

Çan Linyitinin Katalitik Gazlaştırılması ile Hidrojen Eldesi

Açelya SEÇER^{1*}

Arif HASANOĞLU¹

ÖZET: Bu çalışmada, yüksek kükürt (%5.61) ve kül (%23.09) içerikli Çan linyiti, Na₂CO₃, NiCl₂, Fe₂O₃, K₂CO₃ ve Ca(NO₃)₂ katalizörleri eşliğinde gazlaştırılarak bu katalizörlerin gazlaşma üzerindeki etkileri toplam gaz hacmi ve hidrojen gazı verimleri açısından değerlendirilerek, en etkin katalizör belirlenmiştir. Gazlaştırma deneyleri atmosferik basınçta, 0.5 mL dk⁻¹ akış hızında gerçekleştirilmiştir. 700 °C sıcaklıkta en etkin katalizör Na₂CO₃ olarak belirlenmiştir. 1.0 g kömürün (kuru-külsüz baz) 700°C’de, %3 Na katalizörü eşliğinde gazlaştırılmasında %74.7 H₂ oranı ile 2839 mL gaz elde edilmiştir. Optimum katalizör miktarı kullanarak, 600-900 °C arasındaki farklı sıcaklıklarda gazlaştırma deneyleri gerçekleştirilerek sıcaklığın gazlaşma üzerine etkileri incelenmiştir. Toplam gaz hacmi ve üretilen hidrojen gazı açısından en yüksek verim, 3033 mL toplam gaz hacmi ve %75.7 H₂ oranıyla, 900 °C sıcaklıkta elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: hidrojen, katalitik gazlaştırma, kömür

Hydrogen Production from Catalytic Gasification of Çan Lignite

ABSTRACT: In this study, Çan lignite, a Turkish lignite with a high Sulphur (5.61 %) and ash (23.09%) content, were gasified with Na₂CO₃, NiCl₂, Fe₂O₃, K₂CO₃ and Ca(NO₃)₂ catalysts and effects of these catalysts on gasification, in terms of total gas amount, and composition of produced gas was evaluated, and the most effective catalyst was determined. Gasification experiments were performed at atmospheric pressure with 0.5 mL min⁻¹ water feed flow rate. The most effective catalyst was determined as Na₂CO₃ at 700 °C. The total gas volume produced by gasification of 1.0 g of coal (dry-ash free) with %3 Na catalyst at 700 °C was 2839 mL with % 74.7 H₂. Finally, different gasification temperatures between 600-900 °C were tested with the optimum amount of catalyst and effects of temperature on gasification were evaluated. The highest gasification yield in terms of total gas volume and the produced amount of H₂ was obtained at 900 °C with 3033 mL total gas volume and 75.7 % H₂.

Keywords: hydrogen, catalytic gasification, coal

¹ Açelya SEÇER (Orcid ID: 0000-0002-5967-8700), Arif HASANOĞLU (Orcid ID: 0000-0002-1713-6946), Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 01130, Adana, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author Açelya SEÇER, e-mail: acsecer@cu.edu.tr

GİRİŞ

Dünya enerji ihtiyacının büyük çoğunluğu fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Fosil yakıtların mevcut miktarları, üretim maliyetleri, kullanım miktarları ve bu verilerin gelecek zamanlara ekstrapolasyonları fosil yakıtların gelecekte de başlıca enerji kaynağı olarak kullanılmaya devam edeceğini göstermektedir. Özellikle kömürün 22. Yüzyılın ilk yarısında en baskın enerji kaynağı olacağı düşünülmektedir. Ancak, fosil yakıtların doğrudan yakılarak kullanımının çevreye olan zararları, bu yakıtların kullanılmasında bazı sınırlandırılmalar getirmeyi ve bu yakıtların kullanımında bazı iyileştirmeler yapılmasını zorunlu kılmaktadır. Gazlaştırma, fosil yakıtları, biyokütle kaynaklarını ve atıkları, yanabilen gazlara veya ileri uygulamalarda kullanılacak sentez gazlarına çevirmek için kullanılan, hem enerji hem de kimyasal üretimi açısından daha çevre dostu olan alternatif bir yöntemdir. Kömür gazlaştırma, kömürden su, hava ve/veya su/oksijen karışımları ile başlıca CH_4 , CO , H_2 , CO_2 gaz karışımlarının üretilebileceği bir yöntemdir (Minchener, 2005). Bu şekilde üretilen gaz karışımı içerisindeki CO_2 oranı yanma prosesine göre daha az olmakta ve kömürde yer alan mevcut kükürt, SO_2 yerine daha kolay giderilebilen H_2S 'e dönüştürülmektedir. Hidrojen gazı, gelecek dönemlerde temiz enerji politikaları için kullanılması öngörülen en önemli enerji taşıyıcısıdır. Doğada serbest halde bulunamayan hidrojen, büyük ölçekli kullanımlar için, su, kömür, doğal gaz, bitkiler vb. kaynaklardan üretilmektedir. Kömürden gazlaştırma yolu ile hidrojen üretimi, mevcut kömür rezervlerinin sürdürülebilir enerji proseslerine entegrasyonu için önemli bir alternatiftir. Bu proseste en çok kullanılan gazlaştırıcı ajan saf su buharıdır (Stiegel ve Ramezan, 2006). Su buharı gazlaştırma prosesi ile kömürden hidrojen üretimi farklı katalizörler eşliğinde gerçekleştirildiğinde, ürün bileşimindeki H_2 oranının artışı ve kekeleşen kömürün

