

KATALİTİK KÖMÜR-BUHAR GAZLAŞTIRMA PROSESİ İLE HİDROJEN ÜRETİMİ

Menderes LEVENT¹, Özkan KÜÇÜK¹, Turan ÇALBAN¹

¹Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü
25240 ERZURUM

mlevent@atauni.edu.tr, okucuk@atauni.edu.tr, turançalpan@atauni.edu.tr

ÖZET

Bu çalışmada, kömürün buharla gazlaştırma prosesi ile hidrojen üretimi gerçekleştirilmiştir. Deneysel ölçümlerden yapılan hesaplamalar neticesinde buhar-odun kömürü reaksiyonuna ait bir çok kinetik parametreler farklı deneysel şartlar için belirlenmiştir. Bu deneysel çalışmada, 3 farklı deney serisi, bazı katalizörler (ötektik tuzlar: Na₂CO₃, K₂CO₃, Li₂CO₃) eşliğinde yapılmıştır. Tüm deneylerde reaksiyon 600 °C'den itibaren hızlanmış olup, 650°C-800°C civarında reaksiyonda üretilen hidrojen bileşimi maksimum değerlere(%70-%80) ulaşmıştır. Yüksek sıcaklıklarda (t > 800°C) üretilen hidrojen miktarının düşmeye başladığı ve proses çıkışındaki gaz karışımında, CO miktarının gittikçe arttığı gözlemlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda(t <500°C) gaz karışımı içindeki CO₂ miktarının orta derecede olduğu(%10-%30) görülmüştür. Ancak, sıcaklık yükseldikçe(650°C-800°C) hidrojen yüzdesinin arttığı ve gaz karışımı içindeki metan (CH₄) yüzdesinin çok düştüğü(CH₄ < %2) görülmüştür. Ötektik tuzların katalizör olarak kullanımı durumunda üretilen hidrojen veriminin % 50'den % 70-% 80'lere çıktığı görülmüştür. Ötektik tuzlar ihtiva eden 5'er gramlık kömür numuneleri ile yapılan gazlaşma deneylerinden bulunan ölçümlerden hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri oldukça düşük çıkmıştır. Bu da reaksiyondaki difüzyon direncinin çok küçük olduğunu ve ihmal edilebileceğini göstermektedir. Bulunan bu aktivasyon enerjilerine göre(15-42 kkal/mol), net reaksiyon hızının, kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu anlaşılmış olup, bulunan bu sonuçların, literatürdeki diğer benzer çalışmalardan elde edilen sonuçlarla uyum içinde olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler : katalitik kömür gazlaştırma, hidrojen üretimi, kinetik parametreler

ABSTRACT

In this study, production of hydrogen by coal-steam gasification process was realized. As a result of carried out (performed) experimental measurements for different experimental conditions, many kinetic parameters related to wood char-steam reaction have been determined. In this experimental study, 3 different series of experiments, in the existence of some catalysts(eutectic salts: Na₂CO₃, K₂CO₃, Li₂CO₃) have been carried out. In all experiments, the reaction were speeded up from 600 °C, the composition of produced hydrogen in reaction around 650°C-800°C was reached to maximum values(70%-80%). The quantity of produced hydrogen at higher temperatures(t > 800°C) was gradually reduced and in exit gas mixture of the process, it has been observed quantity of CO was gradually increased. In lower temperatures(t <500°C), it has been observed quantity of CO₂ in gas mixture was moderately high (10%-30%). However, when temperature raised (650°C-800°C), it has been seen hydrogen percentage was increased and it was seen methane(CH₄) percentage in gas mixture was sharply dropped(CH₄ < 2%). In the case of eutectic salts have been used as catalyst, it has seen hydrogen yields were increased from 50% to 70%-80%. The computed activation energy values from obtained measurements of conducted gasification

experiments with 5 grams of coal samples which contains eutectic salts, have found rather low. This shows diffusion resistance in reaction was very low and it seen that should be negligible. According to these activation energies(15-42 kcal/mol), it was understood the overall reaction rate could be chemical reaction controlled, these determined results seen have good agreement with results of the similar studies obtained from literature.

