini (2-5)	Offline/Online	Yüksek
HPLC	Bireysel Tar Bileşenlerinin Tayini (1-5)	Offline/Online	Yüksek
SPA	Bireysel Tar Bileşenlerinin Tayini (2-5)	Offline	Yüksekt

2.8.1 Off-Line Tar Analizi

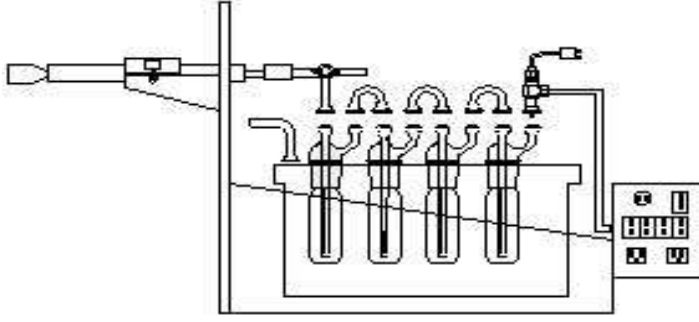
Off-line analiz yöntemleri tarın fiziksel özellikleri göz önünde bulundurularak belirlenmiştir. Guideline tar protokolü, petersen kolonu, katı faz absorplama (SPA) gibi yöntemler offline tar analizi içerisinde bulunan tar analiz yöntemleridir.

2.8.1.1 Tar protokolü gaz yıkama şişeleri

Sentez gazı içeriğinde bulunan tarın, gaz yıkama şişeleri ile gravimetrik analizi yapıldıktan sonra GC-MS cihazı ile içeriği belirlenmektedir. Tar analizi için ürün gaz içeriğindeki hidrokarbonların yoğunlaşmasıyla CEN/TS 15439 standartlarına göre şekil 2. 14 de görüldüğü gibi ölçüm yapılmaktadır. Bu metot için izopropil alkol, aseton, etanol gibi farklı türde çözücüler kullanılmaktadır. Bu metot uygulanırken, gazlaştırma reaktöründen çıkan gaz, gazın debisi ve tar miktarına bağlı olarak 3 ile 10 arasında çözücü içeriğine sahip şişelerden geçirilmektedir. İlk kısımda bulunan şişeler (-40)-(-5) °C aralığında soğuk su banyosunda tutulurken , ikinci kısımda bulunan şişeler 0 ile 20 °C arasında su banyosuna yerleştirilmektedir.

Sırasıyla soğuk ve sıcak etkiye maruz kalan gaz içeriğindeki tar yoğunlaşarak şişelerde biriktirilmektedir. Daha sonra, gravimetrik tar içeriği ve GC-MS 'e gönderilen tarın içeriğindeki bileşenler ve oranları tespit edilmektedir (Akudo, 2008).

Soğuk çözücü yakalama olarak da adlandırılan bu protokole göre; tarın, çözücü içerisinde düşük sıcaklıklarda yoğunlaşması ve yüksek sıcaklıkta gaz fazda olması özelliği ile aseton, isopropil alkol ve hekzan gibi çözücülerde çözülebilmesiyle tar analizi gerçekleştirilmektedir.



Şekil 2.14 Tar protokolü impinger şişeler (Akudo, 2008)

Gaz fazındaki tar bileşenlerinin çözücüde biriktirilerek, döner buharlaştırıcı veya oda sıcaklığında çözücü buharlaştırılmasından sonra gravimetrik ölçümleri yapılmaktadır. Bu şişelerden ilk şişe ürün gazdan gelen gaz içeriğindeki su ve tarı çözücü içine absorbe ederek nem biriktirici olarak kullanılır. Nem tutucu şişeden sonra gaz, çözücü ile dolu seri halinde bulunan diğer impinger şişelerden geçirilir. Son şişe boş veya kalan ürünü absorbe edecek materyalle (aktif karbon, pamuk veya filtre) doludur. Bu şekilde tarın gravimetrik miktarı bulunur fakat içeriği bulunmaz. Tar protokolünün temel prensibi; organik tar kirleticilerinin organik çözücüde absorpsiyonudur. Çözücü bu amaç dâhilinde toksik etki bırakmayan, ucuz ve kolay bulunabilen bir bileşen olarak seçilmelidir.

2.8.1.2 Petersen kolonu

Petersen kolonu tar örnekleme yöntemlerinden gaz yıkama şişelerine alternatif olarak kullanılan bir yöntemdir. Gaz yıkama şişelerinden farklı olarak, gazın buhar miktarı fazla olan sistemlerde nem tutucu olarak bu kolondan önce 2 gaz yıkama şişesine ihtiyaç duyulur. Bu iki şişe, su banyosunda gaz yıkama şişeleri ile aynı koşullarda tutulmaktadır. Fakat su yerine iki şişede çözücü olarak diklorometan (DCM) bulunmaktadır. Sistemin iki aşaması vardır. İlk aşamada (yaklaşık olarak 27 derece) gaz baloncukları DCM'dan geçer ve ikinci aşamaya vararak cam boncukların bulunduğu çözücünün olduğu kısımla birleşir ve küçük baloncuklar oluşturur. Petersen kolonu -17 derece de etilen glikol ile dolu olan iki soğutma ceketine sahiptir. Örnekleme sonrası içerisinde 2 litre su, DCM ve tar karışımı vardır. Toplam tar miktarını belirlenmesi için ayırıcı kısımda iki faz

oluşturulur. Organik materyallerin çoğu DCM içerisinde çözünür. Döner buharlaştırıcı ile tar ayrılır ve tartılır (Rubiano, 2006).

2.8.1.3 Katı faz absorplama metodu

Katı faz absorblama metodu, tar bileşenlerinin benzenden korosene kadar aralıktaki ölçümü için kullanılmaktadır. Ağır tarlar bu yöntemle analiz edilmemektedir. Bu metoda göre, tarlar bir kolon içerisinde bir miktar amino bazlı sorbent ile örneklendirilmektedir. Örnekleme tar yoğunlaşması gerçekleşmemesi için 350 °C’de tutulmaktadır. Daha sonra çözücü ekstraksiyonu yapılmaktadır ve kalan tar içeriği GC-FID ile ölçülmektedir (Mitsakis 2011).

2.8.2 On-Line Tar Ölçümü

Online tar analizi, tar içeriğini ve miktarını belirlemede kullanılan bir analiz çeşididir. Bu metod ile hidrokarbon içeriğinin karşılaştırılması yapılmaktadır. Online tar analizinde çok düşük oranlarda dahi tar konsantrasyonları belirlenmektedir. Bu yöntem off-line analiz yöntemlerine oranla daha pahalıdır ve daha çok proses kontrolü gerektirmektedir.

2.8.2.1 Gaz kromatografisi

Gaz kromatografisi analiz yöntemi, aromatik hidrokarbonların belirlenmesi için standart bir yöntemdir. GC-FID ve GC-MS tar içeriğinin analizinde kullanılan başlıca yöntemlerdendir. GC-MS ile tar analizi yönteminde kurutulmuş tar etil asetat, aseton, isopropil gibi çözücülerde çözünür. Tar, çözücü oranı 1 g tara 10 mL çözücü olacak şekilde seyreltikten sonra çözelti santrifüjlenir ve GC-MS analizine gönderilir. Biyokütle tar örneklerinin kimyasal içeriği GC-MS ile belirlenmektedir ve belirlenen bu bileşenler çizelge 2.15’ de verilmiştir. Çizelge 2.15’ de verilen bileşikler düşük moleküler ağırlıktaki bileşenlerdir ve termokimyasal dönüşüm proseslerinin başlangıç kısmında oluşan poliaromatik hidrokarbonlar ve fenoller gibi uçuculardır. Biyokütle tarının temel bileşenleri 4-etil-fenol, fenol, 3-metil-fenol, naftalin, asenaftalin, 2,3-dihidro-benzofuran, antresen, 2-metil-fenol, 4-etil-2-metoksi-fenol ve 1-metil-naftalindir. En çok

bulunan 4-etil fenol % 9.44 oranındadır ve erime noktası 46°C'dir (Rubiano 2006). GC-MS ve GC-FID sistemlerinin işleyişi kullanılan sistemin tipi, üretici bilgileri, kullanılan veri işleme sistemi, kullanılan kolona bağlı olacaktır.

Çizelge 2.15 GC-MS ile biyokütle tar kimyasal yapısında bulunan bileşenler (Rubiano 2006)

Bileşikler	Moleküler Ağırlık
4-etil-fenol	122
Fenol	94
3-metil-fenol	108
Naftalin	128
Asenaftalin	152
2,3-dihidro-benzofuran	120
Antresen	178
2-metil-fenol	108
4-etil-2-methoxy-fenol	152
1-metil-naftalin	142
2-metil-naftalin	142
2,5-dimetil-fenol	122
2-metoksi-4-vinilfenol	150
2,4-dimetil-fenol	122
4-etil-3-metil-fenol	136

Tar analizinde kullanılan GC-MS kolonunun özellikleri çizelge 2.16 de yer aldığı gibidir (Maniatis,2000).

Çizelge 2.16 GC-MS çalışma parametreleri (Maniatis,2000).

Başlangıç Sıcaklığı	40 °C
Başlangıç Süresi	3 dakika
Isıtma Hızı	4 °C/ min
Final Sıcaklık	300 °C
Final Süresi	15 dakika
Dedektör Sıcaklığı	300 °C
Çalışma Süresi	83 dakika
Taşıyıcı Gaz	Helyum
Taşıyıcı Gaz Hızı	35 cm/s
Isıtma Basıncı	21 kPa
Kolon	DB-5
Kolon Uzunluğu	30 m
Kolon Çapı	0,53 mm
Enjekte Sıcaklığı	300 °C
Enjekte Hacmi	1 µl

2.8.3 Gravimetrik Tar Analizi

Tar protokolü çalışma koşulları ve gravimetrik tar analizi için en ideal yöntem olarak belirlenmiştir. Gravimetrik analizde amaç sentez gazı içeriğindeki tarın konsantrasyonunu belirlemektir (Ståhlberg, 1998). Gravimetrik tar içeriğinde GC ile ölçülebilen ve ölçülemeyen tar bileşenleri bir arada bulunmaktadır. Gravimetrik tar hesaplandıktan sonra GC sonuçlarından elde edilen tar konsantrasyonunun farkı alınarak GC ile ölçülemeyen tar konsantrasyonuna ulaşılmaktadır.

Gravimetrik tar analizi için izlenen yollar şu şekildedir;

- Offline tar analizi sonrasında gaz yıkama şişeleri içerisinde bulunan çözücü buharlaştırılır. izopropilin buharlaşması için 100 mbar'da döner buharlaştırıcı kullanılmaktadır.
- 200-250 ml flask şişeler tartılır 100 ml tar çözeltisi eklenerek şişeler yeniden tartılır ve çözeltinin kütlesi belirlenir.
- Flask şişeler, döner buharlaştırıcıya bağlanır ve buharlaşma 55°C, 100 mbar da başlatılır.
- Damlaların saniyede 1-2 damla olarak düşmesi gerekmektedir. Çözücünün bir çalıştırmada buharlaşması gerekmektedir. Ardışık 2 damla arası 4 saniye olana kadar buharlaşma devam etmektedir.

Bu adımdan sonra su gözlemlenirse 20 ml etanol eklenerek 30 dakika daha buharlaşma devam ettirilmektedir. Daha sonra elde edilen tar tartılmakta ve gravimetrik tar analizi denklem 24'de verilen hesaplama göre tespit edilmektedir (Suziki and Li, 2009).

$$C = m * \frac{Vt Tg + 273}{273 * VsVg} \quad (24)$$

$$m = \text{Tar miktarı (g)}$$

$$Vt = \text{Yıkanan gaz hacmi (m3)}$$

$$Tg = \text{Gaz sıcaklığı } C$$

$$Vs = \text{Tar çözeltilisinin Hacmi (mL)}$$

$$Vt = \text{Toplam örnek hacmi (mL)}$$

2.8.4 GC-MS ile Tar Konsantrasyonunun Belirlenmesi

GC-MS ile bileşenlerin alıkoyma süreleri temel alınarak bir analiz yapılmaktadır. Bileşenlerin alıkoyma süreleri ölçülerek standart alıkoyma sürelerine göre tahlilleri yapılmaktadır. Alıkoyma sürelerinin standart sapması gözönüne alınarak üç kez bileşenlerin GC-MS sonuçları alınmaktadır. Alıkoyma faktörü (RF) aşağıdaki denklem ile hesaplanmaktadır. Ayrıca Tar bileşenlerinin konsantrasyonu GC-MS ile birlikte (Suzuki and Li, 2009)'nin çalışmalarında yer alan denklem 25'ten hesaplanmaktadır.

$$RFc = \frac{\frac{Ac}{Ais}}{\frac{Mc}{Mis}} \quad (25)$$

$RFc = \text{Bileşiklerin alıkoyma faktörü}$

$Ac = \text{Bileşiklerin taradığı alan}$

$Ais = \text{internal standartın taradığı alan}$

$Mc = \text{Bileşenlerin kütlesi}$

$Mis = \text{internal standardın kütlesi}$

$$CA = Mc \cdot \frac{CT}{Ms} = \frac{As \cdot Mis \cdot CT}{Ais \cdot RF \cdot Ms} \quad (26)$$

CA Gaz fazdaki bileşenlerin konsantrasyonu

Ms Gravimetrik tar kütlesi

CT Gravimetrik konsantrasyon

2.9 Tar Oluşumuna Etki Eden Parametreler

Gaz temizleme sistemlerinin etkili olması için ilk olarak kirleticiyi tanımak doğasını, boyutunu bilmek ve ona uygun temizleme teknolojisini kullanmak gerekmektedir. Temizleme sistemi için ikinci adım tar miktarını en aza indirebilecek ve partikül temizlenmesine izin verebilecek bir gazlaştırıcı tasarlamaktır. Aşağı akışlı veya diğer düşük tar içerikli gazlaştırıcılar düşük tar içeriği için daha çok tercih edilmektedir. Diğer bir adım ise kirleticileri yakalayabilecek, partikülleri, tarı ve suyu uygun bir şekilde kaldıracak uygun sıcaklığın, besleme türünün, oksijen miktarının yani optimum çalışma koşullarının belirlenmesidir. Her tipteki gazlaştırıcı farklı reaksiyon koşulları içermektedir. Bu nedenle farklı ürünler ve farklı kompozisyonda tar üretimi oluşmaktadır. Ters akışlı sabit yatak gazlaştırıcı piroliz aşamasında düşük sıcaklıklarda yüksek miktarda tar üretmektedir (100-150 g/Nm³). Buna karşılık eşyönlü ve akışkan yatak gazlaştırıcılar düşük miktarda (< 20 g/Nm³) tar oluşturmaktadır. Gazlaştırma çalışma koşulları tar oluşumunda ve tar indirgenmesinde önemli rol oynamaktadır. En önemli parametreler sıcaklık, artık hava, buhar biyokütle oranı, bekletme süresidir. %40'dan daha yüksek tar indirgenmeleri 700-900 °C'lerde olmaktadır. Uygun tar indirgenmesi ve gazlaştırma koşulları için artık hava 0.2-0.3 aralığında ideal olarak belirlenmiştir (Narváez et al., 1996).

2.10 Tar Arıtım Yöntemleri

Biyokütle termal dönüşüm yöntemleri ile üretilen tar, güç üretim sistemleri ve içten yanmalı motorlarda ekonomik ve sürdürülebilirlik açısından büyük oranlarda fayda sağlamaktadır. Ancak sentez gazının yanma harici uygulamalarda kullanılabilmesi için içeriğinde bulunan kirleticilerden temizlenmesi gerekmektedir. Sentez gazı en temel kirleticisi olan tar sentez gazının kullanım alanlarını yüksek oranda etkileyen bir kirleticidir ve tar temizleme teknolojileri üzerine birçok çalışma yapılmaktadır. Başarılı bir tar arıtım sistemi yalnızca tar miktarına bağlı değildir. Bunun yanında tar özellikleri ve kompozisyonu da tar çiy noktasına göre arıtım proseslerinin belirlenmesinde etkilidir. 5.,4. ve 2. tar sınıfları sistemde yoğunlaşma yaparak motorlarda ve türbinlerde tıkanıklık yapmaktadır. Bu nedenle tar arıtım prosesleri geliştirilirken özellikle bu sınıfların arıtımı için

çalışılmaktadır. Biyokütle kullanımının en önemli sorunlarından biri olan termal proseslerden elde edilen sentez gazı kirleticilerinden bir tanesi olan tar kazanlara, transfer hatlarına, içten yanmalı motorlara düşük sıcaklıklarda yoğunlaşması nedeniyle büyük ölçüde zararlar vermektedir (Suzuki and Li, 2009). Bu nedenlerle gazlaştırma işlemi sırasında ortaya çıkan tar olarak adlandırılan yoğunlaşabilir hidrokarbonların içeriğinin belirlenmesi ve tar arıtım yöntemlerinin geliştirilmesi üzerine birçok çalışma yapılmaktadır. Literatürde yer alan tar arıtım prosesleri Sıcak gaz temizleme, ılık gaz temizleme ve soğuk gaz temizleme başlıkları altında incelenmektedir (Noichi et al.,2010). Tar arıtımı için kullanılan birçok arıtım prosesi mevcuttur. Genellikle tar arıtımı için kullanılan fiziksel metodlar; seramik filtreler veya sulu yıkayıcılar, termokimyasal dönüşüm metodları ise yüksek sıcaklıklarda uygulanan veya kataliz kullanılan tar dönüşüm teknolojileridir.

