

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BUHAR REFORMASYONU İLE DOĞAL GAZ, LPG VE NAFTA'DAN
HİDROJEN ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ender Taş

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Reha Yavuz

Mayıs 2020

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BUHAR REFORMASYONU İLE DOĞAL GAZ, LPG VE NAFTA'DAN
HİDROJEN ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ender Taş
506151004**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Reha Yavuz

Mayıs 2020

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506151004 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Ender Taş, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “BUHAR REFORMASYONU İLE DOĞAL GAZ, LPG VE NAFTA'DAN HİDROJEN ÜRETİMİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Reha Yavuz**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Devrim Barış Kaymak**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Mesut AKGÜN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **04.05.2020**
Savunma Tarihi : **28.05.2020**





Aileme,



ÖNSÖZ

Lisans ve Yüksek Lisans öğrenimim boyunca, gerek aldığım derslerde, gerekse tez sürecinde, her türlü bilgi, deneyim ve desteğini esirgemedi, yaptığım çalışmalar boyunca sorunlarım ile yakından ilgilenen değerli tez danışmanım Prof. Dr. Reha YAVUZ ve Prof. Dr.Nilgün Yavuz’a teşekkürlerimi sunarım.

Hidrojen üretimi ve Aspen HYSYS programındaki geniş bilgisi ve tecrübesiyle tecrübelerini benimle paylaşan PETKİM Etilen ve Yardımcı Tesisler Müdürü Fatih Fırat’a teşekkürü bir borç bilirim.

Tüm öğrenim hayatım süresince, bana her daim inanan, yanımda olan ve her türlü desteğini esirgemeyen anneme, babama ve kardeşlerime sonsuz teşekkür ederim. Ayrıca, tez çalışmam süresince beni hep destekleyen ve yanımda olan değerli arkadaşlarıma, ve ayrıca Büşra Gonca Kızılpelit’e, Mehmet Akif Durmaz’a ve Özlem Ecem Kaynar’a teşekkürü bir borç bilirim.

Mayıs 2020

Ender Taş
(Kimya Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xiii
ŞEKİL LİSTESİ	x
ÖZET	xxii
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ – BAŞLIKLAR	1
1.1 Tezin Amacı	2
1.1.1 Hidrojenin Fiziksel, Kimyasal Özellikleri ve Kalorifik Değeri	5
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	7
2.1 Fosil Yakıt Kaynaklı Hidrojen Üretimi	7
2.1.1 Kısmi oksidasyon metodu ile hidrojen üretimi	8
2.1.2 Katalitik kısmi oksidasyon	9
2.1.3 Kömürün gazlaştırılması	10
2.1.4 Buhar ile reformlama yöntemi ile hidrojen üretimi	12
2.2 Yenilenebilir Kaynaklardan Hidrojen Üretimi	13
2.2.1 Fotoliz	13
2.2.2 Fotovoltaik-elektroliz sistem	14
2.2.3 Elektroliz	15
2.2.4 Suyun Termolizi	16
3. HİDROJEN ve RAFİNERİ	19
3.1 Rafineri ve Hidrojen Tüketimi	19
3.1.1 Hidrojenlendirme ve hidrokraking prosesi	20
4. BUHAR İLE REFORMLAMA ESASLI İLE HİDROJEN ÜRETİMİ	25
4.1 Endüstriyel Ölçekli Reformlama Teknolojileri	26
4.1.1 Buhar ile reformlama hidrojen üretim ünitesi	26
5. METODOLOJİ	43
5.1 Hidrojen Üretim Prosesinin Genel Tanımı	43
5.2 Sistem Parametrelerinin Belirlenmesi	44
5.3 Aspen HYSYS Simülasyonunun Oluşturulması	45
6. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME	51
6.1 Doğal Gazın Buhar ile Reformlanması	51
6.1.1 Proseste buhar/doğal gaz oranının etkisi	52
6.1.2 Proseste esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığının etkisi	57
6.2 LPG'nin Buhar ile Reformlanması	62
6.2.1 Proseste buhar/LPG oranının etkisi	62
6.2.2 Proseste esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığının etkisi	67
6.3 Naftanın Buhar ile Reformasyonu	71
6.3.1 Proseste buhar/nafta oranının etkisi	72
6.3.2 Proseste esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığının etkisi	76
6.4 Proseste Karışık Hammadde Kullanımının Etkisi	80
6.4.1 Doğal gaz/LPG karışımı	80
6.4.2 Doğal gaz/nafta karışımı	83

6.5 Değerlendirme	87
KAYNAKLAR.....	91
EKLER	93
ÖZGEÇMİŞ.....	109



KISALTMALAR

HHV	: Üst Isıl Değer
HTS	: Yüksek Sıcaklık Dönüşüm Reaktörü
KBS	: Kazan Besleme Suyu
LHV	: Alt Isıl Değer
LPG	: Sıvılaştırılmış Petrol Gazı
LTS	: Düşük Sıcaklık Dönüşüm Reaktörü
MTS	: Orta Sıcaklık Dönüşüm Reaktörü
PEM	: Proton Değişim Membran Teknolojisi
PSA	: Basınç Salımlı Adsorpsiyon
SOEC	: Katı Oksit Elektroliz Hücresi
THT	: Tetrahidrotiyofen
YB	: Yüksek Basınç



SEMBOLLER

C	: Karbon
Ca	: Kalsiyum
CaH₂	: Kalsiyum Hidrid
CO	: Karbonmonoksit
CO₂	: Karbondioksit
H	: Hidrojen
HCl	: Hidroklorik Asit
H₂O	: Su
H₂S	: Hidrojen Sülfür
h	: Saat
K	: Potasyum
kg	: Kilogram
NH₃	: Amonyak
Ni	: Nikel
O	: Oksijen
ppmv	: Milyonda birim hacimce
ppbv	: Milyarda birim hacimce
ZnO	: Çinko Oksit



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1: Dünya genelindeki rafinerilerde bulunan üniteler ve sayıları	3
Çizelge 1.2: Farklı yakıtların enerji içerikleri.....	6
Çizelge 2.1: Gazlaştırıcıda gerçekleşen homojen reaksiyonlar	11
Çizelge 2.2: Gazlaştırıcıda gerçekleşen heterojen reaksiyonlar	11
Çizelge 3.1: Rafineri proseslerinin hidrojen tüketimi.....	24
Çizelge 4.1: Hidrojen ünitesinde katalizör zehirleyici bileşen sınır değerleri.....	29
Çizelge 5.1: Buhar ile reformlama prosesinde kullanılacak hidrokarbon miktarının belirlenmesindeki simülasyon değerleri	48
Çizelge 5.2: Hidrokarbon miktarı belirleme sürecindeki H ₂ üretim maliyeti.....	50
Çizelge 6.1: Doğal gaz bileşimi.....	51
Çizelge 6.2: Buhar:Doğal gaz oranına göre esas reformlama ünitesi giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi	52
Çizelge 6.3: Doğal gazın buhar ile reformlanması prosesinde kullanılan buhar: doğal gaz oranının etkisi	54
Çizelge 6.4: Doğal gaz için elde edilen veriler esaslı karşılaştırılabilir maliyet tablosu	55
Çizelge 6.5: Sıcaklık değişimine bağlı esas reformlama ünitesi giriş ve çıkış akım bileşimlerindeki değişimler (hidrokarbon : doğal gaz)	58
Çizelge 6.6: Doğal gazın buhar ile reformlanması prosesinde reformlama ünitesi çıkış sıcaklığının etkisi	59
Çizelge 6.7: Doğal gaz için elde edilen veriler esaslı karşılaştırılabilir maliyet tablosu	60
Çizelge 6.8: LPG bileşimi	62
Çizelge 6.9: Buhar:LPG oranına göre esas reformlama ünitesi giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi*	63
Çizelge 6.10: LPG'nin buhar ile reformlanması prosesinde kullanılan buhar:LPG oranı etkisi.....	64
Çizelge 6.11: LPG için elde edilen veriler esaslı karşılaştırılabilir maliyet tablosu..	66
Çizelge 6.12: Sıcaklık değişimine bağlı esas reformlama ünitesi giriş ve çıkış akım bileşimlerindeki değişimler (hidrokarbon : LPG).....	67
Çizelge 6.13: LPG'nin buhar ile reformlanması prosesinde reformlama ünitesi çıkış sıcaklığının etkisi	69
Çizelge 6.14: LPG için elde edilen veriler esaslı karşılaştırılabilir maliyet tablosu..	70
Çizelge 6.15: Nafta bileşimi	71
Çizelge 6.16: Buhar:Nafta oranına göre esas reformlama ünitesi giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi*	72
Çizelge 6.17: Naftanın buhar ile reformlanması prosesinde kullanılan buhar:nafta oranı etkisi.....	73
Çizelge 6.18: Nafta için elde edilen veriler esaslı karşılaştırılabilir maliyet tablosu	76
Çizelge 6.19: Sıcaklık değişimine bağlı esas reformlama ünitesi giriş ve çıkış akım bileşimlerindeki değişimler (hidrokarbon : nafta)	77

Çizelge 6.20: Naftanın buhar ile reformlanması prosesinde reformlama ünitesi çıkış sıcaklığı etkisi	78
Çizelge 6.21: Nafta için elde edilen veriler esaslı karşılaştırılabilir maliyet tablosu	80
Çizelge 6.22: Doğal gaz:LPG oranına göre esas reformlama ünitesi giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi*.....	81
Çizelge 6.23: Hidrokarbon karışımının buhar ile reformlanması prosesinde hidrokarbon karışım oranlarının etkisi.....	83
Çizelge 6.24: Doğal gaz/LPG karışımı için elde edilen veriler esaslı karşılaştırılabilir maliyet tablosu	84
Çizelge 6.25: Doğal gaz:nafta oranına göre esas reformlama ünitesi giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi*.....	84
Çizelge 6.26: Hidrokarbon karışımının buhar ile reformlanması prosesinde hidrokarbon karışım oranlarının etkisi.....	86
Çizelge 6.27: Doğal gaz/nafta karışımı için elde edilen veriler esaslı karşılaştırılabilir maliyet tablosu	87
Çizelge A1: Buhar:Doğal gaz oranına göre ön-reformlama ünitesindeki giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi*.....	94
Çizelge A2: Buhar:LPG oranına göre ön-reformlama ünitesindeki giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi*.....	95
Çizelge A3: Buhar:Nafta oranına göre ön-reformlama ünitesindeki giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi*.....	96
Çizelge A4: Doğal gaz:LPG oranına göre ön-reformlama ünitesindeki giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi*.....	97
Çizelge A5: Doğal gaz:Nafta oranına göre ön-reformlama ünitesindeki giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi*.....	97
Çizelge B1: Buhar:Doğal gaz oranına göre esas reformlama ünitesi giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi*.....	98
Çizelge B2: Buhar:LPG oranına göre esas reformlama ünitesi giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi*.....	98
Çizelge B3: Buhar:Nafta oranına göre esas reformlama ünitesi giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi*.....	99
Çizelge C1: Buhar:Doğal gaz oranına göre MTS ünitesindeki giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi*.....	100

Çizelge C2: Esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığına bağlı olarak MTS ünitesindeki giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi* (hidrokarbon: doğal gaz)*	100
Çizelge C3: Buhar:LPG oranına göre MTS ünitesindeki giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi*	101
Çizelge C4: Esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığına bağlı olarak MTS ünitesindeki giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi* (hidrokarbon: LPG) .	101
Çizelge C5: Buhar:Nafta oranına göre MTS ünitesindeki giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi*	102
Çizelge C6: Esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığına bağlı olarak MTS ünitesindeki giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi* (hidrokarbon: Nafta)	102
Çizelge C7: Doğal gaz:LPG oranına göre MTS ünitesi giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi*	103
Çizelge C8: Doğal gaz:Nafta oranına göre MTS ünitesi giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi*	103
Çizelge D1: Seçilen buhar:hidrokarbon oranları esaslı mart ayı fiyat ortalaması ile maliyet hesaplaması	104
Çizelge E1: Seçilen buhar:hidrokarbon oranları esaslı yakıt gazı ve hammadde eşit fiyatlı maliyet hesaplaması (hidrokarbon : doğal gaz).....	105
Çizelge E2: Seçilen esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığı esaslı yakıt gazı ve hammadde eşit fiyatlı maliyet hesaplaması (hidrokarbon : doğal gaz)	106
Çizelge E3: Seçilen buhar:hidrokarbon oranları esaslı yakıt gazı ve hammadde eşit fiyatlı maliyet hesaplaması (hidrokarbon : LPG)	107
Çizelge E4: Seçilen esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığı esaslı yakıt gazı ve hammadde eşit fiyatlı maliyet hesaplaması (hidrokarbon : LPG)	107
Çizelge E5: Seçilen buhar:hidrokarbon oranları esaslı yakıt gazı ve hammadde eşit fiyatlı maliyet hesaplaması (hidrokarbon : nafta)	108
Çizelge E6: Seçilen esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığı esaslı yakıt gazı ve hammadde eşit fiyatlı maliyet hesaplaması (hidrokarbon : nafta).....	108



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Dünya genelinde enerji tüketimi ve kaynakları.....	2
Şekil 1.2: Taşıtlarda kullanılan yakıtların dağılımı	3
Şekil 2.1: Hidrojen üretim kaynaklarının oranları	7
Şekil 2.2: Kısmi oksidasyon prosesi akış diagramı	8
Şekil 2.3: Katalitik kısmi oksidasyon prosesi için kullanılan reaktör tipleri, (a)mikrokatalitik sabit yataklı reaktör, (b) petek reaktör, (c) akışkan yataklı reaktör.....	9
Şekil 2.4: Kömürün gazlaştırılması prosesinin temel akış diagramı	10
Şekil 2.5: Modern buhar ile reformlama prosesi akış diagramı. 1.Hidrojenle kükürt giderme reaktörü; 2.Kükürt tutma reaktörleri; 3.Ön Refomlama Ünitesi (isteğe bağlı); F1.Buhar reformlama reaktörü (reformer); 4.Yüksek, orta veya düşük sıcaklık geçiş reaktörü (HTS, MTS veya LTS); PSA	13
Şekil 2.6: Foto-elektroliz akış diagramı	14
Şekil 2.7: Elektroliz genel akış diagramı	15
Şekil 2.8: Güneş ışığı ile suyun termolizi prosesinin akış diagramı.....	17
Şekil 3.1: Hidrojenlendirme ünitelerinin rafineri akış diagramındaki genel yeri.....	20
Şekil 3.2: Genel hatlarıyla hidrojenlendirme ünitesi akış diagramı.	21
Şekil 3.3: Hidrokraking prosesi akış diagramı	23
Şekil 4.1: Buhar reformasyonu ile hidrojen üreten ünitenin blok diagramı	26
Şekil 4.2: Ön artıma sistemi akış diagramı	27
Şekil 4.3: Besleme akımı saflaştırma kademeleri.....	30
Şekil 4.4: Ön-Reformlama sıcaklık profili (a) Doğal Gaz, (b) Nafta beslemeleri.....	33
Şekil 4.5: Farklı reformlama ünitesi tasarımlarının basit gösterimi (a) alttan yanmalı reformer, (b) üstten yanmalı reformer, (c) teras duvarlı reformer, (d) yandan yanmalı reformer.....	35
Şekil 4.6: Yukarıdan yanmalı reformlama ünitesinin ayrıntılı gösterimi	35
Şekil 4.7: Teras duvar reformlama ünitesinin gösterimi	36
Şekil 4.8: Farklı şekillerdeki metan reformlama katalizörlerinin karşılaştırılması. Q, standart dört delikli; X, çok büyük; G, büyük; M, mini; S, kısa; P, çok kısa	39
Şekil 4.9: İki kademede gerçekleşen su gazı reaksiyonu dönüşümü	40
Şekil 4.10: LTS katalizör yatağı boyunca sıcaklık profili	41
Şekil 4.11: HTS katalizör yatağı boyunca sıcaklık profili.....	42
Şekil 5.1: Buhar ile reformlama yöntemiyle hidrojen üretimi akış diyagramı.....	43
Şekil 5.2: Buhar ile reformlama yöntemiyle hidrojen üretim ünitelerinin Aspen simülasyon arayüzü	47
Şekil 6.1: Esas reformlama ünitesinde buhar:doğal gaz oranına göre bileşenlerdeki değişimler (ünite çıkış sıcaklığı 910°C)	53
Şekil 6.2: Buhar:Doğal gaz oranına bağlı olarak H ₂ üretim miktarı ve H ₂ maliyet değişimi	57
Şekil 6.3: Esas reformlama ünitesinde çıkış sıcaklığına bağlı olarak bileşenlerin değişimleri (buhar:doğal gaz oranı : 2.5)	58
Şekil 6.4: Esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığına bağlı olarak H ₂ üretim miktarı ve H ₂ maliyet değişimi (hidrokarbon : doğal gaz)	61
Şekil 6.5: Esas reformlama ünitesinde buhar:LPG oranına göre bileşenlerdeki değişimler (ünite çıkış sıcaklığı 910°C)	63

Şekil 6.6: Buhar:LPG oranına bağlı olarak H ₂ üretim miktarı ve H ₂ maliyet değişimi	65
Şekil 6.7: Esas reformlama ünitesinde çıkış sıcaklığına bağlı olarak bileşenlerin değişimleri (buhar:LGP oranı : 3)	68
Şekil 6.8: Esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığına bağlı olarak H ₂ üretim miktarı ve H ₂ maliyet değişimi (hidrokarbon : LPG)	71
Şekil 6.9: Esas reformlama ünitesinde buhar:nafta oranına göre bileşenlerdeki değişimler (ünite çıkış sıcaklığı 910°C)	73
Şekil 6.10: Buhar : nafta oranına bağlı olarak H ₂ üretim miktarı ve H ₂ maliyet değişimi	74
Şekil 6.11: Esas reformlama ünitesinde çıkış sıcaklığına bağlı olarak bileşenlerin değişimleri (buhar:nafta oranı : 3)	77
Şekil 6.12: Esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığına bağlı olarak H ₂ üretim miktarı ve H ₂ maliyet değişimi (hidrokarbon : nafta)	79
Şekil 6.13: Esas reformlama ünitesinde çıkış sıcaklığına bağlı olarak bileşenlerin değişimleri (buhar:hidrokarbon oranı : 3, esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığı 910°C)	82
Şekil 6.14: Doğal gaz : LPG oranına bağlı olarak H ₂ üretim miktarı ve H ₂ maliyeti değişimi(LPG çarpanı)	83
Şekil 6.15: Esas reformlama ünitesinde çıkış sıcaklığına bağlı olarak bileşenlerin değişimleri (buhar:hidrokarbon oranı: 3, esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığı 910°C)	86
Şekil 6.16: Doğal gaz : Nafta oranına bağlı olarak H ₂ üretim miktarı ve H ₂ maliyet değişimi (Nafta çarpanı)	88

BUHAR REFORMASYONU İLE DOĞAL GAZ, LPG VE NAFTA'DAN HİDROJEN ÜRETİMİ

ÖZET

Artmakta olan dünya nüfusu ve gelişmekte olan teknoloji nedeni ile dünyadaki toplam enerji gereksinimi gün geçtikçe daha fazla olmaktadır. Enerji ihtiyacının artışı, kullanılan bütün enerji kaynaklarına olan ilgiyi arttırmaktadır. Son yıllarda enerji çeşitliliği konusunda geçmişe göre önemli gelişmeler yaşanmış olsa da, günümüzde halen kullanılan enerji kaynaklarının büyük bölümü fosil kaynaklı yakıtlar esaslı olmaya devam etmektedir. Bu yakıtların kullanımı, kullanılan yakıtla bağlı olarak karbon oksitler başta olmak üzere kükürt oksitleri, azot oksitleri, duruma göre ağır metalleri ve kül benzeri yapıları ortaya çıkartmaktadır. Enerjiye olan ihtiyacın artması ile kullanılan yakıtların belli oranda artış göstermesi, bu yakıtların kullanımının çevreye etkisinin onarılamaz şekilde artmasına da neden olmaktadır. Bu nedenle kullanılan yakıtların kalitesine uluslararası ölçüde sınırlandırmalar getirilmektedir. Buna en iyi örnek olarak dizel yakıtına getirilen Euro standartları gösterilebilir. Yakıtların içerisinde bulunan kükürt, azot ve doymamış hidrokarbon sınırlandırması, bu yakıtların ham petrolden rafinasyon ile ayrıldıktan sonra hidrojenlendirme ile temizlenmesini gerektirmektedir. Bu ihtiyacın karşılanması farklı prosesler ile gerçekleştirilebilse de hepsinin temelinde hidrojen kullanımı esas alınmaktadır. Hidrojen periyodik tablonun ilk elementi olup evrende genellikle moleküler halde bulunmaktadır. Periyodik tabloda bulunduğu grubun özelliklerini göstermemektedir. Helyum ile aynı satırda bulunsun da hidrojen helyum gibi bir soy gaz değildir. Oldukça aktif bir gaz olup geniş aralıklarda yanıcı ve patlayıcı özellik gösterebilmektedir. Evrende en fazla bulunan element olmasına rağmen dünya kabuğunda kütle esaslı %0.14'lük bir değere sahiptir. Genel olarak suyun yapısında bulunmakla birlikte hidrokarbonların tamamında bulunur ve en çok karbon ile yaptığı bileşikler bilinmektedir. Bunun dışında metaller ile de bileşik oluşturabilen hidrojen, son yıllarda enerji kaynağı olarak ilgiyi üzerine çekmektedir. Gerek elektrik kaynağı olarak kullanılabilmesi gerek ağırlığına oranla yüksek enerji içermesi ve çevreye zararlı hiçbir gaz emisyonu salmaması bu ilginin nedenlerindendir. Enerji kaynağı olmasının yanı sıra amonyak üretimi, metalurji ve rafineri sanayileri gibi kritik öneme sahip yerlerde kullanılmaktadır. Bu nedenlerle hidrojen üretimine ihtiyaç bulunmaktadır. Bu üretim çeşitli şekillerde yapılabilir. Bu metodlar ikiye ayrılabilir: yenilenebilir kaynaklardan hidrojen üretimi ve fosil yakıt kaynaklarından hidrojen üretimi. Yenilenebilir kaynaklardan hidrojen üretim metodlarına örnek olarak; fotoliz, fotovoltaiik-elektroliz sistemi, elektroliz ve suyun termolizi gösterilebilir. Fosil yakıt kaynaklı hidrokarbon üretimine örnek olarak ise; kısmi oksidasyon metodu, katalitik kısmi oksidasyon, kömürün gazlaştırılması ve buhar ile hidrokarbon reformlama prosesi gösterilebilir.

Rafinerilerde damıtma işlemi ile üretilen dizel, kerosen ve nafta gibi ürünlerin gerekli kısıtlamaları sağlama amacıyla hidrojenlendirme reaksiyonları ile standartlara uygun hale getirilmesi sağlanmaktadır. Bunun yanı sıra kullanılan ham petrolerin ağırlaşması hidrokraking ünitelerine olan ihtiyacı dünya genelinde arttırmıştır. Bu durum da, hidrojen tüketiminin artmasına dolayısıyla talep ihtiyacına neden olmaktadır. Rafineriler, bu ihtiyacı sağlayabilmek için genellikle buhar ile reformlama teknolojisini uygulamaktadır. Bu teknolojinin proses aşamaları şunlardır: kullanılacak hidrokarbonun saflaştırılması; ön reformlama ünitesinden geçirilmek suretiyle

yapısında bulunan C_{+2} 'lerin metan ve karbon oksitlere dönüştürülmesi; esas reformlama ünitesinde dönüşüm reaksiyonları ile hidrojen, karbonmonoksit, karbondioksit ve metan karışımına dönüştürülmesi ve bunu takip eden su gazı dönüşüm reaktöründe oluşan karbonmonoksit'in buhar ile tepkimeye sokulması sonucunda hidrojen ve karbondioksit oluşturulması. Bu süreç, üretilen hidrojenin saflaştırılmasıyla son bulmaktadır. Hidrojen üretimi sırasında ünite içerisindeki ısı geri kazanımları, büyük miktarda buhar üretimi sağlamaktadır.

Buhar ile reformlama ünitelerinde kullanılan hammaddeye bağlı olarak ünite parametrelerinin bir çoğu değişebilmektedir. Bu çalışma kapsamında doğal gaz, LPG, nafta, doğal gaz/LPG ve doğal gaz/nafta karışımlarının buhar ile reformlanması incelenmiştir. Hammaddeler için farklı buhar:hidrokarbon oranının ve esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığındaki değişimlerin (875-925 °C aralığında) prosesi ne şekilde etkilediği ve belirli bir yaklaşım ile hidrojen üretim maliyeti gibi değişimler belirli bir sistematik çerçevesinde incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, yorumlar ve optimum belirlenen koşullar ilgili başlıklar altında ve özellikle de değerlendirme bölümünde ayrıntılı olarak ortaya konulmuştur.

HYDROGEN PRODUCTION BY STEAM REFORMING OF NATURAL GAS, LPG & NAPHTHA

SUMMARY

With the growing world population and developing technology, need for energy is increasing day by day. This also increases the interest for all kind of energy sources to supply the demand. Most of the energy sources that are used are fossil fuels. Using these fossil fuels leads emissions like carbon oxides, sulphur oxides, nitrogen oxides as well as heavy metals and ash-like structures, depending on the fuels used. While the need for energy increases the consumption of fuels increases at the same rate. This causes irreparably impact on the environment. Since consumption of fossil fuels leads to hazardous emission there are severe restrictions for these fuels. The best example of these restriction is Euro standarts for diesel. This restriction is about content of sulphur, nitrogen and unsaturated hydrocarbons in the fuel. These restriction usually achieved by hydrogenation. Hydrogenation process consumes hydrogen which require continuous hydrogen production.

Hydrogen is the first element of the periodic table and is generally present in the molecular state in the universe. Eventhough it is placed at the top of first column of the periodic table hydrogen does not show any similar properties with the same column elements. It is not metallic element and also not showing any noble characteristic properties like hellium, since both of them at the same line. Hydrogen is very reactive molecule very explosive and easy flaming. That is why pure form of hydrogen can not be observed in the earth. It is usually found as compound with other elements as water, hydrocarbons, ammonia etc. In addition, hydrogen, which can form compounds with metals, has attracted attention as an energy source in recent years. The reasons for these interest are, it can be used as an electrical source, since it contains high energy in terms of its weight and does not emit any harmful gas emissions to the environment. Besides being an energy source, it is used in critical places such as ammonia production, metallurgical industry and refinery industry. Since the need of hydrogen is critical and it is in the compound form in the earth production of hydrogen is required. This production can be done in various ways. These methods can be divided into two. These are hydrogen production from renewable sources and hydrogen production from fossil fuel sources. Examples of hydrogen production methods in renewable resources are; photolysis, photovoltaic-electrolysis system, electrolysis and water thermolysis. As an example of fossil fuel-derived hydrocarbon production; partial oxidation method, catalytic partial oxidation, gasification of coal and steam hydrocarbon reformation. Fuels like diesel, kerosene and naphtha that is distilled from crude oil requires treatment to ensure restrictions for these fuels. These processes called hydrotreatment which consumes large amount of hydrogen. Increase in demand for clean fuels leads companies to cheaper crude oils which has heavier components. To be able to processes these heavy component hydrocracking units are required. Hydrocracking process is also another process consumes large amount of hydrogen. These hydrocracking and hydrotreatment process requires large and continuous

production of hydrogen in refineries which is usually achieved by steam reforming of hydrocarbons. Reforming process steps are: pre-treatment of hydrocarbon source, pre-reforming of hydrocarbon source and conversion of C_{+2} to methane and carbon oxides, reforming of methane and steam to hydrogen and carbon oxides and with water gas shift reaction carbon monoxide and water are converted to carbon dioxide and hydrogen. Hydrogen is separated from this mixture at the final step. While these process continue heat recovery equipments ensure considerable steam production.

In the scope of this thesis, steam reforming of natural gas, LPG, naphtha and mixture of natural gas/LPG and natural gas/naphtha is investigated. In view of variations such as different steam:hydrocarbon ratio, different raw materials and outlet temperature of reforming unit (in the range of 875-925°C) the changes in hydrogen production cost have been examined within a certain systematic framework. The obtained results, comments and optimum determined conditions are explained in detail under the related titles and especially in the evaluation section.



1. GİRİŞ

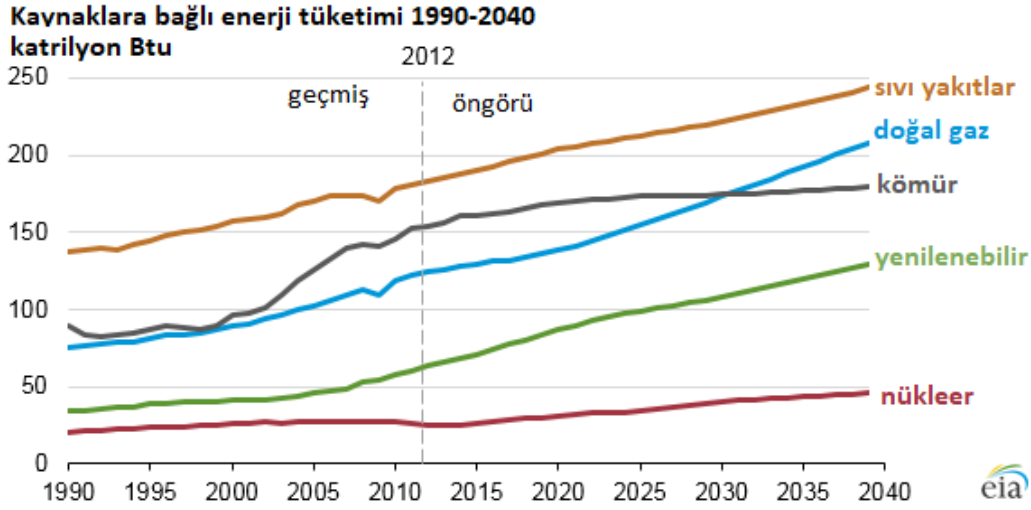
Hidrojen, periyodik tablonun ilk elementi olup, herhangi bir element ailesi içerisinde yer almamaktadır; alkali metal grubunda bulunmasına rağmen alkali ailesi içerisinde yer almamaktadır. Evrende en çok bulunan element olan hidrojen, genellikle yıldızlar arası gaz olarak bulunur ve yıldızların temel bileşenidir. Benzer şekilde helyum, periyodik tabloda hidrojen ile aynı satırda sağ tarafta yer almaktadır. Helyum bir soy gaz olup diğer elementler ile herhangi bir reaksiyon göstermemektedir. Ancak hidrojen diğer elementler ile reaksiyona girerek farklı moleküler yapılar oluşturabilmektedir. Örnek olarak hidrojen ve karbon arasında oluşan bağlar ile hidrokarbonlar olarak bilinen moleküler yapılar oluşmaktadır. Bunun yanında oksijen ile yaptıkları ve yeryüzündeki en önemli bileşiklerden birisi olan suyu oluşturmaktadır.

Hidrojen en bol bulunan elementlerden birisi olsa da dünya kabuk ağırlığının sadece %0.14'ünü oluşturmaktadır. Genellikle, okyanuslardaki, buzul ve göllerdeki ve atmosferdeki suyun büyük parçası olarak bulunsa da sayısız karbon bileşiğinde, tüm hayvansal ve bitkisel dokularda ve petrolde hidrojen bulunmaktadır. Hidrokarbonların tümünde mevcut olmasından kaynaklı karbonla yaptığı bileşikler daha çok biliniyor olsa da, diğer elementlerle de (soygazlar hariç) bileşikler oluşturmaktadır.

Hidrojen, amonyak üretiminde, karbon monoksitin ve hidrokarbonların hidrojenlendirilmesi suretiyle farklı kimyasalların üretiminde büyük rol oynamaktadır. Ayrıca potansiyel bir enerji kaynağı olarak görülmekte olup, taşıma ve benzeri sektörlerde temiz enerji kaynağı olarak kullanılacağı öngörülmektedir [1].

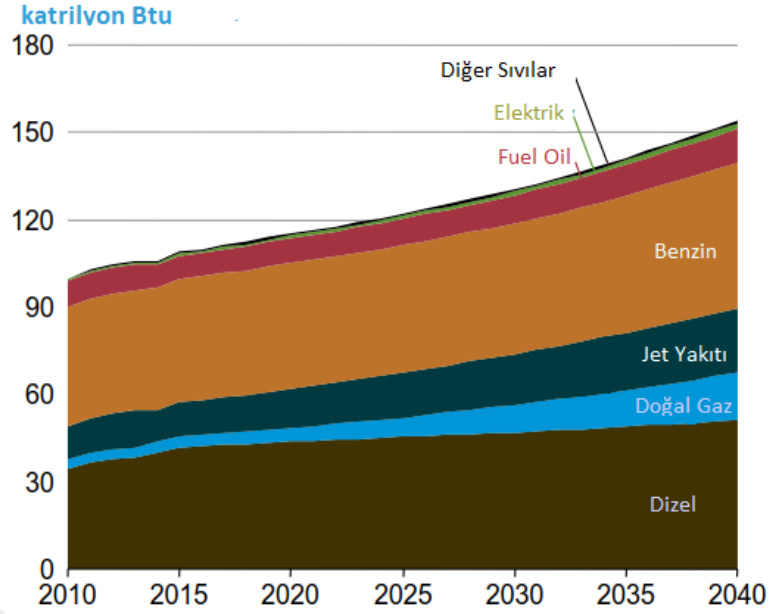
1.1 Tezin Amacı

Enerji, bir ülkenin gelişmesi ve kalkınması için en önemli faktörlerden birisidir. Enerji ihtiyacı ise gelişen teknoloji ve artan nüfus ile birlikte sürekli olarak artmaktadır. Bu büyüme ve gelişmelere karşı dünya enerji tüketiminin 2012 ile 2040 yılları arasında %48 artacağı öngörülmektedir. Şekil 1.1’de enerji tüketimi ve bu tüketimin kaynakları gösterilmektedir [2].



Şekil 1.1: Dünya genelinde enerji tüketimi ve kaynakları.

Şekilden görülebileceği üzere günümüzde enerji tüketiminin yaklaşık %83, gelecekteki öngörüye göre ise yaklaşık %72’lik kısmı fosil esaslı yakıtlardan karşılanmaktadır. Fosil kaynakların yoğun kullanımı, küresel iklim değişikliğinin en önemli nedeni olarak değerlendirilmektedir. Sera gazı salınımı ve çevreyi kirletici gazlar (CO, CO₂, SO_x, NO_x, partiküller vb.) ozon tabakasına zarar vererek insanlarda sağlık sorunlarına yol açmaktadır [3]. Ulaştırma sektörü en büyük ikinci fosil yakıt tüketilen sektör durumundadır. Bu tüketimin yıllık ortalama %1.4 artarak 2040 yılında 155 katrilyon Btu değerine ulaşması beklenmektedir [4]. Taşıt sektöründe kullanılan yakıtların genel dağılımı Şekil 1.2’de verilmektedir [4]. Buna göre yakıtların çoğunluğu ham petrolün damıtılması ile ortaya çıkan benzin, jet yakıtı ve dizelden oluşmaktadır.



Şekil 1.2: Taşıtlarda kullanılan yakıtların dağılımı.

Taşıtlarda kullanılan bu yakıtlar ile ilgili yapılarında bulunan kükürt ve azotlu bileşiklerin içeriklerinde belirli sınırlandırmalar getirilmiştir. Örneğin dizel yakıt için uygulanan kısıtlamalar, 1990'lı yıllarda başlanarak ve kısıtlamalar sıkılaştırılarak günümüze kadar devam etmiştir. 2008 yılında dizel yakıt içerisindeki kükürt üst sınır miktarı Amerika Birleşik Devletleri'nde 15 ppm, Avrupa Birliği bölgesinde 10 ppm olarak sınırlandırılmıştır [5]. Bu sınırlandırmalara uyulabilmesi için petrol rafinerilerinde en sık kullanılan proses hidrojenlendirmedir. Çizelge 1.1.'de dünya genelindeki rafinerilerde ünite sayıları ve kapasiteleri ortaya konulmuştur [6]. Bu ünitelerden hidrojenlendirme ve hidrokraking üniteleri genel olarak benzer olup gerçekleşen reaksiyonlar hidrojen tüketiminin olduğu reaksiyonlardır.

Çizelge 1.1: Dünya genelindeki rafinerilerde bulunan üniteler ve sayıları.

	Ham Petrol Distilasyonu	Koklaştırma ve Visbreyking	Akışkan Katalitik Parçalanma	Katalitik Reformlama	Hidrojenlendirme	Hidrokraking
Ünite Sayısı	>710	>330	360	550	1316	168

Dünya genelinde taşıt yakıtlarına getirilen düşük kükürt içeriği kısıtlamaları, bu yakıtları üreten rafinerilerin kükürt giderme ünitelerinin daha yoğun çalışmasına neden olmaktadır. Yakıtta düşük kükürt içeriği gereksinimi daha fazla hidrojen tüketimine neden olmaktadır. Bu tüketimin zamanla artacağı öngörülmektedir. Artışın genel olarak iki nedeni olduğu düşünülmektedir. Bunlardan biri ham petrol kalitesindeki

sürekli düşüşe bağlı olarak içerdiği azotlu ve kükürtlü bileşiklerin artması, ikincisi ise sürekli olarak artan çevre kaynaklı kısıtlamalardır. Bu sebeplerden ötürü hidrojen üretimi ve yönetimi gün geçtikçe daha fazla önem arz etmektedir [7]. Hidrojenin rafineriler için önemini tarihsel olarak anlatmak gerekirse; hidrojenlendirme ilk olarak 1897 yılında Sabatier ve Senderens tarafından doymamış hidrokarbon buharının hidrojenli ortamda nikel katalizör üzerinden geçirilerek başarılmıştır. Bu proses 1904 yılında Ipatieff tarafından hidrojen basıncı arttırılarak geliştirilmiştir. Aynı zamanlarda otomotiv sektörünün gelişimi, benzin tüketiminin ciddi oranda artmasına neden olmuştur. Bu durum çeşitli deneysel çalışmaların başlamasına ve 1910'da Bergius tarafından ağır hidrokarbonların hidrokraking ile benzine dönüştürülmesiyle devam etmiştir. Bergius parçalanmaya uğrayan hidrokarbonların hafif benzin, uçucu metan türevi gaz ve koklaşma kalıntılarına dönüştüğünü gözlemlemiş olup hidrokarbonun parçalanmasıyla oluşan doymamış hidrokarbonların yerini hidrojenin alabileceğini düşünmüş ve bu şekilde kok oluşumunun ve doymamış hidrokarbonların oluşumunun engellenebileceğini öngörmüş ve bunu doğrulamıştır. Ayrıca hidrokarbon içeriğindeki kükürtün bir kısmının ayrılarak hidrojenle birleşip H_2S şeklinde yapıdan ayrıldığını gözlemlemiştir [8]. İlk hidrojenlendirme ünitesi 1927 yılında Leuna/Almanya'da kurulmuş olup linyitten elde edilen benzinin hidrojenlendirilmesini sağlamıştır. Daha sonraki geniş ölçekli üniteler Avrupa'da ve özellikle Almanya'da askeri kısıtlamalar nedeniyle kurulmuştur. Almanya 2. Dünya savaşı yıllarında benzinin hidrojenlendirmesi için bu teknolojiyi kullanmış olup 1944 yılında 3.5 milyon tonluk kapasiteye ulaşmıştır. Ticari amaçlı olarak ilk ünite Louisiana/Amerika Birleşik Devletleri'nde Standart Oil of Louisiana tarafından 1930'larda kurulmuştur. İkinci Dünya Savaşı sırasında kurulan üniteler daha sonra Humble Oil and Refining Company ve Shell Development Company tarafından geliştirilmiş olsa da, benzin üretiminde hidrojenlendirme ünitelerine çok az ihtiyaç bulunmaktaydı. Bunun nedeni ise ticari olarak hidrojen üretiminin kısıtlı olmasıydı. Bu durum 1950'li yılların başlarında katalitik reformlama prosesinin gelişmesiyle değişmiştir. Bu gelişme hidrojenin petrol ürünlerinin iyileştirilmesi amacıyla kullanımına olan ilgiyi arttırarak hidrojenlendirme ünitesi sayılarında ciddi bir artışa neden olmuştur [8]. Ünite sayılarındaki bu artış dolaylı olarak hidrojen tüketiminin de artmasına neden olmuştur. Hidrojen evrende en fazla bulunan element olsa da genellikle diğer elementlerle bileşik halde bulunmaktadır. Su, biyokütle, fosil hidrokarbonlar hidrojen içeren kaynaklardır. Hidrojen üretiminde genel olarak kullanılan kaynaklar ise, doğal gaz, nafta, ağır petrol

rezervi, su ve kömürdür. Endüstriyel üniteler her yıl yaklaşık 55 milyon m³ hidrojen üretmektedirler. Bu miktarın neredeyse %50'lik miktarı doğal gazın buhar ile dönüşümünden (steam reforming), %30'luk kısmı daha ağır hidrokarbonların ve rafineri atık gazlarının dönüşümünden, %18'lik kısmı kömürün gazlaştırılmasından, %3.9'luk kısmı suyun elektrolizinden ve kalan %0.1'lik kısmı ise diğer kaynaklardan elde edilmektedir [9]. Üretilen hidrojenin neredeyse yarısı amonyak üretimi için kullanılmakta olup ikinci büyük tüketici tesis ham petrol rafinerileridir. Amonyak üretim tesisi ve rafineriler dışında kimyasal üretimi, metal, yiyecek ve elektronik sektörlerinde de hidrojen kullanılmaktadır [1]. Günümüzde kullanılan hidrojenin büyük bölümü doğal gazın buhar ile dönüştürülmesiyle elde edilmektedir [10]. Bu tez kapsamında doğal gaz, LPG ve hafif naftanın buhar ile dönüşümü esaslı endüstriyel ölçekli hidrojen üretimi, tesis modeli ASPEN ile oluşturulmak suretiyle farklı operasyon koşullarında incelenecektir.

