

## HİDROJEN SÜLFÜR GİDERİM YÖNTEMLERİ ve ÇEVRE AÇISINDAN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bercestte BEYRİBEY<sup>(\*)</sup>, Zehra ALTIN, Burcu ÇORBACIOĞLU, Seyfettin ERTURAN

Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü,  
Davutpaşa Kampüsü, 34210 İstanbul

### ÖZET

Hidrojen sülfür ( $H_2S$ ) renksiz, korozif ve oldukça zehirli bir maddedir. Ağır yağların hidrodesülfirizasyonu, zift ve kömür gazlaştırılması, fosil yakıtların rafine edilmesi sırasında üretilen gaz akımlarında istenmeyen yan ürün olarak bulunur. Her yıl yalnızca Amerika Birleşik Devletleri tek başına, yirmi milyon tondan fazla hidrojen sülfür üretmektedir. Son birkaç yılda bu gazın endüstrideki varlığı ve zehirliliği üstüne pek çok makale yayınlanmıştır.  $H_2S$ 'in ticari olarak kullanılmaması sebebiyle, hemen hemen tamamı, havayla kısmi oksidasyon neticesinde saf kükürt ve suyun ortaya çıktığı Claus prosesiyle kükürde dönüştürülür. Claus prosesini ekonomik olarak kullanabilmek için günlük en az 20–25 tonluk bir kükürt üretimi gerekmektedir. Ancak artan çevresel farkındalıklar orta ölçekli, günde 0,1–0,2 tondan daha az miktarda kükürt üretilmesini gerektirmektedir. Bu da orta ölçekli kükürt üretimi için yeni yöntemler üzerinde çalışılmasına sebep olmuştur. Bu yöntemler arasında en çok dikkat çeken  $H_2S$ 'in bir yakıt pili içinde elektrokimyasal olarak okside edildiği sistemlerdir. Bu proseste, Claus prosesindeki yakma fırınının yerini bir  $H_2S$ /Hava SOFC (Katı Oksit Yakıt Pili) alır. Hidrojen sülfürün, SOFC'lerde yakıt olarak kullanılarak enerji elde edilmesi enerji geri kazanımı açısından önemli olduğu gibi hemen hemen hiçbir  $NO_x$  emisyonu oluşmamasından dolayı çevre açısından da oldukça önemlidir. Bu yüzden yüksek  $H_2S$  konsantrasyonlarında kararlılık gösterebilecek SOFC anotların geliştirilmesi oldukça önemlidir ve bu konu üzerindeki çalışmalar her geçen gün artmaktadır.

### ABSTRACT

Hydrogen sulfide ( $H_2S$ ) is a colorless, corrosive and very toxic gas. It is produced industrial by-product from hydrodesulphurization of heavy oils, gasification of coal and bitumen, refining of fossil fuels. Each year the US alone produces over twelve million tons of hydrogen sulfide. Many articles have been published over the last few years covering the toxicity of this noxious gas and its common presence in industrial environments. Due to the lack of commercial use for  $H_2S$ , virtually all of it is converted to sulfur in the Claus Process, where a partial oxidation with air produces elemental sulfur and water. Claus process is only economical for large production scales (25–30 ton day<sup>-1</sup> sulfur or higher). However, in response to the increasing environmental awareness, technologies that are able to cost-effectively handle small-scale (<0.1–0.2 ton day<sup>-1</sup>) and mid-sized scale gas streams are introduced. Therefore, it needs to study on new technologies for mid-sized scales. The process that  $H_2S$  is oxidized electrochemically in a fuel cell is the most attractive process in all these technologies. In this process concept, the combustion furnace of the Claus Process would be replaced by a  $H_2S$ /Air SOFC. In addition to the energy recovery benefits, there are virtually zero  $NO_x$  emissions from the  $H_2S$ /Air SOFC. Hence, developing of new anodes that are

\* berceste@yildiz.edu.tr

chemically and electrochemically stable is significant when exposed to H<sub>2</sub>S-rich environments.

## ANAHTAR SÖZCÜKLER

Katı Oksit Yakıt Pilleri, Hidrojen Sülfür, Claus Prosesi.

