

# *Kömürlerin Gazlaştırılması*

Coal Gasification

Muammer CANEL(\*)

## ÖZET

Katı yakıtlardaki organik kısımların bazı gaz ve buharlar yardımıyla gaz ürünlere dönüştürülmesine "gazlaştırma" denir. Burada, katı ve gaz fazların oluşturduğu heterojen tepkimeler söz konusudur. Gazlaştırıcı olarak su buharı, hava,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$  ya da bunların karışımları kullanılır.

Avrupa'da 1960'lı yıllara kadar amonyak sentezi, metanol ve sentetik sıvı yakıtların elde edilmesi için gerekli hidrojen ile sentez gazı üretimi amacıyla kömürler gazlaştırılırken, son yıllarda petrole bağımlılığı bir ölçüde azaltacak olan gazlaştırma işlemlerine ağırlık verilerek çeşitli gazlaştırıcılar geliştirilmiştir.

## ABSTRACT

The conversion of organic parts of solids to gas products by the help of some gases and vapours is called "gasification". Here, there are heterogenous reactions created by solid and gas phases. The water vapour, air,  $H_2$ ,  $CO_2$ , and  $O_2$  or their mixtures are the most common gasifiers.

The coal gasification was employed solely for the purposes of synthesis of ammonia, methanol and synthetic liquid fuels up to 1960's. In recent years more emphasis are given to those gasification processes which decrease the dependence upon oil.

(\*) Doc. Dr., Ankara Üniv. Fen Fak. Kimya Bölümü, ANKARA.

## 1. KÖMÜRLERİN GAZLAŞTIRILMASINDAKİ KİMYASAL TEPKİMELELER

Kömürlerin gazlaştırılmasıyla elde edilen gazların bileşim ve miktarı, kömürün tepkime yeteneğine, kullanılan gazların cinsine ve uygulanan gazlaştırma işlemine (basınç, sıcaklık, kömür ve gazın akış yönleri v.b.) bağlıdır. Bu adımda ele geçen ham gaz, çeşitli oranda CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, su buharı ve N<sub>2</sub> içerir. Kullanılan kömürdeki kükürdün önemli bir kısmı da H<sub>2</sub>S ve COS halinde ham gaz içinde bulunur. Ham gaz karışımını suyla yıkanarak CO<sub>2</sub>'in uzaklaştırılması, CO' in CO<sub>2</sub>'ye dönüştürülmesi, kükürlü bileşiklerden arındırma ve hidrokarbonların parçalanması gibi işlemlerle istenen özellikteki karışıma dönüştürülür.

Kömürlerin gazlaştırılmasında karşılaşılan önemli tepkimeler Çizelge 1'de verilmiştir.

1 nolu tepkimede su buharı karbonla birleşerek CO ve H<sub>2</sub> gazlarından oluşan ve "sentez gazı" olarak anılan bir karışım meydana getirir. Boudouard tepkimesi de denilen 2 nolu tepkime özellikle yüksek fırın teknolojisinde önemlidir. Her iki tepkime de endotermiktir ve gerekli tepkime ısı dışardan alınmalıdır.

Doğal gaz yerine kullanılabilen bir gaz üretilmek istendiğinde, kömürü hidrojenle gazlaştırarak metana dönüştürmek gerekir. Bu tepkime de ekzotermiktir.

4 ve 5 nolu yanma tepkimelerinden dışarıya önemli ölçüde ısı salınır.

