



Invited Review Paper / Çağrılı Derleme Makalesi
PRODUCING HYDROGEN FROM NATURAL GAS BY THERMAL METHODS

Olca KINCAI*, Haluk AĞUSTOS, Uğur AKBULUT

Yıldız Teknik Üniversitesi, Makine Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü, Yıldız-İSTANBUL

Geliş/Received: 17.03.2008

ABSTRACT

Thermal methods like steam reformation (SR), partial oxidation (PO_x), autothermal reformation(ATR) and thermal decomposition (TD) are hydrogen producing methods which are studied on frequently. Increase of reformation efficiency by development of catalizors and decrement of reactor sizes are the main observed points. Also decrement of temperature and pressure values which are 700-1300°C and 20-56 atm main target of case studies. For removeable and conventional usage, production of hydrogen with the cheapest and easy method is the main goal of improving these methods.

On the other side; gasification, biochemical processes and electrolysis are also being used for producing hydrogen. The main problem is the lack of cheap electric energy source during electrolysis. Despite the biochemical processes'high costs and complex device requirements researches are being continued on, but stil not accepttable for applicaitons. It is known that gasification process comes true between the range of 800-2000°C and on 40 atm pressure. Adding that process efficiency is 55% that a low reaction completion grade. Researches on gasification process are being continued on with more interest than biochemical processes.

Keywords: Hydrogen production, steam reformer, partial oxidation, autothermal reforming, thermal decomposition.

DOĞAL GAZDAN HİDROJEN ÜRETİMİNDE ISIL YÖNTEMLER

ÖZET

Buharla dönüşüm (BD), kısmi oksidasyon (KO), sıcaklık özdenetimli dönüşüm (SD), ısı ayrışma (IA) gibi ısı yöntemleri hidrojenin üretimi için üzerinde çok çalışılan yöntemlerdir. Katalizörlerin geliştirilmesi, reaktör boyutlarının daha küçük ölçeklere indirgenmesiyle dönüşüm verimlerinin artırılması, her bir ısı yönteme geçerli olan yüksek sıcaklık (700-1300°C) ve yüksek basınç (20-56 atm) aralıklarındaki çalışma koşullarının daha düşük basınç ve sıcaklık seviyelerine indirmesi, yapılan çalışmalarda gözlenen temel unsurlardır. Taşınabilir ya da yerel kullanımlara uygun en ucuz ve kolay yöntemle hidrojen üretimini sağlamak bu yöntemleri geliştirmenin temel amacı haline gelmiştir.

Hidrojen üretiminde ısı yöntemleri kullanıldığı gibi, diğer yandan, gazlaştırma, biyokimyasal ve elektroliz yöntemleri ile de hidrojen üretilmektedir. Elektroliz yöntemine ait üretim sürecinde kullanılacak olan elektrik enerjisi kaynağının ucuz temin edilmesi sorunu vardır. Biyokimyasal yöntem, pahalı, karmaşık cihaz ve düzeneklere ihtiyaç olması nedeniyle henüz uygulamaya uygun olmasa da araştırmalar sürmektedir. Gazlaştırma yöntemi ise; 800-2000°C arası sıcaklık ve 40 atm. basınç gibi yüksek süreç değerlerinde hidrojen üretimi gerçekleşmekte ayrıca %55 gibi düşük reaksiyon tamamlanma derecesinde kalmaktadır. Gazlaştırma süreci için çalışmalar, biyokimyasal yöntemlere göre daha fazla ilgiyle sürmektedir.

Anahtar Sözcükler: Hidrojen üretimi, buharla dönüşüm, kısmi oksidasyon, sıcaklık özdenetimli dönüşüm, ısı ayrışma.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: e-mail / e-ileti:okincay@yildiz.edu.tr, tel: (212) 383 28 13

1. GİRİŞ

Enerji üretimindeki talebin karşılanmasında yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının artmasına karşı, hali hazırda fosil yakıtlar dünya enerji üretiminde önemli yer tutmaktadır. Ancak son yıllarda fosil yakıtların yakılması sonucu ortaya çıkan SO₂, NO_x gibi gazların ve soğutucularda kullanılan CFC'ler ile halojenik bileşiklerin vb. neden olduğu çevre kirliliği, sera etkisi yaratan CO₂ emisyonlarının giderek artması gibi sorunlar ve bu konularda yapılan yasal düzenlemeler, enerji üretiminde yeni anlayışları da gündeme getirmiştir.

2000 yılında sadece CO₂ emisyonlarının sera etkisindeki payı %71 ve sera etkisinin artışıdaki payı ise %50 olarak tesbit edilmiştir [1]. CO₂'in atmosferdeki derişimi 150 yıl öncesine oranla bu gün %32 daha fazla miktardadır. ABD'nin ulaşım sanayisi CO₂ emisyonu'nun üçte birini üretmektedir. Bu alanda önemli iyileşmeler yapılması zorunluluk haline gelmiştir. CO₂ ve diğer gaz emisyonlarının azaltılması uluslararası çevre anlaşmalarında öncelikli koşuldur [2,3]. Bu nedenle, yakıt çevriminde enerji dönüşüm veriminin artırılması ile birlikte ulaşım için temiz enerji kaynaklarının kullanımı gerekmektedir [4,5]. Kyoto Protokolüne göre sıfır emisyonlu taşıtların (ZEV) üretilmesi amaçlanmaktadır. Akümülatör, yakıt pili ve elektrokimyasal sığa ile çalışan düzeneğin kullanımı gündemdedir. İçten yanmalı motorlara kıyasla Yakıt pilinin CO₂ emisyonu yaklaşık %30 daha azdır. Diğer kirlenici gazlar ise sıfıra yakın emisyon düzeyinde olduğu ölçülmüştür [6]. Bu nedenlerle, yakıt pili için gerekli H₂ in elde edilmesinde, CO₂ emisyonunun en az olduğu yöntemlerin geliştirilmesi temel hedef olmuştur.

2. HİDROJEN

Hidrojen 1500'lü yıllarda keşfedilmiş, 1700'lü yıllarda yanabilme özelliğinin farkına varılmış, evrenin en basit ve en çok bulunan elementi olup, renksiz, kokusuz, havadan 14,4 kez daha hafif ve tamamen zehirsiz bir gazdır. Güneş ve diğer yıldızların termonükleer tepkimeye vermiş olduğu ısının yakıtı hidrojen olup, evrenin temel enerji kaynağıdır. -252,77°C'de sıvı hale getirilebilir. Sıvı hidrojenin hacmi gaz halindeki hacminin sadece 1/700'ü kadardır. Hidrojen bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir (Üst ısıl değeri 140.9 MJ/kg, alt ısıl değeri 120,7 MJ/kg). 1 kg hidrojen 2,1 kg doğal gaz veya 2,8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir. Ancak birim enerji başına hacmi yüksektir.

Hidrojen doğada serbest halde bulunmaz, bileşikler halinde bulunur. En çok bilinen bileşiği ise sudur. Isı ve patlama enerjisi gerektiren her alanda kullanımı temiz ve kolay olan hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı enerji sistemlerinde, atmosfere atılan ürün sadece su ve/veya su buharı olmaktadır. Hidrojen petrol yakıtlarına göre ortalama 1,33 kat daha verimli bir yakıttır. Hidrojenden enerji elde edilmesi esnasında su buharı dışında çevreyi kirlenici ve sera etkisini artırıcı hiçbir gaz ve zararlı kimyasal madde üretimi söz konusu değildir [7]. Hidrojen çok amaçlı bir yakıttır. Hava ya da oksijen ile birlikte yakılarak ısıtma amaçlı olarak kullanılabilir. Motor ya da gaz türbiniyle bir jeneratörü tahrik ederek veya yakıt pili olarak kullanılmasıyla yüksek verimle elektrik üretilebilir. Kimya endüstrisinde ham madde olarak kullanılır [8]. Hidrojen en ucuz sentetik yakıttır. Sentetik yakıt sisteminde 1 GJ'lük enerji 18,65 \$'a mal olurken, güneş enerjisi ile üretilen hidrojen 13,02 \$'a mal olmaktadır.

Hidrojen elektroliz ile sudan da elde edilebilmesi nedeniyle sonsuz bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Fiziksel ve kimyasal özellikleri, benzine göre motordan daha yüksek güç elde etme imkanı sağlaması ve çevreye olumlu etkileri hidrojeni önemli bir alternatif yakıt durumuna getirmektedir. Taşıtlarda; basınç altında, sıvı halde ve metal hidrit şeklinde depo edilerek motor yakıtı olarak yararlanılır. Hidrojenin içten yanmalı motorlarda yakıt olarak kullanılmasına ilişkin düşünceler 1920'lere kadar uzanmaktadır. Son on beş yıl içerisinde hidrojenle çalışan değişik motorlar üretilmiş, otomobil ve otobüslere uygulanmıştır. İçten yanmalı motorlarda yakıt olarak kullanılabilenekte olup, bunlar çoğunlukla enjeksiyonlu motorlardır. Dizel motorlarda hidrojen enjeksiyonu ön yanma odasına yapılırken Otto motorlarında doğruca yanma odasına

Producing Hydrogen from Natural Gas by ...

yapılmaktadır. Bu motorların hem iki hem dört zamanlı olanları vardır. Son yıllarda hidrojen / benzin ve hidrojen / doğal gaz sistemli Otto motoru gibi uygulamaları denenmektedir [9-13].

Hidrojenin yanma ısısı oldukça yüksektir ve zehirli etkisi yoktur. Yanma sonucunda ise sadece su buharı oluşmuştur. Hidrojen yakıt pil kullanımında verim, ekonomi ve sıfır emisyon gibi üç önemli faydanın olduğu tespit edilmiştir. Ancak saf hidrojen, yakıt pili için en iyi yakıt olmasına karşın, yüksek difüzyon özelliğinden kaynaklanan dağıtım ve depolama güçlüğünün halen devam ettiği ifade edilmiştir [14-16].

