

GÜNEŞ ENERJİSİ İLE DOĞALGAZ DÖNÜŞÜMÜNDE CO₂-CH₄ REAKSİYONU YÖNTEMİ

Mak. Yük. Müh. İzzet KARABAY1 , Doç.Dr.İsmail EKMEKÇİ2

- 1.) Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı – Adapazarı/Sakarya izzetkarabay @ yahoo.com
- 2.) Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü Esentepe Kampüsü-Adapazarı/ Sakarya ekmecki @ sakarya.edu.tr

Özet:

Güneş enerjisinin diğer enerji biçimlerine dönüşümü, uygun bir şekilde depolanması ve taşınması işlemleri, duyulur ısı, gizli ısı ve reaksiyon ısısı esası üzerine kurulabilecek gelişme ve tekliflerin son yıllarda artan bir eğilim içinde çalışıldığı geniş bir konudur. Son çalışmalar, kimyasal reaksiyonlar kullanılarak yapılan güneş enerjisi dönüşümü işlemi ile oluşan karakteristiklerin diğer sistemlere göre bir çok üstünlüklere (oda sıcaklığı şartlarında çok daha yüksek enerji yoğunluğu, depolama imkanlarının genişliği ve esnekliği vs) sahip olduğunu göstermektedir. Bu özellikleri ile doğalgaz dönüşüm reaksiyonu süreçleri büyük enerji ve dönüşüm tesisleri için çok iyi potansiyeller göstermektedir. Bu reaksiyonların en önemlilerinden birisi karbondioksit-metan endotermik reaksiyonudur. Güneş enerjisinin termokimyasal depolanması ve taşınması kavramı bir yüksek entalpili tersinir bir reaksiyon kullanarak güneş enerjisinin kimyasal enerjiye dönüşümü için kimyasal olarak gerçekleşen işlemleri kapsar. Endotermik reaksiyon yüksek sıcaklıkta güneş odacığında yapılır. Reaksiyon neticesinde oluşan yeni ürünler çevre sıcaklığında depolanır ve/veya tüketim noktalarına borular ile taşınır. Tüketim noktalarında ters reaksiyonla proses ısısı olarak yeniden elde edilir.. Hidrokarbon esaslı bir ekonominin solar esaslı bir enerji ekonomisine dönüşümü ilk aşamada güneş enerjili süreçlerin hidrokarbonlara dönüştürülmesi bugünkü gerekler içinde yeterince anlaşılırsa faydalı olabilecek bir cazipliğe haizdir.

Anahtar Kelimeler: Doğalgaz, Karbondioksit, Dönüşüm, Güneş Enerjisi

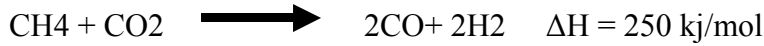
1. Giriş

Bu yöntem , yüksek sıcaklıktaki güneş ısısını metanın CO₂ ile endotermik reaksiyona girmesi şeklinde kullanılır. Tersinir reaksiyon ürünü olarak suni gaz elde edilir. Bu elde edilen gaz, H₂ ve CO karışımı olup çevre sıcaklığında depolanabilir ve ihtiyaç noktalarına taşınabilir. Ters ekzotermik reaksiyon yoluyla depolanmış enerji yüksek sıcaklıkta tekrar elde edilir ve Rankine çevrimi gibi bir süreçle elektrik üretilebilir. Bu süreç güneş enerjisinin depolanması ve dönüşümü yoluyla ısıl değer artışı ve üstün ısı depolama özelliklerinden dolayı kapalı çevrimlerde ısı taşıyıcı akışkan olarak kullanılabilir. Her iki uygulamada da oldukça iyi termodinamik avantajlar vardır. Güneş enerjisinin termokimyasal depolanması ve taşınması kavramı bir yüksek entalpili tersinir bir reaksiyon kullanarak güneş enerjisinin kimyasal enerjiye dönüşümü için kimyasal olarak gerçekleşen işlemleri kapsar. Endotermik reaksiyon