Yukarda sayılan heterojen tepkimeler dışında, gazlaştırıcı olarak kullanılan maddelerle gaz ürünleri arasında ya da gaz ürünlerinin kendi aralarında homojen tepkimeler de meydana gelir. Dönüşüm

Çizelge 1 - Kömürlerin Gazlaştırılmasında Temel Tepkimeler

	AH (kJ)	Tepkime Sıcaklığı	Basıncın Etkisi
<b>Heterojen gaz/katı tepkimeleri</b>			
1- Su gazı tepkimesi C + H <sub>2</sub> O → CO + H <sub>2</sub>	+ 119	Yüksek	-(CO + H <sub>2</sub> )
2- Boudouard tepkimesi C + CO <sub>2</sub> → 2 CO	+ 162	Yüksek	<b>-CO</b>
3- Hidrojenle gazlaştırma C + 2 H <sub>2</sub> → CH <sub>4</sub>	- 87	Yüksek/orta	+ CH <sub>4</sub>
4- Kısmi yanma C + 1/2 O <sub>2</sub> → CO	- 123	Yüksek	<b>-CO</b>
5- Tam yanma C + O <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub>	- 406	Yüksek	0
<b>Homojen gaz/gaz tepkimeleri</b>			
6- Su gazı tepkimesi CO + H <sub>2</sub> O → H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	- 42	Yüksek/orta	0
7- Metanlaştırma CO + 3 H <sub>2</sub> → CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	- 206	Orta/düşük	+ CH <sub>4</sub>
<b>Islı bozunma tepkimeleri</b>			
C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> O <sub>z</sub> → (1-y)C + yCO + H <sub>2</sub>	+ 17,4		
9- C <sub>1</sub> H <sub>x</sub> O <sub>y</sub> → (1-y)C + yCO + H <sub>2</sub>			
			+ - H <sub>2</sub> + - CH <sub>4</sub>
			+ 8,1

tepkimesi de denilen 6 no'lu tepkimede su buharı ile CO'den CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> oluşurken, metanlaştırma tepkimesinde sentez gazından metan elde edilmektedir. Her iki tepkime de ekzotermiktir.

Gazlaştırma tepkimelerinin tümü kömürün ısıl bozunması (piroliz) ile başlar. Isıl bozunma sonucu CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, doymuş ve doymamış hidrokarbonlar oluşur. Gazlaştırma sırasında bunlar birbiriyle tekrar etkileşirler. 8 ve 9 eşitlikleriyle gösterilen türdeki tepkimeler ısıl parçalanmaya örnek olarak verilebilir.

Uygulamada hidrojenle gazlaştırma dışındaki katı/gaz tepkimeleri 800°C'in üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirilirler. Artık olarak geriye katı ya da erimiş haldeki kül ya da gazlaşmamış kok kalır.

## 2. GAZLAŞMA İÇİN GEREKLİ ISININ SAĞLANMASI

Gazlaştırma sırasındaki endotermik tepkimeler için gerekli ısı başlıca iki şekilde sağlanabilir;

- Birinci şekilde, tepkime odası ya da tepkime karışımına bir ısı değiştirici ya da ön ısıtıcı ile ısı dolaylı olarak iletilir. Bu tip gazlaştırma işlemine "alotermik gazlaştırma" denir.
- İkinci şekilde ise, tepkime ısıyı tepkime odasında (reaktör içinde) oluşturulur. "Ototermik gazlaştırma" da denilen bu yöntemde gazlaştırıcı olarak su buharı ya da CO<sub>2</sub>'nin yanında bir miktar oksijen kullanılır. Böylece karbonun CO ya da CO<sub>2</sub>'ye yanmasında oluşan yanma ısı, gazlaştırma işlemi için gereken ısıyı sağlar.