1.1.1 Hidrojenin fiziksel, kimyasal özellikleri ve kalorifik değeri

Hidrojen moleküler formda bulunan bir element olup renksiz, kokusuz ve tatsız bir gazdır. Kaynama noktası -252.77 °C olup, -259.2 °C erime noktasına sahiptir. Suda ve alkolde çok az bir çözünürlüğe sahiptir. Bilinen elementler arasında en düşük yoğunluğa (0.08999 g/l) sahiptir [11]. Çok yanıcı ve patlayıcı özelliğe sahiptir. Oksijenle birleşmesi suyu oluşturmaktadır. Atomik hidrojen, oldukça aktif bir yapıya sahip olup, diğer elementler ile kovalent veya iyonik bağ oluşturabilmektedir. Kovalent bağlı bileşiklerine örnek olarak su (H₂O), amonyak (NH₃), ve hidrojen sülfür (H₂S) gösterilebilir. İyonik bağlı bileşiklerine ticari olarak satılabilen Kalsiyum hidrit (CaH₂) gösterilebilir [1].

Hidrojen yakıt olarak en yüksek enerji içeriğine sahip olup bütün dünya tarafından çevreci bir yakıt olarak görülmektedir. Diğer yakıtlar ile enerji içeriği olarak kıyaslamaları Çizelge 1.2'de gösterilmektedir [12].

Çizelge 1.2: Farklı yakıtların enerji içerikleri.

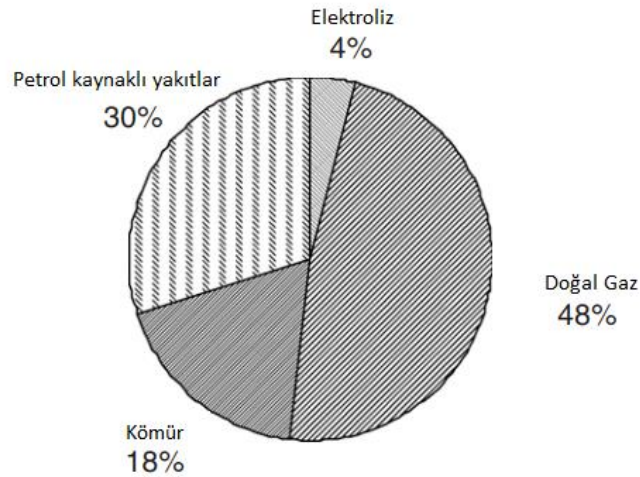
Yakıt	Oda Koşullarındaki Hali	Üst Isıl Değer (MJ/kg)	Alt Isıl Değer (MJ/kg)
Hidrojen	Gaz	141.9	119
Metan	Gaz	55.5	50
Etan	Gaz	51.9	47.8
Benzin	Sıvı	47.5	44.5
Dizel	Sıvı	44.8	42.5
Metanol	Sıvı	20	18.1

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Hidrojen, doğada saf olarak bulunmadığından üretimi için farklı yöntemler geliştirilmiştir. Bu tez kapsamında hidrojen üretimi ile ilgili bilgi sunulacak yöntemler şunlardır: fosil yakıtların kullanımıyla hidrojen üretimi, yenilenebilir kaynaklardan hidrojen eldesi ve suyun ayrıştırılması temeline dayanan yöntemler. Fosil yakıtlardan elde edilme yöntemi olan buhar ile reformlama prosesi, bu çalışmada esas alınacak yöntem olması nedeniyle bu konu daha ayrıntılı olarak ortaya konulacaktır.

2.1 Fosil Yakıt Kaynaklı Hidrojen Üretimi

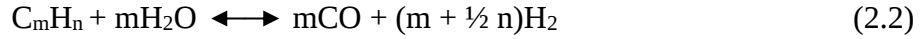
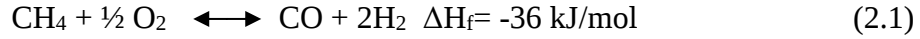
Günümüzde hidrojen üretiminin büyük bölümü fosil yakıt kaynakları kullanılarak gerçekleştirilmektedir [13]. Fosil kaynaklı hidrojen üretiminde farklı teknolojiler geliştirilmiş olsa da, temel prensip hidrokarbonların reforme edilmesi ve pirolizi esasına dayanmaktadır. Bu ikisi, bu konuda en gelişmiş ve sık kullanılan yöntemlerdir [12]. Şekil 2.1'den görülebileceği üzere, hidrojen üretiminin %96'sı fosil yakıt kaynaklarından üretilmektedir. Üretilen bu hidrojenin büyük bir bölümü ise petrol rafinerilerinde, amonyak ve metanol sentezinde kullanılmaktadır [13]. Fosil yakıt kaynaklı hidrojen üretim yöntemleri arasında hidrokarbonların kısmi oksidasyonu, kömürün gazlaştırılması ve hidrokarbonların buhar ile reformlanması gösterilebilir.



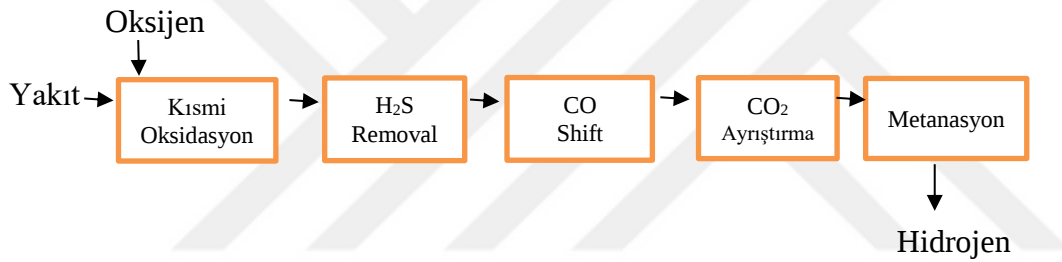
Şekil 2.1: Hidrojen üretim kaynaklarının oranları.

2.1.1 Kısmi oksidasyon metodu ile hidrojen üretimi

Katalizör ortamında veya katalizör olmaksızın gerçekleşen tipik bir metan veya farklı bir hidrokarbonun oksidasyon reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibidir:



Katalizör ortamında veya katalizörün olmadığı ortamlarda kısmi oksidasyon ile hidrojen üretilebilmektedir. Katalizörsüz kısmi oksidasyon prosesinde doğal gaz ve oksijen karışımı bir ön ısıtmaya tabi tutulur ve daha sonra bir yakıcı ile yakılarak işlem gerçekleştirilir. Buna ait proses adımları blok diagramı halinde Şekil 2.2’de gösterilmektedir [14].



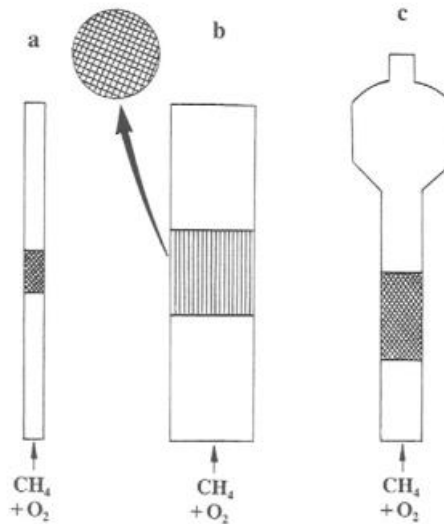
Şekil 2.2: Kısmi oksidasyon prosesi akış diagramı.

İşlem kısmi yanma ile gerçekleştiğinden, hidrojen ve karbonmonoksit karışımı oluşmaktadır. Esas reaksiyon mekanizmasına ek olarak gerçekleşen reformlama reaksiyonları nedeniyle karışım içerisinde su buharı ve karbondioksit de oluşabilmektedir. Endotermik reaksiyonlar sonucunda reaktör çıkış sıcaklığı 1300-1400 K civarında olmaktadır. Bu sıcaklıklarda gaz karışımı hemen hemen termodinamik olarak denge durumundadır. Reaksiyon stokiyometrisine göre (metan için) O_2/CH_4 oranı 0.5 olsa da, reaksiyon gerçek koşullarda bu oranın 0.7 civarında olduğu koşullarda gerçekleştirilmektedir [14]. Proseste, buhar da içerebilen hammadde, reaktörün en üst kısmına yakın bir noktaya konumlandırılmış olan bir enjektör yardımıyla oksijen ile doğrudan karıştırılmaktadır. Reformlama reaksiyonları ile birlikte kısmi oksidasyon da, yakma ünitesinin altındaki yanma bölgesinde meydana gelmektedir. Kısmi oksidasyon prosesinin temel avantajı, yüksek molekül ağırlığına sahip hidrokarbonların (petkok vs.) hammadde olarak kullanılabilmesine imkan sağlamasıdır. Buna ek olarak düşük kükürt oksit (SO_x) ve azot oksit (NO_x)

emisyonları, hidrojen üretiminin çevreye bıraktığı izin görece daha az olmasını sağlamaktadır. Kısmi oksidasyon ile hidrojen üretiminde, genellikle besleme akımına buhar da eklenerek buhar reformlama reaksiyonları ile birlikte gerçekleştirilmesi sağlanır. Bu şekilde endotermik reaksiyona sahip olan buhar ile reformlama için gereken enerji, ekzotermik kısmi oksidasyon reaksiyonları üzerinde sağlanmış olmaktadır [15].

2.1.2 Katalitik kısmi oksidasyon

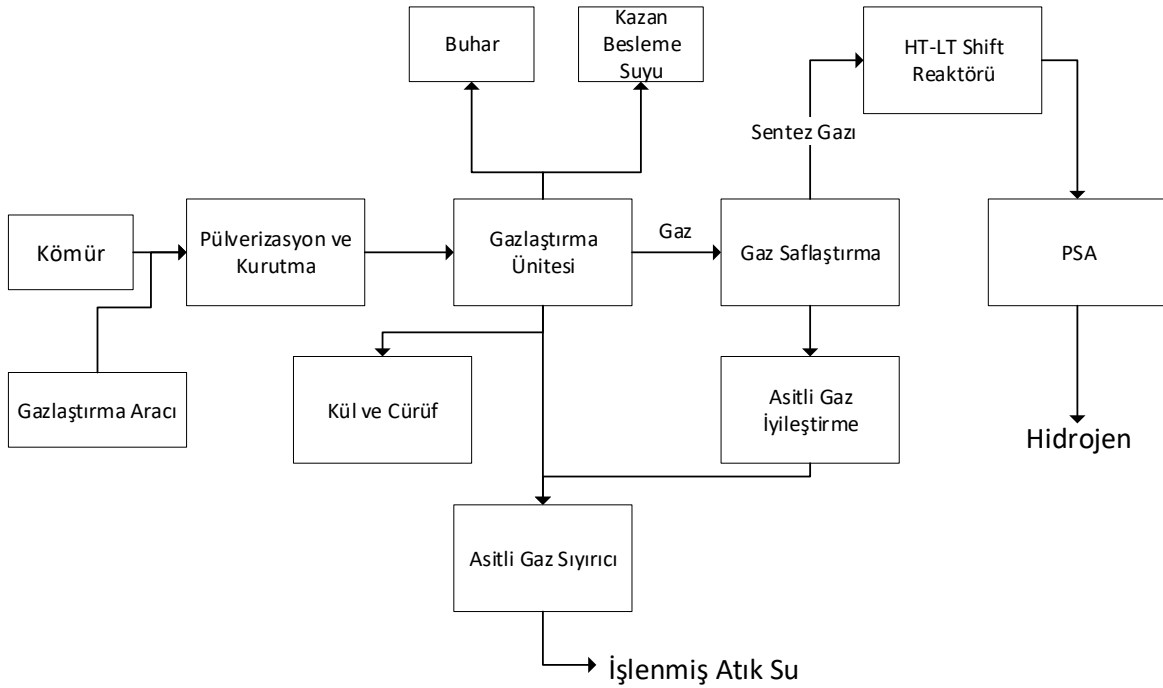
Buhar ile reformlama prosesinin endotermik olmasından kaynaklı büyük miktarda enerji gereksinimini ortadan kaldıracak alternatif çözümler bulunması amacıyla, bu prosese alternatif arayışlar içerisine girilmiştir. Bu alternatiflerden birisi olan kısmi oksidasyon konusunda yapılan çalışmalar, reaksiyonu daha etkili hale getirmek için katalizör kullanımını gerektirmiştir. Bu çalışmalar genel olarak nikel katalizör ile CH_4/O_2 oranı 2:1 olacak şekilde atmosferik basınç ve 1000-1270 K sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Katalizör yatağı boyunca sıcaklık profili incelendiğinde başlangıçtaki ekzotermik reaksiyonların daha sonrasında endotermik reaksiyonlarla devam etmekte olduğunu göstermektedir. Teknolojik gelişmelere bağlı olarak katalizör konusundaki iyileştirmeler devam etmiş olup mikrokatalitik sabit yataklı reaktörler ortaya konulmuştur. Bunun yanı sıra Şekil 2.3'te görüleceği üzere farklı tipte reaktörler de kullanılmıştır [14].



Şekil 2.3: Katalitik kısmi oksidasyon prosesi için kullanılan reaktör tipleri, (a) mikrokatalitik sabit yataklı reaktör, (b) petek reaktör, (c) akışkan yataklı reaktör.

2.1.3 Kömürün gazlaştırılması

Gazlaştırma prosesi karbonlu bir yapının (kömür, petrol veya biyokütle) kontrollü bir şekilde oksijen ve sıcaklık yardımıyla karbonmonoksit ve hidrojene dönüştürülmesidir [16]. Elde edilen hidrojen ve karbonmonoksit karışımına sentez gazı adı verilmiştir. Gazlaştırma, hidrokarbonlardan enerjinin elde edilmesi konusunda oldukça etkili bir yöntemdir. Proses, kömür veya kömür atığının, su buharı, oksijen, hava, hidrojen veya bunların karışımlarıyla reaksiyona girmesi esasına dayanmaktadır. Bu prosesin avantajlarından bazıları, sentez gazının yakılmasının yakıtın doğrudan yakılmasından daha avantajlı olması, yakıt bünyesindeki enerjinin büyük çoğunluğunun bu şekilde ortaya çıkarılabilmesi, sentez gazının içten yanmalı motorlarda yakılabilmesi, sentez gazından metanol ve hidrojen üretimi, Fischer-Tropsch prosesi ile sentetik yakıt üretimi ve yakıt olarak kullanılması zor olan biyokütle ve biyo-atıkların değerli sentez gazına dönüştürülebilmesidir. Ayrıca, yüksek sıcaklıktaki yanma olayı sonucunda oluşan korozif küllerin (klorür) oluşumunu da engellediğinden, bu yakıtların çevreci bir şekilde kullanımı da sağlanabilmektedir [17]. Şekil 2.4’de kömürün gazlaştırılması ile ilgili temel prosesleri içeren bir akım diyagramı gösterilmektedir [13].



Şekil 2.4: Kömürün gazlaştırılması prosesinin temel akış diagramı.

Kömür gazlaştırma reaksiyonunun mekanizması, ağır hidrokarbonların kısmi oksidasyonu ile benzerlik göstermektedir [13]. Proses sürecinde bir dizi termokimyasal dönüşüm, yüksek sıcaklıkta gazlaştırma aracı (buhar, oksijen, hava veya karbondioksit) ve kömür arasında meydana gelmektedir. Gazlaştırma süreci sürecinde gerçekleşen homojen ve heterojen reaksiyonlar Çizelge 2.1 ve 2.2’de gösterilmektedir [18].

Çizelge 2.1: Gazlaştırıcıda gerçekleşen homojen reaksiyonlar.

Reaksiyon	Reaksiyon Açıklaması	Reaksiyon Entalpisi (kJ/mol)
$2\text{CO} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2$	CO Oksidasyonu	-566
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	Su oluşumu	-483.6
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	WGS	-41
$\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Metanasyon	-206
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Yanma	-802.6

Çizelge 2.2: Gazlaştırıcıda gerçekleşen heterojen reaksiyonlar.

Reaksiyon	Reaksiyon Açıklaması	Reaksiyon Entalpisi (kJ/mol)
$\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$	Ters Boudouard	172.4
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	Su oluşumu	-483.6
$\text{C} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4$	Metan Oluşumu	-74.9
$2\text{C} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$	Kok Gazlaşması	-393.6

Gazlaştırma prosesi kömürün pirolizi ile başlar. Pirolize uğrayan kömür çar ve uçucu maddelere ayrışmaya başlar. Oluşan uçucu maddeler nem ve katranımsı yapı içermektedir.



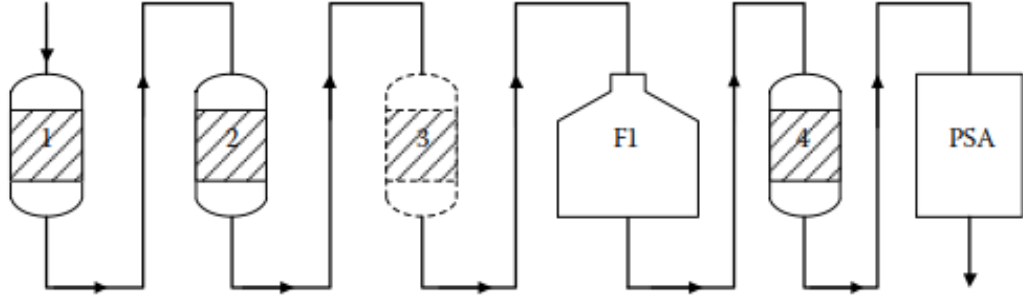
Piroliz sonucu oluşan uçucu maddeler, ortamda bulunan oksijen kaynağı ile Çizelge 1.3'te verilen reaksiyonları gerçekleştirirler. Oluşan katran yapı (C_6H_6) Çizelge 2.1'de gösterilen reaksiyonlara girerek bozulmaya devam eder.



Çar katı bir ürün olup içeriğinde karbon, hidrojen, oksijen, azot, kükürt ve kül bulunmaktadır. Çar Çizelge 2.2'te gösterilen reaksiyonlar ile yapısında bulunan enerji içerikli maddeleri de gaz fazına geçirerek nihai ürün olarak kül yapıya dönüştür. Bütün bu reaksiyonlar sonucu karbondioksit, hidrojen sülfür, azot, amonyak, kaynağa bağlı HCl içerikli bir gaz karışımı ortaya çıkmaktadır [19].

2.1.4 Buhar ile reformlama yöntemi ile hidrojen üretimi

Buhar ile reformlama prosesi, hidrokarbonların su buharı ile reaksiyona girmesi sonucunda hidrojen, karbondioksit, metan ve dönüşmeden kalan su buharı bileşiklerini içeren bir gaz karışımı oluşmasına imkan veren bir prosestir. Bu proseste hidrokarbon olarak doğal gaz, LPG, nafta ve bazı durumlarda kerosenin kullanıldığı görülmektedir [18]. Buhar ile reformlama prosesi iyi yapılandırılmış ve ticari olarak uygulanmakta olan bir prosestir. Bu prosesin akış diagramı genel hatları ile Şekil 2.5'te gösterilmektedir. Proses, buhar ile reformlama sürecinde kullanılacak yakıtın temizlenme işlemiyle başlamaktadır. Yakıt öncelikle içerisindeki kükürt ve diğer safsızlıklardan arındırılır. Bunun temel nedeni, bu safsızlıkların diğer reaktörlerdeki katalizörleri zehirlenme olasılığını ortadan kaldırmak suretiyle prosesin verimini ve ömrünü arttırmaktır. Proses şartlarına göre ön reformlama ünitesi de kullanılabilir. Bu ünitenin amacı, esas reformlama ünitesinin yükünü azaltmak üzere, reformlama reaksiyonlarının bir bölümünün bu reaktörde gerçekleşmesinin sağlanmasıdır [20].



Şekil 2.5: Modern buhar ile reformlama prosesi akış diagramı. 1.Hidrojenle kükürt giderme reaktörü; 2.Kükürt tutma reaktörleri; 3.Ön Refomlama Ünitesi (isteğe bağlı); F1.Buhar reformlama reaktörü (reformer); 4.Yüksek, orta veya düşük sıcaklık geçiş reaktörü (HTS, MTS veya LTS); PSA.

2.2 Yenilenebilir Kaynaklardan Hidrojen Üretimi

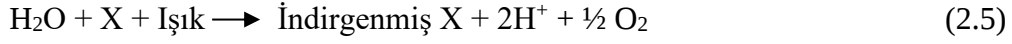
Yenilenebilir kaynaklardan hidrojen üretiminin gelecekteki enerji üretim kaynakları arasında büyük bir öneme sahip olması beklenmektedir. Çevresel kaygılardan ötürü enerji üretiminin bir bölümünün çevreye daha az etkisi olan kaynaklara yöneleceği öngörülmektedir. Bu kaynaklar arasında su, rüzgar ve güneş büyük önem arz etmektedir.

Hidrojen üretiminde elektroliz yöntemi, genel olarak fosil yakıtlara bağlı olmadan kullanılacak kaynak olarak düşünülmektedir. Ancak bu yöntem için gerekli elektrik miktarının üretildiği tesisin fosil yakıtları kullanıyor olması durumunda, bu yöntem de çevreye zararlı gazların salınımına neden olacaktır. Ancak kullanılan elektriğin üretiminde güneş veya rüzgar enerjisinin kullanılması, bu emisyonları minimuma indirebilir. Elektrolize ek olarak hidrojen üretiminde güneşin kaynak olarak kullanıldığı fotoliz (ışıkla bozunma) ve fotovoltaiik-elektroliz sistemler de bulunmaktadır.

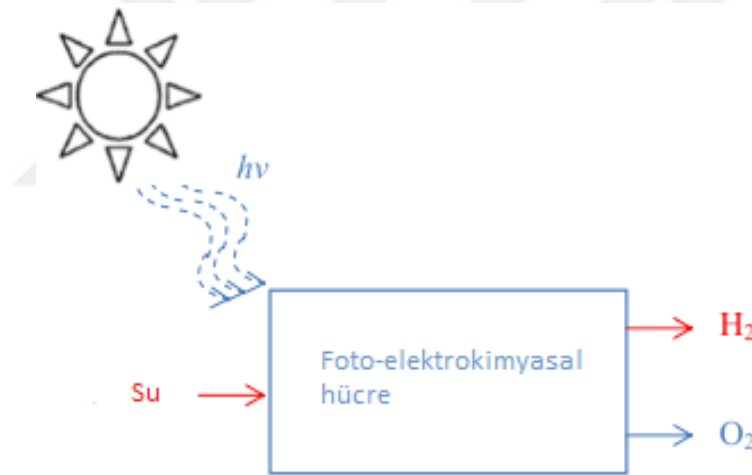
2.2.1 Fotoliz

Su molekülünün 285.57 kJ/mol değerinde bir enerjiyi ultraviyole radyasyon ile adsorblaması durumunda, prensip olarak hidrojeni serbest bırakabilmektedir. Bu yöntem için geliştirilmiş fotokatalistler görünür spektral bölge ışığını absorbe ederek

suyu kendisini oluşturan gazlara ayıracak şekilde enerji açığa çıkarmaktadırlar. Fotokatalizör “X” olarak sembolize edilirse:



Fotokatalizör X tuz bileşiği, bir yarı iletken, mavi, yeşil veya kırmızı alg hücre topluluğu veya fotosentetik bakteri topluluğu olabilmektedir. Bu yöntem hidrojen üretimini doğrudan gerçekleştiren, sıradan görünür ışığı kullanan, fotokatalizörü tüketmeyen olumlu yönleri olmakla birlikte, oldukça düşük bir verime sahiptir [13]. Yöntem şematik olarak Şekil 2.6’da gösterilmektedir.



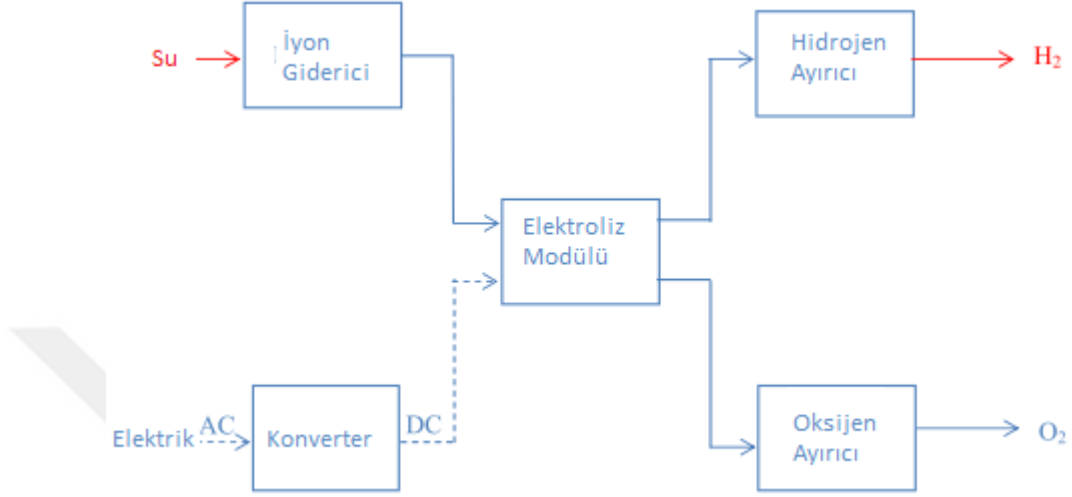
Şekil 2.6: Foto-elektroliz akış diagramı.

2.2.2 Fotovoltaik-elektroliz sistem

Fotovoltaik hücreler ışığı doğrudan elektrik akımına çevirmektedir. Bu hücrelerin ve elektrolizörün birleştirilmesiyle oluşturulmuş fotoelektrolizör, suyun içerisine konularak ışığa maruz bırakıldığında hidrojen üretmektedir. Bu yöntem ayrıca elektriğin su, rüzgar, dalga, okyanus-termal veya jeotermal yöntemlerle üretildiği durumlarda da kullanılabilir [13].

2.2.3 Elektroliz

Elektroliz oldukça bilinen ve olgunlaşmış bir teknolojidir. Proses endotermik olup gerekli enerji elektrik ile sağlanmaktadır. Şekil 2.7’de genel akış diagramı gösterilmektedir [12].



Şekil 2.7: Elektroliz genel akış diagramı.

Günümüze kadar gelişmiş ve kullanılmakta olan teknoloji, alkalın proton değişim membran teknolojisi (PEM) ve katı oksit elektroliz hücresidir (SOEC). PEM teknolojisinde su, anotta protonlarına ayrıştırılarak hidrojen iyonları ortaya çıkarılmakta ve membran içerisinde ilerleyerek katodda H₂ oluşturulmakta ve oksijen de suda çözünmüş halde kalmaktadır. SOEC prosesinde ise, su katoda verilerek H₂'nin ayrılması harici bir ayırma ünitesinde ayrılır. Çözelti içerisinde kalan OH⁻ iyonları anoda hareket ederek O₂ oluşturur. Bu teknolojilere ait reaksiyonlar aşağıda gösterilmektedir:

SOEC için;

Anot:



Katot:



PEM için;

Anot:



Katot:

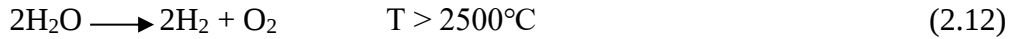


Elektroliz prosesiyle oldukça saf hidrojen elde edilebilmesine rağmen, yüksek elektrik tüketimi nedeniyle diğer hidrojen üretim proseslerine göre daha az tercih edilmektedir. Bununla birlikte kullanılan elektriğin yenilenebilir kaynaklardan elde edilmesi durumunda, bu yöntem ile üretilen H_2 en temiz enerji kaynağı halini almaktadır [12].

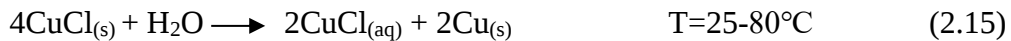
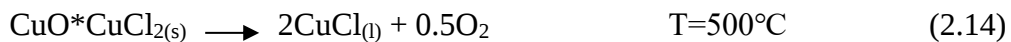
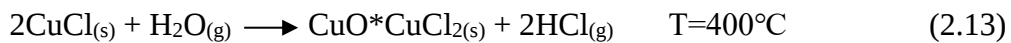
2.2.4 Suyun termolizi

Termoliz veya termokimyasal su ayrışması, suyun yüksek sıcaklıklara ısıtılıp hidrojen ve oksijene ayrıştırılması olayıdır. Suyun ayrıştırılabilmesi için çok yüksek sıcaklığa gereksinim duyulmaktadır. Su, 2500°C 'da oksijen ve hidrojen yapılarına elektrik gereksinimi olmadan ayrıştırılabilmektedir. Bu sıcaklığın sürdürülebilir bir yakıt ile elde etmesindeki zorluklar nedeniyle, bu prosesin daha uygun sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi için çalışmalar sürdürülmüş ve daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşen bir dizi reaksiyon üzerinden proses gerçekleştirilebilmiştir. Aşağıda bu prosesin reaksiyon adımları iki farklı mekanizma için gösterilmektedir [12]:

Tek kademedeki suyun termolizi:



Kademeli Cu-Cl Termoliz:

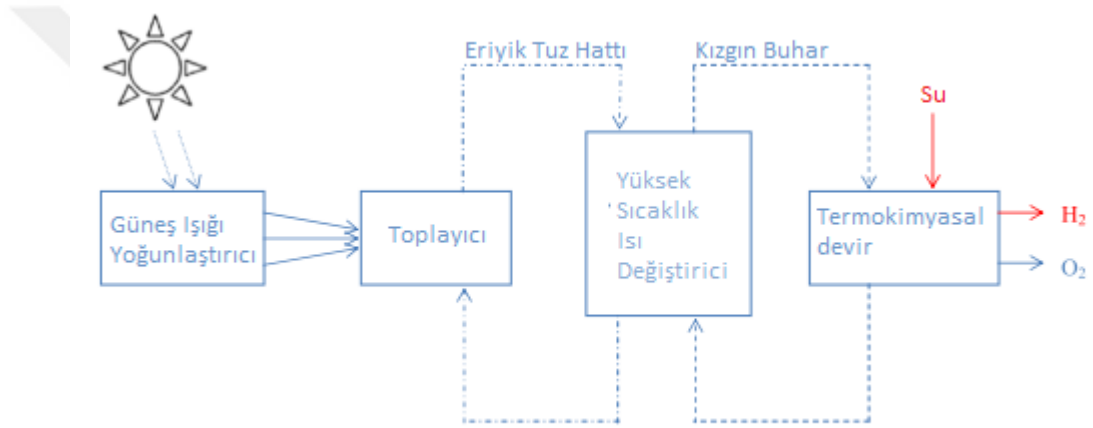




İki Kademeli SnO_2/SnO Termoliz:



Reaksiyonlar kademeli şekilde gerçekleştirilip gerekli sıcaklığı düşürülmüş olsa da, söz konusu bu sıcaklıklar halen yüksek mertebelerde olup, bu ihtiyacın sağlanması güneş veya nükleer enerji kullanımı gerektirmektedir. Güneş ışığı ile gerçekleştirilen prosesin akış diyagramı Şekil 2.8’de gösterilmektedir [12].



Şekil 2.8: Güneş ışığı ile suyun termolizi prosesinin akış diyagramı.

Günümüzde en umut verici ve düşük sıcaklıkta gerçekleşen proses, kademeli Cu-Cl termoliz prosesidir. Enerji verimliliği ve üretilen hidrojen oranı güneş ışığı toplama verimliliğine doğrudan bağlıdır [12].



3. HİDROJEN VE RAFİNERİ

Günümüzde çevre koruma amaçlı giderek sıkılaştıran yakıt düzenlemeleri, ağır yakıt talebinin azalması ve daha düşük kaliteli ham petrol arzı gibi nedenlerle rafineri işleyişi değişmektedir. Bu değişim, rafinerilerde hidrojen ağı yönetiminin kritik önemli bir durum almasını neden olmaktadır. Temiz yakıt ihtiyaç eğiliminin artması, taşıma amaçlı yakıt ihtiyacının artması ve düşük kaliteli ham petrolün daha yüksek karlılığa sahip olması, hidrojen ihtiyacının önemini arttıran unsurlardır [21].

Rafineride işlenen ham petrolün kimyasal içeriği ile tüketilen hidrojen doğrudan bağlantılıdır. Örnek olarak daha hafif ve parafin esaslı özelliklere sahip bir ham petrolün işlenmesinde daha az miktarda hidrojen ihtiyacına gerek duyulmakta iken, daha ağır ve aromatik içeriği yüksek ham petrolün işlenmesi daha yüksek miktarda hidrojen ihtiyacına neden olmaktadır. Aromatik esaslı olması ve ağır yapılı olmasının yanında, kükürt içeriği de hidrojen tüketiminde rol oynamaktadır. Kükürt giderme işlemi, hidrojen atmosferinde gerçekleştirilmektedir.

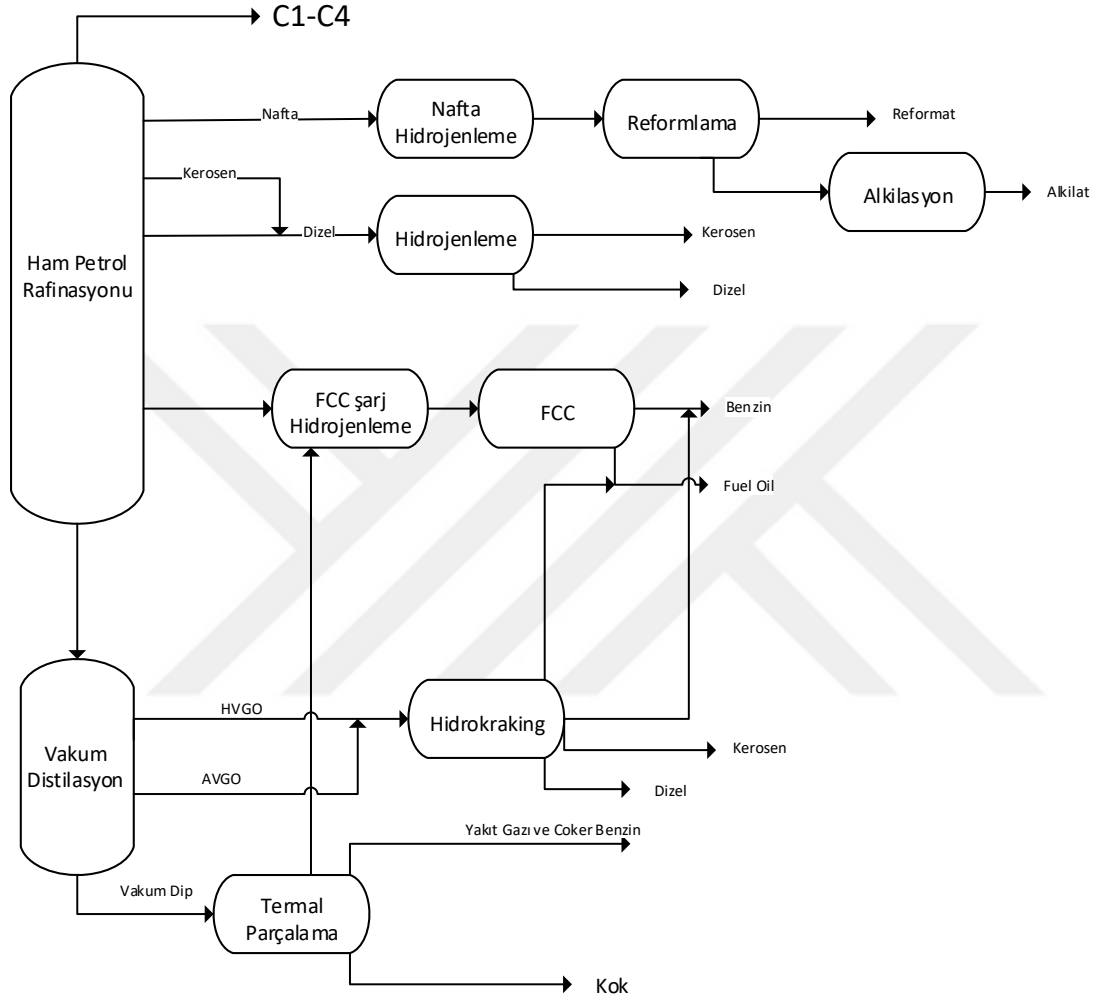
Rafineri endüstrisi de, diğer endüstrileri de etkileyen ve gelişimini hızlandıran dört ana etkene bağlı gelişmektedir. Bunlar; benzin, jet yakıtı ve dizele olan talep artışı, ham petrol arzının bölgeden bölgeye değişmesi, yeni ve ucuz kaynakların bulunması, teknolojik gelişmeler (yeni katalizörlerin bulunması ve hidrojen kullanımı) ve çevresel nedenlerden dolayı yakıt içeriklerine getirilen sıkı düzenlemelerdir.

Teknoloji alanındaki gelişmeler, diğer üç ana etkeni doğrudan etkilemektedir. Gelişen teknolojinin daha ağır ürünlerin hidrojen ile kullanılabilir yakıtlara ekonomik olarak dönüştürülmesini sağlaması, rafinerilerde sürekli olarak hidrojen üretimi ihtiyacını ortaya çıkartmaktadır [22].

3.1 Rafineri ve Hidrojen Tüketimi

Petrol rafineri endüstrisi çok yüksek ve gün geçtikçe artan miktarda hidrojen tüketimine sahiptir. Daralan ağır ham petrol ürünü piyasası ve düşük fiyat nedeniyle daha ağır ham petrolün hammadde olarak kullanılması tercihi, rafinerilerde hidrojenle parçalama ünitelerinin (hidrokraking) sayısını ve kapasitesini arttırmaktadır. Aynı zamanda yakıt içeriğinde kükürtle ilgili kısıtlamalar, hidrojenle temizleme (hidrojenlendirme) üniteleri için de benzer etkiye neden olmaktadır. Rafinerilerde genel olarak hidrokraking ve hidrojenlendirme ünitelerinin yanı sıra hidrojen tüketen

farklı prosesler de bulunmaktadır. Bunlar, yağlama yağı ünitesi, izomerizasyon ünitesi ve petro-kimyasal tesislerdir [23]. Şekil 3.1’de rafineri ve ünitelerin genel akış diagramı gösterilmektedir.



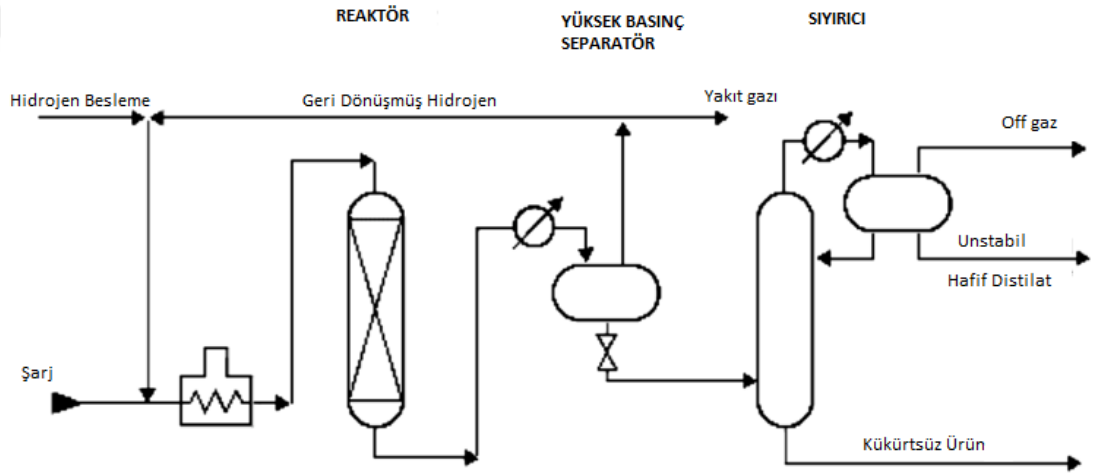
Şekil 3.1: Hidrojenlendirme ünitelerinin rafineri akış diagramındaki genel yeri.

