

# Linyitlerden Petrole Alternatif Yakıt ve Kimyasal Hammadde Üretimi

Hüseyin KARACA ve Zehra YILDIZ

İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, 44069, Kampüs  
– Malatya, Tel: 0.422.3410010, Fax: 0.422.3410046, e-posta: hkaraca@inonu.edu.tr

## ÖZET

Bu çalışmada, Tunçbilek linyiti katalizör reaksiyon ortamına fiziksel karıştırılarak yada kömüre emdirmek suretiyle sıvılaştırılmıştır. Katalizör olarak  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  kullanılmıştır. Sıvılaştırılma sonunda elde edilen hafif sıvı ürünler (yağlar) gaz kromatografisi (g.c.) ile nitel olarak analizlenmiştir. Sıvılaştırma parametrelerinden reaksiyon süresi ve katalizör derişiminin artmasıyla, yağlardaki bileşiklerin sayısı ve bağıl miktarları kısmen artmıştır. Reaksiyon süresi, sıcaklığı ve katalizör derişiminin artmasıyla elde edilen yağlar, hem aromatik polisiklik hidrokarbonlar hem de düz zincirli alkanlarca zenginleşmektedir. Ancak 400 °C’ den sonra, pirolizin etkin olması sonucunda düz zincirli alkanlı bileşikler azalmıştır. Katalizörün kömüre emdirilerek sıvılaştırılması sonunda elde edilen bileşiklerin tutulma sürelerinin fiziksel karıştırmaya göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Dolayısıyla, katalizörün kömüre emdirilmesi sonucunda elde edilen yağlardaki bileşiklerin, düz zincirli alkanlar ve aromatik polisiklik bileşiklerce daha zengin olduğu tesbit edilmiştir.

## 1. GİRİŞ

Linyitlerden petrole alternatif sıvı yakıt ve kimyasal hammadde üretimi ile ilgili olarak dünyada çeşitli prosesler denenmektedir [1-5]. Yaygın olarak kullanılan kömür sıvılaştırma yöntemleri dolaylı ve dolaysız kömür sıvılaştırmadır. Ancak, sıvı ürün verimini artırmak için doğrudan katalitik sıvılaştırma yöntemi tercih edilmektedir. Katalitik yöntemlerle kömür sıvılaştırmasında sıvı ürün verimini artırmak için çeşitli katalizörler ve farklı kullanılış yöntemleri denenmektedir [6-10]. Bu yöntemlerin en etkin olanlarından birisi, katalizörün kömüre emdirilmesidir. Bu yöntemde katalizör, kömür+çözücü ortamına doğrudan katılmayıp önceden katalizörün uygun bir çözücüde karışımı hazırlanır daha sonra bu karışım kömür gözeneklerine emdirilir. Linyitlerden temiz yakıt eldesi için, katalitik ve katalitik olmayan sıvılaştırılma sonunda sıvılaştırma koşullarına bağılı olarak çok sayıda bileşik oluşmaktadır [11-15]. Ancak bugüne kadar, bu bileşiklerin hepsi tanımlanamamıştır. Çeşitli araştırmacıların yaptıkları çalışmalara göre, kömür sıvılaştırma ürünlerinden yağlar grubundaki bileşikler  $\text{C}_{30}$ ’ a kadar olan uzun zincirli hidrokarbonlardan 2 veya 3 halkalı aromatik, hidroaromatik ve heteroaromatik bileşiklerden oluşmaktadır [12, 15]. Kömür sıvılaştırma ürünlerinin tanımlanması için çeşitli instrümental yöntemler kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, Tunçbilek linyitinin değişik koşullar altında ve farklı katalizör hazırlama yöntemleri ile sıvılaştırılması sonunda elde edilen sıvı ürünler (hafif sıvı ürünler) gaz kromatografisi yöntemi ile tanımlanmaya çalışılmıştır.

## 2. DENEYSEL YÖNTEM

Katalitik kömür sıvılaştırma deneylerinde, sıcaklık 350 - 425 °C, süre 10 - 120 dk ve katalizör derişimi % 0-9 (ağırlıkça) aralığında değiştirilerek ve katalizör tipi olarak Mo(CO)<sub>6</sub> kullanılarak sıvılaştırma parametrelerinin yağ bileşimi üzerine etkisi incelenmiştir. Deneysel işlemin detayları daha önceki bir çalışmada verilmiştir [5].