Yakıt pilinde hidrojen kullanımı özellikle düşük sıcaklıklarda çok etkin olduğu, bu nedenle yakıt pili işletimi en iyi $\leq 100^\circ\text{C}$ 'da gerçekleşmiştir. Oluşan atık ısı, ortam ısıtma ve evsel amaçlar için uygunluğu ifade edilmiştir. Metanın doğrudan oksidasyonu yüksek sıcaklıklarda da etkin olmuş ve oluşan atık ısı çok amaçlı kullanılmıştır [17-22].

3. HİDROJEN ÜRETİMİNDE ISIL YÖNTEMLER

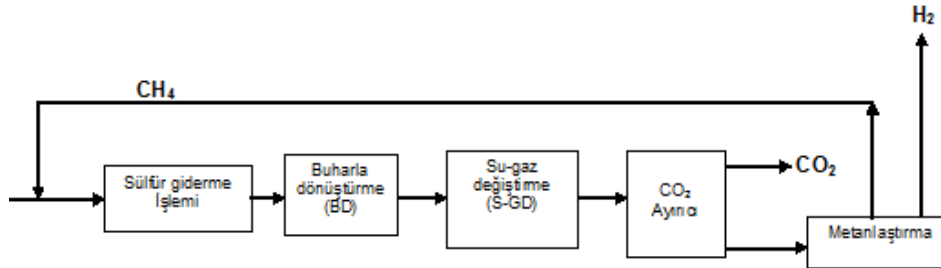
Bu çalışmada hidrojen üretimi için, **Buharla Dönüşüm (BD)**, **Kısmi Oksidasyon (KO)**, **Sıcaklık Özdenetimli Dönüşüm (SD)** ve **Isıl Ayrışma (IA)** yöntemleri ile ilgili yapılan deneysel çalışmalar ve sonuçları irdelenmiştir.

3.1. Buharla Dönüşüm Yöntemi (BD)

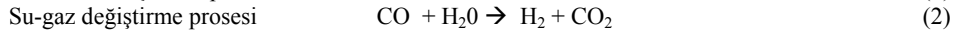
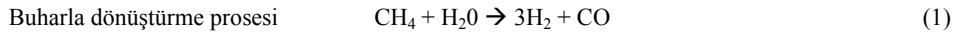
Kullanılan birçok üretim yöntemleri arasında buharla dönüşüm yöntemi %50'lik bir pay ile büyük bir yer tutar [23]. Bu yöntemde hidrojen zengin doğalgaz (%80-85'lik bir pay), metanol ve biyogaz gibi fosil yakıt kaynakları kullanılır [24-28]. Buharla dönüşüm yöntemi beş adet süreçten oluşmaktadır:

- Kükürt giderme
- Buharla dönüştürme (BD)
- Su-gaz değiştirme (SGD)
- CO₂ ayırma
- Metanlaştırma

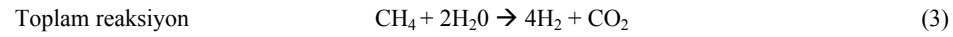
Buharla dönüşüm yöntemi genel akış şeması Şekil 1'de verilmiş olup kimyasal reaksiyonu ise aşağıdaki gibi olduğu tespit edilmiştir [29-32].



Şekil 1. Buharla dönüşüm genel akış şeması



+ _____



Görüldüğü gibi genel kimyasal reaksiyonda öne çıkan prosesler, Buharla dönüştürme (BD) ve su-gaz değiştirme (S-GD) prosesidir. Buharla dönüşüm yönteminde, öncelikle doğalgazın içindeki kükürlü bileşikler giderilmiş ve Ni esaslı katalizör kullanılması önerilmiştir.

BD yüksek sıcaklıkta gerçekleşen endotermik bir reaksiyondur. Bu sıcaklık 760-980°C olup uygulanan basınç 35 atm'dir. Reaksiyon için aşırı miktarda su buharı kullanılmıştır. Su buharı miktarı, hidrokarbon kabındaki ürün gaz karışımının bileşimi, sıcaklık, basınç, katalizör yatağı içinden geçiş hızları tepkime dengelerini belirlemiştir. Ek hidrojen üretimi için, oluşan CO dönüştürücüden çıkan gaz karışımı ile birlikte su-gaz değiştirme birimine (S-GD) gönderilerek H₂ ve CO₂'e dönüştürülmüştür.

Son yapılan çalışmalarda BD reaksiyon sıcaklığı ve basıncın düşürülmesi hedeflemiş, 727-877°C sıcaklık aralığında, 4-10 MPa işletme basıncında, Ni katalizör kullanılarak yapılan araştırmada prosesin atmosferik basınçta da gerçekleştirilmesine karşın, daha yüksek basınçların verimi artırdığı görülmüştür. Normal endüstriyel uygulamada basınç 2,17-2,86 MPa aralığındaki reaksiyon endotermik bir reaksiyon olup gerekli ısı dışarıdan yanma ile sağlanmıştır. Bu proses için su buharı / karbon mol oranı 3-5 aralığında olması gerektiği tespit edilmiştir [15, 33].

Birinci adım olan BD'de 43,3 kJ /mol H₂ oranında enerji harcandığı ortaya çıkarılmış, yapılan çalışmada reaksiyon için, su buharı / karbon oranı 3-5 aralığında, sıcaklık 800-900°C aralığında ve 35 atm. basınç kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Isıl verim %50 civarında ve BD sonrası ürünlerin hacim yüzde oranları H₂ %74, CO %18, CO₂ %6, CH₄ %2 olarak tespit edilmiştir [31].

SGD, orta derecede ekzotermik bir reaksiyondur. 315-370°C gibi düşük sıcaklıklar daha uygun denge koşulları sağlayabilmek ve reaksiyonu H₂ üretimi yönünde etkilemek için kullanılmış basınç bu reaksiyonu etkilemediği ölçülmüştür. Aşırı su buharı ise bu reaksiyonu tamamlanma yönünde etkileyen ve katalitik bir reaksiyon olduğu gözlenmiştir. Gaz ve su buharı karışımı, demir oksitli katalizör içeren CO ve BD'de oluşan CO, H₂'den ayrılarak uzaklaştırılır [29]. Yapılan diğer bir çalışmada, SGD süreci sonunda CO oranı %0,4'e kadar düşürülmüştür. Gaz saflaştırma birimine %97-98 saflıkta gelen H₂, basınç salınımlı tutunma yöntemiyle %99,99 oranına kadar saflaştırılmış, 0,35-0,42 m³/m³ H₂ oranında oldukça yüksek CO₂ çıkışı ölçülmüştür [31]. Ayrıca bu birimde oluşan CO₂ metanlaştırma işlemi ile metana dönüştürülmüş ve böylece H₂ saflaştırılmıştır.

Düşük tepkime sıcaklığında BD ile hidrojen üretim yönteminde, reaktör içindeki membran üzerinden hidrojenin seçimli olarak geçişi temel sorun olarak tespit edilmiştir. Hidrojenin geçişini yüksek oranda sağlayan Pd (palladyum) yüzeyli asimetric gözenekli seramik membranlar bu çalışmada kullanılmıştır. Doğal gazdan BD ile hidrojen eldesinde Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücre (PEFC) düzeneklerinin kullanılabilir olduğu görülmüştür. Bu çalışmadaki önemli bir husus da reaksiyon boyunca çalışma sıcaklığında termodinamik olarak katalizörün ısıl etkinliğinin artırılmasına yönelik çalışmalar yapılması önerilmiştir [34].

Diğer bir çalışmada, Hidrojen geçirgenli membran reaktör kullanarak, BD ile metandan saf hidrojen üretimi sağlanmıştır. 773 ve 823 K'de metanın en fazla dönüşümü için yan tepkimenin dengesi, Pa-membran üzerinden geçen hidrojen / üretilen hidrojen oranına bağlı olduğu gözlenmiştir. Reaktördeki dönüşüm, 11 mikrometre gözenekli paslanmaz çelik Pa - membran ve Ni katalizörün etkisi ile gerçekleşmiş üretilen hidrojenin membrandan geçerek tepkime ile denge oluşturduğu ölçülmüştür. Yüksek etkinliğe sahip katalizörler ve yüksek hidrojen geçirgenliğine sahip membranlar, metanın yüksek derecede dönüştürmüş, aynı zamanda bu sonuç, reaktör membran yüzeyi yüksek hızla hidrojen geçişini sağlamıştır [35].

En son yapılan bir çalışmada ise, metanın BD ile hidrojen üretiminde ekserji analizi yapılmış, BD modeli kimyasal denklik modeli kullanılarak geliştirilmiş, literatürdeki işletme parametreleri kullanılarak "temel-durum" denklikleri ortaya çıkarılmıştır. BD'nin işletme ölçütlerinin, denek verimine etkilerini gösterebilmek için farklı değerlerle çalışılmıştır. "Temel-durum" için ısıl ve ekserjetik değerler hesaplanmış, literatürde verilerden daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Ekserji kaybının ana kısmı, kimyasal reaksiyonların yüksek tersinmezliğinden ve

Producing Hydrogen from Natural Gas by ...

ısı transferinden oluştuğu önemli miktardaki ekserji kaybının atık buhardan kaynaklandığı hesaplanmıştır. BD'nin farklı işletme ölçütleri ile yapılan çalışmalarında; üretilen hidrojen ile gereksinim duyulan metan arasında ters orantılı bir bağıntı olduğu hesaplanmıştır [36].