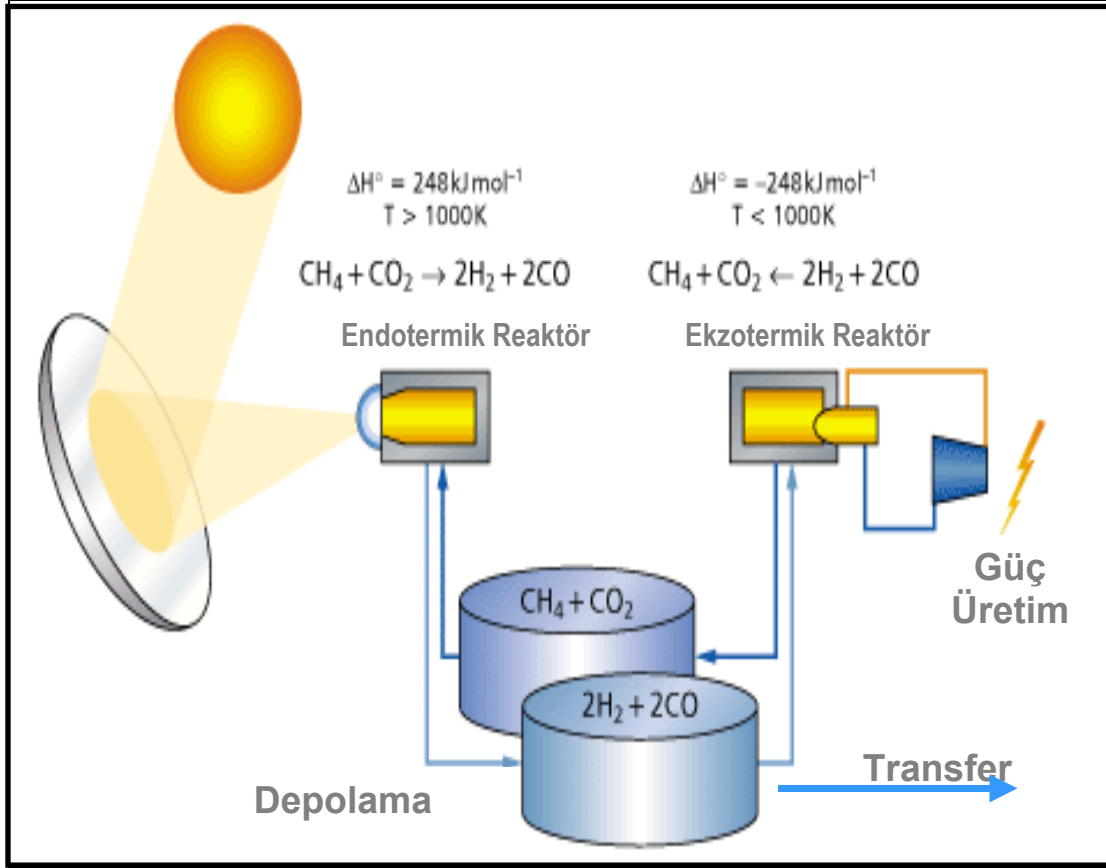
yüksek sıcaklıkta güneş odacığında yapılır. Reaksiyon neticesinde oluşan yeni ürünler çevre sıcaklığında depolanır ve/veya tüketim noktalarına borular ile taşınır. Tüketim noktalarında ters reaksiyonla proses ısısı olarak yeniden elde edilir. Bir termokimyasal boruda kullanılan reaksiyonun kontrolü kolay olmalıdır ve fazla kenar reaksiyon diye tabir edilen başka türden istenmeyen ürünlerin oluşumuna izin vermemelidir.