2.10.1 Soğuk Gaz Temizleme Teknolojileri

Yaygın ve geleneksel gaz temizleme yöntemidir. Temel ayırt edici özelliği düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesidir. Oda sıcaklığında ya da daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Dezavantajı ise gazlaştırma 800-900 °C'de gerçekleştiği için soğutma ve çözücü için ayrı bir maliyet gerekmektedir. Bu sistem küçük ölçekli uygulamalarda avantaj sağlayarak ıslak ve kuru proseslerin ikisinde de kullanılmaktadır. Soğuk gaz temizleme yöntemleriyle tar arıtımı sulu yıkayıcı tarafından gerçekleştirilmektedir. Tar arıtımı için kullanılacak olan çözücü maksimum arıtımın yapılacağı şekilde seçilmektedir. Su, ucuz ve kolay bulunabilir bir çözücü olduğu için yüksek oranda tercih edilmektedir (Bergman, et al., 2002). Hafif ve oksijenli tar bileşenleri için su uygun bir çözücü olmasına karşılık daha ağır ve heterosiklik tar bileşenleri için uygun değildir. Islak soğuk gaz temizleme teknolojilerinden olan püskürtme kulesi, yıkama kulesi, venturi yıkayıcı, ıslak elektrostatik çöktürücü veya siklon soğuk gaz temizleme prosesler için kullanılan yöntemlerdendir. Bu birimler kirleticilere absorpsiyon, adsorpsiyon, filtreleme veya bunların kombinasyonu şeklinde uygulanarak sentez gazı temizliğini gerçekleştirmektedir. Kuru soğuk gaz temizleme sistemleri ise mekanik, fiziksel ve elektrostatik ayırım olarak bilinmektedir. Bu metot siklon, adsorp yatak, filtre ve kuru elektrostatik çöktürme gibi birimleri içermektedir.

Bu iki soğuk gaz temizleme sistemlerinden yaygın olarak kullanılanı ıslak gaz temizleme metodudur. Çünkü bu sistem birden çok kirleticinin aynı anda arıtımına olanak sağlamaktadır (Han et al., 2008).

2.10.2 Ilık Gaz Temizleme Teknolojileri

Hafif ve oksijenli tar bileşenleri su ile arıtılabilir ancak daha ağır ve heterosiklik tar bileşenleri için su uygun bir çözücü değildir. Ağır tar bileşenlerinin arıtımı için yağ tabanlı yıkama (OLGA) prosesi kullanılmaktadır

Çizelge 2.17 Çözücü olarak su ve yağın tar arıtımında etkisi (%) (Bergman, et al., 2002)

Absorbent	Su	OLGA
Ağır Tar	49	100
Hafif Tar	62	99
Heterosiklik tar	79	99

Çizelge 2.17’de görüldüğü gibi OLGA teknolojisinde çözücü olarak su yerine yağ kullanılmaktadır. Yağ kullanımı maliyet açısından dezavantaj sağlarken, yüksek sıcaklıklarda çalışılması ve prosesin toplam verimini artırılması yönünden büyük avantaj sağlamaktadır. Ayrıca yağ, sıcak hava ile rejenere edilmektedir. OLGA teknolojisi 60-450 °C aralığında çalışmaktadır (Bergman, et al., 2002). Gazlaştırma sistemlerinin temel sorunlarından biri olan tar, sıcaklığın artmasıyla azalma göstermektedir. Teorik açıdan eğer uygun sıcaklık yakalanırsa sistem kimyasal dengeye gelerek tar oluşumu gözlenmez. Sentez gazı içeriğindeki tarın temizlenmesi birçok faktöre bağlı olarak değişmektedir. Bunlar;

- Tar konsantrasyonu ve kompozisyonu,
- Buhar basınç karakterizasyonu,
- Kaynama noktası dağılımı,
- Faz değişikliği kinetiği,
- Tar çözünürlüğü ,
- Parçacık boyutu dağılımı ve yoğunlaşan tar miktarıdır.

Tar karakterizasyonu büyük oranda gazlaştırıcı tipine ve besleme materyali türüne bağlıdır. Ayrıca tar özellikleri temizleme teknolojilerine etki etmektedir. Aşağı akışlı gazlaştırma sistemlerinde tar içeriği diğer türlere oranla oldukça azdır ve

kütlece %1 'dir. Tar kirleticileri sistemden uzaklaştırılmazsa sistemin bakım, onarım ve güvenilirliğinde problemlere yol açmaktadır bu da ekonomik açıdan büyük sorunlar yaratmaktadır. Gaz temizleme sistemlerinin etkili olması için ilk olarak kirleticinin tanınması, doğasının, boyutunun bilinmesi ve ona uygun temizleme teknolojisinin kullanılması gerekmektedir. Temel temizleme sisteminin amacı; temizleme gerekliliklerini, sıcaklığı, biriken materyali, boyutunu, ağırlığını, temizleme sisteminin maliyetini, su tüketimini, temizleme döngüsü arası süreyi düşünerek en basit ve etkili çözümü bulabilmektir. Temizleme sistemi için ilk adım, tar miktarını en aza indirebilecek ve partikül temizlenmesine izin verebilecek bir gazlaştırıcı tasarlamaktır. Diğer bir adım ise tar ve suyu uygun bir şekilde doğru sıcaklıkta sistemden uzaklaştırabilmektir. Eğer gaz aniden soğursa biyokömür, tar ve su uzaklaştırılması zorlaşmaktadır. Gaz temizlenmesinin son adımı toplanan malzemenin yerleştirilmesi, içeriğinin belirlenmesini sağlamak için bir yöntem seçmektir (Bergman, et al., 2002).

Tar arıtım prosesleri tarın sistemden uzaklaştırılma yerine bağlı olarak gazlaştırıcının iç kısmında gerçekleşen ve gazlaştırıcı dışına gerçekleştirilen arıtım prosesleri olarakda 2 kategoride incelenmektedir. 2.yöntem tar arıtımı için daha uygundur. Bu iki yaklaşım içerisinde de ılık, soğuk ve sıcak gaz temizleme yöntemleri mevcuttur (Lettner et al., 2007). Tar arıtım prosesleri sıcak soğuk ve ılık gaz temizleme prosesleri başlığı altında mekanik ve fiziksel metotlar olarak çizelge 2.18 de görüldüğü gibi kuru ve ıslak gaz temizleme tabanlı sistemler olarak sınıflandırılmaktadır.

Çizelge 2.18 Tar arıtım proseslerinin sınıflandırılması (Anis and Zainal, 2011)

Tür	Cihaz
Kuru Sistemler	Siklon, elektrostatik çöktürücü, Seramik Filtre
Islak Sistemler	Püskürtme kulesi, yıkama kulesi, ıslak elektrostatik çöktürücü, venturi yıkayıcı, OLGA, ıslak siklon

2.10.2.1 Kuru gaz temizleme teknolojileri

Kuru gaz temizleme teknolojileri ile tar arıtımı siklon, dönmeli parçacık ayırıcı, bez filtre, seramik filtre, aktif karbon tabanlı absorbantlar ve tuz yatakları

ile gerçekleştirilmektedir. Dönmeli parçacık ayırıcı ile tarın % 0-50 si arıtılırken, (Hasler and Nussbaumer, 1999) seramik filtre ile %75-96 aralığında bir tar arıtımı gerçekleşmektedir. Aktif karbon ise yüksek kaynama noktasına sahip tarın tutulması için kullanılmaktadır ve %70'lik bir tar arıtımı sağlamaktadır. Tuz yataklarda ise bu oran %50–97 aralığında değişmektedir (Kumar et al., 2009).

2.10.2.2 Islak gaz temizleme teknolojileri

Islak gaz temizleme teknolojileri; elektrostatik çöktürücü, ıslak yıkayıcılar ve siklon gibi sistemlerdir. Islak gaz temizleme teknolojileri tar arıtımı için oldukça etkili sistemlerdir. Elektrostatik çöktürücü ile %40-99 aralığında tar arıtımı sağlanmaktadır. Ancak bu sistem ekonomik açıdan ve büyük yer kaplaması nedeniyle tercih edilmemektedir (El-Rub et al., 2004).

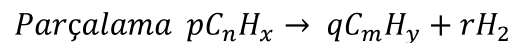
2.10.3 Sıcak Gaz Temizleme Teknolojileri

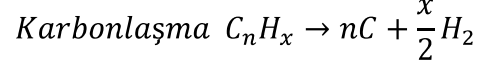
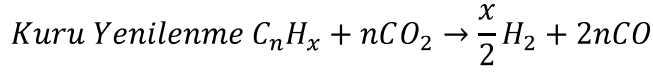
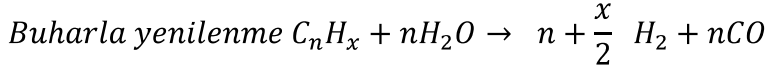
Sıcak gaz temizleme teknolojileri dört temel yaklaşımdan oluşmaktadır. Bunlar; termal parçalanma, katalitik parçalanma, termal olmayan plazma ve fiziksel ayırmadır.

2.10.4 Termal Tar Arıtım Teknolojileri

Termal tar arıtım teknolojilerinde tar, daha hafif ve yanıcı gazlara yüksek sıcaklıklarda ve belirli bir sürede dönüştürülmektedir. Yüksek sıcaklıkların kullanılması tar arıtım prosesleri için etkili bir yöntemdir. Bu proses yüksek sıcaklıklarda organik bileşiklerin daha küçük yoğunlaşamayan CO, H₂, CH₄ gibi gazlara dönüştürülmesidir. 1100-1300 °C arası sıcaklıklar kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda tar arıtımında, sıcaklığın artışı bekletme süresini de azaltmaktadır. Dezavantajı ise tar termal parçalanması zor ve pahalı bir metottür. Ayrıca ek ısıtıcı maliyeti gerektirmektedir (Hun and Kim, 2008).

Tar parçalanması dört proses adımından meydana gelmektedir. Bu adımlar şu şekildedir;





2.10.5 Katalitik Parçalanma İle Tar Arıtımı

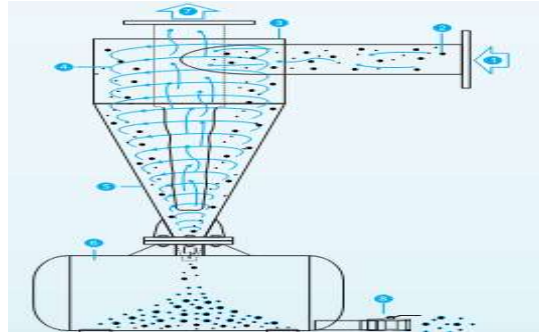
Katalitik parçalanma termal parçalamadan daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Tar arıtımı tarın aktivasyon enerjisine bağlı olarak değişir. Termal hataları ve yüksek sıcaklık için gerekli olan ek maliyeti azaltması, avantajları arasında yer almaktadır. Ancak kataliz aktivitesinden kaynaklı kataliz bozunması, parçalanması ve karbon birikimi gibi sorunları oluşturmaktadır. Katalitik parçalamada sülfür yaygın bir zehirdir. Bu sorunları engellemek için çalışma koşullarını optimize etmek önemlidir ve aktif kısmın geometrisinin gelişimi sağlanmalıdır (Hun & Kim, 2008). Tar arıtımı için birçok kataliz bulunmaktadır. Bu katalizlerin seçilme kriterleri, tar arıtımı için etkili olmaları, sentez gazına uygun olmaları, sistemde kataliz zehirlenmelerine sebep olmamaları, yeniden kullanılabilir olmaları ve maliyet açısından uygun olmaları gibi birçok parametreye bağlıdır. Tar parçalama için kullanılan katalizler Ni-tabanlı katalizler, alkali metal katalizler, dolomit katalizleri, metal katalizler, aktif karbon katalizlerinden oluşmaktadır. Katalitik tar parçalanması literatürde yıllardır geniş araştırmalara konu olmuştur. Tar arıtım methotları için kullanılan bu katalizler tar miktarına doğrudan etki etmektedir. Bu katalizler arasında yatak malzemesi olarak kullanılan dolomit, en popüler katalizdir (Sutton et al.,2011).

2.11 Tar Arıtma Proses Birimleri

2.11.1 Siklon

Siklon, geniş ölçüde kullanılan bir sentez gazı temizleme tekniği olarak bilinmektedir. Temel prensibi merkezkaç kuvvetidir ve bu kuvvet ile tar ve partikül kirleticileri sentez gazından ayırmaktadır. Siklonda, şekil 2.15 da gösterildiği gibi tanecik içeren ürün gaz, silindir içine teğet olarak getirilmektedir.

Gaz siklonun tepesinden çıkmakta ve partiküller santrifuj kuvvetiyle gazdan ayrılmaktadır ve duvar boyunca kayarak siklonun tabanındaki toz toplama çemberine gelmektedir. Siklon minimum basınç düşüşünde %90'nın üzerinde birkaç mikrometrelik partikül temizleme etkisine sahiptir. Daha küçük parçacıkları yakalayamaz. Sistem, tarın yoğunlaşmasını engellemek için yüksek sıcaklıklarda çalıştırılır ve birkaç birimle birlikte seri olarak kullanılabilir. Tar çiy noktasının altındaki sıcaklıkta çalışan siklon biriminde, partikülleri yoğunlaşan tar üzerinde tutarak hem tarı hem partikülü sentez gazından ayırmaktadır.



Şekil 2.15 Gaz temizleme birimlerinden siklonun çalışma prensibi

2.11.2 Bariyer Filtresi

Bariyer filtre gazların geçişine izin verirken parçacıkları tutan porlu metaryellerden oluşur. Bunlar, boyut aralığı 0.5 ten 100 μm aralığındaki parçacıkları tutmaktadır. Daha küçük parçacıkların arıtımı için yüksek basınç düşümlü filtreler gerekmektedir. Parçacıkların gazdan ayırımı periyodik olarak temiz gazın filtreden normal gaza ters yönde geçirilmesiyle gerçekleştirilir. Bu cihaz genellikle siklon sonrasına yerleştirilmektedir(Akudo, 2008). Bariyer Filtreler kuru parçacıklar için efektif olmasına rağmen tar gibi ıslak kirleticilerde uygun değildir. Tar filtre alanında tutulur ve karbonlaşma, tıkanma ve kirlenme gibi reaksiyonlara sebep olur. Bu nedenle bariyer filtreler tar arıtımı yapıldıktan sonra gerçekleştirilmelidir ya da yüksek sıcaklıklarda tarın çiy noktası üzerinde çalıştırılmalıdır.

2.11.3 Elektrostatik Filtreler

Elektrostatik filtre elektrik alan içerisinde yüklü parçacıkların ayrıştırılması temeline dayanmaktadır. Parçacık tabakaları kuru veya ıslak methodla arıtıldığında parçacıklar plaka perdelerine birikirler. Kuru method yüzey alanının mekaniksel temizlenmesidir ve yüksek sıcaklıklarda çalışmaktadır (500 °C üstü). Islak method ise parçacık tabakalarının ince bir sıvı film akışıyla özellikle su ile arıtımıdır. Burada ESP 100 °C'nin altında (su için) yada kullanılan sıvının yoğunlaşma sıcaklığının altında çalıştırılır. ESP küçük ölçekli çalışmalarda pahalı bir yöntemdir (Milne et al., 1998).

2.11.4 Yıkama Kuleleri ve Venturi Yıkayıcılar

Yıkama kuleleri genellikle siklon sisteminden sonra kullanılan bir birimdir. Ağır tar bileşenleri tar arıtma sisteminin bu kısmında yoğunlaşmaktadır. Venturi yıkayıcılar ise genellikle bir sonraki adımdır. Tar arıtım sistemlerinde yer alan bu birimlerin karşılaştırılması Çizelge 2.19 de gösterilmektedir.

Çizelge 2.19 Gaz Temizleme Sistemlerinin Tar Arıtım Oranları (Milne et al., 1998)

Metot	Tar Arıtımı (%)
Filtre	50-97
Yıkama Kulesi	10-25
Venturi Yıkayıcı	50-90
Islak Elektrostatik Çöktürücü	0-60
Sabit Yatak Tar Absorpsiyonu	50

3.0 MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Ege Üniversitesi Güneş Enerjisi Enstitüsünde yapılan denemeler 3 kısımdan oluşmaktadır. Deneilerin birinci aşamasında piroliz prosesi için en uygun koşul ve hammaddenin belirlenebilmesi için denemeler yürütülmüştür. Bu ilk aşamada hammadde olarak tezek, tavuk atığı, odun talaşı ve okaliptüs kullanılmıştır ve denemeler neticesinde en uygun hammadde odun talaşı seçilerek deney çalışmasının ikinci aşaması olan gaz yıkama serisi ile gravimetrik ölçüm analizleri yapılmıştır. Gravimetrik ölçüm için gerçekleştirilen denemelerde çözücü materyal olarak aseton ve izopropil alkol kullanılmıştır. Piroliz için öncelikle hammadde öğütülerek 2 mm parçacık boyutuna getirilmiş ve kısa analiz tayinleri (nem, sabit C miktarı, uçucu madde miktarı, kül) yapılmıştır. Aynı şekilde 25 m³ lük Torbalı tesisinden temin edilen fermente atık için aynı analizler gerçekleştirilmiştir. Ege Üniversitesi Güneş Enerjisi Enstitüsü Biyokütle Enerji Teknolojileri Araştırma Laboratuvarlarında gerçekleştirilen analiz sonuçları, Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Hammadde analiz sonuçları

Kısa Analiz	Odun Talaşı	Fermente Atık
Nem (%)	5,59	92.5
Kül(%)	0,58	0.29
Uçucu Madde (%)	88,42	61.95
Sabit Karbon * (%)	5,42	
pH	-	7.35
Katı madde (%)	-	7.5

Aynı şekilde gravimetrik analiz yöntemi için kullanılan tar tutma işlemi için kullanılan çözücü materyalin fiziksel ve kimyasal özellikleri çizelge 3.2’de yer almaktadır.

