

UV IŞINLARI ETKİSİYLE LİNYİTLERDEN PETROLE ALTERNATİF SIVI ÜRÜN ELDESİ

Filiz KARACAN, Taner TOĞRUL*

Başbakanlık Gümrük Müsteşarlığı, Ankara Gümrük ve Muhafaza Başmüdürlüğü, Merkez
Laboratuvarı, 06930 Behiçbey-Ankara, e-posta: karacanf@yahoo.com

*Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fak. Kimya Müh. Bölümü, 06100 Tandoğan-Ankara
e-posta: togrul@eng.ankara.edu.tr

ÖZET

Bu çalışmada, Beypazarı ve Tunçbilek linyitlerinin oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta tetralindeki çözünürlüğüne UV ışınlarının etkisi incelenmiştir. Sıvı ürün ve fraksiyonlara dağılımın ışınlama süresi ve ışın gücü ile değişimleri belirlenmiştir. Deneyler ağırlıkça 5/1 çözücü/linyit oranında, 1-10 gün ışınlama süresi ve 60 ve 120 Watt ışın güçlerinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sıvı ürünler ardı ardına çözücü ekstraksiyonu ile yağ, asfalt ve preasfalt olmak üzere fraksiyonlara ayrılmıştır. Her iki linyitte de genel olarak ışınlama süresinin ve ışın gücünün artması ile sıvı veriminin arttığı bulunmuş olup sıvı ürün oluşum mekanizmasının linyit tipine bağlı olduğu gözlenmiştir. Beypazarı linyitinden elde edilen sıvı verimi, tepkime süresi ve ışın gücü ile sürekli artarken Tunçbilek linyitinde bir maksimumdan geçtikten sonra azalmıştır. Elde edilen sonuçlar, kömür sıvılaştırılmasında UV ışın enerjisinin etkin bir enerji kaynağı olduğunu ve ürün seçiciliğini etkilediğini göstermiştir.

1. GİRİŞ

Günümüze kadar, gerek teknik gerekse ekonomik açıdan çok büyük gelişmelere karşın, halen sıvılaştırma proseslerinde yüksek maliyetler olması, kömür sıvılaştırılmasında en büyük problemi oluşturmaktadır. Gerek katalizörlü gerekse katalizörsüz bu güne kadar Türkiye’de ve yurt dışında çok sayıda yapılan araştırmalarla ne yazık ki her kömüre uygulanabilir ve ekonomik olan bir sıvılaştırma prosesi geliştirilememiştir. Kömürlerin çok heterojen yapılı olması nedeniyle her kömürün sıvılaştırma potansiyeli ayrı ayrı incelenmesi gerekir. Linyitlerin aromatik karbon içeriği düşük ve oksijen içerikleri yüksek olduğundan, fazla miktarda hidrojen tüketimine neden olmaları sebebiyle sıvılaştırma proseslerinde bitümlü kömürlere göre daha fazla sıvılaştırma potansiyeline sahiptirler [1-3]. Isı enerjisi etkisiyle geleneksel sıvılaştırma çalışmalarında toplam sıvı ürün verimini ve özellikle hafif sıvı ürün yağların oluşumunu artırmak için proses koşullarının iyileştirilmesi yönünde uzun yıllardır araştırmalar yapılmaktadır. Ancak, bu çalışmaların hepsi yüksek basınç ve sıcaklık gerektirdiğinden maliyet yüksek olmaktadır. Bu kriter, göz önüne alındığında alternatif sıvılaştırma yöntemlerinin geliştirilmesi zorunlu hale gelmektedir. Son yıllarda, ısı enerjisinin yerine daha ılımlı koşullar gerektiren UV, mikrodalga gibi elektromanyetik ışın enerji ile ses dalgalarının kullanıldığı kömür sıvılaştırma yöntemleri geliştirilmeye başlanmıştır. Kömür sıvılaştırılmasındaki, bu yeni enerji kaynakları hem toplam sıvı ürün verimini hem de istenen ürün yağların diğer fraksiyonlara (asfalt ve preasfalt) göre belirgin olarak daha fazla miktarda elde edilmesini sağlayabilmektedir [4-7]. UV ışınları etkisiyle kömürlerden sıvı ürün eldesi ilk olarak Yürüm ve Yiğinsu [4] tarafından 1982 yılında denenmiştir. Çalışmada, ısı enerjisi ile ve UV ışınları etkisiyle elde edilen sıvı ürün verimleri ve oluşan ürünlerin molekül ağırlığı dağılımları karşılaştırılmıştır. UV ışınları etkisiyle elde edilen sıvı ürün veriminin daha yüksek ve daha düşük molekül ağırlıklı ürünlerin elde edildiği görülmüştür. Elde edilen sonuçlar oldukça parlak olmasına karşın bu konudaki araştırmalar kısıtlı kalmıştır. Ancak, daha sonraki dönemlerde birkaç çalışma daha denenmiş olup bu konudaki araştırmalar bunlardan ibaret kalmıştır [5,8]. Bu çalışmada, ortam sıcaklık ve basıncında kömürün kompleks organik yapısının UV ışınları etkisiyle fotokimyasal olarak çözücü (tetralin) ortamda parçalanarak petrole alternatif sıvı ürünlerin elde edilmesi amaçlanmıştır.