## GİRİŞ

Ağır yağların hidrosülfürizasyonu, zift ve kömür gazlaştırılması, fosil yakıtların rafine edilmesi sırasında üretilen gaz akımlarında istenmeyen yan ürün olarak hidrojen sülfür bulunur. Hidrojen sülfür renksiz, korozif ve oldukça zehirli bir maddedir. Doğal gaz içerisinde birkaç ppm'den %50'ye varan konsantrasyon oranlarında ya da daha fazla bulunur. Çürük yumurta gibi keskin bir kokuya sahiptir. Doğada çok düşük konsantrasyonda bulunur (8 µg m<sup>-3</sup>). 50-150 mg m<sup>-3</sup> arasında yanıtıcı hoş bir kokusu vardır ve daha yüksek konsantrasyonlarda koku alma duyusunu azaltır. H<sub>2</sub>S'e ait özellikler Tablo 1.'de verilmektedir. Son birkaç yılda bu gazın endüstrideki varlığı ve zehirliliği üstüne pek çok makale yayınlanmıştır (Matsuzaki ve Yasuda, 2000).

**Tablo 1.** H<sub>2</sub>S'in özellikleri (Matsuzaki ve Yasuda, 2000)

Görünüş	Bozuk yumurta kokulu renksiz gaz
Erime Noktası	-85 °C
Kaynama Noktası	-60 °C
Suda Çözünürlük (20°C 'de )	.5 gm 100 mL <sup>-1</sup>
Otomatik Alevlenme Sıcaklığı	260 °C
Havada Yanmazlık Limitleri	4.3 % - 46 %
Flaş Noktası	-82 °C
Özgül Ağırlık	0.993 g ml <sup>-1</sup>

Her yıl yalnızca Amerika Birleşik Devletleri tek başına, çoğunlukla fosil yakıtın rafine edilmesiyle ortaya çıkan yan ürün olarak, yirmi milyon tondan fazla hidrojen sülfür (H<sub>2</sub>S) üretmektedir (Aguliar, 2004). Karadeniz dip sularında 2,5-3 milyon ton hidrojen sülfür (H<sub>2</sub>S) bulunmaktadır. Bu çok özel denizdeki dengeler korunmazsa ve iyileştirme çabaları hemen hayata geçirilmezse büyük felaketlerin yaşanması veya onarılamaz çevre kirliliklerinin ortaya çıkması mümkün olabilecektir. Kirlenmenin ilk etkileri yüzey sularında görülecek, giderek kimyasal dengelerin bozulması ile dip sularında bulunan sülfür ve HS<sup>-</sup> iyonlarının parlayıcı, patlayıcı gaz fazına geçme olasılığı artacaktır. Bu gazın atmosfere karışması bile çok önemli ve onarılamaz çevre kirliliği yaratabilecektir. Başlangıçta su ürünlerinde gözükecek etkileri, daha sonra kimyasallarını çevreye salarak binlerce yıldır uyuyan kirlilik devinin uyanması ile tüm canlı hayatı için çok kötü, toplu ölümlere yol açabilecek sonuçlar ortaya çıkacaktır. Bu durumun bölge ülkelerini, boyutlarının tahmin bile edilemediği tehlikelerle karşı karşıya bıraktığı bilinmelidir.

Çevre açısından son derece tehlikeli olan H<sub>2</sub>S gazı ticari olarak da kullanılmamaktadır. Bu yüzden H<sub>2</sub>S gazının elementel kükürde dönüştürülmesi en sağlıklı yöntemdir. H<sub>2</sub>S'in hemen hemen tamamı, havayla kısmi oksidasyon neticesinde saf kükürt ve suyun ortaya çıktığı Claus Prosesiyle kükürde dönüştürülür (Kim vd., 2006). Claus prosesinin sadece yüksek üretim

