

## ELEMENTEL KÜKÜRT ÜRETİMİ İÇİN CLAUS PROSESİ VE KATI

### OKSİT YAKIT PİLLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

**Bercesto BEYRİBEY, Zehra ALTIN, Burcu ÇORBACIOĞLU, Seyfettin  
ERTURAN**

Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü,  
Davutpaşa Kampüsü, 34210 İstanbul

b\_berceste@hotmail.com, gulten@yildiz.edu.tr, erturan@yildiz.edu.tr,  
burcucorbacioglu@yahoo.com

#### ÖZET

Hidrojen sülfür ( $H_2S$ ) ağır yağların hidrodesülfirizasyonu, zift ve kömür gazlaştırılması, fosil yakıtların rafine edilmesi sırasında üretilen gaz akımlarında istenmeyen yan ürün olarak bulunur.  $H_2S$ 'in ticari olarak kullanılmaması sebebiyle, hemen hemen tamamı, havayla kısmi oksidasyon neticesinde saf kükürt ve suyun ortaya çıktığı Claus prosesiyle kükürde dönüştürülür. Claus prosesini ekonomik olarak kullanabilmek için günlük en az 20–25 tonluk bir kükürt üretimi gerekmektedir. Ancak artan çevresel farkındalıklar orta ölçekli, günde 0,1–0,2 tondan daha az miktarda kükürt üretilmesini gerektirmektedir. Bu da orta ölçekli kükürt üretimi için yeni yöntemler üzerinde çalışılmasına sebep olmuştur. Bu yöntemler arasında en çok dikkat çeken  $H_2S$ 'in bir yakıt pili içerisinde elektrokimyasal olarak okside edildiği sistemlerdir. Hidrojen sülfürün, SOFC'lerde yakıt olarak kullanılarak enerji elde edilmesi enerji geri kazanımı açısından önemli olduğu gibi hemen hemen hiçbir  $NO_x$  emisyonu oluşmamasından dolayı çevre açısından da oldukça önemlidir. Bu yüzden  $H_2S$  ile çalışabilen SOFC'lerin geliştirilmesi oldukça önemlidir ve bu konu üzerindeki çalışmalar her geçen gün artmaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Katı oksit yakıt pilleri, hidrojen sülfür, Claus prosesi.

#### ABSTRACT

Hydrogen sulfide ( $H_2S$ ) is produced industrial by-product from hydrodesulphurization of heavy oils, gasification of coal and bitumen, refining of fossil fuels. Due to the lack of commercial use for  $H_2S$ , virtually all of it is converted to sulfur in the Claus Process, where a partial oxidation with air produces elemental sulfur and water. Claus process is only economical for large production scales (25–30 ton/day sulfur or higher). However, in response to the increasing environmental awareness, technologies that are able to cost-effectively handle small-scale (<0.1–0.2 ton/day) and mid-sized scale gas streams are introduced. Therefore, it needs to study on new technologies for mid-sized scales. The process that  $H_2S$  is oxidized electrochemically in a fuel cell is the most attractive process in all these technologies. In addition to the energy recovery benefits, there are virtually zero  $NO_x$  emissions from the  $H_2S$ //Air SOFC. Therefore, developing new sulfur tolerant materials for

use in SOFC anodes is very important and working on this subject is getting important day by day.

**Keywords:** Solid oxide fuel cells, Hydrogen sulfide, Claus Process.

## 1. GİRİŞ

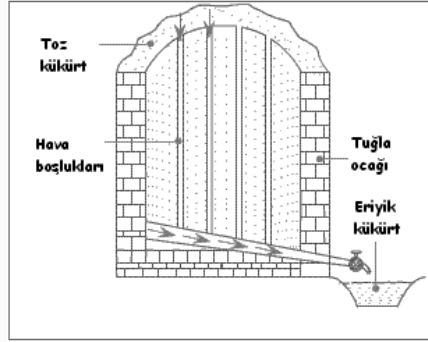
Kükürt, limon sarısında ametal, yalın katı cisimdir. Kükürt doğada yaygın olarak bulunan bir elementtir (yer kürenin % 0,06'sını oluşturur). Özellikle en önemli kükürt yataklarının yer aldığı Sicilya, Louisiana ve Japonya'da eski volkanların yakınında, alçı taşı ya da kireç taşı katmanları arasında doğal halde bulunur. Çoğunlukla metallere birleşmiş olarak görülür; demir, bakır, kurşun ve çinko sülfürler, bu metallere en önemli cevherleridir kalsiyum sülfatı ya da başka deyişle alçıtaşını saymak gerekir.