2. DENEYSEL YÖNTEM

Deneysel çalışmalarda Beypazarı-Çayırhan kömür işletmelerinden ve Tunçbilek-Ömerler sahasından temin edilen yüksek kül ve kükürt içerikli linyit örnekleri kullanılmıştır. Linyit örnekleri önce çekiçli kırıcıda kırılmış daha sonra içinde demir bilyeler bulunan seramik kavanozdan oluşan değirmende öğütülmüştür. Eleme işlemi için Endecotts marka ISO 3310-1 standartlarında paslanmaz çelik elekler kullanılmıştır. Bütün kömür numuneleri $-300 \mu\text{m}$ 'nin altına geçene kadar, elek üstünde kalan kömürlerin tamamı tekrar tekrar öğütülmüştür. Bu şekilde hazırlanmış linyit örnekleri laboratuvar şartlarında sabit tartıma gelene kadar kurutulduktan sonra ağzı kapaklı plastik kutularda deneylerde kullanılmak üzere saklanmıştır. Kısa analizleri LECO AF-601 cihazında, karbon, hidrojen ve azot içerikleri LECO CHN-1000 elementel analiz cihazında Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü, Kömür Analizleri biriminde gerçekleştirilmiştir. Linyitlerin kısa analizi, kükürt içeriği, elementel analizi ve ısı değeri Çizelge 1.'de verilmiştir.

Çizelge 1. Linyit numunelerinin analizi

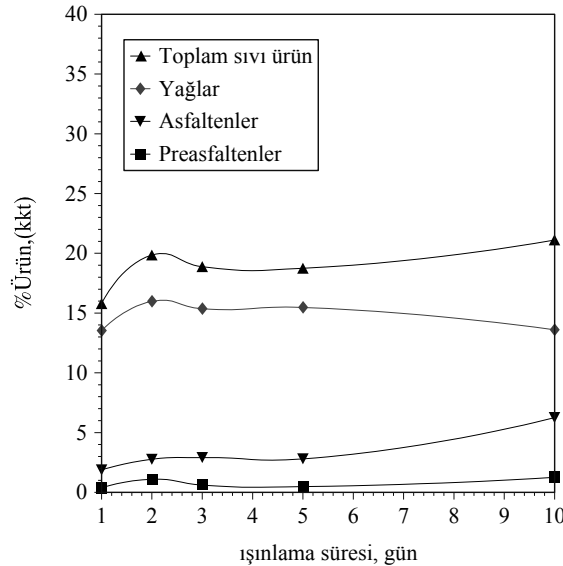
	Beypazarı	Tunçbilek
<i>Kısa Analiz (% hkt)</i>		
Nem	13,00	2,88
Kül	25,55	49,69
Uçucu madde	29,19	24,85
Sabit karbon ^a	32,26	22,58
<i>Elementel Analiz (% kkt)</i>		
C	69,56	69,89
H	4,50	5,14
N	1,25	2,82
S _{yanar}	4,72	2,72
O ^a	19,97	19,43
Alt ısı değeri (kcal/kg)	3878	3017

