

172927

BEYPAZARI, ELBİSTAN VE KANGAL LİNYİTLERİNİN
DEMİR SÜLFÜR VE KOBALT MOLİBDEN KATALİZLERİ
VARLIĞINDA SIVILAŞTIRILMASI

Tülay DÖRTER



Hacettepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetmeliğinin
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü
YÜKSEK MÜHENDİSLİK TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Ankara
Şubat - 1985

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne,

İşbu çalışma, Jürimiz tarafından, Kimya Mühendisliği Anabilim dalında YÜKSEK MÜHENDİSLİK TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan Doc. Dr. Güny Güny
G. Güny

Üye *Özgür Bektaş*
Doc. Dr. Özgür Bektaş

Üye Doc. Dr. Ahmet R. ÖZDURAL
A. R. Özdural

ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

/ / 1985

Ahmet R. Özdural

Enstitü Müdürü

Ö Z E T

Bu çalışmanın konusu, linyitlerin bomba tipi bir reaktörde, tetralin, hidrojen gazı ve kataliz varlığında sıvılaştırılmasının araştırılmasıdır. Bu amaçla Beypazarı, Elbistan ve Kangal olmak üzere üç değişik linyit örneği ve kataliz etkilerini incelemek amacıyla demir sülfür ve kobalt-molibden katalizi kullanılmıştır.

Sıvılaştırma deneylerinin yürütüldüğü sistem; sallama ve çalkalaması olmayan bomba tipi bir reaktör, ısıtıcı ve sıcaklık kontrol sisteminden oluşmuştur. Deneyler, 3 atm soğuk hidrojen dolmuş basıncı, 440°C reaksiyon sıcaklığı, 2:1 çözücü : kömür oranında gerçekleştirilmiştir. Kataliz miktarı beslenen kuru kömür yüzdesi olarak belirlenmiştir.

Bu çalışmada deneysel ağırlık; kullanılan kataliz ve kataliz konsantrasyonlarının, sıvılaştırma sonunda elde edilen ürünlerin, toplam dönüşüm, sıvı verimi ve sıvı ürün dağılımlarının incelenmesine verilmiştir. Sıvı ürün, değişik çözücülerdeki çözünürlük temelinde, preasfalten, asfalten ve yağ olmak üzere üç grupta incelenmiştir.

Sıvılaştırma deneyleri sonunda kataliz kullanılmadığı durumda en yüksek toplam dönüşüm Kangal linyitinden (% 79.5) elde edilmiş, bunu Beypazarı (% 65.6) ve Elbistan (% 58.7) linyitleri izlemiştir. En yüksek sıvı verimi kuru külsüz kömür temelinde % 21.2 ile Kangal linyitinden elde edilmiş, bunu Beypazarı (% 18.3) ve Elbistan (% 15.4) linyitleri izlemiştir. Kataliz kullanıldığı durumda, kataliz kullanılmadığı duruma oranla sıvı verimlerinde artış olmuştur. Kobalt-molibden ile demir sülfüre oranla daha düşük toplam dönüşüm ve sıvı verimleri elde edilmiştir. Her iki kataliz için kataliz kullanımı ile yağ veriminde artış olmuş en yüksek yağ verimi % 10 demir sülfür konsantrasyonunda % 30.5 (kkt) ile Kangal linyitinden elde edilmiştir.

T E Ő E K K Ü R

Tez konumun seçiminde, sürdürülmesinde ve sonuçlandırılmasında, büyük ilgi ve destekleri ile çalışmalarımı yönlendiren tez hocam Sayın Doç. Dr. Güniz GÜRÜZ'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Araştırmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Kimya Mühendisi Sayın S. Ali TUNCEL ve Kimya Mühendisi Sayın Ayla YALÇINKAYA'ya; ayrıca başta Elektrik Mühendisi Sayın Yılmaz EĞERCİ olmak üzere tüm "Mekanik Atölye" çalışanlarına ve bana her türlü imkânı sağlayan Kimya Mühendisliği Bölümü'ne en içten teşekkürlerimi sunarım.

İ Ç İ N D E K İ L E R

Sayfa No :

ÖZET.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
SEMBOLLER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Genel Bilgiler.....	2
1.1.1. Kömür Oluşumu ve Sınıflandırılması.....	2
1.1.2. Kömürün Yapısal ve Elementel Özellikleri.....	3
1.1.3. Kömür Maseralleri.....	6
1.2. Kömür Sıvılaştırma.....	7
1.2.1. Kömür Sıvılaştırmaya Çeşitli Değişkenlerin Etkileri.....	9
1.2.1.1. Kömürün Fiziksel Özelliklerinin Kömür Sıvılaştırmaya Etkileri..	9
1.2.1.2. İşlem Parametrelerinin Kömür Sıvılaştırmaya Etkileri.....	11
1.3. Kömür Sıvılaştırma Çalışmaları.....	15
1.4. Kömür Sıvılaştırma Prosesleri.....	20
1.4.1. Direkt, Katalitik Hidrojenleme	20
1.4.2. Çözücü Ekstraksiyonu.....	23
1.4.3. Karbonizasyon.....	25
1.4.4. Fischer-Tropsch Sentezi.....	26
1.5. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı.....	26
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	28
2.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Linyit Örneklerinin Tanımı.....	28
2.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Katalizlerin Tanımı.....	33
2.3. Deney Düzeninin Tanımı.....	33
2.4. Sıvılaştırma Deneyleri.....	35

2.5.	Sıvılaştırma Ürünlerinin İncelenmesi.....	35
2.5.1.	Sıvılaştırma Sonunda Elde Edilen Ürünün Analizi.....	37
2.5.2.	Sıvılaştırma Sonunda Elde Edilen Yarı Kokların Toplam Kükürt Analizi.....	39
3.	DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	40
3.1.	Sıvılaştırma Sonunda Elde Edilen Ürün Analiz Sonuçları.....	40
3.1.1.	Kataliz Konsantrasyonunun Toplam Dönüşüm, Sıvı, Yağ, Asfalten ve Preasfalten Verimleri Üzerine Etkileri....	42
3.1.2.	Kömür Elementlerinin ve Mineral Maddenin Dönüşüm Değerlerine Etkileri.....	49
3.1.3.	Rasyonel, Petrografik, Katran ve Çözücü Ekstraksiyon Analiz Sonuçlarının Dönüşüm Değerlerine Etkileri.....	59
3.2.	Sıvı Verimine Çeşitli Değişkenlerin Etkilerinin Çoklu Doğrusal Regresyon Analizi ile İncelenmesi.....	63
3.3.	Sıvılaştırma Sonunda Elde Edilen Yarı Kokların Toplam Kükürt Azalma Sonuçları.....	66
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	68
4.1.	Sonuçlar.....	68
4.2.	Öneriler.....	69
	KAYNAKLAR.....	71
	EKLER.....	76
EK- I.	Linyitlerin Kimyasal Analiz Yöntemleri..	76
I.1.	Linyitlerin Kısa Analiz Yöntemleri	76
I.2.	Linyitlerin Toplam Kükürt ve Kükürt Türleri Analiz Yöntemleri....	77
I.2.1.	Eschka Metodu ile Toplam Kükürt Tayini.....	77
I.2.2.	Külde Toplam Kükürt Tayini	79
I.2.3.	Sülfat Kükürdü Tayini.....	79
I.2.4.	Piritik Kükürt Tayini.....	81

I.3. Linyitlerin Rasyonel Analiz Yöntemi.....	84
I.4. Linyitlerin Çözücü Ekstraksiyonu...	86
EK- II. Sıvılaştırma Reaktörü Sıcaklık Kalibrasyonu.....	87



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil

Sayfa No :

