

Linyit ve Asfaltitlerin Sıvılaştırılmasında Katalizör Etkisi

The Effect of Catalyst on the Liquefaction of Lignites and Asphaltites

MmeSÖTÇÛ* Gülseren YALIN **
EsenBOLAT*** Çeşminaz KAVLAK ****
MuaUaÖNER***** Salih DİNÇER *****

ÖZET

Bu çalışmada, 440°C sıcaklık ve 80 atm. (ilk soğuk basınç) H₂ gazı veya 3CO/1H₂ gaz karışımı basıncında çözücü olarak kreozot yağı kullanılarak, CoMo ve kırmızı çamur katalizörlerinin Beyşehir, Çayırhan, Göynük, Keleş, Orhaneli linyitleri ile Silopi, Şırnak asfaltitlerinin sıvılaştırma verimleri üzerine etkileri incelenmiştir.

ABSTRACT

In this study, the effects of CoMo and red mud catalysts on the liquefaction yields of Beyşehir, Çayırhan, Göynük, Keleş, Orhaneli lignites and Silopi, Şırnak asphaltites were investigated with creosote oil as solvent at 440°C and the 80 atm. (initial cold pressure) using H₂ gas or 3CO/1H₂ gas mixture.

- (*) Aras.Gör., Kim.Müh., Z.K.U.Fen-Edebiyat Fak.,
Kimya Bölümü, ZONGULDAK
(**) Ara».Gör., Kim.Y.Müh., Y.T.Ü.Kimya-Metalurji Fak.,
Kimya Müh. Böl., Şişli-İSTANBUL
(***) Doç.Dr., Kim.Y.Müh., Y.T.Ü.Kimya-Metalurji Fak.,
Kimya Müh. Böl., Şişli-İSTANBUL
(****) Kim.Y.Müh.
(*****) Doç.Dr., Kim.Y.Müh., Y.T.Ü.Kimya-Metalurji Fak.,
Kimya Müh.Böl., Şişli-İSTANBUL
(***«***) prof.Dr., Kim.Y.Müh., Y.T.Ü.Kimya-Metalurji Fak.,
Kimya Müh. Böl., Şişli-İSTANBUL ve TÜBİTAK MAM
Kimya Müh. Araştırma Böl.,Gebze

1.GİRİS

Petrol ve doğal gaz, 20. yüzyıla damgasını vuran teknolojinin ve sosyal kalkınmanın ana ögesi olan enerjiyi ve kimyasal hammaddeleri sağlayan en önemli kaynaklardır. Bu kaynaklar, gelişmiş sanayi toplumları kadar gelişmekte olan ülkelerce de hızla tüketilmektedir. Petrol rezervlerinin ömrünün on'lu yıllarla ifade edilebilecek kadar kısa olması ve son yirmi yılda yaşanan Uç petrol krizi, toplumları petrol ve doğal gaza alternatif olabilecek kaynakları aramaya zorlamıştır(1). Dolayısıyla, katı yakıtlarımızın büyük bir kısmını oluşturan linyitlerin ve özellikle düşük nitelikli linyitlerin değerlendirilmesi büyük önem taşımaktadır(2).

Petrolde elde edilen ürünlerin yerini alabilecek maddelerin kömürden üretimini sağlamak amacıyla yapılan gazlaştırma ve sıvılaştırma çalışmaları birçok ülkenin enerji stratejisinde çok önemli bir yer tutmaktadır(3).

Kömürün sıvı ürünlere dönüşümü olarak tanımlanabilen sıvılaştırma işlemlerinde kömür, çeşitli gereksinimleri karşılamak üzere, yüksek enerji yoğunluğu olan, kolayca depolanıp taşınabilen ve çevre kirliliği yaratmayan sıvı ürünlere dönüştürülür(4). Sıvılaştırma işlemlerinde, kömürde bulunan heteroatomların (S,N,O) giderilmesi, kullanılan çözücünün hidrojenlenmesi, H/C oranının yükseltilmesi veya reaksiyon hızının arttırılması amacı ile çeşitli

katalizörler kullanılır (5).

Bu çalışmada, H₂ gazı ortamındaki denemeler katalizör-
sttz olarak veya CoMo veya kırmızı çamur katalizörleri esli-
ğinde; 3CO/1Ü2 gaz karışımındaki çalışmalar ise, katalizör-
süz olarak veya kırmızı çamur varlığında yapılmıştır.