Key Words : *catalytic coal gasification, hydrogen production, kinetic parametres*

1. GİRİŞ

Kömür gazlaştırma, iki basamaklı bir procestir : piroliz ve kömür gazlaştırma. İlk basamak piroliz, 300 ve 500 °C arasındaki sıcaklıklarda düşük moleköl ağırlıklı bileşiklerin oluşumunu kapsar. Bu komponentler temel olarak katran ve yoğunlaşmayan gazlardır. Normal olarak, piroliz kalıntısı yada kömür, orijinal kömürün %55 den % 70'ine kadarını ifade eder[1]. Yanma ve gazlaşma proseslerinin bilinen sıcaklıklarında, kömür(kok) gazlaştırma reaksiyonları, pirolizinkinden daha yavaştır. Bu yüzden, sadece, kömür gazlaştırmaya etki eden elementler bu çalışmada düşünüldü[1]. Kömür gazlaştırma esnasında, aşağıdaki ana reaksiyonlar düşünülebilir[1]. Bağımsız kimyasal reaksiyonların daha detaylı bir listesi son zamanlardaki bir kitapta bulunabilir [1]. Gazlaşma ilerlediğinde, kömür ağırlık kaybeder. Yanma hızı, gazlaşma reaktivitesini tayin etmek için kullanılır [1]. Gazlaşma hızının düşünülebildiği iki yol vardır :

$$r = \frac{1}{W} \cdot \frac{dW}{dt} = \frac{1}{1-X} \cdot \frac{dX}{dt} \quad (1)$$

Burada; r, normalize edilen gazlaşma hızı, t zaman, W t zaman sonraki kömürün ağırlığı, X dönüşen kömürdür, $X = \frac{W_0 - W}{W_0}$, W_0 , kömürün girişteki kütlesidir, ve

$$r = \frac{-1}{W_0} \cdot \frac{dW}{dt} = \frac{dX}{dt} \quad (2)$$

Bu durumda r gazlaşma hızı olarak düşünülür. En çok kullanılan denklem genellikle (1)' dir. Bazı yazarlar, (2) denklemini de kullanmaktadırlar [1]. Molina ve Mondragon[1], kömür gazlaşma reaksiyonuna ait kinetik modelleri de karşılaştırmışlardır.

Bu buhar- karbon sisteminde olması muhtemel reaksiyonların aşağıdaki gibi olduğunu N. Kayembe [2] aşağıdaki gibi ifade etmiştir :