3.1.1 Hidrojenlendirme ve hidrokraking prosesi

Ham petrol fraksiyonlarının hidrojenlendirme prosesleri genel olarak benzer şekilde gerçekleşmektedir. Ham petrol fraksiyonu ısıtılıp hidrojen gazı ile birlikte bir reaktöre beslenir. Reaktör sıcaklığı hammaddeye bağlı olarak 260-425°C arasında olacak şekilde ayarlanır. Sistem basıncı ise 6-70 bar arasında değişmektedir. Sıcaklık ve basınç değeri istenilen yakıt özelliklerine, kullanılan katalizöre ve hammaddeye bağlı olarak değişmektedir. Reaktör içerisinde kükürt ve azot bileşikler H_2S ve NH_3 ’e

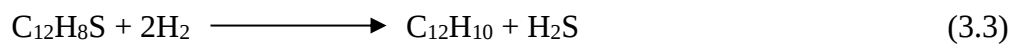
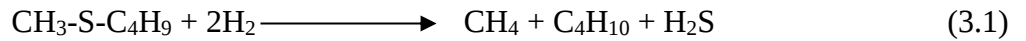
dönüştürülür. Kükürt ve azot giderme reaksiyonlarının yanı sıra aromatik yapıların naften yapılara dönüştürülmesi ve olefin gruplarının doyurulması reaksiyonları da gerçekleştirilir. Bu şekilde elde edilen yakıtın yanması sırasında çevreye daha düşük miktarda ve nitelikte kirletici emisyon yayması amaçlanmaktadır. Reaktör çıkışında reaksiyona girmeden karışımında bulunan hidrojen, sıvı yakıttan ayrılır. İçeriğindeki H₂S uzaklaştırıldıktan sonra sisteme geri beslenir. Sıvı ürün bir sıyrıcıya gönderilir. Buhar kullanılarak yakıtta çözünmüş H₂S ve H₂ uzaklaştırıldıktan sonra soğutularak kullanılmak üzere tanka veya farklı bir üniteye gönderilir.

Genel hatlarıyla bir hidrojenlendirme ünitesi Şekil 3.2’de gösterilmektedir [22].



Şekil 3.2: Genel hatlarıyla hidrojenlendirme ünitesi akış diagramı.

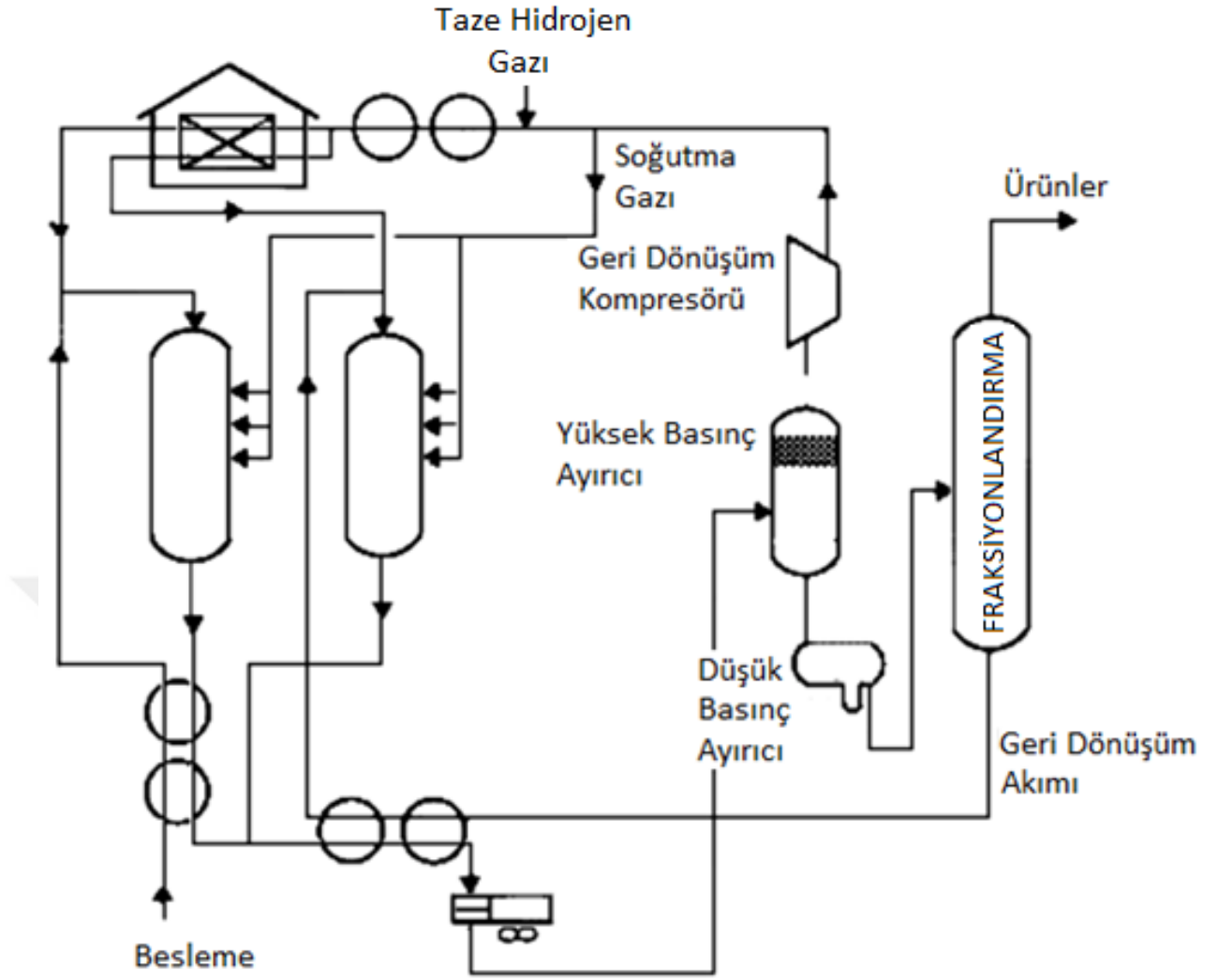
Kükürt giderme reaksiyonları sırasında kükürt içerikli hidrokarbon yapılara ve katalizöre bağlı olarak eş zamanlı bazı hidrokraking reaksiyonları da meydana gelmektedir. Aşağıda kraking ve kükürt giderme reaksiyonları gösterilmektedir [6]:



Hidrokraking ve katalitik kraking prosesleri oldukça benzer prosesler olup hidrojen ortamında gerçekleştirilmektedir. Reaksiyonlar rastgele veya belirli bir sırayla gerçekleşebilmektedir [22]. Hidrokraking işlemi yüksek basınç, yüksek sıcaklık ve

katalizör ortamında yürütölmektedir. Besleme olarak kullanılan akım genellikle farklı ünitelerde kullanılamayacak özellikteki hammaddelerdir. Besleme içeriğinde çok halkalı aromatik bileşikler ile yüksek azot ve kükört içeriğine sahip hidrokarbonlar bulunmaktadır. Hidrokraking prosesi, büyük ölçüde hammadde özelliklerine ve birbirine rakip olan hidrojenlendirme ve hidrokraking reaksiyonlarına bağılıdır. Ağır ve aromatik yapılı besleme akımı, daha hafif ürönlere yüksek basınç (68-138 bar), yüksek sıcaklıklarda (400-815°C), hidrojen atmosferinde ve özel katalizör mevcudiyetinde dönüştürölmektedir. Hidrokraking ünitelerinde ilk aşama genel olarak beslemenin kraking katalizörlerini zehirlememesi için hidrojenlendirilmesi prosesidir. Bu şekilde besleme akımı, içerisindeki kükört, azot, metal gibi zehirlenme yaratacak unsurların giderilmesi ile hidrokraking için uygun özelliklere sahip hale getirilmektedir.

Hidrokraking prosesi genel olarak iki opsiyon içermektedir. Bunlar tek kademeli veya iki kademeli hidrokraking prosesleridir. İşlemin ilk adımında ısıtılmış besleme akımı prostenen ayrıılıp geri döndürölen hidrojen akımı ile birleştirilerek ilk reaktöre gönderilmektedir. Bu reaktörde genel olarak kükört ve azot bileşikleri H_2S ve NH_3 'e dönüştürölmektedir. Aynı zaman da kısıtlı da olsa kraking reaksiyonları da gerçekleşmektedir. İlk reaktörden çıkan akım soğutularak hidrokarbonların ve hidrojenin ayrıştırıldığı ayırıcıya gönderilir. Ayrıılan hidrojen sisteme geri gönderilir. Sıvı kısım ise fraksiyonlandırma kolonuna alınır. Fraksiyonlandırma kolonunda ayrıılan ürünlerden kalan dip akım ikinci reaktöre beslenir. İlk reaktörde akım hidrojenlendirme ile kükört ve azottan arındırıldıktan sonra ikinci kademeye kraking için gönderilir. Burada gerçekleşen kraking reaksiyonları daha yüksek sıcaklıkta gerçekleşir. Birinci kademede olduğu gibi ikinci reaktör çıkış akımı da ayırıcıya ve fraksiyonlandırma kolonuna beslenir. Şekil 3.3'te prosesin akış diagramı genel hatlarıyla gösterilmektedir [6], [22], [24].



Şekil 3.3: Hidrokraking prosesi akış diagramı.

Rafinerilerde hidrojenlendirme ve hidrokraking prosesleri dışında hidrojen tüketimine neden olan prosesler de mevcuttur. Ancak en fazla tüketime neden olan üniteler genellikle ağır ürünlerin saflaştırıldığı ve devamında hidrokraking işleminin uygulandığı ünitelerdir. Rafinerilerde uygulanan bazı proseslerin hidrojen tüketimi Çizelge 3.1’de gösterilmektedir [24].

Çizelge 3.1: Rafineri proseslerinin hidrojen tüketimi.

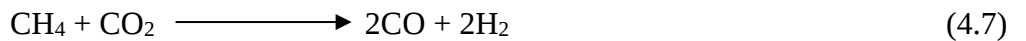
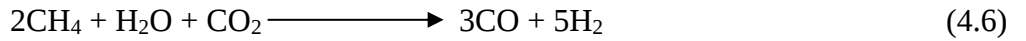
Proses	H₂ Tüketimi Nm³/bbl
VGO Hidrojenlendirme	21.0-31.5
Distilat Hidrojenlendirme	7.9-21.0
Nafta Hidrojenlendirme	5.3-13.1
Shell Hidrokraker	23.7-31.5
UOP Hafif Hidrokraker	17.1
LC Saflaştırma	17.2-49.9
Aromatik Doyurma	5.3-13.1
İzomerizasyon	1.3-3.9

4. BUHAR İLE REFORMLAMA ESASLI HİDROJEN ÜRETİMİ

Rafinerilerde hidrojen üretimi genel olarak katalitik reformlama prosesi ile gerçekleştirilmekte olsa da, katalitik reformlama ünitesi her zaman rafinerilerin bir parçası olarak bulunmayabilmektedir. Ağır ham petrolerin işlendiği rafinerilerde hidrojenlendirme ve hidrokraking işlemleri için gerekli hidrojen miktarı çok fazla olduğundan, dış kaynak olarak hidrojen üretim tesisi gerekmektedir. Bu gereksinim, genel olarak buhar ile reformlama prosesi ve bunu takip eden basınç salınımlı adsorpsiyon prosesi uygulanmak suretiyle karşılanmaktadır. Bu prosesler sonucunda %99.9 saflıkta hidrojen üretilip rafineri ağına beslenebilmektedir [24].

Buhar ile reformlama prosesi için kullanılan hammaddeler genel olarak doğal gaz, LPG, nafta ve kerosen olabilmektedir. Bu prosesin tercih edilme nedenleri arasında, reaksiyonların endotermik olması, diğer yöntemlere göre operasyon sıcaklığının düşük olması ve yüksek H/CO oranlı gaz elde edilebilmesidir [18].

Buhar ile reformlama reaksiyonları endotermik yapıya sahip olup, farklı reaksiyonlar rastgele şekilde meydana gelebilmekte olsa da, temel reaksiyon 4.1’de gösterilmektedir [28].



4.1 reaksiyonunda stokiometrik orana göre reaksiyon için bir mol metan başına bir mol su gerekmektedir. Bu durumda termodinamik bakımdan karbon kalıntısı (kok) oluşumu istekli hale gelmektedir. Bu nedenle reaksiyon genel olarak buhar fazlası ile ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ oranı 2.5 – 3 olacak şekilde) gerçekleştirilmektedir. Reaksiyon ilerlemesi net mol miktarında artışa neden olduğundan, düşük basınçlarda daha yüksek verim

elde edilebilmektedir. Rafineri içerisinde kullanılacak hidrojenin basınçlı olması istendiğinden, sistem basıncı genel olarak 19.8 barg üzerinde olmaktadır. Gerekli dönüşümün sağlanması amacıyla reformla ünite sıcaklığı genel olarak 1073 - 1173 K aralığında tutulur.

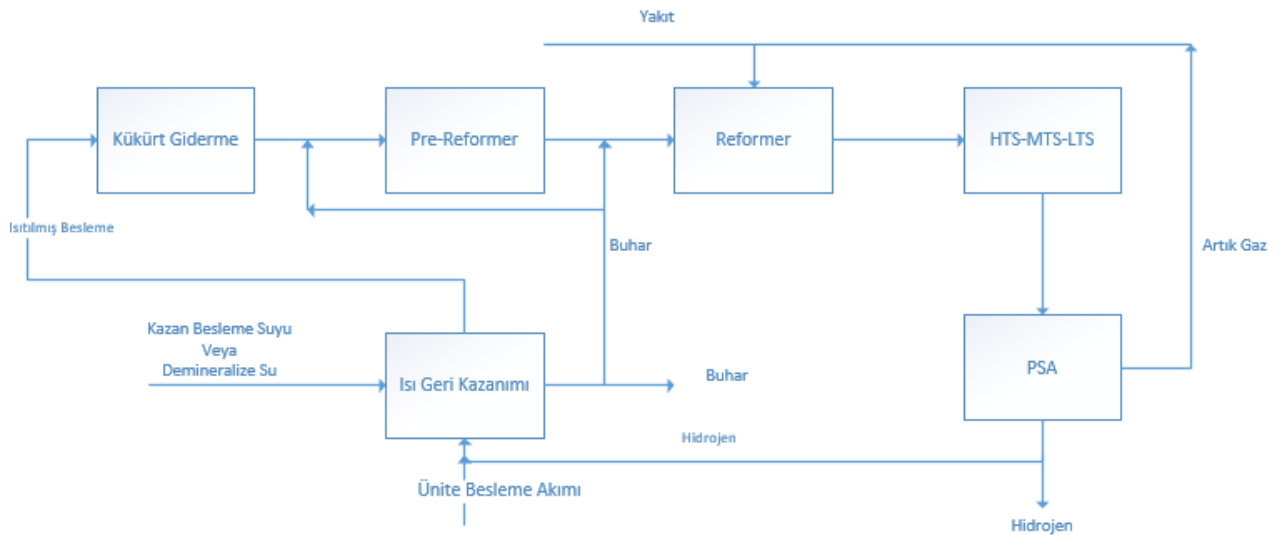
Buhar ile reformlama teknolojisi kendisini kanıtlamış, ticari olarak kullanılmakta olan bir proses olup geliştirme çabaları sürmektedir. Bu konuda yapılan çalışmalar katalizör geliştirmeleri (kükürt toleransı, karbon birikmesi), reformlama ünite tüpleri için alaşım geliştirmeleri ve farklı reaktör tasarımları üzerinde yoğunlaşmaktadır [25].

4.1 Endüstriyel Ölçekli Reformlama Teknolojileri

Hidrokarbon reformlama üniteleri yüksek yatırım gerektirdiğinden prosesin optimize edilmesi gerekmektedir. Proses ticari olarak olgunlaşmış olsa da, farklı gelişmeler gözlemlenmektedir. Daha iyi katalizör teknolojileri, reaktör malzemeleri ve farklı konseptler ünite yatırım miktarını düşürebilmektedir [25].

4.1.1 Buhar ile reformlama hidrojen üretim ünitesi

Şekil 4.1’de tipik bir buhar ile reformlama prosesinden hidrojen üretimi akış diyagramı gösterilmektedir [12].



Şekil 4.1: Buhar reformasyonu ile hidrojen üreten ünitenin blok diyagramı.

Buhar ile reformlama prosesi ile hidrojen üretim tesisi iki kısımda incelenebilir: Besleme akımının saflaştırıldığı kısım olan hidrojenlendirme ve kükürt giderme

Şekil 4.2: Ön arıtma sistemi akış diagramı.

Şekil 4.2: Ön arıtma sistemi akış diagramı.

Rafinerilerde bulunan hidrokarbon reformlama esaslı hidrojen üretim tesislerinin kullandığı hammadde içerisinde birden farklı katalizör zehirleyici bileşen bulunmaktadır. Hidrojen üretim prosesinin maksimum etkinlikte gerçekleşebilmesi için bu zehirleyici unsurların besleme akımından temizlenmesi gerekmektedir [24].

Hidrojen üretim ünitelerinde kullanılan katalizörlere bağlı olarak farklı hammaddeler kullanılabilir. Bunlara örnek olarak rafineri çıkış akım gazı(off-gas), doğal gaz, LPG ve nafta gösterilebilir [9].

Hidrojen üretim ünitelerinde kullanılan hammaddeler ve bunların kaynağına bağlı olarak içerdikleri katalizör zehirleyiciler farklılık gösterebilmektedir. Kullanılan besleme akımının rafineri kaynaklı çıkış akım gazı olması durumunda, içerdiği kükürt ve klor miktarları 2-3 ppmv mertebesinde olmaktadır. Bunun nedeni rafineri çıkış gazının üretildiği ünitelerin içerdiği katalizörler nedeniyle ön arıtmadan geçmiş olmasıdır. Koklaştırma ünitesinden çıkan çıkış akım gazı daha yüksek kükürt içeriğine sahip olup olefinler, diyenler, arsenik ve diğer ağır metalleri de içerebilmektedir. Akışkan katalitik parçalayıcı ünitesinin çıkış akım gazı ve rafineri yakıt gazı içeriği genel olarak yüksek olefin içeriğine ve diğer zehirleyici unsurlara sahip olmalarından dolayı doğrudan kullanımı mümkün olamamaktadır [24].

Buhar ile reformlama yöntemiyle hidrojen üretimi yapılan ünitelerin büyük bölümünde birincil hammadde olarak doğal gaz kullanılmaktadır. Doğal gaz kuyulardan çıkarıldıktan sonra yüksek oranda metan içermektedir. Gazın genel içeriği %95 CH₄, %3.5 C₂₊, N₂, %0.5 CO₂ ve eser miktarlarda kükürt bileşiklerin oluşmaktadır [26]. Kaynağından çıkarıldıktan sonra ön arıtmadan geçen doğal gaz, 1-30 ppmv civarında kükürt bileşikleri içermektedir. Bazı bölgelerde çıkarılan doğal gazın içerisine sızıntıları tespit etmek amacıyla tetrahidrotiyofen (THT) veya tBuSH (TBM) eklenebilmektedir. Bunların dışında bulunabilecek kükürt bileşikleri genel olarak hidrojen sülfid, merkaptanlar, organik sülfidler ve disülfidler olup tiyofenlere de çok nadir de olsa rastlanabilmektedir [24].

Hidrojen üretiminde hammadde olarak kullanılan bir diğer kaynak ise sıvılaştırılmış petrol gazı olan LPG'dir. Genel olarak propan ve bütandan oluşan LPG, içerisinde bulunan katalizör zehirleyici unsurları kaynağından almaktadır [27]. Rafineri kaynaklı LPG'ler genel olarak katalizör kullanılan üniteler aracılığı ile üretildiklerinden düşük zehirleyici unsurlara sahip olmaktadır. LPG'deki klor, AsH₃ ve COS miktarı kaynağına ve depolanmasına bağlı olarak değişmektedir. Olefin içeriği genel olarak %10'un altında olup, kükürt miktarı 50 ppmv seviyelerinde olabilmektedir. Hidrojen üretimi amacıyla kullanılan nafta genel olarak rafineri çıkışlı olup, hidrojenlendirme ünitelerinden geçip katalizör zehirleyici unsurlardan arındırılmıştır. Ham petrol distilasyon ünitelerinden çıkan ham petrol fraksiyonu olan nafta yüksek kükürt, metal, klor ve olefin içeriğine sahiptir. Bu nedenle hidrojen üretimi için doğrudan kullanımı pek mümkün değildir.

Ön arıtma sonrasındaki katalizörlerin korunması amacıyla katalizör zehirleyici unsurların minimum miktarları Çizelge 4.1'de gösterilmiştir [24].

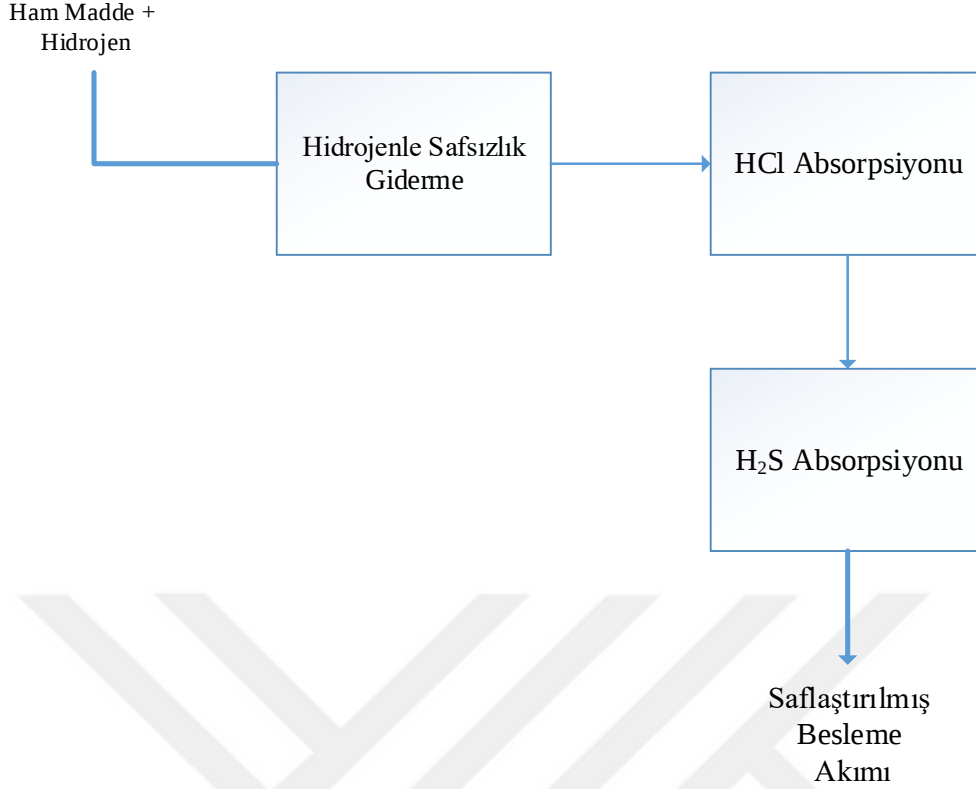
Proseste hammadde ön arıtma sonrası doğrudan ön-reformlama (mevcut ise) veya reformlama ünitesine beslenmektedir. Ön-reformlama ve reformlama ünitelerinde kullanılan katalizörler, özellikle kükürt, klorür, arsin ve metallere karşı çok hassas bir yapıya sahip olduklarından, bu gibi bileşenler ile etkileşimleri halinde kalıcı olarak zehirlenmekte ve etkinliklerini yitirmektedirler. Ön-reformlama ünitesinin yokluğunda, ön arıtmada tutulmadan besleme akımında mevcut olabilecek düşük miktarlardaki kükürt bileşikleri, ana reformlama ünitesinde yüksek sıcaklık, basınç ve yüksek hidrojen kısmi basıncı etkileri ile mobilize olarak devam edip prosesin devamında bulunan HTS ünitesinden de benzer şekilde geçebilmektedir. Ön arıtmada

tutulayan kükürt miktarının fazla olması durumunda, reformla ünitesi katalizör aktif yüzeylerinde birikme yaparak etkinliğini yitirmesine neden olmaktadır. HTS katalizörleri de benzer şekilde etkilenmekte ve bir miktarın geçmesine proses koşulları nedeniyle izin vermektedir. Bu katalizör zehirleyici bileşenler, prosesin MTS veya LTS bulundurması durumunda, buralarda katalizör yüzeyinde tutunarak etkinlik kaybına neden olmaktadır. Bu etkinlik kaybı üst yataklarda başlayarak devam etmektedir. Eğer ön arıtmadan klor temizlenemiş ise, MTS ve LTS katalizörleri üzerinde aynı şekilde zehirlenmeye neden olarak aktivite kaybı oluşturmaktadır. Klor aktif metallerin sinterleşmesini hızlandırarak, katalizörler üzerinde ölümcül etki yaratır. Bu nedenle Çizelge 4.1 'de belirtildiği üzere, klor miktarının 5 ppbv'nin altında olması gerekmektedir [24]. Besleme akımı saflaştırma kademeleri Şekil 4.3'te gösterilmektedir.

Çizelge 4.1: Hidrojen ünitesinde katalizör zehirleyici bileşen sınır değerleri.

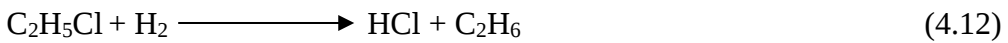
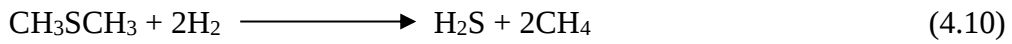
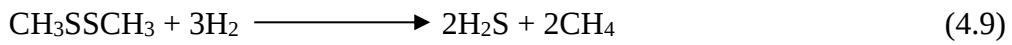
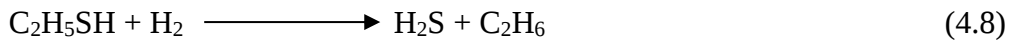
Zehirleyici	Reaktör	Maksimum	Tercih Edilen
Kükürt	Ön-Reformlama	0.1 ppmv ^a	<50 ppbv ^a
	Esas Reformlama	0.1 ppmv ^a	<50 ppbv ^a
	MTS veya LTS	0.1 ppmv	
Klor	Ön-Reformlama	0.1 ppmv ^a	<50 ppbv ^a
	Esas Reformlama	0.1 ppmv ^a	<50 ppbv ^a
	MTS veya LTS	5 ppbv	<5 ppbv
Olefinler	Ön-Reformlama	<%2 vol	<%1 vol
	Esas Reformlama	<%2 vol	<%1 vol
Arsenik ve Ağır Metaller	Ön-Reformlama	5 ppbv	<5 ppbv
	Esas Reformlama	5 ppbv	<5 ppbv
Cıva	spesifik degil	5 ppbv	<1 ppbv

^a Limitlerin zorlanması ile değerler maksimum 10 ppbv seviyesindedir. Tercih edilen <10 ppbv olmasıdır.



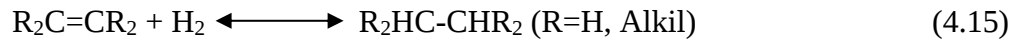
Şekil 4.3: Besleme akımı saflaştırma kademeleri.

Hidrojenlendirme prosesi katalitik reaksiyonlar içermekte olup, organik kükürtlü ve klorlü bileşikler, H_2S ve HCl 'ye C-S ve C-Cl bağlarını kırmak suretiyle dönüştürmektedir. Bu esnada gerçekleşen tipik reaksiyonlar aşağıda gösterilmektedir [24]:



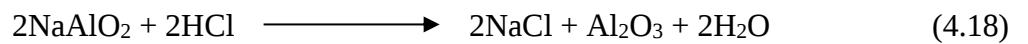
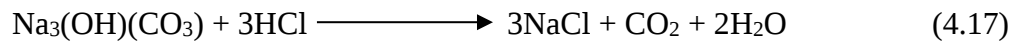
Bu reaksiyonlar ekzotermik olmakla birlikte, besleme akımı içerisindeki kükürt miktarı genel olarak 100 ppm değerinin altında olması nedeniyle reaktör boyunca sıcaklık artışı çok düşük mertebe olmaktadır. Bu işlem için kullanılan katalizörler genel olarak CoMo (kobalt molibden) veya NiMo (Nikel molibden) esaslı alimüna

destekli yapılardır. Operasyon koşulları katalizör ve besleme bileşimine bağlı olarak 300-400 °C sıcaklığında ve 25-45 bar basınç seviyesindedir. Reaksiyonlar için gerekli hidrojen miktarı, doğal gaz için mol olarak %2 mertebesinde olup nafta için %25'e kadar çıkmaktadır. Saflaştırma işlemi sırasında besleme akımı içeriğine bağlı olarak bazı yan reaksiyonlar da gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonlar aşağıda gösterilmektedir [24]:



Yan reaksiyonlar da hidrojen tükettiğinden, besleme akımına bağlı olarak hidrojen akımı miktarı doğru belirlenmelidir. Aksi takdirde ön arıtmadan geçebilecek zehirleyici unsurlar, prosesin devamında bulunan katalizörleri zehirlemektedir.

Şekil 4.2'deki hidrojenlendirme reaktöründe gerçekleşen reaksiyonlar sonucu oluşan HCl ve H₂S, devamındaki kükürt giderme reaktörlerinde giderilmektedir. Kükürt giderme reaktörlerinde genel olarak H₂S giderme amaçlı ZnO içerikli adsorbanlar kullanılmaktadır. HCl'nin bu adsorbanlara ulaşması durumunda sinterleşme meydana gelmekte ve katalizörün H₂S tutma kapasitesinin yok olmasına neden olmaktadır. Bu nedenle ZnO öncesinde alkali içerikli adsorbanlar kullanılarak, oluşan HCl'nin adsorplanması sağlanmaktadır. HCl'nin asidik karakteri nedeniyle alkali karakterli adsorbanlar ile tepkimesi yüksek boşluk hızlarında bile gerçekleşebilmektedir. Bu durum, asit ve baz karakterli reaksiyonların kinetik ve termodinamik olarak destekleniyor olmasından kaynaklanmaktadır.



Klor adsorpsiyonu sonrası gaz karışımı içerisinde bulunan H₂S, kükürt giderme reaktörlerinde uzaklaştırılmaktadır. Çinko oksit, hidrojen sülfürle reaksiyona girerek çinko sülfid ve suyu meydana getirir. Reaksiyon aşağıda gösterilmektedir:



H₂S gideriminde kullanılan ZnO'nun performansı yüzey alanı, gözeneklilik ve yoğunluğa bağlıdır. Yüksek yoğunluk, yüksek adsorpsiyon kapasitesi anlamına gelse de, buna bağlı olan gözenekli yapıdaki azalma daha düşük H₂S giderimine neden olmaktadır. Bu durum, reaksiyonların katalizör yatak bölgesinde daha geniş alana yayılmasına neden olur. Belirli bir yoğunluk değeri için gözenekliliğin maksimum tutulması, çinko oksitin çinko sülfüre dönüşürken kafes yapısını genişletip gözenek tıkanmasına neden olmasını engellemesi bakımından önemlidir. Bu kafes genişlemesi nedeniyle tutulan kükürt toplamı, genellikle teorik değerden daha düşük olmaktadır [24]. Proses gazı ön arıtma kısmından geçtikten sonra reformlama işlemi için hazır duruma gelmektedir.

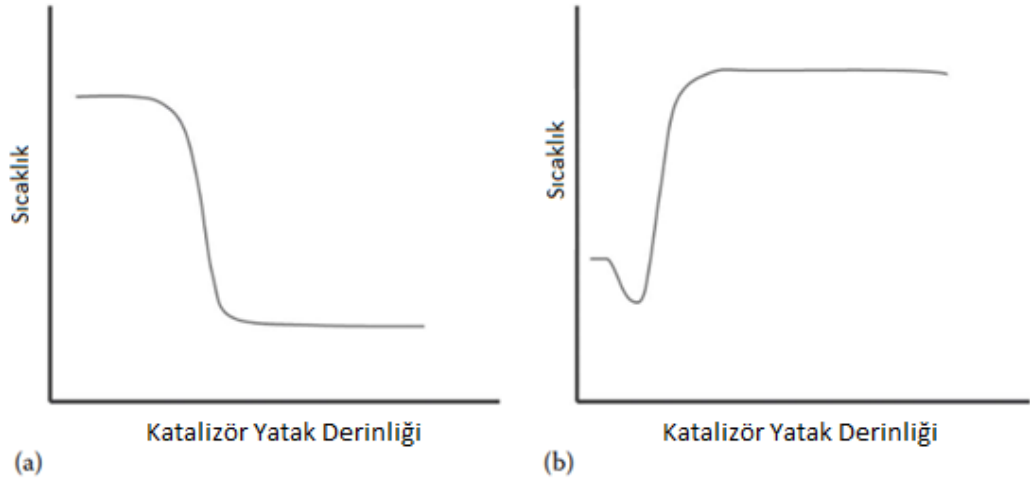
Hidrojen üretim tesislerinde ön-reformlama ünitesi esas reformlama ünitesinin hemen öncesinde yer almaktadır. Ön-reformlama ünitesi, genel olarak modernize edilmiş rafinerilerde kapasite artırmak amacıyla kullanılmaktadır. Modern rafinerilerde ise hammadde esnekliği ve ilave buhar kullanımını azaltma amaçlı kullanılmaktadır. Ön-reformlama ünitesinde, C₊₂ esaslı bileşenler dönüşüme uğratarak metan buhar karışımının termodinamik dengeye ulaşması sağlanır [28].

Ön-reformlama ünitesi katalizöründe kullanılan aktif faz nikeldir. Bu katalizörler genellikle yarı-indirgenmiş pasif durumdadır. Katalizörün bu yapıda olması, katalizörün yüklenmesini ve ünitenin ilk çalışmasının kolay ve hızlı şekilde gerçekleştirilebilmesini sağlamaktadır. Nikel içeriği genel olarak yüksek olmakla birlikte %20-50 arasında değişkenlik gösterebilmektedir. Geri kalan kısım alumina destek yapılarından oluşmaktadır.

Reformlama reaksiyonları genel olarak difüzyon engelli olduğundan katalizör tasarımı yüzey alanı, gözenek boyutu ve gözenek hacmi arasında optimum dengeyi oluşturacak şekilde yapılmalıdır. Geniş yüzey alanı daha küçük pelet kullanımı ile elde edilebilirken, reaktör boyunca yüksek basınç kaybına neden olmaktadır. Bu nedenle yüksek boşluğa sahip katalizörler, katalizör üretici firmalar tarafından geliştirilmiştir [24].

Ön-reformlama ünitesindeki katalizörlerin ömrünü genel olarak üç deaktivasyon mekanizmasından birisi belirlemektedir. Bunlar zehirlenme, termal sinterleşme ve karbon birikmesidir (katalizör yüzeyinde koklaşma). Katalizör ömür süresinde kullanılan hammaddenin önemi de oldukça fazladır. Ön arıtmada besleme akımının yeterli düzeyde saflaştırılması zehirlenme etkisini azaltsa da, kullanılan besleme akımının türü sıcaklık profilini etkilediğinden sinterleşme ve koklaşma olaylarını etkilemektedir. Örneğin besleme hammadresi olarak daha hafif olan doğal gaz kullanılması durumunda, metanın reformlanması baskın olmakta ve reaksiyonların toplamı endotermik karaktere sahip olmaktadır. Ancak daha ağır olan LPG veya nafta beslenmesi durumunda, katalizör yatağının üst kısmında yine endotermik buhar ile reformlama reaksiyonları baskın olmakta ve katalizör yatağı boyunca karbon oksit ve hidrojen miktarı artışına bağlı olarak metanlaşma reaksiyonları devreye girmek suretiyle reaksiyonların toplam karakterini ekzotermik yapıya büründürmektedir.

Şekil 4.4’de doğal gaz ve nafta beslemesine bağlı olarak katalizör yatağı boyunca sıcaklık profili gösterilmektedir [24].



Şekil 4.4: Ön-Reformlama sıcaklık profili (a) Doğal Gaz, (b) Nafta beslemeleri.

Reformlama reaktörü klasik bir hidrojen üretim ünitesindeki diğer reaktörlerden farklı olarak borular içeren bir fırın şeklindedir. Bu borular katalizörleri içermekte olup, içerisinden geçen akım dış kısımdaki alevden ısıyı alarak reaksiyonların ilerlemesini sağlamaktadır. Fırın içerisinde çok sayıda boru ve brülör bulunabilmektedir. Reformlama ünitesi tasarımında temel öneme sahip birkaç nokta bulunmaktadır.

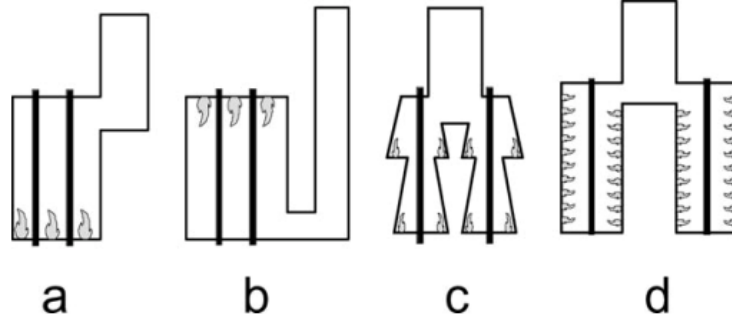
Bunlar; reformlama ünite geometrisi ve sayısı, brülörlerden tüplere aktarılan ısı miktarı ve katalizör tasarımı (aktivitesi, fiziksel özellikleri, vs.). Tüplerin geometrisi ise performansı etkileyen bir diğer anahtar parametredir. Buna karar verilirken tüp uzunluğu, besleme akımı, reformlama ünitesi ısı yükü, tüp sayısı ve çapı, ortalama ısı akısı ve boşluk hızı dikkatle incelenmelidir. Reformlama ünitesinin içerdiği tüp sayısını arttırmak yerine tüp uzunluğunu arttırmak genel olarak daha ekonomik bir seçim olmaktadır. Artan tüp sayısı reformlama ünitesi giriş ve çıkış manifold yapılarında karmaşıklık yaratmakta olup, tüp uzunluğunun artışı ise tüpler için eğilme ve katalizör yatağı boyunca basınç düşüşünü beraberinde getirebilmektedir. Tüp çapının artırılması, tüp et kalınlığının artmasına neden olmakta bu durum da ilk yatırım maliyetini arttırmaktadır [25].

Tasarım veya kurulum aşamasında yapılacak bir hata, operasyon sırasında borularda fazla ısınma nedeni ile yıpranmalara veya soğuk kalma nedeni ile reaksiyonların tam olarak gerçekleşmemesine neden olabilmektedir. Aynı şekilde kullanılan katalizörün homojen olarak yüklenip borularda aynı basınç düşüşünün oluşması, besleme akımının borulara eşit dağılması için gereklidir [24]. İlk verimli olarak çalışabilen buhar ile metanın reformlama işleminin gerçekleştirildiği reformlama ünitesi, 1937 yılında geliştirilmiş olup geniş ölçekli olarak Kuzey Amerika’da ikinci dünya savaşı sırasında kullanılmıştır. Kullanımın başladığı ilk yıllarda operasyon basıncı, atmosferik basınç civarında olmuştur. Hidrojen ihtiyacı arttıkça tüplerde kullanılacak alaşım geliştirmeleri hızlanarak daha yüksek basınçta çalışmak mümkün hale gelmiştir [28].