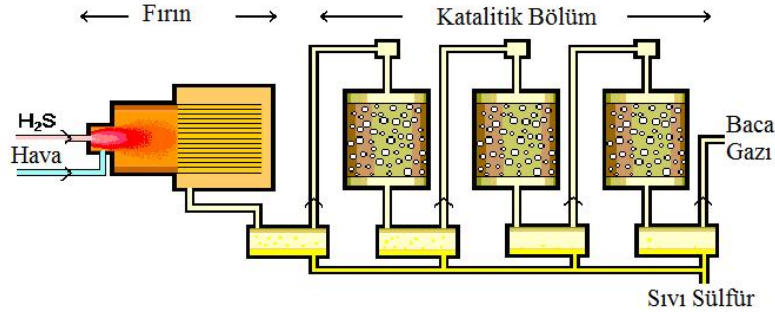
miktarları için ekonomik olması ise H<sub>2</sub>S'in elementel kükürde dönüştürülmesinde küçük miktarlar için de ekonomik olabilecek yeni yöntemler üzerinde çalışmaları arttırmaktadır (Wang vd., 2008).

## MATERYAL ve METOD

### Claus Prosesi

Claus prosesinin ilk aşamasında, H<sub>2</sub>S bakımından zengin olan gaz ve hava (O<sub>2</sub>) alev bekiye yollanır. Daha sonra, birleştirilmiş besleme akımı ısısal reaksiyon odasına girer ve hızlı yanma reaksiyonlarının dengeye ulaşmasına yetecek kadar bekleme zamanı sağlanır. Bu bölüm karışımı sağlamak ve reaksiyona girmemiş gazı yakma kanalından gelen buhardan korumak için odacıklara ayrılabilir (Aguliar, 2004).

Proses gazı daha sonra yüksek basınçlı buhar üretilerek sıcaklığın 640 K'e düştüğü atık ısı geri kazanım kazanına girer. Soğumuş gaz akımı, sıcaklığın 500 K'in bile altına düştüğü kükürt kondansatörüne girer. Element halindeki kükürt buharı, sıvı faza yoğunlaşır ve bir toplama kabında toplanır (Aguliar, 2004).



Şekil 1. Basitleştirilmiş Claus prosesi düzeneği (Aguliar, 2004).



Birinci kondansatörden çıkan maddeler katalitik yatağa girmeden önce kükürdün bir dahaki aşamada yoğunlaşmasını engellemek için tekrar 640 K'e ısıtılır. Bu aşamada Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bazlı katalizör H<sub>2</sub>S ile SO<sub>2</sub>'nin reaksiyona girerek elementel kükürt ve su oluşmasını teşvik eder. Kükürt oranını maksimuma çıkarmak için katalitik reaktör dizisine giren beslemede beslemenin H<sub>2</sub>S:SO<sub>2</sub> oranının 2 olması istenir (Aguliar, 2004).

Birinci reaktörden ayrılan gazlar buhar oluşturulması ile 500 K'e soğutuldukları ikinci bir kükürt kondansatörüne girerler. Elementel kükürt buharı yoğunlaşır ve toplama kabına akar. Ünitenin toplam kükürt geri kazanımını arttırmak için iki veya daha fazla ilave ısıtıcı/katalizör/kondansatör dizilimi kullanmak yaygın bir uygulamadır. Bu değer genellikle beslemedeki kükürdün %97-98'i kadarla sınırlıdır. Tüm kükürt kondansatörlerinde ve atık ısı kazanlarında buhar oluşumu ile ısı kazanımı proses boyunca uygulanır. Prosesin son aşamasında gazlar, atık içindeki H<sub>2</sub>S konsantrasyonunu %1'in altında sınırlı tutmak için 873 K (bulunan gazların çeşidine bağlı olarak sıcaklık değişir) civarında çalışan yakma fırınına