Kükürdün birçok kullanım alanı vardır. Ham kükürdün büyük bölümü, kükürt dioksit gazı, sülfürik asit, karbon sülfür, tiyosülfat vb. üretiminde kullanılır. Arı kükürt, kara barut ve havai fişeklerin bileşimine girer. Kükürten ayrıca kibritle yapımında, kauçuğun kükürtlenmesinde, ebonit üretiminde yararlanır. Bu aralarda bağlarda görülen külleme hastalığına karşı yapılan kükürtleme ile deri hastalıklarının tedavisinde kullanılan pomat ve şampuanların hazırlanmasında kükürten yararlandığını özellikle belirtmek gerekir.

## 2. KÜKÜRDÜN EKSTRAKSİYONU VE ÜRETİMİ

### 2.1. DOĞAL KAYNAKLARDAN EKSTRAKSİYONU

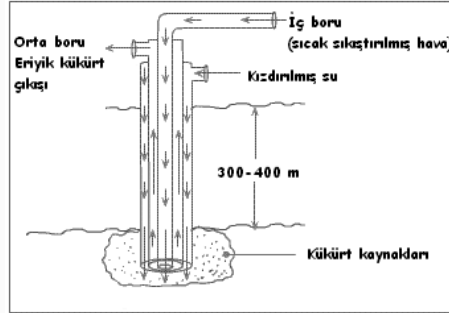
Kükürt temel olarak iki prosese kullanılarak ekstrakte edilir. Bu proseler; Sicilian ve Frasch proseleridir. Sicilian prosesi ilk kez Sicily'de uygulanmıştır ve çok eski zamanlarda volkanik bölgelerdeki kayalardan kükürt elde etmek için kullanılmıştır. Proseste, kükürt içeren toz halindeki kayalar Şekil 1.'de görülen tuğla fırınının içine yığılır.



**Şekil 1.** Sicilian prosesi ile kükürdün ekstraksiyonu[1]

Tuğla fırını tepeden yakılır. Tuğla fırınının içinde oluşan ısıdan dolayı yumuşayan ve eriyen kükürt eğilimli kısımdan aşağıya doğru akarak tahta kalıpların içerisine toplanır. Bu prosesle ancak %95 saflıkta kükürt elde edilir ve bu da daha ileri bir saflaştırma işlemi görmesini zorunlu kılar. Tuğla fırınına ısıtmak için kükürt yakılıyor olması %33 kükürt kaybına neden olur ve bu da prosesin en önemli dezavantajıdır. Prosesin sürekli olmaması, çok fazla el emeği gerektirmesi ve elde edilen kükürdün saflığının az olması nedeniyle daha ileri bir saflaştırma gerektirmesi diğer önemli dezavantajlardır[1].

Louisiana (USA) ve Meksika Körfezi'nde yer seviyesinin 300-400m altında geniş kükürt kaynakları yer almaktadır. Bu kükürt yataklarının üzerinde kalan yumuşak kumsal, balçık ve kaya katmanları kükürdün kaynaklarından ekstraksiyonunu pratik olarak imkansız hale getirir. Hermen Fransch 1894'te, bu kaynaklardan kükürdün elde edilmesi için akıllıca bir teknik geliştirdi. Tekniği pratik, basit ve uygun maliyetliydi. Fransch prosesi olarak anılan bu prosese; üç eşmerkezli borudan oluşan bir sistem yerin altına bu kükürt yataklarına erişinceye kadar sokulur. Şekil 2.'de Fransch prosesi gösterilmektedir. Dış boruda kızdırılmış su (170°C) 10 atm basınç altında gönderilir. Bu da yer yataklarındaki kükürdü eriyik hale getirir. Sıcak sıkıştırılmış hava eş zamanlı olarak iç borudan akar ve bu da kükürdün köpürmesine sebep olur. Orta boruda ise; iç borudaki eş zamanlı hava basıncı ve en uzaktaki borunun içindeki su kükürt köpüklerini yukarı doğru yükselmeye zorlarken, yer safsızlıkları da geri de kalır[1].



**Şekil 2.** Frasch Prosesi[1]

Frasch prosesi hiçbir kükürt kaybına sebep olmadığı için ekonomiktir. %99,5 saflıkta kükürt elde edildiği için daha ileri bir saflaştırma işlemi gerektirmez. Proses basit, uygun maliyetli ve sürekli. Bu sayede yapıların yeniden kurulmasını gerektirmez[1].