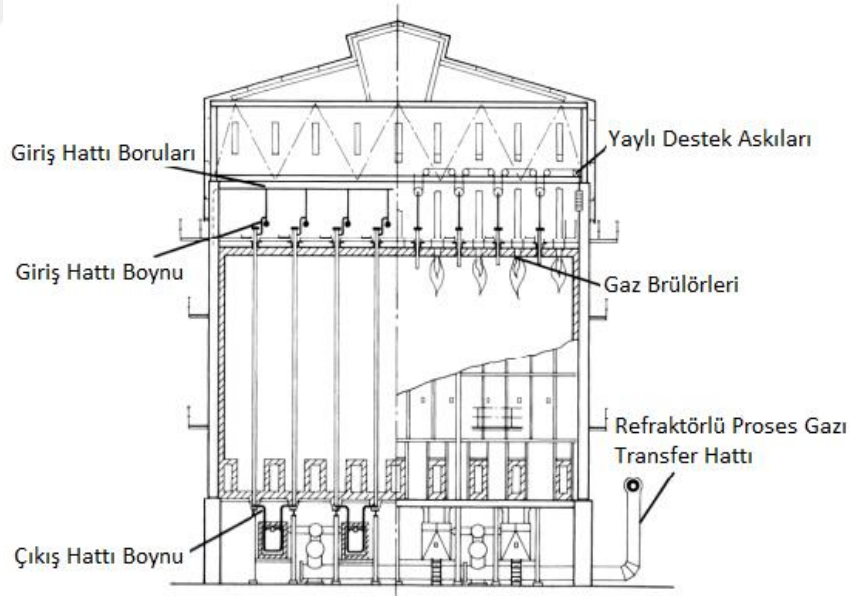
Günümüzde metalurjik gelişmeler sayesinde reformlama ünitelerinde kullanılan tüpler ile 40 bar basınçta ve 920°C proses gazı sıcaklığında çalışmak mümkün olabilmektedir. Yakma gazı sıcaklığı 1100°C’ye kadar ulaşabilmekte olup, fırının radyan bölgesinde basınç güvenlik açısından genel olarak negatif olarak tutulmaktadır. Reformlama ünitesinde tasarıma bağlı olarak tüp sayısı 3 ile 900 arasında değişkenlik gösterebilmektedir. Ancak rafinerilerde bulunan hidrojen üniteleri genellikle 50-250 tüp sayısına sahiptir.

Reformlama ünitesi, brülörlerin yerleşimine bağlı olarak farklı tasarımlara sahip olabilmektedir. Brülörler fırın içerisinde üst kısımda konumlanabilmektedir. Bu durumda reformlama ünitesi, yukarıdan yanmalı reformer şeklinde adlandırılmaktadır. Aynı şekilde brülörler yan kısımda konumlanabilmektedir. Bunlar, teras duvarlı veya yandan yakımlı reformer olarak adlandırılır. Brülörlerin altta olması durumunda alttan

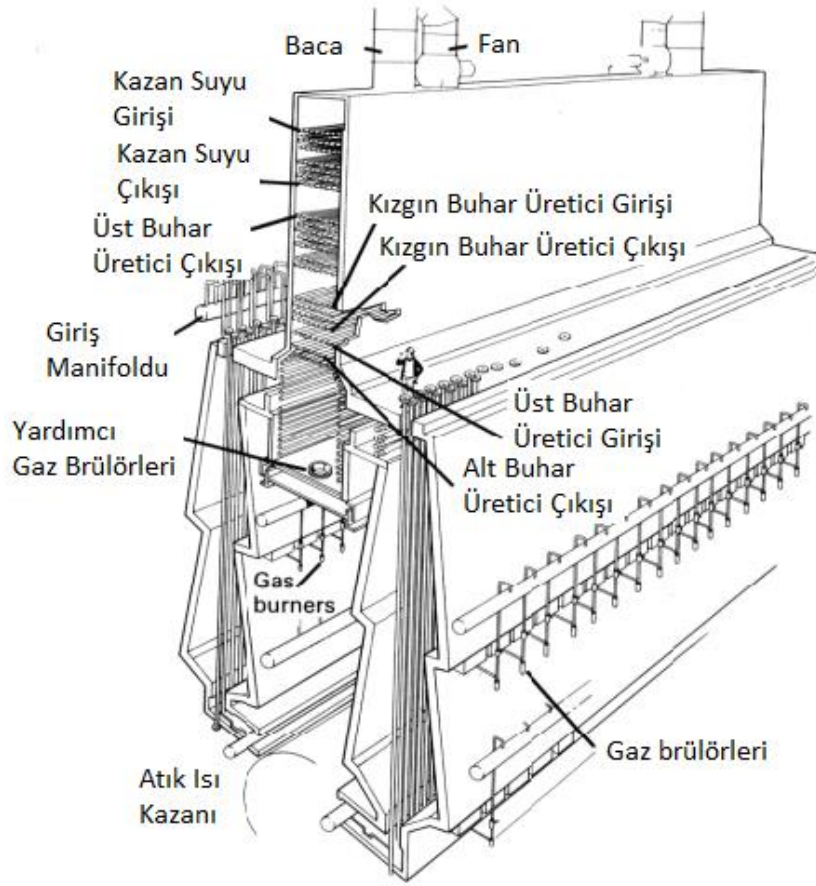
yanmalı reformer şeklinde adlandırılmaktadır. Bu reformlama ünitesi tasarımlarının herbiri kendi içerisinde muhtelif avantajlara sahiptir. Bu karar genellikle ünite tasarımını yapan lisans sahibi ve yaptıran firmanın ihtiyaç ve tercihlerine bağlı olarak alınmaktadır [24]. Şekil 4.5'te bu reformlama ünite tiplerinin basit gösterimi bulunmaktadır [27]. Şekil 4.6 ve 4.7'de sırasıyla yukarıdan yanmalı ve teras duvalı reformlama ünitelerinin ayrıntılı gösterimi görülmektedir [28].



Şekil 4.5: Farklı reformlama ünitesi tasarımlarının basit gösterimi (a) alttan yanmalı reformer, (b) üstten yanmalı reformer, (c) teras duvarlı reformer, (d) yandan yanmalı reformer.



Şekil 4.6: Yukarıdan yanmalı reformlama ünitesinin ayrıntılı gösterimi [28].



Şekil 4.7: Teras duvar reformlama ünitesinin gösterimi [28].

Modern rafinerilerde reformlama ünitesinde kullanılan yakıtın bir kısmı PSA çıkış akımı gazından sağlanmaktadır. Reformlama tipleri için genel kıyaslama yapmak gerekirse, yukarıdan yanmalı reformlama ünitelerinde tüpün alt kısmı için yüksek ısı akışı elde edilebilmektedir. Aynı zamanda birkaç brülör yakılarak genel anlamda homojen sıcaklık dağılımı oluşturulabilmektedir. Alttan yanmalı reformlama ünitelerinde ısı dağılımı tüp genelinde sabit ısı akışına sahip olacak şekilde davranım gösterir. Tasarım ters akış prensibi ile çalıştığından, çıkışta yüksek metal sıcaklıkları görülmektedir. Teras duvarlı reformlama ünitesi genel olarak daha düşük metal sıcaklıklarına neden olmaktadır. Yandan yanmalı reformlama ünitesinde ise tüplerde ısı dağılımı daha kolay kontrol edilebilmektedir [24, 25, 28].

Tipik bir reformlama ünitesinde operasyon koşulları besleme akımına ve kullanılan katalizöre bağlı olarak değişmekte ise de besleme akımı giriş sıcaklığı 450-650°C arasında olup, çıkış sıcaklığı ise 700-950°C arasında olmakta ve sistem basıncı ise 40 bar değerine kadar çıkabilmektedir. Reformlama ünitesinde kullanılan yakıtın yaklaşık olarak %50'si tüplerde reaksiyon amaçlı iletilip kullanılmaktadır. Geri kalan %50'lik

kısım sıcak baca gazı şeklinde, ünite çıkışında konumlanmış olan atık ısı geri kazanım sistemlerinde (besleme akımı ısıtma, ön-reformlama ünitesi besleme akımını ısıtma, buhar ısıtma vs.) kullanılmaktadır. Bu şekilde toplam termal verim %95 civarına ulaşabilmektedir [25].

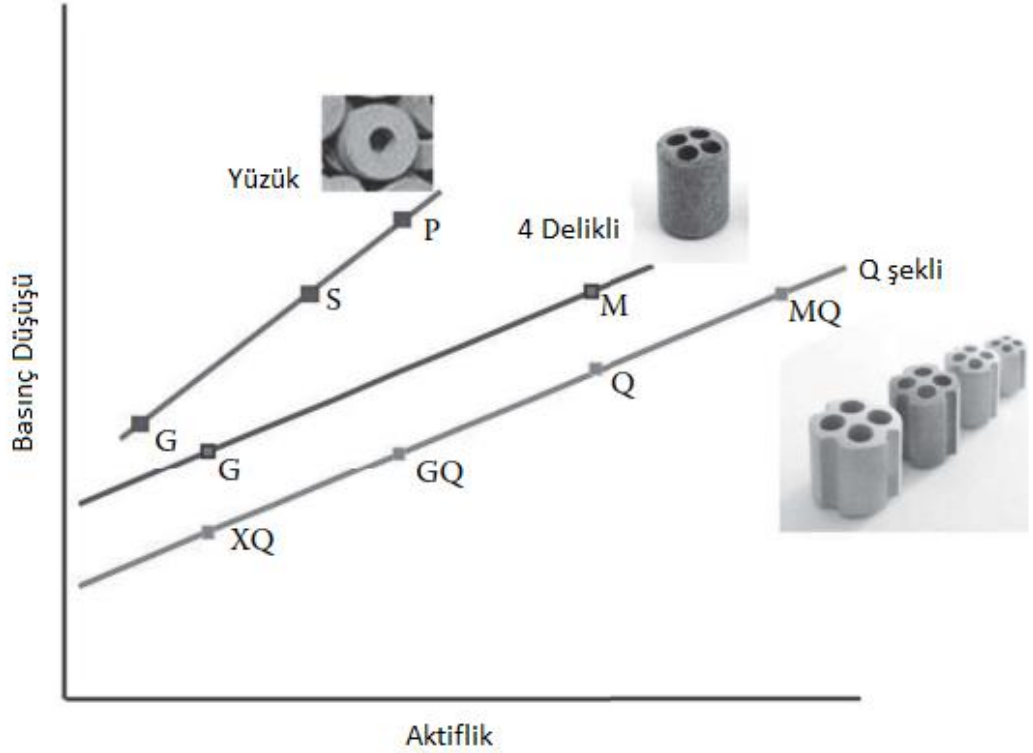
Reformlama ünitesinde gerçekleşen reaksiyonları etkileyen parametrelerin en önemlilerden birisi H:C oranıdır. Bu oran ne kadar yüksek olur ise oluşan karbondioksit de o ölçüde düşük olmaktadır. Metan için bu oran 4 olduğunda en düşük CO₂ emisyonunu oluşturmakta olup, bu değer 7 kg CO₂/kg H₂ mertebesindedir. Reaksiyonların oluşumu kontrolü termodinamiğe bağlıdır ve yüksek endotermik karakterli reaksiyonlar olduğundan düşük sıcaklıklarda denge metan tarafına doğru kaymaktadır [9]. Prosesi etkileyen bir diğer parametre olan buhar : hidrokarbon oranı kullanılan besleme akımına, prosesin tasarımına ve katalizör seçimine bağlıdır. Daha hafif besleme olan doğal gaz için bu oran 2-3 arasında değişkenlik gösterirken, daha ağır hidrokarbonlarda 3-5 arasında değişebilmektedir. Ağır hidrokarbonları işleyen ünitelerde ön-reformlama ünitesinin bulunması, bu ağır hidrokarbonların ön-reformlama ile metana dönüştürülmesi anlamına geldiğinden, esas reformlama ünitesinde buhar : hidrokarbon oranı doğal gaz için kullanılan oranla aynı olmaktadır. Ancak bu durumda ön-reformlama ünitesinde yüksek buhar : hidrokarbon oranı kullanılmaktadır [24].

Reformlama ünitesinde kullanılan katalizörler, aktif faz olarak nikelin kullanılıp uygun bir destek yapısı (Al₂O₃, MgAl₂O₄ ve ZrO) üzerine konumlandırıldığı yapılardır. Aktif yapı olarak kobalt veya diğer soy metaller de kullanılabilir. Ancak fiyat sınırlandırmaları, bu metallerin endüstriyel ölçekte kullanımını engellemektedir. Katalizörün aktifliğini, kullanılan metal destek yapısının yüzey alanı ve bu yapının yüksek sıcaklığa karşı dayanımı belirlemektedir [9].

Katalizörlerde kullanılan genel destek yapıları alfa alumina veya kalsiyum ve magnezyum aluminatlarıdır. Bu yapılar, kompleks şekillere sıkıştırılarak bir forma getirilmekte ve yüksek sıcaklıklarda kalsine edilmektedir. Nikel yapılar bu kalsinasyon işleminden önce yapıya eklenerek sabit hale getirilmektedir. Nikel indirgenmiş halde aktif olduğundan, katalizör yüklemesinden sonra operasyon öncesi indirgenme işlemine gereksinim duymaktadır. Bu işlemin kolaylığı genellikle destek yapısına bağlı olmaktadır [24].

Katalizörün ömrü ile ilgili önemli etkenlerden birisi de katalizör yüzeyindeki koklaşmadır. Bu nedenle katalizör tasarımı karbon birikmesini minimum seviyede tutacak, karbon gazlaştırma mekanizmasını maksimize edecek şekilde yapılmalıdır. Termal parçalanma reaksiyonları, lewis asit uçları tarafından gerçekleştirilirken karbon gazlaştırma alkali uçlar (yüzeyin OH^- ile kaplanmasıyla orantılıdır) tarafından gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle katalizörün alkali yapısının yükseltilmesi (özellikle koklaşma riskinin olduğu tüp giriş bölgelerinde) gerekebilmektedir. Bu amaçlarla kalsiyum ve magnezyumun yanı sıra potasyum da katalizörün alkali yapısını arttırmak için kullanılmaktadır. Özellikle ağır hidrokarbon şarjlarında potasyumun kullanılması etkili olmaktadır. Potasyum, katalizör yüzeyinde yüksek mobiliteye sahiptir. Kalsilit ($\text{K}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$) gibi kompleks yapılar, reaksiyon koşullarında yavaşça dönüşerek yapısındaki potasyumu bırakır ve karbon gazlaştırmayı tetikler. Potasyum içerikli bu katalizörler, genellikle tüp giriş kısımlarında konumlandırılmak üzere tasarlanmaktadır. Bu bölgede koklaşma riski daha fazla olmaktadır. Tüp çıkışı daha yüksek sıcaklıklarda çalıştırılsa da, bu bölgede reaksiyonlar büyük ölçüde tamamlanmış olup hidrojen oranının yüksek olması gibi nedenlerle koklaşma riski düşüktür [29].

Reformlama ünitesi katalizör şekli ünite içerisindeki diğer katalizörlerden genelde farklıdır. Kullanılan katalizör şekli büyük öneme sahiptir. 1980'lerde farklı kompleks katalizör şekilleri katalizör destek özellikleri, ısı transfer özellikleri ve basınç düşüşünü iyileştirme amaçlı geliştirilmiştir. Şekil 4.8'de farklı şekillerdeki katalizörlerin aktiflik ve oluşturdıkları basınç düşüşü gösterilmektedir [24].



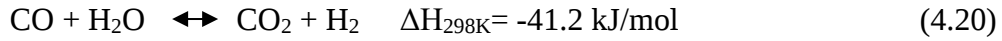
Şekil 4.8: Farklı şekillerdeki metan reformlama katalizörlerinin karşılaştırılması. Q, standart dört delikli; X, çok büyük; G, büyük; M, mini; S, kısa; P, çok kısa.

Grafikte gösterilen her bir şekil, farklı basınç düşüşüne karşılık farklı bir aktiflik sunarak prosese özgü optimizasyonlar sağlamaktadır.

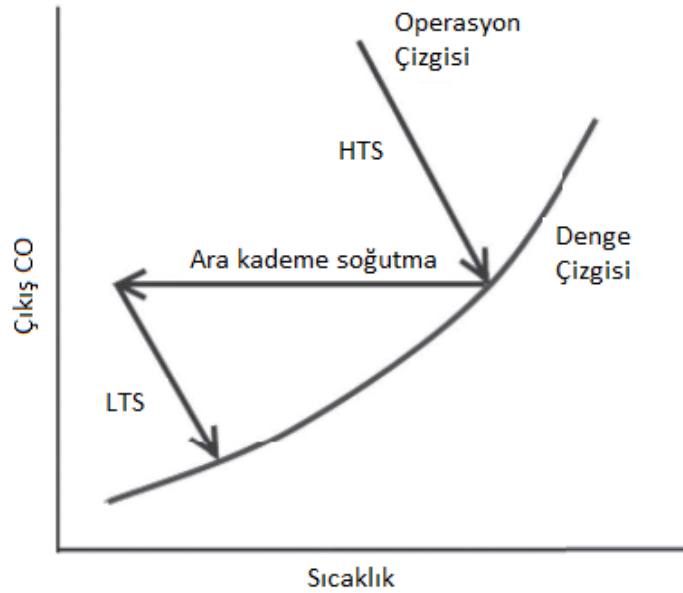
Daha önce de bahsedildiği üzere katalizör yükleme yapıldıktan sonra aktif hale gelebilmesi için indirgenmeye ihtiyaç duymaktadır. Bu aktifleme işlemi hidrojen veya doğal gaz kullanılarak yapılmaktadır. İşlem tamamlandıktan sonra proses operasyon koşullarına getirilerek kullanılabilir hale gelmektedir. Giriş sıcaklığı 450-600°C aralığına çekilip çıkış sıcaklığı operasyona bağlı 920°C'ye kadar çıkabilmektedir. Reformlama ünitesi performansı, çıkış kompozisyonundaki metan miktarı (metan slip) olarak adlandırılan çıkış akımındaki metan miktarı ile belirlenmektedir. Metan slip genel olarak katalizör seçimine, kullanılan hammaddeye ve buhar : hidrokarbon oranına bağlı olsa da, dikkate alınan esas ölçüt sabit şartlar altında sıcaklık ve metan slip ilişkisidir [24].

Reformlama ünitesi sonrasında çıkış akımı, su gazı geçiş reaksiyonlarının gerçekleştiği üniteye beslenmektedir. Bu kısımda genel olarak iki reaktör bulunabilmektedir. Bunlar HTS yüksek sıcaklık dönüşüm reaktörü ve LTS düşük

sıcaklık dönüşüm reaktörleridir. Reformlama ünitesini terk eden buhar, metan, hidrojen, karbondioksit ve karbonmonoksit karışımı, 350°C'ye soğutularak HTS reaktörü için hazır hale getirilir. Demir oksit esaslı katalizörler (duruma göre katalizör %8-12 Cr₂O₃ içerebilmektedir) bulunan reaktörde (4.20) nolu denge reaksiyonu üzerinden karbonmonoksit karbondioksit'e dönüştürülür ve bu sırada hidrojen üretimi gerçekleşir. Bu reaksiyon ekzotermik olduğundan, reaktör çıkış sıcaklığı 400-500°C'ye mertebesine kadar yükselmektedir. Bu sıcaklıklarda reaksiyon tamamlanmamış olup, CO içeriği %3 seviyelerinde olmaktadır.



HTS'den çıkan gaz karışımı, 200°C'ye soğutularak LTS reaktörüne beslenir. Bu reaktör genel olarak Cu-Zn veya Cu-Zn-Al esaslı katalizörler içermektedir. Bu katalizörler %3 olan CO içeriğini %0.05-0.5 aralığına getirmek suretiyle %95-99 arasında bir dönüşümün sağlanmasına imkan vermektedir. LTS reaktörüne beslenen gaz akımı içerisinde bulunan H₂S miktarının 0.5 ppm'i geçmemesi gerekir [26]. Şekil 4.9'da HTS ve LTS için gerçekleşen reaksiyonların denge hattı, sıcaklık ve çıkıştaki CO miktarı ile ilişkisi gösterilmektedir.



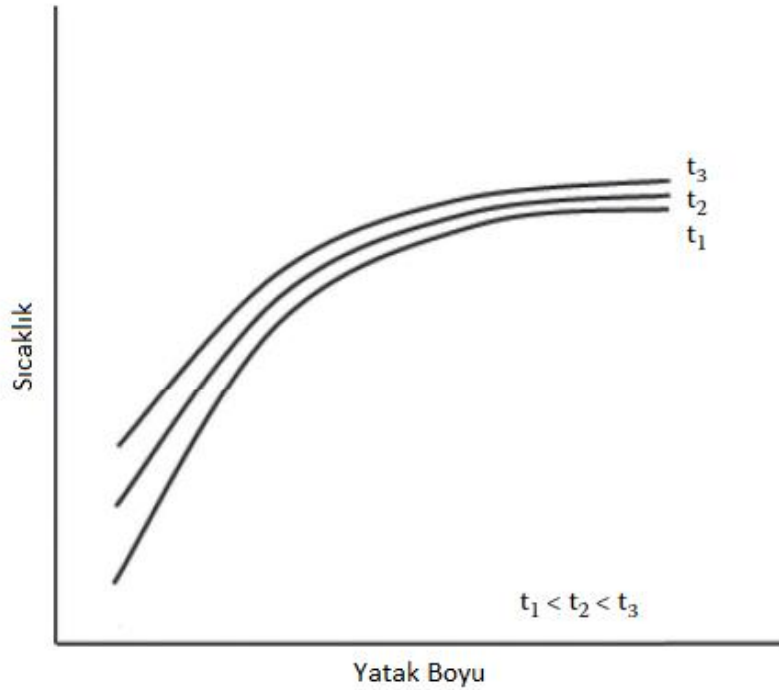
Şekil 4.9: İki kademedeki gerçekleşen su gazı reaksiyonu dönüşümü.

Bazı durumlarda hidrojen üretim ünitelerinde HTS ve LTS yerine sadece bir reaktör kullanılmaktadır. MTS olarak adlandırılan ve orta sıcaklıklarda gerçekleşen

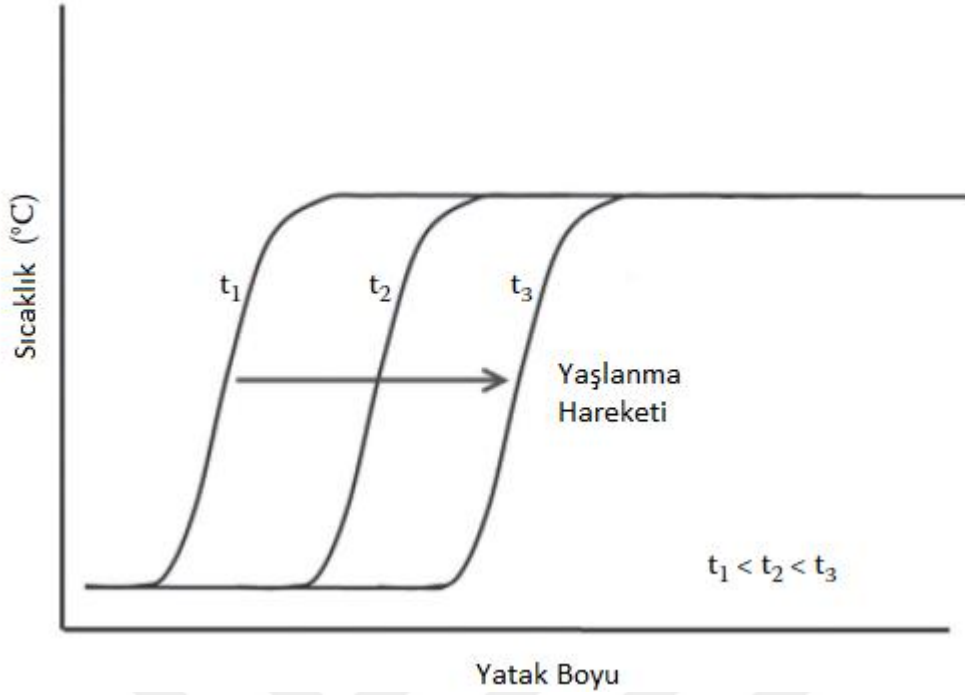
reaksiyonlar ile CO içeriği %0.5-1.5 aralığına düşürülebilmektedir. Genel çalışma sıcaklık aralığı 210-350°C'dir.

HTS, MTS ve LTS katalizörleri reformlama ve ön-reformlama ünitesi katalizörleri gibi pasif fazda reaktörlere yüklenir ve aktif hale gelebilmeleri için indirgenme prosesine maruz bırakılır. Bu proses genellikle reformlama ünitesi indirgenme prosesi ile aynı zamanda gerçekleşir. HTS için indirgenme sürecinde buhar ihtiyacı bulunabilmektedir. MTS ve LTS için inert bir gaz içerisinde (azot veya doğal gaz) düşük ve kontrollü miktarda hidrojen bulunması yeterli olmaktadır.

Bu reaktörlerin operasyon süreçleri MTS ve LTS için benzer olup HTS için durum farklıdır. Şekil 4.10 ve 4.11'de zaman içerisinde katalizör yataklarındaki sıcaklık profilinin değişimi gösterilmektedir [24]. Grafiklerden görüleceği üzere zaman geçtikçe HTS katalizör yatağında sıcaklık profilleri benzer olmakla birlikte, sıcaklık değerlerinde artış meydana gelmektedir. Ancak LTS için bu durum sıcaklık profilinin aynı kalıp yatak boyunca kayma yaşanması şeklinde davranım göstermektedir.



Şekil 4.10: HTS katalizör yatağı boyunca sıcaklık profili.



Şekil 4.11: LTS katalizör yatağı boyunca sıcaklık profili.

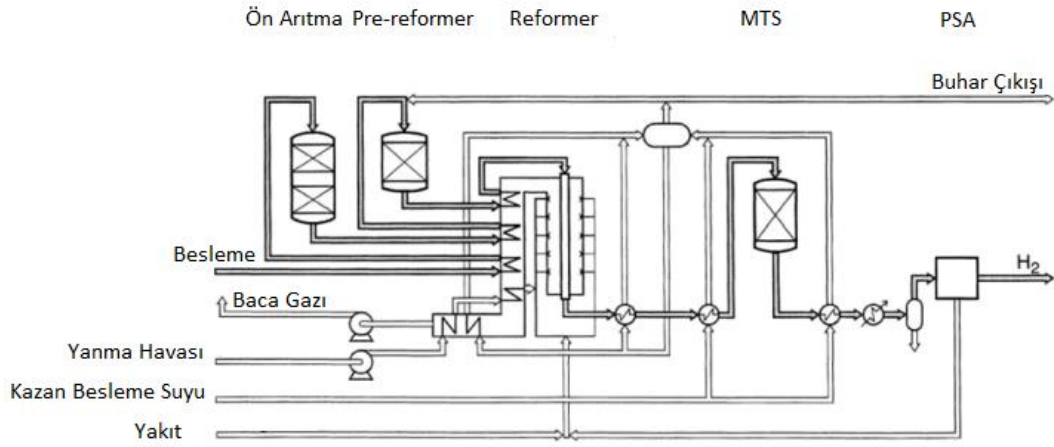
LTS ve MTS reaktörleri için sıcaklık profilleri benzer olup MTS için CO dönüşümü daha yüksek olduğundan sıcaklık artışı da daha yüksektir. LTS ve MTS reaktörlerinde CO dönüşümü sırasında yan reaksiyonlar nedeniyle metanol oluşabilmektedir. Oluşan metanol proses buharı içerisinde sisteme tekrar gönderildiğinden, safsızlık olarak sisteme dahil olmaktadır. Oluşan metanol miktarı sıcaklığın yükselmesi ile artmaktadır. Ayrıca yüksek CO miktarı, düşük buhar : karbon oranı ve düşük boşluk hızı da metanol miktarında artışa neden olmaktadır. Alkalilerle desteklenmiş LTS ve MTS katalizörleri metanol oluşumunu %10'a kadar azaltılabilmektedir [24]. HTS, MTS ve LTS reaktörleri sonrasında oluşan gaz karışımından saf hidrojen elde edebilmek için genelde iki farklı proses kullanılabilmektedir. Birincisi basınç salımlı adsorpsiyondur (PSA). Bu proseste ihtiyaca bağlı olarak HTS sonrası veya MTS sonrasında proses gazı soğutularak çevre sıcaklığına kadar düşürülür ve içerisindeki buhardan arındırılır. Bu şekilde PSA sistemine beslenen gaz akımından, %99.99 saflıkta hidrojen elde edilmektedir. İkinci seçenekte ise HTS ve LTS sonrası proses gazı çevre sıcaklığına soğutularak monoetanolamin'in kullanıldığı gaz temizleyiciye gönderilir ve burada safsızlıklarından büyük oranda arındırılır. Geri kalan karbon oksit kalıntıları katalitik metanlaştırma reaksiyonları ile giderilir. Bu şekilde %97-99 saflıkta hidrojen elde edilebilmektedir [26].

5. METODOLOJİ

Bu başlıkta ASPEN HYSYS üzerinden kurgulanan hidrojen üretim prosesinin detayları ve kullanılacak besleme akımı özellikleri tanımlanmıştır.

5.1 Hidrojen Üretim Prosesinin Genel Tanımı

Klasik bir buhar ile reformlama yöntemiyle hidrojen üretimi prosesindeki üniteleri gösteren genel bir akış diyagramı, Şekil 5.1’de gösterilmektedir.



Şekil 5.1: Buhar ile reformlama yöntemiyle hidrojen üretimi akış diyagramı.

Prosesteeki esas reformlama ünitesine girmeden önceki tüm besleme akımları, esas reformlama ünitesi baca gazı veya reformlama ünitesi çıkışındaki sıcak proses gazı ısısından yararlanılarak suretiyle ön ısıtılmaktadır. Ön-reformlama ünitesinde, besleme akımında mevcut olan C_2+ hidrokarbon yapıları metan, karbonmonoksit ve karbondioksit'e dönüştürülerek esas reformlama ünitesine beslenmeye hazır hale getirilir. Esas reformlama ünitesine beslenen akım burada bulunan tüplerde buhar ile reformlama reaksiyonlarıyla hidrojen, karbon oksitler, buhar ve metan karışımına dönüştürülür. Reformlama ünitesi çıkışında aşırı ısınmış olan proses gazı, sistemde bulunan MTS reaktörüne beslenmeden önce soğutulmak suretiyle buhar üretimi gerçekleştirilir. Yeterince soğutulan proses gazı, MTS reaktörüne beslenerek yapısında bulunan karbonmonoksit'in buhar ile dönüşümü tamamlanır. Bu dönüşüm sırasında ilave hidrojen üretimi gerçekleşmekte ve karbonmonoksit dönüşümü tamamlanmaktadır. MTS reaktörü çıkış akımında bulunan buharın giderilmesi

amacıyla soğutma işlemleri gerçekleştirilir. Soğutma işlemleri ile sıcaklığı düşürülen ve içerisindeki buhardan arındırılan proses gazı, PSA sistemine beslenmek suretiyle saflaştırılır. Bu şekilde %99.99 saflıkta hidrojen üretimi gerçekleştirilmektedir. Hidrojen içeriği önemli ölçüde düşük olan PSA çıkış akımı (hidrojen, karbondioksit, karbonmonoksit ve metan karışımı pörç gaz olarak adlandırılmakta olduğundan ilerleyen kısımlarda ilgili yerlerde bu isimle kullanılacaktır), esas reformlama ünitesi brülörlerine gönderilerek yakılmaktadır. Bu gazın sağladığı ısı ile toplamda kullanılacak yakıttan tasarruf edilmiş olmaktadır.

5.2 Sistem Parametrelerinin Belirlenmesi

Buhar ile reformlama yöntemiyle hidrojen üretilen ünitelerde, kullanılan hidrokarbon tipine bağlı olarak farklı buhar oranları kullanılmaktadır. Bu tez kapsamında hammadde olarak doğal gaz, LPG ve hafif nafta'nın hidrojen üretiminde kullanılması hedeflenmiştir. Bu hammaddelerden doğal gaz haricindekilerin hidrokarbon karışımı olmaları nedeniyle, buhar ile reformlama reaksiyonları sürekli olarak tanımlayıp buhar:hidrokarbon oranının ayarlanması sürdürülebilir olamamaktadır. Bu nedenle bu ünitelerde uygulanan kontrol parametresi, kullanılan buhar:hidrokarbon kütleli oranı şeklinde olmaktadır. Bu oran, ünitelerde doğal gaz için 2.5-3.0, LPG için 3.0-4.0 ve nafta için ise 3.5-4.5 aralığında değişim göstermektedir.

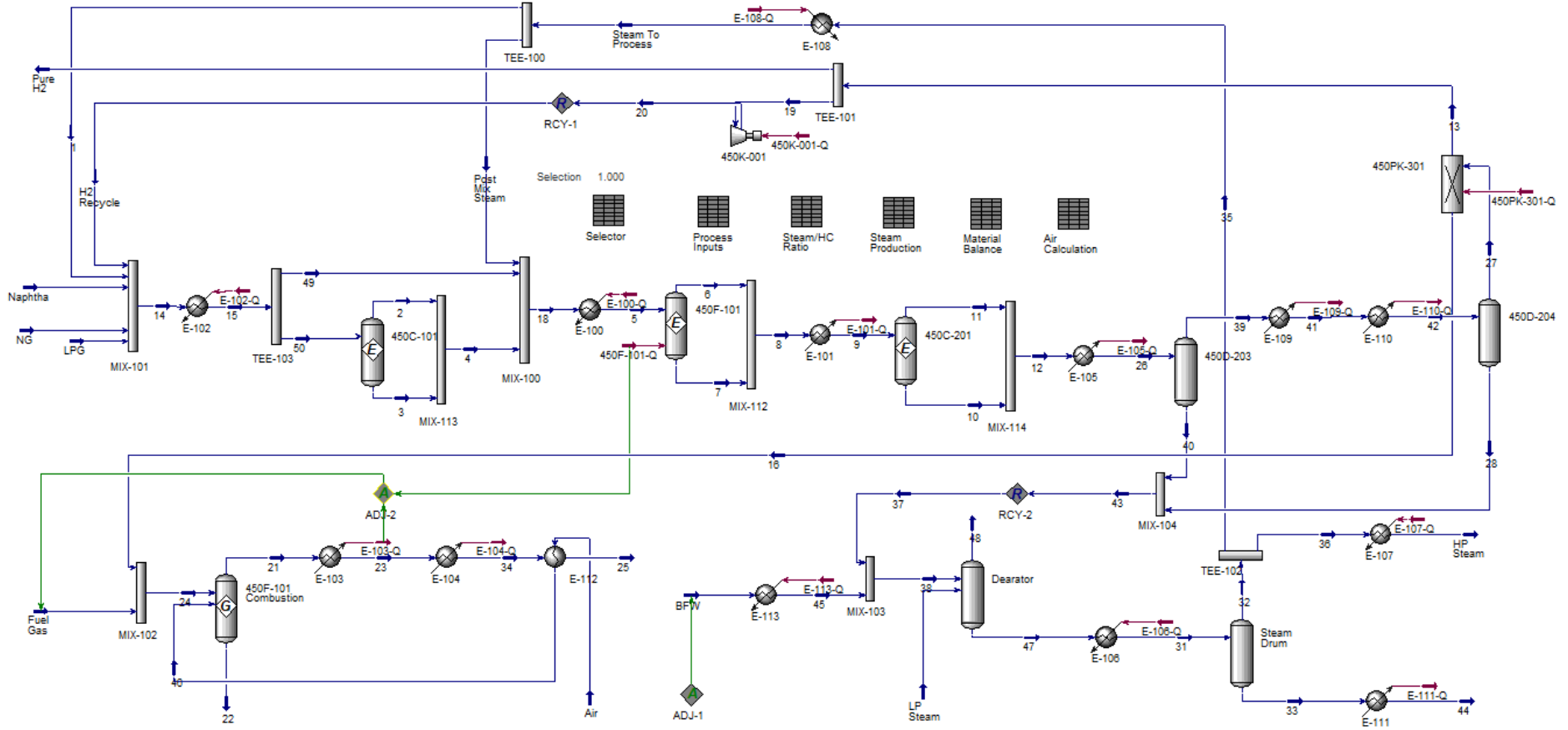
Bu tez çerçevesinde esas hedeflerden birisi 14500 kg/h debi ile hidrojen üretmek olduğundan (%99.99 saflıkta) ve bu hidrojen üretimi için de farklı hidrokarbon kaynaklarının buhar ile reforme edilmesi yaklaşımı ile üretimin gerçekleştirilmesi planlandığından, sonraki parametre değişimlerinin olası hedefleri ne şekilde değiştirdiğini ortaya koyup analiz edebilmek amacıyla, öncelikle farklı hidrokarbon yapılarının pratik uygulamalarında kullanılan sabit buhar:hidrokarbon oranları esas alınarak hidrokarbon besleme miktarları belirlenmiştir. Bu oran doğal gaz için 2.25, LPG ve nafta için ise 3 olacak şekilde kullanılmıştır. Bu aşamada belirli bir yakıt besleme miktarının elde edilmesi hedeflenmiş olduğundan (sonraki incelemelerde hidrokarbon cinsine göre bu değerler sabit tutulacaktır), hidrojen üretim hedefini önemli ölçüde etkileyen bir diğer parametre olan esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığı da 910°C olarak seçilmiştir. Bu parametreler ile hidrokarbon besleme akımı miktarları belirlendikten sonra, hidrokarbon cinsine de bağlı olarak buhar:hidrokarbon oranının ve reformlama ünitesi sıcaklığındaki değişimlerin hidrojen üretimine etkileri,

belirli bir sistematik çerçevesinde incelenecek, bu parametre değişikliklerinin hidrojen üretimine ve maliyetine etkileri ortaya konulup, olası en optimum işletme koşulları belirlenecektir. Bütün hesaplamalar ASPEN HYSYS üzerinden yapılacak olup kullanılan maliyet değerleri 2019 Temmuz-Aralık arası ayların Türkiye ortalamasıdır.

5.3 Aspen HYSYS Simülasyonunun Oluşturulması

Doğal gaz, LPG ve hafif naftanın buhar ile reformlanması prosesi ile hidrojen üretiminin inceleneceği ünite tasarımı, Aspen HYSYS kullanılmak suretiyle gerçekleştirilecektir. Proseste kullanılacak denge reaktörleri, Gibbs serbest enerji minimizasyonu esaslı çalışmakta olup, reaksiyonların denge durumundaki sonuçlarını bu esasa göre çözümlmek suretiyle ortaya koymaktadır. Daha önce de belirtildiği üzere, klasik bir buhar ile reformlama yöntemiyle hidrojen üretim tesisinde ön arıtma sistemi, ön-reformlama ünitesi, esas reformlama ünitesi, HTS-LTS veya MTS ve PSA sistemi bulunmaktadır. Hidrojen üretimine etkisinin diğer ünitelere göre fazla olmaması nedeniyle, esas simülasyon kurgusunda ön arıtma kısmı çıkarılmıştır. Şekil 5.2’de Aspen simülasyon kurgusu, tüm ünitelerin birbirine bağlantıları yapılmış olarak entegre bir şekilde gösterilmektedir. Ön-reformlama öncesindeki ön arıtmada eklenmesi gereken hidrojen ve sonrasında eklenecek olan buhar ile birleşen besleme akımı, E-102 olarak gösterilen ısı değiştiriciye girmektedir. Bu akımın çıkış sıcaklığı “Process Input” kısmında kullanıcı tarafından ön-reformlama ünitesi için giriş sıcaklığı olarak sisteme girilmektedir. Bu şekilde bu ısı değiştiricide besleme akımının ısıtılması için gereken ısı miktarı hesaplanmış, “Steam Production” kısmı için gereken ısı miktarı belirlenmiştir. Ön-reformlama ünitesi, tüm prosesten çıkarılmak suretiyle de simülasyon gerçekleştirilebilmektedir. Ön-reformlama ünitesi sonrasındaki E-100 ısı değiştiricisi (E-102 ile benzer prensiple çalışmaktadır), esas reformlama ünitesi giriş sıcaklığını kontrol etmek suretiyle, gereken ısı miktarını belirlemektedir. Reformlama ünitesindeki reaksiyonlar için gerekli ısı miktarı, 101-Q tarafından ADJ-2 ile kontrol edilmek suretiyle sağlanmaktadır. “F-101 Combustion” olarak belirtilen Gibbs reaktörü, esas reformlama ünitesi reaksiyonlarının gerçekleştiği bölgedir. Bu kısım, reformlama ünitesi çıkış sıcaklığı ve reaksiyon ısısının temin edilebilmesi için gereken ilave yakıt ve PSA’dan gelen pörç gaz ile çalışmaktadır. PSA’dan gelen pörç gaz reformlama ünitesinde yakıt olarak kullanılmaktadır. Gaz yakıt ve pörç gaz yakıldıktan sonra oluşan baca gazı sırasıyla E-103, E-104 ve E112’den geçerek

150°C'ye soğutulmaktadır. Simülasyonda sıcak proses ve baca gazlarının soğutulmasıyla elde edilen enerji toplanmaktadır. Aynı şekilde ısıtılması gereken akımlar için de gereken enerji toplanarak farkı alınmaktadır. Elde edilen sonuç buhar üretimi için kullanılarak üretilebilecek buhar akımı hesaplanmaktadır. Yeterince soğutulan gaz akımı, MTS reaktörüne gönderilmekte ve burada proses gazı içerisinde bulunan karbonmonoksit, buhar ile reaksiyona girerek karbondioksit ve hidrojene dönüştürülmektedir. Proses gazı, MTS reaktörü sonrasında soğutularak önce sıcak ayırma ünitesine (separatör) gönderilir. Burada yapısındaki suyun bir kısmı uzaklaştırılır. Daha sonra tekrar soğutularak, soğuk separatöre gönderilir ve yapısındaki su içeriğinden tamamen arındırılır. Bu şekilde elde edilen karbon oksit, metan ve hidrojen karışımı PSA'ya beslenmek suretiyle, %99.99 saflıkta hidrojen gazı elde edilirken, PSA ünitesini terk eden pörç gaz, esas reformlama ünitesinde yakılmak üzere geri beslenir. Bütün reaksiyonlar için gereken buhar miktarı, hidrojen üretim ünitesi içerisinde üretilmektedir. Sistem içerisinde buhar fazla miktarda kullanıldığından, MTS sonrasındaki çıkış akımında bol miktarda su buharı bulunmaktadır. Gaz karışımı içerisinde bulunan su buharı, giderilmek amacıyla sırasıyla sıcak ve soğuk ayırıcılara gönderilmektedir. Bu ayırıcılar gaz karışımı içerisinde su buharının yoğunlaştırılmış biçimde alınmasını sağlamaktadır. Yoğunlaştırılan su deareatöre gönderilir. Burada düşük basınçlı buhar kullanılarak yoğunlaştırılmış su içerisinde çözünmüş gazların (O_2 , CO , CO_2 , CH_4 , vb.) giderilmesi sağlanır. Bu amaçla kullanılan buhar miktarı deareatöre beslenen yoğunlaştırılmış su miktarına bağlıdır. Ancak kullanılan düşük basınçlı buhar miktarının sisteme etkisi maliyet dışında olmadığından sabit kabul edilmiştir. Üniteye üretilen buhar için gerekli kazan besleme su miktarı bu şekilde belirlenmektedir. Üniteden çıkan atık ısı miktarının çok fazla olması ve buhar ihtiyacının da yüksek olması nedenleriyle, proseste temiz buhar üretimi de gerçekleştirilmektedir. Bu amaçla kazan besleme suyu kullanılmaktadır. Bu şekilde proses buharına ek olarak temiz buhar üretilip, sistemdeki ihtiyaç karşılanmakta ve ihtiyaç fazlası da rafineride diğer ünitelerde kullanılmak üzere buhar hederine beslenmektedir.