Çizelge 3.2 Gravimetrik analiz için kullanılan çözücü özellikleri

Özellikler	Aseton	İzopropil Alkol
Kaynama Noktası	56	82,6
Moleküler Ağırlığı (g/mol)	58,08	60,1
Formül	C ₃ H ₆ O	C ₃ H ₈ O
Yoğunluk (kg/m³)	791	786

3.2 Yöntem

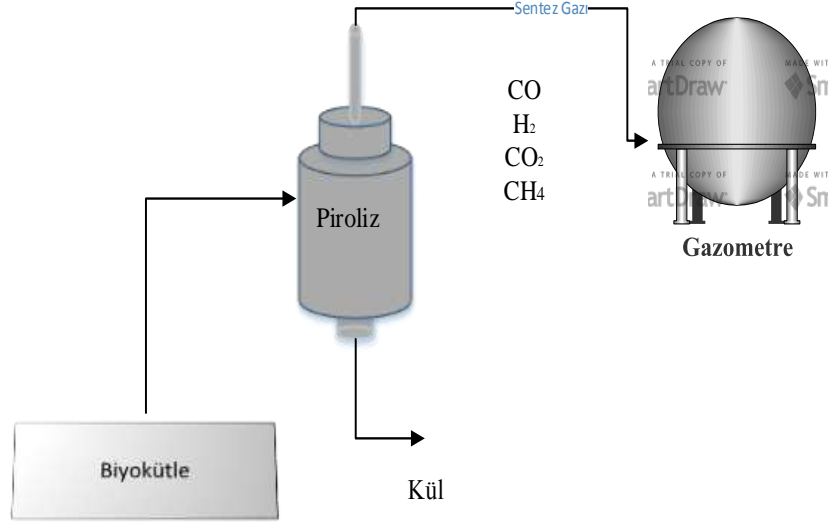
Ege Üniversitesi Güneş Enerjisi biyokütle laboratuvarında gerçekleştirilen denemeler, üç bölüm altında incelenmiştir. Öncelikle piroliz işlemi için uygun besleme materyali; sığır atığı, tavuk atığı, okaliptüs ve odun talaşı içerisinde belirlenmiştir. Belirlenen besleme materyali ile gerçekleştirilen denemeler sonucu elde edilen sentez gazının içeriğinde yer alan tar kirleticilerinin gravimetrik ölçümleri quidline metot ile gerçekleştirilmiştir. Deneylerin son aşamasında ise anaerobik fermantasyon sonrasında ortaya çıkan fermente atık, tar tutucu ortam olarak kullanılmıştır.

3.2.1 Piroliz Deneyinin Yapılışı

Piroliz deneylerinde kullanılan deney düzeneği şekil 3.1’de şematik olarak verilmiştir. Sistemde bulunan sıcaklık göstergesi reaktörün deney sırasında ulaştığı sıcaklık aralığını göstermektedir. Piroliz işlemi şekil 3.2 de şematize edildiği gibi 25 cm boyunda 60,57 mm çapında çelik reaktörde gerçekleştirilmiştir. Deney süresince reaktör sıcaklığının denetlenmesi amacıyla reaktörün ısıtılmasını sağlayan rezistans içine sıcaklık ölçer monte edilmiştir. Deney sistemindeki tüm bağlantıların sızdırmazlıkları oring ve ısıya dayanıklı macun tarafından sağlanmıştır. Piroliz deneylerini gerçekleştirmek için piroliz sisteminin öncelikle istenilen sıcaklığa ulaşması sağlanmıştır. Öğütülerek parçacık boyutlarına göre ayrılan odun talaşı örneklerinden istenilen parçacık boyutuna göre 70-100 g aralığında biyokütle piroliz reaktörü içerisine yerleştirilmiştir.

Biyokütle kaynaklarının pirolizi sonucu oluşan sentez gazının ısı değerleri biyokütle türüne göre karşılaştırılmıştır. Pirolizin devamında gerçekleştirilen gaz yıkama şişeleri ile gerçekleştirilen tar miktarını belirlemede kullanılan yöntem için en uygun biyokütle kaynağı odun talaşı seçilerek denemeler yapılmıştır. Piroliz deneyleri; 60 dak süresince reaktör sıcaklığı deney sıcaklığında tutularak, gaz çıkışı gözlenmeyene kadar devam ettirilmiştir. Deney sırasında çıkan gaz reaktörden gaz toplama ünitesine gönderilmiş, katı ürün miktarı reaktör içerisinde kalan katı ürün alınarak tartılmış ve miktarı belirlenmiştir. 70-100 g aralığında

ölçülen numune, boş tartımı alınan reaktör içine yerleştirilip reaktörün içerisinde bulunan 250 W'lık 310 paslanmaz çelik rezistansın güç kaynağına bağlanması ile piroliz prosesi başlatılmıştır. Reaktörün giriş ağzı hava geçirmeyecek şekilde kapatılmış, çıkış ağzı ise uygun bağlantılarla gazometreye bağlanmıştır.



Şekil 3.1 Piroliz deney düzeneği akış şeması

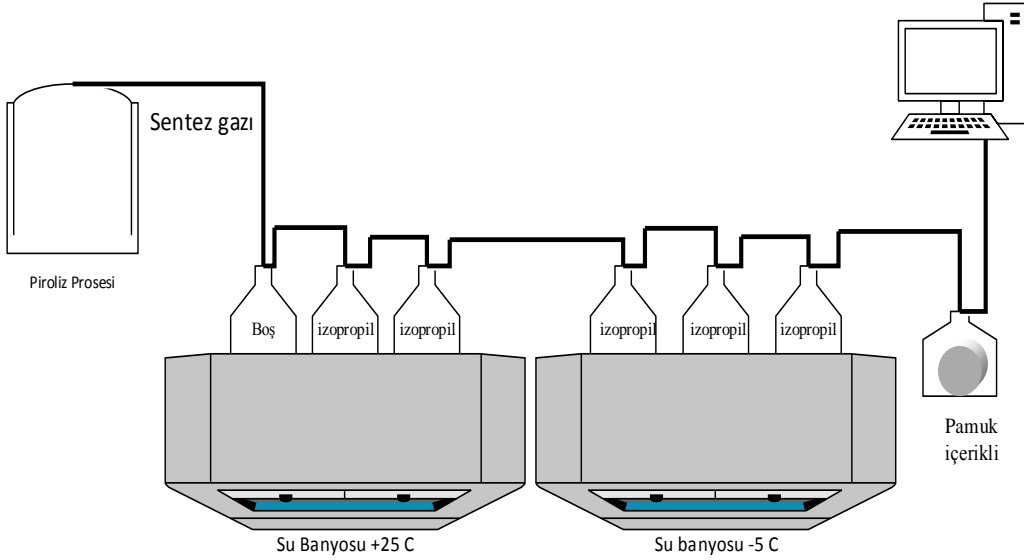
Piroliz işlemi, 50°C/min ısıtma hızıyla piroliz sıcaklığına ısıtılmasıyla başlamış ve sistem bir saat boyunca 500-600°C sıcaklık aralığında sabit tutulmuştur.



Şekil 3.2 Piroliz denemelerinde kullanılan sistem elemanları

3.2.2 Gaz Yıkama Şişeleri Yöntemi ile Tar Giderimi

Piroliz deneyinin ikinci aşaması olarak deney sırasında reaktörden çıkan gaz ürünün gaz yıkama şişelerine geçişini sağlayan bir düzenek şekil 3.3 de gösterildiği gibi kurulmuştur.



Şekil 3.3 Gaz yıkama şişeleri ile tar miktarlarının belirlenmesi

Deney düzeneği kurulmadan önce gaz yıkama şişeleri aseton, izopropil gibi çözücülerle yıkanarak 50 °C fırında 1 saat bekletilmiştir ve gaz yıkama hattı 6 şişenin birbirine seri şekilde bağlanmasıyla oluşturulmuştur. Şişelerin içeriğine ısı dağılımının sağlanması için 6mm cam boncuklar yerleştirilmiştir. Gaz yıkama şişelerinin ilk 5 tanesi içerisine 75 ml çözücü yerleştirilmiş, son şişe ise nem tutucu olarak boş bırakılmıştır. Gaz yıkama şişelerine çözücü olarak tar kirleticilerini yüksek oranda absorbe eden çözücülerden; aseton ve izopropil seçilmiştir. Gaz yıkama şişelerinin ilk 3 tanesinin yerleştirildiği su banyosu 35 °C, son 3 tanesinin yerleştirildiği su banyosu 0-5 °C arasında tutulmuştur. Reaktör çıkışında 300-350 °C'lere ulaşan gaz 6 adet, içerisinde tar çözgeni içeren gaz yıkama şişelerinden geçirilmiştir. Gaz, şişelerden 1 saat boyunca geçirilerek, tarın çözücü içerisinde absorplanması sağlanmıştır. Tar kirleticilerinin deney düzeneğinde gaz yıkama şişelerinde absorbe olma miktarları ilk olarak Şekil 3.4 de verilen deney düzeneğinde görüldüğü gibi çözücü materyallerin rengindeki değişimden görülmüştür. Tar konsantrasyon dağılımı 1. şişeden sonuncu şişeye

doğru azalım göstermiştir. Tar bileşenlerinin zcde absorbe olması tarın iyleşme noktası olan 350  C ve üzeri sıcaklıklarda başlamıştır. Bu deneyin gerçekleştirilmesindeki amaç sentez gaz içeriğindeki tar kirleticilerinin üzücü içerisine absorbe olması özelliğinden yararlanılarak çeşitli analizler gerçekleştirilmesi ve tar içerik konsantrasyonlarının belirlenmesidir. Deney analizlerine göre aseton ve izopropilin tar kirleticilerini absorbe etme miktarları karşılaştırılmıştır.



şekil 3.4 Gaz Yıkama şişeleri Deney Düzeneği

3.2.3 Biyolojik Tar Arıtım Yöntemi Deney Düzeneği

Bu tez çalışmasında, piroliz prosesi ile anaerobik fermantasyon entegre bir biçimde çalıştırılmıştır. Güneş Enerjisi Enstitüsü Enerji Teknoloji grubu tarafından İzmir-Torbalı bölgesinde kurulan 25 m³'lk biyogaz tesisinden alınan fermente atık odun talaşı deneylerin 3. aşaması için kullanılmıştır. Deney düzeneğinde piroliz reaktöründen çıkan yüksek tar konsantrasyonuna sahip gaz ürün kimyasal, mekanik, fiziksel tar arıtım yöntemleri kullanılmadan anaerobik fermantasyon prosesi ile birleştirilerek tarın biyolojik arıtımı için denemeler yapılmıştır.

Deney için 10 adet 1 L amber şişeler fermantasyon reaktörü olarak kullanılmış ve reaktör içerisine, sığır gübresi kullanılarak biyogaz üretimini sonrası temin edilen fermente atık konulmuştur.

Piroliz ile oluşan sentez gazı şekil 3.5’de verildiği gibi şişelerden sırası ile 10, 20 ve 30 L gaz olarak geçirilmiştir. Bu denemeler 3’er paralel halinde gerçekleştirilmiştir. Gaz miktarının ayarlanmasında biyokütle besleme materyalinin miktarı temel alınmıştır. Bu deney sonrasında, hem fermente atık ortamı içeriğinde tar bileşenlerinin tutulması sağlandı hem de biyogaz sistemi ile sentez gazı sisteminin birleşimi gerçekleştirilmiştir. Piroliz ve anaerobik fermantasyonun entegresi ile oluşan bu sistem sonrasında oluşan gazın miktarının belirlenmesi için gaz geçirme sonrasında anaerobik reaktörler 35 ° C’de tutulan sıcak odaya bırakılmıştır. Hergün gaz çıkış miktarları ölçülmüş ve gaz fermente atık ortamı, geçirildikten sonra deneylerin ilk kısmında kullanılan gaz yıkama serisi metoduyla gravimetrik ölçümleri hesaplanmıştır. Gravimetrik analiz sonuçlarının sağlamaştırılması için dalga boyu analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5 Fermente atık ile sentez gazı arıtımı prosesi

3.2.4 Biyokütle Kısa Analizleri

Yapılan tüm analizler 3 paralel deney olarak yapılmış ve bu deneyler sonucunda elde edilen verilerin ortalamaları alınmıştır.

3.2.4.1 Nem Tayini

Analiz ASTM D 2016-74 standartlarına göre deneysel çalışmalarda kullanılan odun talaşı, deney sonrası oluşan fermente atık ve tar bileşenlerinin

nem tayini yapıldı. Bu tayin için, örnekler 103 ± 2 °C’de tutulan etüvde sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Nem tayini işlemi sırasında 2.00 ± 0.05 g madde tartılıp konmuş ve ara tartımlardan sonra sabit tartıma gelene kadar numune kurutulmuştur ve girdinin yüzde nem içeriği denklem 27’den hesaplanmıştır.

$$\%Nem = \frac{m_o - m_1}{m_o} * 100 \quad (27)$$

Burada; $m_o = \text{Başlangıç deney numunesi, g}$

$m_1 = \text{Etüv sonrası kurutulmuş deney numunesi, g dir.}$

3.2.4.2 Uçucu Katı Madde Tayini

ASTM E 897-82 standartlarına göre yapılan denemelerde krozeler sabit tartıma getirildikten sonra, içine biyokütle örneğinden 0,1 mg hassasiyetle yaklaşık 2 g tartılmıştır. Kroze kapağı ile örtülerek 900 ± 20 °C’deki fırına konulmuştur. Biyokütle örneğinin yanmamasına dikkat edilmiştir. Kroze fırında 7 dakika bekledikten sonra fırından çıkartılarak desikatörde soğutularak tartıma alınmıştır. Biyokütle örneğindeki uçucu madde miktarı denklem 28’den hesaplanmıştır.

$$UK \% = \frac{g_1 - g_2}{g_2} - M * 100 \quad (28)$$

Burada; $g_1 : \text{Kullanılan biyokütle örneğinin ağırlığı (g)}$

$g_2 : \text{Biyokütle örneğinin ısıtmadan sonraki ağırlığı (g)}$

$M : \text{Kullanılan biyokütle örneğinin nem yüzdesi}$

3.2.4.3 Kül Miktarı Tayini

ASTM D 1102-84 standartlarına göre yapılan denemelerde, kül tayini için kullanılan kroze ve kroze kapağı önce 550 °C ye getirilmiş kül fırınında 2 saat

yakılmış ve sabit tartıma getirilmiştir. Çıkartılıp desikatöre koyup soğumaya bırakılmıştır. Sabit tartıma geldiğine emin olduğumuz krozenin boş ağırlığı (dara) tartılıp kaydedilmiştir. İçerisine 2 gram numune tartılıp 2 saat boyunca kül fırınında yakma işlemine tabi tutulmuştur. Yakma işlemi bittiği zaman desikatöre alınır ve soğumaya bırakılmıştır. Soğuduktan sonra tartılmış ve kaydedilmiştir ve % kül hesaplanması denklem 29'daki gibi yapılmıştır.

$$\%Kül = \frac{M1 - M2}{M3} * 100 \quad (29)$$

M1: Son tartım (g)

M2: Dara g

M3: Numune tartımı (g)

3.2.4.4 Sabit Karbon Tayini

Uçucu madde belirlendikten sonra, sabit karbon miktarı aşağıdaki bağıntıdan hesaplanmaktadır.

$$\%Sabit Karbon = 100 - (\%uçucu miktarı + \%Nem miktarı + \%kül)$$

3.2.5 Hammaddenin Elementel Analizi

Besleme odun talaşının elementel analizi, ASTM D-5373 ve ASTM D-4239 standartlarına uygun kalibre edilen Truspec CHN-S cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Materyallerin % oksijen miktarları hesap yoluyla bulunmuştur. Bu analiz için hammadde özel bir kapsüle yerleştirilmiş ve miktarı hassas olarak ölçülmüştür. Analiz sırasında hammaddenin bulunduğu kapsül, yanma reaktörü içerisine otomatik olarak aktarılmış ve oksijen ile 1700–1800 °C sıcaklıkta yakılmıştır. Elementlerin oranına göre elementel pikler oluşturularak odun talaşının ve fermente atıkbileşimindeki C, H, N ve O yüzdeleri belirlenmiştir.