1.1.	Değişik kömürleşme derecelerindeki kömürler için temel yapısal birimler.....	4
2.1.	Deney Düzeninin Şematik Görünümü.....	34
3.1.	Beypazarı, Elbistan ve Kangal linyitleri toplam dönüşüm (% kkt) değerlerinin, demir sülfür ve kobalt-molibden konsantrasyonları (% kt) ile değişimi.....	43
3.2.	Beypazarı, Elbistan ve Kangal linyitleri sıvı verimi (% kkt) değerlerinin, demir sülfür ve kobalt-molibden konsantrasyonları (% kt) ile değişimi.....	45
3.3.	Beypazarı, Elbistan ve Kangal linyitleri yağ verimi (% kkt) değerlerinin, demir sülfür ve kobalt-molibden konsantrasyonları (% kt) ile değişimi.....	46
3.4.	Beypazarı, Elbistan ve Kangal linyitleri asfaltan verimi (% kkt) değerlerinin, demir sülfür ve kobalt-molibden konsantrasyonları (% kt) ile değişimi.....	48
3.5.	Beypazarı, Elbistan ve Kangal linyitleri preasfaltan verimi (% kkt) değerlerinin, demir sülfür ve kobalt-molibden konsantrasyonları (% kt) ile değişimi.....	49
3.6.	Karbonun (% kkt), toplam dönüşüme (% kkt) etkisi.....	50
3.7.	Karbonun (% kkt), sıvı verimine (% kkt) etkisi.....	51
3.8.	Karbonun (% kkt), yağ verimine (% kkt) etkisi.....	52
3.9.	Hidrojen/karbon (mol oranı)'un toplam dönüşüme (% kkt) etkisi.....	53
3.10.	Hidrojen/karbon (mol oranı)'un, sıvı verimine (% kkt) etkisi.....	54
3.11.	Hidrojen/karbon (mol oranı)'un, yağ verimine (% kkt) etkisi.....	55
3.12.	Oksijen/karbon (mol oranı)'un toplam dönüşüme (% kkt) etkisi.....	56
3.13.	Oksijen/karbon (mol oranı)'un sıvı verimine (% kkt) etkisi.....	56
3.14.	Toplam kükürdün (% kt), sıvı verimine (% kkt) etkisi.....	57

3.15.	Piritik haldeki kükürt/toplam kükürt oranının, sıvı verimine (% kkt) etkisi.....	58
3.16.	Kül miktarının (% kt), sıvı verimine etkisi.....	58
3.17.	Küldeki ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) (% kkt)'ün sıvı verimine(%kkt) etkisi.....	59
3.18.	Hümitik asitlerin (% kkt), sıvı verimine (% kkt) etkisi.....	60
3.19.	Hümitlerin (%org. t), sıvı verimine (% kkt) etkisi.....	61
3.20.	Gaz değerlerinin (% kkt), toplam dönüşüme (% kkt) etkisi.....	62
3.21.	Katran veriminin (% kkt), sıvı verimine (% kkt) etkisi.....	63
3.22.	Yarı kokların toplam kükürt azalma %'lerinin, kataliz konsantrasyonu ile değişimi.....	67
E.1.	Dalga boyu tarama eğrisi.....	82
E.2.	Piritik kükürt tayini; kalibrasyon eğrisi.....	83
E.3.	Kum ile yapılan sıcaklık kalibrasyon eğrileri.....	88

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa No :</u>
1.1. Kömürleşme derecesiyle karbon, hidrojen, oksijen içeriği değişimi.....	5
2.1. Linyit örnekleri kısa analiz sonuçları....	29
2.2. Linyit örnekleri kükürt ve kükürt türleri analiz sonuçları.....	29
2.3. Linyit örnekleri rasyonel analiz sonuçları	30
2.4. Linyit örnekleri tetralin ekstraksiyon verimi sonuçları.....	30
2.5. Linyit örnekleri elementel analiz sonuçları.....	30
2.6. Linyit örnekleri kül analizi sonuçları....	31
2.7. Linyit örneklerinin yansıtma yüzdelerine göre sınıflandırılması.....	31
2.8. Linyit örnekleri petrografik analiz sonuçları.....	32
2.9. Linyit örnekleri katran analizi sonuçları.	33
2.10. Sıvılaştırma reaktörü deney şartları.....	36
3.1. Sıvılaştırma deney sonuçları.....	41
3.2. Uygulanan doğrusal regresyon analizi sonunda elde edilen determinasyon katsayıları..	64
3.3. Sıvılaştırma sonunda elde edilen yarı kokların toplam kükürt azalmaları.....	66

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

<u>Semboller</u>	<u>Açıklamalar</u>
A	Sıvı ürün asfaltten içeriği, %.
a	Kömürün kül kesri.
b	Dönüşmeyen kömür (yarı kok) kül kesri.
C_T	Kömürün toplam dönüşümü, %.
C_{THF}	Konsantre sıvı THF derişimi, %.
H	Heksan presipitasyonu için alınan konsantre sıvı ağırlığı, g.
h	Heksan presipitasyonunda oluşan çökelek ağırlığı, g.
\bar{H}	Henry katsayısı.
L	Sıvı verimi, %.
O	Sıvı ürün yağ içeriği, %.
P	Sıvı ürün preasfaltten içeriği, %.
P_{H_2}	Hidrojen kısmi buhar basıncı.
S_P	Piritik halde kükürt içeriği, %.
S_T	Toplam kükürt içeriği, %.
T	Toluen presipitasyonu için alınan konsantre sıvı ağırlığı, g.
t	Toluen presipitasyonunda oluşan çökelek ağırlığı, g.
W_C	Bombaya yüklenen kömür ağırlığı, g.
W_L	Konsantre sıvı ağırlığı, g.
W_R	Dönüşmeyen kömür (yarı kok) ağırlığı, g.
W_{TET}	Bombaya yüklenen tetralin ağırlığı, g.
X_{H_2}	Hidrojenin sıvı fazda mol kesri.

Kısaltmalar

kt	Kuru temel üzerinden verilen değer.
kkt	Kuru-külsüz temel üzerinden verilen değer.
kkbt	Kuru-külsüz, bitümsüz temel üzerinden verilen değer.
THF	Tetrahidrofuran.

1. G İ R İ Ő

İçinde bulunduğumuz yüzyılın başında yeni kurulmuş olan petrol endüstrisi; petrolün daha az masrafla daha fazla üretilmesi, çıkarılmasının daha kolay olması, az yer kaplaması, aynı amaç için kullanıldığında yatırım ve işletme giderleri yönünden daha ekonomik olmasından dolayı kömür endüstrisine üstünlük sağlamıştır. Bu özelliklerinden dolayı büyük ölçüde kömürün yerini alan petrol kısa zamanda yüksek bir tüketim hızına ulaşmıştır. Petrol ve doğal gazın 1970'li yıllardaki yıllık üretimi, ortaya çıktığı 1900'lü yıllardan 1930'a kadar tüketilen toplam miktara eşittir (26). 1960 ile 1970 yılları arasında üretilen petrol ise 1960 öncesi toplam üretime denktir. Mevcut yıllık tüketim hızıyla bilinen rezervlerin 30 yıldan az bir ömrünün kaldığı söylenebilir. Doğal gaz içinde durum pek farklı değildir. Kömür endüstrisinin ilk günlerinden bugüne kadar tüketilen toplam kömür değeri ise dünya kullanılabilir rezervinin % 25'i, toplam rezervin ise % 1'i kadardır (26). Bugünkü üretim hızıyla dünyadaki kullanılabilir kömür rezervinin daha ikiyüzyıl tükenmeyeceği görülebilir.