2. CO2 ile Metanın Endotermik Reaksiyonu Süreci

Parabolik yansıtıcı reflektörler sayesinde 5000 kata kadar güneş enerjisi yoğunlaştırması yapılabilmektedir. Güneş toplayıcıları, yoğunlaştırılmış güneş ışınımını toplarlar ve bir toplayıcıya odaklarlar. Çok yüksek sıcaklıklardaki güneş ışınımı, dönüşümün olduğu reaktörlerde, endotermik reaksiyonlarda gerekli olan ısı girdisini sağlar. Bu reaksiyonlar neticesinde , daha iyi özelliklere haiz yakıtlar elde edilir. Bu yakıtlar güneş enerjisini kendi kimyasal yapılarında depolarlar. Burada önemli bir husus prosesteki yüksek reaksiyon sıcaklığının yüksek enerji dönüşümünü getirmesidir. Ancak daha yüksek sıcaklıklar da, güneş toplayıcısından yeniden ışınım yoluyla olan ısı kaybının daha büyük olmasına neden olur. Bu itibarla herhangi bir yoğunlaştırma oranı için maksimum verimliliği veren bir optimum sıcaklık değeri vardır. 5000 kat bir yoğunlaştırma için, optimum güneş toplayıcısı sıcaklığı 1500 OK`dir. Bu halde teorik verim %75`tir. Aynı miktar kimyasal enerji çıkışı için, yüksek verimlilikleri daha küçük toplama alanlarından elde etmek fiyatları düşürür. CO2 ile CH4 `ün endotermik reaksiyonu aşağıdaki gibidir :



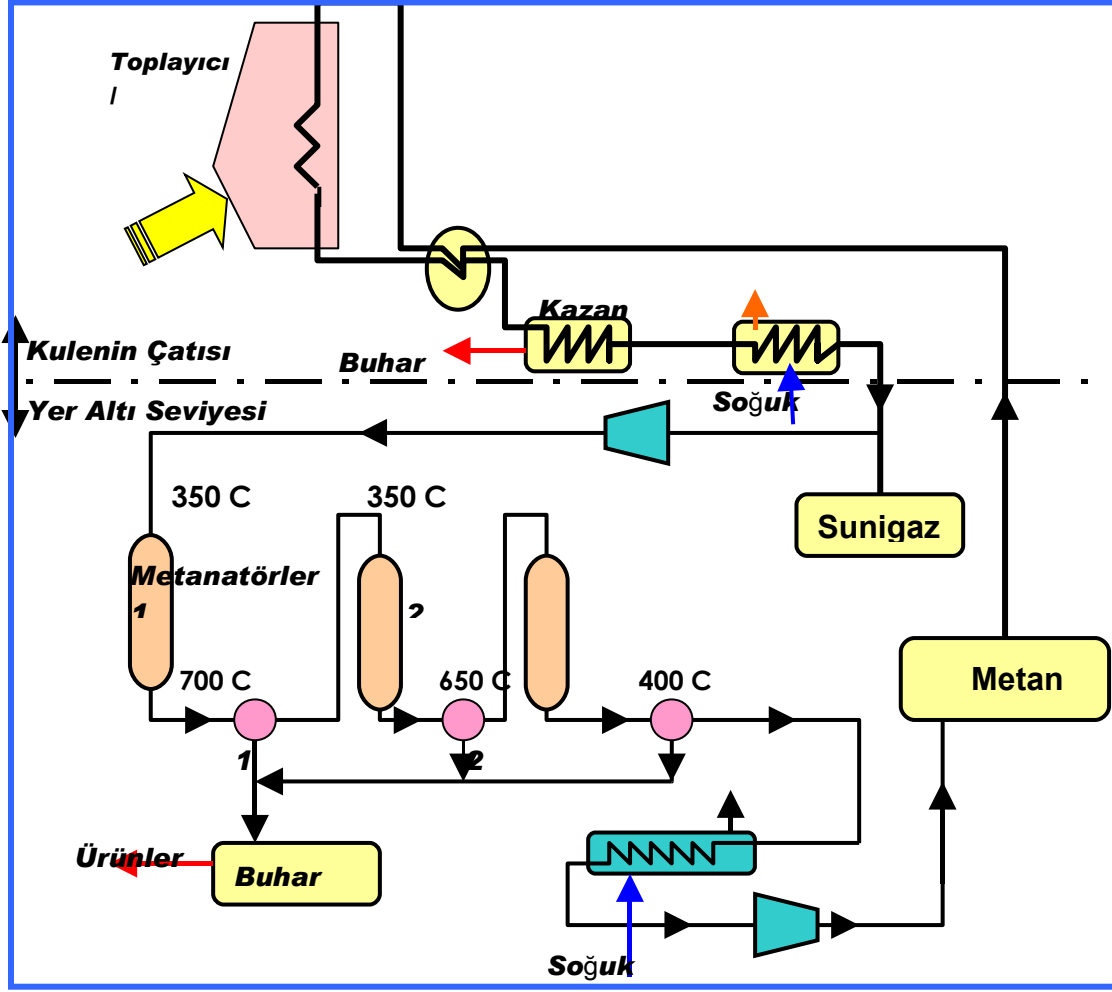
Bu ikili bu tür işlemler için kullanılabilir iyi bir ikilidir. Bu tür işlemlerin yapıldığı tesislerde en büyük problem güneşin gün ve zaman içinde değişken bir özellik göstermesidir. Bu şartlar altında gün içerisinde sık sık durma ve çalışma işlemi gerçekleşir. Bu nedenle çok uygun bir kararlı katalizör kullanılmalı ve gün içerisindeki değişimleri karşılayabilmelidir. Bu kriterlere uyan ve işletme zorluklarını aşacak özellikte bir alüminyum üzeri Rh katalizör geliştirilmiştir. Bir diğer problem, güneş ışınımına özgüdür. Bu ışınımın ısıya dönüşümü ve bazı özel güneş toplayıcıları dizaynı ve toplayıcıya uygun olarak reaksiyonların yapılacağı reaktörü dizayn etmektir.