3.2.6 Hammaddenin Isıl Değerinin Belirlenmesi

Kalorifik değer iki başlıkta belirlenmektedir. Üst ısıl değer, bir yanma tepkimesinde oluşan suyun sıvı fazında olması durumunda açığa çıkan ısı enerjisini tanımlamaktadır. Alt ısıl değer ise bir yanma tepkimesinde oluşan suyun buhar fazında olması durumunda açığa çıkan ısı enerjisidir. Lignoselülozik yapıya sahip biyokütlenin alt ısıl değeri 15-19 MJ/kg aralığındadır. Üst ısıl değer adiyobatik bomba kalorimetrede 25 °C ürün ve girdi arasındaki entalpi farkından belirlenmektedir. Materyallerin, ASTM D-240 ve ASTM D-5865 standartlarına uygun bomba kalorimetre cihazında tayin edilen üst ısıl değerleri, yine standartlarda verilen çevrim formülünde % hidrojen miktarı girilerek alt ısıl değerleri hesaplanmıştır. Ham biyokütle ve piroliz ürünlerinin üst ısıl değeri hesabı aşağıdaki denklem 30, 31 ve 32'ye göre yapılmış ve kıyaslanmıştır.

$$HHV = 354,68C + 1376,29 H + 71,26 - 15,92 Ash - 124,69 O + N \quad \text{kJ/kg} \quad (30)$$

$$HHV = 33,83C + 144,3 H - \frac{O}{8} \quad (31)$$

$$HHV = 33,5C + 142,3H - 15,4O - 0,145N \quad (32)$$

3.2.7 Fiber Analiz Yöntemi

Hammadde olarak kullanılan odun talaşı %90-99 aralığında üç doğal polimer olan selüloz, lignin ve hemiselülozdan oluşur. Odunsu bitkilerde %10-30 arasında lignin, %30-70 oranında selüloz ve %20-30 aralığında hemiselüloz bulunmaktadır. Odun talaşının ve piroliz ürününün selüloz, hemiselüloz ve lignin tayini için Ankom fiber analiz cihazı ile tayin gerçekleştirilmiştir. İlk olarak Nötral deterjan ile 100 °C'de 75 dk reaksiyona tutulan örnekler 104 °C'de 2 saat kurutulmuş örnekler 0,5 g tartılarak nötral deterjan katısı çözeltilisinde analiz

cihazında karıştırılmış ve üzerine 4mL amilaz enzimi ile 20 g sodyum sülfid eklenmiştir. 75 dk sonra sıcak su ile yıkama yapılarak cihazdan çıkarılan örnekler asetonda bekletilmiştir. 104 °C’de kurutulmuş ve tartımları alınmıştır. Asit deterjan katısı 2L 0,255 N’lik sülfirik asit içinde çözelti olarak hazırlanmıştır. Kuru materyal filtre çantalarında 0,5 g olacak şekilde tartılmış ve 100°C’de 60 dk reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Ürünler tekrar tartılarak 3 saat %72 ‘lik sülfirik asit çözeltisinde tutulmuştur. Daha sonra 2 saat 104 °C’de kurutulmuştur. Nötral deterjan analizinde hücre komponentleri uzaklaştırılarak filtrelerde yalnızca hemiselüloz, selüloz ve lignin kaldı. Nötral ph’da bu üç materyal çözünmemektedir. Asit deterjan analizinde ise hemiselilozun tamamı çözüldü %72’lik sülfirik asit çözeltisinde ise selüloz çözülmüştür. Bu yöntemlerle odun talaşındaki lignin, selüloz ve hemiselüloz miktarları hesaplanmıştır.

3.2.8 Spektrometre Analizi Lambert-Beer Yasası

Deney tamamlandıktan sonra 250 ml 6 adet gaz yıkama şişesinden örnek alınarak spectrometrede lambert-beer yasası temel alınarak şişelerdeki tar dağılımları belirlenmiştir. Ayrıca literatürden bulunan tar içeriğindeki naftalin, fenol, bifenil, asenaftalin gibi bileşenlerin ekstinkşın katsayıları bulunarak konsantrasyonlarına lambert-beer denklemi ile ulaşılmıştır. Maksimum dalga boyu olarak 285 nm belirlenmiş ve örnek yol uzunluğu olarak 1 cm alınmıştır. Denklemden verilen konsantrasyon birimi mol L⁻¹, I birimi cm ve ekstinksiyon katsayısı birimi L mol⁻¹ cm⁻¹ olarak alınmıştır (Patuzzi et al., 2013).

$$A = \epsilon * l * C \quad (33)$$

3.2.9 Tar Bileşenleri Gravimetrik Analiz

Tar analizi için ürün gaz içeriğindeki hidrokarbonların yoğunlaşmasıyla CEN/TS 15439 standartlarına göre ölçüm yapılmıştır. Bu metod için isopropil alkol ve aseton çözücü olarak kullanılmıştır. Bu method uygulanırken, gazlaştırma reaktöründen çıkan gaz 6 adet çözücü içerikli gaz yıkama şişesinden geçirilmiştir.

İlk 3 şişe -5 °C’de son 3 şişe 20 °C su banyosunda tutulmuştur. Sırasıyla soğuk ve sıcak etkiye maruz kalan gaz içeriğindeki tar yoğunlaşarak şişelerde biriktirilmektedir. Daha sonra, gravimetrik tar içeriği aşağıdaki denkleme göre belirlenmektedir ve GC-MS ‘e gönderilen tar örneği ile de tarın içeriğindeki bileşenler ve oranları tesbit edilmektedir. Gravimetrik analiz için bütün şişelerdeki çözücü ve tar 500 ml’lik balon kaptan toparlandı ve rotary buharlaştırıcıda 50 °C, 360 mbar ‘da çözücüsünden ayrılarak tar ve çözücü iki ayrı kaba toparlanmıştır. Tar içerikli balon tartılarak tar kütlesi belirlenmiştir. Bulunan tarın yıkanan gaz miktarına bölünmesi ile gravimetrik tar miktarı belirlenmiştir.

$$C = m * \frac{Vt Tg + 273}{273 * VsVg} \quad (34)$$

$$m = \text{Tar miktarı (g)}$$

$$Vt = \text{Yıkanan gaz hacmi (m3)}$$

$$Tg = \text{Gaz sıcaklığı } C$$

$$Vs = \text{Tar çözücüsünün hacmi (mL)}$$

$$Vt = \text{Toplam örnek hacmi (mL)}$$

Gravimetrik analiz için çözücüsünden ayrılan tar 4 °C sıcaklıkta analiz için bekletilmiştir.

3.2.10 Piroliz Deneylerinden Elde Edilen Ürün Miktarlarının Hesaplanması

Her bir piroliz deneyi sonucunda elde edilen katı ve sıvı ürün miktarı ayrı ayrı tartılarak, gaz ürün miktarı ise kütle denkliğinden hesaplanarak belirlenmiştir. Daha sonra denklem 35, 36 ve 37 eşitlikleri kullanılarak ürünlerin % verimleri hesaplanmıştır.

$$\%Katı \text{ ürün} = \frac{\text{Katı ürün (g)}}{\text{Reaktöre beslenen toplam hammadde (g)}} * 100 \quad (35)$$

$$\%Sıvı \text{ Ürün} = \frac{\text{Sıvı ürün (g)}}{\text{Reaktöre beslenen toplam hammadde (g)}} * 100 \quad (36)$$

$$\%Gaz \text{ Ürün} = 100 - (\%Katı \text{ ürün} + \%sıvı \text{ ürün}) \quad (37)$$

3.2.11 Sentez Gazı Kompozisyonu ve İçerik Analizi

Piroliz gaz ürünü olarak üretilen sentez gazının içeriğinin bileşen dağılımları gaz kromatografisinde bulunmuştur. 700-800 °C piroliz sonrası çıkan gazın GC ile belirlenen yüzdesel dağılımı ile gazın alt ısıl değeri (LHV) 101.3 kPa, 273 K'de standart koşullar altında denklem 38'den hesaplanmıştır.

$$LHV = \sum_{n=1}^N V_n \% * LHV_n \quad (38)$$

$LHV_n =$ Sentez gazı içeriğindeki gaz bileşenlerinin alt ısıl değeri

$V_n =$ Gaz bileşenlerinin hacimsel dağılımı %

Ürün gazın Enerji yoğunluğu ise GC analizi sonucu elde edilen sentez gazının alt ısıl değeri ile biyokütle kaynağının alt ısıl değerinin oranının sentez gazı hacminin besleme materyali kütlesi oranı ile çarpımıdır.

$$EY = \frac{(LHV_{\text{sentez gazı}} * V_{\text{sentez gazı}})}{(LHV_{\text{biyokütle}} * W)} \quad (39)$$

$$LHV_{\text{sentez gazı}} = \text{Sentez gazı alt ısııl değęer} \left(\frac{\text{kcal}}{\text{Nm}^3} \right)$$

$$LHV_{\text{Biyokütle}} = \text{Biyokütle alt ısııl değęer} \left(\frac{\text{kcal}}{\text{g}} \right)$$

$$V_{\text{sentez gazı}} = \text{Ürün gaz hacmi (m}^3\text{)}$$

$$W = \text{Besleme miktarı (g)}$$

3.2.12 Anaerobik Fermente Atık Ortamı

İçeriğinden 10, 20, 30 L gaz geçirilen fermente atık ortamı, 35 °C’de sıcak odaya bırakılmıştır. Sıcak odada 12 gün tutularak gaz çıkış miktarları takip edilmiştir. Sıcak odada tutulan örnekler gaz çıkışının olduğu her gününün sonunda GC analizine tabi tutulmuştur. Gazın içeriğinin belirlenmesi için Agielent marka altech 27083pc hayesepp D100/120 mesh model packed column GC analiz cihazı kullanılmıştır.

Fermente atık ortamından gaz geçirilme işlemi gerçekleştirildikten sonra içeriğinden gaz geçirilen fermente atık ortamına uygulanan bu analiz yöntemi ile biyokütlenin aside karşı verdiği dayanıklılık test edilmektedir. Bu yöntem pH değerinin 4,5 olması için gerekli olan asit miktarını temsil etmektedir. Bu analiz 2320B standart metoduna göre 0,1 N’likteki asit çözeltisinin titrasyonu ile gerçekleşti. 100 çözelti için %78’lik 2,5 mL sülfirik asit çözeltisi ile 20gr NaCl karıştırıldı ve anaerobik fermente atık içerisinde aktarılması için titrasyon düzeneği kurulmuştur ve uygulanmıştır.

4.0 BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde deneysel işlemlerden elde edilen sonuçlar verilmiştir. İlk olarak, deneylerde kullanılan biyokütle örneğinin nem, kül, uçucu madde içeriklerini belirlemek için kısa analizleri ile karbon, oksijen, hidrojen ve azot içeriklerinin belirlenmesi için elementel analizi yapılmıştır. Odun talaşının bazı özellikleri belirlendikten sonra biyokütle örneğine uygulanan piroliz deneylerinden elde edilen sonuçlar tablolar ve grafiklerle verilmiştir. Ayrıca piroliz ile oluşan sentez gazından tar kirleticilerinin temizlenmesi için kullanılan gaz yıkama serisi ve anaerobik fermente atık ile tar giderimi sonuçları tablolanmıştır. Tez çalışması sürecinde devam eden çalışmalar 3 bölümde incelenmiştir. Deneylerin ilk aşaması olan piroliz prosesi ile sentez gazı üretimi; 25 cm uzunluğunda, 60,57 mm çapında sabit yataklı piroliz reaktörünün 250 W'lık paslanmaz çelik rezistans tarafından 500-600 °C sıcaklıkta ısıtılması ile oksijensiz ortamda oluşturulmuştur. Piroliz aşaması deneyleri 13.11.2015-28.01.2016 tarihleri arasında gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen bu denemelerde besleme materyali olarak odun talaşı, sığır atığı, tavuk atığı kullanılmıştır. Sentez gazı içeriğindeki tar kirleticilerinin temizlenmesi için yapılan denemelerde gaz yıkama serisi ve fermente atık ile tar arıtımı kıyaslandı ve iki ayrı deneme sonuçlarına göre elde edilen tar kirleticilerinin analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.1 Kullanılan Hammaddenin Özellikleri

Denemelerde piroliz prosesi için kullanılan besleme materyali olarak en uygun olarak seçilen odun talaşının kısa analizleri materyal kısmında yer alan çizelge 3.1 de, tar arıtımı için kullanılacak olan ve fermantasyon sonucu oluşmuş anaerobik fermente atık kısa analizleri ise çizelge 3.2 de yer almaktadır.

Deneysel çalışmalarda herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan kullanılan odun talaşının elementel analiz ve ısı değer sonuçları ise çizelge 4.1'de verilmiştir. Hammaddenin deneysel ve farklı teorik eşitliklerden hesaplanan ısı değerlerine bakıldığında birbirlerine oldukça yakın olduğu görülmüştür. Isıl değer hesabı Dulong eşitliği, Demirbaş eşitliği ve deneysel olarak ASTM D 240 standartlarına göre üç ayrı şekilde hesaplandı.

Deneyisel çalışmalarda kullanılan odun talaşının ve fermente atık uçucu madde miktarı sırasıyla %88,42 ve %61,95, nem içeriği % 5,59 ve %7,5 olarak bulunmuştur. Biyokütlenin sıvı yakıt üretiminde piroliz işleminde kullanılabilmesi için uçucu madde miktarının %65'den fazla nem miktarının ise %10'dan düşük olması gerekmektedir. Bu bilgiye göre odun talaşının özelliklerinin piroliz için uygun olduğu belirlenmiştir.

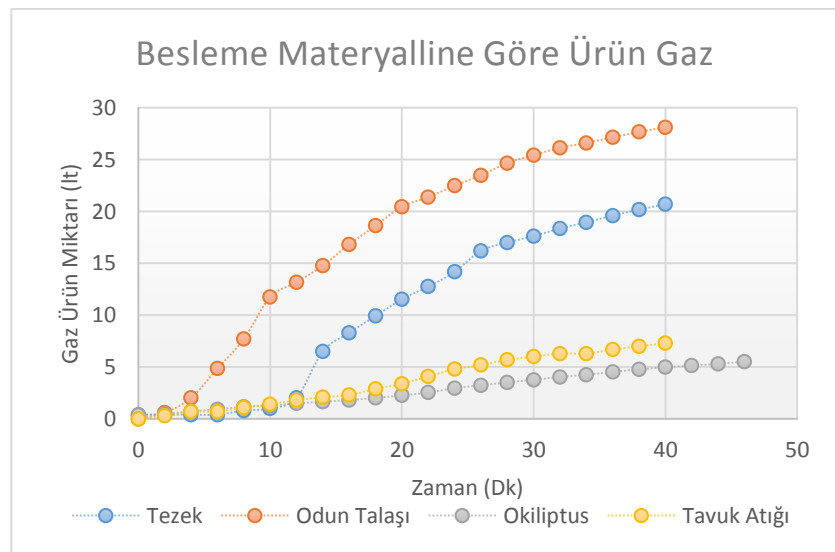
Çizelge 4.1 Odun talaşı elemental analiz

Bileşen (%)	Odun Talaşı
Karbon	44,50
Hidrojen	5,88
Azot	0,32
Oksijen*	47,94
Isıl Değer (kJ/Kg)	17632

*Oksijen farktan hesaplandı.

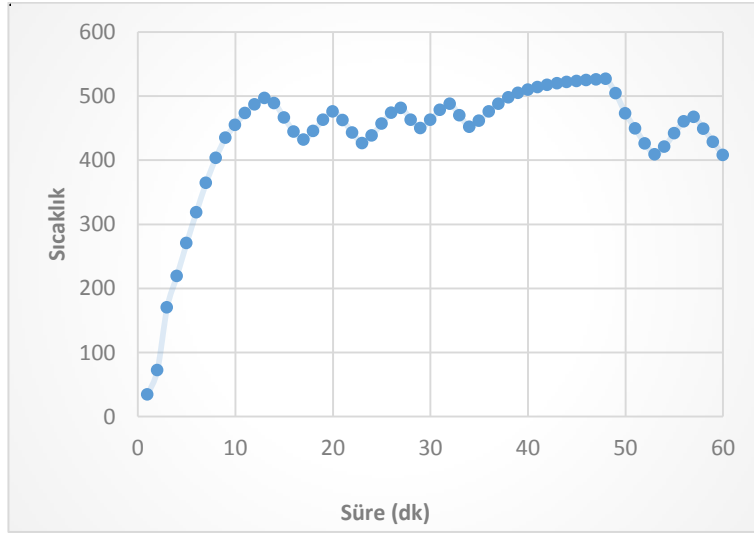
4.2 Piroliz Deneylerinin Sonuçları

Deneme süresince, standart şartlar altında (0 °C – 1013 mbar) en uygun ve yüksek miktarda sentez gazı üretiminin gerçekleştirilmesi için farklı tipte besleme materyalleri kullanılmıştır. Üretilen sentez gazının besleme materyaline göre üretim miktarları şekil 4.1 de verilmiştir.



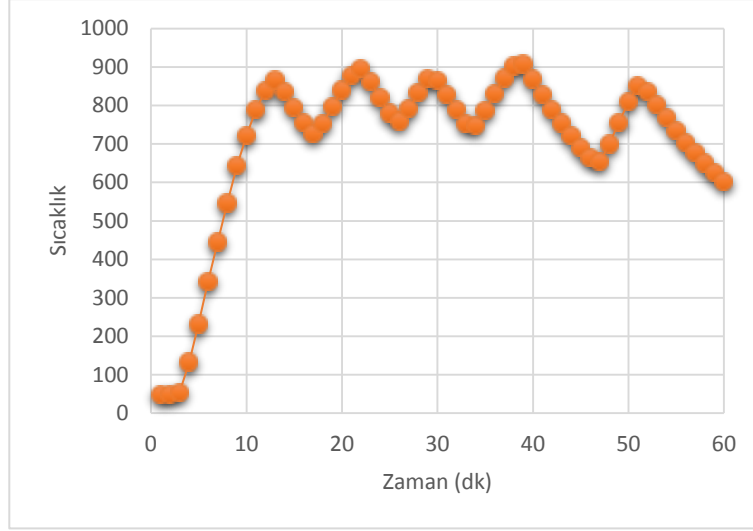
Şekil 4.1 Besleme materyaline göre piroliz gaz ürün üretim miktarı

Şekil 4.1 de verildiği gibi 40 dk'lık bir zaman diliminde odun talaşından 28 L, tezekten 20 L, okiliptustan 4 L ve tavuk atığından 8 L gaz ürün eldesi gerçekleştirilmiştir. Besleme kesikli sistem üzerinden yapılmış ve bütün besleme materyalleri reaktöre 70 g olarak doldurulmuştur. Ayrıca piroliz prosesinin önemli bir parametresi olan sıcaklık yapılan denemelerde 400-600 °C aralığında tutulmuştur. Şekil 4.2'de verilen sıcaklık aralığında piroliz prosesinin uygulandığı deney bölümlerinin ilk aşaması gerçekleştirilmiştir.