^a: farktan

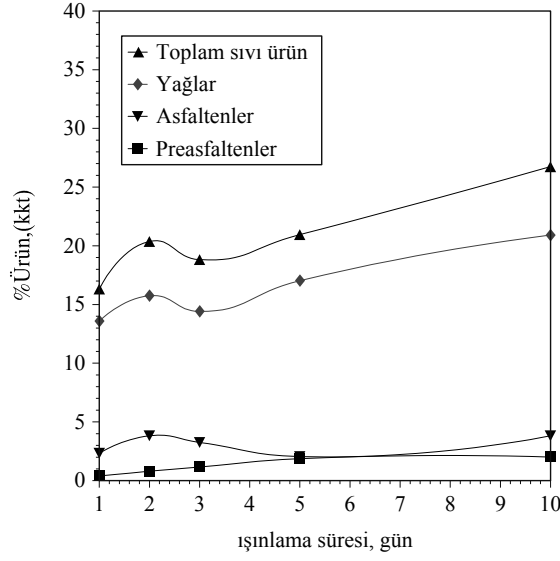
Sıvılaştırma deneyleri, ağırlıkça 5/1 tetralin/liniyit oranında, 60 ve 120 Watt ışın güçlerinde ve 1-10 gün ışınlama süresi aralığında her biri 30 Watt gücünde olan yüksek basınç civa buharlı (Philips UV-C) lambaların bulunduğu UV kamarasında 500 ml hacminde kuvars balon ve karıştırma hızı ayarlanabilen manyetik karıştırıcıdan oluşan bir sistemde gerçekleştirilmiştir. Belirlenen tepkime süreleri sonunda, UV kamarasından kuvars balon alınmış ve içerisindeki karışım süzülerek katı ve sıvı fazlar birbirinden ayrılmıştır. Balon içerisinde kalan kısım THF ile yıkanarak alınmış ve katı faz önce bu karışım ile daha sonra da THF ile yıkanmıştır. Elde edilen süzüntü sıvı faza ilave edilmiştir. Katı faz tepkimeye girmemiş linyit, sıvı faz ise tetralin ve tetralinde çözünebilir linyit ürünlerinden oluşmaktadır. Katı faz THF ile soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutularak yıkanmış ve ilk süzüntü ve yıkama sonucu elde edilen süzüntü birleştirilmiştir. Bu karışımdan önce THF atmosferik basınçta döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılmış daha sonra tetralin vakum altında aynı döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılarak karışım belli bir miktara deriştirilmiştir. Daha sonra sıvı ürün yağ, asfalten ve preasfalten olarak fraksiyonlanmıştır. Bu işlem için, deriştirilen karışım üzerine 200 ml hegzan ilave edilip bir gece bekletilerek yağların hegzanda çözünmesi sağlanmıştır. Hegzanda çözünen yağlar süzülerek asfalten (AS) ve preasfaltenlerden (PAS) ayrılmıştır. Süzüntüde bulunan hegzan döner buharlaştırıcıda atmosferik basınçta uzaklaştırılmış ve yağlar elde edilmiştir. Hegzanda çözünmeyen, süzgeç kağıdında ve balonda kalan kısım üzerine 200 ml toluen ilave edilmiş ve yine bir gece bekletilerek asfaltenlerin toluende çözünmesi sağlanmıştır. Karışım süzme işlemine tabi tutularak asfaltenler, preasfaltenlerden ayrılmıştır. Toluene, asfaltenlerden döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılarak ayrılmıştır. Toluende çözünmeyen ürünler ise preasfalten olarak alınmıştır.

3. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Fotokimyasal enerji; polimerlerin polimerizasyon/depolimerizasyon reaksiyonlarında, sterilizasyon işlemlerinde, kimyasal bileşiklerin sentezlenmesinde, başta fenol olmak üzere çeşitli organik kirletici maddelerin atık sularından parçalanarak uzaklaştırılmasında ve içme sularının dezenfeksiyonu gibi bir çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, fotokimyasal enerjinin kömür teknolojisindeki uygulamaları çok nadirdir. Geleneksel kömür dönüşüm proseslerinde gerekli olan enerji ısı enerjisi ile sağlanmaktadır ve bu tip prosesler yüksek sıcaklık ve basınç gerektirmektedir. Bunun sonucu da sıvılaştırma prosesinin maliyeti artmaktadır. Kömürün fotokimyasal reaksiyonları yüksek basınç ve sıcaklık gerektirmeden ortam sıcaklık ve basıncında gerçekleştirilebilir. Fotokimyasal enerjinin, kömür dönüşüm proseslerinde ekonomiklik sağlaması bu yöntemi çekici kılmaktadır. Ayrıca, fotokimyasal sıvılaştırma ile elde edilen sıvı ürün içerisinde yağların daha büyük moleküllü asfalten (AS) ve preasfalten (PAS) fraksiyonları içerisinde daha yüksek yüzdeye sahip olması bu yöntemin çekiciliğini artırmaktadır [4,5]. UV ışınlarının neden olduğu fotokimyasal olayların kömür reaksiyonlarındaki ilk uygulamalarını Hayatsu *et al.* (1978) tarafından yapılan kömürlerin fotokimyasal oksidasyonu ve Mains *et al.* (1978) tarafından fotokimyasal olarak oluşturulan hidrojen atomları ile kömür molekülleri arasındaki etkileşimlerin incelendiği çalışmalar oluşturmaktadır [4]. Son yıllarda, yeni nesil sıvılaştırma proseslerinde, sadece kömürün distillatlara dönüştürülmesi değil; aynı zamanda, elde edilen ham ürünün, temiz yanan benzin, mazot gibi yakıtlar şeklinde iyileştirilmesi ve daha ucuz sıvı yakıtlar elde etmek amacıyla, özellikle yeni yöntemler kullanılarak, ürün özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Yapılan bu çalışmada, geleneksel kömür sıvılaştırma çalışmalarındaki aksine yüksek sıcaklık ve basınç gerektirmeyen kömür sıvılaştırmasında yeni bir yöntem olan fotokimyasal enerji ile Türk linyitlerinin sıvılaştırılabilir potansiyelleri incelenmiştir. Beypazarı linyitinden 60 ve 120 Watt ışın güçlerinde elde edilen toplam sıvı ürün, yağ, asfalten (AS) ve preasfalten (PAS) verimlerinin değişimleri Şekil 1.- 2.'de gösterilmiştir. 60 Watt ışın gücü için elde edilen sonuçlar incelenirse (Şekil 1.); toplam ve yağ verimi 2 günlük tepkime süresine kadar bir miktar artmış daha sonra biraz azalmış ve tepkime süresinin daha da artmasıyla toplam verim artma eğilimi göstermiş, yağ verimi ise azalmıştır. Buna karşın yağ veriminin azalmaya başladığı yerde AS'ler artış göstermiştir. Bu durum, tepkime süresinin artmasıyla yağ moleküllerinin kendi aralarında birleşerek daha yüksek moleküllü AS'leri oluşturması ile AS miktarlarının artmasına neden olması ile açıklanabilir. PAS verimi düşük olup süreyle miktarı değişmemiştir. 120 Watt ışın gücünde, ışınlama süresinin artışının sıvı ürün verimini daha fazla etkilediği gözlenmiştir (Şekil 2.). Toplam ve yağ verimi ışınlama süresinin artmasıyla artmış ve 10 günlük tepkime süresinde sırasıyla %26 ve %20 maksimum değerlere ulaşmıştır. AS verimi düşük tepkime süresinde bir miktar artış göstermekle beraber AS ve PAS verimlerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir.

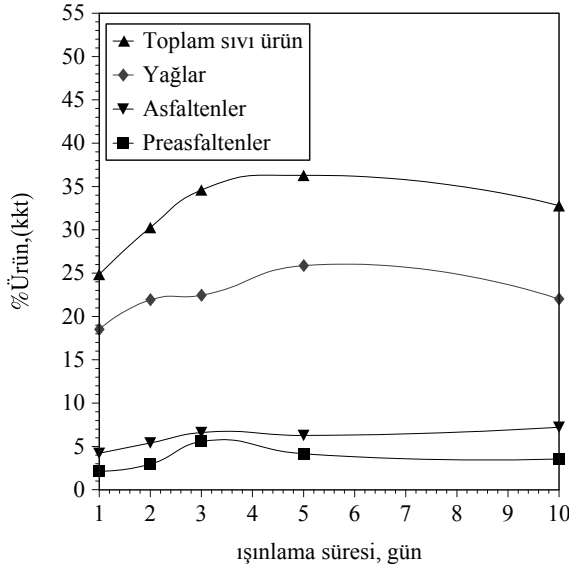


Şekil 1. Beypazarı linyitinden elde edilen toplam sıvı ürün ve fraksiyonlara dağılımının ışınlama süresi ile değişimi (ışın gücü: 60 Watt, çözücü/kömür: 5/1)