Katalitik kömür sıvılaştırılması sonunda elde edilen hafif sıvı ürünler gaz kromatografisi ile nitel olarak analizlenmiştir. Gaz kromatografisi ile yağlardaki bileşikleri nitel olarak analizleyebilmek için, ilk olarak örneklerin THF içindeki % 10' luk çözeltileri hazırlanmıştır. Aynı şekilde referans bileşiklerin de THF içinde ve aynı derişimdeki çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra, bilinen bileşiklerin tutulma zamanlarından ve literatürde bu konuda verilen çalışmalardan yararlanarak yağ numuneleri nitel olarak analizlenmiştir. Tanımlanabilen muhtemel bileşiklerin listesi Tablo 1' de verilmiştir.

Tablo 1. Yağlardaki muhtemel bileşiklerin gaz kromatogramlarının tanımlanması

<u>Pik No</u>	<u>Muhtemel Bileşik Adı</u>
1	Tetralin*
2	Naphthalene*
3, 4, 5	Dodecane, 4-isopropyl aniline, 2-methyltetralin, 3-isopropylphenol, 4-isopropylphenol
6, 7	2,4,5-trimethylphenol, 2,4,6-trimethylphenol, 3,4-dimethylphenol, 6-methyltetralin, 1-ethylindan, benzothiophene
8	2-methylnaphthalene
9, 10	Biphenyl*, phenyl ether
11	Acenaphthene, methylethylnaphthalene,
12	α-Naphthol*, dibenzyl, dibenzofuran
13	Fluorene*, octahydroanthracene,
14	Methyldibenzofuran
15	Fenantren*, antrasen*
16, 17, 18	Octadecane, 1-methylanthracene, edimethylfluorene, thylmethylfluorene, 4,5-dimethylphenanthrene
19	Pyrene*
20	Triphenylene, heneicosane, docosane
21	1,2-Benzacenaphthene
22	Tricosane
23	Hekzakosan

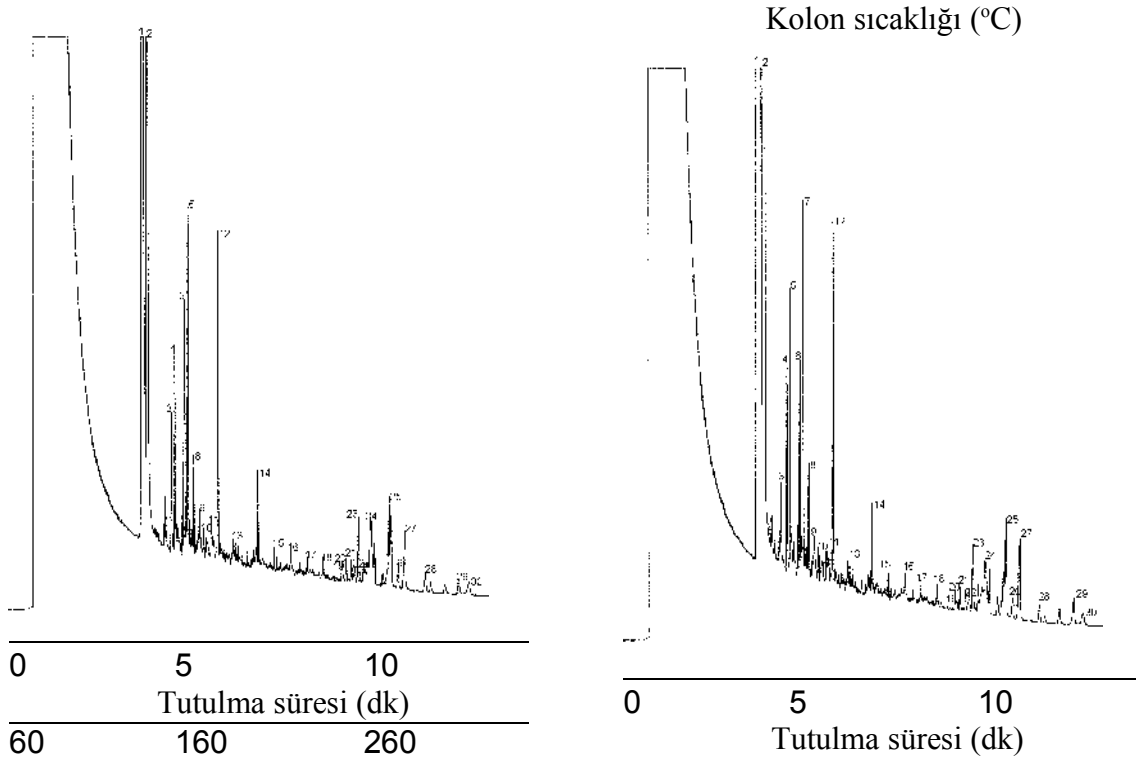
24	Octacosane
25	Nonacosane
26	Triacotane
27	Picene
27	11,12-Benzofluoranthene