2.DMWY8KL ÇALIŞMA

Beyşehir(BS), Çayırhan(ÇH), Göynük(GÖ), Keleş(KE).Or-
haneli(OR) linyitleri ile Silopi(SL), Şırnak(SR) asfaltit
numunelerinin, sıvılaştırma proseslerinde kullanılabilmesi
için standart kırma ve öğütme yöntemleri ile parçacık boyu-
tu 0,2 mm.'ye indirgenmiştir. Bu numuneler daha sonra va-
kumda kurutularak, cam siseler içerisinde saklanmıştır.
Çözücü olarak kullanılan kreozot yağı, taşkömürü katranının
damıtılması sonucu elde edilmiştir ve Karabük Demir Çelik
İşletmesi Kok Fabrikasından sağlanmıştır. 2,6 -3 mm. çap-
larında küçük silindirik parçacıklar biçimindeki CoMo kata-
lizörü, alumina üzerine tutulmuş %4 CoO ve %10 MoO₃ 'den
ibarettir. Alüminyum fabrikası atığı olan kırmızı çamur
»35,96 Fe₂O₃, %21,04 Al₂O₃, %15,03 SiO₂, %9,3 Na₂O, %4,56
TiO₂ ve %3,5 CaO 'den ibarettir ve toz halindedir. CoMo
katalizörü PETKİM, kırmızı çamur Seydişehir Alumina Fabri-
kasından sağlanmıştır.

Linyit ve asfaltitlerin sıvılaştırılması 250 mi. kapa-
siteli, maximum 300 atm. basınç ve 500°C sıcaklığa

dayanıklı, manyetik karıştırıcılı Ernst Haage yapımı bir otoklavda gerçekleştirilmiştir. Tüm deneylerde sıcaklık 44000, basınç ise 80 atm.(6) olarak alınmıştır. Çözücü/kömür oranı kuru temelde 2, katalizör/kömür oranı yine kuru temelde CoMo katalizörü için %7,5 , kırmızı çamur için ise %3 olarak alınmıştır.

Sıvılaştırma sonucunda oluşan gaz ürünlerin analizi Shimadzu Model GC 9A gaz kromatografında yapılmıştır. Otoklavdan alınan sıvı ürünlerin analizi ise Soxhlet ekstraksiyonunda yapılmış ve bu sıvı ürünler Şekil 1. 'de gösterildiği biçimde asfalten, preasfalten, yağ ve artık kesimlerine ayrılmıştır.