aglomerasyonu gibi sorunların ortadan kaldırılması ve nispeten düşük proses sıcaklıkları gibi avantajlar söz konusu olmaktadır (Ohtsuka ve Asami, 1997). Alkali ve toprak alkali metallerin kömür gazlaştırmadaki etkinliğinin incelendiği çalışmalar 1867 yılından beri yapılmaktadır (Hirsch ve ark., 1982). Erken dönem çalışmalarda, lityum, sodyum ve potasyum karbonatlarının su buharı ile grafit karbonunun gazlaştırılmasındaki katalitik aktivitesi termogravimetrik yöntemlerle belirlenmiştir (McGee ve Chatterji, 1978). Bu dönemden itibaren alkali metaller, toprak alkali metaller, geçiş metalleri ve bunların kompozitleri çeşitli araştırmacılar tarafından katalizör olarak kullanılmışlardır. Wang ve ark. K_2CO_3 katalizörünü hyper-kömür gazlaştırmada kullanarak yüksek H_2 verimi için etkili olduğunu göstermiştir. Kwon ve ark. linyit çarını %3 (a/a) Li_2CO_3 , Na_2CO_3 ve K_2CO_3 katalizörleri eşliğinde gazlaştırarak bu katalizörlerin gazlaştırmadaki etkinliğini $Na_2CO_3 > K_2CO_3 > Li_2CO_3$ olarak sıralamışlardır. Popa ve ark. Victoria Kahverengi kömürünü $FeCO_3$ eşliğinde gazlaştırarak $FeCO_3$ katalizörünün hem piroliz hem de gazlaşma reaksiyonlarının aktivasyon enerjilerini düşüren ve gazlaşma verimini arttıracak bir katalizör olduğunu önermiştir. Nikel içeren katalizörlerin kömür matriksi içerisine dağılılabilme özelliğinden ötürü düşük kaliteli kömürlerin gazlaştırılmasında etkin olabileceğinin gösterildiği çalışmalar mevcuttur (Nishiyama, 1986; Takarada ve ark., 1986). Dünya linyit rezervlerinin yaklaşık %1.6'sı Türkiye'de bulunmaktadır. Fakat bu linyitlerin çoğu düşük kalorifik değere sahiptir. Bu linyitlerin hidrojen üretimi amacıyla gazlaştırılması, kullanımının verimli bir şekilde değerlendirilmesi açısından alternatif bir yaklaşım olabilir. Bu çalışmada, %5.61 S içeriğine sahip düşük kaliteli, yüksek kül içerikli (%23.09) Çan linyiti, çeşitli katalizörler eşliğinde gazlaştırılarak elde edilen gaz, toplam hacim ve H_2 içeriği bakımından

incelenmiştir. Çalışmada atmosferik basınçta buhar faz reformlama (AVPR) adı verilen modifiye bir gazlaştırma yöntemi kullanılmıştır. Geleneksel su buharı gazlaştırma yöntemlerinde su buharı bir buhar jeneratörü ile üretilip gazlaştırma sistemine gönderilir ve proses sıcaklıkları 1000 °C'nin üzerindedir. Bu çalışmada, su buharı jeneratör ile üretilmemiş, gazlaştırıcı ajan olarak su, sisteme doğrudan gönderilerek reaktör girişinde buharlaşması sağlanmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

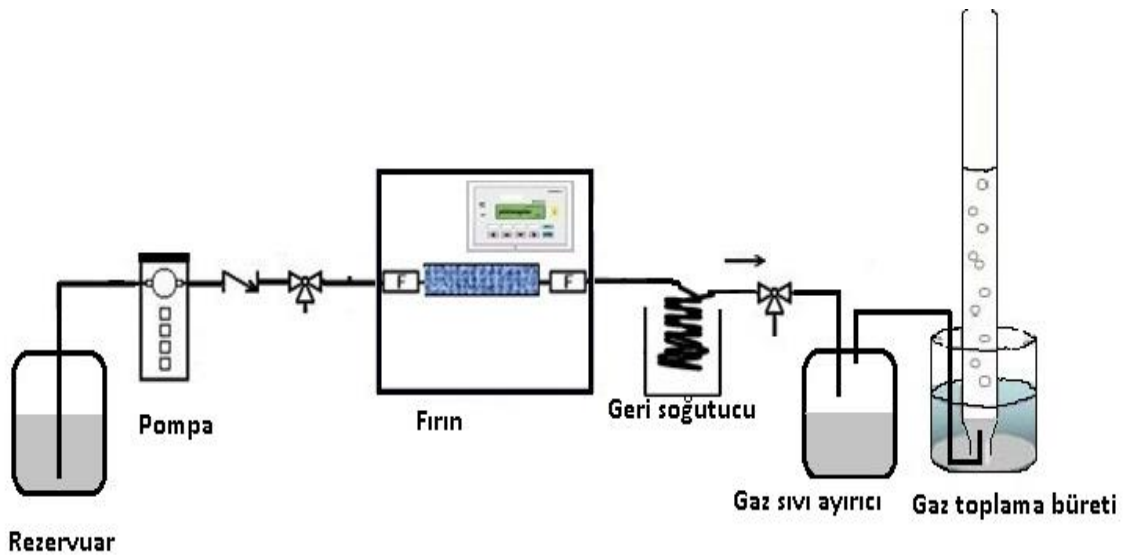
Materyal

Bu çalışmada Çan linyiti kullanılmıştır. Çan linyitine ait analiz sonuçları Çizelge 1.'de verilmiştir. Çalışmada katalizör olarak susuz sodyum karbonat (Na_2CO_3 , Merck, ≥ 99.9), susuz potasyum karbonat (K_2CO_3 , Merck, $>99\%$), demir (III) oksit (Fe_2O_3 , Alfa Aesar, 20-40nm APS powder), Nikel (II) klörür (NiCl_2 , AlfaAesar, 98%), kalsiyum nitrat tetrahidrat, ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Merck $>99\%$) kullanılmıştır. Gazlaştırma deneylerinde kullanılan katalizör

miktarı, metal içeriği bakımından kuru külsüz bazdaki kömürün %3'ü olacak şekilde belirlenmiştir.

