

DOĞAL GAZDAN ETİLEN ÜRETİMİ

Orhan ALTIN*

Yer yüzündeki doğal gaz kapasitesinin fazlalığı ve giderek artması, kimya endüstrisinin önemli ölçüde dikkatini çekmektedir. Doğal gaz rezervleri, genelde yaşama elverişli olmayan veya ulaşımı zor olan bölgelerde bulunmaktadır. Birçok bölgede kendiliğinden açığa çıkan doğal gaz, orada yakılmaktadır. Yapılan bazı araştırmalara göre, doğal gaz miktarının 29 trilyon metreküp olduğunu ve şimdiki tüketim hızıyla yaklaşık olarak 450 yıl sonra bitebileceği tahmin edilmektedir(1).

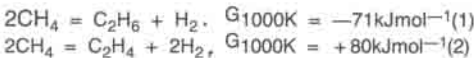
Doğal gaz kapasitesinin bu boyutlarda olması, dünyanın büyük oranda yakıt ihtiyacını karşılamakta ve bunun yanında çeşitli kimyasalların üretiminde doğal gazın hammadde olarak kullanılması düşünülmektedir. Son 10 yıldır, birçok üniversite ve araştırma kurumunda, doğal gazdan çeşitli hidrokarbon maddeleri üretimi üzerine araştırma yapılmaktadır. Doğal gazın % 90'ı metandan oluşmaktadır. Yapılan bilimsel çalışmalar metandan, metanol, formaldehit, etan ve etilen üretimini kapsamaktadır.

Geliştirilmiş çeşitli proseslerin, örneğin MTG (methanol to gasoline) ve MTO (methanol to olefins) yardımıyla metanolden benzin üretimi söz konusu olmaktadır. Yeni Zelanda'da, MTG prosesi ile fabrika kurulmuş, fakat ekonomik nedenlerden dolayı kapatılmıştır. Bunun yanında, Shell firması Malezya'da, Bintula kentinde, metandan benzin ve dizel yağı üretmek için yatırım yapmaktadır.

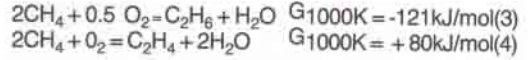
Bilimsel çalışmalar, daha çok metandan tek kademede etilen üretimi üzerinde yoğunlaşmaktadır. Günümüzde etilen, yüksek hidrokarbonların veya naftanın kırılması yöntemiyle elde edilmektedir. Fakat, yapılan çeşitli ekonomik analizler sonucunda(2), tek kademede metanın oksidasyonu yolu ile etilen üretim maliyetinin daha düşük olduğu ortaya konmuştur (Şimdiki dünya etilen üretimi yılda 34×10^6 tondur). Metan çok kararlı ve dayanıklı yapıya sahip bir hidrokarbondur; bundan dolayı yüksek hidrokarbonlara dönüştürülmesi çok zordur. Metanın etan ve etilene dönüşümü iki yolla mümkündür:

1. Metanın reaktöre oksijensiz girmesi,

2. Metanın reaktöre oksijen ile beraber verilmesi. Metanın oksijenle beraber beslenmesinin aktiviteyi daha çok artırdığı gözlenmiş ve bu durum termodinamik gerçeklerden yola çıkarak kanıtlanmıştır. Eğer, reaksiyon 1600 K'dan daha düşük sıcaklıklarda ve oksijensiz ortamda gerçekleşiyorsa,



oksijen ile reaksiyon gerçekleştirildiğinde, serbest Gibbs enerjileri oldukça eksi değere ulaşmaktadır:



Yukarıdaki reaksiyonlar katalizör olmadan da gerçekleşebilmekte, fakat etan ve etilen (C_2+) seçiciliği, CO_2 ve CO 'ya yanmadan dolayı daha düşük olmaktadır. C_2+ ürünlerinin seçiciliğini arttırmak için uygun katalizör araştırma çalışmaları, bu konuda yeni teknolojinin gelişmesinde başrol oynayacaktır. Etan ve etilenin seçiciliğinin yanında, metanın yüksek oranlarda dönüşümü de önemli bir faktördür. C_2+ seçiciliğinin ve metan dönüşümünün istenilen düzeye getirilmesi, reaksiyon şartlarının ve reaktör dizaynının en uygun durumlarda gerçekleştirilmesine bağlıdır. Metanın oksidasyonu da, katalitik reaksiyonun etkisinin yanında, gaz fazındaki reaksiyonlarda seçiciliği ve dönüşüm oranını etkilemektedir. 1980'den sonraki yıllardan, günümüze kadar, metanın katalitik oksidasyonu üzerine yüzden fazla makale yazılmıştır. Bunların hemen hemen hepsi de aktif katalizör bulma veya aktif katalizörleri geliştirme üzerine yoğunlaşmıştır.

Literatürde yapılan çalışmalara göre, katalizörler iki gruba ayrılabilir. Birinci grupta, iyon değerliği değişebilen tipteki metaller bulunmaktadır. Bunlar reaksiyon sırasında metan tarafından indirgenmekte ve daha sonra sisteme oksijen verilerek tekrar oksitlenmektedir. İkinci gruptaki katalizörler ise, oksijen ile metanın birlikte indirgenme ve oksitlenme olayı görülmemektedir. Yapılan araştırmalar sonunda, ikinci grup katalizörlerin daha iyi performans gösterdiği bulunmuştur.

Literatürde, metanın oksidasyonu için uygun katalizör araştırması şu şartlar altında yapılmaktadır: Reaksiyon sıcaklığı 600°C ile 800°C arasında ve reaksiyon basıncı 1 atm'dir. Katalizörler genelde kuartz reaktör içine yerleştirilmektedir.

Metanın oksidasyonu konusunda ilk çalışmalardan birini yapan Keller ve Bhasin tarafından verilen bilgiye göre(3), Pb, Bi, Sn, Tl, Cd ve Mn oksitlerinin aktif katalizörler olduğu ve % 50 oranında seçicilik verdikleri gözlenmiştir. Hinsen ve Baerns'in(4) araştırmalarına göre ise, taşıyıcı SiO_2 üzerine PbO dağıtılmış ve % 72 C_2+ seçiciliğe ulaşılmıştır. Fakat, bu katalizörün aktivitesinin düşük olduğu bulunmuştur. Lunsford ve arkadaşları(5) magnezyum oksit üzerine lityum (Li/MgO) ekleyerek, % 50 C_2+ seçicilik ve % 38 metan dönüşümü elde etmişlerdir. Bu değerlere göre, en yüksek verimi (% 19,4) Li/MgO katalizörü vermiştir. Otsuka ve arkadaşları(6), nadir yer elementleri ile çalışmışlar ve samaryum oksit (Sm_2O_3) katalizörünün % 93 C_2+ seçicilik ve % 3,5 metan dönüşümü verdiğini bulmuşlardır.

* Araş. Gör., ODTÜ, Kimya Mühendisliği Bölümü.