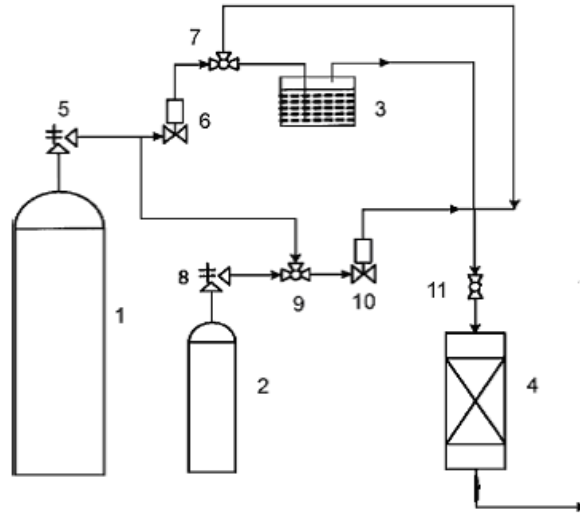
beslenir(Aguliar, 2004). Basitleştirilmiş Claus prosesine ait bir düzenek Şekil 1.'de gösterilmektedir.

Gaz akımları içerisindeki  $H_2S$ , amonyak kullanılarak yıkanır ve toplanır. Genellikle amonyak içerisinde ayrılmış olan  $H_2S$  Claus prosesine gönderilir ve geri kazanılan sulu amonyak daha fazla muamele görmeden yakılır.  $H_2S$ 'in ayrılması tamamen gerçekleştirilmediğinde, geri kazanılan sulu amonyak çözeltisi yaklaşık %2 oranında  $H_2S$  içerir ve  $H_2S$ 'in yakılması boyunca  $SO_x$  emisyonlarının oluşmasına sebep olur. Ayrıca Claus prosesi günde 25-30 ton ya da daha fazla miktarlardaki sülfür üretimi için ekonomiktir. Ancak artan çevre bilinci ve sorumlulukları ile küçük ya da orta ölçekli üretimler için de ekonomik teknolojiler gerekmektedir. Bu da  $H_2S$ 'in elementsel kükürde dönüştürülmesi için yeni teknolojiler geliştirilmesini gerektirmektedir.

Suncor son zamanlarda asidik gazdan ( $CO_2 + H_2S$ )  $H_2S$ 'i ayırmak için LO-CAT ünitesini geliştirmiştir ve günde yaklaşık 2,5 ton sülfür üretmektedir. Gas teknolojisi enstitüsü  $H_2S$ 'i yüksek basınçlı doğal gaz akımından ayırmak için CyrstaSulf adlı bir proses üzerinde çalışmışlardır. Her iki teknoloji de  $H_2S$ 'i elementel kükürde dönüştürür ve aracı çözücüler yeniden kullanılmak üzere rejenere edilir. Bir diğer yönden Kanada'da gaz ve yağ endüstrilerinden kükürt üretimi, Kanada'nın erişebildiği dünya marketleri için aşırı fazladır. Bu piyasa dengesizliği öngörülen gelecek için de durumunu koruyacaktır. Bu yüzden, kükürt ya da hidrojen sülfürün uzun süre depolanması üzerine yapılan araştırmalar tüm ülkede ilgi çekmektedir. Çok fazla toksik özelliği olan  $H_2S$ 'in yer altında saklanması da çevre açısından oldukça tehlikelidir (Wang vd., 2008).