Çizelge 2 — Kömürlerin Gazlaştırılması İçin Gerekli Isının Eldesi

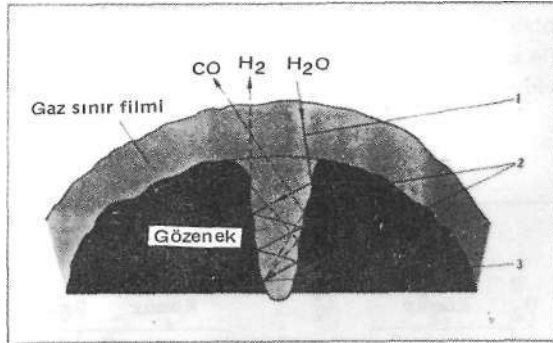
	Allotermik Gazlaştırma	Ototermik Gazlaştırma	Hidrojen ile Gazlaştırma
İlke	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Isı, gazlaştırma odası dışında üretilir</li> <li>— Bu amaçla sıvı ya da gaz yakıtlar kullanılır ya da gazlaştırma maddeler<sup>^</sup> ön ısıtmaya tabi tutulur.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Isı, gazlaştırma odasında üretilir.</li> <li>— Bu ısı, kömürün bir kısmının O<sub>2</sub> ile yakılmasından elde edilir.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Isı, gazlaştırma odası dışında H<sub>2</sub> eldesi sırasında üretilir.</li> </ul>
Basit akış diyagramı			
Uygulaması	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Pintsch Hille brand işlemi teknik çapta uygulanmakta</li> <li>- 950°C'da Heile soğutulan yüksek sıcaklık atom reaktörleriyle gazlaştırma deneyleri yapılmaktadır.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Teknik çapta uygulanmakta</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>— Pilot çapta denenmekte</li> </ul>

Çizelge 2'de kömürlerin gazlaştırılması için gerekli ısının sağlanması ve pratikte uygulama durumu gösterilmiştir.

### 3. GAZLAŞMANIN KİNETİK VE TERMODİNAMİK İNCELENMESİ

Üretilen gazın bileşiminin sıcaklık ve basınca bağlılığı için gazlaşma olayının termodinamiği ve kinetiğine kısaca göz atmak gerekir. Termodinamik açıdan, hidrojenle gazlaştırmada basıncın artması dengeyi metan lehine çevirirken, sıcaklığın artışı dengedeki metanı azaltır. Metanlaştırma tepkimesinde ise basıncın artmasıyla dengedeki su buharı ve metan miktarı artar. Hidrojen ile gazlaştırma tepkimesinin ekzotermik, heterojen su gazı tepkimesi ile Boudouard tepkimelerinin endotermik oluşu; yüksek sıcaklıklarda dengedeki su buharı, CO<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> miktarında azalmaya neden olur.

Kimyasal dengenin kurulma hızı ve hızı etkileyen taşıma olaylarını tepkime kinetiği inceler. Kömürlerin gazlaştırılmasında karşılaşılan önemli üç taşıma basamağı Şekil 1 'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1. Kömürlerin gazlaştırılmasındaki taşıma mekanizmaları

Bu basamaklar şöyle sıralanabilir:

- 1- Gazlaştırıcının kömür yüzeyinde oluşan hidrodinamik sınır filmi (tabakası) içinde difüzyonu
- 2- Gözenek içine difüzyon
- 3- Gözenek yüzeylerindeki kimyasal tepkime ( $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ )

Tepkime koşullarında bu basamaklardan en yavaş yürüyen tepkime hızını belirler.

Grafit ve kokların gazlaştırılmasında ileri sürülen modeller ve deneysel verilere göre gazlaşma kinetiği şöyle özetlenebilir (1, 2):

1000°C'dan daha düşük sıcaklıklardaki gazlaşma hızı (1. bölge) gazlaştırıcının derişimine göre birinci derecedendir.

$$n = dn/dt = k.F.c \quad [1]$$

Burada, F katının iç ve dış yüzey alanları toplamı, k tepkime hız sabiti ve c gazlaştırıcı derişimidir. Arrhenius eşitliğine göre,

$$k = k_0 \cdot e^{-E_A / RT} \quad [2]$$

olarak yazılabilir. ( $E_A$  : kimyasal tepkimenin aktifleşme enerjisi, R : ideal gaz sabiti,  $k_0$  : Arrhenius sabiti)

[1] ve [2] eşitlikleri, verilen sıcaklık aralığında gazlaşma hızının kimyasal tepkime ile belirlendiği durumlar için geçerlidir. Bu sırada gazın dış ortamdaki  $c_0$  derişimi, gözenek içindeki c derişimine eşittir. Gözeneklerin kullanılma derecesi ( $J - 1$ 'dir.

