

KÖMÜRÜN SIVI YAKITLARA DÖNÜŞTÜRÜLMESİ

Muammer CANEL(*)

ÖZET

Kömür, ev ve endüstriyel amaçlı ısıtma, ulaşım, gazlaştırılarak çeşitli gazlar elde etme gibi yaygın kullanım alanları yanında; stvüştürülerek değışik kimyasal ham maddeler ve sıvı yakıtların üretiminde de kullanılabilir. Sınırlı olan ülkemiz kömürlerinden en iyi şekilde yararlanabilmek için bugün birçok ülkede pilot veya endüstriyel çapta uygulanan bazı sıvılaştırma yöntemleri özetlenmiş ve kömürlerimize uygulanabilirliği tartışılmıştır.

ABSTRACT

Coal can be liquidified to produce liquid fuels and some chemical raw materials apart from it's other general uses in industrial purpose heating, transportation and production of various gases. In this study the industrial scale pilot plants and other liquidification processes employed in many countries and their applicability to Turkish coals were discussed in order to utilise our limited coal reserves in the best possible way.

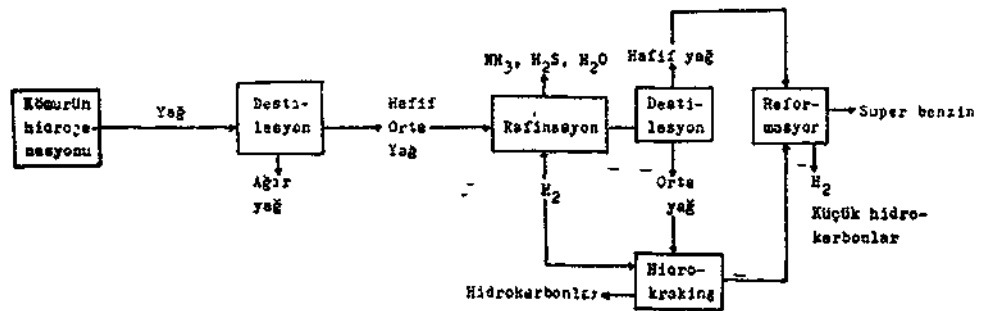
(*) Dr., Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, ANKARA

1. GİRİŞ

1.1. Kömürlerden Sıvı Yakıt Elde Etme Yöntemleri

Kömürlerde ağırlıkça % 4-5,5 dolayında hidrojen bulunurken bu oran petrolde % 11-14 değerine ulaşmaktadır. Kömürleri sıvı hale getirmek için ya kömür yapısına hidrojen sokmak veya kömürü hidrojenle zengin bileşiklere parçalamak gerekir. Kömürler 1- Direkt 2- indirekt yöntemlerle sıvılaştırılabilir. Koklaştırma, kritik üstü gaz ekstraksiyonu, hidrojen verici çözücülerle sıvı fazda hidrojenasyon kömürün direkt sıvılaştırılmasına; Fischer - Tropsch sentezi, Metanol sentezi ve Mobil - Prosesi ile metanolün benzine dönüştürülmesi ise indirekt yolla sıvılaştırmaya örnek olarak verilebilir.

Direkt yöntemlerden sıvı verimi en yüksek olan, sıvı fazda hidrojenasyon yöntemidir. Burada uygun bir sıvı yağla karıştırılan kömür önce hidrojenasyona uğratılır. Elde edilen sıvı ürün uygun katalizörlerle süper benzine dönüştürülmektedir. Şekil 1'de BASF (Badische - Anilin und Soda Fabrik) in laboratuvar çapında uyguladığı direkt yöntem görülmektedir (1). Kömür önce hidrojenlenmekte, oluşan yağ destilasyonla ağır yağdan ayrıldıktan sonra 200 - 300 bar ve 390-450°C 'da hidrojenle alüminyum oksit taşıyıcılı nikel-molibden katalizörün eşliğinde rafinasyona uğratılmakta; böylece S, N ve O gibi heteroatomlar çeşitli bileşikler halinde yağdan uzaklaştırılmaktadır. Rafinasyon ürünü destilasyonla 175°C ye dek kaynayan hafif yağ ve 175°C'in üzerinde kaynayan orta yağ fraksiyonlarına ayrılmaktadır. Orta yağ 150-250 bar ve 200 - 300°C 'da zeolit üzerinde soy metal içeren katalizörlerle hidrokrakinge uğratılmaktadır. Böylece kaynama noktası 175°C'in altında olan kısmen hidrojenlenmiş aromatik bileşikler ile bir veya iki halkalı siklo bileşikler oluşmaktadır. Bu ürün hafif yağla karıştırılıp 10-20 bar basınçta alüminyum oksit taşıyıcılı soy metal katalizörler aracılığıyla yeterli oktan sayısına sahip ve organik kurşun bileşiği içermeyen süper benzine dönüştürülmektedir.