Şekil. 4.2 Piroliz deneyleri zamana bağlı 500-600 °C sıcaklık dağılımı eğrisi

Sentez gazı içerisinde yer alan sisteme asıl büyük hasarları veren yüksek mol kütleli tar bileşenlerinin sistemden ayrılması için kullanılan çözücü ile tar tutma veya fermente atık ile tar tutumu proseslerinde sistemden ayrılması istenen asıl tar kirleticisi olan PAH'lar 800-900 °C sıcaklıkta oluşmaktadır. Bu nedenle piroliz prosesleri tez çalışmasının tar arıtımı bölümünde şekil 4.3'de verildiği gibi 800-900 °C'de tutulmuştur. Piroliz prosesi üzerinde sıcaklığın etkisi bu denemelerle netleştirilmiştir. Sıcaklık arttıkça gaz ürün eldesi artarken sıvı ve katı ürün eldesi azalmıştır. 500-600 °C aralığında 70 g odun talaşından 1 saat içerisinde 12 L gaz üretilirken, 800 -900 °C aralığında 70 g odun talaşından 35 L gaz üretimi gerçekleştirilmiştir.



Şekil. 4.3 Piroliz deneyleri zamana bağlı 800-900 °C sıcaklık dağılımı eğrisi

Sentez gazı elde edilme proseslerinden biri olan piroliz prosesinde üretilen gaz miktarına göre en uygun besleme materyali tezek ve odun talaşı olarak belirlenmiştir. Bu iki materyal kalorifik değer açısından değerlendirildiğinde çizelge 4.2’de görüldüğü gibi odun talaşından elde edilen sentez gazının kalorifik değeri sığır atığına göre daha yüksek olduğu için piroliz prosesine en uygun hammadde olarak odun talaşı belirlenmiştir.

Çizelge 4.2 Sentez Gazı içeriği ve kalorifik değer

	CO %	H ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	C ₂ H ₄ %	C ₂ H ₆ %	C ₃ H ₆ %	C ₃ H ₈ %	Kcal/m ³
Odun Talaşı	17	34	13	24	2,2	0,75	0,542	0,118	3372
Tezek	7,54	69	5,02	15,59	0,817	0,464	-	0,270	3152

Piroliz denemeleri sonucunda elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünlerin % verimleri Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3 Piroliz prosesi ile oluşan ürünlerin dağılımı

	Katı Ürün %	Sıvı Ürün %	Gaz Ürün %	Toplam Dönüşüm (%)
850 °C	39,39	4,98	59,15	60,6
950 °C	29,67	5,19	65,34	70,3

Çizelge 4.3’de görüldüğü gibi pirolize tutulan 2 farklı sıcaklıktaki numunenin katı, sıvı ve gaz ürün verimlerinin dağılımı gösterilmektedir. Piroliz

sıcaklığının artması katı ürün verimini azaltırken sıvı ve gaz ürün verimini arttırmıştır. Piroliz sıcaklığının artmasıyla sıvı ve gaz ürün veriminin artmasına paralel olarak toplam dönüşümde artmıştır. Toplam dönüşüm 850 °C’de % 60,6 iken 950 °C’de %70,3’ e ulaşmıştır.

4.2.1 Piroliz Katı Ürün Analizleri

Odun talaşının pirolizi sonrası kalan biyokömürün kısa analiz sonuçları ise Çizelge 4.4’de verilmiştir. Sonuçlara göre ham halde % 6.7 nem içeriğine sahip odun talaşı 1 saat süren piroliz prosesi sonrasında %3.56’ya düşmüştür.

Çizelge 4.4 Piroliz sonrası odun talaşı analiz

Analiz	Miktar (%)
Nem %	3,56
Uçucu Madde%	9,91
Kül%	0,70
Sabit Karbon%	85,81

*Sabit C= 100- (Nem + Kül + Uçucu madde)

Piroliz sonrasında kalan katı ürünlerin özelliklerini, karbon içeriklerini, ısı değer sonuçlarını görebilek için bu analizler yapılmıştır. Elemental analiz sonuçlarına göre karbon dönüşüm miktarları hesaplanmıştır.

4.2.2 Piroliz Gaz Ürün Analizleri

Piroliz deneylerindeki gaz ürün miktarı %20-30 arasında değişmektedir. Sıcaklık arttıkça bu değer daha da yükselmektedir. Sentez gazından tar arıtımının sağlanması için kurulan deney dizilerinde odun talaşı hammadde olarak seçildikten sonra denemeler gerçekleştirilmiştir. Yapılan denemeler sıcaklık değerleri, elde edilen gaz ürünler ve besleme materyali miktarı çizelge 4.5’de yer almaktadır. Yapılan denemeler sonucunda pirolizin odun talaşı ile 500-600 ° C aralığında 1 saat boyunca gerçekleştirilmesine karar verilmiştir. Gaz yıkama şişeleri ile yapılacak deneylerde bu sonuçlardan yararlanılmıştır.

Çizelge 4.5 Piroliz deneyleri parametreleri

	Süre (dk)	Sıcaklık(°C)	Besleme (g)	Gaz Ürün (lt)	LHV(kcal/m ³)	Biyokütle Dönüşümü
Deneme-1	70	500-600	69,72	32	3372	45,89
Deneme-2	40	500-600	72	24,05	2418	33,40
Deneme-3	10	500-600	65	4	1816	6,15

Ayrıca elde edilen gaz ürünlerin enerji yoğunlukları prosesin zamana bağlı değişimine göre sırası ile 10, 40 ve 70 dk için çizelge 4.6'da gösterilmektedir.

Çizelge 4.6 Sentez gazı enerji yoğunluk değerleri

	LHV (syngas)	LHV (biyokütle)	Gaz miktarı (lt)	Besleme Miktarı (g)	Enerji Yoğunluğu (%)
Deneme-1	3372	4060	32	69,72	38,12
Deneme-2	2418	4060	24,05	72	19,89
Deneme-3	1816	4060	4	65	2,75

Bu sonuçlara göre piroliz deneylerinin koşulları belirlenmiştir ve 800-900 °C sıcaklıkta 60 dk deney süresince besleme materyali pirolize uğratılmış ve sentez gazı üretimi gerçekleştirilmiştir.

4.3 Gaz Yıkama Serisi ile Tar Giderimi

Tez çalışmasının ikinci aşaması olarak piroliz gazı, gaz yıkama şişelerinden geçirilmiştir. Çizelge 4.7'de yer alan sonuçlar gaz yıkama serisi ile gravimetrik analiz için gerekli olan koşullar olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.7 Gaz Yıkama Şişeleri Özellikleri

Kullanılan Çözücü Madde	Aseton	İzopropil
Kullanılan Gaz Yıkama şişesi Sayısı	6	6
Çözücü Miktarı (ml)	75	75
Gaz Hattı Sıcaklık °C	350-500	350-500
Piroliz Prosesi Sıcaklık °C	700-900	700-900

4.3.1 Gaz Yıkama Serisi Tar Kirleticileri Gravimetrik Analiz

Piroliz prosesi ile üretilen sentez gazının gaz yıkama serisinden geçirilerek çözücü içinde tar kirleticilerinin tutulması sağlanmış ve bu tutulan tar kirleticilerinin gravimetrik analizleri gerçekleştirilmiştir. Gaz yıkama serisinde yer alan şişelerden aseton ile dolu olan seri tar tutma yönünden izopropile göre daha etkili olduğu çizelge 4.8’de yer alan gravimetrik tar analiz sonuçlarına göre belirlenmiştir. Sonuçlara göre 70 g odun talaşından 1 saat içerisinde piroliz ile elde edilen gaz içerisinde ortalama izopropil ile 3,5 gram; aseton ile 5,27 g tar tutulduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.8 Gaz yıkama şişeleri gravimetrik tar analiz sonuçları

Piroliz Süresi (saat)	Çözücü Türü	Gaz Hacmi (lt)	Şişe Serisi Sıcaklık	Banyo-1 Sıcaklık	Banyo-2 Sıcaklık	Tar miktarı (g)
1 sa.	Aseton-1	24	350-400	25-35	0-5	4,95
1 sa.	Aseton-2	28	350-400	25-35	0-5	5,82
1 sa.	Aseton-3	20	350-400	25-35	0-5	4,04
1 sa.	İzopropil-1	26	350-400	25-35	0-5	3,39
1 sa.	İzopropil-2	35	350-400	25-35	0-5	3,05
1 sa.	İzopropil-3	28	350-400	25-35	0-5	4,08

Piroliz deneyi sonrası elde edilen ve çözücü maddelerle tutulan tar bileşenleri tutuldukları çözücünden rotary buharlaştırıcı ile ayrıldıktan sonra gravimetrik analiz için 4 ° C’ de bekletilmiştir. Gravimetrik tar konsantrasyonlarının belirlenmesi için quidline metot yöntemi ile gerekli olan ölçümler yapılmış çizelge 4.9 ve çizelge 4.10’da verilmiştir.

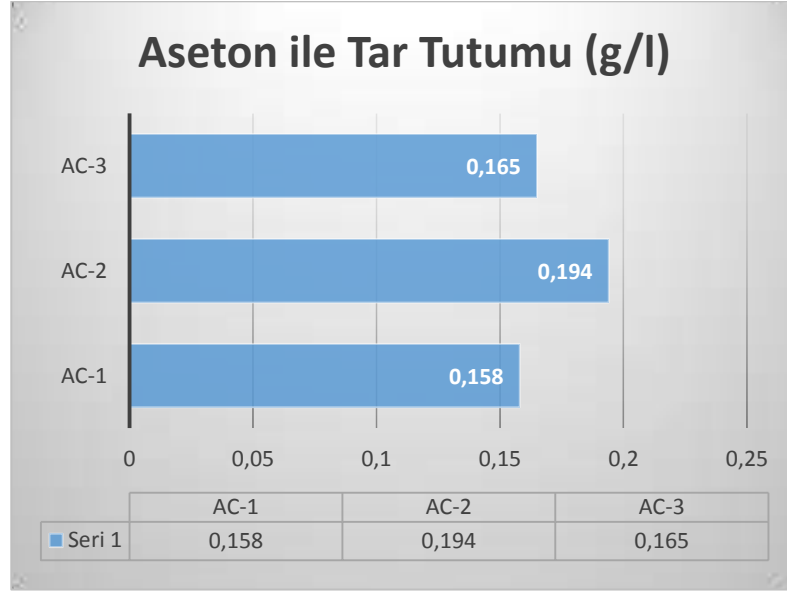
Çizelge 4.9 İzopropil ile tutulan tarın gravimetrik tar analizleri için gerekli verileri

	1. Deneme	2. Deneme	3. Deneme
Buharlaşma Sonrası Örnek (g)	3,04	4,08	3,39
Örnekteki tar çözeltisi (ml)	272,7	364,7	283,8
Toplam tar Hacmi (ml)	5	5	4
Örnek Gaz Hacmi (m ³)	0,035	0,028	0,026
Gaz Sıcaklığı °C	50	50	50

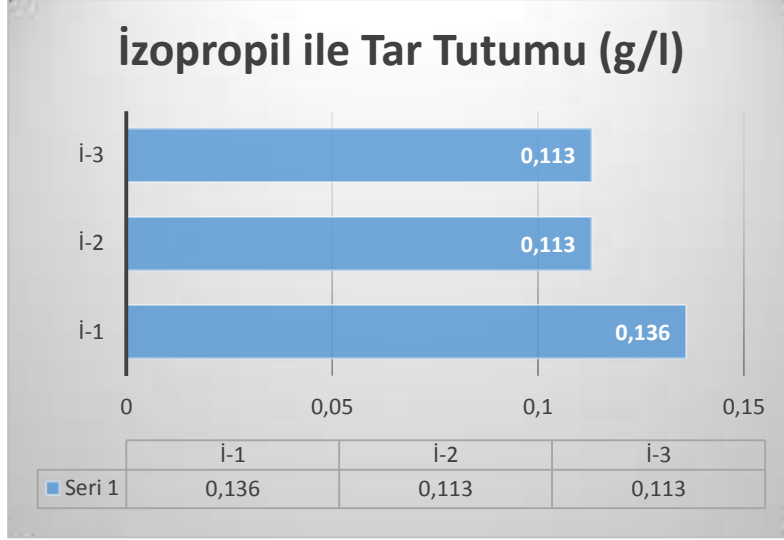
Çizelge 4.10 Aseton ile tutulan Tarın Gravimetrik Tar Analizleri için Gerekli Veriler

	1. Deneme	2. Deneme	3. Deneme
Buharlaştırma Sonrası Örnek (g)	4,04	6,82	4,95
Örnekteki tar çözültüsü (ml)	328,5272	319,05	318,53
Toplam tar Hacmi (ml)	15	5	11
Örnek Gaz Hacmi (m ³)	0,028	0,02	0,024
Gaz Sıcaklığı ° C	50	50	50

Genel olarak piroliz sonrası oluşan tar konsantrasyonu piroliz prosesinin özelliklerine göre 500 mg/m³ ile 300 g/m³ aralığında değişmektedir. Yapılan çalışmalarda 70 g besleme materyalinden tutulan tarın ortalama gravimetrik konsantrasyonu şekil 4.4’de aseton çözücüsünde tarın ortalama gravimetrik değeri 0,172 g/l olarak belirlenmiştir.

**Şekil4.4** Aseton ile Gravimetrik Tar Analizi

Aynı şekilde çözücü olarak izopropil alkolün kullanıldığı denemelerde şekil 4.5 de verildiği gibi izopropil çözücüsünde tutulan tarın konsantrasyonu 0,12 g/l olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.5 İzopropil ile Gravimetrik Tar Analizi

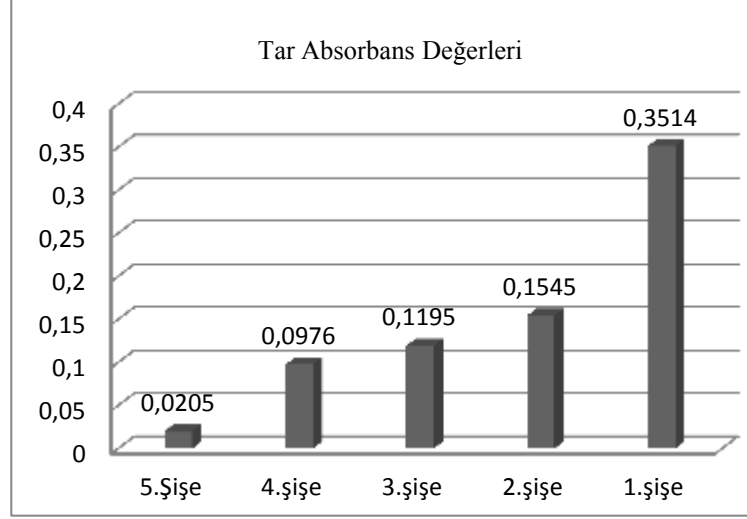
4.3.2 Gaz Yıkama Serisi Dalga Boyu Analizi

Tar kirleticilerinin gravimetrik analizlerinin gerçekleştirilmesi sonrasında içeriğinde bulunan bileşenlerin dağılımları ve konsantrasyonlarını tespit edebilmek için, ışık geçirgenliklerini temel alarak Lambert–beer yasasına göre spektrometrede dalga boyu analizleri gerçekleştirilmiştir. Şişelerin içeriğinde bulunan tar kirleticilerini oluşturan hidrokarbonların konsantrasyon değerleri literatürden bulunan çizelge 4.11 de belirtilen 285 nm de ekstinksiyon katsayılarına göre Lambert- beer yasasına göre hesaplanmıştır. (Patuzzi et al., 2013)

Çizelge 4.11 Ekstinksiyon katsayılarına göre bileşenler

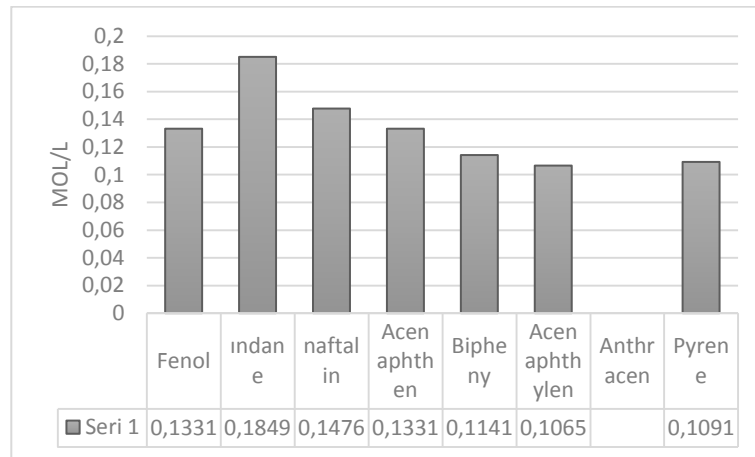
Bileşenler	ϵ (L/mol. cm)
Fenol	2,64
indane	1,9
Naftalin	2,38
Acenaphthen	2,64
Bipheny	3,08
Acenaphthylen	3,3
Anthracen	0
Pyrene	3,22

Gaz yıkama şişelerinde tutulan tarın 1.şişeden 5.şişeye kadar ışığı absorplama değerleri sırasıyla şekil 4.6 da gösterildiği gibi 0.3514, 0.1545, 0.1195,0.0976 ve 0.0205 olarak 285 nm dalga boyunda tespit edilmiştir.