[1] eşitliği 1000°C'ın üzerindeki sıcaklıklarda geçersizdir. Zira [2] eşitliğinden de görüleceği gibi sıcaklığın artmasıyla tepkime hızı üssel şekilde çok hızlı artarken, difüzyon katsayısı yalnızca  $D \sim T^{-5}$  ve  $D \sim T^2$  şeklinde artar. Gözenekler içindeki gazlaştırıcı maddenin tüketilme hızı, difüzyonla içeriye taşınma hızından daha büyük olur. Yüksek sıcaklıkta, katı içindeki gazlaştırıcı derişiminin azalması katının tanecik büyüklüğü ile artar. Gözenek içine yeterli gaz difüzenemediğinden gözenek iç yüzeyinin kullanılma derecesi  $77 < 1$  olur. Gözeneklerin şekli, gözenek içindeki derişim ve ikinci Fick yasasına uyan difüzyon olayı dikkate alınarak gazlaşma hızı

$$\dot{n} = F \cdot c \frac{\sqrt{2r}}{d} \sqrt{k \cdot D} \quad [3]$$

eşitliğiyle verilebilir. Görüldüğü gibi gazlaşma hızına F yüzeyi, k hız sabiti, d tanecik çapı, r gözenek yarıçapı ve D difüzyon katsayısı etki etmektedir. Eşitlikte k hız sabiti karekök içinde olduğundan, ikinci bölgenin aktifleşme enerjisi birinci bölgenin aktifleşme enerjisinin yarısına eşit olur.

1300°C'm üzerindeki sıcaklıklarda (üçüncü bölge), kömürün dışında bulunan <5 kalınlığındaki hidrodinamik sınır tabakasından içeri difüzyon zorlaşır. Tepkime hızını en yavaş basamak olan difüzyon hızı belirler. Bu bölgede difüzyon katsayısı

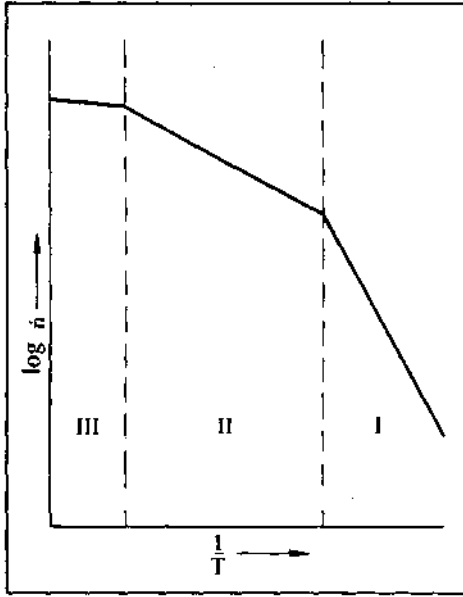
sının sıcaklığa bağıllığı çok küçük olduğu için, tepkime hızı sıcaklıktan hemen hemen bağımsızdır ve

$$n = D.O- \quad [4]$$

eşitliğiyle verilebilir. Burada O kömürün dış yüzey alanı,  $\delta$  ise ısı iletimi ölçümlerinden hesaplanabilen sınır tabakası kalınlığıdır.

Gazlaşma hızının logaritması mutlak sıcaklığın tersine karşı grafiğe geçirilirse, gazlaşma hızını karakterize eden üç ayrı sıcaklık bölgesi görülür (Şekil 2).