Şekil 5.2: Buhar ile reformlama yöntemiyle hidrojen üretim ünitelerinin Aspen simülasyon arayüzü.

Bölüm 5.2’de vurgulanan proses hedefleri ve buna ulaşmak üzere hidrokarbon besleme miktarının belirlenmesinde seçilmiş olan proses parametreleri ile elde edilen sonuçlar, Çizelge 5.1’de gösterilmektedir.

Çizelge 5.1: Buhar ile reformlama prosesinde kullanılacak hidrokarbon miktarının belirlenmesindeki simülasyon değerleri.

Ünite Giriş/Çıkış Özellikleri	Birim	Değer
H ₂ Üretim Miktarı	kg/h	14500
Buhar : Hidrokarbon Oranı	-	2.25 ^a , 2.8 ^b , 3 ^c
Yakma Ünitelerinde Kullanılan Yakıt Miktarı	kg/h	8812 ^a , 11637.3 ^b , 13033 ^c
Ön-Reformlama Giriş Sıcaklığı	°C	455
Ön-Reformlama Çıkış Sıcaklığı	°C	418.4 ^a , 496.7 ^b , 498 ^c
Ön- Reformlama Giriş Basıncı	bar	32.95 ^a , 35.79 ^{b,c}
Ön- Reformlama Çıkış Basıncı	bar	32.07 ^a , 34.13 ^{b,c}
Reformlama Giriş Sıcaklığı	°C	580 ^a , 615 ^{b,c}
Reformlama Çıkış Sıcaklığı	°C	910
Reformlama Giriş Basıncı	bar	31.58 ^a , 33.44 ^{b,c}
Reformer Çıkış Basıncı	bar	29.22 ^a , 30.11 ^{b,c}
Reformlama Baca Çıkış Sıcaklığı	°C	150
Reformlama Buhar Besleme	kg/h	5800 ^a , 17313 ^{b,c}
MTS Giriş Sıcaklığı	°C	200
MTS Çıkış Sıcaklığı	°C	323.8 ^a , 333 ^{b,c}
MTS Giriş Basıncı	bar	28.64 ^a , 29.22 ^{b,c}
MTS Çıkış Basıncı	bar	28.24 ^a , 28.64 ^{b,c}
Proses Buhar Sıcaklığı	°C	295 ^a , 312 ^{b,c}
Proses Buhar Basıncı	bar	36
Temiz Buhar Sıcaklığı	°C	380
Temiz Buhar Basıncı	bar	41.2
Saf H ₂ Sıcaklığı	°C	45
Pörç Gaz Sıcaklığı	°C	45
Yakma Havası Sıcaklığı	°C	259
Kazan Besleme Suyu Sıcaklığı	°C	93 ^a , 96 ^{b,c}
PSA H ₂ Etkinliği		0.90
PSA Giriş Sıcaklığı	°C	40
PSA Giriş Basıncı	bar	27.6
H ₂ Saflığı	%	99.99
Hidrokarbon besleme akımı	kg/h	45000 ^a , 46220 ^b , 46070 ^c

^a : Doğal gaz ; ^b : LPG ; ^c : Hafif nafta

Çizelge 5.1’deki son satırdaki hesaplanmış olan hidrokarbon besleme akımı değerleri, bundan sonraki incelemelerde sabit tutulmak suretiyle gerekli proses analizleri, sonuç ve yorumları bu temel üzerinden ortaya konulacaktır.

Daha sonraki bölümlerde yapılacak olan maliyet analizlerinin ne şekilde gerçekleştirilmiş olduğunun anlaşılması adına, burada Çizelge 5.1’deki verilerin elde ediliş bilgileri üzerinden bir örnek çalışma ortaya konulacaktır. Bölüm 6’da sunulacak bu türden bilgiler burada bahsedilecek açıklamalar esaslı ortaya konulmuş veriler olacaktır.

H₂ üretimi maliyet/yarar analizinde esas olarak dışarıdan tüm prosese aktarılan girdilerin miktarları (hidrokarbon, yakma ünitelerindeki harcanan yakıt, proseste kullanılan düşük basınçlı su buharı, kazan suyu besleme miktarı) ve bunlara ait daha önce belirtilen güncel fiyatlar (USD cinsinden) ile çarpımları toplamı, toplam girdi maliyeti; proseste üretilip rafinerinin ilgili başka yerlerinde kullanılmak üzere gönderilen temiz buhar miktarının güncel fiyatı ile çarpımı da prosesin ürettiği çıktı tutarı olarak dikkate alınarak, H₂ üretimi ile ilgili toplam harcama tutarı USD/saat birimi esaslı ortaya konulmuştur. Bu bilgi ve proseste üretilen H₂ miktarı dikkate alınarak da, değişen parameterlerin karşılaştırılmasında kullanılmak üzere, toplam maliyetin (USD/saat) üretilen H₂ miktarına (kg/saat) bölünmesi ile ortaya çıkan USD/kg H₂ şeklindeki veri, H₂ maliyeti olarak hesaplanmış ve tablolarda sunulmuştur. Çizelge 5.2’de hidrokarbon miktarının belirlenmesi esaslı ortaya çıkmış olan verilerin maliyet analizi gösterilmektedir. Tablodaki veriler içerisinde büyük değere sahip olan sayılar, tam sayı esaslı gösterilmiştir.

Çizelge 5.2: Hidrokarbon miktarı belirleme sürecindeki H₂ üretim maliyeti.

Maliyet Oluşturan Girdi Çıktı Bileşenleri	kg/h	Fiyat (\$/Ton)	Tutar (\$/h)
Hidrokarbon			
Doğal Gaz	45000	395	17775
LPG	46220	365	16628
Hafif Nafta	46070	476	21618
Kullanılan Yakıt Miktarı			
Doğal Gaz	11166		4549
LPG	13251	407	5397
Hafif Nafta	13033		5308
Kazan Besleme Suyu			
Doğal Gaz	281891		1095
LPG	302539	3.9	1175
Hafif Nafta	300624		1168
H ₂	14500	-	-
Yüksek Basınç Buhar			
Doğal Gaz	209697		5871
LPG	211480	28	5921
Hafif Nafta	214978		6019
Buhar/Hidrokarbon Oranı			
Doğal Gaz	2.5		
LPG	3	-	-
Hafif Nafta	3		
Toplam Maliyet			
Doğal Gaz	45000	395	17775
LPG	46220	357.6	16528
Hafif Nafta	46070	469.3	21618
H ₂ Maliyet (\$/kg)			
Doğal Gaz	-	-	1.16
LPG			1.15
Hafif Nafta			1.53

6. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Bu tez kapsamında, buhar ile reformlama yöntemiyle hidrojen üretimi ünitesi simülasyonu kurgulanarak doğal gaz, LPG ve nafta için buhar : hidrokarbon oranları, sıcaklık gibi değişkenlerin belirli anlamlı aralıkta değiştirilmesi suretiyle, hidrojen üretimi sabit hidrokarbon miktarlarının (Bölüm 5’de belirlenen) kullanılması esaslı araştırılmıştır. Sonuçlar her bir hammadde için ayrı alt başlıklar halinde sunulacaktır.

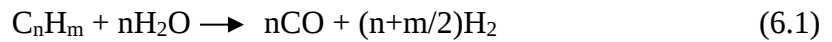
6.1 Doğal Gazın Buhar ile Reformlanması

Doğal gazın buhar ile reformlanması yöntemiyle hidrojen üretiminde kullanılan doğal gazın bileşimi Çizelge 6.1’de gösterilmektedir.

Çizelge 6.1: Doğal gaz bileşimi.

Bileşen	mol (%)
Metan	92.27
Etan	5.39
Propan	0.96
M-Mercaptan	0.30
Karbondiyoksit	0.12
n-Bütan	0.00
Benzen	0.00

Sisteme beslenen doğal gaz içeriğindeki C_{2+} yapısındaki bileşenler aşağıdaki reaksiyonlar gereğince ön-reformlama ünitesinde öncelikle metan ve karbon oksit yapılarına dönüştürülmektedir:



Bu reaksiyonlar, sadece metan bileşiminden daha ağır hidrokarbonlar için gerçekleşebilir olmakla birlikte, metan da ihmal edilecek mertebede dönüşüme maruz kalabilmektedir.

Doğal gazın buhar ile reformlanması, önceki başlıkta 14500 kg/h hidrojen üretimi esaslı belirlenen 45000 kg/h hidrokarbon besleme akımı miktarı sabit tutularak, proses analizi farklı buhar:hidrokarbon oranlarında (2, 2.25, 2.5, 2.75 ve 3) gerçekleştirilmiştir (bu irdilemede esnasında esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığı

910°C olarak alınmıştır). Buradan elde edilen sonuçlar üzerinden, hidrojen üretiminin optimum olduğuna karar verilen buhar : hidrokarbon oranı esas alınarak da, sonrasında prosese sıcaklığın etkisi (850, 875, 900 ve 925°C) ayrıca araştırılıp, nihai bir sonuca varılmıştır.

6.1.1. Proseste buhar/doğal gaz oranının etkisi

Doğal gazın 45000 kg/h besleme miktarı esaslı, buhar ile reformlanması prosesinde farklı buhar : doğal gaz oranlarının (2, 2.25, 2.5, 2.75 ve 3) hidrojen üretim miktarına ve diğer bazı özellikle değişimlerine etkileri irdelenmiş ve sonuçlar ortaya konulmuştur.

Esas reformlama ünitesine giren ve çıkan akımların bileşimleri, 3 farklı oran için Çizelge 6.2’de gösterilmektedir. Diğer oranlar Ekler kısmında Çizelge B1’de verilmiştir.

Çizelge 6.2: Buhar:Doğal gaz oranına göre esas reformlama ünitesi giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi*.

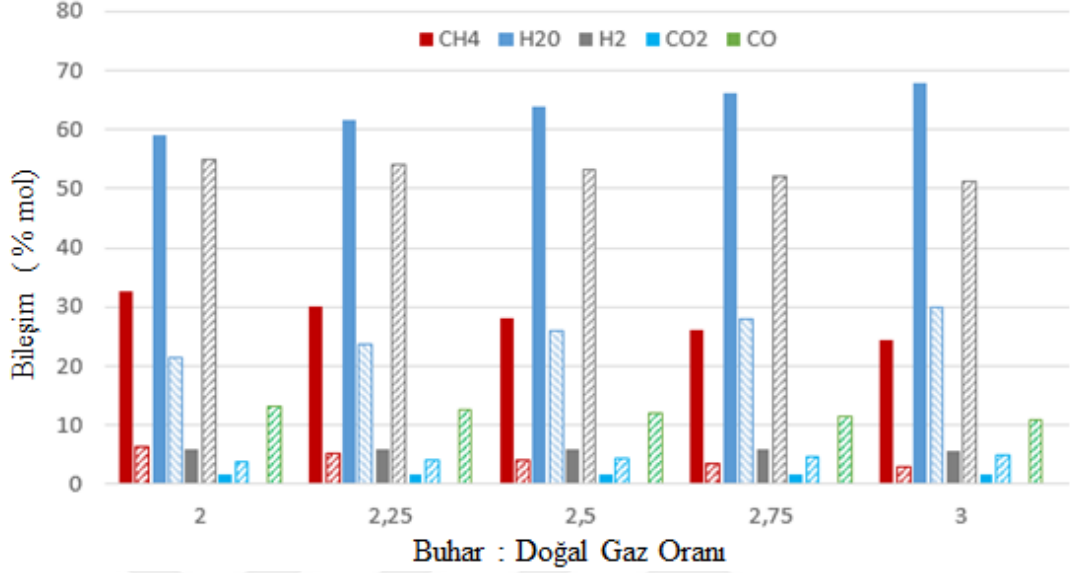
Bileşen	Buhar:Doğal Gaz = 2		Buhar:Doğal Gaz = 2.5		Buhar:Doğal Gaz = 3	
	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)
H ₂ O	59.11	21.42	64.04	25.98	67.80	30.07
H ₂	5.99	54.86	5.88	53.13	5.78	51.15
CO	0.02	13.28	0.01	12.00	0.01	10.82
CO ₂	1.73	3.92	1.67	4.43	1.62	4.80
CH ₄	32.74	6.24	28.03	4.23	24.48	2.94

* : Esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığının 910°C olması durumuna göredir.

Hidrokarbon kaynağı olarak doğal gazın kullanılması durumundaki Çizelge 6.2 tarzındaki bileşim değişimleri, ön-reformlama ve MTS üniteleri için Ekler Bölümünde sırasıyla Ek A (Çizelge A1) ve Ek C’de (Çizelge C1) ortaya konulmuştur.

Şekil 6.1’de buhar:doğal gaz oranına bağlı olarak esas reformlama ünitesine giren ve çıkan bileşenlerin % mol değerlerindeki değişimler gösterilmektedir. Şekildeki dolu bar bileşenin üniteye giriş özelliğini, hemen bitişiğindeki taralı bar ise aynı bileşenin ünite çıkışındaki bileşim değerini ifade etmektedir. Şekil incelendiğinde, artan buhar:doğal gaz oranına bağlı olarak üniteye beslenen metan miktarında azalma olmakla birlikte, bu oranın artışına bağlı olarak metanın esas reformlama ünitesindeki

dönüşümü bu durumdan olumlu yönde etkilenmiştir. Buhar:doğal gaz oranının 2 olması durumundaki metan bileşimi değişimi (giriş ve çıkıştaki metan kmol/h miktarlarına göre) %71.95 iken, bu değer 3 oranı durumunda %83.12 olmuştur.



Şekil 6.1: Esas reformlama ünitesinde buhar:doğal gaz oranına göre bileşenlerdeki değişimler (ünite çıkış sıcaklığı 910°C).

Çizelge 6.3’de buhar:doğal gaz oranının değişiminin tüm prosesteki bazı özellikler üzerine olan etkilerini ortaya koyan sonuçlar gösterilmektedir. Çizelge 5.1’de tanımlanmış olan proses giriş çıkış özelliklerinden, simülasyon sürecinde sabit olarak alınmış olan bazı özellikler, sonuçların daha iyi incelenebilmesi amacıyla burada tekrar edilmemiştir. Sıcaklık etkisinin incelendiği ve/veya hidrokarbon hammadde farklılaşmasının ortaya konulacağı durumlar için de bu yaklaşım esas alınarak sonuçlar gösterilecektir. Çizelge 6.2 ve 6.3’den görüleceği üzere, kullanılan hammadde miktarı aynı iken buhar miktarının oransal olarak artması ile ünitelerde ön reformlamadan başlayarak sıcaklık ve kompozisyonlarda değişimler meydana gelmiştir. Artan buhar miktarı ön reformlama ünitesinde önemli bir değişikliğe neden olmamaktadır. Bunun nedeni daha önce de vurgulandığı üzere bu üniteye C_{2+} hidrokarbonların dönüşümünün gerçekleştiriliyor olması ve doğal gazın içeriği gereğince dönüştürülecek bu türden hidrokarbon miktarının önemli mertebede olmamasıdır. Doğal gaz içerisinde bulunan C_{2+} % mol bileşimleri, ön-reformlama ünitesine giriş ve çıkış değerleri üzerinden Çizelge A1’de verilmiştir. Besleme akımında su buharı oransal miktarının artması ön reformlama ünitesinde reaksiyon anlamında önemli bir değişiklik yaratmamakta olup,

artan buhar miktarı nedeniyle de çıkış sıcaklığında çok hafif mertebede düşüş meydana gelmiştir.

Çizelge 6.3: Doğal gazın buhar ile reformlanması prosesinde kullanılan buhar: doğal gaz oranının etkisi.

Ünite Giriş/Çıkış Özellikleri	Birim	Buhar : Doğal Gaz Oranı				
		2.0	2.25	2.50	2.75	3.0
Hidrokarbon besleme akımı	kg/h			45000		
Yakma Ünitelerinde Kullanılan Yakıt Miktarı	kg/h	6119	8812	11166	13231	15048
Ön-Reformlama Giriş Sıcaklığı	°C			455		
Ön-Reformlama Çıkış Sıcaklığı	°C	420.3	418.4	416.8	415.5	414.4
Reformlama Giriş Sıcaklığı	°C			580		
Reformlama Çıkış Sıcaklığı	°C			910		
Reformlama Giriş Basıncı	bar			31.58		
Reformer Çıkış Basıncı	bar			29.22		
MTS Giriş Sıcaklığı	°C			200		
MTS Çıkış Sıcaklığı	°C	323.8	322.4	319.8	316.4	312.5
H ₂ Saflığı	%			99.9		
H ₂ Üretim Miktarı	kg/h	13773	14510	15147	15698	16175

Hidrojen üretiminin büyük bölümünün gerçekleştiği esas reformlama ünitesinde ise, buhar oransal miktarındaki artış hem reaksiyonların hidrojen üretimine doğru kaymasına neden olmak suretiyle hem hidrojen üretimi miktarında artışa neden olmuş (metan dönüşümü %71.95'den %83.12'e değişim göstermiş idi), hem de reformlama ünitesinden geçen akış miktarının artması sonucunda yakıt gazı tüketiminin artmasına neden olmuştur. Bu değişim, artan su buharı miktarına göre lineere yakın bir şekilde meydana gelmiştir (lineer korelasyon katsayısı, r^2 : 0.994 ; 2. derece polinom ilişki korelasyon katsayısı, r^2 : 1.00). Ünite tasarımı, proses gazı ve baca gazı sıcaklığının ünite içinde kazanılmasına yönelik yapıldığından, proses gazı ve baca gazı miktarındaki artış buhar üretiminin artmasını da sağlamıştır. Bu değişim de yaklaşık olarak lineer olarak gerçekleşmiştir (lineer korelasyon katsayısı, r^2 : 0.9986 ; 2. derece polinom ilişki korelasyon katsayısı, r^2 : 1.00).

Çizelge 6.3'deki parametreler (Çizelge 5.1'deki ile aynı olduğundan bu tabloda yer almayanlar da dahil) ve elde edilen simülasyon sonuçları dikkate alınarak, prosesin karşılaştırılabilir maliyet analizi gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Çizelge 6.4'de ortaya konulmuştur. Tabloda maliyet analizinde dikkate alınan bileşenler : doğal gaz miktarı; yakıt (yakma ünitelerinde kullanılan yakıt miktarı); KBS (kazan besleme suyu miktarı); H₂ (proseste üretilen hidrojen miktarı); YB Buhar (yüksek basınçlı buhar).

Hidrojen maliyeti belirlenmesinde doğal gaz miktarı, yakıt miktarı ve kazan besleme suyu gider olarak; sistemde üretilen yüksek basınçlı su buharı ise rafineriye beslendiğinden gelir olarak dikkate alınmıştır. Bunları vurgulamak amacıyla, bu bileşenlerin yanındaki kolonda + ve – işaretleri kullanılmıştır (-, maliyet yaratan; +, fayda üreten).

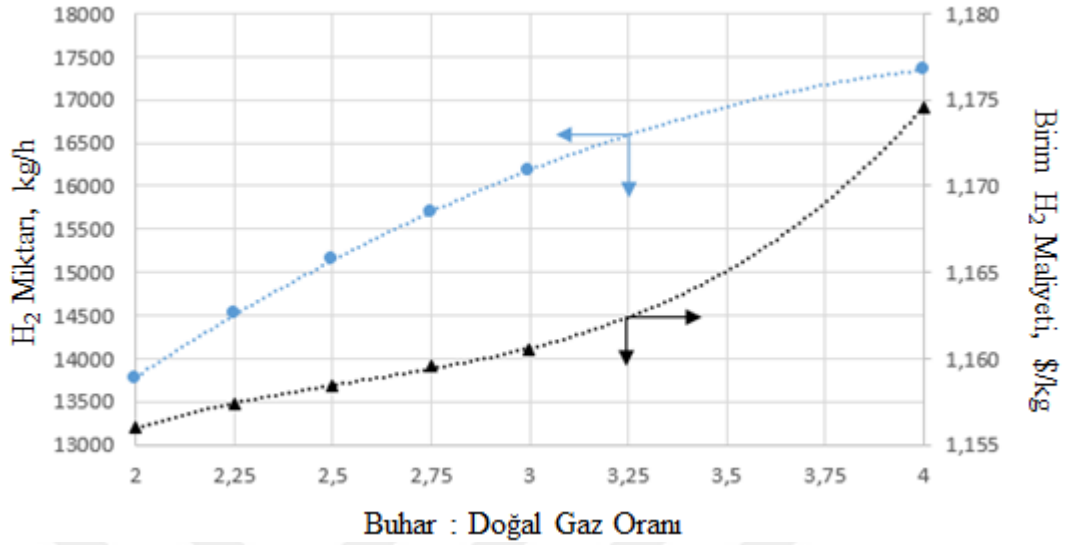
Çizelge 6.4 ve daha sonraki kısımlarda benzeri hazırlanan tablolar, proseste değişen parametrelere göre bir sonuç üretmek ve optimize edebilmek adına, birim kg başına hidrojen maliyetini USD cinsinden ortaya koyacak şekilde düzenlenmiştir. Bu çizelgedeki büyük sayısal verilerin desimal değerleri, rakamların büyük ölçekli olması, nihai sonucu etkiler nitelikte olmamaları ve gösterimin daha iyi olması adına tam sayı esaslı yuvarlanmış karşılıkları olarak verilmiştir. Daha sonraki benzer gösterim ve karşılaştırmalarda bu durum uygulanacaktır.

Çizelge 6.4: Doğal gaz için elde edilen veriler esaslı karşılaştırılabilir maliyet tablosu .

Maliyet Unsuru	Buhar / Doğal gaz Oranı	Miktar, kg/h	Fiyat, \$/ton	Tutar \$/h	Toplam Maliyet \$/h	Birim H ₂ Maliyeti (\$/kg)
Doğal Gaz	-	45000.0	395	17775.0		
Yakıt	-	6119.1	407.3	2492.5		
KSB	- 2.00	254228.2	3.9	987.7	15921.2	1.1560
H ₂	+	13773.1	-	0.0		
YB Buhar	+	190498.0	28	5333.9		
Doğal Gaz	-	45000.0		17775.0		
Yakıt	-	8812.9	Üstteki	3589.8		
KSB	- 2.25	269104.5	ile aynı	1045.5	16794.2	1.1574
H ₂	+	14510.9	değerler	0.0		
YB Buhar	+	200571.9		5616.0		
Doğal Gaz	-	45000.0		17775.0		
Yakıt	-	11166.9	Üstteki	4548.6		
KSB	- 2.50	281891.1	ile aynı	1095.1	17547.2	1.1584
H ₂	+	15147.5	değerler	0.0		
YB Buhar	+	209697.1		5871.5		
Doğal Gaz	-	45000.0		17775.0		
Yakıt	-	13231.4	Üstteki	5389.5		
KSB	- 2.75	293655.1	ile aynı	1140.8	18202.1	1.1595
H ₂	+	15698.0	değerler	0.0		
YB Buhar	+	217976.3		6103.3		
Doğal Gaz	-	45000.0		17775.0		
Yakıt	-	15047.7	Üstteki	6129.4		
KSB	- 3.00	304311.2	ile aynı	1182.2	18771.1	1.1605
H ₂	+	16174.5	değerler	0.0		
YB Buhar	+	225554.6		6315.5		

Çizelge 6.4'te görüldüğü üzere, kg başına hidrojen maliyeti buhar:doğal gaz oranı arttıkça artmaktadır (lineer korelasyon katsayısı, r^2 : 0.9965 ; 2. derece polinom ilişki korelasyon katsayısı, r^2 : 0.9993). Bu nedenle sabit sıcaklıkta ünitenin içinde bulunduğu endüstriyel tesise bağlı olarak hidrojen ihtiyacı sabit durumda ihtiyacın karşılanabiliyor olması durumunda, düşük buhar:doğal gaz oranı ile çalışmak, ekonomik bakımdan daha uygun olacak gibi görünmektedir. Bir diğer parametre olan reformlama ünitesi çıkış sıcaklığı bir sonraki başlıkta tartışılacaktır. Proseste kullanılan buhar:doğal gaz oranı arttıkça üretilen hidrojen, buhar ve tüketilen yakıt gazı miktarları artmaktadır. Bu artışlara bağlı olarak maliyet artışı ve üretilen hidrojen miktarı, buhar miktarına bağlı ürün artışı yeterli olmadığından hidrojen kg maliyetinde artışa neden olmuştur. Bunun yanı sıra reformlama ünitesi performansını belirleyen bir diğer etken olan metan slip durumu, buhar oranındaki artışa bağlı olarak düşmektedir. Bu düşüş reformlama ünitesinde kullanılan pörç gazın kalorifik değerini azaltmaktadır. Buna bağlı olarak da yakıt gazı kullanımı, pörç gazdaki azalan kalorifik değeri dengelemek üzere artmaktadır. Yakıt gazı kullanımındaki artış, ayrıca reaksiyona giren metan ve su buharı miktarının artmasından da kaynaklanmaktadır. Yukarıdaki gözlem ve sonuçlar ile birlikte mevcut hedefleme dikkate alındığında, proseste esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığının etkisinin araştırılması sürecinde kullanılacak buhar:doğal gaz oranının 2.5 olması gerektiği sonucuna varılmıştır. Bu seçimin nedenlerinden birisi de metan slip oranının esas reformlama ünitesi çıkışında %4-5 arasında tutulmaya çalışılmasıdır. Bu değer, ülkemizde de üretiminin yapıldığı endüstriyel tesislerde genel olarak kullanılan değer aralığıdır.

Doğal gaz için çalışılması hedeflenen buhar:doğal gaz oranı aralığının dışında davranımın ne şekilde olduğunu görebilmek amacıyla, bu oranın 4 olarak alındığı durum da incelenmiştir (bu orana ait bazı sonuçlar Ekler Bölümünde ilgili alanlarda ayrıca verilmiştir). Bu oran ile ilgili detay paylaşım yapılmadan, bu oranının nihai hedef olan hidrojen üretim miktarına etkisi ve birim hidrojen maliyeti verisi Şekil 6.2'de gösterilmiştir. Grafikten görüleceği üzere, daha yüksek buhar:doğal gaz oranlarında, maliyet daha fazla artmakta ve üretilen hidrojen miktarı artış eğiliminde de azalma meydana gelmektedir.



Şekil 6.2: Buhar:Doğal gaz oranına bağlı olarak H₂ üretim miktarı ve H₂ maliyet değişimi.

6.1.2. Proseste esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığının etkisi

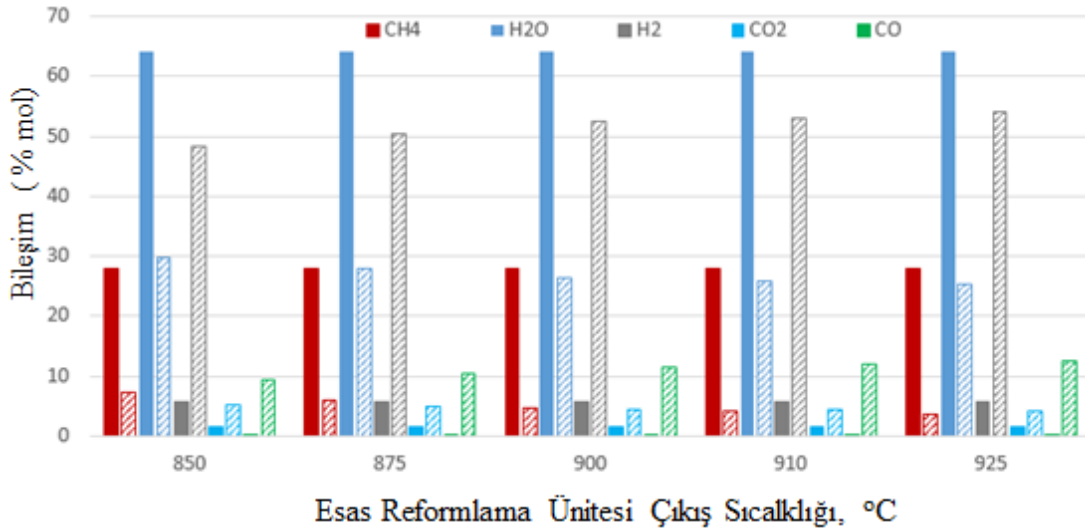
Doğal gazın 45000 kg/h besleme miktarı esaslı, buhar ile reformlanması prosesine farklı buhar:hidrokarbon oranının incelenip gerekçesi önceki bölümde belirtildiği üzere bu oranın 2.5 olarak seçilmiş olduğu durum için, esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığının (850, 875, 900, 925°C) hidrojen üretim miktarına ve diğer bazı özelliklerin değişimlerine etkileri irdelenmiş ve sonuçlar ortaya konulmuştur.

Esas reformlama ünitesine giren ve çıkan akımların bileşimleri, farklı sıcaklıklar için Çizelge 6.5'te gösterilmektedir. Şekil 6.3'de sıcaklığa bağlı olarak esas reformlama ünitesine giren ve çıkan bileşenlerin % mol değerleri üzerinden değişimler, bar grafik esaslı gösterilmektedir (daha önceki bölümde çalışılan 910 °C'da dahil edilerek). Daha önceki benzer gösterimde olduğu gibi, burada da dolu bar gösterimi üniteye giriş özelliğini, hemen bitişiğindeki taralı bar ise aynı bileşenin ünite çıkış özelliğini ifade etmektedir. Sıcaklık incelemesi buhar:doğal gaz oranı (2.5) aynı değer esas alınarak yapıldığından, giriş özellikleri değişmemektedir.

Çizelge 6.5: Sıcaklık değişimine bağlı esas reformlama ünitesi giriş ve çıkış akım bileşimlerindeki değişimler (hidrokarbon : doğal gaz).

		Reformlama Ünitesi Çıkış Sıcaklığı, °C			
		850	875	900	925
Bileşen	Giriş Akım (%mol)	Çıkış Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)
H ₂ O	64.04	29.68	27.99	26.50	25.25
H ₂	5.88	48.25	50.47	52.43	54.09
CO	0.01	9.33	10.50	11.59	12.57
CO ₂	1.67	5.22	4.89	4.56	4.24
CH ₄	28.03	7.26	5.89	4.67	3.61

Ünite çıkış sıcaklığının artışına bağlı olarak, çıkış akımındaki metan içeriği azalım göstermiştir. Bu durum, sıcaklık artışına bağlı olarak metan dönüşümünün arttığını göstermektedir. 850°C esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığı için metan dönüşümü %64.71 iken, bu değer 925°C çıkış sıcaklığı için %81.26 mertebesine çıkmıştır.



Şekil 6.3: Esas reformlama ünitesinde çıkış sıcaklığına bağlı olarak bileşenlerin değişimleri (buhar:doğal gaz oranı : 2.5).

Esas reformlama ünitesindeki toplam reaksiyonun endotermik yapıya sahip olması dikkate alındığında, sıcaklık artışı ile reaksiyonun ürünlere doğru eğilim içerisine girecek olması, termodinamik bakımdan beklenen bir durumdur. Çizelge 6.6'da bu durum açıkça görülmektedir. Sıcaklık artışına bağlı olarak esas reformlama ünitesinde oluşan hidrojen miktarı artmaktadır. Bu artış, sıcaklık ile doğrusala çok yakın bir ilişki

içerisinde meydana gelmiştir (lineer korelasyon katsayısı, r^2 : 0.9978; 2. derece polinom ilişki korelasyon katsayısı, r^2 : 1.0).

Çizelge 6.5 ve 6.6 birlikte değerlendirildiğinde, esas reformlama ünitesinde sıcaklık yükselişine bağlı olarak artan karbonmonoksit miktarı, bu üniteyi takip eden, su gazı geçiş reaksiyonlarının gerçekleştiği MTS reaktörünün çıkış sıcaklığının da yükselmesine neden olmuştur. Esas reformlama ünitesinde sıcaklık artışına bağlı olarak kullanılan yakıt miktarı da, sıcaklık artışına bağlı olarak, bu değerler de doğrusala yakın bir ilişki göstermiştir (lineer korelasyon katsayısı, r^2 : 0.9983; 2. derece polinom ilişki korelasyon katsayısı, r^2 : 1.0). Sıcaklık etkisinin araştırıldığı aralıktaki en düşük sıcaklık olan 850 °C’de, proste kullanılan yakıt gazı miktarı diğer sıcaklık değerlerine göre oldukça düşük mertebededir. Bu durum, reformlama ünitesinde sıcaklık düşüşüne bağlı olarak metan reformlama reaksiyonlarının yeterince gerçekleşmeyip metan slip değerinin %7.26 olmasından kaynaklanmaktadır. Çıkış akımında metan derişiminin artmış olması, pörç gazın ısıl değerinin artışına neden olduğundan, prosesin yürütülmesi için gereken yakıt gazı ilavesinin azalmasına yol açmıştır. Sıcaklığın artması ile gözlenen reformlama ünitesi çıkışında hidrojen üretiminin artmasına ve metan slipin düşmesine neden olmuştur.

Çizelge 6.6: Doğal gazın buhar ile reformlanması prosesinde reformlama ünitesi çıkış sıcaklığının etkisi.

Ünite Giriş/Çıkış Özellikleri	Birim	Esas Reformlama Ünitesi Çıkış Sıcaklığı				
		850	875	900	910	925
Hidrokarbon besleme akımı	kg/h			45000		
Yakma Ünitelerinde Kullanılan Yakıt Miktarı	kg/h	2490.8	6319.0	9854.6	11166.9	13013.3
Ön-Reformlama Giriş Sıcaklığı	°C			455		
Ön-Reformlama Çıkış Sıcaklığı	°C			416.8		
Reformlama Giriş Sıcaklığı	°C			580		
Reformlama Giriş Basıncı	bar			31.58		
Reformer Çıkış Basıncı	bar			29.22		
MTS Giriş Sıcaklığı	°C			200		
MTS Çıkış Sıcaklığı	°C	297.3	307.9	316.8	319.8	323.9
H ₂ Saflığı	%			99.9		
H ₂ Üretim Miktarı	kg/h	12863	13878	14806	15147	15622

Ön-reformlama ünitesi esas reformlama ünitesinden önce olduğundan, aynı buhar:doğal gaz oranı için esas reformlama ünite çıkış sıcaklığına bağlı olarak bu üniteye giren çıkan akımların özelliklerinde bir değişim olmadığından, ön reformlama

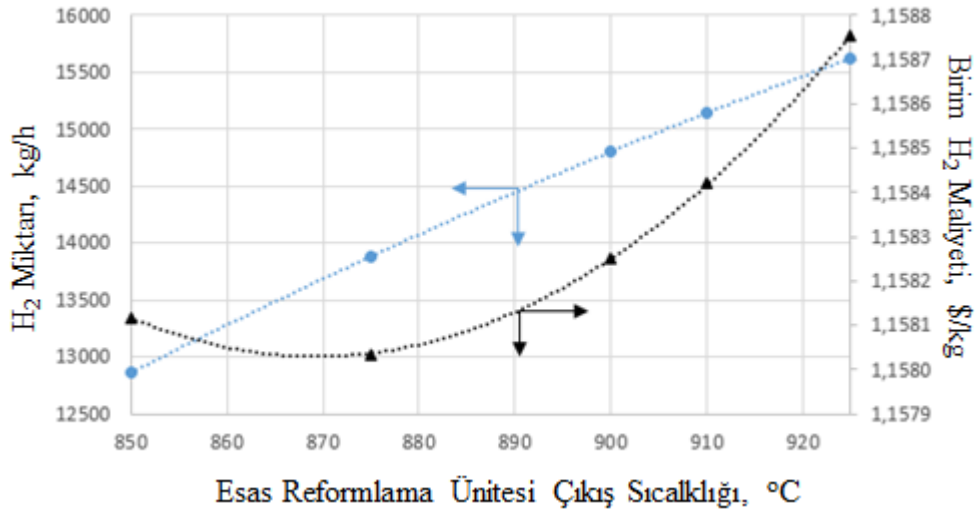
ünitesine ait ilave bilgiler Ekler Bölümünde verilmemiştir. Ancak MTS ünitesi konu gereğince, esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığına bağlı olarak giriş ve çıkış akım özelliklerinde değişim sergilemiştir. Bu değerler, Ekler Bölümünde Çizelge C2’de ortaya konulmuştur.

Buhar:doğal gaz oranı 2.5 alınarak gerçekleştirilen reformlama ünitesi 850-925 °C aralığındaki çıkış sıcaklıkları etkisi ile ilgili maliyet analizi, Çizelge 6.7’de gösterilmektedir.

Çizelge 6.7: Doğal gaz için elde edilen veriler esaslı karşılaştırılabilir maliyet tablosu.

Maliyet Unsuru	+ / -	Sıcaklık °C	Miktar, kg/h	Fiyat, \$/ton	Tutar \$/h	Toplam Maliyet \$/h	Birim H ₂ Maliyeti (\$/kg)
Doğal Gaz	-		45000.0	395	17775.0		
Yakıt	-		2490.8	407.3	1014.6		
KSB	-	850	234146.8	3.9	909.7	14897.1	1.1581
H ₂	+		12863.2	-	0.0		
YB Buhar	+		171506.3	28	4802.2		
Doğal Gaz	-		45000.0		17775.0		
Yakıt	-		6319.0	Üstteki	2573.9		
KSB	-	875	255009.0	ile aynı	990.7	16071.6	1.1580
H ₂	+		13878.4	değerler	0.0		
YB Buhar	+		188141.9		5268.0		
Doğal Gaz	-		45000.0		17775.0		
Yakıt	-		9854.6	Üstteki	4014.1		
KSB	-	900	274532.4	ile aynı	1066.6	17149.9	1.1583
H ₂	+		14806.7	değerler	0.0		
YB Buhar	+		203777.6		5705.8		
Doğal Gaz	-		45000.0		17775.0		
Yakıt	-		11166.9	Üstteki	4548.6		
KSB	-	910	281891.1	ile aynı	1095.1	17547.2	1.1584
H ₂	+		15147.5	değerler	0.0		
YB Buhar	+		209697.1		5871.5		
Doğal Gaz	-		45000.0		17775.0		
Yakıt	-		13013.3	Üstteki	5300.7		
KSB	-	925	292397.9	ile aynı	1136.0	18102.2	1.1588
H ₂	+		15622.2	değerler	0.0		
YB Buhar	+		218195.0		6109.5		

Çizelge 6.7’den görüldüğü üzere kg başına hidrojen maliyeti esas reformlama ünitesindeki sıcaklık artışına bağlı olarak genellikle artış göstermektedir. Şekil 6.4’den açıkça görüleceği üzere, bu artış lineer olmayıp 2. derece polinom esaslı bir davranım göstermiştir (2. derece polinom ilişki korelasyon katsayısı, r^2 : 0.9999).