Bu durum göz önüne alındığında petrol yerine geçebilecek sıvı yakıtların kömürden elde edilebilme olanakları araştırılmış ve son senelerde bütün dünyada kömürlerin sıvılaştırılması ile ilgili çalışmalar büyük yoğunluk kazanmıştır. Kömür sıvılaştırma işlemi esas olarak, petrole oranla hidrojen fakir ve yoğun bir aromatik yapıya sahip olan kömür yapısına hidrojen eklenmesi ve büyük moleküllerin küçük moleküllere parçalanması şeklinde düşünülebilir. Bu açıdan, genelde sıvılaştırma işlemleri hidrojen atmosferi altında yürütülmektedir. Hidrojen atmosferi yanında bir taşıyıcı yağ ve kataliz kullanımı sıvılaştırma verimini arttıran girdilerdir. Sıvılaştırma çalışmalarında ana amaç petrol yerine geçebilecek sıvı yakıtların kömürden üretilebilmesi için gerekli teknolojilerin geliştirilmesidir. Elde edilen ürünler çevre kirliliğini azaltacak temiz bir yakıt olarak ısıtma amacıyla,

santrallarda ve taşımacılıkta kullanılabileceği gibi çeşitli kimyasal maddelerin üretimi için hammadde olarak da kullanılabilir.

Türkiye'de başlıca iki tür kömür bulunmaktadır. Bunlardan birincisi toplam rezervi 1.2 milyar ton civarında olan taşkömürleri, ikincisi ise toplam rezervi 5.5 milyar ton civarında olan linyitlerdir (35). Türk linyitlerinin doğal nem, mineral madde ve kükürt içerikleri genellikle yüksektir. Ayrıca Türk linyitlerinde olduğu gibi hidrojen/karbon oranı yüksek olan düşük kömürleşme derecelerine sahip olan kömürler ile yapılan bazı çalışmalarda bu kömürlerin yüksek sıvı dönüşümü değerleri verdikleri gözlenmiştir. Maddelerde hidrojen/karbon oranı arttıkça katıdan sıvı ve gaza doğru bir değişim olmaktadır. Bu oran ne kadar küçük olursa moleküller yapı o derece yoğunlaşmış durumdadır (10). Ayrıca linyitlerde bulunan mineral maddelerin ve özellikle demir sülfürlerin sıvılaştırma üzerinde katalitik etkilerinin bulunduğu saptanması (29), Türk linyitlerinin sıvılaştırma işleminde kullanılabilir olduğunu göstermektedir.

1.1. Genel Bilgiler

1.1.1. Kömür Oluşumu ve Sınıflandırılması :

Bitkisel maddelerden kömür oluşumu iki aşamaya dayandırılmıştır. Bunlar; uygun bir çevrede tamamen bozunma (Biyokimyasal veya turba aşama) ve bozunan yapının değişik fiziksel ve kimyasal olaylarla değişmesi (Dinamokimyasal veya metamorfik aşama)'dir. Kömürlerin bileşimi oluştukları bitkisel maddelerin seçimli katkılarını yansıtmaktadır (Selüloz, lignin, v.b.) (28). Kömürleşme derecesinin artmasıyla kömürlerin kimyasal yapıları, oluştukları orijinal bitkisel maddenin yapısından daha çok uzaklaşır.

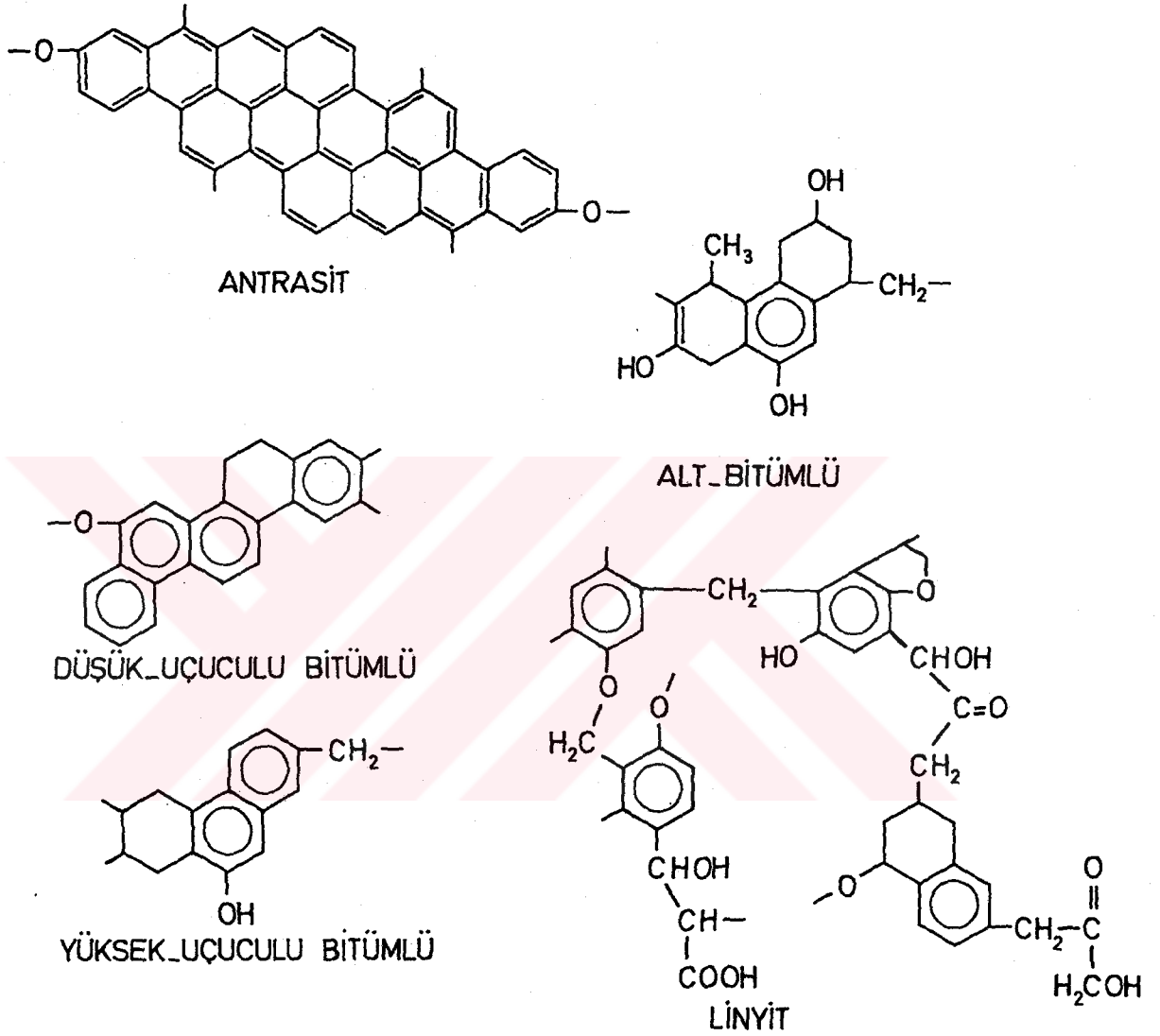
Kömürler ASTM sistemine göre ısıl değerlere bağlı olarak antrasitik, bitümlü, altbitümlü ve linyitik olarak sınıflara ve ayrıca her sınıf kendi arasında gruplara ayrılmıştır. Diğer bazı kömür özelliklerine dayandırılarak da kömür sınıflandırılmaları yapılabilir (28).