Hidrokarbonların veya alkollerin, BD ile hidrojen üretiminde kullanılan plazmalar ayrıca incelenmiştir. Plazma, atmosfer basıncında ve 100°C gibi düşük sıcaklıkta çalışan bir dielektrik engelli deşarj (DBD) reaktöründe aktif hale getirdiği ifade edilmiştir. Reaktörün, işletmede sırasında düşük üretim maliyeti sağladığı belirlenerek elde edilen verilerle metan, metanol ve etanolün dönüşümü için yeni bir yaklaşım olduğu sonucuna varılmıştır. Metan'ın, %70 oranında CO ve H₂'e diğer bir hidrokarbon oluşmaksızın dönüştüğü ölçülmüş ve reaktörün yapısı ve işletme koşulları da ayrıca incelenmiştir [37-39].

BD ile ilgili çalışmaların bir kısmı da yakıt hücrelerinin ve reaktörlerin geliştirilmesi konusunda devam eden simülasyon çalışmalarındadır. Bu çalışmalardan biri de boru tipi reaktör içindeki; membran kalınlığı, sıcaklık, reaksiyon denge koşulları, konsantrasyon, reaktör uzunluğu gibi ölçütler tespit edilmiştir. Belirlenen tespitlerin metanın dönüşüm sürecine etkileri temel alınarak simülasyon çalışması ile en uygun tasarım yapabilmek imkanı sağlanmıştır [40-42]. Yakıt hücresi modelleme için geliştirilen düzeneğe 400°C'de ZnO ile H₂S'ün tutundurulması (desülfürizasyon), 800°C'de buhar dönüştürücü, 200-400°C'de su-gaz değiştirme birimi, 150-200°C'de seçimli oksitleyici (PrOx) ve 70-80°C'de PEM cihazlarının tasarımı gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada modelleme için Matlab yazılımı uygulanmış ve referans edilen diğer bir deneysel çalışma sonuçları ile yaklaşık aynı değerler bulunmuştur [43]. Tek adım sürecinde metan yaklaşık olarak CH₄ %88 oranla reaksiyona girmekte ve oluşan gaz karışımından %95 oranında H₂ üretimi gerçekleştirilmiştir. Tek adım süreci, adyabatik akışkan yatak ve eşzamanlı üç farklı reaksiyondan oluştuğu ve bu sürecin, dönüştürücü katalizörü ile CO₂ tutucu bileşenlerini içerdiği belirtilmiştir. S-GD biriminin katalizörsüz çalıştığı açıklanmıştır [44].

Farklı şirketlerin Konutlar için geliştirdiği PEM tipi yakıt pili uygulamaları (Sanyo, Toyota, Fuji, Toshiba, Matsushita) üzerinde; desülfürizasyon, buharla dönüştürücü, su-gaz değiştirme, CO ayırıcı ve buhar jeneratörü birimleri arasındaki bağıntıların çıkarılması ve geliştirilmesi için karşılaştırılmıştır [45]. PEM yakıt pilinin konutlara uygulanmasında gerçekleştirilen başka bir çalışma ise; doğal gaz ile çalışan, Viessman'ın geliştirdiği evsel PEM yakıt pildir. Bu pil 3 kW ısı gücü ve 2 kW elektrik gücüne sahiptir. Bu düzenekte, dönüştürücüye beslenen gaz, sülfür giderme biriminden geçmektedir. Buhar dönüştürücü 600°C'de çalışmaktadır. Oluşan CO gazı ve seçimli metanasyon dönüşüm tepkimesi için saf metal katalizörü kullanılmış, cihaz 30 dakikadan daha az sürede devreye girdiği ve elektriksel veriminin yaklaşık %28 olduğu ölçülmüştür [46].

Yakıt pili için yapılan bir diğer çalışmada, mikro reaktörde 120–250°C sıcaklık aralığı ve Cu/ZnO/Al₂O₃ katalizörü eşliğinde su–gaz değişim tepkimesinden elde edilen deneysel verilerle lineer olmayan en küçük kareler yöntemi ile reaktör modellenmiştir [47]. Yakıt pilleri için, doğalgazın BD yöntemiyle dönüşümünde katı faz katalizör kullanılmış, diferansiyel ve cebir eşitlikleri ise sonlu elemanlar, ortogonal yerleştirme ile düzenlenmiş ve Matlab ile çözülmüştür. Bu çalışma da ise reaktör boyu, konsantrasyon, etkinlik çarpanı, reaksiyon hızları, sıcaklık ve basınç değerleri hesaplanmıştır. Fakat karmaşık olan ortogonal algoritmanın ayrıntı çözümleri yapılmamıştır [48].

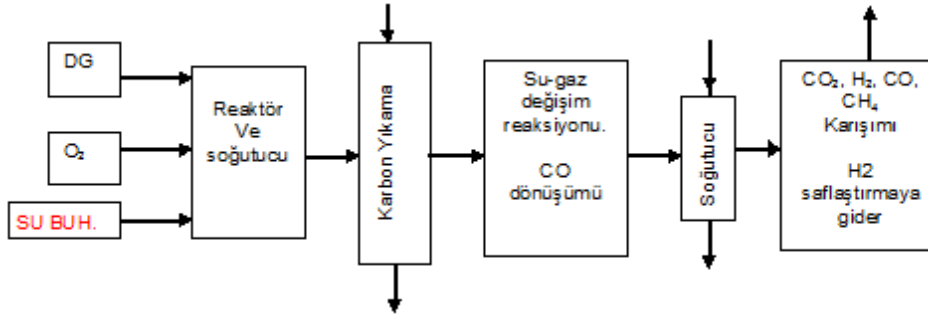
Yüksek hidrokarbonlu bileşikler için BD'nin modellenmesi ve optimizasyonu çalışmasında, heptan'ın oksitlenmesi üzerinde nikel katalizörünün etkisi tespit edilmiş ve bu sonuç BD sistemi ile eşzamanlı olarak akışkan yataklı membranların etkinliğini de arttırmıştır. Ayrıca piston akışlı reaktör modeline ait süreç ölçütleri, palladyum-H₂ membran ve yoğun oksijen-membran kullanılarak farklı iki yaklaşımla araştırılmıştır. Termodinamik denge sınırlarında, hidrojen membran kullanılarak yüksek saflıkta H₂ üretimi simülasyonla hesaplanmıştır [49]. Hidrojen üretiminde heptan gazı kullanılarak, yüksek hidrokarbonların BD ile toplam süreç arasında ilgisi BD ve SD yöntemlerin her ikisi de kullanılarak araştırılmıştır. Su

ve heptanın doğrudan teması için yapılan deneyler sonucu elde edilen verilerle en uygun enerji tüketimi için optimizasyon çalışması yapılmıştır [50].

Farklı bir tasarım yaklaşımı olan sürgülü deşarj reaktöründe (SDR) ise metanın BD'de oksijenin etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada doğalgaz ve gazolin içeren hidrokarbon yakıtlarla, plazma dönüştürücüler kullanılarak yüksek verimle hidrojen gazı üretilmiştir. Ayrıca SDR'de metan kullanılmış deneysel verilerle ve modelleme çalışmaları yapılmıştır. Deneyler sonrası 1-2 kW gibi düşük güçte elektrik üretimini destekleyecek H₂ elde edilmiştir. %0,5'den daha az CO₂ veren SDR yalın ve temiz çalışan bir düzenek olduğu, bu reaktörün diğer üretim yöntemlerine göre daha çok gelişmeye açık olduğu ifade edilmiştir [51].

3.2. Kısmi Oksidasyon (KO)

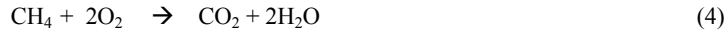
Bu proste kapalı bir yanma odasında başlangıç hidrokarbonun su buharı eşliğinde, sınırlı miktarda O₂ ile alev sıcaklığı 1300-1500°C arasında katalitik olmayan kısmi bir yanma gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda hidrojen, karbonmonoksit ile bunların yanında az miktarda CO₂, CH₄ ve benzeri içeren ham sentez gazı üretilmiştir. Hidrokarbonun KO basamağından önce kükürt giderme işlemine gerek olmadığından KO yönteminin geniş bir çalışma aralığında olduğu ifade edilmiştir. Buna karşılık bu süreçte % 95-99 saflıkta O₂ kullanılmıştır [29].



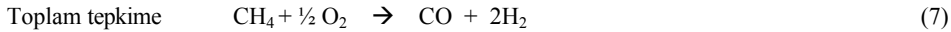
Şekil 2. Kısmi Oksidasyon süreci genel şeması [29]

Metanın KO'yu aşağıdaki tepkimelerle açıklanabilmektedir. Tepkimenin katalitik olmadığı ve, toplam tepkimenin 1100-1500°C'da ekzotermik süreçle gerçekleştiği ifade edilmiştir.

Tepkime aşamaları;



+



İkinci ve üçüncü tepkimeler endotermik olup bu tepkimeler için gerekli olan ısıyı birinci tepkime ısı üreterek sağlanmış ve toplam tepkimenin ekzotermik olduğu bu koşullarda ısı geri kazanımı sağlanabileceği belirtilmiştir. Doğalgaz veya hidrokarbonun C/H oranına ve katılan su buharı miktarına bağlı olarak ürün gazı karışım oranı tespit edilmiştir. Süreçler 20-40 atm aralığında çalıştığı, hidrokarbon ve oksijen birbirlerinden ayrı olarak ön ısıtıcıdan geçirilerek ve

Producing Hydrogen from Natural Gas by ...

reaktöre gönderildiği belirtilmiştir. Reaktörün yüzeyi refrakter malzeme ile kaplanmıştır. 20-40 atm.ve 1300-1500°C koşullarında meydana gelen reaksiyon ürünü H₂'i arttırmak, C oluşumunu azaltmak ve alev sıcaklığını düşürmek için su buharı ilave edilmiştir. Doğalgazda C oluşumu diğer sıvı hidrokarbon kaynaklarına göre daha az olduğu ölçülmüştür [15].