Kömürün Gazlaştırılması

Çan kömürünün gazlaştırılması sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Metal bazında kuru külsüz bazda (kkb) kömürün %3'ü kadar katalizör içeren 1.0 g Çan kömürü (kkb) paslanmaz çelik reaktör içerisine (iç çap 0.56", dış çap 1.4") yerleştirilmiştir. Paslanmaz çelik reaktör bir yüksek sıcaklık fırını içerisinde dakikada 30 °C'lik artışlarla istenen sıcaklığa (600-900 °C) kadar ısıtılmıştır. Kolondan çıkan su gaz karışımı bir ön soğutucudan geçirilerek gaz-sıvı ayırıcı rezervuara giriş yapmıştır. Sıvı kısım bu rezervuarda toplandıktan sonra gaz karışımı kadmiyum asetat çözeltisi içinden geçirilerek oluşan H_2S CdS şeklinde çöktürülerek gravimetrik olarak belirlenmiştir. H_2S haricindeki diğer gazlar bir gaz büretinde toplanmış ve hacmi ölçüldükten sonra oluşan gazın kompozisyonu GC'de analiz edilerek saptanmıştır. Gazlaşma sistemine ait şema Şekil 1'de verilmektedir.



Şekil 1. Gazlaştırma sistemi

Çizelge1. Çan kömürüne ait kısa analiz ve elementel analiz sonuçları

Analizler	Analiz Sonuçları	Yöntem
C (ağ %, kb) ^a	56.32	ASTM D 5373-16
H (ağ %, kb)	3.84	ASTM D 5373-16
N (ağ %, kb)	1.01	ASTM D 5373-16
S (ağ %, kb)	5.61	ASTM D 4239-14e2
O (ağ %, kb)	10.13	ASTM D 3176-16
Nem (ağ %)	6.14	ASTM D 7582-15
Kül (ağ %, kb)	23.09	ASTM D 7582-15
Uçucu Madde (ağ %, kb)	37.62	ASTM D 7582-15
Sabit Karbon (ağ %, kb)	39.29	ASTM D 3172-13
Toplam Kükürt (ağ %, kb)	5.61	ASTM D 4239-14e2
Üst Isıl Değer (cal g ⁻¹ , kb)	5141	ASTM D 5865-13
Alt Isıl Değer (cal g ⁻¹ , kb)	4942	ASTM D 5865-13 ISO 1928-09

^akb: kuru bazda

Gaz Analizleri

Gazlaştırma deneyleri sonunda oluşan gaz karışımlarının hacimleri bir büret içerisinde toplanarak belirlenmiş ve analizleri gerçekleştirilmiştir. Gaz karışımının kalitatif ve kantitatif analizleri, iki kanallı termal elektrik iletkenlik dedektörlü Varian-450 gaz kromatografisi cihazı ile yapılmıştır. Hidrojen gazı, Argon taşıyıcı gazının kullanıldığı kanalda, Varian Restek Molsieve 5A (1m×1/8") kolon ile analiz edilmiştir. H₂ gazı hariç diğer gazların analizi, He taşıyıcı gazının kullanıldığı diğer kanalda, Varian Restek Shincarbon (100/120 mesh, 2m × 1/16"×1mm) kolonda gerçekleştirilmiştir. Kolon fırın sıcaklık programı, 40°C'de 3 dk bekleme, 8 °C dk⁻¹ ile 230 °C'ye yükselme ve bu sıcaklıkta 5 dk bekleme şeklinde toplam 31.75 dk sürecek şekilde ayarlanmıştır. Dedektör sıcaklığı 230 °C, filament sıcaklığı ise 300 °C olarak çalışılmıştır. Standart gaz karışımı olarak Elite Gaz Teknolojileri İnş. Tur. San. Tic. Ltd. Şti.den (İstanbul, Türkiye) sağlanan içerisinde % mol olarak sırasıyla 1.8±0.04 asetilen, 4.0±0.1 etilen, 3.9±0.1 etan, 4.9±0.1 metan, 16.0±0.3 karbonmonoksit, 22.0±0.4 karbondioksit ve

balans sağlayacak miktarda hidrojen (47.4±0.5) bulunan gaz karışımı kullanılmıştır.

Sıvı Analizleri

Gazlaşma deneyleri sonrasında oluşan sıvı ürünler bir rezervuar kabında toplanarak hacimleri belirlendi. Daha sonra bu sıvı, diklorometan çözücüsü ile ekstrakte edilerek, Thermo TR-5MS kapiler kolon (60m × 0.25 mm ID × 0.25 µm) kullanılarak, Thermo Finnigan GC-MS gaz kromatografisi-kütle spektrometresi cihazında analizleri gerçekleştirildi. GC-MS sıcaklık programı: 40 °C'de 5 dakika bekledikten sonra 280 °C'ye 5 °C dk⁻¹lık artışlarla yükselerek bu sıcaklıkta 10 dk bekleme şeklindedir. Ürünlerin içerikleri NIST (National Institute of Standards and Technology) kütle spektral kütüphanesi ile belirlenmiştir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