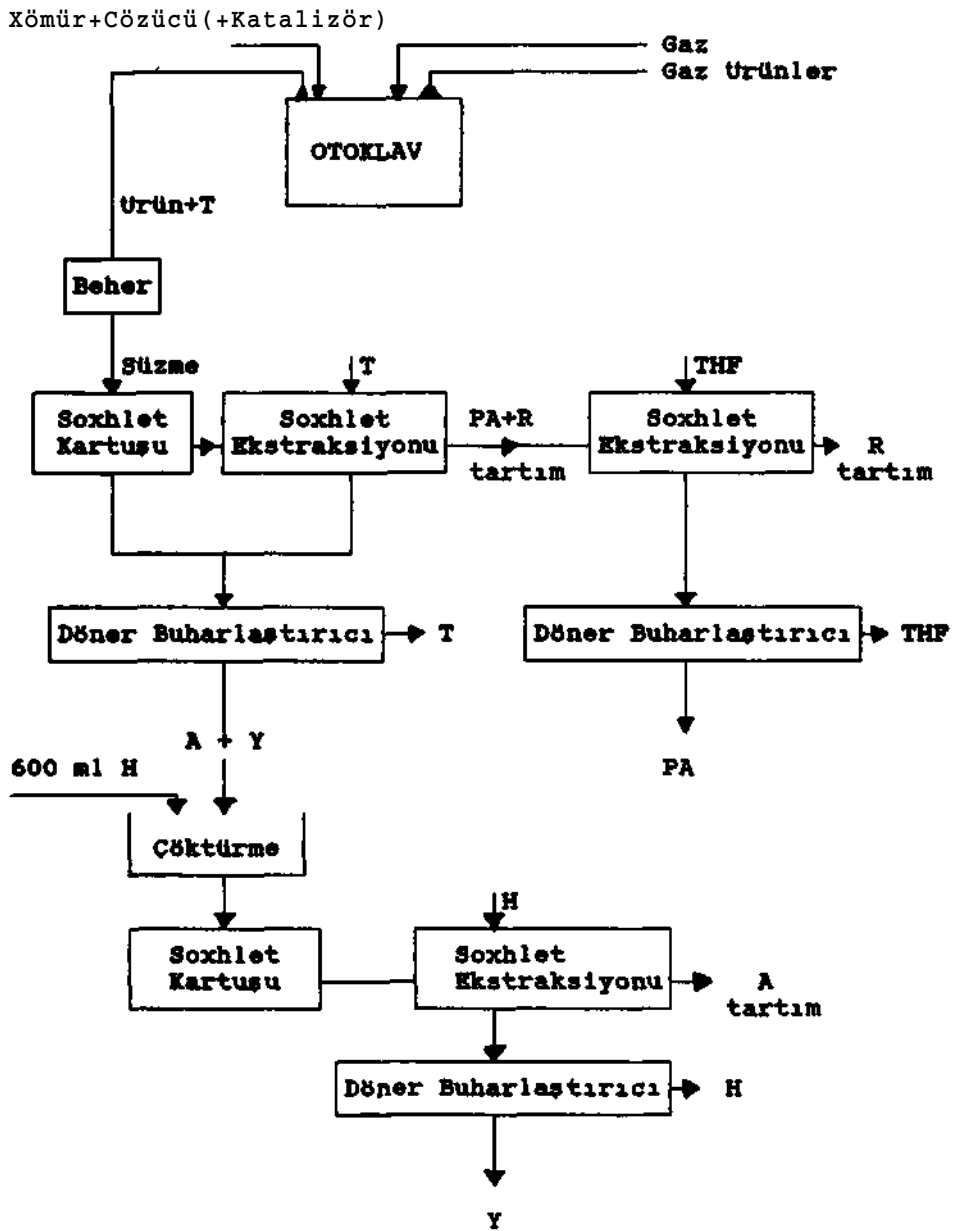
Ele geçen yağ fraksiyonunun hekzandan tamamen ayrılması mümkün olmadığı için, yağ verimi kuru külsüz temelde kütle dengliği kurularak hesaplanmıştır:

$$YAÖ(Y)\% = \{ [L+S+(HT+COT) - (A+PA+R+G)] / L \} * 100$$

Bu eşitlikte, L otoklava konan linyit veya asfaltit miktarını, S çözücü miktarını, HT hidrojen tüketimini, COT karbonmonoksit tüketimini, A asfalten, PA preasfalten, R artık ve G gazların miktarlarını göstermektedir.

Toplam dönüşüm yüzdesi de aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanmaktadır :

$$TD = \frac{L-R}{L} * 100$$



Sekil 1. Ürünlere Uygulanan Ayırma İşlemi

(T:Toluen ; H.'Hekzan ; THF:Tetrahidrofuran)

TD:Toplam dönüşüm (%kkt) ; R:Otoklavdan alınan kuru külsüz temelde (kkt) artık miktarı (g).