Reaktör çıkışında H₂ ve CO yanında C tanecikleri, az miktarda su buharı, CO₂, O₂ ve reaksiyona girmemiş hidrokarbon bulunmuş, C tanecikleri, yanma gazlarının su ile yıkanarak ve oluşan karbon çamuru süzülerek ayırmak suretiyle giderilmiştir. Buradaki proseste uygulananlar, elde edilen ham gazda kükürtün giderilmesi işleminden sonra, S-GD süreci için uygulananların aynısı olduğu ifade edilmiştir. Su-gaz değiştirme reaksiyonu sonucu oluşan CO₂ monoetanolamin yıkaması ile giderilmiş ve ortamda kalan CO, H₂ ile reaksiyona girerek metan gazına dönüştürülmüştür. Üretilen her 1000 m³ (H₂ + CO) için yaklaşık olarak 260 m³ %95-99 saflıkta O₂ gazı kullanılır. Kızgın ham ürün gaz yıkayıcıdan gelen kızgın su akımı ile doğrudan ani olarak soğutulur ve sonra ani su yıkayıcı ile yıkanır. Daha sonra süzgeçten geçirilir böylece C taneciklerinin ürün gazdan ayrılması sağlanmış olur [29].

KO ticari olarak Ancak BD ile birlikte kullanılmaktadır. Bu proseste oksijen ve hava, kontrollü olarak yüksek sıcaklıkta yakıt ve buhar ile karıştırılır. Diğer taraftan KO, fuel-oil ve dizel gibi daha ağır yakıtlar kullanılabilirdiğinden daha avantajlıdır. KO hızlı bir prosestir, küçük reaktör hacimleri yeterlidir ve işletmeye alınması hızlıdır. Aksine, BD yavaş bir prosestir, büyük reaktör gerektirir ve daha yüksek verime sahiptir. KO'da normal olarak reaksiyon sıcaklıkları daha yüksektir. KO prosesi daha hızlı olduğu için yakıt pilinin daha hızlı devreye alınmasını sağlar. Doğal gaz veya metanın KO'yu 1250-1350°C sıcaklık aralığında gerçekleştirir. Oysa daha yüksek hidrokarbonların KO'yu 900-1650°C sıcaklık aralığında yapılır [15].

Hidrojen ve karbonmonoksit üretimi, örneğin bir mikro yakıt pili için adyabatik monolitik islah edicinin sayısal bir modeli ile araştırılmış ve ekonomisi üzerinde durulmuştur [52]. Kısmi oksidasyon metodu (KO) ile hidrojen üretimi (CH₃OH + 0,5 O₂ → 2H₂ + CO₂), Au/Al₂O₃ ve ZnO destekli Au/Al₂O₃ (Au/ZnO/ Al₂O₃) katalizi çerçevesinde incelenmiştir. Katalizörler, "tortu-çökeltme" metodu ile hazırlanmış ve XRD, TEM ve TPR analizleriyle karakterize edilmiştir. ZnO'nun Au/Al₂O₃'e eklenmesi ile daha yüksek bir katalizör etkisi sağlanarak KO'nun hidrojen üretim verimi artırılmıştır. Katalizör etkinliği, ZnO ilavesi ile artmış ve Zn / Au atomik oranın 5 olduğunda en yüksek katalizör verimine ulaştığı tespit edilmiştir [53].

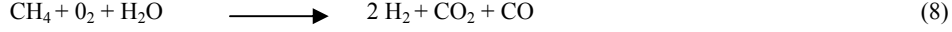
Doğalgazın ana bileşeni olan metanın, hidrojen üretimi için kullanılabilir ideal yakıtlardan biri olduğu düşünülmektedir, çünkü doğada yaygın ve zengin metan kaynakları bulunmaktadır. Yakıt reformerleri metanı yakıt pilinde kullanılarak elektriğin üretileceği (H₂ ve CO) gazlarına çevirmektedir. H₂ üretiminde kullanılacak farklı yöntemler mevcuttur. Mikro yakıt hücreleri için, yakıtın ve kuru havanın katalitik kısmi oksidasyonu basit olduğundan ve giriş buharının nemlendirilmesi gerekmediğinden en çok tercih edilen yöntemdir [54, 55]. Metanın kısmi oksidasyonunu oksijen geçiren bir seramik membranlı reaktörde uygulamak sentez gazı eldesinde enerji tasarrufu vaad eden teknik bir yöntemdir. Sentez gazı alkol ve parafin gibi sıvı yakıtların ve başka değerli kimyasalların eldesi için önemli bir başlangıçtır. Metanı sentez gazına çeviren konvansiyonel metodların birçoğu buharla dönüşüm yöntemine (CH₄ + H₂O → CO + 3H₂) veya metanın kısmi oksidasyonuna dayanmaktadır [56, 57].

Karbonize edilmiş darıdan elde edilen biomorfik silikon karbür ((bioSiC) peletler metanın kısmi oksidasyonunu hızlandıracak nikel katalistler yerine kullanılabilir. Ayrıca sentez gazının eldesi için quartz akışkan yatak reaktör kullanılmaktadır. Proses 800°C'de gerçekleşmektedir. Reaksiyon sırasında aktif nikel komponentin bulunmayışının etkisini azaltmak üzere bioSiC yüzeye alüminyum uygulanmıştır [58]. Metanın atmosferik basınçta, quartz reaktörde, kısmi oksidasyonu düzenlenmiştir. Sıcaklık gradyanından kaçınmak için, katalizör örnekleri (20 mg) inert SiC (36 mg) ile seyreltilmiştir. Yoğuşmadan kaçınmak için transfer sınırları 423 K de tutulmuştur. Reaksiyondan önce katalizör 773 K'de 1 saat süreyle H₂ ile indirgenmiş, sonra 1073 K'e ısıtılarak N₂ altında ölçüm yapılmıştır. WHSV toplam akış hızı

olarak tanımlanmıştır. Metan ve oksijen oranının 2:1 olduğu, akış hızının 100 ml/dak olduğu bir reaktant karışımı kullanılmıştır. Ölçüm sonucunda WHSV, 260 h⁻¹ olarak bulunmuştur [59].

3.3. Sıcaklık Özdenetimli Dönüşüm (SD)

Son zamanlarda hidrojen üretimi için KO (ekzotermik) ve BD (endotermik) yöntemleri birleştirilmektedir. Bu birleşik süreç, su ve oksijenin karışımı ile hidrokarbonların parçalanma sürecidir. Ürün olarak CO, CO₂ ve H₂ olarak çıkmakta olup aşağıdaki toplam reaksiyon modeli ile ifade edilir.



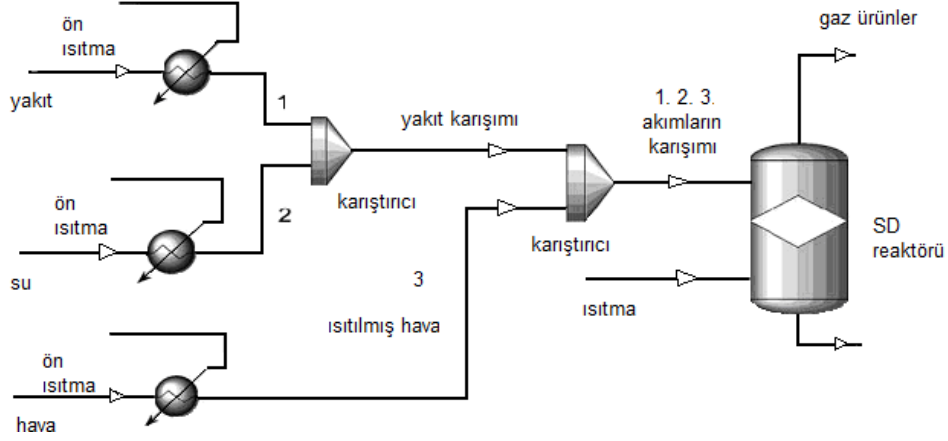
Bu reaksiyon, stokiyometrik olarak yukarıdaki gibi ifade edilse de, oksijen-yakıt-su katsayıları üzerinde birbirine bağımlı değiştirilerek, üretimin verimliliği artırılmıştır. Oluşturulan düzeneğe; KO ile soğuktan başlar ve yeterli ısı üretildikten sonra, ısı tüketen BD süreci gerçekleştirilmiştir. Ağır hidrokarbonlarla etkileşme ticari SD süreçleri, oksitleyici olarak hava yerine oksijeni tercih edilmiştir. Bununla birlikte ne saf oksijen ne de oksijen ayırım düzeneği, otomotiv sistemlerinde kullanım için uygun olmadığı tespit edilmiştir. Hidrokarbon ve su buharlaştırılarak bir karışım odasına alınarak, ayrıca ısıtılan hava ikinci bir karıştırıcıda hidrokarbon-su buharı ile karıştırılmış ve üçlü karışım şeklinde SD'ye giriş yapmıştır. Bu dönüşümde aynı zamanda CO'yi CO₂'ye dönüştürülmesi hedeflenmiş ve eş zamanlı olarak saf H₂'i üretilmiştir. Hidrojence zenginleştirilmiş gaz, yakıt pili giriş koşullarına uygun olması için soğutulmuş ve kurutulmuştur. SD çıkışı ürünlerinin, SD içindeki dönüşüm reaksiyonlarının 700–900 °C sıcaklık koşullarına bağlı olduğu ölçülmüştür. Birleşik / tümleşik bir yöntem olan SD'nin üzerinde çalışmaların sürmesi önerilmiştir [60, 61].