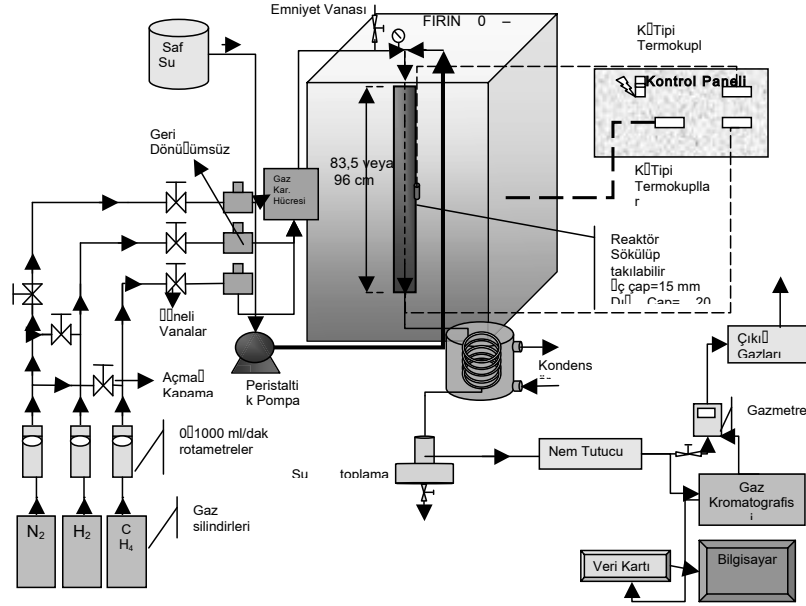


(3),(4) ve (6) reaksiyonlar kuvvetlice endotermik, buna karşılık (5) ve (7) reaksiyonlar orta seviyede ekzotermiktir. Reaksiyon: (5), su-gaz değişim reaksiyonu olarak bilinir. Daha önceki araştırmacılar ve bu reaksiyondaki gözlemlere göre reaksiyon (4)'nın 600 °C civarında baskın olduğunu ve (3) reaksiyonunun 900 °C' den itibaren etkin olduğu ve orta sıcaklık aralığında da her iki reaksiyonun aynı anda oluştuğu görülmüş ve literatürde de bu durum belirtmektedir. Literatürden, bazı araştırmacılar da, reaksiyon hız modeli olarak bir Langmuir tipi denklem olarak aşağıdaki ifadeyi önermişlerdir [2,3]. Katalizör yokluğunda karbon-buhar reaksiyonu için aktivasyon enerjisinin 60,7 kkal/mol ve %10 oranında K₂CO₃'ün kömürle birlikte kullanılması durumunda karbon-buhar reaksiyonunun aktivasyon enerjisinin 34,5 kkal/mol'e düştüğü rapor edilmektedir[2]. Mann ve arkadaşları[4], bir taşınım gazlaştırıcısında buharla kömürün gazlaşma kinetiğini modellediler. Kömür gazlaştırma taşıyıcısı modellenmesi için kinetik parametreleri literatürden seçtiler. Ötektik (eutectic) tuzlarını kullanarak kömürün katalitik gazlaştırılması Yeboah ve arkadaşları[5] tarafından gerçekleştirilmiştir. Tekli tuz katalizörlerinin aktivitesinin Li₂CO₃>K₂CO₃>Na₂CO₃ olduğunu belirtmişlerdir. Fakat, Kayembe[2], bunun tam tersinin doğru olduğunu kendi çalışmalarında belirtmektedir[6].

2. DENEYSEL SİSTEMİN TANIMI

Deney sistemi başlıca dört kısımdan meydana gelmektedir : **1).** Akış sistemi : 4 adet rotametre den oluşmaktadır. **2).** buhar sistemi : 0-4 bar işletme basıncı şartlarında çalıştırılabilen, 0-6 ml/dak su besleme kapasitesine sahip olan bir adet peristatik pompa, bir adet krom-nikel alaşımli çelikten yapılmış, 1,5 metre uzunluğundaki dikey bir boru, ve bir adet basınç göstergesinden oluşmaktadır. **3).** Krom nikel alaşımli yüksek sıcaklığa dayanıklı iki adet sabit yataklı reaktör, her biri 2 cm dış, 1,5 cm iç çapında, 96 ve 83,5 cm yüksekliğindedir. Borusal fırın, dış kısmı küp şeklinde olup sıcaklık kayıplarına karşı tamamen izole edilmiş olup, iç çapı 5 cm ve yüksekliği 80 cm olan seramik boru kısmı tamamen direnç telleri ile sarılmış durumdadır. Bu yüksek sıcaklık fırını ateş çimentosu ile kaplanmış olup, 1200 °C sıcaklıklara ısıtılabilir (Şekil 1). **4).** gaz analiz sistemi, iki kısımdan oluşmaktadır. **A).** Gas karıştırma sistemi, bu sistem, 4 adet rotametre den oluşmaktadır. **B)** Midi GC analiz cihazı: Cihazın içinde bir adet TCD dedektörü mevcuttur.

Cihaz içinde iki adet dolgu kolon mevcut olup bunlardan birisi Porapak Q ve diğeri de Molecular sieve kolonlarıdır[6].