Şekil 6.4: Esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığına bağlı olarak H₂ üretim miktarı ve H₂ maliyet değişimi (hidrokarbon : doğal gaz)

Bu çalışmada sıcaklık etkisinin incelenmesinde uygulanan en yüksek sıcaklık olan 925°C'lik reformlama ünitesi çıkış sıcaklığında üretilen hidrojen miktarı 15622 kg/h olarak gerçekleşmiştir. Buna göre de hidrojen birim kg maliyeti 1.1588 \$ olarak ortaya çıkmıştır. Reformlama ünitesi için yapılan tanımlamada tüplerden oluşan bir fırın olduğu daha önce vurgulanmıştı. Bu tüplerin ömrü, ünitenin asıl ömrünü de ifade etmektedir. Reformlama ünitesi çıkış sıcaklığı bu tüp ömrünü etkileyen en önemli faktördür. Bu nedenle reformlama ünitesi çıkış sıcaklığının daha düşük olduğu ve daha yüksek buhar:doğal gaz oranının benzer hidrojen üretimi sağladığı durumlar tercih edilmelidir. Buhar:doğal gaz oranının 3 olduğu ve reformlama ünitesi çıkış sıcaklığının 910°C olduğu durum için hidrojen üretimi 16174 kg/h ve kg başına maliyeti 1.1605 \$ olarak ortaya çıkmıştı. Bu iki durum için karar mekanizması ünite tasarımına bağlı olarak değişecektir. Yüksek reformlama ünitesi çıkış sıcaklığı için kullanılacak tüp malzemesi ilk yatırım maliyetlerini arttıracığından tercih edilmeme nedeni olabilmektedir. Doğal gaz için simülasyon çıktıları, yüksek buhar:doğal gaz oranı ve yüksek reformlama ünitesi çıkış sıcaklığı için daha fazla miktarda hidrojen üretiminin mümkün hale geldiğini göstermiştir. Bu çalışmada esas alınan mevcut hedeflemeye göre (14500 kg H₂/h), doğal gazın hammadde olarak kullanılması durumunda en uygun operasyon koşulları; su buharı:doğal gaz oranının 2.5 ve esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığının da 890°C olarak uygulanması şeklinde olacaktır. Nihai optimum proses koşulları, mevcut veya yapılacak tasarıma, kurulacak tesisteki

hidrojen üretim kapasitesine ve uzun süreli sürdürülebilir birim fiyat analizlerine göre belirlenmelidir.

6.2 LPG'nin Buhar ile Reformlanması

LPG'nin buhar ile reformlanması yöntemiyle hidrojen üretiminde kullanılan LPG bileşimi Çizelge 6.8'de gösterilmektedir.

Çizelge 6.8: LPG bileşimi.

Bileşen	mol (%)
Propan	26.64
n-Bütan	42.16
i-Bütan	26.23
i-Büten	1.64
1-Büten	1.94
Trans+cis-Büten	1.18
Merkaptan	0.084

Sisteme beslenen LPG içeriğindeki C_{2+} yapısındaki bileşenler 6.1 ve 6.2 reaksiyonları gereğince ön-reformlama ünitesinde öncelikle metan ve karbon oksit yapılarına dönüştürülmektedir. LPG doğal gazdan farklı olarak neredeyse tamamen C_{2+} moleküllerden oluştuğundan, buhar ile reformlama prosesinde hammadde olarak LPG vb hidrokarbonlar kullanılması durumunda, ön reformlama ünitesinde gerçekleştirilen bu süreç büyük öneme sahip olmaktadır.

6.2.1 Proseste buhar/LPG oranının etkisi

LPG'nin 46220 kg/h besleme miktarı esaslı, buhar ile reformlanması prosesinde farklı hidrokarbon:buhar oranlarının (2.8, 3, 3.25, 3.5 ve 3.75) hidrojen üretim miktarına ve diğer bazı özelliklerle değişimlerine etkileri irdelenmiş ve sonuçlar ortaya konulmuştur. Esas reformlama ünitesine giren ve çıkan akımların bileşimleri, 3 farklı oran için Çizelge 6.9'da gösterilmektedir. Burada verilemeyen diğer oranlara ait sonuçlar (3 ve 3.5 için) Ekler Bölümünde Çizelge B2'de gösterilmiştir.

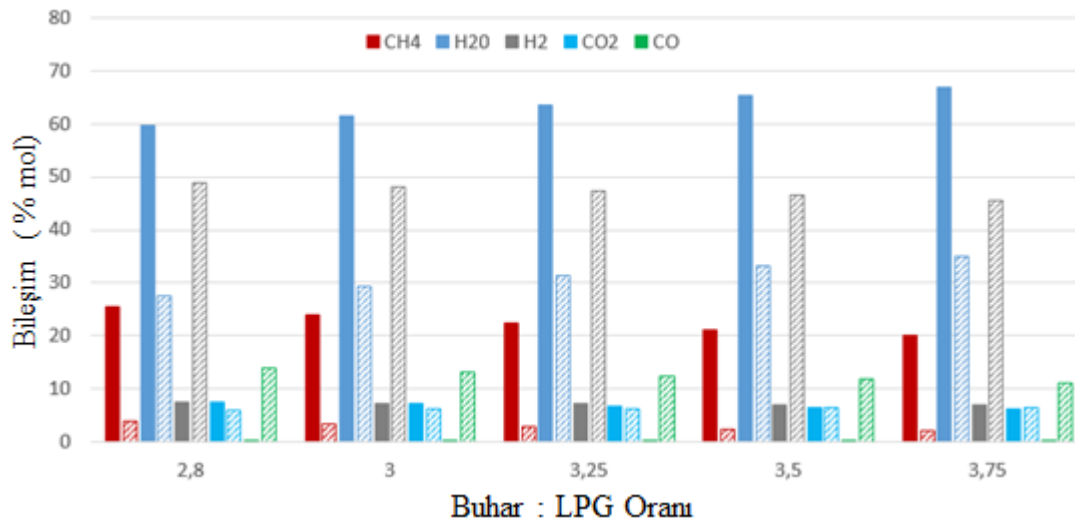
Hidrokarbon kaynağı olarak LPG kullanılması durumundaki Çizelge 6.9 tarzındaki bileşim değişimleri, ön-reformlama ve MTS üniteleri için Ekler Bölümünde sırasıyla Çizelge A2 ve Çizelge C3'de ortaya konulmuştur.

Çizelge 6.9: Buhar:LPG oranına göre esas reformlama ünitesi giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi*.

Bileşen	Buhar : LPG = 2.8		Buhar : LPG = 3.25		Buhar : LPG = 3.75	
	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)
H ₂ O	59.59	27.58	63.49	31.27	66.97	34.99
H ₂	7.42	48.87	7.11	47.35	6.82	45.54
CO	0.2	13.85	0.15	12.44	0.11	11.09
CO ₂	7.41	5.90	6.75	6.21	6.16	6.44
CH ₄	25.37	3.79	22.48	2.73	19.94	1.94

* : Esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığının 910°C olması durumuna göre dir.

Şekil 6.5’de buhar:LPG oranına bağlı olarak esas reformlama ünitesine giren ve çıkan bileşenlerin % mol değerlerindeki değişimler gösterilmektedir. Şekildeki dolu bar bileşenin üniteye giriş özelliğini, hemen bitişiğindeki taralı bar ise aynı bileşenin ünite çıkışındaki bileşim değerini ifade etmektedir. Şekil incelendiğinde, artan buhar:doğal gaz oranına bağlı olarak üniteye beslenen metan miktarında azalma olmakla birlikte, bu oranın artışına bağlı olarak metanın esas reformlama ünitesindeki dönüşümünün bu durumdan olumlu yönde etkilenmiş olduğu görülmektedir. Buhar:LPG oranının 2.8 olması durumundaki metan bileşimi değişimi (giriş ve çıkıştaki metan kmol/h miktarlarına göre) %79.08 iken, bu değer 3.75 oranı durumunda %86.93 mertebesinde gerçekleşmiştir.



Şekil 6.5: Esas reformlama ünitesinde buhar:LPG oranına göre bileşenlerdeki değişimler (ünite çıkış sıcaklığı 910°C).

Çizelge 6.10'da buhar:LPG oranının değişiminin tüm prosesteki bazı özellikler üzerine olan etkilerini ortaya koyan sonuçlar gösterilmektedir.

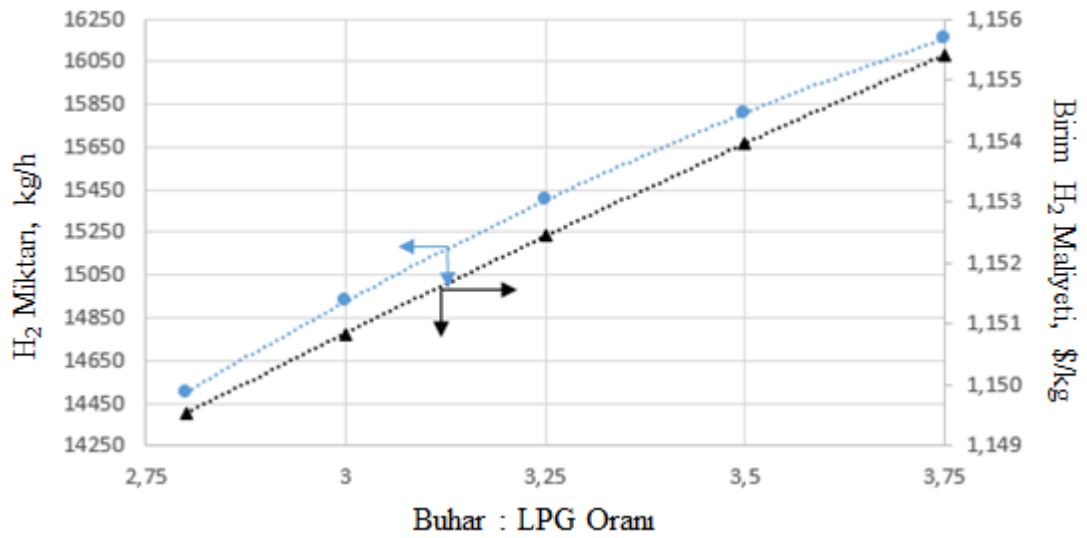
Çizelge 6.10: LPG'nin buhar ile reformlanması prosesinde kullanılan buhar:LPG oranı etkisi.

Ünite Giriş/Çıkış Özellikleri	Birim	Buhar : LPG Oranı				
		2.8	3.0	3.25	3.5	3.75
Hidrokarbon besleme akımı	kg/h			46220		
Yakma Ünitelerinde Kullanılan Yakıt Miktarı	kg/h	11637	13251	15042	16614	17999
Ön-Reformlama Giriş Sıcaklığı	°C			455		
Ön-Reformlama Çıkış Sıcaklığı	°C	496.7	492.1	487	482.4	478.4
Reformlama Giriş Sıcaklığı	°C			580		
Reformlama Çıkış Sıcaklığı	°C			910		
Reformlama Giriş Basıncı	bar			31.58		
Reformer Çıkış Basıncı	bar			29.22		
MTS Giriş Sıcaklığı	°C			200		
MTS Çıkış Sıcaklığı	°C	332.9	329.6	324.9	320	314.9
H ₂ Saflığı	%			99.9		
H ₂ Üretim Miktarı	kg/h	14498	14928	15399	15806	16158

Kullanılan hammadde miktarı aynı iken buhar miktarının oransal olarak artması ile proseste ön-reformlama ünitesinden başlayarak sıcaklık ve bileşimlerde değişimler meydana gelmiştir. Çizelge 6.10'daki verilerden görüleceği üzere, artan buhar oranı ve miktarına bağlı olarak ön reformlama ünitesindeki çıkış sıcaklığı azalım göstermiştir. Bununla birlikte doğal gaz durumu ile karşılaştırıldığında, tüm buhar:LPG oranları için bu üniteye meydana gelen reaksiyonlar sonucunda, çıkış sıcaklığı giriş sıcaklığından daha yüksek olmuştur. Bu durum, LPG içeriğinin etan ve daha büyük yapıları hidrokarbonlardan oluşması ve bunların dönüşümleri ile ilgili net reaksiyonların ekzotermik yapıya sahip olmalarından kaynaklanmıştır. Çizelge A2'deki veriler incelendiğinde, çalışılmış olan en düşük buhar:LPG oranında bile ön-reformlama ünitesinde C₂₊ yapıları bileşimlerin hemen hemen tamamı dönüşüme uğramıştır. Artan buhar:LPG oranı, bu ünitenin esas işlevi bağlamında (C₂₊ yapıları bileşimlerin dönüşümünün sağlanması) önemli bir değişikliğe neden olmamıştır (üniteye giren bileşim değişikliğinden kaynaklı değişen çıkış akım bileşimleri ve sıcaklığı hariç). Hidrojen üretiminin büyük bölümünün gerçekleştiği esas reformlama ünitesinde ise, buhar oransal miktarındaki artış hem reaksiyonların hidrojen üretimine doğru kaymasına neden olmak suretiyle hidrojen üretimi miktarında artışa neden olmuş (metan dönüşümü %79.08'den %86.93'e değişim göstermiş idi), hem de

reformlama ünitesinden geçen akış miktarının artması sonucunda yakıt gazı tüketiminin artmasına neden olmuştur. Hidrojen miktarındaki bu değişim, artan su buharı miktarına göre lineere yakın bir şekilde meydana gelmiştir (lineer korelasyon katsayısı, $r^2 : 0.9936$; 2. derece polinom ilişki korelasyon katsayısı, $r^2 : 1.00$). Ünite tasarımı, proses gazı ve baca gazı sıcaklığının ünite içinde kazanılmasına yönelik yapıldığından, proses gazı ve baca gazı miktarındaki artış buhar üretiminin artmasını da sağlamıştır. Bu değişim de yaklaşık olarak lineer olarak gerçekleşmiştir (lineer korelasyon katsayısı, $r^2 : 0.9973$; 2. derece polinom ilişki korelasyon katsayısı, $r^2 : 1.00$).

Su buharı:LPG oranı değişimine göre, 910°C esas reformlama ünite çıkış sıcaklığı esaslı prosesin karşılaştırılabilir maliyet analizi gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Çizelge 6.11’de ortaya konulmuştur. Su buharı:LPG oranına bağlı olarak hidrojen üretim miktarı ve birim kg başına maliyet değişimi Şekil 6.6’da görsel hale getirilmiş olarak görülmektedir.



Şekil 6.6: Buhar:LPG oranına bağlı olarak H₂ üretim miktarı ve H₂ maliyet değişimi.

Şekil 6.6’dan görüldüğü üzere, kg başına hidrojen maliyeti buhar:LPG oranı arttıkça artmaktadır (lineer korelasyon katsayısı, $r^2 : 0.9994$; 2. derece polinom ilişki korelasyon katsayısı, $r^2 : 1.00$). Bu nedenle sabit sıcaklıkta ünitenin içinde bulunduğu endüstriyel tesise bağlı olarak hidrojen ihtiyacı sabit durumda ihtiyacın karşılanabiliyor olması durumunda, düşük buhar:LPG oranı ile çalışmak, ekonomik bakımdan daha uygun olacaktır. Bir diğer parametre olan reformlama ünitesi çıkış sıcaklığı bir sonraki başlıkta tartışılacaktır.

Çizelge 6.11: LPG için elde edilen veriler esaslı karşılaştırılabilir maliyet tablosu.

Maliyet Ursuru	+ Buhar / / LPG - Oranı	Miktar, kg/h	Fiyat, \$/ton	Tutar \$/h	Toplam Maliyet \$/h	Birim H ₂ Maliyeti (\$/kg)
LPG	-	46220.0	357.6	16528.3		
Yakıt	-	11637.0	407.3	4740.1		
KSB	- 2.80	293560.8	3.9	1140.5	16665.6	1.1495
H ₂	+	14497.6	-	0.0		
YB Buhar	+	205115.1	28	5743.2		
LPG	-	46220.0		16528.3		
Yakıt	-	13250.9	Üstteki	5397.5		
KSB	- 3.00	302538.5	ile aynı	1175.4	17179.7	1.1508
H ₂	+	14928.1	değerler	0.0		
YB Buhar	+	211480.4		5921.5		
LPG	-	46220.0		16528.3		
Yakıt	-	15041.7	Üstteki	6126.9		
KSB	- 3.25	313062.3	ile aynı	1216.2	17747.1	1.1525
H ₂	+	15399.5	değerler	0.0		
YB Buhar	+	218727.2		6124.4		
LPG	-	46220.0		16528.3		
Yakıt	-	16613.7	Üstteki	6767.3		
KSB	- 3.50	322572.2	ile aynı	1253.2	18240.0	1.1540
H ₂	+	15806.4	değerler	0.0		
YB Buhar	+	225313.3		6308.8		
LPG	-	46220.0		16528.3		
Yakıt	-	17998.5	Üstteki	7331.3		
KSB	- 3.75	331221.2	ile aynı	1286.8	18669.1	1.1554
H ₂	+	16158.0	değerler	0.0		
YB Buhar	+	231333.5		6477.3		

Çizelgeden görüleceği üzere hidrojen maliyeti kg başına 1.1495 ile 1.1554 arasında değişmektedir. Burada buhar:LPG oranının doğal gaza göre daha yüksek olmasına bağlı olarak kullanılan yakıt gazı miktarının da daha fazla olmuş olmasına rağmen hidrojen kg maliyetinin daha düşük çıkmasının nedeni, hammadde fiyatı ve üretilen hidrojen miktarından kaynaklanmaktadır. Hammadde olarak LPG kullanılması durumunda, enerji kazanımı bağlamında yakma gazı olarak sisteme geri beslenen pörç gaz içerisindeki metan miktarı, doğal gaz durumuna göre daha düşük miktardadır. Bu durum Ekler Bölümünde Çizelge C1 ve C3'deki MTS ünitesi çıkış bileşimlerinden açıkça görülebilmektedir.

Proseste kullanılan buhar miktarı artışına bağlı olarak, sistem için gereken toplam enerji miktarı artmış olup pörç gaz içerisindeki metan miktarı azalım göstermektedir. Bunlara bağlı olarak proseste kullanılan yakıt gazı miktarı artış göstermektedir. Bu değişimlere bağlı olarak hidrojen kg başına oluşan maliyeti Çizelge 6.14'te görüldüğü

üzere artış göstermektedir. Proseste esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığının etkisinin incelenmesi sürecinde, birim kg başına hidrojen maliyeti ve bu çalışmanın hedefleri de dikkate alınarak buhar:LPG oranı 3 değerinin kullanılması uygun bulunmuştur. 2.8 oranı yerine 3 seçilmiş olmasının bir diğer nedeni de, kullanılacak LPG içerisinde doymamış hidrokarbon türlerinin olma ihtimalidir. Kullanılan LPG bileşimi rafineri kaynaklı olduğundan, içeriğinde olefinik bileşiklerin de bulunma olasılığı mevcuttur. Bu durum C:H oranını arttırmaktadır. Artan C:H oranı katalist yüzeyinde koklaşma ve dolayısıyla deaktivasyon risk ve oranını arttırmaktadır. Bu nedenle endüstriyel uygulamalarda C:H oranının artması gerekli buhar miktarının da artması anlamına gelmektedir. Daha önce de belirtildiği gibi sistemde stokiometrik oranın üzerinde buhar miktarlarıyla çalışılmaktadır. Bunun nedenlerinden biri de katalist deaktivasyonuna neden olabilecek koklaşma riskinin azaltılmaya çalışılmasıdır.

6.2.2 Proseste esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığının etkisi

LPG'nin 46220 kg/h besleme miktarı esaslı, buhar ile reformlanması prosesine farklı buhar:LPG oranının incelenip gerekçesi önceki bölümde belirtildiği üzere bu oranın 3 olarak seçilmiş olduğu durum için, esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığının (850, 875, 900, 925°C) hidrojen üretim miktarına ve diğer bazı özelliklerin değişimlerine etkileri irdelenmiş ve sonuçlar ortaya konulmuştur.

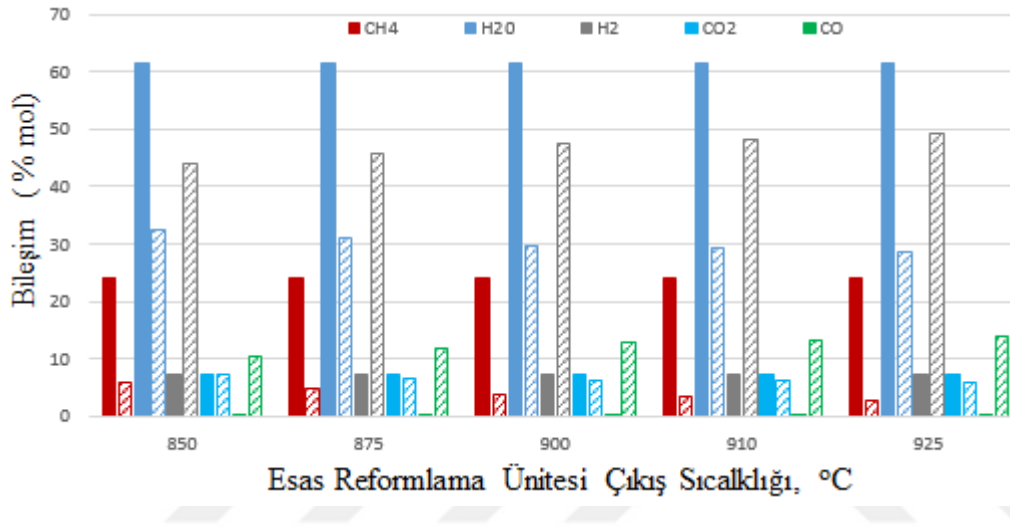
Esas reformlama ünitesine giren ve çıkan akımların bileşimleri, farklı sıcaklıklar için Çizelge 6.12'de gösterilmektedir.

Çizelge 6.12: Sıcaklık değişimine bağlı esas reformlama ünitesi giriş ve çıkış akım bileşimlerindeki değişimler (hidrokarbon : LPG).

		Reformlama Ünitesi Çıkış Sıcaklığı, °C			
		850	875	900	925
Bileşen	Giriş Akım (%mol)	Çıkış Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)
H ₂ O	61.43	32.50	31.00	29.71	28.66
H ₂	7.28	43.83	45.86	47.60	49.03
CO	0.17	10.57	11.74	12.81	13.74
CO ₂	7.10	7.13	6.66	6.22	5.81
CH ₄	24.00	5.96	4.73	3.65	2.74

Şekil 6.7'de sıcaklığa bağlı olarak esas reformlama ünitesine giren ve çıkan bileşenlerin % mol değerleri üzerinden değişimler, bar grafik esaslı gösterilmektedir (daha önceki bölümde çalışılan 910 °C'da dahil edilerek). Daha önceki benzer

gösterimde olduğu gibi, burada da dolu bar gösterimi üniteye giriş özelliğini, hemen bitişiğindeki taralı bar ise aynı bileşenin ünite çıkış özelliğini ifade etmektedir. Sıcaklık incelemesi buhar:LPG oranı (3) aynı değer esas alınarak gerçekleştirildiğinden, giriş özellikleri değişmemektedir. Ünite çıkış sıcaklığının artışına bağlı olarak, çıkış akımındaki metan içeriği azalım göstermiştir. Bu durum, sıcaklık artışına bağlı olarak metan dönüşümünün arttığını göstermektedir. 850°C esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığı için metan dönüşümü %64.85 iken, bu değer 925°C çıkış sıcaklığı için %82.10 mertebesine çıkmıştır.



Şekil 6.7: Esas reformlama ünitesinde çıkış sıcaklığına bağlı olarak bileşenlerin değişimleri (buhar:LPG oranı : 3).

Esas reformlama ünitesindeki toplam reaksiyonun endotermik yapıya sahip olması nedeniyle, sıcaklık artışına bağlı olarak çıkış akımında metan bileşimi miktarı azalım göstermiştir. Çizelge 6.13’den görüleceği üzere, esas reformlama ünitesindeki çıkış sıcaklığı artışına bağlı olarak hem artan sıcaklık nedeniyle hem de metan slip değerlerinin azalmasıyla (bkz. Çizelge 6.12), proseste harici kullanılan yakıt gazı miktarı artış göstermiştir. Sıcaklığa bağlı olarak artan harici yakıt gazı miktarı, sıcaklık ile lineere yakın bir ilişki içerisinde davranım göstermiştir (lineer korelasyon katsayısı, r^2 : 0.9975; 2. derece polinom ilişki korelasyon katsayısı, r^2 : 1.0). Çizelge 6.12 ve 6.13 birlikte değerlendirildiğinde, esas reformlama ünitesinde sıcaklık yükselişine bağlı olarak artan karbonmonoksit miktarı, bu üniteyi takip eden, su gazı geçiş reaksiyonlarının gerçekleştiği MTS reaktörünün çıkış sıcaklığının da yükselmesine neden olmuştur. MTS ünitesinde meydana gelen net reaksiyon ekzotermiktir. Reformlama ünitesinde çıkış sıcaklığı değişimi ön reformlama ünitesinde bir değişime

neden olacak nitelikte olmadığından, Çizelge 6.13'de görüleceği üzere bu ünitenin çıkış sıcaklıkları sabit değerde kalmıştır.

Çizelge 6.13: LPG'nin buhar ile reformlanması prosesinde reformlama ünitesi çıkış sıcaklığının etkisi.

Ünite Giriş/Çıkış Özellikleri	Birim	Esas Reformlama Ünitesi Çıkış Sıcaklığı				
		850	875	900	910	925
Hidrokarbon besleme akımı	kg/h			46220		
Yakma Ünitelerinde Kullanılan Yakıt Miktarı	kg/h	4851	8612	12011	13251	14976
Ön-Reformlama Giriş Sıcaklığı	°C			455		
Ön-Reformlama Çıkış Sıcaklığı	°C			492.1		
Reformlama Giriş Sıcaklığı	°C			580		
Reformlama Giriş Basıncı	bar			31.58		
Reformer Çıkış Basıncı	bar			29.22		
MTS Giriş Sıcaklığı	°C			200		
MTS Çıkış Sıcaklığı	°C	307.6	318	326.6	329.6	333.5
H ₂ Saflığı	%			99.9		
H ₂ Üretim Miktarı	kg/h	12757	13740	14614	14928	15358

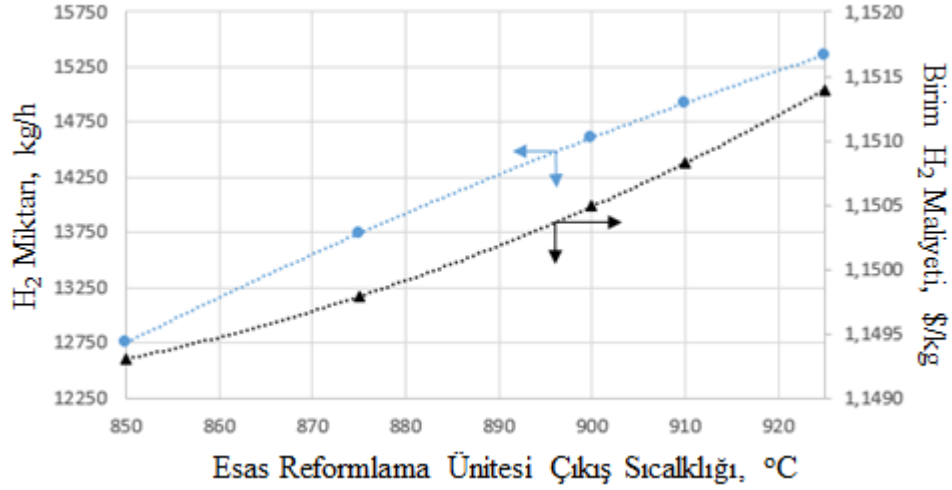
Esas reformlama ünitesindeki çıkış sıcaklığı değişiminin MTS ünitesi giriş ve çıkış akımları özelliklerini etkilemesi nedeniyle, bu üniteye ait sonuçlar Ekler Bölümünde Çizelge C4'de gösterilmiştir.

Buhar:LPG oranı 3 alınarak gerçekleştirilen esas reformlama ünitesi 850-925 °C aralığındaki çıkış sıcaklıkları etkisi ile ilgili maliyet analizi, Çizelge 6.14'de gösterilmektedir. Veriler incelendiğinde, çıkış sıcaklığındaki artışa bağlı olarak üretilen hidrojen miktarının arttığı, bununla birlikte kg başına hidrojen maliyetinin de artış gösterdiği açıkça görülmektedir. Bu durum özellikle harici tüketilen yakıt gazından kaynaklanmıştır. Şekil 6.8'den açıkça görüleceği üzere, çıkış sıcaklığı artışına bağlı olarak birim kg başına hidrojen maliyeti görece lineer olabilecek şekilde bir davranım göstermiştir (lineer korelasyon katsayısı, r^2 : 0.9831; 2. derece polinom ilişki korelasyon katsayısı, r^2 : 1.0).

Çizelge 6.14: LPG için elde edilen veriler esaslı karşılaştırılabilir maliyet tablosu.

Maliyet Unsuru	+	Sıcaklık °C	Miktar, kg/h	Fiyat, \$/ton	Tutar \$/h	Toplam Maliyet \$/h	Birim H ₂ Maliyeti (\$/kg)
LPG	-		46220.0	357.6	16528.3		
Yakıt	-		4851.0	407.3	1975.9		
KSB	-	850	254784.1	3.9	989.8	14662.1	1.1493
H ₂	+		12757.3	-	0.0		
YB Buhar	+		172570.7	28	4832.0		
LPG	-		46220.0		16528.3		
Yakıt	-		8611.9	Üstteki	3507.9		
KSB	-	875	275829.4	ile aynı	1071.6	15797.9	1.1498
H ₂	+		13739.8	değerler	0.0		
YB Buhar	+		189636.9		5309.8		
LPG	-		46220.0		16528.3		
Yakıt	-		12010.7	Üstteki	4892.3		
KSB	-	900	295270.0	ile aynı	1147.1	16813.6	1.1505
H ₂	+		14614.2	değerler	0.0		
YB Buhar	+		205506.3		5754.2		
LPG	-		46220.0		16528.3		
Yakıt	-		13250.9	Üstteki	5397.5		
KSB	-	910	302538.5	ile aynı	1175.4	17547.2	1.1584
H ₂	+		14928.1	değerler	0.0		
YB Buhar	+		211480.4		5921.5		
LPG	-		46220.0		16528.3		
Yakıt	-		14975.5	Üstteki	6100.0		
KSB	-	925	312861.8	ile aynı	1215.5	17683.0	1.1514
H ₂	+		15357.8	değerler	0.0		
YB Buhar	+		220026.2		6160.7		

Bu çalışmada esas alınan mevcut hedeflemeye göre (14500 kg H₂/h), LPG'nin hammadde olarak kullanılması durumunda en uygun operasyon koşulları; su buharı:LPG oranının 3 ve esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığının da 895°C olarak seçilmesinin uygun olacağı şeklindedir. Nihai optimum proses koşulları, mevcut veya yapılacak tasarıma, kurulacak tesisteki hidrojen üretim kapasitesine ve uzun süreli sürdürülebilir birim fiyat analizlerine göre belirlenmelidir.



Şekil 6.8: Esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığına bağlı olarak H₂ üretim miktarı ve H₂ maliyet değişimi (hidrokarbon : LPG).

6.3 Nafta'nın Buhar ile Reformlanması

Nafta'nın buhar ile reformlanması yöntemiyle hidrojen üretiminde kullanılan bileşimi Çizelge 6.15'te gösterilmektedir.

Çizelge 6.15: Nafta bileşimi.

Bileşen	mol (%)
n-Bütan	16.66
n-pentan	13.99
i-pentan	16.33
n-hekzan	8.97
n-heptan	2.69
Siklopentan	2.07
Metilen siklopentan	5.74
2 Metil Pentan	12.98
Siklohekzan	3.29
Etilen Siklohekzan	7.40
2 Metil Hekzan	6.73
2 Metil Heptan	0.44
Benzen	1.94
Toluen	0.66
Merkaptan	0.084

Daha önceki hidrokarbon yapılarında olduğu gibi, nafta içerisindeki C₂₊ yapısındaki bileşenler 6.1 ve 6.2 reaksiyonları gereğince ön-reformlama ünitesinde öncelikle metan ve karbon oksit yapılarına dönüştürülmektedir. Bu üniteye nafta beslenmesi ile

LPG beslenmesi benzer reaksiyonlar üzerinden yürümektedir. C_{2+} dönüşümleri ön reformlama ünitesinde LPG besleme durumu ile aynı şekilde gerçekleşmektedir. Ancak nafta içerisinde bulunan hidrokarbonlar C:H oranı daha yüksek olduğundan buhar:nafta oranı 3 olarak değerlendirilip bu esas üzerinden Bölüm 5’de kullanılacak hammadde miktarı 46070 kg/h olarak belirlenmişti.

6.3.1 Proseste buhar/nafta oranının etkisi

Naftanın 46070 kg/h besleme miktarı esaslı, buhar ile reformlanması prosesinde farklı buhar : nafta oranlarının (3, 3.25, 3.5, 3.75 ve 4) hidrojen üretim miktarına ve diğer bazı özellikle değişimlerine etkileri irdelenmiş ve sonuçlar ortaya konulmuştur.

Esas reformlama ünitesine giren ve çıkan akımların bileşimleri, 3 farklı oran için Çizelge 6.16’de gösterilmektedir. Diğer oranlar Ekler kısmında Çizelge B3’de verilmiştir.

Çizelge 6.16: Buhar:Nafta oranına göre esas reformlama ünitesi giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi*.

Bileşen	Buhar : Nafta = 3		Buhar : Nafta = 3.5		Buhar : Nafta = 4	
	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)
H ₂ O	60.32	29.14	64.40	33.11	67.66	36.71
H ₂	7.27	47.50	6.95	45.79	6.67	44.00
CO	0.22	13.73	0.16	12.17	0.12	10.83
CO ₂	8.29	6.36	7.49	6.65	6.84	6.83
CH ₄	23.89	3.26	21.00	2.28	18.71	1.62

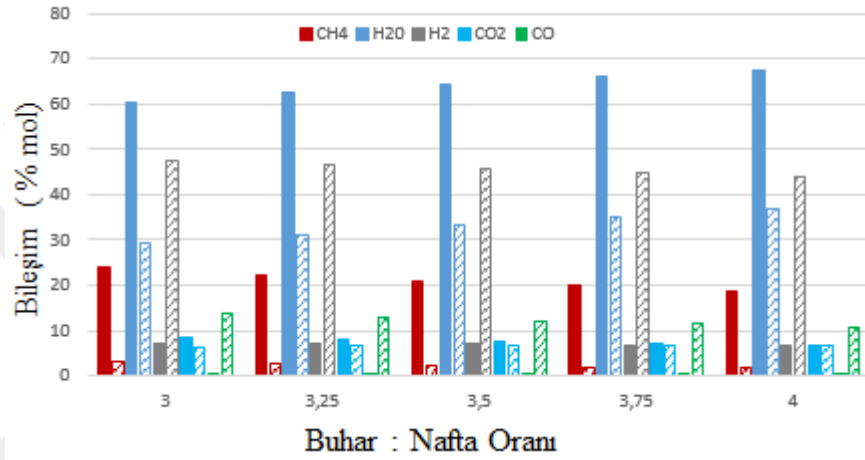
* : Esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığının 910°C olması durumuna göredir.

Hidrokarbon kaynağı olarak nafta kullanılması durumundaki Çizelge 6.12 tarzındaki bileşim değişimleri, ön-reformlama ve MTS üniteleri için Ekler Bölümünde sırasıyla Çizelge A3 ve Çizelge C5’de ortaya konulmuştur.

Şekil 6.9’da buhar:nafta oranına bağlı olarak esas reformlama ünitesine giren ve çıkan bileşenlerin % mol değerlerindeki değişimler gösterilmektedir. Daha önceki benzer şekillerde olduğu gibi dolu bar bileşenin üniteye giriş özelliğini, hemen bitişiğindeki taralı bar ise aynı bileşenin ünite çıkışındaki bileşim değerini ifade etmektedir. Şekil incelendiğinde, artan buhar:nafta oranına bağlı olarak üniteye beslenen metan miktarında azalma olmakla birlikte, bu oranın artışına bağlı olarak metanın esas reformlama ünitesindeki dönüşümü bu durumdan olumlu yönde etkilenmiştir.

Buhar:nafta oranının 3 olması durumundaki metan bileşimi değişimi (giriş ve çıkıştaki metan kmol/h miktarlarına göre) %81.05 iken, bu değer 4 oranı durumunda %88.44 olmuştur.

Çizelge 6.17’de buhar:nafta oranının değişiminin tüm prosesteki bazı özellikler üzerine olan etkilerini ortaya koyan sonuçlar gösterilmektedir. Buradan görüleceği üzere, artan buhar miktarına bağlı olarak MTS ve ön-reformlama ünitesi çıkış sıcaklıkları azalacak şekilde değişim göstermektedir. Artan buhar:nafta oranına bağlı olarak hidrojen üretimi artmakta ve metan slip değeri (bkz.Çizelge A5) azalmaktadır.



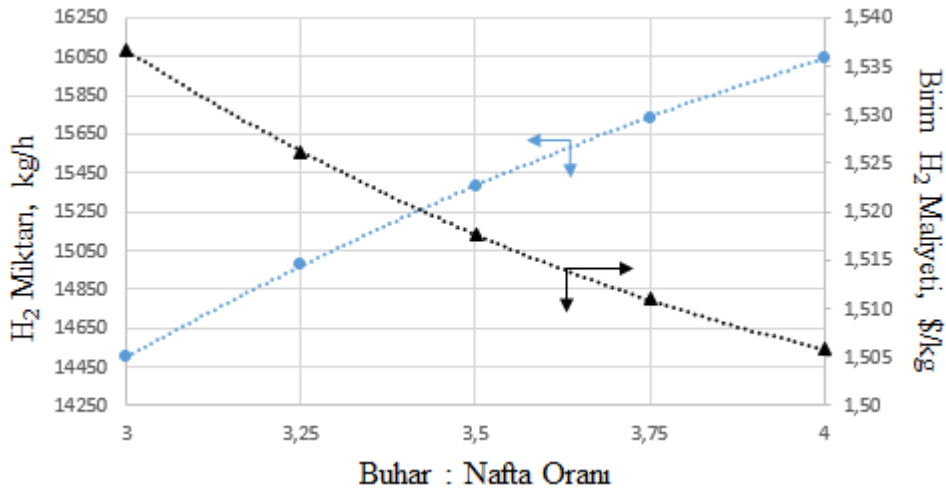
Şekil 6.9: Esas reformlama ünitesinde buhar:nafta oranına göre bileşenlerdeki değişimler (ünite çıkış sıcaklığı 910°C).

Çizelge 6.17: Naftanın buhar ile reformlanması prosesinde kullanılan buhar:nafta oranı etkisi.