- Standart bileşikler

### 3. SONUÇLAR Ve TARTIŞMA

#### 3.1. Katalizör derişiminin yağların bileşimi üzerine etkisi

Katalitik kömür sıvılaştırılmasında kullanılan katalizör derişimi ve kullanma yöntemi önemli parametrelerdir. Katalizör derişimi ve kullanma yönteminin, özellikle, hafif sıvı ürün verimi ve bileşimi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmıştır [4-7]. Katalizör derişimi ve kullanma yönteminin hafif sıvı ürün bileşimi üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneylerde, katalizör olarak  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  ve bu katalizörün % 6 ve 9' luk derişimi kullanılmıştır. Katalizörün hafif sıvı ürün bileşimi üzerindeki etkisi, hem katalizörün fiziksel karıştırıldığı hem de kömüre emdirildiği koşullarda incelenmiştir. Tunçbilek linyitinin katalizörün kömüre emdirmek suretiyle sıvılaştırılmasında elde edilen yağların gaz kromatogramları Şekil 1a ve 1b' de gösterilmiştir. Şekil 1a ve 1b' den görüleceği üzere,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  katalizör derişiminin %6' dan %9' a artmasıyla yağ grubundaki bileşiklerin sayısı artmaktadır. Katalizörün reaksiyon ortamına fiziksel karıştırılmasında da emdirmeye benzer sonuç elde edilmiştir. Aynı derişimde, katalizör emdirme yöntemiyle elde edilen kromatogramların katalizörün fiziksel karıştırıldığı yonteme göre elde edilen kromatogramlardan nitel olarak oldukça farklı oldukları tesbit edilmiştir. % 6' lık katalizör derişiminde özellikle, emdirme yöntemiyle elde edilen yağlardaki bileşik sayısının fiziksel karıştırmaya göre daha fazla olduğu tesbit edilmiştir. Katalizörün emdirilmesi durumunda elde edilen yağlar, düz zincirli alkanlar ve aromatik polisiklik bileşiklerce zenginleşmektedir.



60                      160                      260  
Kolon sıcaklığı (°C)

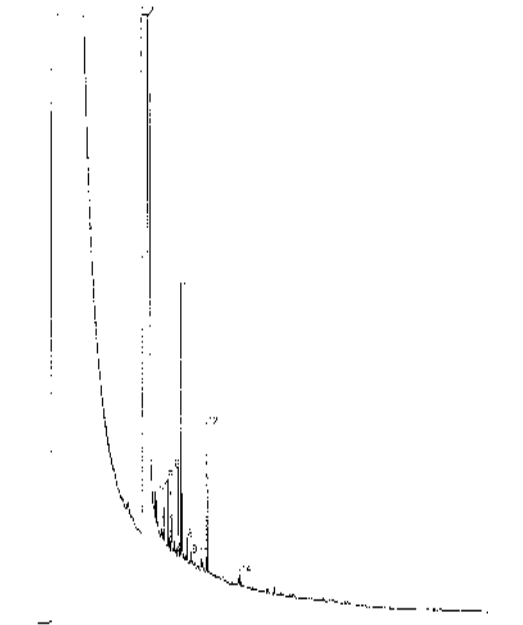
(a)