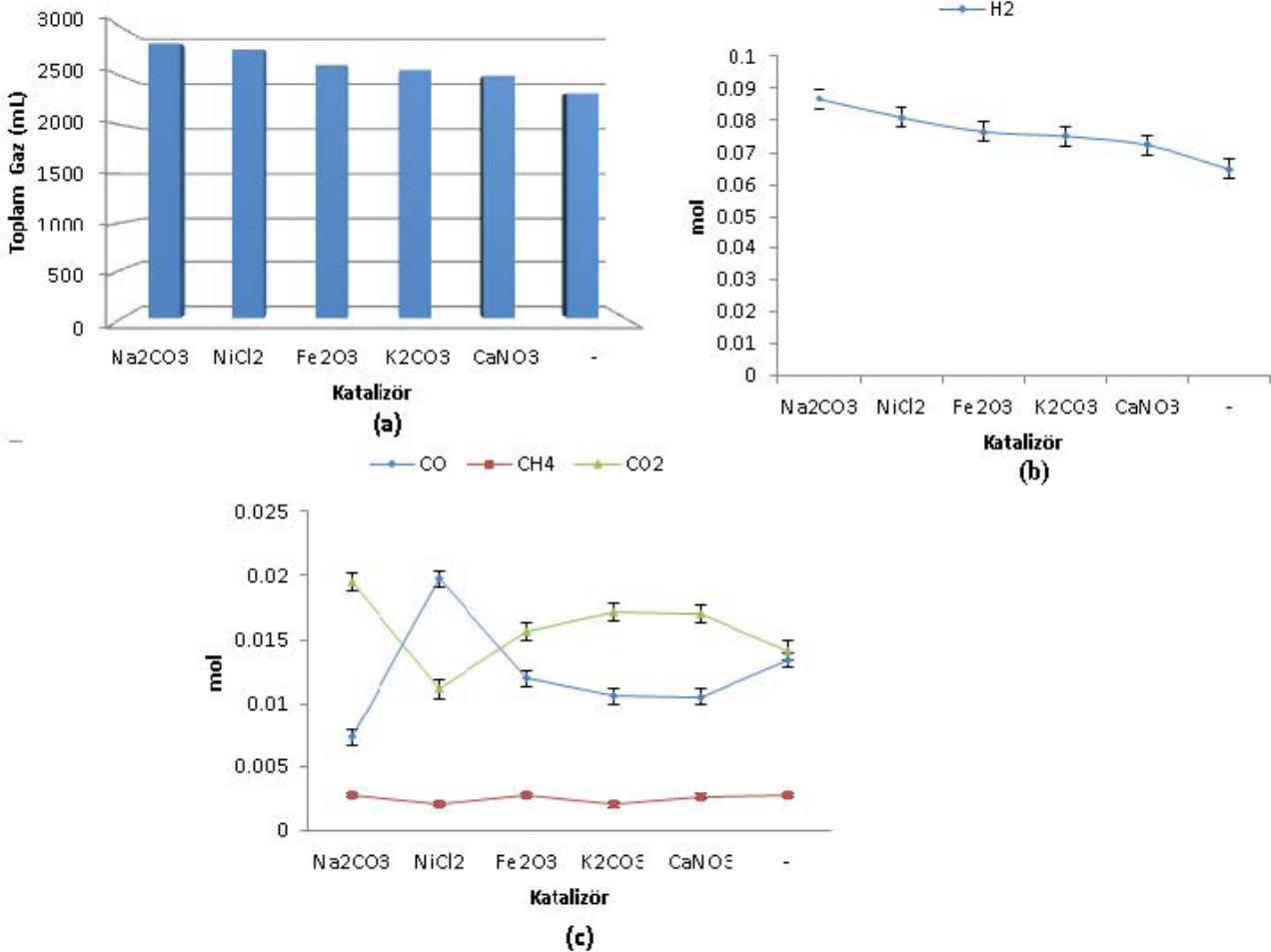
Katalizörlerin Gazlaştırmaya Etkisi

Katalitik kömür gazlaştırma prosesi yüksek karbon dönüşümleri ve kok kömürü aglomerasyonunun engellenmesi açısından bazı avantajlara sahiptir. Çalışmanın bu kısmında,

Na_2CO_3 , NiCl_2 , Fe_2O_3 , K_2CO_3 ve $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ katalizörleri $700\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta Çan kömürünün gazlaştırılmasında kullanılarak oluşan gazın toplam hacmi ve gaz kompozisyonu belirlenmiştir. Gazlaştırma deneylerinin tamamında elde edilen gazın kompozisyonu incelendiğinde başlıca oluşan gaz H_2 olmakla birlikte CO_2 , CO , CH_4 ve H_2S gazlarından oluştuğu gözlemlenmiştir. Gazlaştırma deneylerine ait sonuçlar Şekil 2’de verilmiştir.

En yüksek toplam gaz (2839 mL) ve en yüksek hidrojen (%74.7) Na_2CO_3 ’ın kullanıldığı deneylerden elde edilmiştir. Na gibi alkali

metallerin gazlaşma prosesinde büyük aromatik halka oluşumlarının ve yüksek molekül ağırlıklı uçucu hidrokarbonların oluşumunu engelleyerek bu ürünlerin düşük molekül ağırlıklı gazlaşma ürünlerine dönüşümünü sağlamaktadır. Bu durum gazlaşma verimine pozitif etki sağlamaktadır (Lu ve ark., 2015; Li ve ark., 2012; Xu ve ark., 2009). Çan kömürünün katalizör kullanılmaksızın gazlaştırılması sonucu toplam 2324 mL gaz oluşurken, Na_2CO_3 varlığında yapılan gazlaştırma deneylerinde oluşan toplam gaz miktarı 2839 mL olmuştur (Şekil 2).