Şekil - 1. Bir Kapalı Çevrim Güneş enerjisi Termokimyasal Dönüşüm Sistemi

3. Uygulama Sınırları ve Alanları

Yeniden yapılanma süreçleri değişik gaz işleme-değerlendirme tesislerinde ve yakıt hücrelerinde de kullanılır. Kapalı çevrimde elektrik üretiminde, enerji bir reaktörde endotermik reaksiyonla gizli ısı şeklinde tutularak, daha sonra kapalı bir çevrim içerisinde ters bir reaksiyon olan ekzotermik reaksiyon ile bu gizli ısı açığa çıkartılarak kullanılır. Bir çevirici (yeniden yapılanma) ısı yutma ve bir metana (metana çevirici) 'de ısı kaynağı olarak kullanılır. Şekil -2 şematik olarak kimyasal ısı borusu sisteminin konsept olarak dizaynını göstermektedir. Bir ikili borulama sistemi besleme yapar ve iki sistem ürünler buhar arasında nakil uzaklıkları ile değişir.



Şekil-2 : Güneş Enerjisi ile çalışan bir CO₂-CH₄ işlemi şeması

4. Reaktörler ve Alıcılar

Güneş enerjisinin termokimyasal nakli ile boru hatlarındaki ısı kaybı minimum olur ve kimyasal enerji çevre sıcaklığında taşınabilir. Parabolik çanaklar kullanarak elde edilebilen yüksek sıcaklıklı ısı kaynakları bir endotermik reaksiyonda gerekli olan aktivasyon enerjisini sağlar. Bu suretle tersinir kimyasal reaksiyonlar ile kimyasal enerji depolanır. En önemli sistem parçası olan reaktör ve alıcı ikilisi ısının aktarıldığı ve dönüşümün yapıldığı yerdir. Bir reaktörden en yüksek dönüşüm hızında ve çok geniş bir çalışma sıcaklığı aralığında kararlı bir yapıda etkin olarak çalışması istenir. Alıcı, güneş ve süreç arasındaki temel işlevi görür. Yeniden yapılanma reaksiyonlarında önemli bir yön, reaksiyon şartlarının (basınç,sıcaklık vs.) reaktör ile uyumluluğun sağlanamamasıdır. Bu, husus yeni karmaşık ve pahalı teknolojilerin gelişimine yol açmıştır. Entegre sistemler, indirekt ısıtma çevriminin gereklerine bağlı olarak, alıcıda ekstra tüp sıcaklığının elimine edilmesi yoluyla bu avantaja haiz olurlar. Bir indirekt sistemde ekstra sıcaklık artışı alıcı sıcaklık aralığında yakın düşme ve bir metalik tüpün sınırlarının ötesinde olma olasılığını getirir .