Birinci bölgede gazlaşma hızını kimyasal tepkime belirler. Aktifleşme enerjisi  $E_a$ 'ya bağlı olarak doğrunun eğimi büyüktür. İkinci bölgede aktifleşme enerjisi, dolayısıyla eğim yarıya düşmüştür. Üçüncü bölgede etkin olan k hız sabiti değil, D difüzyon katsayısıdır. Bunun sıcaklıkla değişimi çok az olduğu için, gazlaşma hızı da sıcaklıkla fazla değişmez.



Şekil 2. Gazlaşma hızının sıcaklığa bağıllığı

Uygulamada ikinci ve üçüncü bölgeler çok önemlidir. Örneğin, sabit yataklı bir reaktörde koktan su gazı üretiminde uygulanan sıcaklık aralığında gözenek içine difüzyon (ikinci bölge) önem kazanırken, katı yakıtların teknik koşullarda yakılmasında oksijenin gaz/katı arayüzeyinde oluşan sınır tabakasından difüzyonu (Üçüncü bölge) yanma hızını belirler.

Gözenekli katıların gazlarla verdiği tepkimelerde hızı belirleyen basamakların oluşumu ve hızı etkileyen faktörler, kokların CO<sub>2</sub> ile gazlaştırılması için Şekil 3'de şematik olarak gösterilmiştir (3).

Özet olarak, düşük sıcaklıklarda gazlaşma tepkimeleri kömürün tüm yüzeyinde cereyan ederken en çok gözenek içlerinde gazlaşma görülür. Sıcaklık artışıyla difüzyon yüzünden tepkimelerin ağırlık noktası taşıma gözenekleri boyunca dışarı doğru kayar. Çok yüksek sıcaklıklarda ise gazlaşma kömürün dış yüzeyinde oluşur.

Kimyasal tepkimeleri kinetik açıdan incelerken karşılaşılan bir başka kavram da tepkime derecesidir. Tepkime derecesi, girdilerin cinsi ve bileşimine göre genelde 0,75 -1 arasında değişir. Gazlaştırma sırasında karbon içeren merkezler eşit ölçüde girilebilir ise, tepkime birinci dereceden yürür. Tepkime yalnız gözeneklerin iç yüzeylerinde cereyan ederse derecesi 0,75 dolayında olur. Seyitömer ve Elbistan linyitlerinden elde edilen kokların hidrojenle gazlaştırılmasında tepkimenin birinci dereceden yürüdüğü belirlenmiştir (4). Laboratuvarında belirli katalizörler kullanılarak yapılan deneylerde tepkimenin sıfırına dereceden yürümesi, tepkime hızının yüzeyin katalizörle kaplanmasına bağlı olduğunu gösterir.

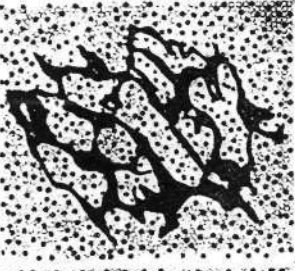
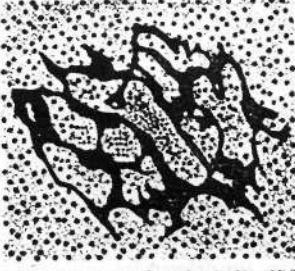
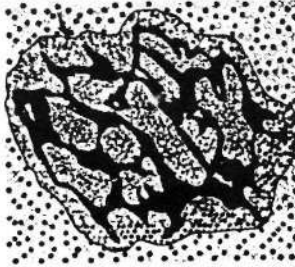
Karbonun su buharı, H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> ile gazlaştırılmasında kısmi basınçların tepkime hızına etkisi Şekil 4'de görülmektedir.

Langmuir - Hinselwood eşitliği kullanılarak yapılan hesaplamalara göre su buharı ve CO<sub>2</sub> ile gazlaştırmada 15 barın üzerindeki hız yaklaşık sabit bir değere ulaşırken, H<sub>2</sub> ile gazlaştırmada basınçla doğrusal olarak artmaktadır ki bu son durum Seyitömer ve Elbistan linyiti koklarıyla yapılan deneylerle de doğrulanmıştır (4).