1.1.2. Kömürün Yapısal ve Elementel Özellikleri :

Kömür molekülünün yapısı hakkında çok sayıda araştırma yapılmış olmasına rağmen bu konu henüz tam olarak aydınlığa kavuşturulamamıştır. Moleküler yapı olarak kömür aromatik lamellerden oluşur. Her bir lamel ortalama molekül ağırlıkları 230-350 arasında olan ve bir, iki, üç veya dört halkalı aromatik monomerlerin, genellikle metilen (-CH₂-) bağlarıyla doğrusal olarak veya oksijen-karbon, kükürt-karbon bağları ile çapraz olarak bağlanmalarından oluşan bir polimerdir. Lamellerin molekül ağırlıkları 2000-3000 düzeyindedir (26). Genç kömürlerde alifatik grup sayısı daha fazladır. Kömürleşme derecesi ilerledikçe kökler daha aromatik hidrökarbonumsu olurlar. Şekil 1.1. değişik kömürleşme derecelerindeki kömürlerin temsili kimyasal yapılarını göstermektedir.

Kömürde en çok bulunan elementler karbon, hidrojen, oksijen, kükürt ve azottur. Kömürün yapısında temel olarak bulunan elementlerden karbon, hidrojen ve oksijenin kömürleşme derecesine göre değişimi Çizelge 1.1.'de verilmiştir.

Çizelge 1.1.'de görüldüğü gibi kömürleşme derecesi arttıkça karbon içeriğinin arttığı, oksijen içeriğinin ise düştüğü gözlenmektedir. Kömürün sıvılaştırılması açısından önemli olan hidrojen/karbon oranı ise kömürleşme derecesinin artışıyla küçülmektedir.



Şekil 1.1 Değişik kömürleşme derecelerindeki kömürler için temel yapısal birimler (9).

Çizelge 1.1 : Kömürleşme derecesiyle karbon, hidrojen oksijen içeriği değişimi (10).

	Kuru-Külsüz Temel, %			H/C (Atomik)
	C	H	O	
Odun	50.0	6.3	42.7	1.5
Turba	57.0	5.2	36.8	1.1
Linyit	65.0	4.0	30.0	0.7
Alt-bitümlü	79.0	5.5	14.0	0.8
Bitümlü	88.0	5.3	5.0	0.7
Antrasit	94.0	2.9	1.9	0.4

Kömürlerde kükürt genellikle % 0.5-10.0 arasında değişmekte ve piritik, sülfat ve organik kükürt olmak üzere üç türde görülmektedir. Bunların dışında % 0.15'e kadar varabilen düzeylerde elementel kükürde de rastlanmaktadır (28).

Piritik kükürt olarak kömürde bulunan pirit veya markasit mineralleri, aynı kimyasal bileşime sahiptirler (FeS_2) fakat fiziksel yapıları farklıdır. Toplam kükürdün az bir kısmını oluşturan sülfat kükürdü en çok kalsiyum ve demir sülfat halindedir. Toplam kükürdün önemli bir kısmını oluşturan ve mekanik yöntemlerle temizlenemeyen organik kükürt; merkaptan (R-SH), sülfid (R-S-R'), disülfid (R-S-S-R') halinde ve tiyofen halkası içeren aromatik sistemlerde bulunur (9). Organik kükürdün toplam kükürde oranı düşük kükürtlü kömürler için en yüksektir ve toplam kükürt içeriğinin artması ile azalır.

Azot kömür içinde en az bulunan elementtir ve kömürde bulunma biçimi hakkında pek az bilgi mevcuttur, yalnız azotun neredeyse tümünün organik kömür yapısında olduğu bilinmektedir (28).

Kömür oluşumu sırasında, bitkisel maddelerin inorganik madde kısımları, kömürlerin miktar ve cins olarak kömürden kömüre farklılık gösteren doğal mineral maddesini oluştururlar. Kömürlerde en fazla rastlanan mineraller: Kil, kuvars, karbonatlar (Ca, Mg, Fe'in karbonatları), oksitler (Fe_2O_3 , TiO_2) ve pirit (FeS_2)'dir. Yanma sırasında mineral maddeler birtakım fiziksel ve kimyasal değişikliklerle küle dönüşürler (28). Kömür minerallerinin hidrojenlemede kataliz etkisi gösterdikleri saptanmıştır.

1.1.3. Kömür Maseralleri :(16)

Bilindiği gibi kömür tek düze bir madde değildir ve değişik bileşenlerden oluşmaktadır. Değişik mineraller içeren inorganik kayaçlara benzer şekilde kömür de maserallerden oluşur. Mineraller ve maseraller arasındaki farklılıklar şöyle özetlenebilir. Mineraller kristal yapısında olup, kimyasal bileşimleri bilinmektedir. Buna karşılık kömür maserallerinin kimyasal yapıları ve fiziksel özellikleri büyük değişiklik göstermektedirler ve kristal yapısına da sahip değildirler. Maseral terimi mikroskopla gözlenebilen kömür bileşenlerinin şekil ve doğasını tanımlamaktadır. Mikroskopta değişik maseralleri ayırdedebilmek için renk ve ışığı yansıtma gibi bazı parametrelerden yararlanılmaktadır.

Kömür maseralleri yukarıda değinilen özelliklerine göre üç ana gruba ayrılırlar. Bunlar; vitrinit, eksinit veya liptinit ve inertinittir. Kömürleşme dereceleri az olan kahverengi kömürler ve turbada vitrinit grubu hüminit grubu adını alır.

Maseral grupları benzer özellikler gösteren maseral-ler içerirler. Yukarıda adı geçen maseral gruplarının belirli kimyasal bileşimleri vardır. Aynı kömüre ait üç maseral grubu incelenirse vitrinitte oksijen, liptinitte hidrojen ve inertinitte karbon fazladır. Bunun yanısıra, liptinit, vitrinit/hüminit, inertinit sıralamasında uçucu madde miktarı giderek azalır.

En yüksek oranda bulunan maseral grubu olan vitrinit, alifatik gruplar tarafından çevrelenmiş aromatik çekirdeklerden oluşan çeşitli hüminlerin bileşimidir.

Hüminit grubu, kahverengi kömürlerin vitrinite benzer şekilde dokusal özellik gösteren maseral grubudur. Bu grup lignin ve selüloz gibi hümitik maddelerden oluşmuştur. Eksinitler vitrinitlere göre daha az etkin, inertinitler ise inert maseral gruplardır. Vitrinit ve liptinitler, kömür sıvılaştırmayı olumlu yönde etkilerler.

1.2. Kömür Sıvılaştırma :

Sıvılaştırma terimi, kömür dönüştürme işlemleri arasında, amaç olarak daha fazla sıvı ürün eldesine yönelik durumu açıklamaktadır. Elde edilen sıvı değişik çözücülerdeki çözünürlük temelinde tanımlanmaktadır. Ürünlerin miktarı sıvılaştırma koşullarının şiddeti ile değişmektedir (29).

Kömür sıvılaştırmanın serbest kök mekanizmasıyla ilerlediği düşünülmektedir. İlk aşamada kömür 350-400°C'de ısıl bozunmayla metilen köprüleri ve eter türü bağlar gibi zayıf noktalardan parçalanarak daha küçük kökler verir. Bunlar, çözücüden gelen ve moleküler hidrojenlerden çok daha etkin olan atomik hidrojenlerle birleşip dengelenir ve çözeltilmeye geçerler. Atomik hidrojen yetersizliği köklerin birbirleriyle birleşip kok oluşturmalarına yol açar. Ortamdaki

hidrojen gazı ve uygun bir kataliz varlığında harcanmış çözücü yeniden yarı-hidrojenlenerek hidrojen-verici özelliğini kazanır (17, 22, 34).

Kömür sıvılaştırma çok kompleks bir süreçtir. Üç fazlı sistem, kimyasal tepkimelerin yanısıra fiziksel değişimler, değişkenlerin çokluğu ve etkileşimleri, ürünlerin kompleks yapısı kinetik çalışmaları güçleştirmektedir. Kömür sıvılaştırma ürünleri, değişik çözücülerdeki çözünürlük temelinde aşağıda gösterilen sınıflara ayrılabilirler (29).