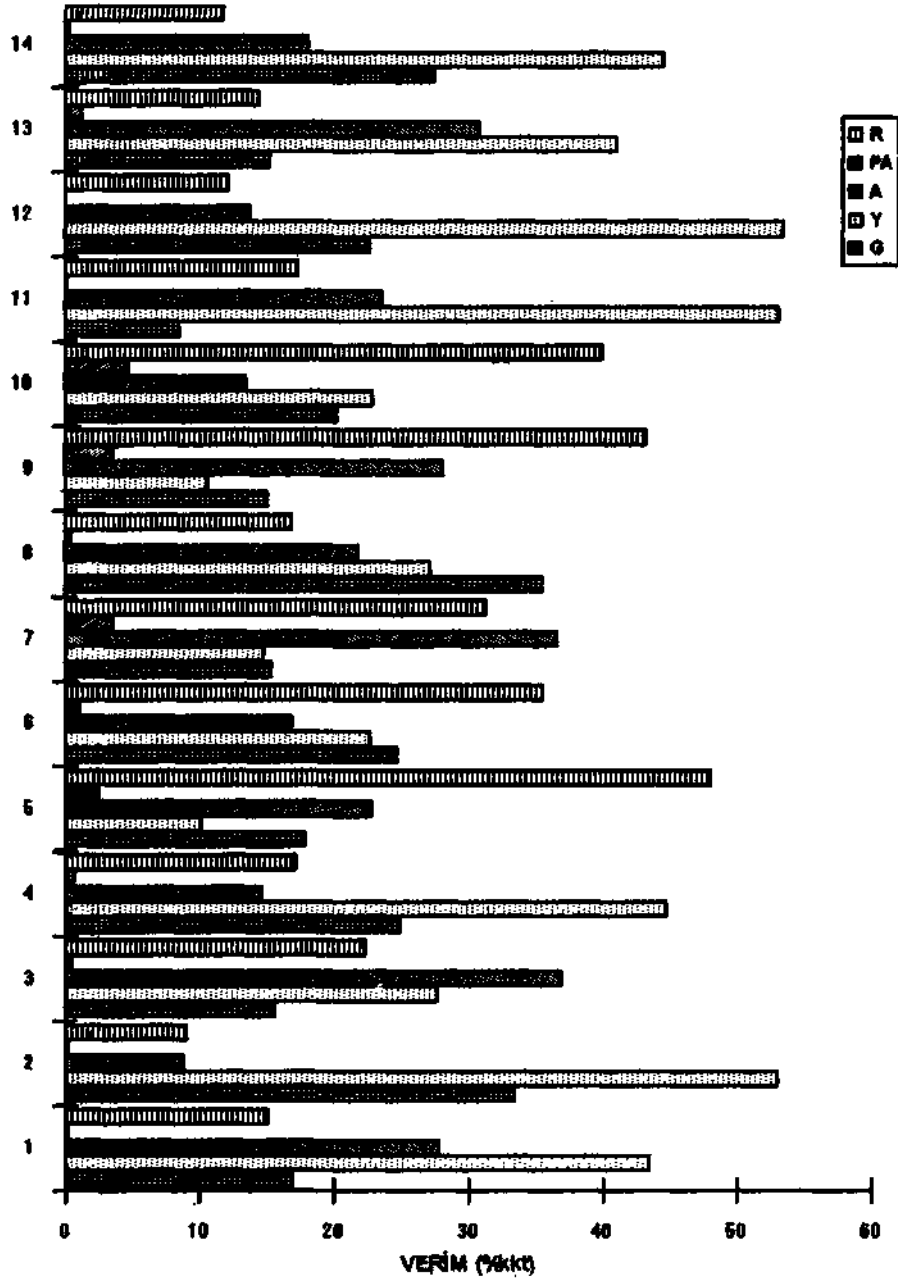
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. CoHo Katalizörü Etkisi

Beyşehir linyitinin yağ verimi H_2 gazı ile katalizörsüz olarak yapılan çalışmada %43,5 iken, aynı gaz ortamında CoHo katalizörü kullanılarak yapılan sivilaştırma işleminde %53,0 değerine yükselmiştir. CoHo katalizörü Göynük, Keleş ve Orhaneli linyitlerinin yağ verimlerini aynı oranda arttırmıştır. Silopi asfaltitinin yağ verimini sadece %53,2'den %53,5 değerine az miktarda arttırmıştır. Sımak asfaltitinin yağ verimi %41,1'den %44,6'ya çıkmıştır. CoHo katalizörünün katılması ile asfaltin verimlerindeki düşüş, bu katalizörün asfaltinleri yağ yapıcı daha düşük molekül ağırlıklı gruplara ayırmada etkin olduğu şeklinde açıklanabilir. Katalizörsüz duruma göre toplam dönüşümdeki en fazla artış Keleş linyitinde gözlenmiştir. Bu linyitle yağ verimi %68,6'dan %83,1'e yükselmiştir (Şekil 2).

3.2. Kırmızı Çamur Etkisi

H_2 gazı ortamında kırmızı çamur ile yapılan çalışmalarda Beyşehir, Çayırhan linyitleri ile Silopi ve Şırnak asfaltitinin yağ verimlerinde katalizörsüz verimlere göre düşüş saptanmıştır. Yağ veriminde en fazla düşüşe, Silopi asfaltitinde rastlanmıştır. Katalizörsüz durumda yağ