### **Adsorpsiyon**

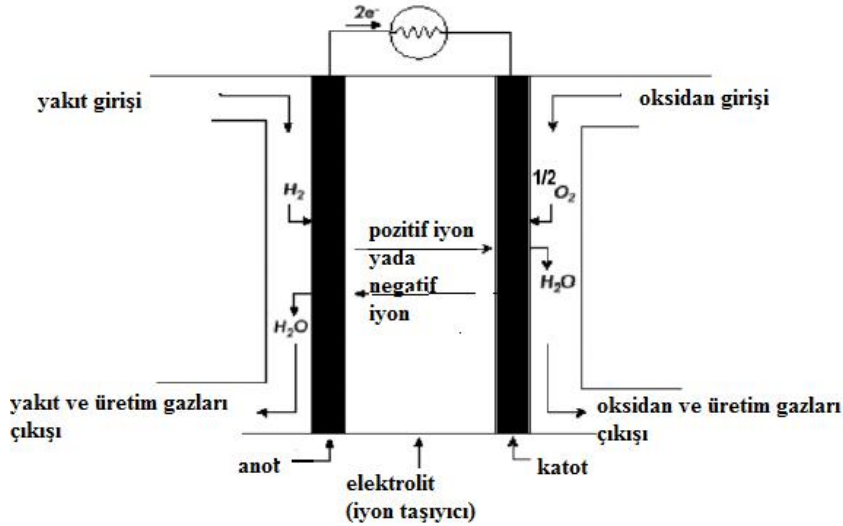
$H_2S$ 'in süngerimsi demir oksit ortamında adsorpsiyonu, kükürt üretiminin günde 10 tondan daha az olduğu durumlar için etkili ve ekonomik bir yöntemdir. Süngerimsi demir adsorbanı,  $H_2S$  ile reaksiyona girerek demir oksidi demir sülfüre dönüştürür. Demir sülfür oksijen ya da hava ile temas etmesiyle demir oksit ve elementsel kükürde dönüşür. Çin'den alınan CG-4 isimli demir oksit, Kanada'da küçük gaz tesislerinde kullanılmaktadır. Bir seferdeki sülfür yüklemesi en fazla ağırlıkça %15 (1kg adsorban 0,15kg  $H_2S$  adsorbe eder) kadar olabilir. Nüfuz ettikten sonra, gaz içerisindeki  $H_2S$  konsantrasyonu gerekenden daha fazla olduğu zaman ortam yüksek basınçlı su ile adsorpsiyon kulelerinden çıkar. Bu da bu metodu  $H_2S$  gazı için daha güvenli bir metot olarak önermek için yeterli bir sebeptir. Bu metotta, doğal gaz içerisindeki  $H_2S$  demir oksit adsorbanı ile adsorbe edilmesiyle giderilir (elbette ki doğal gaz içerisindeki  $CO_2$ 'nin de giderilmesi gerekmektedir). Kullanılan adsorban su kullanılarak çalışma kulesinden sürüklendiğinde, üretilen bulamaç tükenmiş yağ ya da gaz kuyuları ya da barajlar gibi yer altı oluşumları içine enjekte edilir (Wang vd., 2008).  $H_2S$ 'in adsorpsiyonuna ait diyagram Şekil 2.'de gösterilmektedir.



**Şekil 2.** H<sub>2</sub>S adsorpsiyon deneyinin şematik diyagramı: (1) denge gaz silindiri, (2) susuz H<sub>2</sub>S silindiri, (3) su kabı, (4) dolgu yataklı reaktör, (5 ve 8) gaz silindir regülötör, (6 ve 10) volumetrik akış ölçer, (7, 9 ve 11) üç yollu vana (Wang vd., 2008).

### Yakıt Pilleri

Yakıt pilleri reaksiyonlardan gelen kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal aletlerdir. Yakıt pil sisteminin temel bileşeni her bir yüzeyinde gözenekli elektrotlar olan bir elektrolit membrandır. Temel yakıt pili sisteminin basitleştirilmiş şematik görünümü Şekil 3.'teki gibidir. Bir yakıt akışı (genellikle H<sub>2</sub>) ve bir oksitleyici akış (hava) pile elektrokimyasal reaksiyonların oluştuğu anot ve katot elektrotlarından sürekli beslenir. Elektrolit membran iki elektrotu da yakıt ve hava geçirmez olacak şekilde ayırır, fakat iyonik parçacıkların pilin her iki tarafına geçişlerine izin verir (Matsuzaki ve Yasuda, 2000).