Direkt absorpsiyonlu toplayıcı-reaktör yoğunlaştırılmış güneş ışınmasını doğrudan bir katalizör üzerinde veya heterojen reaksiyonla absorbe ederler. Bu tip reaktörler bir cam fanus ile ortamdaki tecrit edilirler. Bu tür reaktörlerde kullanılan matris yapıları (katalitik) bir katı maddeden ağ şekindedirler ve sürecin etkinliğini artırır özelliktedirler. Burada temel sınır ısının katalizördeki dağılımı ve katalizör etkinliğinin kabul edilir sınırlarını belirleyen boyutsal sınırlardır. Yine bu sınırdaki ısı transfer özelliği ile belirlenir. Tüp alıcı/toplayıcı reaktörler ile dolaylı toplayıcı/reaktör çiftlerinde etkin bir çalışma elde edilebilmesi bakımından şu hususlar önemlidir:

- Tüp dizilerinin yerleştiriliş Düzenleri
- Toplayıcının iç oyuğu
- Tüplerin Doğrudan Güneş Işınımına uğramamaları
- Tüplerin enerjiyi yüksek bir etkinlikte soğurmaları ve yansıyan ışığın oyuğu terketmemesi
- Bütün tüpler boyunca üniform bir ısı girdisinin sağlanması
- Isı akısının kararlı olması
- İşlemcide proses akış değişimleri yoluyla tüplerde sıcaklık kontrolü yapılması
- Isı yansıtan yüzeylerin ısı yutmaması

5. Methanatör (Geri Dönüşüm Reaktörü)

Methanatör endotermik reaksiyon ile depolanan enerjinin ters reaksiyon ile (ekzotermik) açığa çıkartıldığı kapalı çevrimdeki temel bir bölümdür. Methanasyon diye tabir edilebilecek ters dönüşüm işlemleri aşamasında bir mol CH₄ ün CO₂ ile tam reaksiyonu neticesinde oluşan bileşiklerin ters reaksiyonu sonucunda 250 kJ ısı açığa çıkar. Farklı sıcaklık ve basınç değerlerinde metanın karbondioksit ile endotermik reaksiyonunda değişik H₂/CO oranları elde edilmektedir. Methanatörler üç tip olarak geliştirilmiştir ve kullanılmaktadır.

1. Tek aşamalı adyabatik olmayan metanatör
2. Dört adımlı metanatör
3. Altı adımlı adyabatik metanatör

Altı adımlı metanatör en gelişmiş olanıdır. 600 C altında ters reaksiyon ile ısı açığa çıkması temin edilir. Katalizatör seçimi yeniden yapılanma sıcaklığını ve hızını etkiler. Çok yüksek işletme sıcaklıklarında malzeme ve işletme ile ilgili bazı sıkıntılar çıkabilmektedir. Methanizasyonda katalizatör olarak en çok kullanılan malzeme nikelidir. İlk aşamadaki çıkış yeniden yapılandırıcının ürünüdür. İlk aşama çıkışı en sonuna kadar , ikinci(bir sonraki) aşamadakinin çıkışıdır. Son olarak, metan oluşumundan çıkış bileşenleri bir sonraki işlem adımının girişi olarak düşünülür.

6.Katalizör

Kapalı çevrimli CH₄-CO₂ reaksiyonunun verimli ve etkin bir şekilde çalışabilmesi için dönüşümün en yüksek saflıkta olması gerekir. Bunu sağlamak amacıyla için özel katalizörler geliştirilmiştir. Besleme karışımında yüksek oranda CO olduğunda ve reaksiyon ekzotermik yapılmak istendiğinde sıcaklık ve kimyasal dönüşümün kontrolü