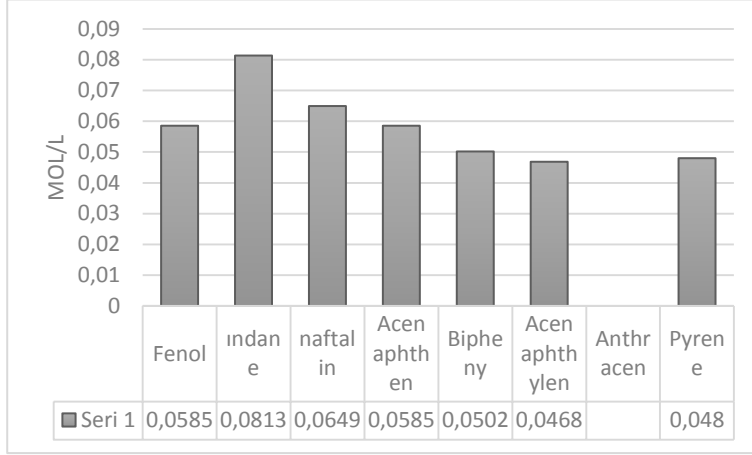
Şekil 4.6 Gaz yıkama şişelerine göre tar tutulma miktarları

Gaz yıkama şişelerindeki bileşenlerin ekstinksiyon katsayılarına göre konsantrasyon dağılımları 1.şişeden 5.şişeye göre tespit edilmiştir. Şekil 4.7 de 1.gaz yıkama şişesindeki tar bileşenlerinin dağılımları verilmektedir. Hesaplamalar sonucunda tar içeriğinde bulunan fenol, indane, naftalin, asenaftalin, bifenil, asenaptelen ve piren bileşenlerinin konsantrasyon değerleri sırasıyla 0.1331, 0.1849, 0.1476, 0.1331, 0.114, 0.106 ve 0.109 mol/l olarak tespit edilmiştir.



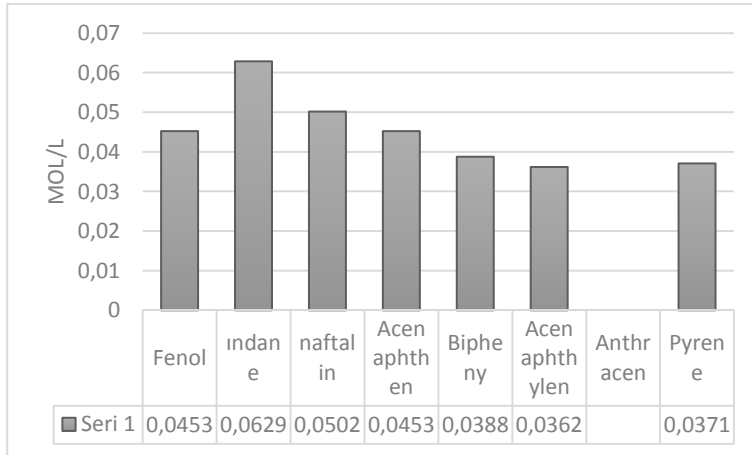
Şekil 4.7 1. Gaz yıkama şişesi dalga boyu analiz sonuçları

Aynı şekilde 285 nm dalga boyunda gerçekleştirilen analizler sonrası Şekil 4.8 de 2. gaz yıkama şişesindeki tar bileşenlerinin dağılımları verilmektedir. Hesaplamalar sonucunda tar içeriğinde bulunan fenol, indane, naftalin, asenaftalin, bifenil, asenaptelen ve piren bileşenlerinin konsantrasyon değerleri sırasıyla 0.0585, 0.0813, 0.0649, 0.0502, 0.0468 ve 0.048 mol/l olarak tespit edilmiştir.



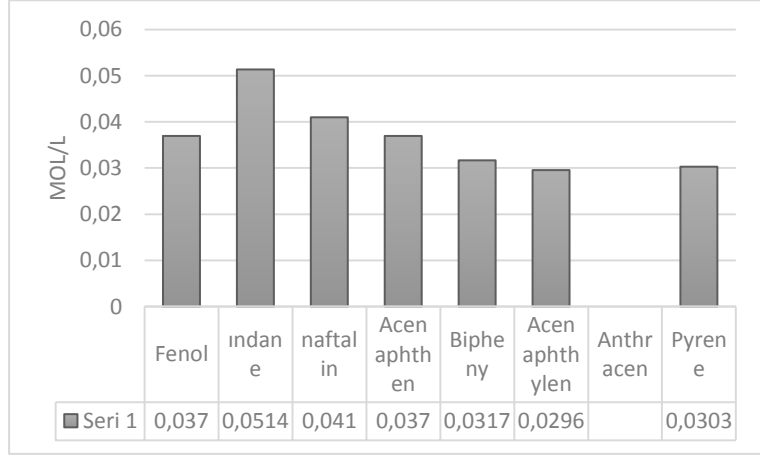
Şekil 4.8 2. Gaz yıkama şişesi dalga boyu analiz sonuçları

Şekil 4.9 de 3. gaz yıkama şişesindeki tar bileşenlerinin dağılımları verilmektedir. Hesaplamalar sonucunda tar içeriğinde bulunan fenol, indane, naftalin, asenaftalin, bifenil, asenaptelen ve piren bileşenlerinin konsantrasyon değerleri sırasıyla 0.0585, 0.0813, 0.0649, 0.0502, 0.0468 ve 0.048 mol/l olarak tespit edilmiştir.



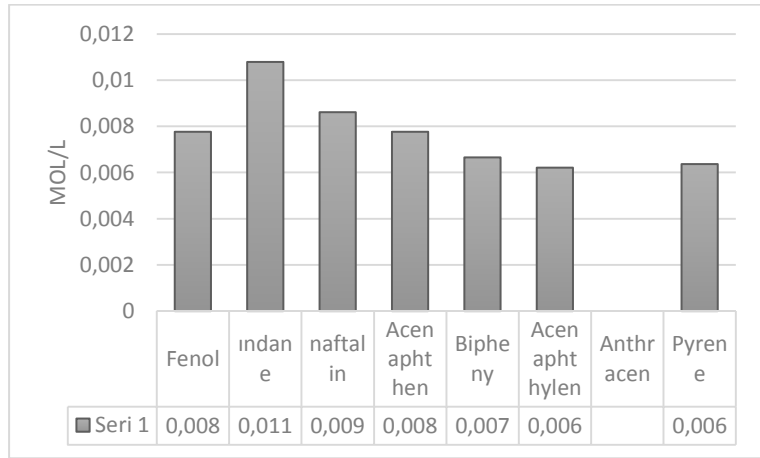
Şekil 4.9 3. Gaz yıkama şişesi dalga boyu analiz sonuçları

Şekil 4.10 de 4. gaz yıkama şişesindeki tar bileşenlerinin dağılımları verilmektedir. Hesaplamalar sonucunda tar içeriğinde bulunan fenol, indane, naftalin, asenaftalin, bifenil, asenaptelen ve piren bileşenlerinin konsantrasyon değerleri sırasıyla 0.037, 0.0514, 0.041, 0.037, 0.0317, 0.0296 ve 0.0303 mol/l olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.10 4. Gaz yıkama şişesi dalga boyu analiz sonuçları

Şekil 4.11 de 5. gaz yıkama şişesindeki tar bileşenlerinin dağılımları verilmektedir. Hesaplamalar sonucunda tar içeriğinde bulunan fenol, indane, naftalin, asenaftalin, bifenil, asenaptelen ve piren bileşenlerinin konsantrasyon değerleri sırasıyla 0.0078, 0.0108, 0.0086, 0.0078, 0.0067 ve 0.0064 mol/l olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.11 5. Gaz yıkama şişesi dalga boyu analiz sonuçları

4.4 Anaerobik Fermantasyon ile Tar Arıtımı

Tez çalışmasının üçüncü aşaması olarak piroliz gazı içerisindeki tarın arıtımını sağlanması için yeni bir yöntem olarak fermente atık kullanılmıştır. Fermente atık, tar tutma miktarı geçirilen gazın miktarı artırılarak belirlenmiştir.

4.4.1 Fermente Atık Gravimetrik Tar Analizi

Fermente atık, tuttuğu tarı gravimetrik olarak hesaplamak için gaz yıkama şişeleri sistemin sonuna bağlanmıştır. Gaz yıkama serisinde kıyaslanan aseton ve izopropil arasından daha fazla tar tutucu özelliğe sahip olan aseton bu deney kısmında kullanıldı. 3 adet fermente atık ile dolu olan şişelerden sırasıyla 10, 20, 30 litre gaz geçirilerek 35 °C de sıcak odada bekletilmiştir. 1 L'lik amber şişelerden içerisinde gaz geçirilmeyen bir adet ise standart olarak sıcak odaya bırakılmıştır ve 12 günlük gaz çıkışı takibi yapılmıştır. Çizelge 4.12 de yaklaşık 10 litre gazın fermente atık geçmesi sonucu elde edilen miktarlar bulunmaktadır.

Çizelge 4.12 Anaerobik fermante aşısı ile 10 L gaz arıtımı deneyleri

Deney sayısı	Odun Talaşı (g)	Piroliz öncesi Fermente Atık (g)	Deney Süresi (dk)	Piroliz sonrası Fermente Atık (g)	Temizlenen Gaz miktarı (litre)
F-1-1	25,90	1321,28	60	1324,86	10
F-1-2	25,69	1321,69	60	1324,45	10
F-1-3	30,61	1306,10	60	1310,06	10

Çizelge 4.13 de yaklaşık 20 litre gazın fermente atık geçmesi sonucu elde edilen ürün miktarları bulunmaktadır. Deney sonrasında gerçekleştirilen tarın gravimetrik analiz sonuçlarına göre; 10, 20 ve 30L gaz geçirilen denemelerdeki tar tutma miktarları belirlenmiştir.

Çizelge 4.13 Anaerobik fermante aşısı ile 20 L gaz arıtımı deneyleri

Deney sayısı	Odun Talaşı (g)	Piroliz öncesi fermente atık (g)	Deney Süresi (dk)	Piroliz sonrası fermente atık (g)	Temizlenen Gaz miktarı (litre)
F-2-1	54,51	1303,6	60	1307,05	20
F-2-2	57,38	1322,95	60	1326,23	20
F-2-3	53,42	1353,79	60	1357,6	20

Çizelge 4.14 de ise son olarak yaklaşık 30 litre gazın fermente atık geçirilmesi sonucu elde edilen miktarlar bulunmaktadır.

Çizelge 4.14 Anaerobik fermante aşısı ile 30 L gaz arıtımı deneyleri

Deney sayısı	Odun Talaşı (g)	Piroliz öncesi fermente atık (g)	Deney Süresi (dk)	Piroliz sonrası fermente atık (g)	Temizlenen Gaz miktarı (litre)
F-3-1	71,63	1325,27	60	1328,73	30
F-3-2	75,03	1313,75	60	1317,08	30
F-3-3	75,38	1342,96	60	1345,83	30

Çizelge 4.15 de yer alan verilere göre gaz miktarının artışı tar tutulmasını büyük oranda etkilememiştir. Ancak gaz yıkama serisinde ölçülen gravimetrik tar konsantrasyonuna göre aseton ile dolu şişelerin tar konsantrasyonlarında azalmalar gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.15 Gravimetrik tar miktarları (g/m^3)

Gaz miktarı (l)	Fermente atıkta tutulan tar (g)	Gravimetrik tar konsantrasyonu (g/l)
10	3,05	0,305
20	3,513	0,175
30	3,57	0,119

Hem gaz yıkama şişesinden hem de fermente atıktan 30 L gaz geçirilmesi sonucu elde edilen veriler çizelge 4.16 de yer almaktadır. Fermente atık ile yapılan bu arıtımın asetonla yapılan ölçüme göre verimi %56,49 oranlarında olduğu hesaplanmıştır. Ancak fermente atıkta biriken tarın dışında fermente atığın ağırlığını arttıracak dış etmenlerin olduğu da varsayılarak aşısı sonrasında yerleştirilen aseton çözücüsü ile dolu şişelerde de gravimetrik analiz ölçümü yapılarak analizin doğruluğu test edilmiştir. Aseton ile yapılan bu analiz sonuçları çizelge 4.17'de yer almaktadır.

Çizelge 4.16 Fermente atık sonrası gaz yıkama serisi

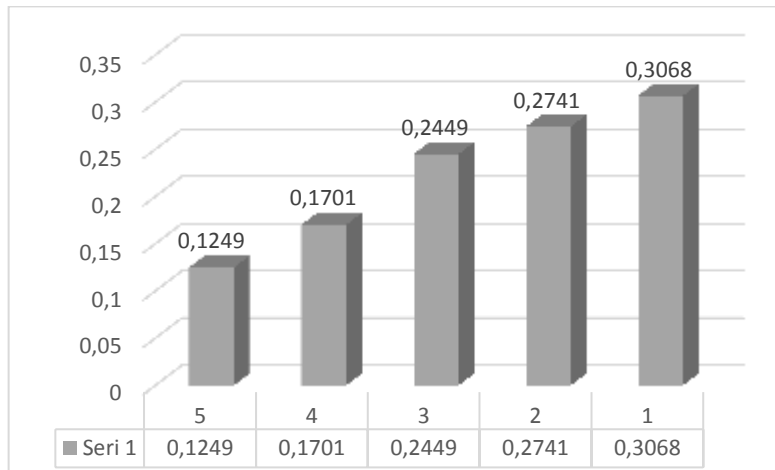
	Tar (gr)	Geçirilen Gaz miktarı (l)	Geçirilen gaz (m ³)	Gravimetrik Sonuç (g/l)	Gravimetrik Sonuç (g/m ³)
F-3	2,27	30	0,03	0,075	75,7
F-2	1,78	20	0,02	0,089	89
F-1	1,59	10	0,01	0,159	159

Çizelge 4.17 Anaerobik Fermantasyonla Tar tutumu ile Gaz yıkama serisi kıyaslaması

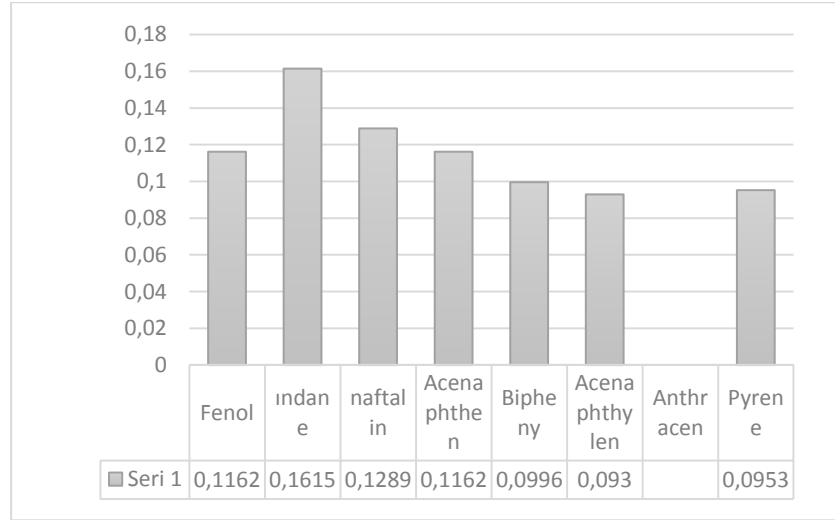
	Geçirilen Gaz (l)	Tar miktarı	Gravimetrik Sonuç (g/L)
Piroliz sonrası gaz yıkama	30	5,17	0,17
Fermente atık sonrası gaz yıkama	30	2,27	0,075
Fermente atık içeriğinde Tutulan tar	30	3,57	0,119

4.4.2 Fermente atık Tar Dalga Boyu Analizi

Tar kirleticilerinin gravimetrik analizlerinin yanında içeriğinde bulunan bileşenlerin dağılımları ve konsantrasyonları da dalga boyu özelliğinden yararlanılarak bulunmuştur. Lambert-beer yasasına göre spektrometrede belirlenen 285 nm dalga boyundaki tar konsantrasyon değerleri 30 litre gaz için şekil 4.8 verilmektedir. 1.şişedem 5.şişeye kadar tar bileşenlerinin absorbans değerleri sırasıyla 0.3068, 0.2741, 0.2449, 0.1701 ve 0.1249 olarak ölçülmüştür.

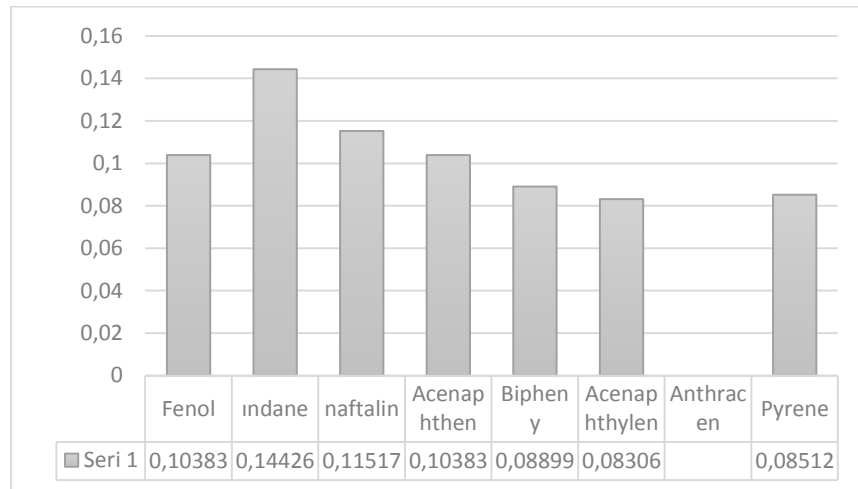
**Şekil 4.12** Fermente atık aşı gaz yıkama şişesi dalga boyu absorbans değerleri

Şekil 4.13 de 1. gaz yıkama şişesindeki tar bileşenlerinin dağılımları verilmektedir. Hesaplamalar sonucunda tar içeriğinde bulunan fenol, indane, naftalin, asenaftalin, bifenil, asenaptelen ve piren bileşenlerinin konsantrasyon değerleri sırasıyla 0.1162, 0.1615, 0.1289, 0.1162, 0.093 ve 0.0953 mol/l olarak tespit edilmiştir.