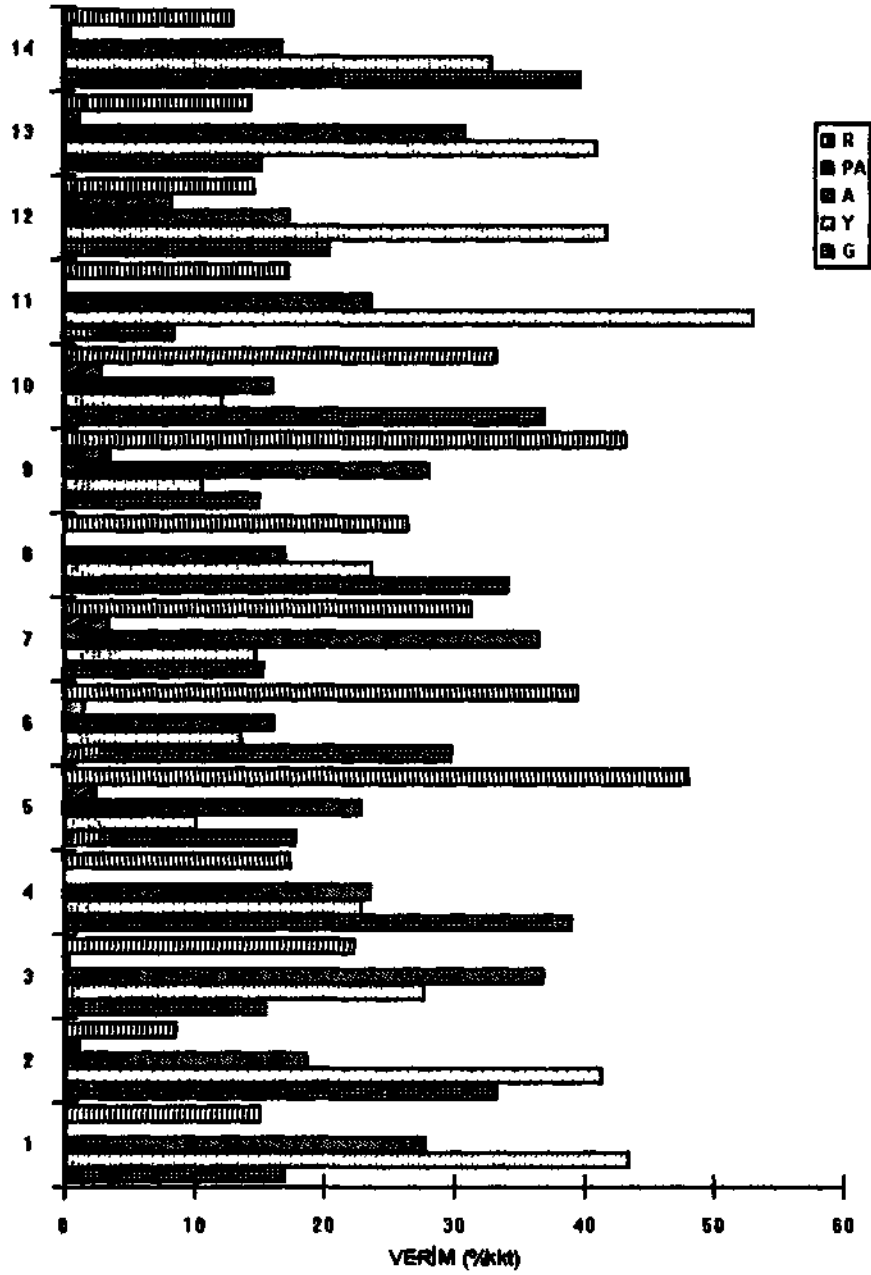
Şekil 2.JI₂ GAZI VARLIĞINDA CoMo KATALİZÖRÜNÜN ÜRÜN DAĞILIMINA ETKİSİ

- | | | | |
|---------|-------------|----------|-------------|
| 1)B£- | 2)BŞ/COMD | 3)ÇH'- | 4) ÇH/CoMo |
| 5)GO/- | 6)GO/CoMo | 7)KE/- | 8)KE/CoMo |
| 9)OR/- | 10)OR/CoMo | 11) SL/- | 12) SL/CoMo |
| 13)ŞR/- | 14) ŞR/CoMo | | |

verimi %53,2 deęerinde iken kırmızı çamurun kullanılması ile%41,9 deęerine dūřmūřtur. Buna karřılılık Gyngk, Keleř ve Orhaneli linyitlerinin yağ verimlerinde artış gözlenmiřtir. Asfaltten verimleri ise hem linyit, hem de asfaltit numuneleri için kırmızı çamurun katılması ile dūřūř göstermiřtir. Fakat, CoHo katalizörü ile karřılařtırırsak, kırmızı çamur ile yapılan denemelerde Beyřehir, Çayırhan, Orhaneli linyitleri ile Silopi asfaltitinin asfaltten verimleri artarken Gyngk, Keleř linyitleri ve řırnak asfaltitinin asfaltten verimleri dūřmūřtur. Toplam dnūřmlerde de katalizörsüz duruma göre artış kaydedilmiřtir (řekil 3.).