#### 4. SONUÇ

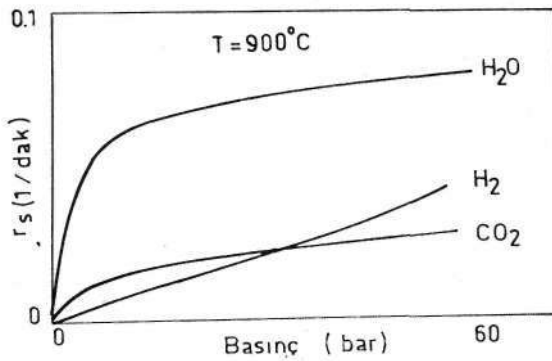
Kömürlerin gazlaştırılmasındaki kimyasal ve fiziksel etkenleri kısaca inceledikten sonra pratikte kullanılan gazlaştırma yöntemleri yakıtın ısı ile değişen özelliklerine göre üç grupta toplanabilir (Şekil 5):

- Sabit yatakta gazlaştırma
- Akışkan yatakta gazlaştırma
- Hareketli yatakta gazlaştırma (Flugstaub Ver-gasung)

Bölge	o CO <sub>2</sub> ● CO	Gazlaştırmaya etkiyen faktörler							
		k	F	d	r	D	c	w	$\eta$
I Kimyasal tepkime T < 1000°C		+	+	-	-	-	+	-	-
II Gözenek Difüzyonu T = 1000-1300°C		+	+	+	+	+	+	-	-
III Sınır-film difüzyonu T > 1300°C		-	-	+	-	+	+	+	+

k = hız sabiti, F = iç ve dış yüzey alanı toplamı, d = tanecik büyüklüğü, r = gözenek yarıçapı, D = difüzyon katsıyısı, c = CO<sub>2</sub> derişimi, w = CO<sub>2</sub> akış hızı, T = CO<sub>2</sub>'nin viskozitesi.

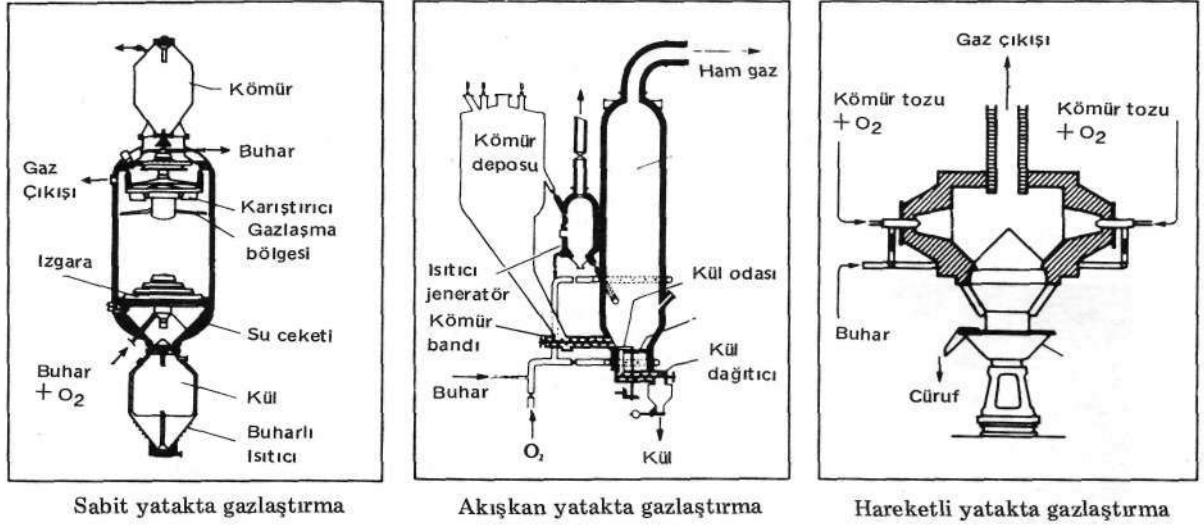
Şekil 3. Kokların gazlaştırılmasında tepkime bölgeleri



Şekil 4. Karbonun H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, ve CO<sub>2</sub> ile gazlaştırılmasında tepkime hızının basınca bağılılığı.