(b)

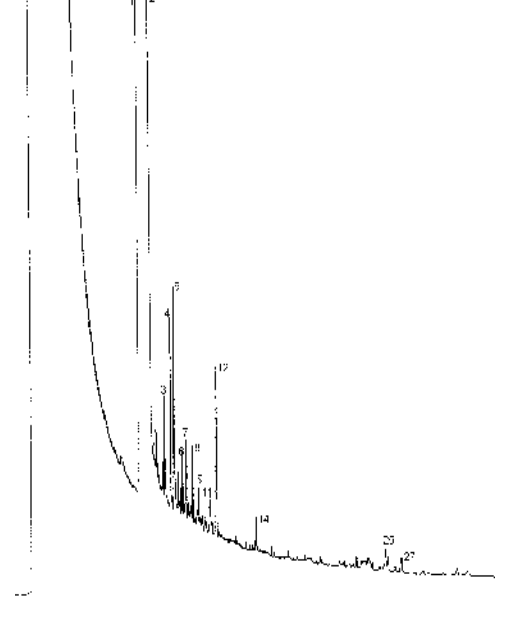
Şekil 1. Katalitik sıvılaştırma sonucunda elde edilen yağların gaz kromatogramları.  
(a) : % 6 Mo(Co)<sub>6</sub>; (b): % 9 Mo(Co)<sub>6</sub>

### 3.2. Reaksiyon süresinin yağların bileşimi üzerine etkisi

Tunçbilek linyitinin katalizörün fiziksel karıştırılarak veya emdirmek suretiyle sıvılaştırılmasında elde edilen yağların bileşimlerinin reaksiyon süresi ile değişimi Şekil 2 ve 3' de grafiğe alınmıştır. Katalizörün fiziksel karıştırılması durumunda, reaksiyon süresinin 60 dk' dan 120 dk' ya artırılması sonunda yağların g.c. kromatogramlarında önemli bir değişimin olmadığı görülmüştür (Şekil 2c ve 2d). Tunçbilek linyitine katalizörün emdirildiği durumda elde edilen yağların g.c. kromatogramlarının, reaksiyon süresinin 30 dk' dan 120 dk' ya artırılmasıyla, yağların bileşimlerinin önemli ölçüde değiştiği görülmüştür (Şekil 3e-3g). Reaksiyon süresinin 30 dk' dan 120 dk' ya artırılması sonucunda elde edilen yağlar, hem aromatik polisiklik bileşikler hem de düz zincirli alkanlarca zenginleşmektedir. Yüksek reaksiyon sürelerinde, çözücünün (tetralin) daha fazla bozunması sonucunda, çözücünden serbest radikallere hidrojen transferi yavaşlayacağından, elde edilen yağlar hem düz zincirli alkanlar hem de aromatik polisiklik yapılarca zenginleşmektedir. Li ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, dallanmış alifatik yapıların, ortamda yeterli hidrojen bulunmaması durumunda, polimerleşerek uzun zincirli hidrokarbonlara dönüştüğünü ileri sürmüşlerdir [16].

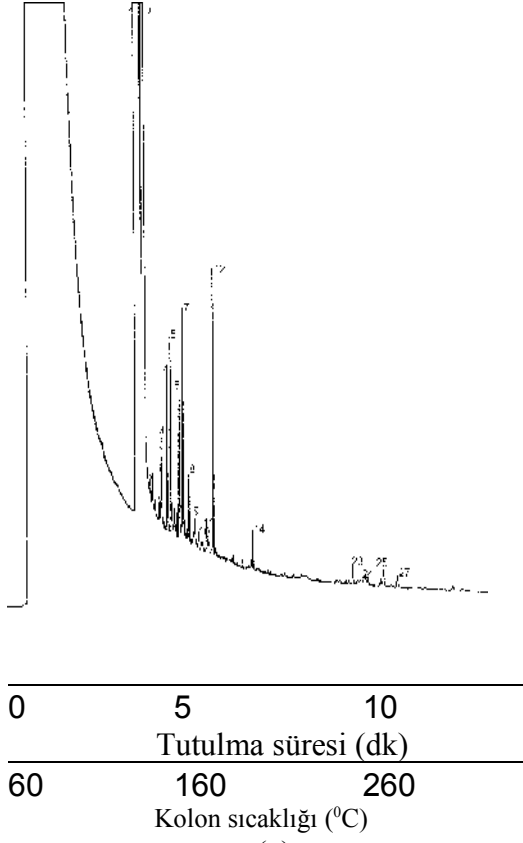


0                      5                      10  
Tutulma süresi (dk)  
60                      160                      260  
Kolon sıcaklığı (°C)  
(c)