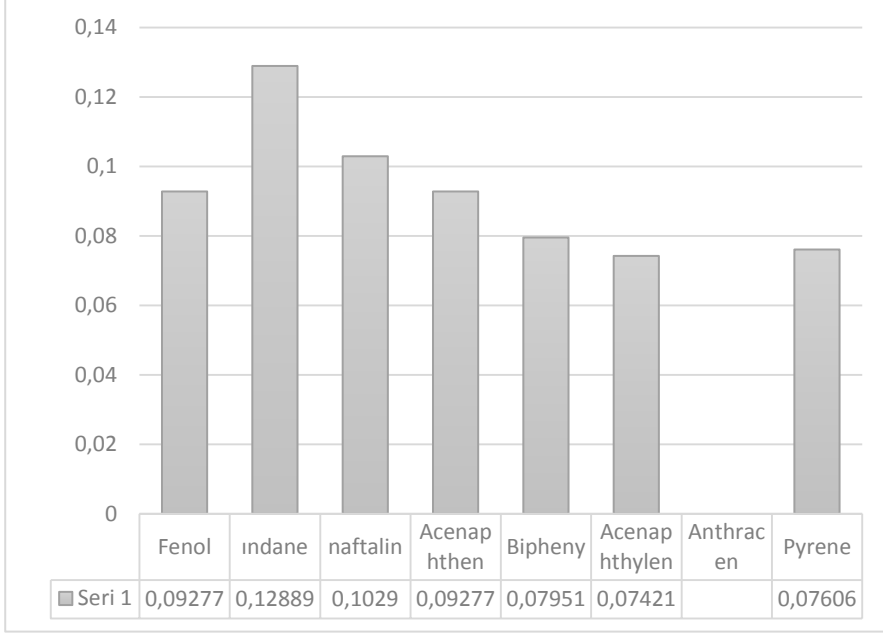
Şekil 4.13 Fermente atık 1. gaz yıkama şişesi dalga boyu analiz sonuçları

Şekil 4.14 de 2. gaz yıkama şişesindeki tar bileşenlerinin dağılımları verilmektedir. Fenol, indane, naftalin, asenaftalin, bifenil, asenaptelen ve piren bileşenlerinin konsantrasyon değerleri sırasıyla 0.1038, 0.1443, 0.1152, 0.1038, 0.089, 0.0831 ve 0.0851 mol/l olarak tespit edilmiştir.



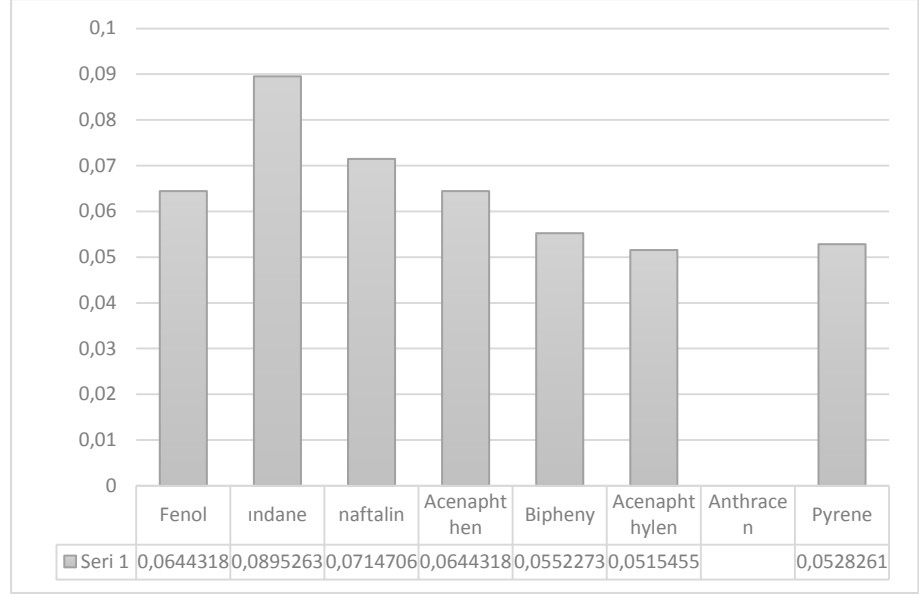
Şekil 4.14 Fermente atık 2.gaz yıkama şişesi dalga boyu analiz sonuçları

Şekil 4.15 de 3. gaz yıkama şişesindeki tar bileşenlerinin dağılımları verilmektedir. Fenol, indane, naftalin, asenaftalin, bifenil, asenaptelen ve piren bileşenlerinin konsantrasyon değerleri sırasıyla 0.0928, 0.1289, 0.1029, 0.0928, 0.0795, 0.0742 ve 0.0761 mol/l olarak tespit edilmiştir.



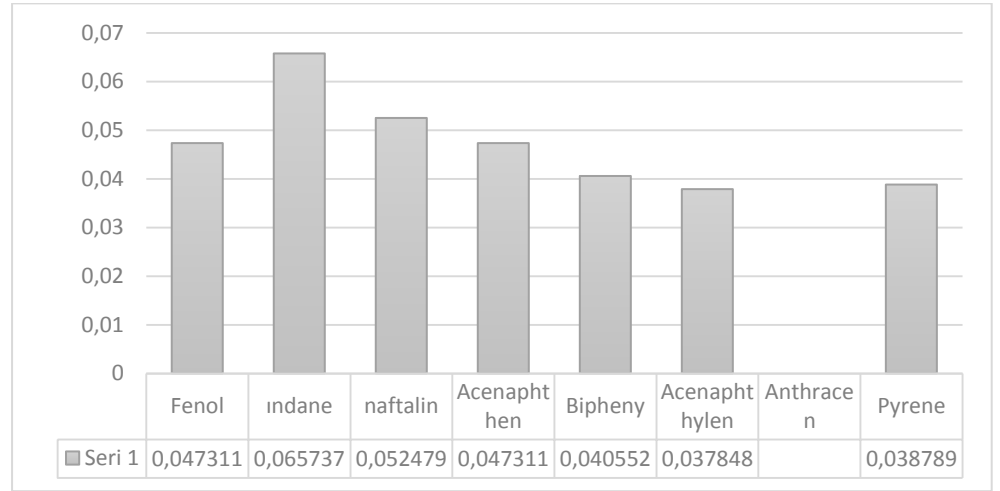
Şekil 4.15 Fermente atık 3.gaz yıkama şişesi dalga boyu analiz sonuçları

Şekil 4.16'da 4. gaz yıkama şişesindeki tar bileşenlerinin dağılımları verilmektedir. Fenol, indane, naftalin, asenaftalin, bifenil, asenaptelen ve piren bileşenlerinin konsantrasyon değerleri sırasıyla 0.0644, 0.0895, 0.0715, 0.0644, 0.0552, 0.0515 ve 0.0528 mol/l olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.16 Fermente atık 4. gaz yıkama şişesi dalga boyu analiz sonuçları

Şekil 4.17'de 5. gaz yıkama şişesindeki tar bileşenlerinin dağılımları verilmektedir. Fenol, indane, naftalin, asenaphtalin, bifeniil, asenaphtelen ve piren bileşenlerinin konsantrasyon değerleri sırasıyla 0.04731, 0.0657, 0.05248, 0.04731, 0.0405, 0.03785 ve 0.03879 mol/l olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.17 Fermente atık 5. gaz yıkama şişesi dalga boyu analiz sonuçları

Dalga boyu analizleri sonrasında tar bileşenlerine uygulanan dalga boyu analizde tarın içeriğinde en yüksek oranda bulunan indan bileşeninin değeri 1.şişede 0.18 mol/l, 5.şişede 0.018 mol//l olarak tespit edilmiştir. Fermente atık ile tar tutumu işlemi sonrasında gerçekleştirilen dalga boyu analizinde indan

bileşenin 1.şişedeki miktarı 0.16 mol/l, 5.şişede 0.065 mol/l olarak ölçülmüştür. Tüm bu sonuçlar gravimetrik analiz yöntemi ile kıyaslanmıştır. Bu kıyaslama sonucunda paralel veriler elde edilmiştir.

4.4.3 Fermente atık pH ve Alkalinite Analizleri

Sentez gazının fermente atıktan geçirilmesi sonrasında tar kirleticilerini tutan fermente atığın tar kirleticilerinden etkilenme durumunu belirleme için pH ve alkalinite analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerin sonuçları çizelge 4.18 de 10, 20 ve 30 L gaz geçirme oranlarına göre verilmiştir.

Çizelge 4.18 Fermente atık pH ve alkalinite tayini

	Örnek miktarı (mL)	Titrasyon (mL)	pH	mg CaCO ₃ /L
Kör	50	120	7,41	12000
F-1-1	50	99,92	7,53	9992
F-1-2	50	95	7,45	9500
F-1-3	50	93	7,38	9300
F-1-4	50	78	7,35	7800
F-1-5	50	73,18	7,52	7318
F-1-6	50	74,5	7,49	7450
F-1-7	50	72	7,22	7200
F-1-8	50	71	7,19	7000
F-1-9	50	73	7,31	7300

4.4.4 Fermente atık Gaz Çıkış Miktarları ve Gaz İçeriği

Fermente atık, tar arıtım materyali olarak kullanıldıktan sonra 35°C 'de sıcak odada 12 günlük bir süreçte tutulmuştur. Bu sonuçlar çizelge 4.19'da yer almaktadır. Aşı içerisinde yer alan mikroorganizmaların tar kirleticileri ile tepkimeleri sonrasında ortaya çıkabilecek sonuçların değerlendirilmesi için günlük gaz ölçümleri yapılmıştır. 12 günlük süreç içerisinde fermente atık ile tar kirleticileri arasında bir reaksiyon gözlenmemiştir. Bu nedenle gaz çıkışı olmamıştır. Ürün gazın GC sonuçları çizelge 4.20'de verilmiştir.

Çizelge 4.19 Günlük gaz çıkış miktarları (mL)

Sıcak Oda (35°C)	Kör	F-1-1	F-1-2	F-1-3	F-1-4	F-1-5	F-1-6	F-1-7	F-1-8	F-1-19
1	20	-100	20	50	0	20	0	380	80	-100
2	100	-80	20	50	0	20	0	380	90	-100
3	110	-80	80	50	0	20	0	380	90	-80
4	180	0	80	50	0	30	0	390	90	-80
5	200	80	80	70	0	30	0	390	90	-80
6	210	110	80	70	0	50	0	390	90	-80
7	210	180	80	80	0	50	0	390	90	-80
8	210	180	80	100	0	50	0	390	90	-80
9	220	200	80	150	0	50	0	390	90	-80
10	280	200	80	150	20	50	0	390	90	-80
11	290	200	80	150	20	50	0	390	90	-80
12	300	200	90	190	20	50	0	400	100	-80

Çizelge 4.20 GC cihazı ile belirlenen fermente atık geçen gaz miktarına göre gaz içeriği sonuçları

	Piroliz	Kör	F-1	F-2	F-3
CO	17	4,09	2,69	7,08	5,13
H ₂	34	0	0	0	3,89
CH ₄	13	16,9	1,67	1,7	1,034
CO ₂	24	3,22	15,53	10,92	12,107
C ₂ H ₄	2,2		0,119	0,157	0,112
C ₂ H ₆	0,75		1,541	2,975	2,87
C ₃ H ₆	0,542				
C ₃ H ₈	0,118				
N ₂		58,71	60,43	59,3	56,119
O ₂		17,16	17,99	17,85	18,72

4.4.5 Tar Kirleticilerinin Karakterizasyon Analizleri

Sentez gazı içeriğinden buharlaştırıcı ile çözücüsünden ayrılan tar bileşenlerinin yoğunluk, üst ısıl değer, pH miktarları analiz edilerek literatür ile kıyaslanmıştır. Tar kirleticilerinin özellikleri çizelge 4.21’de yer almaktadır. Tar pH’ı pH ölçer cihaz ile, üst ısıl değeri ise bomba kalorimetre ile tespit edilmiştir. (Elliott, 1985)

Çizelge 4.21 Tar kirleticilerinin karakterizasyon analizleri (Elliott, 1985)

Analiz	Miktar
Tar üst Isıl Değer (kcal/g)	903,49
Tar pH	4,385
Tar Yoğunluk (g/mL)	0,608
C (%)	56.53
H (%)	8.06
N (%)	6.84
O (%)	28.57

Elliott ve arkadaşlarının elde ettiği sonuçlara göre tar bileşeninin 480°C’de karbon içeriği %52.7, Hidrojen içeriği % 6.2, Oksijen içeriği % 8.7 olarak tespit edilmiştir. 880 °C’de bu değerler sırasıyla %84, %5.7 ve %8.7 olarak ölçülmüştür. Aynı şekilde pH değeri 3-5 aralığındadır. Anaerobik fermantasyon ile tar arıtımı çalışmasında elde edilen elemental analiz sonuçları ile bu sonuçlar kıyaslandığı zaman 500-600 °C sıcaklıkta oluşan tar kirleticilerinin oksijen miktarı literatür kaynağına göre daha yüksek değerde tespit edilirken karbon, hidrojen miktarları literatür aralığında tespit edilmiştir. Literatürde yer alan pH değeri ise beklenen aralıkta ölçülmüştür.

Tarın üst ısıl değeri 400-650°C aralığında 22-26 MJ/kg; 650-923 °C aralığında 40 MJ/kg olarak literatürde yer almaktadır (Thunman et all., 2001). Bulunan bu değerler Mason ve Gandhi’nin bulduğu **denklem ...** ‘ya göre hesaplanmıştır. Deney sonrasında elde edilen tarın üst ısıl değeri bomba kalorimetrede 903,49

kcal/g olarak belirlenmiştir. Aynı değer **denklem...**'da hesaplandığında 6.33 kcal/g olarak hesaplanmıştır ve hesaplanan bu değer, literatürde tespit edilen değer aralığında bulunmuştur.

$$HHV = 146.58X_{c,tar} + 568.78 X_{H,tar} - 51.53X_{O,tar}$$

5.0 SONUÇ VE ÖNERİLER

Piroliz deneyleri için odun talaşının kısa analizleri yapılmış ve yapılan analizler neticesinde nem %5,59 kül %0,58, sabit karbon %5,41 olarak bulunmuştur. Ayrıca odun talaşından elde edilen gaz miktarı, 70 g besleme materyalinden 30-35 litre civarındadır. Bu değerlere göre odun talaşının piroliz denemeleri için biyokütle kaynağı olarak kullanılabilmesinin uygun olabileceği düşünülmektedir. Biyokütle içeriğindeki nem içeriğinin artması ile biyokütlenin enerji kaynağı olarak kullanılmasında enerji değerinin düşmesi, sıvı ürünün su içeriğinin fazla olması, biyokütlenin oksijen ihtivasının fazla olması gibi bazı olumsuz durumlar oluşturacaktır. Benzer şekilde kül içeriğinin fazla olmasında biyokütle örneğinin reaktör içerisinde korrozif etki oluşturmasına ve katı ürün veriminin yüksek kalmasına neden olacaktır. Elemental analiz sonuçlarına göre belirlenen H/C oranı 0,13 olarak belirlenmiş olup bu oranın 1–2 değerleri arasında olması ilgili biyokütlenin sıvı yakıt olarak kullanılmasının uygun olabileceği anlamı taşımaktadır. H/C değerinin 1'in altında olması biyokütlenin katı yakıt olarak, 4 civarında olması gaz yakıt olarak kullanılabilineceğini göstermektedir. O/C oranı 1,07 olarak bulunmuş olması biyokütlenin oksijen oranının karbon oranından yüksek olması anlamına gelir. Oksijen değerin yüksek olması enerji içeriğinin düşmesine neden olmaktadır. Oksijen miktarı yüksek olan kaynak nedeniyle üretilen ürünlerin verimleri düşmektedir.

Odun talaşının üst ısıl değeri. 17632 kJ/kg olarak bomba kalorimetrede bulunmuştur ve diğer üst ısıl değer formülleriyle kıyaslanarak yakınlığı tespit edilmiştir. Piroliz sıcaklığının 800 °C'lere kadar çıkması piroliz deneyinde gaz ürün miktarını arttırırken katı ürünün verimini azaltmıştır.

Deneylein ikinci aşaması olan gaz yıkama serisi sonuçlarına göre elde edilen tarın gravimetrik değeri tar içeriğinde bulunan ağır tar bileşenlerinin miktarlarını göstermektedir. Bu miktar aseton çözücüsünde; yaklaşık olarak 30 litre gazın gaz yıkama şişelerinde yıkanması ile ortalama 0,175 g/l tar tutulurken, izopropil ile gerçekleştirilen denemede 0,120 g/l tar gravimetrik olarak belirlenmiştir. Gravimetrik analizin yanında 30 L gaz geçişi yapılan 285 nm dalga boyunda tarın tutulma oranları spektrometre ile tespit edilmiştir. Gaz yıkama

serisinde bulunan şişelerin absorbands değerleri 5 den 1'e göre sırasıyla 0,0205, 0,0976, 0,1195, 0,1545 ve 0,3514 olarak belirlenmiştir. Bu absorbands değerlerine göre gaz yıkama serisindeki çözücünün tarı absorplama miktarı 1. örnekten 5.örneğe kadar azalma göstermiştir. Aynı şekilde literatürden tespit edilen ekstinksiyon katsayılarına göre Lambert-beer yasası kullanılarak 1.gaz yıkama şişesinde belirlenen konsantrasyon değerleri Fenol, 0,13; naftalin, 0,1476; indan, 0,1849; asenaften,0,1331; bifenil,0,1141; asenaftalin,0,1045 ve pirin 0,1091 mol/l'dir. Bu konsantrasyon değerleri 5. Şişeye doğru azalmaktadır. Spektrometrede belirlenen bu sonuçlara göre tarın içeriğinde en çok bulunan PAH, sırasıyla indan, naftalin, asenaftalen, bifenil olarak tespit edilmiştir. Aynı zamanda tar içerisindeki bifeniller sisteme ve çevreye en çok zarar veren PAH olarak bilinmektedir.