## 2.2. HİDROJEN SÜLFÜR DEN ÜRETİMİ

Ağır yağların hidrosülfürizasyonu, zift ve kömür gazlaştırılması, fosil yakıtların rafine edilmesi sırasında üretilen gaz akımlarında istenmeyen yan ürün olarak hidrojen sülfür bulunur. Hidrojen sülfür renksiz, korozif ve oldukça zehirli bir maddedir. Doğal gaz içerisinde birkaç ppm'den %50'ye varan konsantrasyon oranlarında ya da daha fazla bulunur. Son birkaç yılda bu gazın endüstrideki varlığı ve zehirliliği üstüne pek çok makale yayınlanmıştır[2].

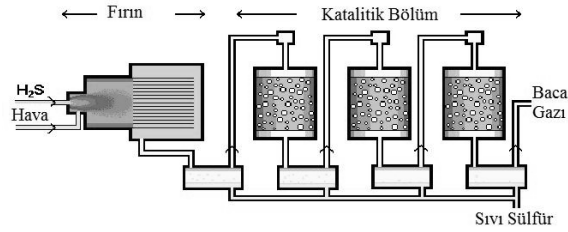
Her yıl yalnızca Amerika Birleşik Devletleri tek başına, çoğunlukla fosil yakıtın rafine edilmesiyle ortaya çıkan yan ürün olarak, yirmi milyon tondan fazla hidrojen sülfür ( $H_2S$ ) üretmektedir[3]. Karadeniz dip sularında 2,5-3 milyon ton hidrojen sülfür ( $H_2S$ ) bulunmaktadır. Bu çok özel denizdeki dengeler korunmazsa ve iyileştirme çabaları hemen hayata geçirilmezse büyük felaketlerin yaşanması veya onarılamaz çevre kirliliklerinin ortaya çıkması mümkün olabilecektir.

Çevre açısından son derece tehlikeli olan  $H_2S$  gazı ticari olarak da kullanılmamaktadır. Bu yüzden  $H_2S$  gazının elementel kükürde dönüştürülmesi en sağlıklı yöntemdir.  $H_2S$ 'in hemen hemen tamamı, havayla kısmi oksidasyon neticesinde saf kükürt ve suyun ortaya çıktığı Claus Prosesi'yle kükürde dönüştürülür[4].

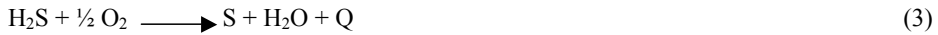
### 2.2.1. CLAUS PROSESİ

Claus prosesinin ilk aşamasında, H<sub>2</sub>S bakımından zengin olan gaz ve hava (O<sub>2</sub>) alev bekiine yollar. Daha sonra, birleştirilmiş besleme akımı ısısal reaksiyon odasına girer ve hızlı yanma reaksiyonlarının dengeye ulaşmasına yetecek kadar bekleme zamanı sağlanır. Bu bölüm karışımı sağlamak ve reaksiyona girmemiş gazı yakma kanalından gelen buhardan korumak için odacıklara ayrılabilir[3]. Basitleştirilmiş Claus prosesine ait bir düzenek Şekil 3.'de gösterilmektedir.

Proses gazı daha sonra yüksek basınçlı buhar üretilerek sıcaklığın 640 K'e düştüğü atık ısı geri kazanım kazanına girer. Soğumuş gaz akımı, sıcaklığın 500 K'in bile altına düştüğü kükürt kondansatörüne girer. Element halindeki kükürt buharı, sıvı faza yoğunlaşır ve bir toplama kabında toplanır[3].



Şekil 3. Basitleştirilmiş Claus prosesi düzeniği[3].



Birinci kondansatörden çıkan maddeler katalitik yatağa girmeden önce kükürdün bir dahaki aşamada yoğunlaşmasını engellemek için tekrar 640 K'e ısıtılır. Bu aşamada Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bazlı katalizör H<sub>2</sub>S ile SO<sub>2</sub>'nin reaksiyona girerek elementel kükürt ve su oluşmasını teşvik eder. Kükürt oranını maksimuma çıkarmak için katalitik reaktör dizisine giren beslemede beslemenin H<sub>2</sub>S:SO<sub>2</sub> oranının 2 olması istenir[3].