Şekil 19. Deney Düzeneği Akım Şeması[6]

3. DENEYSSEL METOD

Bu çalışmada, farklı katalizörler kullanılarak kömürün farklı çalışma şartları altında gazlaştırılması incelenmiştir ve farklı çalışma şartlarının Hidrojen üretim verimi üzerine olan etkisi incelenmiştir. Çalışma esnasında, -30+40, -25+30, -30+45 mesh büyüklüğündeki kömür numuneleri %3, %5 ve % 10 oranında K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Li_2CO_3 katalizörleri ile karıştırılarak, Hidrojen veriminin önemli ölçüde arttığı gözlemlenmiştir[6]. Reaksiyon başlangıcında sistemde mevcut olabilecek oksijen bileşimini azaltmak ve reaksiyon için bir indirgen ortam sağlayarak, gazlaştırma reaksiyonu sıcaklık şartlarına kadar(300-400 °C) kömür tüketimini mümkün olduğunca minimize edebilmek amacı ile sistem girişine belli bir debide (300 ml/dak) azot gazı her deney başlangıcında beslenmiştir. Bu durum kömürün pirolizi safhasıdır. Sistem belli bir sıcaklığa gelir gelmez, derhal azot gazı kesilip su beslemesine başlanmıştır. Fırın sıcaklığı 400- 500 °C'ye gelir gelmez peristatik pompa çalıştırılmakta ve dakikada sisteme 1 gr saf su beslenmektedir. Çıkış gaz hacmi bir

akışmetre(Gazmetre) ile ölçülmüştür. Çalışmada deneyler, 350-900 °C sıcaklıklar arasında yapılmıştır. Bu çalışmada, Gaz Kromatoğrafisinin(Mini GC PR1200) test ve kalibrasyon çalışmaları birkaç defa tekrarlanmıştır. Gaz kromatoğrafisinden elde edilen analiz değerleri bir software vasıtası ile bir Pentium-4 bilgisyarda depolanmıştır. Gaz kromatoğrafisinin kalibrasyon çalışmaları ile H₂, CH₄, CO ve CO₂ gazlarına ait kalma(Elution times) zamanları atmosfer basıncında tespit edildi. Her bir komponente ait kalibrasyon eğrileri çizildi. Böylece, reaktörden gelen bilinmeyen numunedeki komponentler bu kalibrasyon eğrileri ile karşılaştırılarak her birinin gaz karışımındaki miktarları tayin edildi[6].

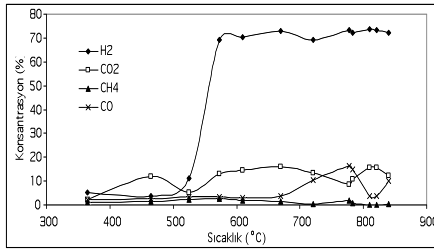
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, kömürün buharla gazlaşması incelenmiştir. Deneysel çalışmanın başlangıç safhasında Adıyaman-Gölbaşı kömürü kullanılmıştır. Bu kömürle bazı deneyler yapılmıştır. Bu linyitdeki kül oranı yaklaşık %40 civarındadır. İyi bir karbon kaynağı olmasına rağmen, çok yüksek kül muhteviyatı ve kömür gazlaştırma deneyleri esnasındaki keskin kokusundan dolayı daha sonraki deneylerde tercih edilmemiştir. Bunun yerine odun kömürü kullanılmıştır. Çünkü, bu kömürdeki kül oranı oldukça düşük ve kömürdeki karbon oranı yüksek olup istenmeyen kimyasal madde oranları düşüktür ve laboratuvar ortamındaki çalışma koşullarına herhangi bir olumsuz etkisi olmadığından dolayı, deneylerin büyük bir kısmında etkin bir şekilde kullanılmıştır[6].