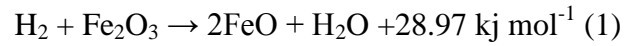
Şekil 2.(a) $700\text{ }^\circ\text{C}$ sabit sıcaklıkta farklı katalizörler eşliğinde Çan kömürünün gazlaştırılmasından elde edilen toplam gaz hacimleri, (b) gaz bileşimindeki H_2 gazı mol sayıları, (c) diğer gazların mol sayıları

Na_2CO_3 katalizörü eşliğinde yapılan gazlaştırma sonrası çözeltilerde yapılan GC/MS analizlerinde, katalizör kullanılmayan gazlaştırma sonrası çözeltilerde görülen yüksek molekül ağırlıklı alifatik hidrokarbonlara

rastlanmamıştır (Çizelge 2). Katalizörün kullanılmadığı deneylerden elde edilen gaz karışımındaki H_2 oranı %68.1 iken Na_2CO_3 ’ın kullanıldığı deneyde bu değer %74.7 olarak gözlemlenmiştir. Hem gaz bileşimindeki oranın

artması hem de toplam gaz hacminin artması ile birlikte, gazlaştırma sonucu elde edilen H₂ gazının miktarı Na₂CO₃ katalizörü varlığında (0.086mol), katalizör kullanılmaksızın yapılan gazlandırmada elde edilenden (0.06mol) daha fazladır. Na₂CO₃ eşliğinde yapılan gazlandırma deneylerinde gaz bileşimindeki % CO₂ oranı %16.8 değeri ile diğer katalizörler eşliğinde yapılan gazlandırma işlemlerinde elde edilenler arasında en yüksektir. Na₂CO₃ katalizörünün gazlandırmaya yaptığı pozitif etkisi önceki bazı çalışmalarla da kanıtlanmış durumdadır. Kwon ve ark. linyit çarını %3 (a/a) Li₂CO₃, Na₂CO₃ ve K₂CO₃ katalizörleri eşliğinde gazlandırılarak bu katalizörlerin etkinliğini Na₂CO₃ > K₂CO₃ > Li₂CO₃ şeklinde sıralamışlardır. Popa ve ark. Na₂CO₃ katalizörünün gazlaşma reaksiyonlarında aktivasyon enerjisini belirgin bir şekilde düşürdüğünü göstermiştir. En düşük CO₂, NiCl₂ katalizörünün kullanıldığı deneylerde gözlemlenmiştir. Buhar reformlama ve kuru reformlama reaksiyonları üzerinde etkisi bilinen VIII grup metallere nikel, endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu katalizörlerle 700 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda gazlandırma sonucu elde edilen gaz içeriğinin CO ve H₂ yönünden zengin olmasını sağlamaktadır. NiCl₂ ile yapılan deney sonuçlarında, hem toplam gaz miktarı açısından hem de karışımdaki H₂ gazının miktarı ve bileşimdeki oranı açısından katalizör kullanılmadan yapılan gazlandırmaya göre belirgin bir artış gözlenmiştir. Kömürün yüksek sıcaklıkta parçalanması sonucu oluşan hidrokarbonlar su buharı eşliğinde buhar reformlama reaksiyonlarına, eş zamanlı oluşan CO₂ gazı varlığında ise kuru reformlama reaksiyonlarına girerek CO gazı oluşturmaktadır. Nikel içeren katalizörlerin bu iki reaksiyon üzerindeki katalitik etkisi bazı çalışmalarla belirlenmiştir (Nishiyama, 1986; Takarada ve ark., 1986). NiCl₂ katalizörünün bu bağlamda Çan kömürünün gazlandırılmasındaki etkisi beklendiği üzere, elde edilen gaz karışımının içeriğindeki CO oranını belirgin bir şekilde

arttırması olmuştur (%17.4). Aynı zamanda toplam gaz içeriğindeki CO₂ (%9.8) miktarının en düşük olduğu gazlandırma NiCl₂ katalizörü eşliğinde gerçekleştirilmiştir. Toplam gaz verimi açısından gazlaşmada en yüksek üçüncü etkinliğe sahip olan katalizör Fe₂O₃'tür. Bu katalizör eşliğinde yapılan gazlandırma deneylerinde, toplam gaz hacmi açısından katalizör kullanılmaksızın yapılan gazlandırmaya oranla toplam gaz hacminde yaklaşık 289 mL artış gözlenirken, karışım içindeki hidrojenin yüzdesi %68.1'den %70.6'ya yükselmiştir. Kömürün pirolizi esnasında açığa çıkan hidrokarbonların buhar reformlama reaksiyon hızları uygun bir oksijen verici ajan varlığında artabilmektedir. FeO-Fe₂O₃ dönüşümü için yapılan termodinamik analizler, bu dönüşümün sentez gazının H₂ gazına dönüşümünde etkin olan su gaz değişim reaksiyonunu destekleyecek ideal entalpiye sahip olduğunu göstermiştir (Mondal ve ark., 2005). Ancak, H₂ gazı da bu koşullarda Fe₂O₃ tarafından eş zamanlı olarak oksitlenmektedir;



Bu durumda, hidrokarbon dönüşümleri ile artan gaz miktarı içerisindeki H₂ gazının bir kısmı Fe₂O₃ tarafından oksitlenerek karışımdaki oranının azalmış olması muhtemeldir. Fe₂O₃ katalizörü ayrıca CO-CO₂ dönüşümlerini de destekleyecek reaksiyonlarda yer alarak gaz karışımı içerisindeki CO oranının da CO₂ oranını arttıracak şekilde azalmasına neden olmuştur.