oldukça zordur. Bu sorun karışımın içine su buharı enjekte edilerek ve oluşan türünler ayrıştırılarak kontrol edilir. Ters dönüşüm reaksiyonunda katalizörler için bir önemli hususta katalizörün çok geniş bir sıcaklık aralığında (240-750 C) aktifliğini koruma gerekliliğidir. Bu maksatla ters reaksiyonun üç ayrı adımda sağlandığı bir sistemde ilk iki adımda sırasıyla alüminyum üzerine %4 ve %2 Rutenyum bulunan iki katalizör tipi; son adım içinde Ni katalizör kullanılmıştır. Reaktöre CO₂/CH₄ 1,2/1 besleme oranında 500 C, 16-18 bar basınçta giren reaktantlar 800-830 C sıcaklık seviyelerinde reaktörden ayrılır. Bir CO₂ + CH₄ proses işlemi için Alüminyum üzerine %1 Rutenyum katalizör üzerinde yapılan çalışmalarda oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bu katalizör 900 C çalışma sıcaklığında binlerce saat boyunca kararlı ve aktif bir özellik gösterir. Alüminyum üzerine %1 Rutenyum katalizör için reaksiyon kinetiği aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$W_{H_2} = \frac{k_H P_{CH_4}^2}{(b_0 P_{CH_4} + b_1 P_{CO_2} + b_2 \frac{P_{CH_4}}{P_{CO_2}} + b_3 P_{CO_2}^2)^2}$$

$k_H = 5,22 \cdot 10^3 \cdot e^{(-e/RT)/R}$	cat h atm ⁻²
$E = 9027$	cal/mol 600 < T < 700 °C
$E = 9027 - (T - 973) \cdot 22,6$	cal/mol 700 < T < 750 °C
$b_0 = 1$	atm ⁻¹
$b_1 = 3,686 \cdot 10^6 \cdot e^{(-32900a/RT)}$	atm ⁻¹
$b_2 = 5,43 \cdot 10^3 \cdot e^{(-7570/RT)}$	-----
$b_3 = 6,59 \cdot 10^6 \cdot e^{(-17668/RT)}$	atm ⁻²
$R = 1,98$	cl/mol.grad

WCH₄ bir gram katalizör için bir saatte oluşan CH₄ formasyonunun litre olarak miktarını gösterir.

7. Sonuçlar

Yenilenebilir enerji kaynakları içinde zamana ve yere bağlılığı bakımından güneş enerjisinin depolanması veya başka bir forma geçişi önemli bir dezavantaj olarak ortaya çıkmaktadır. Ancak bu dezavantaj güneş ışığının yoğunlaştırılması suretiyle elde edilebilen yüksek sıcaklı proses ısı haline dönüştürülebilmektedir. Bu özellik hem güneş enerjisi sistemlerinin termodinamik verimini artırmakta hem de çok daha iyi özelliklere haiz yüksek kalitede yakıtlar elde edilmektedir. Güneş enerjisi kullanılarak üretilen hidrojen gazı maliyeti daha da düşürülebilir. Bu yöntem ile güneş enerjisinden faydalanmada karşılaşılan en büyük sıkıntılardan zamana bağlılık parametresinin etkisi en aza indirilebilir.

Kaynaklar

- [1] STEINFELD.A, EPSTEIN.M, “Light Years Ahead”, J. Chemistry in Britian, Vol-37, No:5, pp30-32, 2001
- [2] DIVER, R.B., “Reciever/Reactor Concepts For Thermochemical Transport Of Solar Energy”, Journal Of Solar Energy Engineerig, Vol.109, pp.199 – 204, 1987
- [3] DECHER, R., “ Energy Conversion, Systems, Flow Physics and Engineering” , Oxford University, 1994
- [4] KARABAY, İ., ve EKMEKÇİ.İ., “Yoğunlaştırılmış Güneş Enerjisi Kullanarak Doğalgazdan Karbon Ayrıştırma” , 7.Uluslararası Yanma Sempozyumu, Ankara,2002