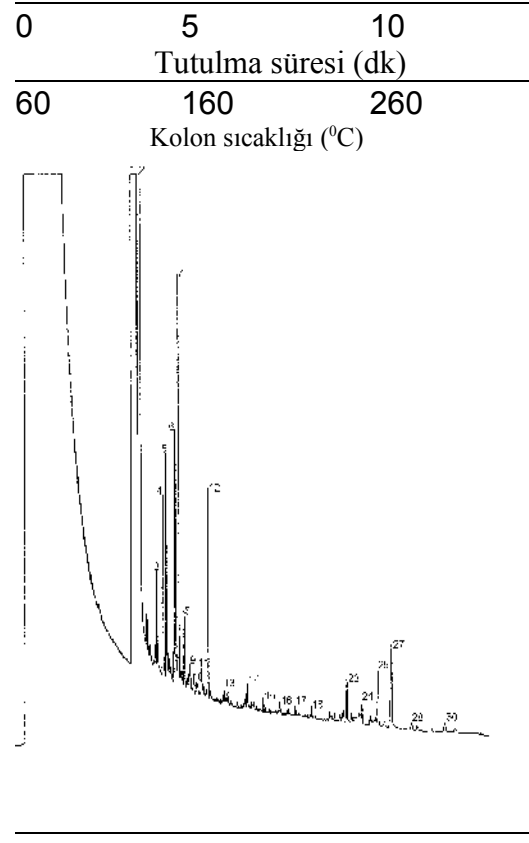


0                      5                      10  
Tutulma süresi (dk)  
60                      160                      260  
Kolon sıcaklığı (°C)  
(d)

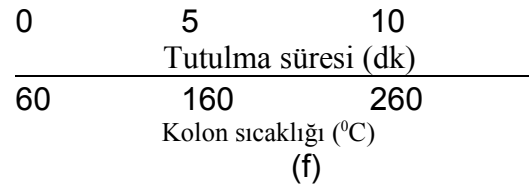
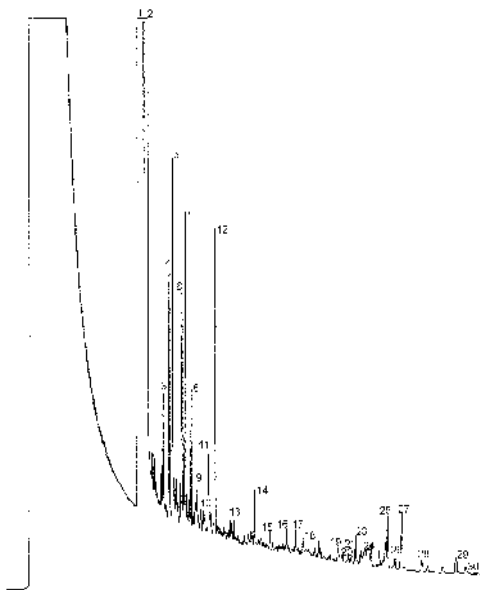
Şekil 2. Katalitik sıvılaştırma sonucunda elde edilen yağların gaz kromatogramları.  
(c): 60 dk; (d): 120 dk



(e)



(d)