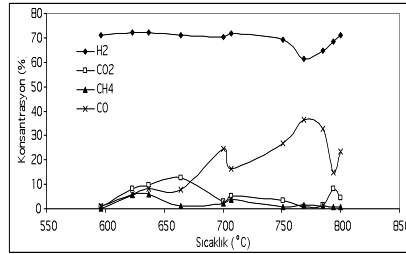
Deneysel çalışma başlangıcında bir kömür gazlaştırma deney programı hazırlanmıştır. Çalışma başlangıcında toplam 12 parametreye karar verildi. Bunlardan 3'ü sıcaklık(400,600, 800 °C) ve suyun besleme debisi tüm deneylerde 1 ml/dak olarak alındı. Katalizör olarak Na₂CO₃, K₂CO₃ ve Li₂CO₃ seçildi ve tane boyutu -25+30, -30+40, -30+45 mesh olarak belirlendi. Kömür miktarları 5 ve 15 gram olarak belirlendi. 15 gramlık bir kömür numunesinden yaklaşık 75-92 Lt'lik bir gaz üretilmiştir. 5 gramlık kömür numunesinden de yaklaşık olarak 25-28 Lt'lik bir gaz üretilmiştir. Belli bir zaman sonra kalan katı maddeye göre normalize edilen gazlaşma hızı değerleri (r_{SN}), 10⁻² mertebesinde olup her bir deney şartlarına bağlı olarak değişim göstermektedir. Bu metodla bulunan reaksiyon hız değerleri en güvenilir bulunmuştur. Benzer yoldan (dX/dt) değerleri hesaplanmış olup 10⁻³ mertebesinde ve her bir deneye ait reaksiyon şartlarına bağlı olarak değişim göstermektedir. Zamana göre katı maddenin mol fraksiyonundaki değişimler son derece güvenilir bulunmuştur.

Reaksiyonda oluşan hidrojene göre ortalama reaksiyon hızı değerleri bazı deneyler için ayrıca hesaplanmıştır[6].

Bu çalışmada, ön deneyler ve GC kalibrasyon çalışmaları hariç, 3 Seri deney yapılmıştır. I. Seri deneyler 15 gramlık kömür numuneleri ve Helyum gazı taşıyıcı olarak kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, Şekil 2-3' de gösterilmiştir. Belirtilen şekiller incelendiğinde, 400 °C'nin altında hemen hemen reaksiyonun hiç gerçekleşmediği görülmektedir. Reaksiyon, 425 °C civarında başlamakta ve 500 °C civarında hızlanmaya başlamaktadır. 550-600 °C'de reaksiyon iyice hızlanmaktadır. 600°C-625 °C'den itibaren reaksiyon hızı sabit bir değerde seyretmekte ve 800 -825 °C'ye kadar reaksiyon hızında fazla bir değişim görülmemektedir. Bu aralıkta, hidrojen oluşum hızı oldukça yüksek(%70-%75) ve buna bağlı olarakta diğer gazların üretimi de artmakta ve reaksiyon hızında oldukça yüksek seyretmektedir. 850°C'den sonra belirgin bir şekilde hidrojen oluşumunda ve diğer gazların (CO₂ ve CH₄ oluşumunda bir düşüş görülmüştür. Bu da reaksiyonun yavaşlamaya başladığının bir göstergesidir. Bunun sebebi, reaktördeki karbonun iyice azlaması ve ortamdaki hidrojen bileşiminin yüksek olmasından kaynaklanabilir. Yapılan gözlemlerde ve hesaplamalarda CO oluşum hızının 750-850 °C aralığında arttığı ve Metanın oluşum hızı 700 °C'de %10'laradan yüzde sıfırlara düşmektedir[6].



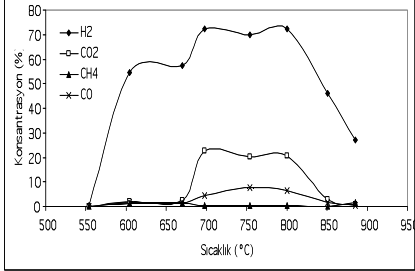
Şekil 2. Sıcaklığa karşı reaktör çıkışındaki gazların konsantrasyonları
% Konsantrasyonu Odun (Kömürü:15 gr, -25+30 mesh, %5 K₂CO₃, Basınç : 1 bar, Taşıyıcı :He) [6]