**Şekil 3.** Tipik bir yakıt pilinin basitleştirilmiş şeması (Matsuzaki ve Yasuda, 2000).

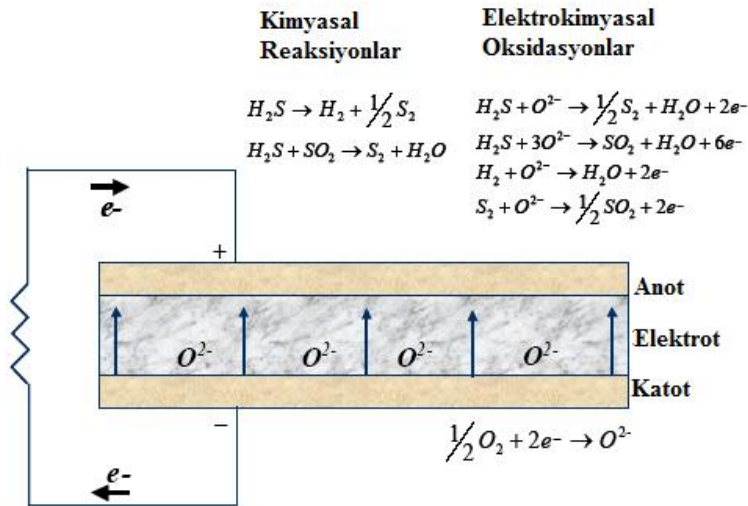
Elektrolit membrandan geçen iyon difüzyonunun tipi yakıt pillerini sınıflandırmada en önemli belirleyendir. Bu ayrıca bu aletlerin işlem sıcaklığı için iyi bir göstergedir. Tablo 2.'de temel yakıt pili tipleri yük taşıyıcıları, işlem sıcaklık aralıkları ve tipik yapı malzemeleri de belirtilerek özetlenmiştir.

**Tablo 2.** Yakıt pili çeşitleri (Matsuzaki ve Yasuda, 2000).

	Polimer Elektrolit. (PEM)	Alkalın(AFC)	Fosforik Asit (PAFC)	Eriyik Karbonat (MCFC)	Katı Oksit (SOFC)
Elektrolit	İyon Değiştirici Membran	Potasyun Hidroksit	Fosforik Asit	Sıvı Eriyik karbonat	Seramik
Yük Taşıyıcı	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	CO <sup>3-</sup>	O <sup>2-</sup>
Operasyon Sıcaklığı	350K	330K-600K	478K	873K -1173K	873K -1173K
Katalizör Malzeme	Pt	Pi	Pt	Ni	Ni peroksitleri

Katı oksit yakıt pillerinde (SOFC) elektrolit membran yerine seramik bazlı oksit iyon iletkenleri kullanılır. Bu pillerde havadan gelen oksijen pil katodunda oksit anyonları oluşturarak indirgenir. Bu negatif yüklenmiş parçacıklar membran elektrolitten difüze olur ve pilin anot kısmında yakıt ile tepkimeye girer. Bu difüzyon işlemi sıcaklık yardımıyla gerçekleşir ve gerçekleşmesi için işlem sıcaklığının 900 K'in üzerinde olması gerekir. Bunun yanında bu yüksek işlem sıcaklığı umulanın aksine düşük sıcaklıklara göre daha ucuz ve değerli metal katalizörlerin pil elektrotu olarak kullanılmasına olanak tanır.

Claus Prosesinde düşük dereceli termal enerjinin geri kazanımı mümkün olmakla birlikte, bu maddeyi bir yakıt pili içinde elektrokimyasal olarak okside etmek çok daha tercih edilir bir seçenektir. Bu proses konseptinde, Claus Prosesindeki yakma fırınının yerini bir H<sub>2</sub>S//Hava SOFC (Katı Oksit Yakıt Pili) alır ve denge reaktörü dizisine dokunulmaz (Aguliar, 2004). H<sub>2</sub>S//Hava SOFC'nin temel çalışma prensibi Şekil 4.'te gösterilmektedir.



**Şekil 4.** H<sub>2</sub>S//Hava SOFC'nin temel çalışma prensibi (Aguliar, 2004)

## SONUÇLAR

Elementel kükürt üretiminde Claus prosesi günlük 25-30 ton'un üstündeki miktarlar, adsorpsiyon yöntemi ise günlük 10 ton'un altındaki miktarlar için ekonomiktir. Oysa katı oksit yakıt pillerinde H<sub>2</sub>S'in kükürde dönüşmesi için hiçbir enerji harcamasına gerek olmadığı gibi aksine H<sub>2</sub>S SOFC'lerde yakıt olarak kullanılıp elektrik enerjisi üretilmektedir. Enerji geri kazanımındaki avantajlara ilaveten, H<sub>2</sub>S//Hava SOFC'dan kaynaklanan hemen hemen hiç NO<sub>x</sub> emisyonu mevcut değildir ve bu da, kimyasal üretim yerlerindeki bu tür emisyonlara ilişkin yeni EPA (Çevre Koruma Dairesi) tüzük ve yönetmelikleri dikkate alındığında çok önemli bir avantajdır.