SD süreçlerinde en az CO ve serbest C oluşumunu sağlayabilmek için metan, etan, propan, bütan gibi, doğal gaz karışımları etkileri temel alınarak SD yöntemi ile en uygun hidrojen üretiminin incelenmesi yapılmıştır. Doğalgaz akımı, PrO_x ve BD'de eşzamanlı olarak molar hava/yakıt ve su/yakıt oranı gibi değerlerle orantılı olarak geçtiği bu yöntemde sıcaklık dengesi ve gaz karışımı hava/yakıt ve su/yakıt değerlerine bağlı olduğu ölçülmüştür. 820–871 °C'de adyabatik reaksiyon koşulları temel alınmış olup doğal gaz içeriği gaz bileşenleri rasgele olarak değiştirilerek yüz çeşit doğal gaz karışımı üzerinden hesaplamalar yapılmıştır. En uygun değerler; hava/yakıt oranı 3,5 ve su/yakıt oranı 2,4–4 olarak sağlanmış olup bu değerlere göre 1 mol doğalgazdan 2,22 mol H₂ elde edilmiştir [62].

SD yönteminde, yüz çeşit doğalgaz karışımı ile bilgisayar simülasyon programı kullanılarak hava/yakıt oranı 3,5 ve su/yakıt oranı olan 2,5 sabit değerlerinde, tüketilen doğalgaz miktarı 0,2845 – 0,3534 arasında hesaplanmıştır [63].

SD süreçlerinde doğalgaz karışımının CO ürünü üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Belirli karışım oranları dışında doğalgaz karışımının SD sürecinde en uygun hava/yakıt oranı ile su/yakıt oranlarının aralığını tespit etmiştir. Aynı zamanda, en fazla H₂ üretimini ve en az CO ürünü oluşturacak koşullar belirlenmiş sonuçta, doğalgaz-CO ürünü arasındaki bağıntı çıkarılmıştır. Ayrıca dönüştürücüde serbest katı karbon miktarı da hesaplanmıştır. Bunlar, CO'ün dönüştürülmesi yöntemlerinin geliştirilmesi için uygun değerler olarak kullanılabilir verilerdir [64].

Sıcaklık Özdenetimli Dönüşüm (SD) yönteminin termodinamik incelenmesinde doğal gaz, metanol, etanol, dimetil eter ve mazot olarak beş farklı yakıt kullanılmıştır. Semelsberger'in modeli uygulanmış ve sonuçta oksijen içeren metanol, etanol ve di-metil eter'in düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği tespit edilmiştir. Burada geliştirilen kinetik model kullanılarak, enerji kütle eşitlikleri ile reaksiyon mekanizmaları birleştirilerek reaktörün gerçek verimliliği simüle edilmiştir [65-68].



Şekil 3. Sıcaklık Özdenetimli Dönüşüm düzeneğinin genel akım şeması [69]

Doğal gazdan hidrojen üretim sürecinin termodinamik analizi BD ve SD yöntemlerinde incelenmiştir. Hidrokarbon sürecinden yüksek konsantrasyon ve kararlılıkta hidrojen üretimi bu her iki yöntemde de 700-1000°C sıcaklığında gerçekleşmiş ve termodinamik analizleri de bu koşullarda yapılmıştır. 1000°C'nin altındaki sıcaklıkta H₂S inert gazı ortamdaki alınmıştır. Doğalgaza C katalizi ile 850°C'de piroliz işlemi yapılmış, H₂S dönüştürülmesinde ise CS₂ ve H₂ oluşturulmuş, CS₂ bir seperatörle dışarı alınmıştır [70].

SD yakıt dönüştürücü düzeneğinin değişkenleri, geri beslemeli temel reaksiyon denetim işlemi içinde göz önüne alınarak konuya yeni bir yaklaşım yapılmıştır. SD düzeneği içinde tepkime endotermik ve ekzotermik arasında dengeyi oluştururken havanın girişi ve sıcaklığın denetimi için geri beslemeli bir denetim yöntemi önerilmiştir. Metanol dönüştürücü deney düzeneğinde elde edilen sonuçlar; denetim parametreleri, diğer dönüştürücü çeşitlerine uygulanabilirlik, denetim düzeneğinin donanımı, denetim algoritmasının seçimi konularının tartışma ve önerileri yapılmıştır [71].

Bir membran dönüştürücüde, temel teknoloji olarak SD kullanılarak, doğalgazdan hidrojen üretiminin araştırılması da yapılmıştır. Saf hidrojen üretiminde, H₂-membran SD reaktörü ile üretimin tüm süreç bileşenleri arasındaki termodinamik etkileşimler incelenmiştir. Membran geçirgenliğinin mekanizması ve reaksiyon kinetiğine bağlı olarak prosesin termodinamik irdelenmesi yapılmıştır. H₂O/metan giriş hızları, membran geçirgenlik gücü, termodinamik etki, hidrojenin saf olarak üretilmesi arasında simülasyonu çıkarılmıştır [72].

Metanın SD yöntemle dönüşümü bir termo-kimyasal procestir. Daha önceki bir çalışmada sunulan 2- boyutlu (2D) bir kinetik modelin [73, 74]; (1) engellenmemiş akımda aksiyel yön için radyal yönde değişken gaz hızları, (2) radyal yönde reaktörün değişken gözenekliliği, (3) gözenekli katalizör paletlere nüfuz eden gazın etkinliğinin geliştirilmesi sunulmuştur. Modelin tahmini çözüm kapasitesini doğrulamak amacıyla dönüşüm sisteminin yerleştirildiği bir evde kapsamlı deneyler düzenlenmiştir. Deney sonuçları özdeş ölçütler ve reaktör geometrik ölçütleri altında çalışan matematik modelin tasdiki için kullanılmıştır. Bu deneysel sonuçlar matematiksel modelin sonuçlarına daha önceki çalışmalara göre daha yakın çıkmıştır. Sıcaklık profilindeki fark en fazla %9, hidrojen için %7, karbon monoksit için %8 olarak gözlemlenmiştir. Ayrıca, değişken gaz giriş sıcaklıkları ve dönüştürücü yarıçapları üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda SD hakkında bilgiler genişletilmiştir. Giriş gaz sıcaklığının değişimi sıcaklık 623 K'e yükseldiğinde hidrojen eldesi ve metan dönüşümü açısından kayda değer bir fark meydana getirmemektedir. Reaktörün ön kısmında KO'nun baskın, orta kısmında ısı olarak nötr ve kalan kısmında BD kuvvetli olduğu gözlemlenmiştir. Buna

ilaveten, bu çalışma reaktörün gaz giriş sıcaklığı düşürüldükçe kararlı hale daha çabuk ulaştığını göstermiştir. Ayrıca reaktör yarıçapındaki değişikliklerin de hidrojen eldesi ve metan dönüşümü açısından kayda değer bir fark meydana getirmediği açığa çıkmıştır. Bu çalışmada ele alınan reaktör yarıçapları aralığında, gaz kalıntılarının mevcut olduğu zaman diliminin yarıçapı değişimi etkisinin bertaraf etmek için yeterli olduğundan şüphelenilmektedir. Bu nedenle, hidrojen üretimindeki fark önemsiz bir değerde olmaktadır. Ayrıca reaktör yarıçapındaki azalmanın reaktörün kararlı hale gelme süresini kısalttığı da gözlemlenmiştir [75].

3.4. Isıl Ayrışma (IA)

Bu yöntem temelde element halinde C türevlerini üretmek için uygulanmıştır. Fakat, reaksiyonun diğer ürünü H₂ olduğundan, H₂ üretimi için de düşünülmüştür. Oldukça bilinen bir yöntemdir. Reaksiyon ürünü olan C'ü verimi ile H₂ oluşum verimi aynı yöndedir.

Üretilen karbonun cinsleri; amorf, grafit ve elmas biçimindedir. Kimyasal bakımdan inerttir ve atmosfer basıncında eritilemez. Grafit ve elmas yüksek sıcaklıklarda bile oksidasyona dayanıklıdır. Endüstriyel uygulamalar karbonun inertliği üzerine kurulmuştur. Amorf karbon aktif hale getirildiğinde gaz veya sıvıların seçimli tutundurulması (adsorbsiyonu) için büyük bir kapasiteye sahiptir. Endüstriyel karbon cinsleri; is karası, karbon siyahı, aktif kömür, grafit ve endüstriyel elmaslar olarak sınıflandırılmıştır [29, 76, 77].



Doğalgaz refrakter tuğlalarla kaplı önceden ısıtılmış bir fırından geçirilerek 1100–1650°C'de karbon siyahına ve hidrojene parçalanmıştır. İşlem kesikli ve parçalanma basamaklarını kapsar. Isıtma basamağında fırın 1650°C'ye kadar ısıtılmış parçalanmaya uğrayan ayrılmış ürünler fırından çıkmıştır. Bir düzenek yardımıyla su püskürtülerek soğutulmuş C ayrılmıştır. Bu yöntemde oluşan karbonun boyutları 140-500 nm aralığında ölçülmüştür.

Doğalgazın termo-katalitik çözülme ile dekarbonizasyonu, IA, hidrojen ve karbon üretimi için metanın buharla dönüşümü küçük-orta boy işletmeler için güçlü bir alternatiftir. Bunun nedeni, IA sisteminde doğalgaz içerisindeki karbonun katı olarak toplanması ve dolayısıyla piyasaya sürülebilir nitelikte olmasıdır. Karbon aktivasyonu için alternatif bir yöntem olarak, çeşitli karbon siyahlarının yüksek dış yüzey alanıyla kullanımı ve metan moleküllerine kolayca ulaşabilmesi üzerinde çalışılmıştır. Yüksek yüzey alanlı karbon siyahının oluşması, metanın yüksek parçalanma hızına bağlı olduğu belirtilmiştir [78].