K₂CO₃ katalizörünün gaz karışımı içindeki %CO ve %CH₄ oranlarını düşürücü etkisinin olduğu bilinmektedir (Wang ve ark., 2009). Bu çalışmada, K₂CO₃ katalizörü varlığında %71.6 H₂ oranı ile 2564 mL toplam gaz üretilmiştir. Gaz bileşimindeki diğer gazların oranları; CO, %10.1; CH₄, %1.9 ve CO₂, %16.4 şeklindedir. Beklenildiği üzere, gazlandırma sonucu ürün bileşimi içeriğindeki en düşük %CH₄ oranı %1.9 ile K₂CO₃ katalizörü varlığında elde edilmiştir. Kullanılan katalizörler arasında en az etkinliğe

sahip katalizör $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ olarak belirlenmiştir. Bu katalizör varlığında yapılan gazlaştırmada toplam gaz hacmi 2505 mL olmak üzere gaz bileşimi; %70.6 H_2 , %16.6 CO_2 , %10.3 CO ve %2.9 CH_4 şeklindedir.

Deneylerde oluşan H_2S gazı CdS şeklinde çöktürülerek belirlenmiştir. Çöktürülen CdS miktarı 0.472g ile 0.501g aralığında gözlemlenmiştir.

Farklı katalizörler varlığında yapılan gazlaştırmalar sonrasında rezervuar kabında toplanan sıvıların GC/MS analizleri sonuçlar

Çizelge 1’de verilmiştir. Farklı katalizörlerin kullanıldığı deneylerden elde edilen sıvı ürünler yüksek konsantrasyonlarda fenol ve bunların türevlerini içermektedir. Genel olarak gazlaştırma sonrası toplanan sıvı içeriğinde fenol türevleri ve alifatik hidrokarbonlara rastlanmıştır. Bu bileşenlerin sıvı ürün içeriğindeki görece miktarları katalizöre bağlı olarak değişmektedir (Çizelge 2).

Çizelge 2. Farklı katalizörler varlığında yapılan gazlaştırmalar sonrasında rezervuar kabında toplanan sıvıların GC/MS analizleri sonuçlarının karşılaştırılması

RT	Ürün	Katalizörsüz	Na_2CO_3	NiCl_2	Fe_2O_3	K_2CO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
25.0	fenol	-	+	+	+	+	+
29.8	o-krezol	-	+	+	+	+	+
31.1	p-krezol			+	+	+	+
36.7	4-etil fenol	-	+	+	+	+	+
38.3	naftalin	-	+	+	-	+	+
76.1	dotriakontan	+	-	-	-	-	-
79.8	dokosan ($\text{C}_{22}\text{H}_{46}$)	+	-	-	-	-	-
83.4	9-hekzil heptadekan	+	-	-	-	-	-
84.3	Fenantren	+	-	-	-	-	-
86.8	9-n-hekzil heptadekan	+	-	-	-	-	-
93.2	3-Etil-5-(2’etilbütül) oktadekan	+	-	-	-	-	-

+:ürüne rastlandı; -: ürüne rastlanmadı

Katalizör Miktarının Etkisi

Çalışmanın bu bölümünde önceki çalışmalarda gazlaştırma verimi en yüksek olan Na_2CO_3 katalizörü miktarının gazlaştırma üzerine etkileri incelenmiştir. Bu amaçla metal içeriği bakımından kuru külsüz bazda kömürün ağırlıkça %1, %3 ve %5’i kadar katalizör kullanılarak elde edilen gazların toplam hacimleri ve bileşimleri belirlenmiştir. Farklı katalizör oranlarında elde edilen gazların hacimleri ve elde edilen gazların mol sayılarına ait sonuçlar Şekil 3’de verilmiştir.

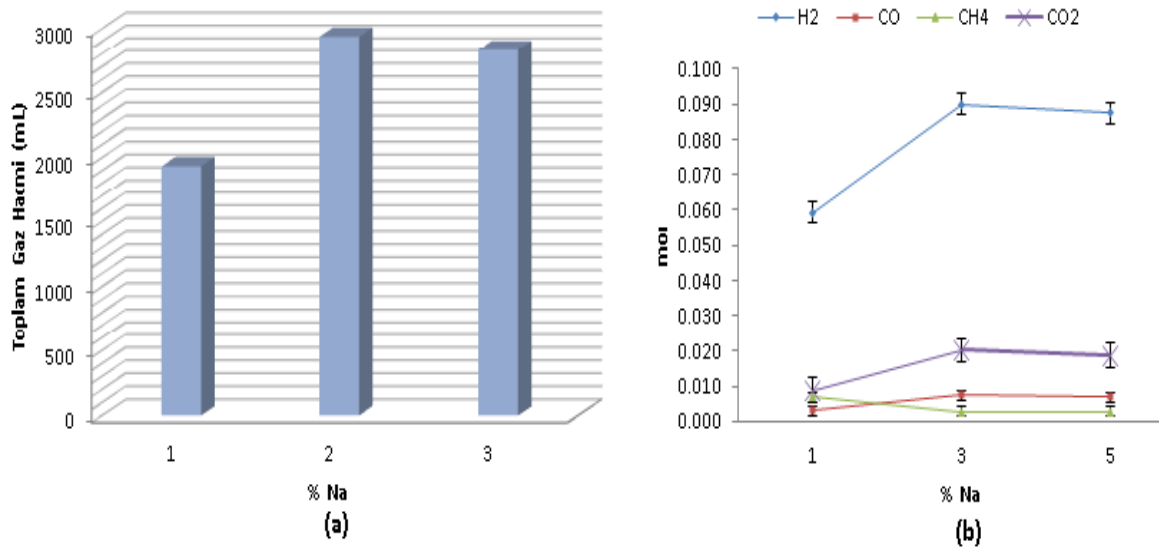
Katalizör olarak % Na oranının %1 den %3’e çıkarıldığında gaz hacminde yaklaşık 1000.0 mL