Ünite Giriş/Çıkış Özellikleri	Birim	Buhar : Nafta Oranı				
		3.0	3.25	3.5	3.75	4.0
Hidrokarbon besleme akımı	kg/h			46070		
Yakma Ünitelerinde Kullanılan Yakıt Miktarı	kg/h	13033	14838	16420	17809	19035
Ön-Reformlama Giriş Sıcaklığı	°C			455		
Ön-Reformlama Çıkış Sıcaklığı	°C	498	492.5	487.6	483.3	479.5
Reformlama Giriş Sıcaklığı	°C			580		
Reformlama Çıkış Sıcaklığı	°C			910		
Reformlama Giriş Basıncı	bar			31.58		
Reformer Çıkış Basıncı	bar			29.22		
MTS Giriş Sıcaklığı	°C			200		
MTS Çıkış Sıcaklığı	°C	333	328.3	323.2	317.9	312.6
H ₂ Saflığı	%			99.9		
H ₂ Üretim Miktarı	kg/h	14500	14974	15383	15735	16039

Hidrojen üretiminin büyük bölümünün gerçekleştiği esas reformlama ünitesinde, buhar oransal miktarındaki artış hem reaksiyonların hidrojen üretimine doğru kaymasına neden olmak suretiyle hem hidrojen üretimi miktarında artışa neden olmuş (metan dönüşümü %81.05'den %88.44'e değişim göstermiş idi), hem de reformlama ünitesinden geçen akış miktarının artması sonucunda yakıt gazı tüketiminin artmasına neden olmuştur. Harici kullanılan yakıt gazı miktarı değişimi, artan su buharı miktarına göre lineere yakın bir şekilde meydana gelmiştir (lineer korelasyon katsayısı, $r^2 : 0.9942$; 2. derece polinom ilişki korelasyon katsayısı, $r^2 : 1.00$). Ünite tasarımı, proses gazı ve baca gazı sıcaklığının ünite içinde kazanılmasına yönelik yapıldığından, proses gazı ve baca gazı miktarındaki artış buhar üretiminin artmasını da sağlamıştır. Bu değişim de yaklaşık olarak lineer olarak gerçekleşmiştir (lineer korelasyon katsayısı, $r^2 : 0.9969$; 2. derece polinom ilişki korelasyon katsayısı, $r^2 : 1.00$).

Su buharı:nafta oranı değişimine göre, 910°C esas reformlama ünite çıkış sıcaklığı esaslı prosesin karşılaştırılabilir maliyet analizi gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Çizelge 6.18'de ortaya konulmuştur. Su buharı:nafta oranına bağlı olarak hidrojen üretim miktarı ve birim kg başına maliyet değişimi Şekil 6.10'da görsel hale getirilmiş olarak görülmektedir.



Şekil 6.10: Buhar:nafta oranına bağlı olarak H₂ üretim miktarı ve H₂ maliyeti değişimi.

Çizelge 6.18 ve Şekil 6.10 verilerinden, harici kullanılan yakıt gazı miktarı, üretilen hidrojen miktarı, rafineri için üretilen yüksek basınçlı buhar miktarı gibi maliyete esas

teşkil eden unsurlar, diğer hidrokarbon kaynaklarında olduğu gibi artan buhar:nafta oranına göre artış gösterir iken, birim kg başına H₂ maliyeti diğer hidrokarbon davranımlarından farklı olarak nafta için buhar oransallığı arttıkça azalım göstermiştir.

Bu durumun esas nedeni hammadde fiyatları arasında bulunan farktan kaynaklanmaktadır (doğal gaz : 395 \$/ton; LG : 357.6 \$/ton ; nafta : 469.3 \$/ton; yakıt gazı : 407.3 \$/ton). Bütün durumlar için en maliyet içerisindeki en büyük etken hammadde fiyatıdır. İkinci etken ise yakıt gazı maliyetidir. Hammadde fiyatları artan buhar ve yakıt gazı için sabit kalmakta olup hidrojen miktarı ile birlikte buhar ve yakıt gazı miktarı artmaktadır. Ancak hammadde fiyatındaki farklar nedeniyle kullanılan yakıt gazı artsa bile üretilen hidrojen miktarı ve hammadde maliyetinin yüksek olması genel toplam maliyeti düşürmektedir. Kullanılan yüksek buhar:nafta oranı nedeniyle artan hidrojen miktarı nedeniyle de kg başına oluşan hidrojen maliyeti diğer iki durumdan farklı olarak düşmektedir.

Bu başlıkta ortaya çıkan sonuçlar ve mevcut hedeflememiz doğrultusunda, proses üzerine esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığının etkisinin incelenmesi sürecinde, buhar:nafta oranının 3 olarak alınması uygun bulunmuştur.

Çizelge 6.18: Nafta için elde edilen veriler esaslı karşılaştırılabilir maliyet tablosu.

Maliyet Unsuru	+ Buhar/Nafta Oranı	Miktar, kg/h	Fiyat, \$/ton	Tutar \$/h	Toplam Maliyet \$/h	Birim H ₂ Maliyeti (\$/kg)
Nafta	-	46070.0	469.3	21618.3		
Yakıt	-	13032.6	407.3	5308.6		
KSB	-	300624.1	3.9	1167.9	22281.2	1.5367
H ₂	+	14499.5	-	0.0		
YB Buhar	+	207628.4	28.0	5813.6		
Nafta	-	46070.0		21618.3		
Yakıt	-	14838.3	Üstteki	6044.1		
KSB	-	310957.5	ile aynı	1208.1	22851.1	1.5260
H ₂	+	14974.2	değerler	0.0		
YB Buhar	+	214978.3		6019.4		
Nafta	-	46070.0		21618.3		
Yakıt	-	16419.8	Üstteki	6688.3		
KSB	-	320558.4	ile aynı	1245.4	23346.7	1.5177
H ₂	+	15383.1	değerler	0.0		
YB Buhar	+	221616.9		6205.3		
Nafta	-	46070.0		21618.3		
Yakıt	-	17809.2	Üstteki	7254.2		
KSB	-	329264.8	ile aynı	1279.2	23777.1	1.5111
H ₂	+	15735.5	değerler	0.0		
YB Buhar	+	227668.5		6374.7		
Nafta	-	46070.0		21618.3		
Yakıt	-	19034.6	Üstteki	7753.4		
KSB	-	337215.5	ile aynı	1310.1	24151.7	1.5058
H ₂	+	16039.4	değerler	0.0		
YB Buhar	+	233219.6		6530.1		

6.3.2 Proseste esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığının etkisi

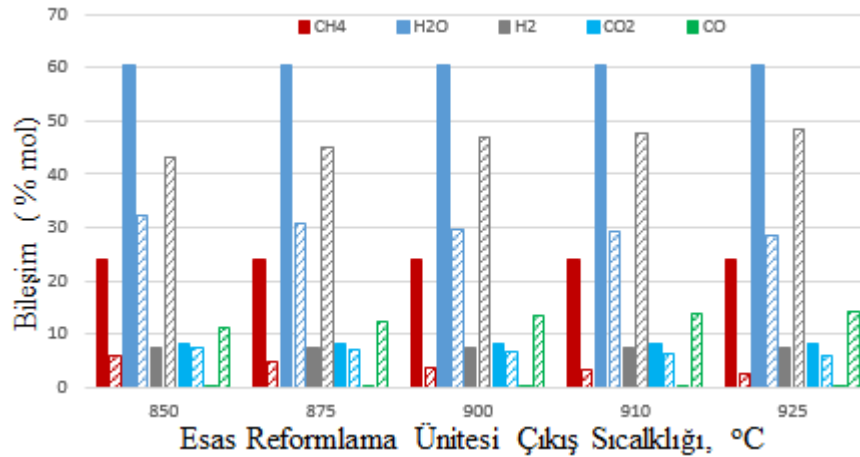
Naftanın 46070 kg/h besleme miktarı esaslı, buhar ile reformlanması prosesine farklı buhar:nafta oranının incelenip gerekçesi önceki bölümde belirtildiği üzere bu oranın 3 olarak seçilmiş olduğu durum için, esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığının (850, 875, 900, 925°C) hidrojen üretim miktarına ve diğer bazı özelliklerin değişimlerine etkileri irdelenmiş ve sonuçlar ortaya konulmuştur.

Esas reformlama ünitesine giren ve çıkan akımların bileşimleri, farklı sıcaklıklar için Çizelge 6.19’da gösterilmektedir.

Çizelge 6.19: Sıcaklık değişimine bağlı esas reformlama ünitesi giriş ve çıkış akım bileşimlerindeki değişimler (hidrokarbon : nafta).

		Reformlama Ünitesi Çıkış Sıcaklığı, °C			
		850	875	900	925
Bileşen	Giriş Akım (%mol)	Çıkış Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)
H ₂ O	60.32	32.32	30.84	29.58	28.55
H ₂	7.27	43.13	45.16	46.89	48.32
CO	0.22	11.04	12.25	13.34	14.28
CO ₂	8.29	7.53	7.02	6.54	6.11
CH ₄	23.89	5.97	4.73	3.65	2.74

Şekil 6.11’de sıcaklığa bağlı olarak esas reformlama ünitesine giren ve çıkan bileşenlerin % mol değerleri üzerinden değişimler, bar grafik esaslı gösterilmektedir (daha önceki bölümde çalışılan 910 °C’da dahil edilerek). Daha önceki benzer gösterimde olduğu gibi, burada da dolu bar gösterimi üniteye giriş özelliğini, hemen bitişiğindeki taralı bar ise aynı bileşenin ünite çıkış özelliğini ifade etmektedir. Daha önce incelemelerde de vurgulandığı üzere, sıcaklık incelemesi buhar:nafta oranı (3) aynı değer esas alınarak gerçekleştirildiğinden, giriş özellikleri değişmemektedir. Ünite çıkış sıcaklığının artışına bağlı olarak, çıkış akımındaki metan içeriği azalım göstermiştir. Bu durum, sıcaklık artışına bağlı olarak metan dönüşümünün arttığını göstermektedir. 850°C esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığı için metan dönüşümü %67.00 iken, bu değer 925°C çıkış sıcaklığı için %83.94 mertebesine çıkmıştır.



Şekil 6.11: Esas reformlama ünitesinde çıkış sıcaklığına bağlı olarak bileşenlerin değişimleri (buhar:nafta oranı : 3).

Esas reformlama ünitesindeki toplam reaksiyonun endotermik yapıya sahip olması nedeniyle, sıcaklık artışına bağlı olarak çıkış akımında metan bileşimi miktarı azalım göstermiştir. Çizelge 6.20’den görüleceği üzere, esas reformlama ünitesindeki çıkış sıcaklığı artışına bağlı olarak hem artan sıcaklık nedeniyle hem de metan slip değerlerinin azalmasıyla (bkz. Çizelge 6.19), proste harici kullanılan yakıt gazı miktarı artış göstermiştir. Sıcaklığa bağlı olarak artan harici yakıt gazı miktarı, sıcaklık ile lineere yakın bir ilişki içerisinde davranım göstermiştir (lineer korelasyon katsayısı, $r^2 : 0.9974$; 2. derece polinom ilişki korelasyon katsayısı, $r^2 : 1.0$).

Çizelge 6.20: Naftanın buhar ile reformlanması prosesinde reformlama ünitesi çıkış sıcaklığı etkisi.

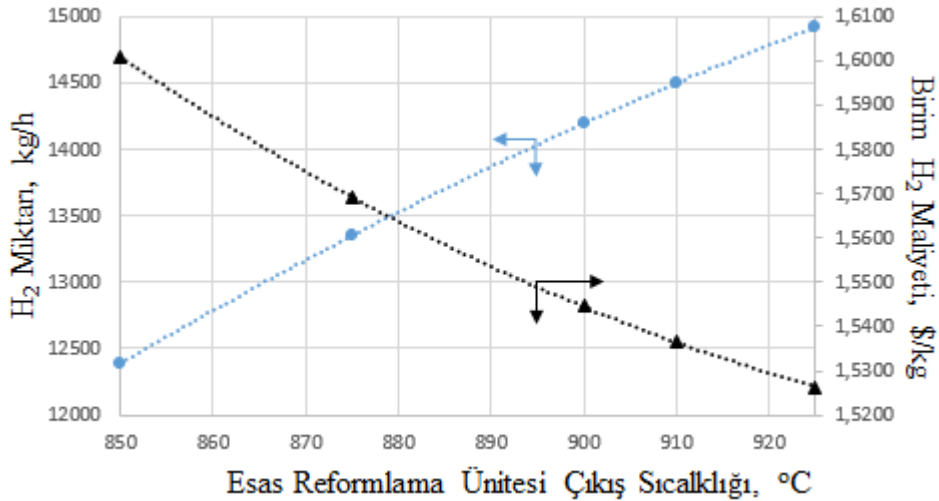
Ünite Giriş/Çıkış Özellikleri	Birim	Esas Reformlama Ünitesi Çıkış Sıcaklığı, °C				
		850	875	900	910	925
Hidrokarbon besleme akımı	kg/h			46070		
Yakma Ünitelerinde Kullanılan Yakıt Miktarı	kg/h	4859	8523	11827	13033	14705
Ön-Reformlama Giriş Sıcaklığı	°C			455		
Ön-Reformlama Çıkış Sıcaklığı	°C			498		
Reformlama Giriş Sıcaklığı	°C			580		
Reformlama Giriş Basıncı	bar			31.58		
Reformer Çıkış Basıncı	bar			29.22		
MTS Giriş Sıcaklığı	°C			200		
MTS Çıkış Sıcaklığı	°C	311.4	321.6	330.1	333	336.9
H ₂ Saflığı	%			99.9		
H ₂ Üretim Miktarı	kg/h	12388	13345	14195	14500	14916

Çizelge 6.19 ve 6.20 birlikte değerlendirildiğinde, esas reformlama ünitesinde sıcaklık yükselişine bağlı olarak artan karbonmonoksit miktarı, bu üniteyi takip eden, su gazı geçiş reaksiyonlarının gerçekleştiği MTS reaktörünün çıkış sıcaklığının da yükselmesine neden olmuştur. Bu durum reformlama ünitesinden çıkan karbonmonoksit miktarının artması ve MTS ünitesindeki net reaksiyonun ekzotermik olması ile açıklanabilir. Artan reformlama ünitesi çıkış sıcaklığı metan dönüşümünü arttırmış ve nihai ürün olan hidrojen miktarının artmasını sağlamıştır. Bu dönüşümün artması nedeniyle karbonmonoksit miktarı artmış ve MTS reaktöründe gerçekleşen dönüşüm reaksiyonları da artış göstererek, MTS ünitesi çıkış sıcaklıklarının yükselmesine neden olmuştur. Reformlama ünitesinde çıkış sıcaklığı değişimi ön reformlama ünitesinde bir değişime neden olacak nitelikte olmadığından, Çizelge 6.19'dan görüleceği üzere bu ünitenin çıkış sıcaklıkları sabit değerde kalmıştır.

Esas reformlama ünitesindeki çıkış sıcaklığı değişiminin MTS ünitesi giriş ve çıkış akımları özelliklerini etkilemesi nedeniyle, bu üniteye ait sonuçlar Ekler Bölümünde Çizelge C6’da gösterilmiştir.

Buhar:nafta oranı 3 alınarak gerçekleştirilen esas reformlama ünitesi 850-925 °C aralığındaki çıkış sıcaklıkları etkisi ile ilgili maliyet analizi, Çizelge 6.21’de gösterilmektedir. Esas reformlama ünitesinde çıkış sıcaklığının artışı, üretilen buhar ve hidrojen miktarlarının artışına neden olmaktadır. Buna bağlı olarak tüketilen yakıt gazı ve kazan besleme suyu artmaktadır. Çizelge 6.21 ve Şekil 6.12’den açıkça görüleceği üzere, sıcaklık artışına bağlı olarak buhar, harici yakıt, üretilen hidrojen miktarı, kazan besleme suyu gibi unsurlar artış gösterirken, birim kg başına H₂ maliyeti azalmaktadır. Esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığı artışına bağlı olarak birim kg başına hidrojen maliyeti, sıcaklık ile 2. derece polinom şekilde bir davranım göstermiştir (lineer korelasyon katsayısı, r^2 : 0.9864; 2. derece polinom ilişki korelasyon katsayısı, r^2 : 1.0).

Bu çalışmada esas alınan mevcut hedeflemeye göre (14500 kg H₂/h), naftanın hammadde olarak kullanılması durumunda en uygun operasyon koşulları; su buharı:LPG oranının 3 ve esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığının da 910°C olarak seçilmesinin uygun olacağı şeklindedir.



Şekil 6.12: Esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığına bağlı olarak H₂ üretim miktarı ve H₂ maliyet değişimi (hidrokarbon : nafta).

Çizelge 6.21: Nafta için elde edilen veriler esaslı karşılaştırılabilir maliyet tablosu.

Maliyet Unsuru	+	Sıcaklık °C	Miktar, kg/h	Fiyat, \$/ton	Tutar \$/h	Toplam Maliyet \$/h	Birim H ₂ Maliyeti (\$/kg)
Nafta	-		46070.0	469.3	21618.3		
Yakıt	-		4859.1	407.3	1979.3		
KSB	-	850	253855.7	3.9	986.2	19832.1	1.600906
H ₂	+		12388.1	0.0	0.0		
YB Buhar	+		169704.2	28.0	4751.7		
Nafta	-		46070.0		21618.3		
Yakıt	-		8523.2	Üstteki	3471.7		
KSB	-	875	274349.9	ile aynı	1065.8	20937.8	1.568950
H ₂	+		13345.1	değerler	0.0		
YB Buhar	+		186363.4		5218.2		
Nafta	-		46070.0		21618.3		
Yakıt	-		11827.3	Üstteki	4817.6		
KSB	-	900	293244.5	ile aynı	1139.3	21923.9	1.544513
H ₂	+		14194.7	değerler	0.0		
YB Buhar	+		201834.0		5651.4		
Nafta	-		46070.0		21618.3		
Yakıt	-		13032.6	Üstteki	5308.6		
KSB	-	910	300624.1	ile aynı	1167.9	22281.2	1.536687
H ₂	+		14499.5	değerler	0.0		
YB Buhar	+		207628.4		5813.6		
Nafta	-		46070.0		21618.3		
Yakıt	-		14705.1	Üstteki	5989.8		
KSB	-	925	310318.9	ile aynı	1205.6	22766.4	1.526323
H ₂	+		14915.9	değerler	0.0		
YB Buhar	+		215976.7		6047.3		

6.4 Proseste Karışık Hammadde Kullanımının Etkisi

Hammadde olarak kullanılan hidrokarbon tipleri arasında bir karışım oluşturularak sisteme besleme yapılması durumu bu bölümde incelenmektedir. Doğal gaz LPG karışımı ve doğal gaz ve nafta karışımları sırası ile 0.3/0.7-0.5/0.5 ve 0.7/0.3 oranlarında kullanılmıştır. Hammaddeler için kompozisyonlar değiştirilmemiştir. Her hammadde için 14500 kg hidrojen üretebileceği durumdaki miktarı kullanılmış ve belirlenen oranlar ile çarpılarak gereken miktar hesaplanmıştır. Bu durumlar için buhar:hidrokarbon oranı 3 olarak seçilmiştir. Bu değerin seçilme nedeni LPG ve nafta beslemesi için seçilen buhar:hidrokarbon oranlarının 3 olmasıdır.

6.4.1 Doğal gaz/LPG karışımı

Doğal gaz ve LPG karışımının üniteye beslendiği üç farklı durum bu bölümde incelenmektedir. Burada buhar:hidrokarbon oranı daha önceki irdellemeler ışığında 3

olarak seçilmiş olup, esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığı olarak 910°C değeri kullanılmıştır. Esas reformlama ünitesi giriş çıkış akımlarının bileşim değişimi Çizelge 6.22’de gösterilmektedir. Çizelgedeki veriler incelendiğinde, karışımda kullanılan doğal gaz miktarındaki artışa bağlı olarak reformlama ünitesine giren metan oranında küçük miktarda artış olmakta ve ünite çıkışında ise küçük miktarda bu oranda azalış meydana gelmektedir. LPG miktarı fazla olması ön reformlama ünitesinde gerçekleşen reaksiyonları arttırmaktadır. Buna bağlı olarak buhar tüketimi ve dolayısıyla esas reformlama ünitesine giren buhar miktarı azalmaktadır.

Çizelge 6.22: Doğal gaz:LPG oranına göre esas reformlama ünitesi giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi*.

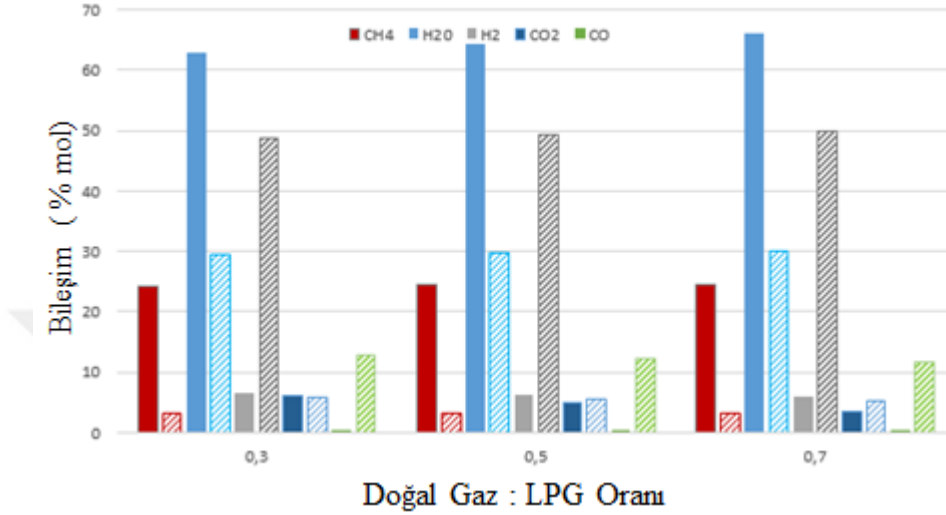
Bileşen	Doğal Gaz/LPG = 0.3/0.7		Doğal Gaz/LPG = 0.5/0.5		Doğal Gaz/LPG = 0.7/0.3	
	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)
H ₂ O	63.57	29.57	64.94	29.76	66.25	29.93
H ₂	6.63	49.07	6.24	49.64	5.89	50.20
CO	0.10	12.42	0.06	11.92	0.04	11.43
CO ₂	5.36	5.65	4.21	5.40	3.09	5.15
CH ₄	24.25	3.21	24.39	3.17	24.51	3.12

* : Esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığının 910°C ve buhar hidrokarbon oranının 3 olması durumuna göredir.

Artan doğal gaz miktarı esas reformlama ünitesine giren buhar ve metan oranlarında artmaya neden olmuştur. Ancak buhar miktarı artışı daha fazla olduğundan metan dönüşümü artmış ve sonuçta oluşan hidrojen miktarı da artmıştır. Buhar:hidrokarbon oranı sabit iken reformlama ünitesine giren buhar miktarının artmasının nedeni, LPG miktarının azalmasına bağlı olarak C+2’lerin miktarının azalmış olması ve bu üniteye gerçekleşen buhar tüketimine neden olan reaksiyonların azalmış olmasıdır. Esas reformlama ünitesine giden buhar miktarının artmasının sonucu olarak metan dönüşümü artmıştır.

Şekil 6.13’de doğal gaz:LPG oranına bağlı olarak esas reformlama ünitesine giren ve çıkan bileşenlerin % mol değerlerindeki değişimler gösterilmektedir. Daha önceki benzer şekillerde olduğu gibi dolu bar bileşenin üniteye giriş özelliğini, hemen bitişiğindeki taralı bar ise aynı bileşenin ünite çıkışındaki bileşim değerini ifade etmektedir. Şekil incelendiğinde, artan doğal gaz miktarına bağlı olarak üniteye beslenen metan miktarında artma olmakla birlikte, bu artış grafikte hissedilir şekilde

görünmemektedir. Aynı şekilde buhar miktarı artışına bağlı olarak metanın esas reformlama ünitesindeki dönüşümü bu durumdan olumlu yönde etkilenmiştir. Doğal gaz:LPG oranının 0.3:0.7 olması durumundaki metan bileşimi değişimi (giriş ve çıkıştaki metan kmol/h miktarlarına göre) %81.53 iken, bu değer 0.7:0.3 oranı durumunda %82.13 olmuştur.



Şekil 6.13: Esas reformlama ünitesinde çıkış sıcaklığına bağlı olarak bileşenlerin değişimleri (buhar:hidrokarbon oranı : 3, esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığı 910°C).

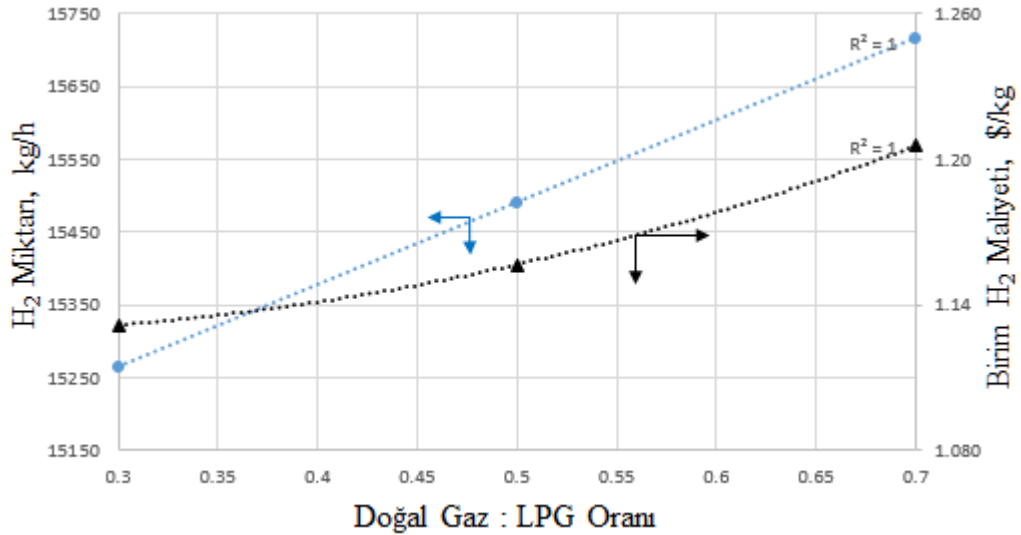
Esas reformlama ünitesine giden buhar miktarının artmasının sonucu olarak metan dönüşümü artmıştır. Çizelge 22’den görüleceği üzere bu artışa bağlı olarak metan slip azalmıştır. Metan slip azalışına (bkz. Çizelge 6.22) ve endotermik esas reformlama reaksiyonlarının artışına bağlı olarak tüketilen yakıt gazı miktarı Çizelge 6.23’den de görüleceği üzere artış göstermiştir.

Buhar:hidrokarbon oranı 3 ve esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığı 910°C alınarak gerçekleştirilen farklı doğal gaz/LPG oranları için maliyet analizi, Çizelge 6.23’te gösterilmektedir. Proseste kullanılan doğal gaz miktarının artışı, üretilen buhar ve hidrojen miktarlarının artışına neden olmaktadır. Buna bağlı olarak tüketilen yakıt gazı ve kazan besleme suyu artmaktadır.

Çizelge 6.23: Hidrokarbon karışımının buhar ile reformlanması prosesinde hidrokarbon karışım oranlarının etkisi.

Ünite Giriş/Çıkış Özellikleri	Birim	Doğal Gaz : LPG Oranı		
		0.3/0.7	0.5/0.5	0.7/0.3
Hidrokarbon besleme akımı	kg/h	13500/32354	22500/23110	31500/13866
Yakma Ünitelerinde Kullanılan Yakıt Miktarı	kg/h	13573	13775	13964
Ön-Reformlama Giriş Sıcaklığı	°C		455	
Ön-Reformlama Çıkış Sıcaklığı	°C	471.9	457.8	443.1
Reformlama Giriş Sıcaklığı	°C		580	
Reformlama Giriş Basıncı	bar		31.58	
Reformer Çıkış Basıncı	bar		29.22	
MTS Giriş Sıcaklığı	°C		200	
MTS Çıkış Sıcaklığı	°C	324.3	320.7	317.1
H ₂ Saflığı	%		99.9	
H ₂ Üretim Miktarı	kg/h	15265	15490	15715

Çizelge 6.24 ve Şekil 6.14'ten açıkça görüleceği üzere, doğal gaz artışına bağlı olarak buhar, harici yakıt, üretilen hidrojen miktarı, kazan besleme suyu ve birim kg başına H₂ maliyeti artış göstermektedir. Prosese beslenen hammadde içerisinde bulunan doğal gaz miktarının artışına bağlı olarak birim kg başına hidrojen maliyeti, doğal gaz oranı ile 2. derece polinom şekilde bir davranım göstermiştir (lineer korelasyon katsayısı, $r^2 : 0.9999$; 2. derece polinom ilişki korelasyon katsayısı, $r^2 : 1.0$).



Şekil 6.14: Doğal gaz : LPG oranına bağlı olarak H₂ üretim miktarı ve H₂ maliyet değişimi (LPG çarpanı).

Çizelge 6.24: Doğal gaz/LPG karışımı için elde edilen veriler esaslı karşılaştırılabilir maliyet tablosu.

Maliyet Unsuru	+ Doğal / Gaz / - LPG	Miktar, kg/h	Fiyat, \$/ton	Tutar \$/h	Toplam Maliyet \$/h	Birim H ₂ Maliyeti (\$/kg)
Doğal Gaz	-	13500.0	395	5332.5		
LPG	-	32354.0	357.6	11569.8		
Yakıt	- 0.3/	13573.0	407.3	5528.7	17277.5	1.1318
KSB	- 0.7	213703.9	3.9	830.2		
H ₂	+	15265	-	0.0		
YB Buhar	+	213704	28	5983.7		
Doğal Gaz		22500.0		8887.5		
LPG	-	23110.0		8264.1		
Yakıt	- 0.5/	13775.0	Üstteki	5611.0		
KSB	- 0.5	299747.9	ile aynı	1164.5	17907.5	1.1561
H ₂	+	15490.0	değerler	0.0		
YB Buhar	+	214986.4		6019.6		
Doğal Gaz		31500.0		12442.5		
LPG	-	13821.0		4942.4		
Yakıt	- 0.7/	13963.6	Üstteki	5687.8		
KSB	- 0.3	267224.2	ile aynı	1038.0	18942.6	1.2053
H ₂	+	15716.4	değerler	0.0		
YB Buhar	+	185155.5		6050.3		

6.4.2 Doğal gaz/nafta karışımı

Doğal gaz ve nafta karışımının üniteye beslendiği üç farklı durum bu bölümde incelenmektedir. Kullanılan buhar hidrokarbon oranı 3 olarak seçilmiş ve esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığı 910°C'dir. Esas reformlama ünitesi giriş çıkış akımlarının bileşim değişimi Çizelge 6.25'te gösterilmektedir. Çizelge incelendiğinde artan doğal gaz miktarına bağlı olarak reformer giriş akımında metan oranı doğal gaz LPG karışımında olduğu gibi artmaktadır. Nafta miktarının fazla olması ön reformlama ünitesinde gerçekleşen reaksiyonları arttırmaktadır. Buna bağlı olarak buhar tüketimi ve dolayısıyla esas reformlama ünitesine giren buhar miktarı azalmaktadır.

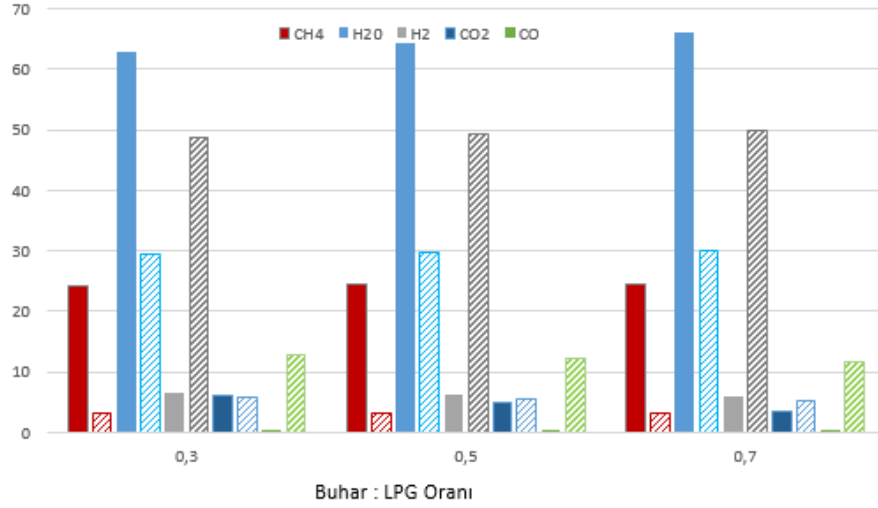
Çizelge 6.25: Doğal gaz:nafta oranına göre esas reformlama ünitesi giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi*.

Bileşen	Doğal Gaz/Nafta=0.3/0.7		Doğal Gaz/Nafta=0.5/0.5		Doğal Gaz/Nafta=0.7/0.3	
	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)
H ₂ O	62.84	29.50	64.45	29.71	65.99	29.92
H ₂	6.60	48.58	6.20	49.30	5.85	50.00
CO	0.12	12.78	0.07	12.17	0.04	11.57
CO ₂	6.16	5.86	4.76	5.54	3.40	5.23
CH ₄	24.18	3.21	24.35	3.17	24.49	3.12

* : Esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığının 910°C ve buhar hidrokarbon oranının 3 olması durumuna göredir.

Artan doğal gaz miktarı esas reformlama ünitesine giren buhar ve metan oranlarında artmaya neden olmuştur. Ancak buhar miktarı artışı daha fazla olduğundan metan dönüşümü artmış ve sonuçta oluşan hidrojen miktarı da artmıştır. Buhar:hidrokarbon oranı sabit iken reformlama ünitesine giden buhar miktarının artmasının nedeni, nafta miktarının azalması ve buna bağlı olarak C₂₊'lerin miktarının azalması ve burada gerçekleşen buhar tüketimine neden olan reaksiyonların azalmasıdır. Esas reformlama ünitesine giden buhar miktarının artmasının sonucu olarak metan dönüşümü artmıştır.

Şekil 6.15'te doğal gaz:nafta oranına bağlı olarak esas reformlama ünitesine giren ve çıkan bileşenlerin % mol değerlerindeki değişimler gösterilmektedir. Daha önceki benzer şekillerde olduğu gibi dolu bar bileşenin üniteye giriş özelliğini, hemen bitişiğindeki taralı bar ise aynı bileşenin ünite çıkışındaki bileşim değerini ifade etmektedir. Şekil incelendiğinde, artan doğal gaz miktarına bağlı olarak üniteye beslenen metan miktarında artma olmakla birlikte, bu artış grafikte hissedilir şekilde görünmemektedir. Aynı şekilde buhar miktarı artışına bağlı olarak metanın esas reformlama ünitesindeki dönüşümü bu durumdan olumlu yönde etkilenmiştir. Doğal gaz:LPG oranının 0.3:0.7 olması durumundaki metan bileşimi değişimi (giriş ve çıkıştaki metan kmol/h miktarlarına göre) %81.22 iken, bu değer 0.7:0.3 oranı durumunda %82.01 olmuştur.



Şekil 6.15: Esas reformlama ünitesinde çıkış sıcaklığına bağlı olarak bileşenlerin değişimleri (buhar:hidrokarbon oranı: 3, esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığı 910°C).

Esas reformlama ünitesinde tüketilen hammaddelerden olan buhar miktarının artışına bağlı olarak metan dönüşümü artmıştır. Çizelge 25’den görüleceği üzere bu artışa bağlı olarak metan slip azalmıştır. Metan slip azalışına (bkz. Çizelge 6.25) ve endotermik esas reformlama reaksiyonlarının artışına bağlı olarak tüketilen yakıt gazı miktarı Çizelge 6.26’den de görüleceği üzere artış göstermiştir.

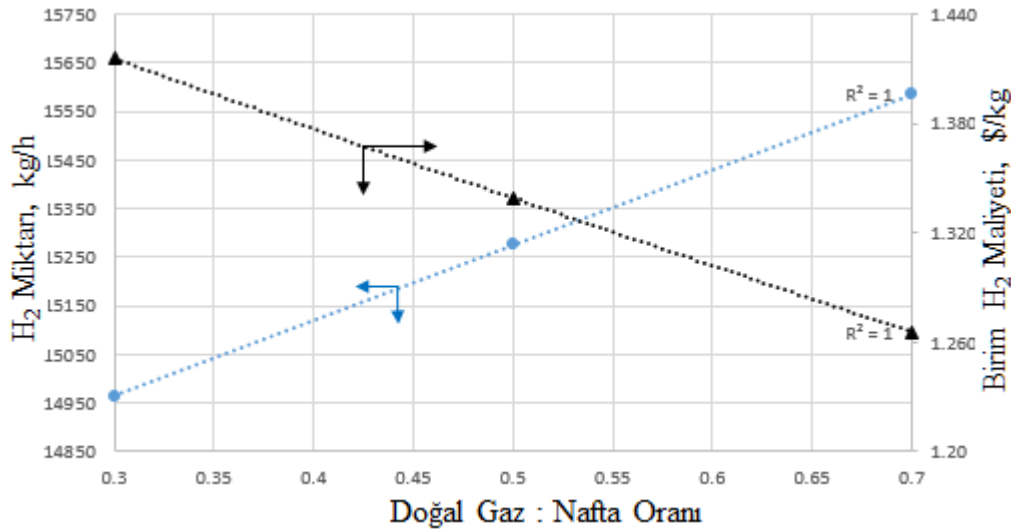
Çizelge 6.26: Hidrokarbon karışımının buhar ile reformlanması prosesinde hidrokarbon karışım oranlarının etkisi.

Ünite Giriş/Çıkış Özellikleri	Birim	Doğal Gaz : Nafta Oranı		
		0.3/0.7	0.5/0.5	0.7/0.3
Hidrokarbon besleme akımı	kg/h	13500/32249	22500/23035	31500/13821
Yakma Ünitelerinde Kullanılan Yakıt Miktarı	kg/h	13426	13673	13906
Ön-Reformlama Giriş Sıcaklığı	°C		455	
Ön-Reformlama Çıkış Sıcaklığı	°C	476	460.9	445
Reformlama Giriş Sıcaklığı	°C		580	
Reformlama Giriş Basıncı	bar		31.58	
Reformer Çıkış Basıncı	bar		29.22	
MTS Giriş Sıcaklığı	°C		200	
MTS Çıkış Sıcaklığı	°C	326.8	322.5	318.2
H ₂ Saflığı	%		99.9	
H ₂ Üretim Miktarı	kg/h	14965	15275	15586

Buhar:hidrokarbon oranı 3 ve esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığı 910°C alınarak gerçekleştirilen farklı doğal gaz/nafta oranları için maliyet analizi, Çizelge 6.27'de gösterilmektedir. Proseste kullanılan doğal gaz miktarının artışı, üretilen buhar ve hidrojen miktarlarının artışına neden olmaktadır. Buna bağlı olarak tüketilen yakıt gazı ve kazan besleme suyu artmaktadır. Çizelge 6.27 ve Şekil 6.14'ten açıkça görüleceği üzere, doğal gaz artışına bağlı olarak buhar, harici yakıt, üretilen hidrojen miktarı, kazan besleme suyu ve birim kg başına H₂ maliyeti artış göstermektedir. Prosese beslenen hammadde içerisinde bulunan doğal gaz miktarının artışına bağlı olarak birim kg başına hidrojen maliyeti, doğal gaz miktarı ile 2. derece polinom şekilde bir davranım göstermiştir (lineer korelasyon katsayısı, r^2 : 0.9999; 2. derece polinom ilişki korelasyon katsayısı, r^2 : 1.0).

Çizelge 6.27: Doğal gaz/nafta karışımı için elde edilen veriler esaslı karşılaştırılabilir maliyet tablosu.

Maliyet Unsuru	+ / -	Doğal Gaz / Nafta	Miktar, kg/h	Fiyat, \$/ton	Tutar \$/h	Toplam Maliyet \$/h	Birim H ₂ Maliyeti (\$/kg)
Doğal Gaz	-		13500.0	395	5332.5		
Nafta	-		32249.0	469.3	15132.8		
Yakıt	-	0.3/	13426	407.3	5468.8	21186.1	1.4157
KSB	-	0.7	299557	3.9	1163.8		
H ₂	+		15265	-	0.0		
YB Buhar	+		211138	28	5911.9		
Doğal Gaz			22500.0		8887.5		
Nafta	-		23035.0		10809.2		
Yakıt	-	0.5/	13673.0	Üstteki	5569.4		
KSB	-	0.5	298799.0	ile aynı	1160.8	20456.6	1.3392
H ₂	+		15275.0	değerler	0.0		
YB Buhar	+		213226.0		5970.3		
Doğal Gaz			31500.0		12442.5		
Nafta	-		13821.0		6485.5		
Yakıt	-	0.7/	13906.0	Üstteki	5664.3		
KSB	-	0.3	297790.0	ile aynı	1156.9	19727.3	1.2657
H ₂	+		15586.0	değerler	0.0		
YB Buhar	+		215071.0		6022.0		



Şekil 6.16: Doğal gaz : Nafta oranına bağlı olarak H₂ üretim miktarı ve H₂ maliyeti değişimi (Nafta çarpanı).