Metanın termo-katalitik ayrışması yoluyla hidrojen üretimi sırasında kullanılmak üzere demir bazlı, stabil bir katalizörün geliştirilmesi ve kullanımı gerçekleştirilmiştir. Katalizörün hazırlanması için kullanılan yöntemin, katalizörün aktivitesi ve stabilitesi üzerindeki etkileri belirtilmiştir. Katalizör manyetit, atmosfer basınç ve sıcaklık şartlarında çalışan sabit akışkan yatak ve indirgen gaz (metan veya hidrojen) kullanılarak 800-900°C aralığında değişen sıcaklıklarda indirgenmesi yoluyla elde edilmiştir [79, 80]. Metan gazı altındaki indirgenme sonucu elde edilen katalizörün istenilen özellikleri daha iyi sağladığı ve daha kısa sürede hazırlandığı (2 saat) gözlemlenmiştir. Bu katalizörlerin temel avantajları: metanı tamamen ayrıştırmaları (başka katalizörlerde bu oran maksimum %81'dir) ve uzun süre boyunca yüksek reaktivite sağlamalarıdır (75 saatten fazla). Katalizör, SEM, TEM, BET, XRD ve parçacık boyut analizleri yapılarak karakterize edilmiştir. Katalizörün aktivitesini tayin etmek, değişik metan ayrıştırma reaksiyonlarındaki mekanizmalarını araştırmak ve Avrami- Erofeyev tarafından sunulan topokimyasal model kullanılarak kinetik parametreleri tahmin etmek amacıyla TPR uygulanmıştır. Belirlenen kinetik parametreler sunulmuştur. Karbon monofiberler metan ayrışma tepkimeleri sonucunda yan ürün olarak ortaya çıkmıştır [81].

Doğalgaz yanma odasına gönderilerek yeterli olmayan miktarda hava ile kontrollü olarak yakılır. Parlak alevler çelik kanalların alt kısımlarına temas ederek C tanecikleri bırakır bu arada yanma ürünlerinin 1000°C sıcaklığı 500°C'ye düşer.

Producing Hydrogen from Natural Gas by ...



Metanın bir kısmı yanarak tamamen CO₂, CO ve H₂O'ya dönüşmek suretiyle, CH₄'ün geriye kalanının C (18-75 nm) ve H₂ olarak parçalanması için endotermik reaksiyona ısı sağlamış ve başka bir dış enerji ihtiyacı olmamıştır. Havanın debisi, doğalgazın bileşimi, ocakların boyları ve sayıları, kanalların genişlikleri, C ve H₂ ürünlerinin miktarını belirlemiştir [29].

Elemental karbon üzerinde metanın katalizi ile bileşenlere ayrılabilmesi için yakıt hücreli uygulamalarında, üretilen hidrojenin CO ve CO₂'den arınmış olması gerekir ki bu koşul katalitik bozunma ile sağlanmıştır (CH₄ → C + 2H₂). Otuz çeşit karbon üzerinde metanın ısı bozunması incelenerek sonuçta, katalitik etkinliğin; karbonun yüzey alanı, yapısı ve diğer temel özellikleri ile birlikte değiştiği bulundu. Metanın bozunma reaksiyon deneyleri, karbon malzeme yatağı ile 5 ml kuartz mikro reaktör kullanılarak birleştirilen bir düzenekte yapılmıştır [82]. Akışkan duvar aerosol akış tipi reaktörde metanın hızlı olarak H₂ ve karbona ısı bozunması tanımlanmış ve geliştirilmiştir. IA sürecinin verimliliği karbon parçacıklarının çapı, reaktör duvar sıcaklığı ve karbon parçacıklarının akış hızına bağlı olduğu tespit edilmiştir. Reaktör duvar sıcaklığı 2100 K ulaştığında, metanın dönüşümünün %100 olduğu yapılan simülasyonla bulunmuştur [83, 84]. Sıcaklık özdenetimli piroliz yöntemi metanın katalitik ayrıştırılması incelenmiştir. Buharla dönüşüm süreçlerinde 13,7 kg CO₂/kg H₂ oranı ile emisyon miktarı oluşmuştur.

Diğer yandan katalitik ısı dönüşüm ile H₂ gazı üretiminde CO₂ oluşmamış ve bu durum gelişmeye açık görülmüştür (CH₄ → C + 2H₂). Reaksiyonun stokiyometrik denklemi ise CH₄ + 0,2 O₂ → 2H₂ + 0,6 C + 0,4 CO olarak tespit edilmiştir. Bu reaksiyon 600–900°C sıcaklık aralığında ve 0,1–2,5 MPa basınç altında, aktif karbon ve demir–karbon katalizörü kullanarak gerçekleştirilmiştir. O₂/CH₄ oranı ise 0,2 olarak belirlenmiş ve SD yöntemi ile, 850°C'de ve 0,1 MPa'da %83 H₂ ve %17 CO oluşmuştur. Bilinen diğer yöntem olan BD ile %52 H₂, KO yöntemi ile dönüşümde ise %66 H₂ elde edilmiştir [85].

Güneşin ısı enerjisi ile hidrojen üretimin araştırılması konvansiyonel olmayan bir yol haritasıdır. Proses, odaklanmış güneş enerjisi ve metandan, hidrojen zengin gaz ve yüksek seviyeli karbon siyahı üretir [86]. Yaklaşım, tek adımlı olarak ve katalizör olmaksızın ve katı karbon, karbon siyahına ayrıldığı için karbon siyahı olarak adlandırıldığından karbondioksit emisyonu olmaksızın, metanın hidrojene ve karbon siyahına pirolizi üzerine temellendirilmiştir [76, 77]. Güneş radyasyonunun grafit bir nozulla emildiği ve akışa transfer edildiği bir yüksek sıcaklık nozul tip güneş kimyasal reaktörü geliştirilmiştir [84, 87]. Metan ayrılmasının dönüşümü, güçlü bir şekilde güneş enerjisi girişine, grafit nozulün geometrisine, durgun ve rejime girme ve giren CH₄ molar oranını belirleyen, durgun ve reaktif gazın debisine bağlıdır. Metanın maksimum kimyasal dönüşüm oranı %99 oranındadır. Bu çalışmada hidrojen kazancı en çok %90'dır. Dikey eksenli bir güneş kazanıyla (2 m çaplı odaklayıcı), verilen nozul geometrisi ile reaksiyon yüzey alanı hesaplanmış ve metanın en düşük akış hızı olarak (0,1 L_n/min) olarak belirlenmiştir. Test edilen her bir hedef için, daha yüksek metan veya argon giriş akış hızı, daha düşük rejime girme süresi ve dolayısıyla daha düşük kimyasal dönüşüm tespit edilmiştir [88].

4. ISIL YÖNTEMLERİN KARŞILAŞTIRILMASI

Çizelge 1, 2, 3'deki karşılaştırmalarda, IA yöntemi CO ve CO₂ emisyonu içermediğinden dahil edilmemiştir. SD yöntemi; BD ve KO yöntemlerini kapsadığından, SD yöntemi ayrıca karşılaştırmaya alınmamıştır.

4.1. Yakıt Cinsine Göre Isıl Yöntemlerin Sıcaklıkları

Çizelge 1. Farklı yakıtların ilk aşama için reaktör sıcaklık aralıkları

Yakıt	Başlangıç sıcaklık aralığı [°C]
Buharla dönüşüm, BD	
Metan	727- 827
Metanol	227 -287
Etanol	~527- 727
Benzin, dizel, jet yakıt	727 -877
Kısmi oksidasyon, KO	
Metan	1227 -327
Benzin, dizel, jet yakıt	877 -1627

4.2. Yakıt Cinsine Göre Isıl Yöntemlerin CO Emisyonları

Çizelge 2. Başlangıç reaksiyonundan sonra farklı proses akımlarının CO içeriği.

Yakıt	Reaksiyon ürünündeki CO, [%mol veya hacim]
Buharla dönüşüm, BD	
Metan	11,2
Metanol	0,8
Etanol	10 -14
Benzin, dizel, jet yakıtı	20,0
Kısmi oksidasyon, KO	
Metan	20,0
Benzin, dizel, jet yakıt	25,0

4.3. Yakıt Cinsine Göre Isıl Yöntemlerin Ürün Bileşimleri

Çizelge 3. Farklı Hidrojen üretim süreçlerindeki ürün bileşimleri, [%hacim],

Yakıt	H ₂	CO ₂	H ₂ O	N ₂
Buharla dönüşüm, BD				
Metan	64,1	16,3	17,8	1,8
Metanol	61,8	21,1	14,1	3,0
Etanol	62,6	21,4	12,5	3,5
Benzin, dizel ve jet yakıt	58,2	19,7	20,6	1,5
Kısmi oksidasyon				
Metan	43,8	15,4	5,4	35,4
Benzin, dizel ve jet yakıt	32,0	19,4	5,8	42,8

5. SONUÇ

Isıl yöntemlerle doğalgazdan H₂ elde edilmesi bilinen eski bir yöntemdir. Burada incelenen ısıl yöntemler, **Buharla Dönüşüm (BD)**, **Kısmi Oksidasyon (KO)** ve **Isıl Ayrışma (IA)** yöntemlerinde gerçekleştirilmekte, **Sıcaklık Özdenetimli Dönüşüm (SD)** yöntemi ise **BD** ve **KO** yöntemlerini kapsayan birleşik bir yöntem olarak uygulanmaktadır. Bu deneysel çalışmalar evsel ve taşıtlar için taşınabilir cihazların tasarımı ile ilgilidir. Reaksiyon stokiyometrisi, tasarım ölçütlerinin belirlenmesi, reaksiyon koşulları, hidrojen eldesi sırasında diğer yan ürünlerin oranları, sıcaklık ve basınçların tespiti için yapılan deneysel çalışmalar ve sonuçları irdelenmiştir.