- a) Dönüşmemiş kömür,
- b) Preasfaltenler,
- c) Asfaltenler,
- d) Yağlar,
- e) Gazlar.

Dönüşmemiş kömür, ürünün piridin veya tetrahidrofuranda çözünmeyen kısmıdır.

Preasfaltenler, ürünün piridin veya tetrahidrofuranda çözünüp, benzen veya toluende çözünmeyen kısmıdır. Molekül ağırlığı dağılımı 400-2000 kadardır.

Asfaltenler, ürünün benzen veya toluende çözünüp, pentan veya heksanda çözünmeyen kısmıdır. Eterler, tiyoeterler, fenoller ve temel azot bileşiklerini içerirler. Molekül ağırlığı dağılımı 300-700 arasındadır.

Yağlar, ürünün pentan veya heksanda çözünen kısmıdır. Hidrokarbonlar, eterler, oksijen, kükürt ve azot bileşiklerini içerirler. Yapıları çoğunlukla nafteniktir. Molekül ağırlığı dağılımı 200-300 dolayındadır.

Genel olarak, molekül ağırlığı, oksijen miktarı, heteroatom ihtivasi ve C/H oranı sırasıyla yağ, asfalten ve preasfalten fonksiyonlarında artmaktadır.

Yağlar, asfaltlenler ve preasfaltlenler şeklinde tanımlanan bu üç fraksiyon ayrıca kendi aralarında da tekrar fraksiyonlara ayrılabilir (28). Preasfaltlenler CS_2 kullanarak karboid fraksiyonuna (CS_2 'de çözünmeyen) ve karben fraksiyonuna (CS_2 'de çözünen), yağlar ise propanda çözünmeyenler (reçine) ve propanda çözünenler (yağ) olarak iki alt gruba ayrılabilirler.

Yağlara göre istenmeyen asfaltlen ve preasfaltlenlerin varlığı kömür sıvılarının viskozitesine etki eder (36).

Kömür sıvılaştırmanın kinetiği ile ilgili birçok çalışma yapılmış ve çeşitli sıvılaştırma mekanizmaları öne sürülmüştür. Deneysel verilere uyum gösterecek en uygun mekanizmanın belirlenmesi ve değişik basamaklara ait hız sabiti ve aktivasyon enerjilerinin bulunması bilgisayar kullanılarak sayısal bir çözümleme ile mümkündür.

1.2.1. Kömür Sıvılaştırmaya Çeşitli Değişkenlerin Etkileri :

1.2.1.1. Kömürün Fiziksel Özelliklerinin Kömür Sıvılaştırmaya Etkileri :

Dönüşümün başlangıç aşamasında kömürün fiziksel özellikleri kömür sıvılaştırma hızının kontrolunda önemli rol oynar. Kömürün fiziksel özellikleri aynı zamanda, reaktantların kömür matriksi içine ürünlerin ise kömür matriksi dışına difüzyon hızlarını etkiler.

Kömür sıvılaştırılmasına etki eden başlıca kömür özellikleri aşağıda açıklanmıştır.

a) Kömürün Yüzey Alanı ve Por Yapısı (46)

Kömürün bağıl reaktivitesi yüzey alanı ile ilgilidir. Kömürde iki değişik por yapısı bulunmaktadır. Birinci por sistemi düşük sıcaklıklarda piridin tarafından direkt ekstrakte edilebilen maddelerin por yapısından oluşmaktadır. Piridinde çözülebilen maddelerin oluşturduğu bu tür por yapısı sıvılaştırma sırasında kimyasal reaksiyon verebilen aktif bölgeleri oluşturmaktadır.

Diğer por yapısı ise piridinde çözünmeyen inorganik kökenli maddelerin oluşturduğu matriksteki porları içermektedir. Kütle aktarım kısıtlamalarının kömür dönüşümüne etkisi, ancak çözülmüş maddelerin sıvılaştırma sırasında, piridinde çözünmeyen matriksin por sisteminden dış çözeltiye geçişi sırasında olabilir. Ayrıca çözülmüş maddelerin por yapısı içerisinde katran oluşturma durumunda da kütle aktarım kısıtlamaları ortaya çıkabilir.

b) Kömürün Çözücü ile Doyma Derecesi (47)

Kömür organik çözücülerin içerisine daldırıldığında şişme gösterir. Bu durum kömürün yapısına ve kullanılan çözücüye bağlı olarak değişir. Aminler diğer organik çözücülere nazaran kömürün yapısında daha iyi bir genleşme sağlayabilirler. Kömürün çözücü ile muamelesi yüksek sıcaklıkta yapılırsa kömürün önemli ölçüde genleşme göstermesi mümkündür. Dönüşümün başlangıç aşamasında kütle aktarım kısıtlamalarının ortadan kalkmasında şişme işleminin önemli rolü vardır.

c) Kömür Partikül Büyüklüğü (48)

Farklı boyuta sahip olan kömürlerin elementel analizleri ve kül içerikleri birbirinden farklı olabilir. Yapılan birçok çalışmanın sonucunda hidrojen verici çözücü kullanılan

kömür sıvılaştırma proseslerinde partikül büyüklüğünün kütle transfer kısıtlamalarına etkisinin önemli olmadığı görülmüştür.

1.2.1.2. İşlem Parametrelerinin Kömür Sıvılaştırmaya Etkileri :

Sıcaklık, çözücü, hidrojen atmosferi gibi parametreler kömür çözünmesini etkilerler. Kömür sıvılaştırma için önemli olan bazı işlem parametrelerinin kömür sıvılaştırma üzerine etkileri aşağıda açıklanmıştır.

a) Basınç

Hidrojenleme için 200-300 atm toplam sistem basıncı yeterlidir. Bazı düşük hidrojenli, yüksek kaliteli bitümlü kömürler için daha yüksek basınca gerek vardır. Hidrojenleme sırasındaki yüksek basınç nedeniyle kömür dönüşümü ve sıvı ürün verimi artış gösterir (26).

Hidrojen kısmi basıncının yüksek olduğu durumlarda kömür ve hidrojen arasındaki reaksiyon hızı artar. Hidrojenin etken olabilmesi için önce sıvı fazda çözünmesi gereklidir. Hidrojenin kömür sıvılaştırma çözücülerindeki çözünürlüğü Henry Kanununa dayandırılmıştır (19).

$$P_{H_2} = \bar{H} \cdot X_{H_2}$$

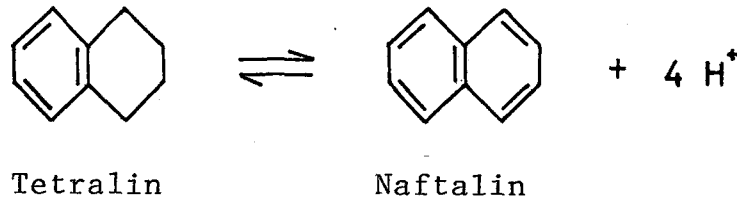
Kömür sıvılaştırma proseslerinde moleküler hidrojenle; bazı reaksiyonların (C-C bağlarının hidrokrakinki gibi) hızlanması istendiği gibi bazı reaksiyonların (Halka açılması ve dealkilasyon reaksiyonları gibi) hızlanması istenmez. Bu durum kömür sıvılaştırma proseslerinde moleküler hidrojenin yanında hidrojen verici bir çözücünün kullanılması ile giderilebilir. Böylece daha düşük hidrojen basınçlarında, az bir hidrojen kullanımı ile yüksek sıvı verimleri elde edilebilir (50).