6.5 Değerlendirme

Bu çalışma kapsamında buhar ile reformlama esaslı endüstriyel bir hidrojen üretim tesisi modellenmiş ve bu model ile üç farklı hammadde kullanılarak hidrojen üretimine etki edecek farklı senaryolar üzerinden prosesteki değişimler ve belirli bir yaklaşım ile maliyet analizleri ortaya konulmuştur. Bu senaryolar buhar:hidrokarbon oranının değişimi (her bir hidrokarbon hammaddesi için mevcut endüstriyel üretimde kullanılan oranların belirli aralıklarla değiştirilmesi), esas reformlama reaktörü çıkış sıcaklığının (875-925°C aralığında) değişimi ve doğal gaz/LPG ve doğal gaz/nafta karışımlarının üzerine kurgulanmıştır. Proses analiz sürecinde öncelikle sabit hidrojen üretim miktarı (14500 kg H₂/h) esas alınarak, çalışılması hedeflenen üç farklı hammadde (doğal gaz, LPG ve nafta) için farklı buhar:hidrokarbon oranları üzerinden (literatürde belirtilen çalışma aralığından uygun birisinin seçilmesiyle), her bir hammadde için hedeflenen hidrojen miktarının elde edilebileceği hammadde miktarları ortaya konulmuştur. Hammadde miktarları belirlendikten sonra sabit reformlama ünitesi çıkış sıcaklığında (910°C) farklı buhar:hidrokarbon oranlarına bağlı olarak proses analiz edilmiştir. Esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığı ve buhar:hidrokarbon oranı sabit iken (910°C ve 3) doğal gaz/LPG ve doğal gaz/nafta karışımı (0.3/0.7, 0.5/0.5 ve 0.7/0.3) sisteme beslenerek proses analiz edilmiştir. Seçilen buhar:hidrokarbon oranları endüstriyel koşullara uygunluk açısından literatürde de belirtilen buhar fazlası olacak şekilde kullanılmış, ön reformlama ünitesinden reformlama ünitesine metandan daha yüksek

karbon sayısına sahip hidrokarbon geçişi engellenmiştir. Bu nedenle buhar artışının n reformlama reaktörüne etkisi sadece sıcaklık azalımı olacak şekilde sonuçlara yansımıştır. Esas reaksiyonun gerçekleştiği reaktör olan reformlama nitesi, artan buhara bağlı olarak metan dönüşümünün artmasına neden olmuş ve bu üniteyi takip eden MTS reaktörü ile kalan karbonmonoksit dönüşümü tamamlanmıştır. Bu süreç sonucunda oluşan hidrojen miktarı buhar artışına bağlı olarak çalışılan  hammadde için de artış göstermiştir. Sıcaklık artışı durumu için her hammadde için belirli bir buhar:hidrokarbon oranı üzerinden sıcaklık denemeleri gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık artışı, esas reformlama reaktörü çıkış sıcaklığı üzerinden tanımlandığından, bu ünitenin öncesinde bulunan n reformlama reaktörü için bir değişiklik yaratmamıştır. Artan esas reformlama nitesi sıcaklığı ile birlikte metan dönüşümü artarak çıkışta hidrojen ve karbonmonoksit miktarlarının artışına neden olmuştur. Bu artış sonrası MTS reaktörü için oluşan yük artmış ve bu da bu ünitedeki çıkış sıcaklığı yükselmesine neden olmuştur. Sonuç olarak da toplam üretilen hidrojen miktarı artmıştır. Doğal gaz/LPG ve doğal gaz/nafta karışımları için doğal gaz oranının artması n reformlama nitesi çıkış sıcaklığı düşürmektedir. Bunun nedeni hammadde içeriğinde bulunan C_{+2} hidrokarbon miktarının azalmış olmasıdır. Bu azalışa bağlı olarak bu ünitede tüketilen buhar miktarı da azalım göstermiştir. Sonuç olarak iki karışım için de esas reformlama ünitesine giden metan ve buhar miktarı artmıştır. Bu artışlara bağlı olarak toplam metan dönüşümü artarak toplam hidrojen üretimini de arttırmıştır.

Bu irdelemeler sonucu ortaya çıkan tabloya göre buhar oranı ve sıcaklığın artması kg başına hidrojen maliyetinde doğal gaz ve LPG için artış yaratırken nafta için düşüş yaratmıştır. Maliyet tablosu incelendiğinde en büyük etkinin hammadde fiyatından kaynaklandığı görülmektedir. Maliyet hesaplaması yapılırken yakıt gazı fiyatı hammadde fiyatı ile aynı alındığında buhar:hidrokarbon oranı ve esas reformlama nitesi çıkış sıcaklığı artışı için kg hidrojen birim maliyeti  hammadde için de düşmektedir. Çizelge E serisi bu maliyetleri ayrı ayrı göstermektedir. Buhar ve sıcaklık artışı yakıt gazı tüketimine benzer şekilde artış yönünde etki etmektedir. Yakıt gazı tüketiminin artmasından kaynaklı maliyet artışı elde edilen hidrojene düşük kalmaktadır. Bu nedenle maliyet düşmektedir. Ancak Ek E bölümündeki izelge E1 incelendiğinde buhar : doğal gaz oranı artıkça birim kg hidrojen maliyetinin 2 ila 3 arasında azalarak ilerlediği ancak bu oran 4 seçildiğinde maliyetin 3 oranına kıyasla

yükseldiği gözlemlenmektedir. Bunun nedeni gerçekleşebilecek metan dönüşümünün maksimize hale gelip sisteme verilen buhar fazlasının gereksiz yakıt tüketimi dışında bir işe yaramamasıdır. Yakıt gazı artışına rağmen hidrojen üretimi yeterli seviyede gerçekleşmeyip gereksiz maliyet oluşturmaktadır. Bu durumlar ışığında hammadde fiyatının hidrojen maliyetinde en önemli etkeni oluşturduğu görülmektedir. Ancak hammadde ve yakıt gazı arasındaki fiyat farkı, buhar ve sıcaklık artışı sonucunda hidrojen maliyetinin hangi yöne kaydığını belirleyen faktördür. Bu nedenlerle üretilen hidrojen için kullanılan hammadde seçimi maliyet bakımından kritik öneme sahiptir. Aynı şekilde kullanılan yakıt gazı maliyeti de çalışılabilecek buhar : hidrokarbon oranı veya esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığı belirlenirken kullanılabilecek faktörlerden biridir.

Temel olarak alınan hidrojen üretim tesisinin bir rafineri içinde olduğu varsayımıyla hazırlanan bu tez kapsamında, doğal gazı ek olarak LPG veya naftanın kullanımının maliyetten ziyade zorunluluk zamanlarında kullanımının daha uygun bir seçenek olarak değerlendirilmesi gerektiği hususu, yapılan bu çalışma çerçevesinde ortaya çıkan sonuçlardan birisidir. Bu sonuca varılırken, tez çalışmasında kullanılan hammadde fiyatlarının 2019 yılının son 6 aylık ortalaması alındığı ve bunun üzerinden nihai sonuçlara varılmış olduğuna da dikkat etmek gerekir. Bu fiyatlamaların geçmişte çok daha farklı noktalarda olduğu görülmüştür. Nafta ve LPG fiyatlarının doğal gazdan daha cazip olduğu uzun dönemler olmuştur ve bu durum da ham petrol fiyatına bağlı olduğundan, gelecekte de benzer salınımlar yapabilecektir. Ek C bölümündeki Çizelge C.1’de 2020 Mart ayı fiyat ortalamaları kullanılarak temel sıcaklık ve buhar:hidrokarbon oranı için maliyet hesaplaması yapılmıştır. Çizelgeden görüleceği üzere en cazip fiyat naftaya aittir. Bunun nedeni ham petrol fiyatlarındaki düşüş sebebiyle nafta fiyatlarının düşmüş olmasıdır. Bu nedenle hidrojen üretim tesisinin ikincil hammadde işleyebilir nitelikte olması ve bölgesel olarak bu ikincil hammaddenin nafta veya LPG olması konusunda bu iki hammadde için bölgesel arz-talep dengesinin gözetilip oluşacak fiyat farklılıklarına bağlı karlı hidrojen üretim hammaddelerinin (LPG, nafta veya doğal gaz ile karışımları) kullanılabilir olması önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Idriss, H., Scott M. & Subramani V.** (2015). Introduction to Hydrogen and Its Properties, Compendium of Hydrogen Energy, pp. 3-19.
- [2] **Annual Energy Outlook** (2015) Erişim: 05 Aralık 2019, https://www.eia.gov/pressroom/presentations/sieminski_05042015.pdf
- [3] **Granovskii, M., Dincer, I. & Rosen, M.A.** (2007). Air pollution reduction via use of green energy sources for electricity and hydrogen production, *Atmospheric Environment*, 41 (8), 1777-1783.
- [4] **Annual Energy Outlook** (2016). Erişim: 05 Aralık 2019, [https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484\(2016\).pdf](https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484(2016).pdf).
- [5] **Srivastava, V.C.**, (2012). An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels, *RSC Advances*, (2), 759-783.
- [6] **Robinson, P. & Dolbear, G.E.** (2007). Hydrotreating and Hydrocracking: Fundamentals, Practical Advances in Petroleum Processing, pp. 177-218, Springer.
- [7] **LIU, F. & ZHANG, N.** (2004). Strategy of Purifier Selection and Integration in Hydrogen Networks, *Chemical Engineering Research and Design* 82(10), 1315-1330.
- [8] **Jones, D.S.J. & Pujado, P.R.** (2006). Handbook of Petroleum Processing, Chicago, IL. USA Springer.
- [9] **Navarro, R.M., Guil, R., Fierro, J.L.G.** (2015). Introduction to Hydrogen and Its Properties, Compendium of Hydrogen Energy, pp. 21-61.
- [10] **Amin, Ashraf M., Croiset E. & Epling W.** (2010). Review of methane catalytic cracking for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(4), 2904-2935.
- [11] **MLA.** (1984). Perry's Chemical Engineers' Handbook. New York :McGraw-Hill.
- [12] **Nikolaidis, P., Poullikkas, A.** (2017). A comparative overview of hydrogen production processes, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (67), 597-611.
- [13] **Kothari, R., Buddhi, D. & Sawhney, R.L.** (2008). Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (12), 553–563.
- [14] **Pefia, M.A., Gomez, J.P. & Fierro, J.L.G.** (1996). New catalytic routes for syngas and hydrogen production, *Applied Catalysis A: General* (144) 7-57
- [15] **Speight, J.G.** (2015). Gasification processes for syngas and hydrogen production, *Gasification for Synthetic Fuel Production Fundamentals, Processes and Applications Woodhead Publishing Series in Energy*, 119-146.
- [16] **Speight, J. G.** (2008). Synthetic Fuels Handbook: Properties, Process, and Performance. New York : McGraw-Hill .

- [17] **Speight, J. G.** (2011). Hydrocarbons from Synthesis Gas, Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes, pp.281-323.
- [18] **El-Shafie, M., I., Hayakawa, Y. & Kambara, S.** (2019) Hydrogen Production Technologies Overview, Journal of Power and Energy Engineering, (7), 107-154.
- [19] **Al-Zareer, M., Dincer, I. & Rosen, M., A.** (2018). Analysis and assessment of a hydrogen production plant consisting of coal gasification, thermochemical water decomposition and hydrogen, Energy Conversion and Management, (157), 600-618.
- [20] **Abbas, S.Z., Dupont, V. & Mahmud, T.** (2016). Hydrogen Production by Steam Reforming of Commercially Available LPG in UAE, Chemical Engineering Communications, 204:2, 141-148.
- [21] **Long, R., Picioccio, K. & Zagoria, A.** (2011). Optimising hydrogen production and use, Petrol. Tech. Q., Autumn, 1–12.
- [22] **Emonts, B. & Stolten, D.** (2016). Industrial Utilization of Hydrogen, Hydrogen Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology, pp 1-18.
- [23] **Alves, J. J. & Towler, G. P.** (2002). Analysis of Refinery Hydrogen Distribution Systems, Ind. Eng. Chem. Res. 41,(23), 5759-5769.
- [24] **Broadhurst, P., Shah, J. & Marin, R., P.,** (2006) Hydrogen Production by Catalytic Hydrocarbon Steam Reforming, Advances in Refining Catalysis. pp. 265-325.
- [25] **Benito, M.** (2005). New Trends in Reforming Technologies: from Hydrogen Industrial Plants to Multifuel Microreformers, Catalysis Reviews, 491-588.
- [26] **Garcia, L.** (2015). Introduction to Hydrogen and Its Properties, Compendium of Hydrogen Energy, pp. 83-107.
- [27] **Silva, P. P., Ferreira, R. A., Nunes, J. F., Sousa, J. A., Romanielo, L. L., Noronha, F. B., & Hori, C. E.** (2015) Production of Hydrogen From The Stean and Oxidative Reforming of LPG: Thermodynamic and Experimental Study, Braz. J. Chem. Eng. vol.32 no.3.
- [28] **Lloyd, L.** (2011). Synthesis Gas Fundamental and Applied Catalyst, Handbook of Industrial Catalysts, Springer Science and Business Media.
- [29] **Carlsson, M.** (2015). Carbon Formation in Steam Reforming and Effect of Potassium Promotion, Johnson Matthey Technology Review, vol.59 no. 4

Ekler

A. Ön-reformlama ünitesi ile ilgili ek bilgiler

B. Esas reformlama ünitesi ile ilgili ek bilgiler

C. MTS ünitesi ile ilgili ek bilgiler

D. Doğal Gaz, LPG ve Nafta'nın Mart Ayı Fiyat Ortalaması ile Maliyet Hesaplaması

E. Doğal Gaz, LPG ve Nafta'nın Hammadde Fiyatı ile Yakıt Gazı Fiyatlarının Aynı Olduğu Durumu İçin Maliyet Hesaplaması



Ek A. Ön-reformlama ünitesi ile ilgili ek bilgiler

Çizelge A1: Buhar:Doğal gaz oranına göre ön-reformlama ünitesindeki giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi*.

Buhar : Doğal Gaz Oranı						
2.00			2.25		2.50	
Bileşen	Giriş Akım (%) (% mol)	Çıkış Akım (%) (% mol)	Giriş Akım (%) (% mol)	Çıkış Akım (%) (% mol)	Giriş Akım (%) (% mol)	Çıkış Akım (%) (% mol)
H ₂ O	63.18	57.39	66.04	60.27	68.49	62.75
H ₂	1.69	6.24	1.56	6.17	1.44	6.10
CO	0	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02
CO ₂	0.043	1.80	0.04	1.76	0.04	1.73
CH ₄	32.42	34.12	29.90	31.38	27.74	29.04
C ₂ H ₆	1.89	0.00	1.75	0.00	1.62	0.00
C ₃ H ₈	0.34	0.00	0.31	0.00	0.28	0.00
2.75			3.00		4.0	
H ₂ O	70.60	64.89	72.45	66.77	78.01	72.46
H ₂	1.36	6.03	1.28	5.97	1.02	5.74
CO	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01
CO ₂	0.03	1.70	0.03	1.67	0.03	1.58
CH ₄	25.87	27.03	24.24	25.26	19.35	19.96
C ₂ H ₆	1.51	0.00	1.42	0.00	1.13	0.00
C ₃ H ₈	0.27	0.00	0.25	0.00	0.20	0.00

* : Esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığının 910°C olması durumuna göre.

Çizelge A2: Buhar:LPG oranına göre ön-reformlama ünitesindeki giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi*.

Buhar : LPG Oranı						
2.80			3.00		3.25	
Bileşen	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)
H ₂ O	85.93	55.11	86.86	57.40	87.87	59.93
H ₂	2.31	8.24	2.15	8.04	1.99	7.81
CO	0	0.22	0	0.19	0	0.16
CO ₂	0.0013	8.23	0.0012	7.85	0.0011	7.41
CH ₄	0.00024	28.19	0.00022	26.51	0.0002	24.68
C ₂ H ₆	0.00962	0.00239	0.00899	0.00	0.0083	0.00
C ₃ H ₈	3.1334	0.00	2.92603	0.00	2.7025	0.00
n-bütan	4.9593	0.00	4.6311	0.00	4.2773	0.00
i-bütan	3.0853	0.00	2.8811	0.00	2.6610	0.00
1-büten	0.2285	0.00	0.2134	0.00	0.1971	0.00
i-büten	0.1924	0.00	0.1797	0.00	0.1659	0.00
3.50			3.75			
H ₂ O	88.73	62.15	89.47	64.12		
H ₂	1.85	7.60	1.73	7.40		
CO	0	0.14	0	0.12		
CO ₂	0.0011	7.03	0.0009	6.69		
CH ₄	0.00019	23.97	0.00018	21.66		
C ₂ H ₆	0.0077	0.00	0.0072	0.00		
C ₃ H ₈	2.5107	0.00	2.3443	0.00		
n-bütan	3.9737	0.00	3.7104	0.00		
i-bütan	2.4721	0.00	2.3083	0.00		
1-büten	0.1831	0.00	0.1710	0.00		
i-büten	0.1542	0.00	0.1439	0.00		

* : Esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığının 910°C olması durumuna göre dir.

Çizelge A3: Buhar:Nafta oranına göre ön-reformlama ünitesindeki giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi*.

Buhar : Nafta Oranı						
Bileşen	3.00		3.25		3.5	
	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)
H ₂ O	89.94	56.08	90.73	58.74	91.41	61.08
H ₂	2.23	8.046	2.057	7.81	1.91	7.596
CO	-	0.242	-	0.203	-	0.173
CO ₂	-	9.182	-	8.654	-	8.188
CH ₄	-	26.44	-	24.58	-	22.96
C ₂ H ₆	-	0.002	-	0.002	-	0.002
n-bütan	1.3037	-	1.2008	-	1.113	-
Benzen	0.152	-	0.14	-	0.1298	-
Toluen	0.0520	-	0.047	-	0.0444	-
n-pentan	1.0943	-	1.0079	-	0.9342	-
i-pentan	1.2776	-	1.1768	-	1.0907	-
pentan+	3.9373	-	3.6263	-	3.3611	-
Bileşen	3.75		4.00			
	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)		
H ₂ O	92.00	63.14	92.51	64.98		
H ₂	1.78	7.4	1.66	7.221		
CO	-	0.149	-	0.131		
CO ₂	-	7.774	-	7.404		
CH ₄	-	21.53	-	20.26		
C ₂ H ₆	-	0.001	-	0.001		
n-bütan	1.0371	-	0.9709	-		
Benzen	0.1209	-	0.1132	-		
Toluen	0.0414	-	0.0387	-		
n-pentan	0.8705	-	0.8150	-		
i-pentan	1.0163	-	0.9515	-		
pentan+	3.1319	-	2.9320	-		

* : Esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığının 910°C olması durumuna göre dir.

Çizelge A4: Doğal gaz:LPG oranına göre ön-reformlama ünitesindeki giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi*.

Doğal gaz : LPG Oranı						
	0.3/0.7		0.5/0.5		0.7/0.3	
Bileşen	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)
H ₂ O	81.22	59.80	77.80	61.35	74.63	62.83
H ₂	2.03	7.31	1.96	6.87	1.89	6.49
CO	0	0.11	0.22	0.07	0	0.04
CO ₂	0	5.91	8.23	4.64	0.0011	3.40
CH ₄	8.76	26.75	14.06	26.89	19.00	26.99
C ₂ H ₆	0.52	0.00	0.83	0.00	1.11	0.00
C ₃ H ₈	2.02	1.48	1.48	0.00	0.97	0.00
n-bütan	3.06	2.11	2.11	0.00	1.22	0.00
i-bütan	1.90	1.31	1.31	0.00	0.76	0.00
1-büten	0.34	0.24	0.24	0.00	0.14	0.00

* : Esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığının 910°C ve buhar hidrokarbon oranının 3 olması durumuna göredir.

Çizelge A5: Doğal gaz:Nafta oranına göre ön-reformlama ünitesindeki giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi*.

Doğal Gaz : Nafta Oranı						
	0.3/0.7		0.5/0.5		0.7/0.3	
Bileşen	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)
H ₂ O	83.09	58.95	79.02	60.77	75.29	62.52
H ₂	2.08	7.29	1.99	6.84	1.90	6.45
CO	-	0.13	-	0.08	-	0.05
CO ₂	-	6.80	-	5.26	-	3.75
CH ₄	8.98	26.72	14.31	26.87	19.19	26.99
C ₂ H ₆	0.52	0.00	0.84	0.00	1.12	0.00
C ₃ H ₈	0.09	-	0.15	-	0.20	-
n-bütan	0.85	-	1.30	-	0.33	-
Benzen	0.10	-	0.15	-	0.04	-
Toluen	0.03	-	0.02	-	0.01	-
n-pentan	0.71	-	0.49	-	0.28	-
i-pentan	0.83	-	0.57	-	0.33	-
pentan+	2.70	-	1.16	-	1.00	-

* : Esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığının 910°C ve buhar hidrokarbon oranının 3 olması durumuna göredir.

Ek B. Esas reformlama ünitesi ile ilgili ek bilgiler

Çizelge B1: Buhar:Doğal gaz oranına göre esas reformlama ünitesi giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi*.

Buhar : Doğal Gaz Oranı						
2.25			2.75		4.00	
Bileşen	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)
H ₂ O	61.8	23.77	66	28.1	73.14	37.18
H ₂	5.94	54.04	5.83	52.2	5.596	47.05
CO	0.02	12.63	0.01	11.4	0.011	8.815
CO ₂	1.7	4.194	1.64	4.63	1.538	5.261
CH ₄	30.2	5.116	26.1	3.51	19.47	1.507

* : Esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığının 910°C olması durumuna göre.

Çizelge B2: Buhar:LPG oranına göre esas reformlama ünitesi giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi*.

Buhar : LPG Oranı				
3.00			3.50	
Bileşen	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)
H ₂ O	61.43	29.26	65.33	33.17
H ₂	7.28	48.21	6.96	46.45
CO	0.17	13.20	0.13	11.74
CO ₂	7.10	6.05	6.44	6.33
CH ₄	24.00	3.27	21.14	2.29

* : Esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığının 910°C olması durumuna göre.

Çizelge B3: Buhar:Nafta oranına göre esas reformlama ünitesi giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi*.

Buhar : Nafta Oranı				
3.25			3.75	
Bileşen	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)
H ₂ O	62.48	31.18	66.12	34.96
H ₂	7.103	46.66	6.803	44.9
CO	0.185	12.92	0.137	11.47
CO ₂	7.87	6.519	7.147	6.747
CH ₄	22.35	2.721	19.79	1.92

* : Esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığının 910°C olması durumuna göredir.

Ek C. MTS ünitesi ile ilgili ek bilgiler

Çizelge C1: Buhar:Doğal gaz oranına göre MTS ünitesindeki giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi*.

Buhar : Doğal Gaz Oranı						
2.00			2.25		2.50	
Bileşen	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)
H ₂ O	21.42	10.9	23.77	13.3	25.98	15.75
H ₂	54.86	65.4	54.04	64.5	53.13	63.35
CO	13.28	2.76	12.63	2.21	12	1.778
CO ₂	3.918	14.4	4.194	14.6	4.429	14.65
CH ₄	6.244	6.24	5.116	5.12	4.226	4.226
2.75			3.00		4.0	
H ₂ O	28.1	18.12	30.1	20.4	37.18	28.91
H ₂	52.2	62.11	51.2	60.8	47.05	55.32
CO	11.4	1.441	10.8	1.18	8.815	0.533
CO ₂	4.63	14.58	4.8	14.4	5.261	13.52
CH ₄	3.51	3.513	2.94	2.94	1.507	1.507

* : Esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığının 910°C olması durumuna göreler.

Çizelge C2: Esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığına bağlı olarak MTS ünitesindeki giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi* (hidrokarbon: doğal gaz).

Esas Reformlama Ünitesi Çıkış Sıcaklığı. °C						
850			875		900	
Bileşen	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)
H ₂ O	29.68	21.17	27.99	18.66	26.5	16.51
H ₂	48.25	56.77	50.47	59.80	52.43	62.42
CO	9.33	0.81	10.5	1.17	11.59	1.60
CO ₂	5.22	13.74	4.89	14.22	4.56	14.56
CH ₄	7.26	7.26	5.89	5.89	4.67	4.67
910			925			
H ₂ O	25.98	15.75	25.25	14.74		
H ₂	53.13	63.35	54.09	64.59		
CO	12.00	1.78	12.57	2.06		
CO ₂	4.43	14.65	4.243	14.75		
CH ₄	4.23	4.23	3.61	3.61		

* : Buhar:Doğal gaz oranının 2.5 olması durumuna göreler.

Çizelge C3: Buhar:LPG oranına göre MTS ünitesindeki giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi*.

Buhar : LPG Oranı						
2.80			3.00		3.25	
Bileşen	Giriş Akım (%) mol)	Çıkış Akım (%) mol)	Giriş Akım (%) mol)	Çıkış Akım (%) mol)	Giriş Akım (%) mol)	Çıkış Akım (%) mol)
H ₂ O	27.58	16.08	29.26	18.02	31.27	20.40
H ₂	48.87	60.38	48.21	59.46	47.35	58.22
CO	13.85	2.34	13.20	1.96	12.44	1.57
CO ₂	5.90	17.41	6.05	17.29	6.21	17.07
CH ₄	3.79	3.79	3.27	3.27	2.73	2.73
3.50			3.75			
H ₂ O	33.17	22.71	34.99	24.94		
H ₂	46.45	56.92	45.54	55.60		
CO	11.74	1.27	11.09	1.04		
CO ₂	6.33	16.80	6.44	16.49		
CH ₄	2.29	2.29	1.94	1.94		

* : Esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığının 910°C olması durumuna göre dir.

Çizelge C4: Esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığına bağı olarak MTS ünitesindeki giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi* (hidrokarbon: LPG).

Esas Reformlama Ünitesi Çıkış Sıcaklığı. °C						
850			875		900	
Bileşen	Giriş Akım (%) mol)	Çıkış Akım (%) mol)	Giriş Akım (%) mol)	Çıkış Akım (%) mol)	Giriş Akım (%) mol)	Çıkış Akım (%) mol)
H ₂ O	32.50	22.93	31.00	20.62	29.71	18.69
H ₂	43.83	53.41	45.86	56.24	47.60	58.63
CO	10.57	0.99	11.74	1.37	12.81	1.79
CO ₂	7.13	16.70	6.66	17.04	6.22	17.24
CH ₄	5.96	5.96	4.73	4.73	3.65	3.65
910			925			
H ₂ O	29.26	18.02	28.66	17.14		
H ₂	48.21	59.46	49.03	60.56		
CO	13.20	1.96	13.74	2.21		
CO ₂	6.05	17.29	5.81	17.34		
CH ₄	3.27	3.27	2.74	2.74		

* : Buhar:LPG oranının 3.0 olması durumuna göre dir.

Çizelge C5: Buhar:Nafta oranına göre MTS ünitesindeki giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi*.

Buhar : Nafta Oranı						
3.00			3.25		3.50	
Bileşen	Giriş Akım (%) mol)	Çıkış Akım (%) mol)	Giriş Akım (%) mol)	Çıkış Akım (%) mol)	Giriş Akım (%) mol)	Çıkış Akım (%) mol)
H ₂ O	29.14	17.57	31.18	19.99	33.11	22.34
H ₂	47.5	59.07	46.66	57.85	45.79	56.57
CO	13.73	2.165	12.92	1.73	12.17	1.39
CO ₂	6.363	17.93	6.519	17.71	6.645	17.42
CH ₄	3.264	3.264	2.721	2.72	2.28	2.28
3.75			4.00			
H ₂ O	34.96	24.61	36.71	26.80		
H ₂	44.9	55.25	44.00	53.91		
CO	11.48	1.13	10.83	0.92		
CO ₂	6.75	17.09	6.83	16.74		
CH ₄	1.92	1.92	1.62	1.63		

* : Esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığının 910°C olması durumuna göre.

Çizelge C6: Esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığına bağlı olarak MTS ünitesindeki giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi* (hidrokarbon: Nafta).

Esas Reformlama Ünitesi Çıkış Sıcaklığı. °C						
850			875		900	
Bileşen	Giriş Akım (%) mol)	Çıkış Akım (%) mol)	Giriş Akım (%) mol)	Çıkış Akım (%) mol)	Giriş Akım (%) mol)	Çıkış Akım (%) mol)
H ₂ O	32.32	22.39	30.84	20.11	29.58	18.22
H ₂	43.13	53.06	45.16	55.88	46.89	58.25
CO	11.04	1.113	12.25	1.52	13.34	1.98
CO ₂	7.53	17.46	7.022	17.75	6.543	17.90
CH ₄	5.971	5.971	4.733	4.73	3.649	3.65
910			925			
H ₂ O	29.14	17.57	28.55	16.71		
H ₂	47.50	59.07	48.32	60.16		
CO	13.73	2.17	14.28	2.44		
CO ₂	6.36	17.93	6.11	17.95		
CH ₄	3.26	3.264	2.74	2.74		

* : Buhar:Nafta oranının 3.0 olması durumuna göre.

Çizelge C7: Doğal gaz:LPG oranına göre MTS ünitesi giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi*.

Doğal Gaz : LPG Oranı						
0.3/0.7			0.5/0.5		0.7/0.3	
Bileşen	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)
H ₂ O	29.57	18.82	29.76	19.34	29.93	19.85
H ₂	49.07	59.83	49.64	60.06	50.20	60.29
CO	12.42	1.67	11.92	1.50	11.43	1.35
CO ₂	5.65	16.41	5.40	15.82	5.15	15.23
CH ₄	3.21	3.21	3.17	3.17	3.12	3.12

* : Esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığının 910°C ve buhar:LPG oranının 3 olması durumuna göredir.

Çizelge C8: Doğal gaz:Nafta oranına göre MTS ünitesi giriş ve çıkış akımlarındaki bileşimlerin değişimi*.

Doğal Gaz : Nafta Oranı						
0.3/0.7			0.5/0.5		0.7/0.3	
Bileşen	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)	Giriş Akım (% mol)	Çıkış Akım (% mol)
H ₂ O	29.50	18.51	29.71	19.13	29.92	19.73
H ₂	48.58	59.57	49.30	59.88	50.00	60.18
CO	12.78	1.79	12.17	1.58	11.57	1.39
CO ₂	5.86	16.84	5.54	16.12	5.23	15.41
CH ₄	3.21	3.21	3.17	3.17	3.12	3.12

* : Esas reformlama ünitesi çıkış sıcaklığının 910°C ve buhar:LPG oranının 3 olması durumuna göredir.

Ek D. Doğal Gaz. LPG ve Nafta'nın Mart Ayı Fiyat Ortalaması ile Maliyet Hesaplaması

Çizelge D.1: Seçilen buhar:hidrokarbon oranları esaslı mart ayı fiyat ortalaması ile maliyet hesaplaması.

Maliyet Unsuru	+ /	Buhar/Hidrokarbon Oranı	Miktar. kg/h	Fiyat. \$/ton	Tutar \$/h	Toplam Maliyet \$/h	Birim H ₂ Maliyeti (\$/kg)
Doğal							
Gaz	-		45000.0	385	17325		
Yakıt*	-	2.5	11166.9	390	4355.1	16903.7	1.1159
KSB	-		281891.1	3.9	1095.1		
H ₂	+		15147.5	-	0.0		
YB Buhar	+		209697.1	28.0	5871.5		
LPG	-		46220.0	375	17332.5		
Yakıt*	-		13250.9	390	5167.8		
KSB	-	3	302538.5	3.9	1175.4	17754.2	1.1893
H ₂	+		14928.1	-	0.0		
YB Buhar	+		211480.4	28.0	5921.5		
Nafta	-		46070.0	232.8	10722.8		
Yakıt*	-		13032.6	390	5082.7		
KSB	-	3	300624.1	3.9	1167.9	11159.8	0.7697
H ₂	+		14499.5	-	0.0		
YB Buhar	+		207628.4	28.0	5813.6		

Ek E. Doğal Gaz, LPG ve Nafta'nın Hammadde Fiyatı ile Yakıt Gazı Fiyatlarının Aynı Olduğu Durumu İçin Maliyet Hesaplaması

Çizelge E.1: Seçilen buhar:hidrokarbon oranları esaslı yakıt gazı ve hammadde eşit fiyatlı maliyet hesaplaması (hidrokarbon : doğal gaz).

Maliyet Unsuru	+ Buhar/Hidrokarbon / Oranı	Miktar. kg/h	Fiyat. \$/ton	Tutar \$/h	Toplam Maliyet \$/h	Birim H ₂ Maliyeti (\$/kg)
Doğal Gaz	-	45000.0	395	17775.0		
Yakıt*	-	11166.9	395	4410.9		
KSB	-	281891.1	3.9	1095.1	17409.5	1.1493
H ₂	+	15147.5	-	0.0		
YB Buhar	+	209697.1	28.0	5871.5		
Doğal Gaz	-	45000.0	395	17775.0		
Yakıt*	-	13231.4	395	5226.4		
KSB	-	293655.1	3.9	1140.8	18038.9	1.1491
H ₂	+	15698.0	-	0.0		
YB Buhar	+	217976.3	28.0	6103.3		
Doğal Gaz	-	45000.0	395	17775.0		
Yakıt*	-	15047.7	395	5943.8		
KSB	-	304311.2	3.9	1182.2	18585.6	1.1490
H ₂	+	16174.5	-	0.0		
YB Buhar	+	225554.6	28.0	6315.5		
Doğal Gaz	-	45000.0	395.0	17775.0		
Yakıt*	-	20258.3	395.0	8002.0		
KSB	-	335365.0	3.9	1302.9	20130.0	1.1602
H ₂	+	17350.8	0.0	0.0		
YB Buhar	+	248211.1	28.0	6949.9		

Çizelge E.2: Seçilen esas reformalama ünitesi çıkış sıcaklığı esaslı yakıt gazı ve hammadde eşit fiyatlı maliyet hesaplaması (hidrokarbon : doğal gaz).

Maliyet	+	Sıcaklık	Miktar.	Fiyat.	Tutar	Toplam	Birim
Unsuru	-		kg/h	\$/ton	\$/h	Maliyet	H ₂ Maliyeti (\$/kg)
Doğal							
Gaz	-		45000.0	395	17775.0		
Yakıt*	-	875	6319.0	395	2496.0	15993.7	1.1524
KSB	-		255009.0	3.9	990.7		
H ₂	+		13878.4	-	0.0		
YB Buhar	+		188141.9	28.0	5268.0		
Doğal							
Gaz	-		45000.0	395	17775.0		
Yakıt*	-	900	9854.6	395	3892.6	17028.4	1.1500
KSB	-		274532.4	3.9	1066.6		
H ₂	+		14806.7	-	0.0		
YB Buhar	+		203777.6	28.0	5705.8		
Doğal							
Gaz	-		45000.0	395	17775.0		
Yakıt*	-	925	13013.3	395	5140.3	17941.8	1.1485
KSB	-		292397.9	3.9	1136.0		
H ₂	+		15622.2	-	0.0		
YB Buhar	+		218195.0	28.0	6109.5		

Çizelge E.3: Seçilen buhar:hidrokarbon oranları esaslı yakıt gazı ve hammadde eşit fiyatlı maliyet hesaplaması (hidrokarbon : LPG).

Maliyet Unsuru	+ /	Buhar/Hidrokarbon Oranı	Miktar. kg/h	Fiyat. \$/ton	Tutar \$/h	Toplam Maliyet \$/h	Birim H ₂ Maliyeti (\$/kg)
LPG	-		46220.0	357.6	16528.3		
Yakıt*	-		13250.9	357.6	4738.5		
KSB	-	3	302538.5	3.9	1175.4	16520,7	1.1067
H ₂	+		14928.1	-	0.0		
YB Buhar	+		211480.4	28.0	5921.5		
LPG	-		46220.0	357.6	16528.3		
Yakıt*	-		15041.7	357.6	5378.9		
KSB	-	3.25	313062.3	3.9	1216.2	16999.1	1.1039
H ₂	+		15399.5	-	0.0		
YB Buhar	+		218727.2	28.0	6124.4		
LPG	-		46220.0	357.6	16528.3		
Yakıt*	-		16613.7	357.6	5941.1		
KSB	-	3.5	322572.2	3.9	1253.2	17413.8	1.1017
H ₂	+		15806.4	-	0.0		
YB Buhar	+		225313.3	28.0	6308.8		

Çizelge E.4: Seçilen esas reformalama ünitesi çıkış sıcaklığı esaslı yakıt gazı ve hammadde eşit fiyatlı maliyet hesaplaması (hidrokarbon : LPG).

Maliyet Unsuru	+ /	Sıcaklık	Miktar. kg/h	Fiyat. \$/ton	Tutar \$/h	Toplam Maliyet \$/h	Birim H ₂ Maliyeti (\$/kg)
LPG	-		46220.0	357.6	16528.3		
Yakıt*	-		8611.9	357.6	3079.6		
KSB	-	875	275829.4	3.9	1071.6	15396.7	1.1186
H ₂	+		13739.8	-	0.0		
YB Buhar	+		189636.9	28.0	5309.8		
LPG	-		46220.0	357.6	16528.3		
Yakıt*	-		12010.7	357.6	4295.0		
KSB	-	900	295270.0	3.9	1147.1	16216.3	1.1096
H ₂	+		14614.2	-	0.0		
YB Buhar	+		205506.3	28.0	5754.2		
LPG	-		46220.0	357.6	16528.3		
Yakıt*	-		14975.5	357.6	5355.3		
KSB	-	925	312861.8	3.9	1215.5	16938.3	1.1029
H ₂	+		15357.8	-	0.0		
YB Buhar	+		220026.2	28.0	6160.7		

Çizelge E.5: Seçilen buhar:hidrokarbon oranları esaslı yakıt gazı ve hammadde eşit fiyatlı maliyet hesaplaması (hidrokarbon : nafta).

Maliyet Unsuru	+ Buhar/Hidrokarbon Oranı	Miktar. kg/h	Fiyat. \$/ton	Tutar \$/h	Toplam Maliyet \$/h	Birim H ₂ Maliyeti (\$/kg)
Nafta	-	46070.0	469.3	21618.3		
Yakıt*	-	13032.6	469.3	6116.2		
KSB	3	300624.1	3.9	1167.9	23088.9	1.5924
H ₂	+	14499.5	-	0.0		
YB Buhar	+	207628.4	28.0	5813.6		
Nafta	-	46070.0	469.3	21618.3		
Yakıt*	-	14838.3	469.3	6963.6		
KSB	3.25	310957.5	3.9	1208.1	23770.6	1.5874
H ₂	+	14974.2	-	0.0		
YB Buhar	+	214978.3	28.0	6019.4		
Nafta	-	46070.0	469.3	21618.3		
Yakıt*	-	16419.8	469.3	7705.8		
KSB	3.5	320558.4	3.9	1245.4	24364.3	1.5838
H ₂	+	15383.1	-	0.0		
YB Buhar	+	221616.9	28.0	6205.3		

Çizelge E.6: Seçilen esas reformalama ünitesi çıkış sıcaklığı esaslı yakıt gazı ve hammadde eşit fiyatlı maliyet hesaplaması (hidrokarbon : nafta).

Maliyet Unsuru	+ Buhar/Hidrokarbon Oranı	Miktar. kg/h	Fiyat. \$/ton	Tutar \$/h	Toplam Maliyet \$/h	Birim H ₂ Maliyeti (\$/kg)
Nafta	-	46070.0	469.3	21618.3		
Yakıt*	-	8523.2	469.3	3999.5		
KSB	3	274349.9	3.9	1065.8	21465.5	1.6085
H ₂	+	13345.1	-	0.0		
YB Buhar	+	186363.4	28.0	5218.2		
Nafta	-	46070.0	469.3	21618.3		
Yakıt*	-	11827.3	469.3	5550.0		
KSB	3.25	293244.5	3.9	1139.3	22656.2	1.5961
H ₂	+	14194.7	0.0	0.0		
YB Buhar	+	201834.0	28.0	5651.4		
Nafta	-	46070.0	469.3	21618.3		
Yakıt*	-	14705.1	469.3	6900.4		
KSB	3.5	310318.9	3.9	1205.6	23677.0	1.5874
H ₂	+	14915.9	0.0	0.0		
YB Buhar	+	215976.7	28.0	6047.3		

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad :Ender TAŞ
Doğum Tarihi ve Yeri : 20.04.1991-Diyarbakır
E-posta : endrtas@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2015, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek lisans** : 2020, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Kimya Mühendisliği Bölümü

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Proses Dizayn Mühendisi, ASTEC Mayıs-Aralık 2017
- İşletme Mühendisi, SOCAR-STAR Aralık 2017 - Temmuz 2019
- Proses Mühendisi, SOCAR-STAR Temmuz 2019 – Halen

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Highly CO₂ Selective Microporous Metal-Imidazolate Framework-Based Mixed Matrix Membranes
(ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9 (41), pp 35936–35946)