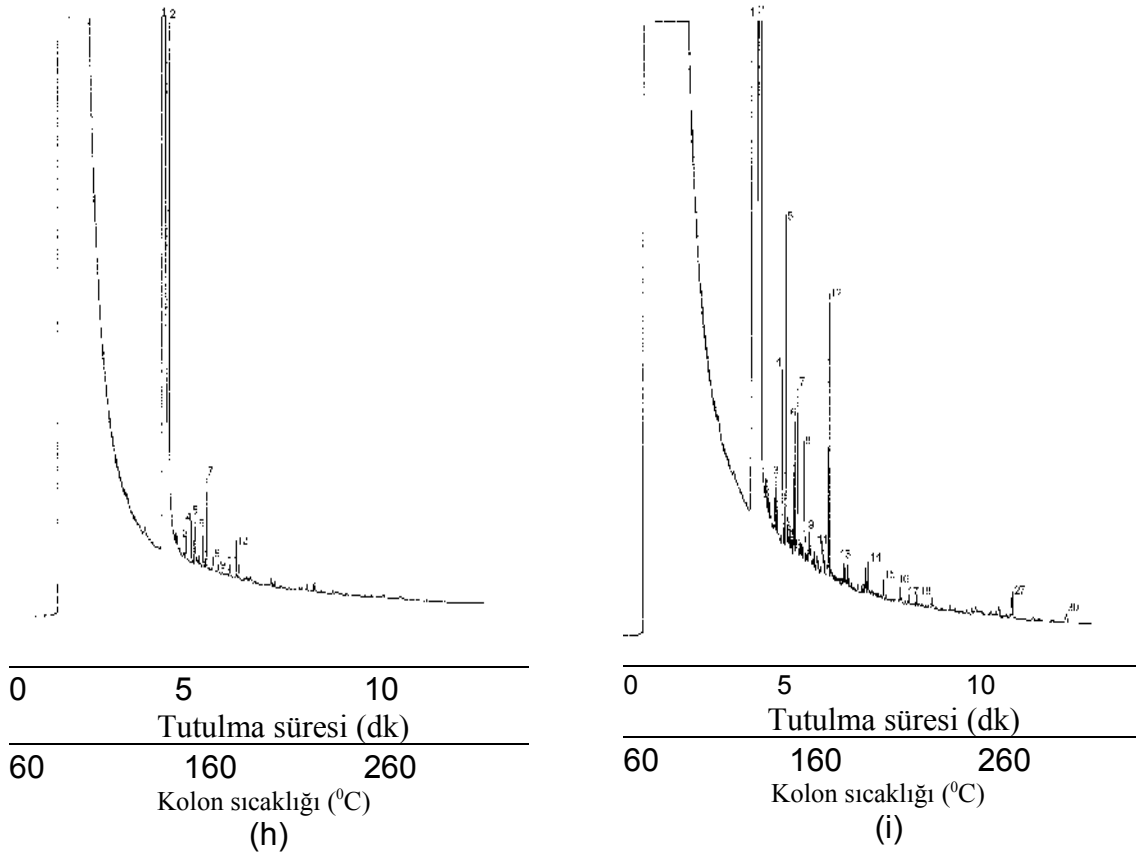
(f)

(g)

Şekil 3. Katalitik sıvılaştırma sonucunda elde edilen yağların gaz kromatogramları  
(e): 30 dk; (f): 60 dk; (g): 120 dk

### 3.3. Reaksiyon sıcaklığının yağların bileşimi üzerine etkisi

Tunçbilek linyitinin katalizörün fiziksel karıştırılarak veya emdirmek suretiyle sıvılaştırılmasında elde edilen yağların bileşimlerinin reaksiyon sıcaklığı ile değişimi Şekil 2c ve 4' de gösterilmiştir. Tunçbilek linyitinin katalizörün reaksiyon ortamına fiziksel karıştırılarak ve reaksiyon sıcaklığının 400 °C' den 425 °C' ye artırılması sonucunda elde edilen yağların bileşiminin ve bağıl olarak miktarlarının kısmen değiştiği görülmektedir (Şekil 2c ve 4h). Katalizörün kömüre emdirilip sıvılaştırılması sonucunda elde edilen yağların bileşimlerinin reaksiyon sıcaklığı ile değişimi, katalizörün reaksiyon ortamına fiziksel karıştırılarak elde edilen sonuçlara benzer bir değişim göstermiştir (Şekil 3f ve 4i). Katalizörün kömüre emdirilmesi durumundaki hidrojen transferi katalizörün fiziksel karıştırıldığı duruma göre daha etkin olması sonucunda, kömür pirolizi esnasında oluşan serbest radikallerin tekrar kendi aralarında birleşmesi önemli ölçüde engellenmekte ve dolayısıyla hafif sıvı ürün bileşimi katalizörün fiziksel karıştırıldığı duruma göre daha yüksek düzeyde gerçekleşmektedir [5].