- [5] KARABAY, İ., ve EKMEKÇİ.İ., “Doğalgazın Güneş Enerjisi Kullanılarak Dönüştürülmesi Ve Karbondioksit Azaltma İşlemi” , Ulusal Temizenerji Sempozyumu, Cilt-2, syf: 1063-1073, İstanbul , 2002
- [6] KARABAY, İ., ve EKMEKÇİ.İ., “Güneş Enerjisi İle Doğalgaz Dönüşümünde Metan-Su Reaksiyonu Yöntemi” , III. Atmosfer Bilimleri Sempozyumu, syf: 444-452, İstanbul , 2003
- [7] D’ALESSIO. L., and PAOLUCCI.M, “Energetic Aspects Of The Syngas Production By Solar Energy:Reforming Of Methane And Carbon Gasification”, Solar And Wind Technology, Vol.6,No:2, pp. 101-104, 1989.
- [8] ROZENMAN.T, “Energy Transport With An Integrated Direct Solar Reactor”, Journal of Solar Hydrogen Energy Engineering, Vol.109, pp. 221-226, 1987.
- [9] ILIAS.S., “Seperation Of Hydrogen And Carbon Dioxide Using A Novel Membrane Reactor In Advanced Fossil Energy Conversion Procces”, DOE. DE-FG-99FT40620, North Carolina A&T State University, 2001
- [10] SOLBAKKEN.A., “Synthesis Gas Production”, Proceeding Of Natural Gas Conversion, Elsevier Science Publisher B.V., Oslo, pp.447-455, 1991
- [11] TAMME.R., and HUDER.K., “Production Of Fuels And Chemicals By Solar Chemical Processing-Analysis Of Methane Reforming Processes”, Solar Thermal Technology Research Development And Application , Solar Energy Resarch Institute, Colarado-Hemisphere Publishing Corporation , pp.425-436, 1991
- [12] NIKOLAI.U., HARTH.R.; and MUELLER.W.D., “Steam Reforming Of Methane Driven By Solar Energy”, Solar Thermal Technology Research Development And Application , Solar Energy Resarch Institute, Colarado-Hemisphere Publishing Corporation, pp.505-515, 1991
- [13] ” MAHESH.V.I., LAWRENCE. N., EDWIN. L.K., and DADY.B.D., “Reforming of Natural Gas with Carbon Dioxide” Review. Department of Chemical Engineering, West Virginia University Morgantown, WV 26506-6102
- [14] LEVY.M., LEVITAN.R., ROSIN.H., and RUBIN.R. “ Solar Energy Storage Via A Closed-Loop Chemical Heat Pipe” Solar Energy Vol.50, No.2, pp.179-189,1993
- [15]DIVER.R.B., FISH.J.D., LEVITAN.R., LEVY.M., MEIROVITCH.E., ROSIN.H., PARIPATYADAR.S.A., and RICHARDSON.J.T. * “Solar Test Of An Integrated Sodium Reflux Heat Pipe Receiver/ Reactor For Thermochemical Energy Transport”~ Solar Energy Vol.48,No.1,pp.21-30,1992
- [16] CHUBB.T.A., “Characteristics Of CO₂-CH₄ Reforming-Methanation Cycle Relevant To The Solchem Thermochemical Power System” Solar Energy Vol.24,pp.341 – 345, 1980.

[17] SOLYMOSI.F., “Activation And Reactions Of CO₂ On Rh Catalysts”
Reaction Kinetics Research Group Of The Hungarian Academy Of Sciences, Institute
Of Solid State And Radiochemistry, Attila Jozsef University, H-6701 SZEGED, PO
BOX 168, HUNGARY

[18] SESHAN.K., and LERCHER. J.A., “Challenges In CH₄ + CO₂ Reforming”,
Catalytic Processes and Materials Group, Faculty of Chemical Technology, University
of Twente, PO Box 217, NL-7500 AE Enschede, the Netherlands

[19] SCHMIDT. M., “The Thermodynamics Of CO₂ Conversion” Department of
Chemistry, California State University San Marcos, San Marcos, CALIFORNIA 92096-
0001,U.S.A.

[20] SEGAL.A., and LEVY.M., “Solar Chemical Heat Pipe In Closed Loop Operation:
Mathematical Model And Experiments”, Solar Energy, Vol:51, pp.367-376, 1993