Bu deneme sonrasında deneyin üçüncü aşaması olan fermente atık ile tar tutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Denemelere başlanmadan önce fermente atık uygunluğunu belirlemek için kısa analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu analizlerde fermente atığın KM miktarı %7,5, pH 7,35, nem içeriği %92,5 ve uçucu madde miktarı %61,95 olarak belirlenmiştir. Normal şartlarda yürütülen fermantasyon sonuçlarına göre olması gereken pH aralığı 6,6-7,6; uygun uçucu katı madde aralığı sığır atığı için %75-85'dir yapılan analizlerde yakın sonuçlara ulaşılması ile fermente atığın deneyler için uygun özellikte olduğunu göstermiştir. Fermente atık denemelerinde, sistemden geçen gazın içeriğindeki tarın tutulma miktarını belirlemek için sistemin sonuna aseton çözücüsü ile dolu gaz yıkama serisi eklenmiştir ve fermente atıkta tutulan tarın verimi hesaplanmıştır. 30 L gaz geçişi sonrası aseton çözücüsünde tutulan tarın gravimetrik sonucu 0,075 g/L olarak belirlenmiştir. Sırası ile 20 ve 10 L gaz geçişinde tutulan tar miktarları 0,089 ve 0,159 g/L olarak belirlenmiştir. Geçirilen gaz miktarı ile tutulan tar miktarı arasında net bir ilişki kurulamamıştır. Fermente atıktan 30 L gaz geçişi ile tutulan tarın verimi aseton çözücüsünde tutulan tar miktarı baz alınarak %56,09 'luk bir verim tespit edilmiştir. Aynı zamanda fermente atık ile tar arıtımı sonrası ve gaz yıkama şişesi sonrası şişelerde biriken tar miktarları lambert-beer yasasına göre hesaplandı ve 1. Şişeden 6. şişeye doğru tar miktarlarında azalma gözlemlendi. Spektrometre sonuçlarına göre 1. gaz yıkama şişesinden 5.'ye kadar absorbands değerlerinde düşme gözlemlendi. Lambert-beer yasası kullanılarak 1.gaz yıkama

şişesinde belirlenen konsantrasyon değerleri Fenol, 0,1162; naftalin, 0,1289; indan, 0,1615; asenaften,0,1162; bifenil,0,0996; asenaftalin,0,093 ve pirin 0,0953 mol/l'dir.

Fermente atık 10, 20 ve 30 L gaz geçişleri sonrasında 35°C sıcak odada gaz çıkış hareketlerinin gözlemlenmesi için 12 gün tutuldu. Fermantasyonu gerçekleştiren bakterilerin poliaromatik hidrokarbon karışımından oluşan tar kirliticilerine verdiği tepkiler gözlemlendi. Bu süreç içerisinde gaz çıkışı gözlemlenmezken pH değerinde ve alkalinite de büyük değişimlerin gözlemlenmemesi fermente atığın herhangi bir reaksiyona girmediğinin göstergesidir. GC ile tespit edilen gaz içeriği ise piroliz sonucu oluşan gazın içeriği ile fermantasyon sonrası oluşan gaz içeriğiyle kıyaslandı ancak 10, 20 ve 30 L gaz geçirilen fermente atık örneklerinin gaz içeriklerinde büyük değişimlere rastlanmadı. Sadece fermente atıktan geçen gaz miktarının artması H₂ miktarında %3'lük bir artış gözlemlenmiştir.

Bu tez çalışmasında, literatürde daha önce rastlanmamış bir arıtım tekniği üzerinde çalışılmıştır. Bu teknik ile birlikte sentez gazı içerisinde yer alan tar kirliticilerinin daha kolay ve ucuz yoldan arıtımının sağlanması amaçlanmıştır. Tar arıtımı %56 oranlarında gerçekleştirilmiştir ve fermente atıktan gaz çıkışı gözlemlenmemiştir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akudo, C.O.**, 2008, Quantification of Tars and Particulates From a Pilot Scale, Downdraft Biomass Gasifier, Master thesis, Nigeria, 1–80pp.
- Al Seadi, T., Rutz, D., Prassl, H., Finsterwalder, T., Köttner, M., Volk S. And Janssen, R.**, 2008, Biogas Handbook, ISBN 978-87-992962-0-0, University Of Southern Denmark Esbjerg, Niels Bohrs Vej 9-10, DK- 6700 Esbjerg, Denmark, 87pp.
- Anis, S., and Zainal, Z.A.**, 2011, Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15(5), 2355–2377pp.
- Anis.S., Zainala, Z.A.**, 2011, Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15, 2355-2377pp.
- Anon., 2000a**, Anaerobic Digestion of Farm and Food Processing Residues, Good Practice Guidelines, <http://www.mrec.org/biogas> Erişim Tarihi: Temmuz 2016.
- Aristoff, E., Rieve, R. W., Shalit, H.**, 1981, Low-temperature tar in Chemistry of Coal Utilization, New York: John Wiley, 983-1002pp.
- Atsonios, K., Panopoulos, K.D., Bridgwater, A.V., Kakaras, Em.**, 2015, Biomass fast pyrolysis energy balance of a 1 kgh test rig, International Journal of Thermodynamics, 18(4), Greece, 267-275pp.
- Bangala D.N., Abatzoglou N., Martin J., Chornet E.**, 1997, Catalytic gas conditioning: application to biomass and waste gasification. Ind Eng Chem Res ,36, 4184-4192pp.
- Basu P.**, 2010, Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory, Published by Elsevier Inc. Burlington, USA, 540pp.
- Bauen, B., Berndes, G., Junginger, M., Vuille, M., Londo, F.**, 2008, A sustainable and reliable energy source a review of status and prospects, IEA Bioenergy Annual Report, Netherland, 1-108pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Bergman, P.C., Van Paasen, S.V., Boerrigter, H.**, 2002, The novel “OLGA” technology for complete tar removal from biomass producer gas, Paper presented in Pyrolysis and gasification of biomass and waste, Expert Meeting, Strasbourg, France, 1-10pp.
- Bocci E., Sisinni M., Moneti M., Vecchione L., Di Carlo A., Villarini M.**, 2014, State of art of small scale biomass gasification power systems: a review of the different typologies, Energy Procedia ,45, 247–56pp.
- Booth, M.S.**, 2012, Biomass Energy in Pennsylvania : Implications for Air Quality, Carbon Emissions , and Forests, research report, Pennsylvania, 76pp.
- Clarke, S.J.**, 1981, Thermal biomass gasification, Agricultural Engineering, 62(5), 14-15pp.
- Corella J., Toledo J.M., Molina G.**,2006, Calculation of the conditions to get less than 2 g tar/mn³ in a fluidized bed biomass gasifier, Fuel Process Technol, 87, 841–6pp.
- Dönmez, S.**, 1981, Biyogaz Reaktörlerinin Mikrobiyolojisi, Uluslararası Biyogaz Semineri, Ankara, 191-200s.
- Drift, V.D., and Boerrigter,H.**, 2005, Synthesis Gas from Biomass for Fuels and Chemicals, SYNBIOS Conf., Stockholm, Sweden., 1–31pp.
- Eisermann, W., Johnson, P., Conger, W.L.**,1963, Estimating thermodynamic properties of coal, char, tar and ash. Fuel Process Technol, Tarın ısıl değeri Lowry HH. Chemistry of coal utilization, New York, 3, 39–53pp.
- Elliott D.C., Beckman D., Bridgwater A.V., Diebold J.P., Gevert S.B., Solantausta Y.**, 1991, Developments in direct thermochemical liquefaction of biomass, Energy and Fuels, 5, 399-410pp.
- El-Rub, Z.A., Bramer, E.A., Brem, G.**, 2004, Review of catalysts for tar elimination in biomass gasification processes, Ind Eng Chem Res, 43, 6911-9.pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Engvall, K., Kusar, H., Sjöström, K. and Pettersson, L. J.** ,2011, Upgrading of raw gas from biomass and waste gasification – Challenges and opportunities, Topics in Catalysis,54, 949–959pp.
- Eryaşar, A., 2007,** Kırsal Kesime Yönelik Bir Biyogaz Sisteminin Tasarımı, Kurulumu, Testive Performansına Etkieden Parametrelerin Araştırılması, Ege üniversitesi Güneş Enerjisi Enstirüsü, İzmir, 302s.
- European Commission,** 1997, Communication from the Commission: Energy for the Future: Renewable Energy Sources- White Paper for a Community Strategy and Action Plan, COM (97) 599, Brussels, 55pp.
- Fedailaine, M., Moussi, K., Khitous M., Abada S., Saber M., Tirichine N.,** 2015, Modeling of the Anaerobic Digestion of Organic Waste for Biogas Production, Procedia Computer Science, 52, Algeria, 730–37pp.
- Gil, J., Corella, J., Aznar, M.P., Caballero, M.A.,**1999, Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: effect of the type of gasifying agent on the product distribution. Biomass Bioenerg, 17, 389–403pp.
- Guizani C., Sanz F.J.E., Salvador S.,** Influence of temperature and particle size on the single and mixed atmosphere gasification of biomass char with H₂O and CO₂, Fuel Process Technol, 134, 175-188pp.
- Han, J., Kim, H.,** 2008, The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis:an overview, Renew. Sustainable Energy, 12(2), 397–416pp.
- Harper, R., Pohland, G.,** 1986, Recent Developments In Hydrogen Managenment During Anaerobic Biological Wastewater Treatment, Biotechnol Bioeng.,28, 585-602pp.
- Hasler , P., Nussbaumer, T.,** 1999, Gas cleaning for IC engine applications from fixed bed biomass gasification. Biomass Bioenergy, 16, 385–95pp.
- IEA Bioenergy,** 2000, The Role of Bioenergy in Greenhouse Gas Mitigation, Position Paper, IEA Bioenergy, New Zealand, 8pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Jun, H., Kim, H.,** 2008, The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: An overview, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 397-416pp.
- Keleş, R.,** 1998, *Kentbilim Terimleri Sözlüğü*, İmge Kitapevi, Ankara, 12s.
- Kocar, G.,** 2012, The use of anaerobically digested slurry combined with natural zeolite for rapeseed production, *Energy Education Science and Technology Part A: Energy Science and Research*, 30, 545–52pp.
- Koçar, G., Eryaşar, A., Ersöz, Ö., Arıcı, Ş., Durmuş, A.,** 2010, *Biyogaz Teknolojileri*, ISBN 978-605-61108-0-1, İzmir, 251s.
- Kumar, A., Jones, D.D., Hanna, M.A.,** 2009, Thermochemical biomass gasification: a review of the current status of the technology. *Energies*, 2, 556–581pp.
- Lettner, F., Timmerer, H., Haselbacher, P.,** 2007, *Biomass gasification – state of the art description. Guideline for safe and eco-friendly biomass gasification* Intelligent Energy Europe (IEE), Austria: Graz University of Technology Institute of Thermal Engineering, 91pp.
- Li, C. and Kamens, R. M.,** 1993, The use of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as source signatures in receptor modeling, *Atmospheric Environment*, 27, 523– 532pp.
- Lu, Q., Zhang, Z., Dong, C., Zhu, X.,** 2010, Catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors with nano metal oxides: An analytical Py-GC/MS study, *Energies*, 3(11), China, 1805-1820pp.
- Luca, C.,** 2009, *Modeling and optimization of biomass gasification systems*, Master thesis, Technical University of Denmark Department of Mechanical Engineering, 54pp.
- Maniatis, K., and Beenackers, A.A.C.M.,** 2000, Tar Protocols, IEA Bioenergy Gasification Task, Editorial, In *Biomass h Bioenergy*, 18(1), 1-4pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Manzano-Agugliaro F., Alcayde A., Montoya F.G., Zapata-Sierra A., Gil C.,** 2013, Scientific production of renewable energies worldwide: An overview, *Renew Sust. Energy*, 18, Spain, 134–43pp.
- Master of Science thesis, Stockholm, 85pp.
- Mayerhofer, M., Mitsakis, M., Meng, X., Jong, W., Spliethoff, H., Gaderer, G.,** 2012, Influence of pressure, temperature and steam on tar and gas in allothermal fluidized bed gasification, *Fuel*, 99, Germany, 204-209pp.
- Milne, T.A, Evans R.J, Abatzoglou N.,**1998, Biomass gasifier “tars”: their nature, formation, and conversion. Report no.NREL/TP-570-25357, NREL, Golden, Colorado, USA, 121pp.
- Mitsakis, P.,** 2011, Lehrstuhl für Energiesysteme Online analysis of the tar content of biomass gasification producer gas, Research report, München, 158pp.
- Narváez, I., Orío, A., Aznar, M.P., and Corella, J.,** 1996, Biomass gasification with air in an atmospheric bubbling fluidized bed. Effect of six operational variables on the quality of the produced raw gas, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 35, 2110-2120pp.
- Noichi, H., Uddin, A., Sasaoka, E.,** 2010, Steam reforming of naphthalene as model biomass tar over iron-aluminum and iron–zirconium oxide catalyst catalysts, *Fuel Process Technol*, 91, 1609-16pp.
- Olgun, H., Doğru, M., Howarth, C. R.,** 1999. IV. Ulusal tesisat mühendisliği kongresi ve sergisi bildiriler kitabı, II.Cilt, TMMOB Makina Mühendisleri Odası, İzmir.
- Öncü, E.M.,**2006, Killer Üzerine Çok Halkalı Organik Bileşiklerin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Eskişehir
- Öztürk S.,** 2009, Tarımsal Atıklardan Hızlı Piroliz Yöntemiyle Sentetik Sivi Yakıt Eldesinde Piroliz Parametrelerini Etkisi, yüksek lisans tezi, Anadolu üniversitesi kimya mühendisliği, 118s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Patuzzi, F., Roveda, D., Mimmo, T., Karl, J., Baratieri, M.,** 2013, A comparison between on-line and off-line tar analysis methods applied to common reed pyrolysis, *Fuel* (111), 689-695pp.
- Reed, T. B.,** 1981, A survey of Biomass gasification, Solar Energy Research Institute, II (2. c), United State, 240pp.
- Rubiano, C.,** 2006, Characterization of tar from a fluidized bed steam reformer of black liquor, Master thesis, Utah University, 153pp.
- Sadaka, S., Johnson, D.,** 2000, Biomass Combustion, Agriculture and Natural Resources, America, 6pp.
- Salman, C.A.,** 2014, Techno Economic Analysis of Wood Pyrolysis in Sweden,
- Sengratry, K.,** 2005, Chapter VI Gasification, Rural Renewable Electrification, <http://dx.doi.org/> Erişim Tarihi: June 2016.
- Shen Y., Zhao P., Shao Q., Ma D., Takahashi F., Yoshikawa K.,** 2004, In-situ catalytic conversion of tar using rice husk char-supported nickel-iron catalysts for biomass pyrolysis/gasification. *Appl. Catal B: Environ.*, 152- 153:140–51pp.
- Song, B.,** 2014, The product yield of pyrolysis of biomass and a kinetic study of gasification of biomass char, Kunsan National University, 1-27pp.
- Ståhlberg, P., Lappi, M., Kurkela, E., Simell, P., Oesch, P., Nieminen, M.,** 1998, Sampling of contaminants from product gases of biomass gasifiers, *Tiedotteita – Meddelanden – Research Notes* 1903, 1-95pp.
- Stassen, H.E.M. and H.A.M. Knoef,** 1995, UNDP/WB small-scale biomass gasifier monitoring programme-final findings, *Energy for Sustainable Development*, Vol. II(1), 41-48pp.
- Sutton, D., Kelleher, B., Ross, J.R.H.,** 2011, Review of literature on catalysts for biomass gasification, *Fuel Process Technol.*, 73, 155–73pp.
- Suzuki K., Li C .,** 2009, Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification-An overview, *Renew Sust Energy*, 13(3), 594-604pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam)

- Thersites: The ECN Tar Dewpoint Site**, 2016, Energy Research Center of the Netherlands, <http://www.thersites.nl/default.aspx/> Erişim tarihi: 06/03/2016).
- Thunman, H., Niklasson, F., Johnsson, F., Leckner, B.**, 2001, Composition of Volatiles Gases and Thermochemical Properties of Wood for Modelling of Fixed or Fluidized Beds, *Energy & Fuels*, 15, 1488-1497
- Wood, S.M., Layzell, D.B.**, 2003, A Canadian Biomass Inventory: Feedstocks for a Bio- based Economy, BIOCAP Canada Foundation, Canada, 18-24 pp.
- World Energy Council**, 2007, Energy and Climate Change, International Energy Agency, Paris, 7pp.
- Yokoyama, S.**, 2008, Thermochemical conversion of biomass, *Asian Biomass Handbook*, 94–119pp.
- Zhang, H., Zhang, K., Zhou, X., Hu, J., Jing Y., Liu S.**, 2014, Thermal properties of biomass tar at rapid heating rates, April, 2014 *Int J Agric & Biol Eng.*, 7(2), China, 101- 107pp.

ÖZGEÇMİŞ**İLETİŞİM BİLGİLERİ :**

Adı ve Soyadı : Pınar BÜYÜK
Adres : Ergene Mah., 544. Sok., No:21/7 Botnova/İZMİR
E-posta ve Telefon : pinar.buyuk@hotmail.com/ 05558611836

KİŞİSEL BİLGİLER

Doğum Yeri ve Tarihi : Muğla - 02/01/1991
Medeni Durum : Bekar
Ehliyet : B sınıfı

EĞİTİM :

2014-2016 Yüksek Lisans, “Ege Üniversitesi Güneş Enerjisi Enstitüsü”
2009-2014 Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi/ Kimya Müh., İZMİR