artış olmuştur. Bu artış, gaz bileşimindeki % H_2 değerinin aynı kalmasına rağmen, gazlaşma sonucu elde edilen H_2 gazı miktarının daha fazla olmasını sağlar. Na yüzdesinin %5’e çıkarılmasıyla gaz hacmi ve % H_2 değerinde anlamlı bir artış gözlemlenmemiştir. Karışım içindeki CO miktarı da % Na oranının %1 den %3’e arttırılmasıyla artış gösterirken, oranın %5’e çıkarılması anlamlı bir değişikliğe neden olmamıştır. Üretilen toplam gaz miktarı ve gaz içeriğindeki H_2 yüzdesi bakımından katalizör miktarının en uygun değeri %3 olarak tespit edilmiştir.

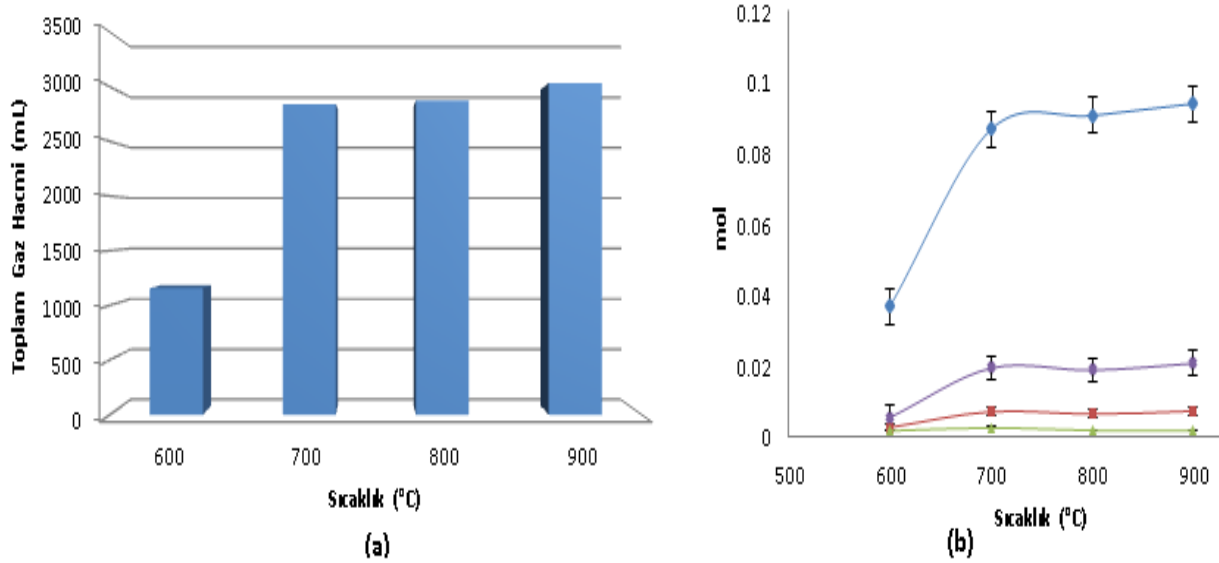
Sıcaklığın Etkisi

Çalışmanın bu bölümünde Na_2CO_3 katalizörü ile 600, 800 ve 900 °C sıcaklıklarda gazlaştırma deneyleri gerçekleştirilerek sıcaklığın toplam gaz miktarına ve gaz kompozisyonuna etkileri araştırılmıştır. Farklı sıcaklıklarda yapılan gazlaştırmalarda elde edilen gazların toplam hacimleri ve elde edilen gazların mol sayılarına ait sonuçlar Şekil 4 de verilmiştir. Sıcaklık, reaksiyonların termodinamik davranışları ve ekzotermik ve endotermik reaksiyonlar arasındaki denge nedeniyle gaz halindeki karışımın oranlarını ve gazlaşma verimini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Bazı çalışmalar, artan sıcaklıklara bağlı olarak daha yüksek karbon dönüşümlerinin ve daha yüksek gazlaştırma verimi eğiliminde olduğunu göstermiştir. Proses sıcaklığının 600 °C'den 900 °C'ye artırılmasıyla birlikte toplam gaz hacminde yaklaşık iki buçuk kat kadar artış gözlemlenmiştir. Sıcaklık artışıyla birlikte gaz karışımının bileşenleri yüzde dağılımları önemli oranda değişmemekle birlikte (H_2 , CO , CH_4 , CO_2 ve H_2S) karışımın ana bileşeni her sıcaklıkta H_2 'dir. Sıcaklık artışının karbon dönüşümlerini arttırarak gazlaşma verimini arttırması beklenen durumdur. Nitekim farklı