b) Sıcaklık

Kömürün ısısız bozunması 350 °C dolayında başlar. Sıcaklığın 350 °C'nin üzerine çıkması ile gazlar ve aromatiklerin üretimi artar (50). 460-500°C aralığında kömür sıvılarının da ısısız bozunmaları nedeniyle gaz oluşumunda artışla birlikte sıvı veriminde azalma gözlenir. Hidrojen verici olarak kullanılan tetralinin naftalin veya dekaline dönüşümü de 460°C'de artar. Kömür sıvılaştırma işlemlerinden istenen ürün sıvı olduğuna göre uygun reaksiyon sıcaklığı 380° - 450°C aralığında olmalıdır.

c) Çözücü

Kömür sıvılaştırma çözücülerinde aranan nitelikler ısıl kararlılık ve hidrojen-verici kapasitedir (17). Isıl kararlılık aromatik karışımlarda, hidrojen-verici kapasite ise hidroaromatik moleküllerde bulunduğundan iyi çözücüler bu iki özelliğe sahip olan çözücülerdir. Dekalin gibi tam hidrojenlenmiş bileşiklerin hidrojen verici özellikleri çok daha azdır. Fenol türevlerinin varlığı çözücü etkinliğini arttırmaktadır. Hidroaromatik moleküllerden olan 1,2,3,4-tetrahidronaftalin (tetralin) hidrojen verme kapasitesi iyi olan çözücülerdendir.



En uygun çözücü:kömür oranını bulabilmek için çeşitli çalışmalar yapılmış ve kritik bir değere kadar, bu oranın artmasıyla dönüşüm hızının arttığı gözlenmiştir. Bu değerden sonra çözücü:kömür oranının artması dönüşüm değerini etkilemez (34). Bulunan en uygun çözücü kömür oranı 1:1 ve 3:1 arasındadır.

d) Kataliz

Kömür sıvılaştırmada kullanılan katalizlerin işlevleri aşağıda özetlendiği gibidir.

- a. Çözücüü yenileme,
- b. Heteroatom (kükürt, azot, oksijen) giderimi,
- c. Sıvıları hafifletme,
- d. Tepkime hızını yükseltme.

İdeal bir kataliz seçici ve dirençli olmalıdır.

Katalizli işlemlerde katalizin devreye girebilmesi için önce kömürün sıvılaşması ve kataliz gözeneklerine sızabilecek küçüklükte moleküllere ayrışması gerekir. Yani, katalizin varlığı kömürün ilk ara ürünlere dönüşmesini pek etkilemez, bu aşamadan sonra yağlara dönüşüm ve heteroatom giderimini hızlandırır.

Kataliz: Kömür oranının artışıyla tepkime hız ve düzeyleri artar, ancak aynı zamanda hidrojen tüketiminin artması ve seçiciliğin düşmesi sözkonusu olduğundan kataliz ve kömür miktarları arasında optimum bir oran bulunmaktadır.

Kömür sıvılaştırmada kullanılabilecek katalizler üç sınıfta incelenebilir:

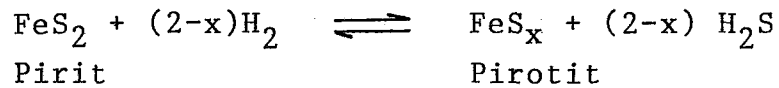
1. Petrol arıtım teknolojisinin hidroişlem katalizleri,
2. Bazı metal halojenürler,
3. Ucuz ve atılabilir katalizler.

Petrol arıtımının hidroişlem katalizleri en çok kullanılan tür katalizlerdir. Ana bileşen olarak bir VI. grup metali (Cr, Mo, W) ve zenginleştirici olarak bir veya daha çok VIII. grup metalinden (Fe, Co, Ni) oluşurlar. Destek maddesi

olarak γ - alumina kullanılır. Etkin metaller oksit veya sülfür durumundadırlar. Bu tür katalizlerde etkinlik kaybının ana nedenleri, karbon birimi, sinterleşme ve mineral birikimidir. Co/Mo katalizlerinin kükürt giderimi için daha seçici oldukları ve daha az hidrojen tükettikleri bilinmektedir (11).

Metal halojenür türü katalizlerin en önemlileri çinko ve kalay (II) halojenürleridir. Bunların yüksek etkinlik ve seçicilik gösterdikleri kanıtlanmış, ama bu özellikleri doğuran nedenler ve mekanizmalar henüz tam olarak açıklanamamıştır. Lewis-asidi türü bir bileşik olan çinko klorür, polimerizasyon ve alkilasyon gibi çeşitli Friedel-Crafts tipi tepkimeler ve yoğunlaşmış aromatik yapıların hidroparçalanması için kataliz etkisi gösterirler. Çinko klorürün ergime noktası 315°C 'dir. Bu durumda çinkoklorür kömür sıvılaştırma koşullarında sıvı halde bulunmaktadır (29).

İlk iki sınıftaki katalizlerin yüksek maliyeti, araştırmacıları ucuz ve atılabilir katalizler aramaya yöneltmiştir. Bu sınıf katalizler başta pirit olmak üzere demir içeren kömür mineralleri ile etkin metal içerikli endüstriyel artıkları ve cevherleri kapsamaktadır. Kömür sıvılaştırma koşullarında pirit, aşağıdaki tepkime ile pirotite indirgenir (18).



Bu durumda gerçek kataliz pirotittir.

e) Reaksiyon Süresi

Kömür hidrojenlenmesi oldukça düşük hızlı bir reaksiyondur. Uzun reaksiyon süresi sonunda düşük asfalten ve kükürt içerikli ürünler ağırlıktadır. Ancak reaksiyon süresi

uzun olduğunda oluşan ürünler gazlara dönüşerek bozunmaktadır. Bu durumda genellikle bir saat civarında reaksiyon süresinin uygun olduğu bulunmuştur (8).

1.3. Kömür Sıvılaştırma Çalışmaları :

Petrolün kömürün yerini alması ile birlikte kömür sıvılaştırma konusunda yapılan çalışmalarda azalma gözlenmiş, son on yılda sıvılaştırma teknolojisinin yeniden gündeme gelişiyle birlikte, bu konudaki araştırmalar da giderek yaygınlaşmıştır. Çeşitli kömürlerin sıvılaştırma özellikleri, sıvılaştırma işlemini daha ekonomik hale getirmek gibi birçok konuda çalışmalar yapılmıştır. Son yıllarda yapılan çalışmalardan bazıları aşağıda açıklanmıştır.

Given ve arkadaşları (1,20,21,51), bitümlü kömürler ile yapmış oldukları çalışmalar sonucunda kömürleşme derecesi ile sıvılaştırma özellikleri arasında tam bir bağılılık olmadığı sonucuna varmışlardır. % 80-85 karbon (kkt) içeren kömürler için dönüşüm değerlerinin düştüğünü, toplam reaktif maserallerin en yüksek değerlerinde en yüksek dönüşüm değerlerinin elde edildiğini ve toplam kükürt (% kt) içeriğinin artması ile dönüşümün arttığını gözlemişlerdir.

Cudmore (15) onüç kömürle yaptığı katalizsiz sıvılaştırma deneylerinden kömür yaşı azaldıkça dönüşüm değerinin arttığını, en yüksek sıvı verimlerinin ise yüksek uçuculu taşkömürlerinden elde edildiğini göstermiştir. Cudmore ayrıca tepken maseral değişimi, hidrojen/karbon oranı ve uçucu madde miktarı ile de sıvılaştırma dönüşümünün arttığını bildirmiştir.