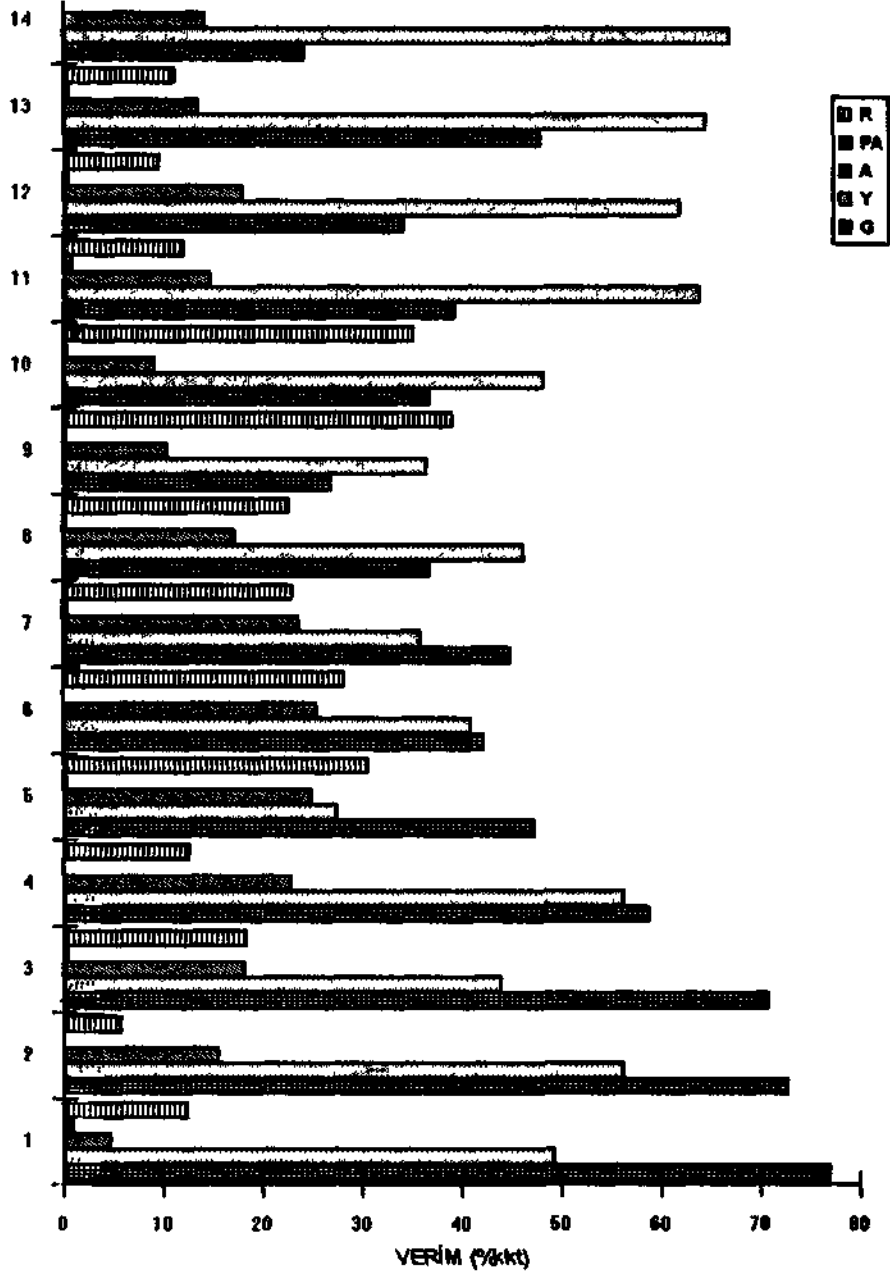
3CO/1H₂ gaz karışımında yapılan sıvılaştırma denemeleri sonucunda Beyřehir, Çayırhan, Gyngk, Keleř, Orhaneli linyitleri ve şırnak asfaltitinin yağ verimlerinde kırmızı çamur varlığında artış belirlenirken; Silopi asfaltitinin yağ verimi katalizörsüz çalışmada %63,8 olarak bulunmūř, buna karşılılık kırmızı çamur varlığında ise bu değer %61,8 'e dūřmūřtur. Bu ortamda yapılan denemelerden asfaltten verimlerinin bazen artmış, bazen de dūřmūř oldukları görülmektedir. H₂ gazı ortamında olduğu gibi, 3CO/1H₂ gaz karışımı ortamında da kırmızı çamur ile toplam dnūřmler artış göstermiştir (şekil 4.).