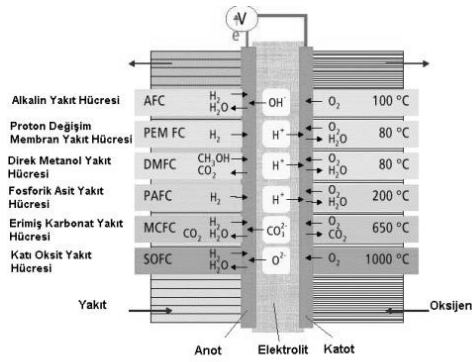
Birinci reaktörden ayrılan gazlar buhar oluşturulması ile 500 K'e soğutuldukları ikinci bir kükürt kondansatörüne girerler. Elementel kükürt buharı yoğunlaşır ve toplama kabına akar. Ünitenin toplam kükürt geri kazanımını arttırmak için iki veya daha fazla ilave ısıtıcı/katalizör/kondansatör dizilimi kullanmak yaygın bir uygulamadır. Bu değer genellikle beslemedeki kükürdün %97-98'i kadarla sınırlıdır. Tüm kükürt kondansatörlerinde ve atık ısı kazanlarında buhar oluşumu ile ısı kazanımı proses boyunca uygulanır. Prosesin son aşamasında gazlar, atık içindeki H<sub>2</sub>S konsantrasyonunu %1'in altında sınırlı tutmak için 873 K (bulunan gazların çeşidine bağlı olarak sıcaklık değişir) civarında çalışan yakma fırınına beslenir[3].

Gaz akımları içerisindeki H<sub>2</sub>S, amonyak kullanılarak yıkanır ve toplanır. Genellikle amonyak içerisinde ayrılmış olan H<sub>2</sub>S Claus prosesine gönderilir ve geri kazanılan sulu amonyak daha fazla muamele görmeden yakılır. H<sub>2</sub>S'in ayrılması tamamen gerçekleştirilmediğinde, geri kazanılan sulu amonyak çözeltisi yaklaşık %2 oranında H<sub>2</sub>S içerir ve H<sub>2</sub>S'in yakılması boyunca SO<sub>x</sub> emisyonlarının oluşmasına sebep olur.

### 2.2.2. KATI OKSİT YAKIT PİLLERİ

Yakıt pilleri reaksiyonlardan gelen kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal aletlerdir. Yakıt pil sisteminin temel bileşeni her bir yüzeyinde gözenekli elektrotlar olan bir elektrolit membrandır. Temel yakıt pili sisteminin basitleştirilmiş şematik görünümü ve yakıt pili çeşitleri Şekil 4.'te görülmektedir. Elektrolit membrandan geçen iyon difüzyonunun tipi yakıt pillerini sınıflandırmada en önemli etkidir.

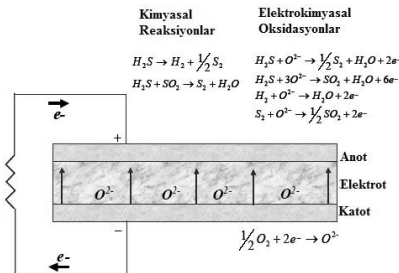
Bir yakıt akışı (genellikle H<sub>2</sub>) ve bir oksitleyici akış (hava) pile elektrokimyasal reaksiyonların olduğu anot ve katot elektrotlarından sürekli beslenir. Elektrolit membran iki elektrotu da yakıt ve hava geçirmez olacak şekilde ayırır, fakat iyonik parçacıkların pilin her iki tarafına geçişlerine izin verir[2,5].



Şekil 4. Yakıt pilinin basitleştirilmiş şeması ve yakıt pili çeşitleri[6]

Katı oksit yakıt pillerinde (SOFC) elektrolit membran yerine seramik bazlı oksit iyon iletkenleri kullanılır. Bu pillerde havadan gelen oksijen pil katodunda oksit anyonları oluşturularak indirgenir. Bu negatif yüklenmiş parçacıklar membran elektrolitten difüze olur ve pilin anod kısmında yakıt ile tepkimeye girer. Bu difüzyon işlemi sıcaklık yardımıyla gerçekleşir ve gerçekleşmesi için işlem sıcaklığının 900 K'in üzerinde olması gerekir. Bunun yanında bu yüksek işlem sıcaklığı umulanın aksine düşük sıcaklıklara göre daha ucuz ve değersiz metal katalizörlerin pil elektrotu olarak kullanılmasına olanak tanır.