Şekil 1. Hidrojenasyonla kömürün sıvılaştırılması

indirekt yöntemde ise kömürden gazlaştırma ile önce sentez gazı ($\text{CO} + \text{H}_2$) elde edilmektedir. Sentez gazından Fischer - Tropsch senteziyle normal benzin veya mazot elde edilebildiği gibi bu gaz metanole de dönüştürülebilmektedir. Metanol belli oranda benzinle karıştırılarak doğrudan yakıt olarak kullanılabilmesinin yanısıra Mobil - Prosesi ile süper benzine de dönüştürülebilmektedir.

Fischer - Tropsch sentezinin uygulandığı Güney Afrika'daki Sasol Tesisi üç bölümden oluşmuştur. Sasol - I 'in bir kısmı ile Sasol - II ve Sasol - III birimlerinde akışkan yatak sentezi (Syntol - Prosesi) uygulanmaktadır. Sasol -I'in diğer kısmı ise 1954'den beri sabit yataklı reaktörlerle (ARGE - Ruhr Chemie Sentezi) orta ve yüksek sıcaklıkta kaynayan parafinler ve olefinler üretmektedir. Buradaki orta sıcaklık fraksiyonu çok iyi kaliteli mazottur. Yine bu tesiste mumlar, özel yağlama - yumuşatma maddeleri, deterjan ham maddeleri, alkoller ve ketonlar da üretilmektedir. Sasol - II de ise yılda 10,2 milyon ton taşkömürüne eşdeğer kömür işlenmekte ve 1,95 milyon ton hidrokarbon ile 0,1 milyon ton NH_3 , 0,09 milyon ton S üretilmektedir (2).

Metanol sentezi de yüksek veya düşük basınçlarda değişik katalizörler yardımıyla endüstriyel çapta uygulanmaktadır. Bugün dünyadaki en büyük fabrikanın metanol üretim kapasitesi 3000 ton/gün dür. Metanol sentezi için gerekli sentez gazı genelde petrol veya doğal gazdan üretilmekte ise de Güney Afrika'da kömür bazına dayalı metanol üreten küçük bir tesis bulunmaktadır.

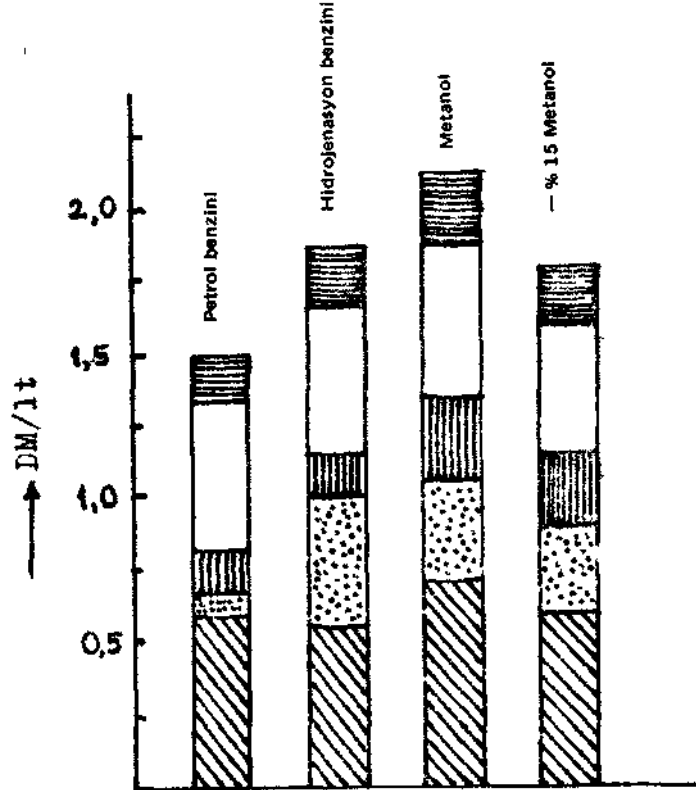
Mobil - Prosesinde özel zeolit katalizörlerle metanolden süper benzin elde edilebilmektedir. Diğer yöntemlerin endüstriyel çapta uygulanmasına karşın Mobil-Sentezi henüz pilot tesislerde denenmektedir. Çünkü bu işlemde kullanılan katalizörlerin ömrü pek uzun olmamaktadır.