Şekil 4. Katalitik sıvılaştırma sonucunda elde edilen yağların gaz kromatogramları.  
(h): 425 °C, katalizör fiziksel karıştırma; (i): 425 °C, katalizör emdirme

#### 4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, Tunçbilek linyitinin inert atmosfer ve katalitik koşullarda sıvılaştırılarak elde edilen yağların bileşiminin reaksiyon parametreleri ile değişimi tespit edilmeye çalışılmıştır. Mo(CO)<sub>6</sub> katalizör derişiminin %6' dan %9' a artmasıyla yağ grubundaki bileşiklerin sayısı, katalizörün reaksiyon ortamına hem fiziksel karıştırılarak hem de emdirme yöntemiyle sıvılaştırmada artmıştır. Reaksiyon süresinin 30 dk' dan 120 dk' ya artması sonucunda ise elde edilen yağların hem aromatik polisiklik bileşiklerce hem de düz zincirli alkanlarca zenginleştiği görülmüştür. Reaksiyon sıcaklığının 400 °C' den 425 °C' ye artırılması ve katalizörün hem fiziksel karıştırıldığı hem de kömür yapısına emdirildiği şartlarda yapılan kömür sıvılaştırma işlemi sonunda elde edilen yağların bileşim ve bağıl olarak miktarlarındaki değişiminin benzer olduğu tesbit edilmiştir. Yağların gaz kromatografisi analiz sonuçları, kömür sıvılaştırılmasında hafif sıvı ürün verimini artırmak için katalizör emdirme yönteminin fiziksel karıştırma yöntemine göre daha etkin bir yöntem olduğunu göstermektedir.

#### *Teşekkür*

Bu çalışmaya (Proje No: İ.Ü.B.A.P.B. 2002/08) sağlamış olduğu destek için İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi' ne teşekkür ederiz.

#### 5. KAYNAKLAR

- [1] E.C. Mangold, M.A. Muradaz, R.P. Ouellette, O.G. Farah, P.N. Cheremisinoff, Coal liquefaction and gasification technologies, Ann Arbor Science. Publishers Inc., Michigan, 1982.
- [2] D. Hewu, Energy 11 (1986) 1225.
- [3] J.T. Joseph, Fuel 70 (1991) 139.
- [4] L. Artok, H.H. Schobert, O. Erbatur, Fuel 37 (1994) 211.
- [5] H. Karaca, K. Ceylan, A. Olcay, Fuel 80 (2001) 559.
- [6] Y. Watanable, O. Yamada, K. Fujita, Y. Takegami, T. Suzuki, Fuel 63 (1984) 752.
- [7] C.J. Brannan, C.W. Curtis, D.C. Cronauer, Fuel Processing Technology 48 (1996) 173.
- [8] L. Artok, A. Davis, G.D. Mitchell, H.H. Schobert, Fuel 71 (1992) 981.
- [9] R.P. Warzinski, B.C. Bockrath, Energy & Fuels 10 (1996) 612.
- [10] M. Godo, A. Ishihara, T. Kabe, Energy&Fuels 11 (1997) 724.

- [11] A.J. Koplick, P.C. Wailes, M.N. Galbraith, I. Vit, Fuel 62 (1983) 1167.
- [12] P.J. Collin, T.D. Gilbert, R.P. Philip, M.A. Wilson, Fuel 63 (1983) 450.
- [13] W.H. McClennen, H.L.C. Meuzelaar, G.S. Metcalf, G.R. Hill GR, Fuel 62 (1983) 1422.
- [14] M.A. Poirier, B.S. Das, Fuel 63 (1984) 361.
- [15] D.J. Miller, S.B. Hawthorne, Fuel 68 (1989) 105.
- [16] W. Li, N. Wang, B. Li, Fuel (in press).