sıcaklıklarda yapılan gazlaştırma deneylerinde en yüksek gazlaşma verimi 900 °C sıcaklıkta yapılan deneylerden elde edilmiştir. 900 °C sıcaklıkta elde edilen toplam gaz hacmi 3033 mL iken, gazın içeriğindeki H_2 oranı %75.7'dir. Yapılan bazı çalışmalarda, gazlaştırma sonucu elde edilen gaz karışımında H_2 gazı oranının artmasında önemli etkisi olan su-gaz değişim reaksiyonunun 800-850 °C sıcaklık aralığında oldukça etkili olduğu bilinmektedir (Velez ve ark., 2009). Sıcaklığın 700 °C'den 800 °C'ye çıkarılmasıyla birlikte oluşan CO miktarının su-gaz değişim reaksiyonunun etkin olması nedeniyle azaldığı gözlemlenebilir. Bu reaksiyon aynı zamanda CO_2 oluşumunda da etkilidir ve 820-850 °C sıcaklık aralığında maksimum CO_2 oluşturmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda ise CO 'in gaz karışımı içerisinde miktarının arttığı gözlemlenmektedir. Bu sonuç CO oluşumunda yer alan endotermik buhar reformlama reaksiyonlarının etkisinden kaynaklanmaktadır. Metan dönüşümünü destekleyen iki reaksiyon olan kuru karbondioksit reformlama (CO_2 ile) ve metan buhar reformlama reaksiyonlarının etkisi ile sıcaklık artışıyla beraber karışımın CH_4 içeriğinin de azaldığı gözlemlenmektedir.



Şekil 3. (a) Farklı %Na oranlarında yapılan gazlaştırmalarda elde edilen ürün gazı içeriğindeki gazların hacimleri (b) farklı %Na oranlarında yapılan gazlaştırmalarda elde edilen ürün gazı içeriğindeki gazların mol sayıları dağılımları



Şekil 4. Farklı sıcaklıklarda elde edilen gazların (a) toplam hacimleri, (b) bileşimdeki gazların mol sayıları

SONUÇ

Farklı katalizörler eşliğinde yapılan gazlaştırma deneylerinde, hem toplam gaz hem de oluşan gazların hidrojen içeriği bakımından en etkin katalizörler sırasıyla Na_2CO_3 , NiCl_2 ve Fe_2O_3 olarak belirlenmiştir. En yüksek toplam gaz ve en yüksek hidrojen eldesi için kullanılması gereken katalizör miktarının kuru külsüz kömür ağırlığının %3'ü olacak şekilde metal içermesi gerektiği belirlendi. Farklı sıcaklıklarda Na_2CO_3 katalizörü ile yapılan gazlaştırmalarda, sıcaklığın gazlaşma verimini önemli oranda arttırdığı gözlenmiştir. En yüksek toplam gaz (3033 mL) ve en yüksek H_2 (%75.7) verimi 900 °C yapılan deneylerden elde edilmiştir. 1.0 g (kbb) Çan kömürünün 0.5 mL dk^{-1} akış hızında, 900 °C sıcaklıkta %3 Na_2CO_3 katalizörü ile gazlaştırılması sonucu oluşan H_2 , CO_2 , CO ve CH_4 gazlarının mol miktarları sırasıyla 0.094 mol H_2 , 0.020 mol CO_2 , 0.007 mol CO ve 0.002 mol CH_4 şeklindedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Ç.Ü. BAP birimi tarafından desteklenmiştir (FDK-2015-3741 nolu proje).

KAYNAKLAR

- Hirsch RL, Gallagher JE, Lessard JRR, Wesselhoft RD, 1982. Catalytic coal gasification: an emerging technology. *Science*, 215: 121-127
- Kopyscinski J, Lam J, Mims CA, Hill JM, 2014. K_2CO_3 Catalyzed Steam Gasification of Ash-Free Coal. Studying the Effect of Temperature on Carbon Conversion and Gas Production Rate Using a Drop-Down Reactor. *Fuel*, 128: 210-219
- Kwon TW, Kim JR, Kim SD, Park WH, 1989. Catalytic steam gasification of lignite char. *Fuel*, 68: 416-421.
- McKee D, Chatterji D, 1989. The Catalyzed Reaction of Graphite with Water Vapor. *Carbon*, 16: 53-57
- Minchener JA, 2005. Coal Gasification for Advanced Power Generation. *Fuel*, 17: 2222-2235.
- Mondal K, Piotrowski K, Dasgupta D, Hippo E, Wiltowski T, 2005. Hydrogen from Coal in a Single Step. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 44: 5508-5517
- Nishiyama Y, 1986. Catalytic behaviour of iron and nickel in coal gasification *Fuel*, 65: 1404-1409

- Ohtsuka Y, Asami K, 1997. Highly Active Catalysts from Inexpensive Raw Materials for Coal Gasification. *Catalysis Today*, 39: 111-125
- Popa T, Fan M, Argyle MD, Dyar MD, Gaoa Y, Tang J, Speicher EA, Kammene DM, 2013. H₂ and CO_x Generation from Coal Gasification Catalyzed by a Cost-effective Iron catalyst. *Applied Catalysis A: General* 464-465: 207-217
- Popa T, Fan M, Slimane RB, Bell DA, Towler BF, 2013. Catalytic Gasification of a Powder River Basin Coal. *Fuel*, 103: 161-170
- Stiegel GJ, Ramezan M, 2006. Hydrogen From Coal Gasification: An Economical Pathway to a Sustainable Energy Future. *International Journal of Coal Geology*, 65: 173 – 190.
- Takarada T, Tamai Y, Tomita A, 1986. Effectiveness of K₂CO₃ and Ni as catalysts in steam gasification *Fuel* 65, (5): 679-683.
- Tomita A, Ohtsuka Y, Tamai Y, 1983. Low Temperature Gasification of Brown Coals Catalysed by nickel. *Fuel*, 62 (2): 150-154.
- Wang J, Sakanishi K, Saito I, 2005. High Yield Hydrogen Production By Steam Gasification Of Hypercoal (Ash Free Coal Extract) with Potassium Carbonate: Comparison with Raw Coal. *Energy Fuels*, 19 (5): 2114-2120.