Sıvılaştırma işleminin ana amaçlarından biri çevre kirlenmesini azaltacak yakıtların eldesi olduğundan kömürün inorganik yapısında bulunan kükürt ve azotun değişimleri

incelenmektedir. Wolk ve arkadaşları (49) uzaklaştırılan kürt miktarı ile harcanan hidrojen miktarı arasında bir bağlantı olduğunu bulmuşlardır. Kömürde inorganik halde bulunan piritik kükürdün tamamının metalik demire indirgenmediği ve bir miktar demir sülfür (FeS)'ün dengede olduğu belirtilmektedir. Kömürün organik kükürdü ise oldukça kolay reaksiyona girmekte ve hidrojen sülfüre dönüşmektedir.

Sıvılaştırma işlemleri genelde hidrojen basıncı altında yürütülmektedir. Hidrojenin pahalı olması ve özellikle oksijen miktarları yüksek olan düşük kaliteli kömürlerde harcanan hidrojen miktarının yüksek olması nedeniyle daha ucuz gaz karışımlarının kullanımı düşünülmektedir. Appell ve arkadaşları (4-7) linyitlerde 1:1 α - naftanol-fenantren çözücü ile birlikte karbon monoksit-su ($\text{CO-H}_2\text{O}$) karışımını kullanarak, saf hidrojene oranla sıvı ürünlere daha yüksek dönüşüm elde ettiklerini belirtmişlerdir. Hidrojene oranla $\text{CO-H}_2\text{O}$ karışımının yararlarının, kömürleşme derecesi ve çalışma sıcaklığı yükseldikçe azaldığı belirtilmiştir. Ayrıca linyitlerde doğal olarak bulunan sodyum, kalsiyum gibi metallerin katalitik etkilerinin olduğu saptanmıştır. Grubun bir başka çalışmasında, sıvılaştırma işlemlerinde saf CO ve CO-H_2 karışımlarının kullanılması da incelenmektedir. Sentez gazı kullanarak North Dakota linyiti ile yapılan çalışmalar, saf CO veya saf H_2 kullanılan duruma oranla daha yüksek sıcaklıklarda çalışılabileceğini ve elde edilen sıvı yağ ürünün viskozitesinin daha düşük olduğunu göstermiştir.

Sıvılaştırma işleminde belli çalışma şartları altında elde edilen ürünlerin yapısı çözücünün hidrojen verme özelliklerine bağlıdır. Genelde sıvılaştırma işlemlerinde kullanılan tetralin yerine geçebilecek daha ucuz çözücülerin kullanımı ile çalışmalar yapılmıştır. Neavel (34) değişik yaşlarda bir dizi kömürü, hidrojenlenmiş kreosot yağı ile reaksiyona sokmuş ve yüksek uçuculu bitümlü kömürlerin

dönüşüm hızlarının tetralin ile bulunan dönüşüm hızlarından farklı olmadığını göstermiştir. Hidrojen verici kabiliyetleri olmadığı bilinen naftalin ve dodekan ile deneyler yapılmış ve kömürün yaklaşık % 25-30 kadarının düşük molekül ağırlıklı maddelere dönüştüğü gözlenmiştir.

Kawai ve arkadaşları (25) tetrahydroqualin (THQ) ve tetralin varlığında deneyler yapmış ve karbon yüzdesi 80'den küçük olan düşük dereceli kömürler için 15 dakikalık sürede % 90 dönüşüm ile en iyi çözücünün THQ olduğunu görmüşlerdir. Tetralin kullanıldığı zaman ise % 80 dönüşüme ulaşmak için 50 dakika süre gerektiğini görmüşlerdir. Kömürleşme derecesi yüksek olan kömürlerde THQ ile elde edilen dönüşüm değerlerinin düştüğü bu çalışmanın sonuçları arasındadır.

Kömürlerin katalitik ortamda sıvılaştırılması ile ilgili çalışmalar da son senelerde büyük yoğunluk kazanmıştır. Demir sülfürlerin katalitik etkilerini incelemek amacıyla bir dizi deney yapılmış ve katalitik etkinin bilinen hidrojenasyon katalizleri oranında olduğu ve bu etkinin $FeS_{(1+x)}$ ($0.04 < x < 0.10$) tipi ferromanyetik sülfürler ile meydana geldiği açıklanmıştır (33).

Yen ve arkadaşları (52) taşkömürünü tetralinle hidrojenleme deneylerinde bir $CoO/MoO_3/Al_2O_3$ katalizi katılmasıyla dönüşüm ve sıvı veriminin fazla etkilenmediğini, asfalten ve kükürt miktarlarının düştüğünü gözlemlediler.

Watanabe ve arkadaşları (45) Japon Miike ve Taiheiyo kömürlerinin 375° - 445° C aralığında tetralin ve değişik demir bileşikleri varlığında hidrojenle sıvılaştırılmasını incelemişlerdir. Demir penta karbonil ($Fe(CO)_5$)'in en yüksek katalitik aktivite gösterdiği ve 425° C de kataliz kullanılmadan yağ dönüşümü % 27.4 iken $Fe(CO)_5$ kullanımı ile % 45.4'e, 445° C de ise % 57.5'e yükseldiği gösterilmiştir.

Tarrer ve arkadaşları (18) kreosot yağının hidrojenlenmesi ve kükürtsüzleştirilmesinde çoğu kömür minerali olan çeşitli maddelerin kataliz etkinliklerini incelemiş ve hidrojenleme etkinliği sırasını şöyle bulmuşlardır: Co/Mo/Al } pirit } SRC katı artığı } siderit } kömür külü } demir. Kükürt giderme etkinliği sırası ise Co/Mo/Al }} kömür külü } demir } SRC katı artığı } siderit şeklindedir. Hidrojenleme etkinliği üstün olan piritin kükürt giderme etkinliği gözlenmiştir. Bu alanda yapılan birçok çalışmadan çıkan sonuca göre başta pirit olmak üzere demir içeren kömür minerallerinin hidrojenlemeyi destekledikleri, ancak kükürt gideriminde hayli yetersiz kaldıkları ve petrol hidroişlem katalizleri kadar etkin ve seçici olmadıklarıdır.

Yapılan bir çalışmada çeşitli cevherlerin katalitik etkileri, birbirleriyle ve bir Co/Mo/Al kataliziyle karşılaştırılmıştır. Pirit standart katalize yakın etki göstermiş ve bu etki limonit eklenmesiyle artmıştır (32).

Strobel ve Friedrich'in (38) Alman bitümlü kömürü ile yaptıkları çalışmada % 1'lik Fe_2O_3 kataliz konsantrasyonundan sonra sıvı veriminde önemli bir değişiklik olmadığı, kömürleşme derecesinin artışı ile yağ veriminin bir maksimum gösterdiği gözlenmiştir.

Değişik reaktör tipleri ile yapılan çalışmalardan çıkan sonuçlar ise aşağıda özetlenmiştir.

Gürüz ve arkadaşları (24), North Dakota linyitini ant-rasen yağı ve kobalt-molibden katalizi varlığında sürekli karıştırmalı tank reaktörde hidrojenlemiş ve çeşitli proses değişkenlerinin ürün dağılımına etkilerini incelemişlerdir. Sonuçta kuru külsüz temele göre linyitin % 80'inin gaz ve sıvı ürünlere dönüştüğü ve aynı temelde % 35 yağ verimi verdiğini bulmuşlardır. Aynı çalışmada bulunan sonuçlar şu şekilde

özetlenebilir : i) 800-1500 rpm karıştırma hızı aralığında toplam ve yağ dönüşümleri etkilenmemektedir, ii) Basıncın (1000 psig'den 1400 psig'ye) artışı toplam dönüşümde çok az bir artış oluştururken yağ verimini etkilememektedir , iii) Sıcaklığın 375°C'den 440°C'ye artması ile toplam dönüşüm % 20'den % 75'e artarken, yağ dönüşümü de % 1'den % 30'a artmaktadır, iv) Linyit konsantrasyonunun (% ağırlık) artışı ile toplam dönüşüm değeri değişmezken, yağ dönüşümü düşmektedir, v) Kataliz konsantrasyonunun (%) artması ile toplam dönüşüm değeri % 55'den % 75'e artmakta ve % 1'lik kataliz konsantrasyonundan sonra değişmemektedir. Yağ dönüşümü ise % 5'den % 35'e artmakta ve toplam dönüşümde olduğu gibi % 1'lik kataliz konsantrasyonundan sonra değişmemektedir.