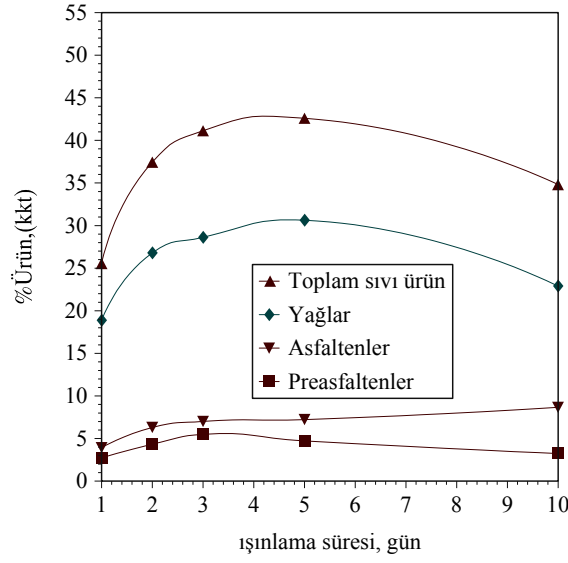


Şekil 2. Beypazarı linyitinden elde edilen toplam sıvı ürün ve fraksiyonlara dağılımının ışınlama süresi ile değişimi (ışın gücü: 120 Watt, çözücü/kömür: 5/1)

Tunçbilek linyiti için; 60 ve 120 Watt sabit ışın güçlerinde yapılan deneylerden elde edilen toplam sıvı ürün, yağ, asfalten ve preasfalten verimlerinin değişimleri Şekil 3. - 4.'de gösterilmiştir. İşlamanın yapıldığı durumda çözünürlük önemli derecede artış göstermiş olup ışın gücünün artmasıyla ışınlama süresinin etkisi daha belirginleşmiştir. Bu durum, UV ışınlarının kömür sıvılaştırmasında etkin bir enerji kaynağı olduğunun göstergesidir. Tunçbilek linyiti için bulunan toplam ve yağ verimleri genel olarak 3 günlük tepkime süresinde bir maksimumdan geçtikten sonra uzun tepkime sürelerinde azalmıştır. Uzun tepkime süresinde çözünürlüğün azalması, çözücünden linyite ve linyit ürünlerine yeterince hidrojen aktarlamadığını, dolayısıyla UV ışınlarının etkisiyle linyitte meydana gelen radikallerin tekrar birleşerek polimerleşmesinin bir sonucu olabilir [9].

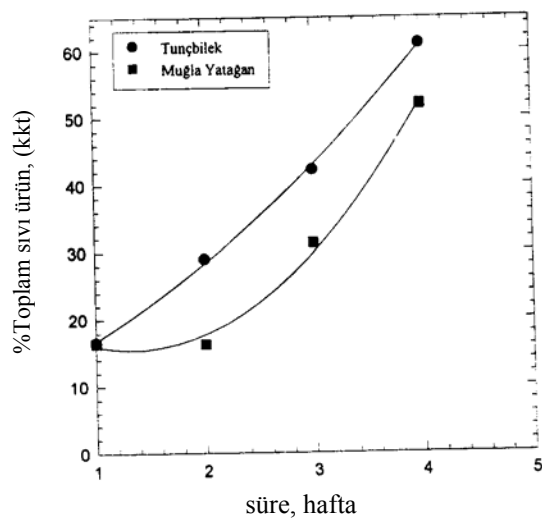


Şekil 3. Tunçbilek linyitinden elde edilen toplam sıvı ürün ve fraksiyonlara dağılımının ışınlama süresi ile değişimi (ışın gücü: 60 Watt, çözücü/kömür: 5/1)



Şekil 4. Tunçbilek linyitinden elde edilen toplam sıvı ürün ve fraksiyonlara dağılımının ışınlama süresi ile değişimi (ışın gücü: 120 Watt, çözücü/kömür: 5/1)

Söğüt (1992), Muğla-Yatağan ve Tunçbilek linyitlerinin tetralinde çözünürleştirilmesinde UV ışınlarının etkili olup olmadığını araştırmak amacıyla yaptığı çalışmada linyit numunelerini değişik koşullarda civa buharlı lamba (UV ışın kaynağı), normal ampul ve güneş ışığı altında çözünürleştirmiştir [10]. Çözünürleştirmede en iyi sonuçlar UV ışınları ve güneş ışığı etkisi altında yapılan deneylerde elde edilmiştir. Hem güneş ışığı hem de UV ışınları etkisi altında tepkime süresi arttıkça sıvı ürün veriminin arttığı ancak uzun tepkime sürelerinde sıvı ürün verimlerinin azaldığını tespit etmiştir. Söğüt and Olcay [5]' in, güneş ışığı etkisiyle elde ettikleri toplam sıvı ürün verimlerinin tepkime süresi ile değişimleri Şekil 5. de gösterilmiştir. Toplam sıvı ürün verimleri temas süresinin artmasıyla artmıştır. Güneş ışığı ile 4 hafta gibi tepkime süresi gerekli iken UV ışınları etkisiyle yapılan deneylerde aynı sıvı verimine ulaşmak için 120 h tepkime süresinin yeterli olduğunu tespit etmişlerdir. Güneş ışığının enerjisinin çoğu 380-800 nm arasındadır [10]. Bu ışığın 300-400 nm'lik kısmı güneş ultraviolesisi olarak adlandırılır ve güneşin toplam radyasyonunun %6'sını oluşturur. Yeryüzüne gelen güneş ışığı içerisindeki bu UV ışınları kömürün çözünürleştirilmesinde etkili olmaktadır. 250 Watt'lık bir UV lambasının 75 h'lik bir ışınlaması, güneş ışığının bir senelik ışınlamasına denktir [11]. Günümüzde UV enerjisinin temel yapay kaynağı, düşük basınçlı civa ark lambasıdır. Radyasyon civa buharı içinde elektrik arkı oluşturmak suretiyle oluşturulur; civanın uyarılması ile enerji yükünün boşalması UV ışınlarının emisyonuna neden olur.