Kırmızı amur varlığında her iki gaz ortamında ayrı ayrı elde edilen yağ verimleri karşılaştırıldığında, 3CO/1H₂ gaz karışımında daha yüksek verimler bulunmuştur (şekil 3. ve 4.).



Şekil 3.H₂ GAZI VARLIĞINDA KIRMIZI ÇAMURUN ÜRÜN DAĞILIMINA ETKİSİ

- | | | | |
|---------|-------------|----------|-------------|
| 1) BŞ/- | 2) BŞ/K.Ç. | 3) ÇH/- | 4) ÇH/K.Ç. |
| 5) GÖ/- | 6) GÖ/K.Ç. | 7) KE/- | 8) KE/K.Ç. |
| 9) OR/- | 10) OR/K.Ç. | 11) SL/- | 12) SL/K.Ç. |
| 13)ŞR/- | 14) ŞR/K.Ç. | | |



Seki I 4.3CO/IH₂ GAZ KARIŞIMI VARLIĞINDA ORMIZI ÇAMURUN ÜRÜN DAĞILIMINA
FTKİSt

- | | | | |
|---------|------------|--------|------------|
| 1)BS/- | 2)BS_/K.Ç. | 3)ÇH/- | 4)ÇH/K.Ç. |
| 5)GÖ/- | 6)GÖ/K.Ç. | 7)KE/- | 8)KE/K.Ç. |
| 9)OR/- | 10)OR/K.Ç. | 11)SLA | 12)SL/K.Ç. |
| 13)ŞR/- | 14)ŞR/K.Ç. | | |

Ancak, kırmızı çamur beklenenin aksine, istenildiği ölçüde katalizör rolünü oynayamamıştır.

4.SONUÇ

Sıvılaştırma denemeleri sonucunda, CoMo katalizörü yağ verimi değerlerinin katalizörsüz duruma göre artmasını sağlarken, kırmızı çamur ile belirgin bir etki saptanamamıştır. Ancak, hem CoMo hem de kırmızı çamur kullanıldığında toplam dönüşümlerde artış olduğu görülmüştür.

Bu çalışma Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Fonu (YttAF 91-B-04-08-10) tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

1. METECAN, t.H., YÜKSEL, M., SAĞLAM, M., Bitümlü Şistlerin Hidrojenasyonunda Kırmızı Çamurun Katalitik Etkisi, VII. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu, 2-5 Nisan, 1991, 41.
2. DOĞRU, R.A., Türkiyedeki Bazı Linyitlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri, Doktora Tezi, H.Ü., Ağustos, 1978.
3. ÖNER, M., BOLAT, E., DİNÇER, S., Türk Linyitlerinin Doğrudan Sıvılaştırılması ve İsmasında Çeşitli Etkenlerin Parametrik Olarak İncelenmesi, Türkiye 5. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri 3, 22-26 Ekim, 1990.
4. ERDEM-ŞENATALAR, A., Kömürün Sıvılaştırılması ve İsması, Kömür Kimyası ve Teknolojisi, O.Kural (ed.), İstanbul, 1991, 738.
5. BOLAT, E., Doğu ve Orta Anadolu Linyitlerini Sıvılaştırma Çalışmaları ve Seçilen Parametrelerin Sıvılaştırma Ürünleri ile Etkileşmesi, Doktora Tezi, Y.Ü., 1989.
6. DİNÇER, S., BOLAT, E., ÖNER, M., Türk Linyitlerinin Sıvılaştırılması ve İsmasında Çeşitli Deneysel Parametrelerin İncelenmesi, TÜBİTAK Proje No: MAG-717, 1989.
7. KAVLAK, Ç., Bazı Türk Linyitlerinin ve Asfaltitlerinin Çeşitli Alternatiflerle Sıvılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Y.Ü., 1992.
8. SÜTÇÜ, H., Linyit ve Asfaltitlerin Sıvılaştırılması ve İsmasında Katalizör Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Y.T.Ü., 1994.