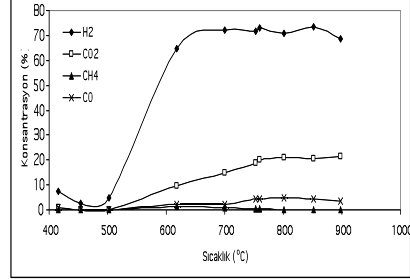
Şekil 3. Sıcaklığa karşı reaktör çıkışındaki gazların konsantrasyonları
% konsantrasyonu (-25+30 mesh, %5N₂CO₃ Odun kömürü: 15 gr, Basınç:1 bar, Taşıyıcı : He)[6]

II. Seri deneyler 5 gramlık kömür numuneleri ve Helyum gazı taşıyıcı olarak kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, Şekil 4-6 gösterilmiştir. Belirtilen Şekil dörüldüğü gibi, 400 °C'nin altında hemen hemen reaksiyonun hiç gerçekleşmediği görülmektedir. 500-550°C'de reaksiyonun hızlandığı görülmektedir. 600 °C'den 800 °C' ye kadar reaksiyonların yaklaşık aynı hızda devam ettiği ve hidrojenin oluşum veriminin (%70-75) oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Buna bağlı olarak reaksiyon

hızıda bu aralıkta daha hızlı görünmektedir. 850 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda, reaksiyon hızının belirgin bir şekilde azaldığı ve buna bağlı olarak oluşan gaz bileşimlerinde düşüşe geçmiştir[6].

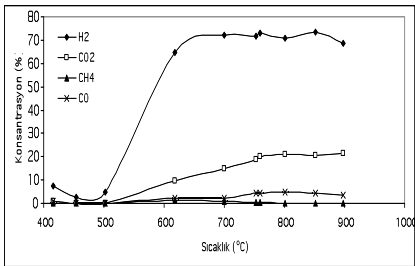


Şekil 4. Sıcaklığa karşı reaktör çıkışındaki gazalrın gazalrın % konsantrasyonu (%5 K₂CO₃, Odun kömürü : 5 gr, Taşıyıcı : He) [6]

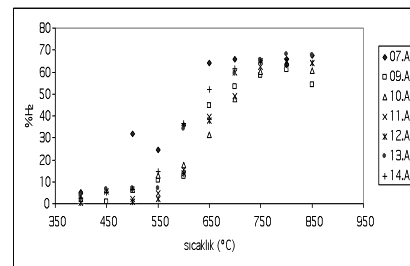


Şekil 5. Sıcaklığa karşı reaktör çıkışındaki % konsantrasyonu (%5 Na₂CO₃, Odun Kömürü : Taşıyıcı : He) [6]

III. Seri deneyler, 5 gramlık kömür numuneleri ve Azot gazı taşıyıcı olarak kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar toplu halde Şekil 7'de gösterilmiştir. Bu deneylerde, azot taşıyıcı gaz olarak kullanıldığı için hidrojen büyük bir hassaslıkla tayin edilmiştir. Şekil 6'da artan sıcaklıklara karşılık hidrojenin yüzde bileşimleri gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi reaksiyon 450°C'nin üstünde hızlanmaya başlamış ve 650 C°'de maksimum bir hıza ulaşmıştır. Daha sonraki sıcaklıklarda, 825 °C'ye kadar reaksiyon hızı aynı seviyede seyretmiştir. 850 °C'den itibaren reaksiyon hızı düşmeye başlamış ve buna bağlı olarak da hidrojenin % bileşiminde biraz düşüşler gözlenmiştir. Deney esnasında, 750-850 °C sıcaklık aralığında CO gazına ait bileşiminin artması, sağlık açısından önemli bir risk teşkil etmektedir. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda çalışma esnasında çok dikkatli olunması gerekmektedir[6].