Yukarda sayılan yöntemler için şunlar özetlenebilir: Koklaştırma yöntemi basit olmakla birlikte verim azlığı nedeni ile sıvı ürün elde etmek için kullanılmamaktadır. Sıvı ekstraksiyonu yönteminde verimin yüksek olmasına karşı, artık kömürle viskozitesi büyük olan ekstraksiyon ürünlerini birbirinden ayırmak istenmeyen güç ve pahalı bir işlemdir. Kömürlerin kritik üstü koşullarda (gaz ile) ekstraksiyonu ise daha az verimli ama uygulanması daha kolay olan yeni bir yöntemdir.

Şimdi endüstriyel çapta uygulanmayan direkt hidrojenasyon yöntemi 1930-1945 lerde oldukça geçerli bir yöntemdi.

Yukarda sayılan tesislerin ve işlemlerin kompleksliği metanol sentezi, Mobil - Prosesi, Fischer - Tropsch - Sentezi ve direkt hidrojenasyon sırasına göre atmaktadır. Fischer - Tropsch ve metanol sentezi halen günümüzde endüstriyel çapta uygulandığı için

ekonomik analizleri kolayca yapılabilir. Buna karşın hidrojenasyon yönteminin ekonomik verilerinde belirsizlikler vardır. Şekil 2'de petrolden üretilen benzin, hidrojenasyon benzini ve metanolün bir litresinin maliyetine etkiyen faktörler ve muhtemel satış fiyatları görülmektedir. Bu araştırmayı 1981 yılı fiyatlarına göre Batı Almanya'nın Bergbau - Forschung GmbH kurumu yapmıştır. Şekilde metanol için, benzin ile aynı ısı değerini veren miktarının fiyatı verilmiştir. Son sütunda ise metanolün fiyatı % 15 oranında düşürülerek verilmiştir. Çünkü oktan sayısı 116 olan metanolün, bugün kullanılan ve oktan sayısı 98 olan yakıtlara göre verimi yüksektir. Aynı verimi sağlayan metanolün fiyatı daha az olmalıdır. Bu verilere göre metanol ile hidrojenasyon benzininin satış fiyatı yaklaşık eşit olmaktadır. Fischer - Tropsch - Sentezi benzini veya Mobil - Prosesi benzininin fiyatları ise daha yüksektir. Diğer bazı firmalar da kömürün hidrojenasyonu ile elde edilen süper benzinin litre satış fiyatını 1,98 DM ile 2,37 DM arasında değişen değerler olarak vermektedirler.



Şekil 2. Çeşitli yöntemlerle elde edilen benzinin muhtemel satış fiyatları (▨ Hammaddesinin maliyeti, ▤ işleme maliyeti, ▧ taşıma - pazarlama ücreti, □ petrol vergisi, ▩ gelir vergisi)