Claus Prosesinde düşük dereceli termal enerjinin geri kazanımı mümkün olmakla birlikte, bu maddeyi bir yakıt pili içinde elektrokimyasal olarak okside etmek çok daha tercih edilir bir seçenektir. Bu proses konseptinde, Claus Prosesindeki yakma fırınının yerini bir H<sub>2</sub>S//Hava SOFC (Katı Oksit Yakıt Pili) alır ve denge reaktörü dizisine dokunulmaz[3]. H<sub>2</sub>S//Hava SOFC'nin temel çalışma prensibi Şekil 5.'te gösterilmektedir.



Şekil 5. H<sub>2</sub>S//Hava SOFC'nin temel çalışma prensibi[3].

Bu elektrokimyasal dönüşüm cihazları, eşzamanlı olarak elektrik, yüksek sıcaklıkta buhar ve konsantrite kükürt ya da kükürt dioksit üretirler. Yapılan araştırmalar göstermiştir ki, özellikle yüksek derecelerdeki yakıt kullanımında temel oksidasyon ürünü kükürt dioksittir. SOFC'nin yükseltilmiş çalışma sıcaklığında, H<sub>2</sub>S ısıl parçalanmaya maruz kalır ve elementel kükürt ve hidrojene ayrışır. Fakat bir H<sub>2</sub>S//Hava SOFC'un başlıca teknik zorluklarından biri, H<sub>2</sub>S açısından zengin ortamlara maruz kaldıklarında katalitik olarak aktif, iletken, kimyasal ve elektrokimyasal olarak stabil olan anot maddeleri tanımlamak ve geliştirmektir.

### 3. SONUÇLAR

Elementel kükürt üretiminde Claus prosesi günlük 25-30 ton'un üstündeki miktarlar için ekonomiktir. Oysa katı oksit yakıt pillerinde H<sub>2</sub>S'in kükürde dönüşmesi için hiçbir enerji harcamasına gerek olmadığı gibi aksine H<sub>2</sub>S, SOFC'lerde yakıt olarak kullanılıp elektrik enerjisi üretilmektedir. Enerji geri kazanımındaki avantajlara ilaveten, H<sub>2</sub>S//Hava SOFC'dan kaynaklanan hemen hemen hiç NO<sub>x</sub> emisyonu mevcut değildir ve bu da, kimyasal üretim yerlerindeki bu tür emisyonlara ilişkin yeni EPA (Çevre Koruma Dairesi) tüzük ve yönetmelikleri dikkate alındığında çok önemli bir avantajdır.

Anotların sülfüre olan toleransının kapasitesi, SOFC'lerin ticarileşmesinde kritik bir standart olmaktadır. SOFC'ler için yakıtın ön muamelesi ile sülfürden arındırılması genellikle mümkün olmasına rağmen, toplam sistem maliyetini uygun seviyeye çekmek ve yakıtın sülfürden arındırılması sırasında olabilecek hatalarla hücrenin zarar görmesini ortadan kaldırmak için gerekli sülfür toleransına sahip anot malzemelerinin geliştirilmesi zorunludur.

Yakıt pillerinin kullanımı ile yaklaşık sıfır emisyon sağlanabilir. Çevresel etmenler göz önüne alındığında enerji verimi ve çıkan zararlı madde oranları karşılaştırıldığında yakıt pilleri en iyi durumdadır. Fakat kullanılan anotların sülfür toleransının artırılması ve SOFC'lerin çalışma sıcaklığının düşürülmesi hala üzerinde çalışılan ve çözülmesi gereken en önemli sorunlardır.

### 4. KAYNAKLAR

1. www.tutorvista.com
2. Matsuzaki, Y., Yasuda, I., (2000), "The poisoning effect of sulfur-containing impurity gas

- on a SOFC anode: Part I. Dependence on temperature, time, and impurity concentration”, *Solid State Ionics* 132 (2000) 261–269.
3. Aguilar, L. F., (2004), “Sulfur Tolerant Materials for the Hydrogen Sulfide Solid Oxide Fuel Cell”, Georgia Institute of Technology.
  4. Kim, M., et al., (2006), “Selective oxidation of hydrogen sulfide to elemental sulfur and ammonium thiosulfate using  $VO_x/TiO_2$  catalysts”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 159, 225-228.
  5. Çetinkaya, M., Karaosmanoğlu, F., (2003), “Katı Yakıt Pilleri”, Makine Mühendisleri Odası.
  6. <http://yunus.hacettepe.edu.tr/~yilser/protondegisim.htm>