Sabit yataklı gazlaştırma, genelde ters akım ilkesine göre yapılan ototermik bir işlemdir. Üstten verilen kömür aşağıya doğru ilerlerken, sırayla kurutma, ısı bozunma ve gazlaşma aşamalarından geçer. Gazlaşma odasının (reaktör) alt bölümüne ulaşan karbonlu bileşikler ve kok, o kısma su buharı ile birlikte verilen oksijenle yakılarak gerekli ısı sağlanır. Katı parçacıkların reaktör içinde kalma süresi birkaç saat iken, gazların birkaç dakikadır. Isı ile şişmeyen veya çok az şişen turba, linyit ve antrasit ile koklar 8-50 mm büyüklüğe getirilerek bu yöntemle gazlaştırılabilir.

Kömürlerin şişme özelliği varsa gazlaştırma sırasında karıştırmalı ya da herhangi bir şekilde ha-



Şekil 5. Gazlaştırma yöntemleri.

rek etmeleri sağlanmalıdır. Bu amaçla uygulanan akışkan yataklı gazlaştırmada yukardaki gibi kömürün çeşitli bölgelerden geçmesi söz konusu değildir. Akışkan yataktaki kömür veya kok tanecikleri gaz ve buhar ile tamamen karıştığından gazlaşma odasında homojen bir sıcaklık dağılımı (800-900°C dolayında) meydana gelir. Gazlaşma odasında katı parçacıklar yaklaşık 30 dakika, gazlar ise 1 dakika kadar kalırlar. Isıtılınca az ya da orta miktarda şişme özelliği gösteren küçük tanecikli (1-8 mm irilikte) kömürler bu yöntemle gazlaştırılabilirler.

Hareketli yatak tipindeki gazlaştırıcıda çok ince öğütülmüş (0-1 mm) kömür, su buharı ve O<sub>2</sub> ile karışmış halde gazlaşma odasına püskürtülür. Burada katının hızı, gaza oranla çok daha çabuk azaldığı için gaz ile katı tanecikler arasında büyük bir bağıl hız farkı oluşur. Yüksek sıcaklıkta gaz/katı arasında oluşan sınır filmi bu büyük hız farkı nedeniyle ya bozulur ya da film

kalınlığı çok azalır. Böylece katının gaza dönüşüm hızı artar. Bu yöntemde kömürün ve gazın reaktör içinde kalış süresi bir saniye dolayında olduğundan, diğer yöntemlere göre daha küçük gazlaşma odası yeterlidir. Gazlaşma sıcaklığı 1300°C in üzerinde olan bu yöntem, şişme özelliğine bağlı olmaksızın her cins kömür ve kokun gazlaştırmasında kullanılabilir.

#### KAYNAKLAR

1. HEDDEN, K. Ullmans Encyclopadie der Technischen Chemie Bd. 10, s. 362, 1958.
2. PETERS, W., JUNGTEN, H., Die Diffusion als Beherrschender Vorgang bei Technischen Reaktionen an Kohle I und II und Koks Brennstoff-Chemie, s. 46, 50, 175, 1965.
3. PETERS, W., LASK, G.W., Zur Reaktivität von Koks, Brennstoff-Chemie, Cilt 42, s. 84-90, 1961.
4. CANEL, M., HEDDEN, K., Bestimmung der Reaktionsfähigkeit türkischer Braunkohlekokse, Erdöl - Kohle, Erdgas, Petrochemie, Cilt 38, s. 26-30, 1985.