1.2. Sıvılaştırma Yöntemlerinin Ülkemiz Kömürlerine Uygulanması ve Önemi

Bugün ülkemizdeki toplam taşkömürü rezervinin 1,4 milyar ton, linyitin ise 7,4 milyar ton dolayında olduğu bilinmektedir. Linyitlerimiz ev-endüstri ısıtımı ve termik santrallerde doğrudan yakılmaktadır. Ayrıca Kütahya Azot Sanayii tesislerinde gazlaştırılmaktadır. Günümüzde dünyadaki eğilim ise genellikle kömürlerin gazlaştırılmaması ve sıvılaştırılması ile elde edilen gerek sıvı yakıtların gerekse kimyasal ham maddelerin doğal gaz ve petrolden elde edilen ürünler yerine kullanılması yönündedir. Türk kömürleri ile laboratuvar çapında çeşitli sıvılaştırma (gaz ekstraksiyonu yöntemiyle) deneyleri yapılmış ve elde edilen ürünler ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir (3, 4). Burada çeşitli kömürler, belirli bir oranda çözücü ile karıştırılıp 300-400°C ve 120-170 bar basınçta ekstrakte edilip ürünler analiz edilmiştir. Ekstraksiyon koşulları ve kömür cinsine bağlı olarak % 20-30'luk verime ulaşılmıştır.

Bir diğer çalışmada Tunçbilek ve Seyitömer linyitleri 100 bar basınçta 2,5°C/dak hızla 550°C a dek ısıtılırken, 2 lt/saat akış hızındaki çözücülerle (toluen ve toluen + tetralin karışımı) kesiksiz bir süreçle ekstrakte edilmiş ve hidrojen verici çözücünün, moleküler hidrojenin ve katalizörün ekstrakt verimine etkisi araştırılmıştır (5, 6). Hidrojen verici çözücünün etkinliğinin moleküler hidrojenden daha fazla olduğu belirlenmiş; moleküler hidrojen kullanıldığında en uygun besleme hızları saptanmıştır. Aynı koşullarda Tunçbilek linyitindeki ekstrakt veriminin Alman Ens Dorf taşkömüründen daha yüksek olduğu gözlenmiştir (6). Toluen - tetralin karışımı ile yapılan deneylerde yalnız toluen-kullanılmasına göre Tunçbilek linyiti için ekstrakt veriminin % 15 den % 33'e, toplam dönüşümü % 28'den % 68'e çıkması hidrojen verici çözücünün önemini vurgulamaktadır. Yöntemin ekonomik olması için ele geçen naftalin, antrasen ve fenantren gibi aromatik bileşiklerin kısmi katalitik hidrojenasyonla tetralin, dihidroantrasen, dihidrofenantren gibi hidrojen verici bileşiklere dönüştürülmesi ve bunları kömüre ekleyerek oluşan karışımın önce termik parçalanmaya ve daha sonra toluenle ekstraksiyona uğratılması yolları araştırılmalıdır.

Türk kömürleri ile laboratuvar çapında yapılan bu araştırmaların kömürden sıvı ürün ve kimyasal ham madde elde edilmesi çalışmalarına yardımcı olacağı düşünülebilir.

KAYNAKLAR

1. JACOBSEN, T., GALLET, E., Erdöl u.Kohle, Erdgas, Petrochemie 34, 447-450 (1981).
2. HOOGENDORN, J.C., Gas Warne International 25, 283-287 (1976)
3. TUĞRUL, T., OLCAY, A., "Supercritical-gas Extraction of two Lignites" Fuel, 57, 415-420, (1978).
4. BARTLE, K.D., ÇALIMLI, A., JONES, D.W., MATTHEWS, R.S., OLCAY, A., PAKDEL, H., TUĞRUL, T., "Aromatic Products of 340°C Supercritical - Toluene Extraction of two Turkish Lignites "An n.m.r. Study" Fuel, 58, 423-428, (1979)

5. CANEL, M., "Kritik Altı ve Kritik üstü Koşullarda Kömürlerin Hidroekstraksiyonu" Uluslararası Kömür Teknolojisi Semineri. İTÜ, İSTANBUL, 6-10 Eylül - 1982.
6. WILHELM, A., HEDDEN, K., "Extraction von Kohle mit Lösungsmitteln in Unterkritischer und überkritischer Phase unter Nichthydrierenden und Hydrierenden Bedingungen". Bundesministerium Für Forschung und Technologie, Deutschland BMFT-FB-T 82-177, Oktober 1982.