BD yöntemi ile metan gazından hidrojen eldesi 727- 827°C aralığında, KO yönteminde ise 1227-327°C aralığında gerçekleştirilmektedir. KO yöntemindeki bu geniş sıcaklık aralığı tasarım koşullarının esnekliğini de sağlamaktadır. BD yöntemi ile metan gazından hidrojen eldesinde ürün içerisinde % 11,2 hacim oranıyla CO emisyonu, KO yönteminde ise %20,0 hacim oranında CO emisyonu oluşmaktadır. KO yöntemi CO emisyonu bakımından oldukça yüksektir. Önerilen hedef çalışmalar bu oranın düşürülmesi yönündedir.

Metan gazından hidrojen eldesinde oluşan gaz karışımının içindeki hidrojen bileşeni BD yönteminde %64,1 hacim oranında, KO yönteminde ise %43,8 hacim oranında oluşmaktadır. Geniş çalışma sıcaklık aralığına sahip KO yöntemi hidrojen üretiminde düşük verimle çalışmaktadır. CO₂ emisyonu BD yöntemi ile eşdeğer sayılabilmektedir. Katalizör ve tasarım ölçütlerindeki gelişmelere bağlı olarak KO yönteminin verimi artırılabilir.

Sonuç olarak ısıl yöntemlere ait termodinamik ve mekanik koşullar uygulamada zorluklar içermektedir. Bu koşullar emniyet ve maliyet açısından yüksek risk taşımaktadır. Isıl yöntemlerin bu kapsamda geliştirilmesi yakıt pillerinin gelecekteki kullanımını olumlu etkileyecektir.

KAYNAKLAR

- [1] Dinçer, I., Rosen MA, Energy, Environment and Sustainable Development, *Applied Energy*, 64, 427-440, 1999.
- [2] Dinçer, I., Renewable Energy and Sustainable Development a Crucial Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4, 157-175, 2000.

- [3] McMullan, JT, Refrigeration and the Environment, WEL'2000, 3-11, S.Arabia, 2000.
- [4] Chalk S.G., Milliken, J., Venkateswaran S., The US Department of Energy-investing in Clean Transport, *Journal of Power Science*, 71, 1-2, 26-35, 1998.
- [5] Chalk S.G., Miller J.F., Wagner F.W., Challenges for Fuel Cells in Transport Applications, *Journal of Power Sources*, 86, 40-51, 2000.
- [6] Shukla K., Christensen P.A., Dickinson A.J., Hamnett, A., A Liquid-Feed Solid Polymer Electrolyte Direct Methanol Fuel Cell Operating at Near-Ambient Conditions, *Journal of Power Sources*, 76, 1, 54-59, 1998.
- [7] Elektrik İşleri Etüt İdaresi Genel Müdürlüğü (2008) www.eie.gov.tr/hidrojen/hidrojen_enerjisi.html [erişim tarihi: 28.03.2008]
- [8] Anonymus, Bmft, Renewable Energy, Germany, 1992.
- [9] Regar, K.N., Pehr, K., Der neue BMW 735L mit Wasserstoffantrieb In VDI Berichte Nr.725, *Wasserstoff-Energietechnik II*, 187-196, 1989.
- [10] Herdin, G., Wasserstoff als Antriebenergie für konventionelle Ottomotoren, wasserstoff Expo, Jenbacher AG, Hamburg, 2001.
- [11] Pehr, K., Burckhard, S., Mit Wasserstoff in die Zukunft-Der BMW 750hl, In Vorbereitung für ATZ, 2002.
- [12] Geitmann, S., Wasserstoff und Brennstoffzellen, :67-79, Berlin, 2001.
- [13] Scheuerer, K., Energieträger Wasserstoff, Wasserstoffmotor und Brennstoffzellen, BMW Group, 2004.
- [14] Bauen, H., Assesment of the Enviromental Benefits of Transport and Stationary Fuel Cell, *Journal of Power Sources*, 86, 482-494, 2000
- [15] Brown L. F., A Comperative Study of Fuels for on-board Hydrogen Production for Fuel-Cell-Powered Automobiles, *International Journal of Hydrogen Energy*, 26, 381-397, 2001.
- [16] Awan, T., The European Fuel Cell Market for Vehicles, Components and Fuel Retailing Report code: 3972, 2001.
- [17] Hart, D., Sustainable Energy Conversion: Fuel Cells- the Competitive Option?, *Journal of Power Sources*, 86, 23-27, 2000.
- [18] FreedomCAR Partnership Plan, ABD Enerji Bakanlığı, 2002.
- [19] National Hydrogen Energy Roadmap, ABD Enerji Bakanlığı, 2002.
- [20] Fuel Cell Report to Congress, 2003.
- [21] Calculating hydrogen production costs, EV World: The World of Electric, Hybrid & Fuel Cell Vehicles, 2003.
- [22] Walsh, B., Portable Fuel Cell Transportation Regulations, *Fuel Cell Catalyst*, 4, 4, 2, 2004.
- [23] Muradov, NZ, CO₂-free Production of Hydrogen by Catalytic Pyrolysis of Hydrocarbon Fuel, *Energy and Fuels*, 12, 1, 41-48, 1998.
- [24] Guhencin A.F., Review of Fuel Processing Catalyst for Hydrogen Production in PEM Fuel Cell Systems, *Current Opinion in Solid State Mat. Science*, Vol.16, Issue.5, 389-399, 2002.
- [25] Momirlan M., Veziroğlu T.N., Current Status of Hydrogen Energy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6, 141-179, 2002.
- [26] Koku H., Eroğlu İ, Gündüz U., Yücel M., Türker L., Kinetics of Biological Hydrogen Production by the Photosynthetic Bacterium Rhodobacter Sphaeroides O.U.001., *Int.J. Hydrogen Energy*, 28, 381-388, 2003.
- [27] Koku H., Eroğlu İ, Gündüz U., Yücel M., Türker L., Aspects of the Metabolism of Hydrogen Production by Rhodobacter Sphaeroides, *Int.J. Hydrogen Energy*, 27, 1315-1329, 2002.
- [28] Simbeck, DR, Hydrogen Costs with CO₂ Capture, 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, GHGT-7, Vancouver, Canada, 2004.

Producing Hydrogen from Natural Gas by ...

- [29] Sanıgök Ü., *Anorganik Endüstriyel Kimya*, İ.Ü. Müh. Fak. Kimya Müh. Böl., İ.Ü. Yayınları, İstanbul, 1987.
- [30] Rosen, MA., Thermodynamics Investigation of Hydrogen Production by Steam- Methane Reformation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 16, 3, 207-217, 1991.
- [31] Muradov N., Thermocatalytic CO₂-Free Production of Hydrogen From Hydrocarbon Fuels, Proceedings of the 2000 DOE Hydrogen Program Review, 1, NREL/CP-50-28890, 2000.
- [32] Adhikari, S., Fernando S., Hydrogen Membrane Separation Techniques, *Ind.Eng. Chem. Res.* 45, 875-881, 2006.
- [33] Piel A., Hirt, M., Steigies C.T., Plasma Diagnostics with a Langmuir Probes in the Equatorial Ionosphere, *Journal of Physics D: App. Phy.*, 34, 7, 3643-3649, 2001.
- [34] Kikuchi E., Membrane Reactor Application to Hydrogen Production, *Catalysis Today*, 56, 97-101, 2000.
- [35] Tong J., Matsumura Y., Pure Hydrogen Production by Methane Steam Reforming with Hydrogen-Permeable Membrane Reactor, *Catalysis Today*, 111, 147-152, 2006.
- [36] Simpson A.P., Lutz A.E., Exergy Analysis of Hydrogen Production via Steam Methane Reforming, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 18, 4811-4820, 2007.
- [37] Deminsky, M., Jivotov, V., Potapkin, B., Rusanov, V., Plasma-assisted Production of Hydrogen From Hydrocarbons, *Pure Appl. Chem.*, 74, 3, 413-418, 2002.
- [38] Ghorbanzadeh AM, Norouzi S., Mohammadi T., High Energy Efficiency in Syngas and Hydrocarbon Production from Dissociation of CH₄ – CO₂ Mixture in a Non-equilibrium Pulsed Plasma, *J. Phys.D: Appl. Phys.*, 38, 3804-3811, 2005.
- [39] Sarmiento B., Brey J.J., Viera I.G., González-Elipse A.R., Rico V.J., Hydrogen Production by Reforming of Hydrocarbons and Alcohols in a Dielectric Barrier Discharge, *Journal of Power Sources*, 169, 1, 140-143, 2007.
- [40] Lutz A., Bradshaw R., Keller, J., Witmer, D., Thermodynamic Analysis of Hydrogen Production by Steam Reforming, *International Journal of Hydrogen Energy*, 28, 159-167, 2003.
- [41] Gallucci F., Paturzo L., Basile A., A Simulation Study of the Steam Reforming of Methane in a Dense Tubular Membrane Reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 6, 611-617, 2004.
- [42] Wait, MF, R&D of a PEM Fuel Cell, Hydrogen Reformer and Vehicle Refueling Facility, Hydrogen and Fuel Cell Merit Review Meeting, Washington DC, 2005.
- [43] Ahmed S., Krumpelt M., Hydrogen from Hydrocarbon Fuels for Fuel Cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 26, 291-301, 2001.
- [44] Balasubramanian B., Ortiz A.L., Kaytakoğlu S., Harisson D.P., Hydrogen from Methane in a Single-Step Process, *Chemical Engineering Science*, 54, 3543-3552, 1999.
- [45] Okada O., Yokoyama K., Development of Polymer Electrolyte Fuel Cell Cogeneration Systems for Residential Applications, *Fuel Cells*, 1, 1, 72-77, 2001.
- [46] Britz P., Zartenar N., PEM-Fuel Cell System for Residential Applications, *Fuel Cells*, 4, 269 – 275, 2004.
- [47] Choi Y., Stenger H., Water Gas Shift Reaction Kinetics and Reactor Modeling for Fuel Cell Grade Hydrogen, *Journal of Power Sources*, 124, 432-439, 2003.
- [48] Nielsen M.P., Modelling a Steam Reformer for a Fuel Cell System, Published Internally at Aalborg University in ‘Ph.D. Papers in Technology and Science’, 2002.
- [49] Chen Z., YanY., Elnashaie S.E.H., Modeling and Optimization of Novel Membrane Reformer for Hydrocarbons, *AIChE Journal*, 49, 5, 1250-1265, 2003.
- [50] Chen Z., YanY., Elnashaie S.E.H., Optimization of Reforming Parameter and Configuration for Hydrogen Production, *AIChE Journal*, 51, 5, 1467-1481, 2005.
- [51] Ouni F., Khacef A., Cormier J.M., Effect of Oxygen on Methane Steam Reforming in a Sliding Discharge Reactor, *Chemical Eng. Tech.*, 29, 5, 604-609, 2006.