Şekil 5. Tunçbilek ve Muğla-Yatağan linyitlerinin çözünürlüğü üzerine güneş ışığının etkisi (Söğüt and Olcay 1998)

Elde edilen sonuçlardan; sıvı ürünün fraksiyonlara dağılımında yağlara dönüşümün belirgin olarak yüksek olduğu görülmüştür. Nitekim, ışın enerjisinin hafif ürün oluşumunda etkili olduğu bilinmektedir [4-8]. Isı enerjisi ile sıvılaştırma çalışmalarında [3,12-13] preasfalten verimleri yüksek iken UV ışınları etkisiyle yapılan bu çalışmada yağ verimlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Müd. tarafından 2002.07.45.005 no'lu proje kapsamında desteklenmiştir.

Kaynaklar :

- [1] Gorin E. 'Fundamentals of Coal Liquefaction. Chemistry of Coal Utilization', Elliott, M. A., (ed.), Sec. Supp. Vol., 1845 s., John Wiley&Sons, Inc, 1981.
- [2] Tomlinson G., Gray D., Neuworth M, 'The impact of rank-related coal properties on the response of coal to continuous direct liquefaction processes'. Proc. Int. Conference on Coal Science, Ekim 1985, Sydney, s. 3.
- [3] Karaca H., Ceylan K., Olcay A., 'Catalytic dissolution of two Turkish lignites in tetralin in tetralin under nitrogen atmosphere:effects of the extraction parameters on the conversion'. Fuel, 80, s. 559, 2001.
- [4] Yürüm Y. ve Yiğinsu İ., 'Depolymerization of Turkish lignite 3.Effect of ultraviolet radiation', Fuel, 61, s. 1138-1140, 1982.
- [5] Söğüt F. ve Olcay A., 'Dissolution of lignites in tetralin at ambient temperature: effects of ultraviolet irradiation. Fuel Processing Technology', 55, s. 107, 1998.
- [6] Şimşek E. H., Karaduman A., Olcay A., 'Liquefaction of Turkish coals in tetralin with microwaves' Fuel Processing Technology, 73, s. 111-125, 2001.
- [7] Şimşek E.H., Karaduman A., Toğrul T., 'The effect of moisture on the liquefaction of some Turkish coals in tetralin with microwave energy. Energy Sources', 24; s. 675-684, 2002.
- [8] Doetschman D.C., Ito E., Ito O., Kameyama H. Photochemical extraction from tetrahydrofuran slurries of representative coals. Energy & Fuels, 6(5), s. 635-42, 1992.
- [9] Neavel R.C., 'Liquefaction of coal in hydrogen-donor and non-donor vehicles'. Fuel 55, s. 237-242, 1976.
- [10] Söğüt, F. 'UV ışınları etkisiyle linyitlerin desülfürizasyonu'. Doktora Tezi, Ankara Üni., Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye, 1997.
- [11] Rodriguez F., Principles of Polymer Systems, Second Edition, Mc Graw-Hill, 1983.
- [12] Gürüz, G., Olcay, A., Yürüm, Y., Baç, N., Orbey, H., Toğrul, T., Şenelt, A. Türk Linyitlerinin Sıvılaştırma Özelliklerinin İncelenmesi. Tübitak TBAG-575/B projesi raporu, 1987.
- [13] Ceylan K. ve Olcay A., Dissolution of two Turkish lignites in tetralin under hydrogen or nitrogen: effects of the extraction parameters on the conversion. Fuel, 71, s. 539-544, 1992.