Ekonomik olarak bulunan yakıt kaynaklarının çoğunda, safsızlık ya da katkı olarak hidrojen sülfür gibi sülfür türleri bulunmaktadır. Kömür sentez gazı ve dizel gibi bazı yakıtlarda sülfür konsantrasyonu yüksek seviyelere ulaşabilmektedir. Bu yüzden sadece H<sub>2</sub>S'in yakıt olarak kullanıldığı SOFC'lerin dışında diğer yakıtlarla çalışan SOFC'ler için de sülfüre toleranslı anotların geliştirilmesi önemlidir. Anotların sülfüre olan toleransının kapasitesi, SOFC'lerin ticarileşmesinde kritik bir standart olmaktadır. SOFC'ler için yakıtın ön muamelesi ile sülfürden arındırılması genellikle mümkün olmasına rağmen, toplam sistem maliyetini uygun seviyeye çekmek ve yakıtın sülfürden arındırılması sırasında olabilecek hatalarla hücrenin zarar görmesini ortadan kaldırmak için gerekli sülfür toleransına sahip anot malzemelerinin geliştirilmesi zorunludur. Bazı yakıtların tipik bileşimi ve H<sub>2</sub>S konsantrasyonları Tablo 3.'te gösterilmektedir.

**Tablo 3.** Bazı yakıtların tipik bileşimi ve H<sub>2</sub>S konsantrasyonları (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu, 2003).

Yakıt Cinsi	Tipik Bileşimi	H <sub>2</sub> S Konsantrasyonu
Kömür sentez gazı	H <sub>2</sub> ,CO,CO <sub>2</sub> ,H <sub>2</sub> O,N <sub>2</sub>	100-300 ppm
Biyogaz	H <sub>2</sub> ,CO,CO <sub>2</sub> ,CH <sub>4</sub> ,H <sub>2</sub> O,N <sub>2</sub>	50-200 ppm
Doğal gaz	H <sub>2</sub> ,CO <sub>2</sub> ,N <sub>2</sub> ,C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ,CH <sub>4</sub>	>%1

Yakıt pillerinde hidrojen kullanımı ile araçlarda sıfır emisyon ve diğer yakıtların kullanımı ile de yaklaşık sıfır emisyon sağlanabilir. Çevresel etmenler göz önüne alındığında enerji verimi ve çıkan zararlı madde oranları karşılaştırıldığında yakıt pilleri en iyi durumdadır. Fakat kullanılan anotların sülfür toleransının artırılması ve SOFC'lerin çalışma sıcaklığının düşürülmesi hala üzerinde çalışılan ve çözülmesi gereken en önemli sorunlardır.

## KAYNAKLAR

Aguilar, L. F. Sulfur Tolerant Materials for the Hydrogen Sulfide Solid Oxide Fuel Cell, Georgia Institute of Technology, 2004.

Çetinkaya, M., Karaosmanoğlu, F. Katı Yakıt Pilleri, Makine Mühendisleri Odası, 2003.

Kim, M., vd. Selective oxidation of hydrogen sulfide to elemental sulfur and ammonium thiosulfate using VO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 159, 225-228, 2006.

Matsuzaki, Y., Yasuda, I. The poisoning effect of sulfur-containing impurity gas on a SOFC anode: Part I. Dependence on temperature, time, and impurity concentration, *Solid State Ionics*, 132 (2000) 261–269, 2000.

Wang, H., vd. A sulfur removal and disposal process through H<sub>2</sub>S adsorption and regeneration: Ammonia leaching regeneration, *Process Safety and Environment Protection*, doi:10.1016/j.psep.2008.02.003, 2008.