- [52] Stutz, M.J., Poulidakos D., Optimum Washcoat thickness of a Monolith Reactor for Syngas Production by Partial Oxidation of Methane-1, *Chemical Engineering Science*, 4027-4040, 2006.
- [53] Chang, FW, Lai, SC, Roselin, S., Hydrogen Production by Partial Oxidation of Methanol over ZnO-Promoted Au/Al₂O₃ Catalysts, *Journal of Molecular Catalysis*, 129-135, 2007.
- [54] Stutz, M.J., Poulidakos D., Optimum Washcoat thickness of a Monolith Reactor for Syngas Production by Partial Oxidation of Methane-2, *Chemical Engineering Science*, 63, 7, 1761-1770, 2008.
- [55] Pennemann, H., Hessel, V., Kolb, G., Löve, H., Zapf, R., Partial Oxidation of Propane Using Micro Structured Reactors, *Chemical Engineering Journal*, 135, 1, S66-S73, 2008.
- [56] Yin, X., Hong, L., Liu, Z., Integrating Air Separation With Partial Oxidation of Methane- A Novel Configuration of Asymmetric Tubular Ceramic Membrane Reactor, *Journal of Membrane Science*, 311, 1-2, 89-97, 2008.
- [57] Indarto, A., Yang, D.R., Palgunadi, J., Choi, J., Lee, H., Song, H.K., Partial Oxidation of Methane with Cu-Zn-Al Catalyst in a Dielectric Barrier Discharge, *Chemical Engineering and Processing Intensification*, 47, 5, 780-786, 2008.
- [58] Wang, Q., Sun, W., Jin, G., Wang, Y., Guo, X., Biomorphic SiC Pellets as Catalyst Support for Partial Oxidation of Methane to Syngas, *Applied Catalysis B: Environmental*, 79, 4, 307-312, 2008.
- [59] Mortola, V.B., Ruiz, J.A.C., Mattos, L.V., Noronha, F.B., Hori, C.E., Partial Oxidation of Methane Using Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ Catalyst—Effect of the Thermal Treatment of the Support, *Catalysis Today*, In Press, Corrected Proof, Available online 31 January 2008.
- [60] Boyacı S. F. G., Özdemir S.I S., Örs N., Kalafatoğlu E., Bahar T., Hidrojen Yakıt Pilleri: Otomotiv Endüstrisindeki Uygulamalar ve Geleceği, TÜBİTAK, Marmara Araştırma Merkezi, Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü, Rapor No: KM 367, 2001.
- [61] Hang, BF, Optimization of Autothermal Reactor for Maximum Hydrogen Production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 28, 1369-77, 2003.
- [62] Chan S.H., Wang H.M., *Effect of Natural Gas Composition on Autothermal Fuel Reforming Products*, *Fuel Processing Technology*, 64, 221-239, 2000.
- [63] Chan S.H., Wang H.M., Carbonmonoxide Yield in Natural Gas Autothermal Reforming Process, *Journal of Power Sources*, 101, 188-195, 2001.
- [64] Semelsberger, TA, Brown, LF, Borup RL, Inbody MA, Equilibrium Products from Autothermal Processes for Generating Hydrogen-rich Fuel-cell Feeds, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 1047-1064, 2004.
- [65] Akande, A., Abudheir, R., Idem, R., Dalai, A., Kinetic Modelling of Hydrogen Production by the Catalytic Reforming of Crude Ethanol Over a Co-Precipitated Ni-Al₂O₃ Catalyst in a Packed Bed Tubular Reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, 1707-1715, 2006.
- [66] Robbins, P.A., Zhu, H., Jackson, G.S., Transient Modeling of Combined Catalytic Combustion/CH₄ Steam Reforming, *Catalysis Today*, 83, 141, 2003.
- [67] Beckhaus, P., Heinzl, A., Mathiak, J., Roes J., Dynamics of H₂ Production by Steam Reforming, *Journal of Power Sources*, 127, 294, 2004.
- [68] Springmann, S., Bohnet, M., Docter, A., Lamm, A., Eigenberger, G., Cold Start Simulation of a Gasoline Based Fuel Processor for Mobile Fuel Cell Applications, *Journal of Power Sources*, 128, 13, 2004.
- [69] Ersoz A., Olgun H., Ozdogan S., Gungor C., Akgun F., Tiris M., Autothermal Reforming as a Hydrocarbon Fuel Processing Option for PEM Fuel Cell, *Journal of Power Sources*, 384-392, 2003.
- [70] Huang C., T-Raissi A., Thermodynamic Analysis of Hydrogen Production from Sub-Quality Natural Gas, *Journal of Power Sources*, 163, 2, 630-636, 2007.

Producing Hydrogen from Natural Gas by ...

- [71] Komachiya M., Hiyama K., Higashiyama K., Okano O., Yatabe H., Imada N., Kaku H., An Approach to Simple Reaction Control for Auto-Thermal Fuel Reforming Systems, *Fuel Cells*, 4, 4, 344-351, 2004.
- [72] Wei F., Tan T., Exploration of Hydrogen Production in a Membran Reformer, *AIChE Journal*, 52, 6, 2260-2270, 2006.
- [73] Chan, S.H., Hoang, D.L., Ding, O.L., Transient Performance of an Autothermal Reformer A 2 D Modeling Approach, *International Journal of Heat Mass Transfer*, 48, 19-20, 4205-4214, 2005.
- [74] Hoang, D.L., Chan, S.H., Ding, O.L., Kinetic Modelling of Partial Oxidation of Methane in an Oxygen Permeable Membrane Reactor, *International Journal of Chemical Engineering*, 83, 1-10, 2005.
- [75] Ding O.L., Chan S.H., Autothermal Reforming of Methane Gas—Modelling and Experimental Validation, *International Journal of Hydrogen Energy*, In Press, Corrected Proof, 2007.
- [76] Gaudernack B., Lynum S., Hydrogen from Natural Gas Without Release of CO₂ to the Atmosphere, *International Journal of Hydrogen Energy*, 23, 12, 1087-1093, 1998.
- [77] Fulcheri L., Probst N., Flamant G., Fabry F., Grivei E., Bourrat X., Plasma Processing a Step Towards the Production of New Grades of Carbon Black, *Carbon*, 40, 169-176, 2002
- [78] Suelves I., Lázaro M.J., Pinilla J.L., Pinilla H., Hydrogen Production by Methane Decarbonization: Carbonaceous Catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 15, 3320-3326, 2007.
- [79] Kinoshita K., Caifns E.J., *Fuel Cells*, In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th Ed.; Howe-Grant, M., Ed; John Wiley & Sons: New York, 1995, 11,1098-1121.
- [80] Kordesch, K., Simader, G., *Fuel Cells and Their Applications*, Wiley-VCH, ISBN 3-527-28579-2,1996.
- [81] Konieczny A.K., Wiltowski T., Dydo P., Catalyst Development for Thermocatalytic Decomposition of Methane to Hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, In Press, Corrected Proof, Available Online 24 October 2007.
- [82] Muradov N., Catalysis of Methane Decomposition Over Elemental Carbon, *Catalysis Communications*, 2, 3, 89-94, 2001.
- [83] Jaimee K., Dahl A., Weimer W., William B. K., Sensitivity Analysis of the Rapid Decomposition of Methane in an Aerosol Flow Reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 1, 57-65, 2004.
- [84] Dahl, J., Buechler K., Finley R., Stanislaus T., Weimer A., Lewandowski A., Rapid Solar-Thermal Dissociation of Natural Gas in an Aerosol Flow Reactor, *Energy*, 29, 715-725, 2004.
- [85] Muradov N., Smith C., Huang C., T-Raisi A., Autothermal Catalytic Pyrolysis of Methane as a New Route to Hydrogen Production with Reduced CO₂ Emissions, *Catalysis Today*, 116, 3, 281-288, 2006.
- [86] Barreto L., Makihira A., Riahi K., The Hydrogen Economy in the 21st Century a Sustainable Development Scenario, *International Journal of Hydrogen Energy*, 28, 267-284, 2003.
- [87] Hirsch D., Epstein M., Steinfeld A., The Solar Thermal decarbonization of Natural Gas, *International Journal of Hydrogen Energy*, 26, 1023-1033, 2001.
- [88] Abanades S., Abanades G., Hydrogen Production from Solar Thermal Dissociation of Methane in a High-Temperature Fluid-Wall Chemical Reactor, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47, 3, 490-498, 2008.