Şekil 6. Sıcaklığa karşı reaktör çıkışındaki gazalrın Hidrojenin % konsantrasyonu (%5 Li₂CO₃, Odun Kömürü : 5 gr, Taşıyıcı : He) [6]



Şekil 7. Sıcaklığa karşı reaktör çıkışındaki % konsantrasyonu [6]

Bazı deneyler için aktivasyon enerjileri değerleri hesaplanmıştır. Reaksiyon ölçümlerinin büyük bir çoğunluğu 850 °C'nin altında alındığı düşünülecek olursa, bu reaksiyon birinci mertebeden olup, kimyasal reaksiyon kontrollüdür diyebiliriz. Literatürdeki benzer çalışmalarda da reaksiyonun kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu vurgulanmıştır[2-5]. Literatürdeki çalışmalarda, katalizörün kullanılmadığı durumlar için hidrojenin % bileşiminin maksimum %50 civarlarında olacağı ve aktivasyon enerjisinin de 60 kkal/mol olacağı belirtilmektedir[2]. Literatürde % 10 K₂CO₃ katalizörü ve 5 gram kömürün kullanılması durumunda aktivasyon enerjisinin 34,5 kkal/mol olacağı belirtilmektedir. Bu çalışmada, Şekil 2'deki deney, 15 gram kömür ve %5'lik K₂CO₃ katalizörü ile yapılmış olup bulunan aktivasyon enerjisi değeri 42,075 kkal/mol'dür. İzotermal şartların sağlanması, kullanılan katı madde miktarının azaltılması ile mümkündür. Bu da daha sonra yapılan 2. ve 3. seri deneylerin 5 gram'lık katı madde ile yapılması ile sağlanmıştır[6]. Diğer taraftan 5.deney'de 5 gr kömür+katalizör reaktöre yüklenmiştir. Bu deneyde kullanılan katalizör %5'lik Na₂CO₃ katalizörü'dür. Bu ölçümlerden hesaplanan aktivasyon enerjisi, 501-751 °C sıcaklık aralığında 18,8651 kkal/mol'dür. Belirtilen katalizörlerin kullanılması ile hidrojenin % bileşimleri, %50 den 75'lere kadar artışlar göstermiştir. Bulunan bu değerler de literatür ile uyum içindedir[2-5]. Şekil 6'daki deney Li₂CO₃ katalizörü ile yapılmıştır. Bu deneyde katalizörün kömür içindeki yüzdesi %5 dir. Bu deneyden bulunan aktivasyon enerjisi 17,983 kkal/mol'dür. Bu da reaksiyonun kimyasal reaksiyon kontrollü olduğunu kanıtlamaktadır. Literatürden %10 Li₂CO₃ yüklemesi için bulunan değer 16,88 kkal/mol'dür[4]. Bulunan bu değer literatürden bulunan değerle oldukça uyum içindedir[6].

5. KAYNAKLAR

1. Molina, A. and Mondragon, F., Reactivity of coal gasification with steam and CO₂, Fuel, 77(15), pp. 1831-1839 (1998).
2. Kayembe, N., Kinetics of the coal char-steam reaction, MSc Thesis, Iowa State University, Ames, Iowa, USA (1975).
3. Beeson, J.L., Continuous electrofluid reactor for coal char gasification, MSc Thesis, Iowa State University, Ames, Iowa, USA(1969).
4. Mann, M.D., Knutson, R.Z, Erjavec, J, Jacobsen, J.P., Modelling reaction kinetics of steam gasification for a transport gasifier, Fuel, 83, 1643-1650 (2004).
5. Yeboah, Y.D., Xu, Y, Sheth, A., Godavarty, A., Agrawal, P.K., Catalytic gasification

of coal using eutectic salts: identification of eutectics, Carbon, 41, 203-214(2003).

6. Levent, M., Küçük, Ö., Çalban, T., Hidrokarbon Reforming Prosesi ile Hidrojen Üretimi, TÜBİTAK-MAG Projesi Sonuç Raporu(3 Eylül 2007) ve Atatürk Üniversitesi BAP Projesi Sonuç Raporu (Mayıs 2008).