Chakrabartty (13) Forestburg kömürü ile 18 cm. yükseklik ve 1.8 cm. iç çapı olan paslanmaz çelik bir bombada tetralin kullanarak hidrojenleme yapmıştır. Kömür kullanmadan sadece tetralin ile yapılan deneyde hidrojenleme sıcaklık ve basıncında tetralinin değişmediği, kömür varlığında ise çok hızlı dehidrojenlendiği gözlenmiştir. Çözücü kullanılmadığı durumda sıvı dönüşüm veriminin ihmal edilebilir durumda olduğu, hidrojen gazı yerine azot kullanıldığı durumda ise sonuçlarda önemli bir farklılık olmadığı gözlenmiştir. Chakrabartty tetralin ve hidrojen varlığında 30 dakika reaksiyon süresinde Forestburg kömürü ile % 18 sıvı dönüşümü elde etmiştir.

Değişik reaktör tipleri ile yapılan çalışmaların en sonuncusu ise Chen ve arkadaşları (14) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada kullanılan reaktör, kömürün yüksek hidrojen basıncı varlığında ani olarak ısıtılması amacına uygun olarak dizayn edilmiştir. 10-20 mg gibi düşük kömür miktarları ile değişik kömürleşme derecelerindeki kömürlerle çalışılmış ve kömürleşme derecesi arttıkça toplam sıvı veriminin arttığı bulunmuştur.

1.4. Kömür Sıvılaştırma Prosesleri :

Kömür sıvılaştırmanın amacı, petrolden elde edilen ürünler yerine geçebilecek sıvıların kömürden eldesidir. Kömürden sıvılar üretebilmek için aromatik yapıyı çeşitli düzeylerde parçalamak ve hidrojenle zenginleştirmek veya karbonca fakirleştirmek gerekir. Böylece sıvılaştırma yöntemleri:

- a) Hidrojen eklenmesi,
- b) Karbon atımı şeklinde iki ana kümede incelenebilir.

Kömürden sıvı eldesi dört ana sınıfa ayrılabilir. Direkt, katalitik hidrojenleme; Çözücü ekstraksiyonu; Piro-liz; ve Fischer-Tropsch Sentezi.

1.4.1. Direkt, Katalitik Hidrojenleme :

Bu sınıftaki proseslerin en önemlileri; Synthoil, H-Coal, Bergius ve Conoco'dur.

Katalizli ortamda 2000-4000 psi basınç ve 460-475°C sıcaklıkta H/C (atomik) oranları 1.08'den büyük olan bazı siyah ve kahverengi kömürler (linyitler) bu prosesler için uygun kömürlerdir. Bu proseslerin bazıları 1940'lardan önce yaygın olarak kullanılmıştır. Teknoloji mevcuttur fakat optimize etmek ve düzeltmek gereklidir. En büyük gereklilik hidrojen masrafını azaltmaktır. Ayrıca çok aktif hidrojenleme katalizlerine ihtiyaç vardır.

SYNTHOİL (30)

Pittsburgh Energy Research Center tarafından sunulan bu proses yüksek kükürtlü kömürlerden düşük kükürt ve düşük küllü yakıtıyağı eldesini amaçlamaktadır.

Kömür, ürün yağ döngüsü ve hidrojen gazıyla karıştırılarak Co/Mo/Si/Al topakçıklarından oluşan sabit yataklı katalitik reaktöre verilir. Reaktör işletme koşulları 4000 psi basınç ve 450°C sıcaklıktır. Kuru külsüz kömüre göre yaklaşık % 3,5 gibi düşük hidrojen tüketimiyle % 90'ın üzerinde dönüşüm sağlanır. Sıvı verimleri ton kömür başına 3,0-3,4 varil aralığındadır. Sıvı ürün kazan yakıtı olarak kullanılabilir özelliktedir. Ürünün kükürt içeriği ağırlık yüzdesi olarak % 0,2-0,4 aralığındadır.

1970 yılından itibaren günde 0,5 ton bulamaç işleyen pilot işletmeye ek olarak 1979 yılında 10 ton/gün'lük büyük bir pilot işletme kurulmuştur. 700 ton/gün ölçeğinde çalışacak bir gösteri işletmesine geçilmesi planlanmaktadır.

H-COAL (30)

Hydrocarbon Research Inc'in bünyesinde gelişen bu proses bulamaç halinde hidrojenleme prensini kullanan proseslerin en yüksek ölçeğe çıkmış olanıdır. İşleme göre sentetik petrol veya yakıt yağı üretmeyi hedef almaktadır.

Kömür ile ileri aşamalardan elde edilen ağır damıtık yağ bulamaç haline getirilir. Hidrojenle karıştırılan bulamaç, kaynamalı Co/Mo/Al kataliz yatağı içeren reaktöre verilir. Tepkime koşulları 450°C sıcaklık, 3000 psi basınçtır. Proses, koşulların ayarlanması ile istenilen ürüne yönelik işletilebilir. İşlem % 3-6 arası hidrojen tüketimi ile % 90-95 kömür dönüşümü vermektedir. Girdi kömür başına damıtık sıvı verimleri 2,8 - 3,5 varil/ton'dur. H-Coal diğer sıvılaştırma proseslerinin çoğunda öngörülen maliyetten daha düşük maliyet öngörmektedir.

1980 yılında 600 ton/gün'lük pilot işletmesinden sonra, ABD'de kurulacak olan 23000 ton/gün kapasiteli ticari işletmenin

tasarımına başlanmıştır. Günde 50000 varil hidrokarbon sıvıları üretilecektir.

BERGIUS (3)

1910 yılında Bergius, ilk direkt kömür hidrojenlenmesi prosesini geliştirmiştir. Bu metod daha sonraları I.G. Farben tarafından geliştirilerek 1927 yılında kahverengi kömürleri kullanan ilk ticari işletme kurulmuştur. Bu işletmenin ana amacı benzin üretimi olmuştur.

Proseste, sıvı-faz hidrojenlenmesini, buhar-faz reaksiyonu izler. Kataliz demir sülfat-su ve sodyum sülfürden oluşmuştur.

Bitümlü kömürlerin, kahverengi kömürler veya kömür katranlarından çok daha zor hidrojenlendiği gözlenmiştir.

Yeni geliştirilen proseslerle karşılaştırılacak olursa I.G. prosesinin yüksek basıncı ve yüksek hidrojen kullanımının uygun olmadığı düşünülebilir. Reaktör işletme koşulları 425^o-480^oC sıcaklık ve 3675-10300 psi basınçtır. Verim ağırlık olarak beslenen kömür başına % 50-67 arasındadır.

Daha sonraları 1970'li yıllarda Almanya'da I.G. Farben teknolojisini güncelleştiren iki önemli proses dikkate değerdir. Bunlar Bergbau-Forschung/Ruhrkohle-Veba Oel ve Saaberg prosesleridir. Modern Alman teknolojisi, kömürü sıvılaştırırken, sıvı yakıtlardan çok kimyasal girdi maddeleri eldesini amaçlamaktadır. Atılabilir kataliz kullanımı ve hızlı dönüşümler sağlaması en önemli özellikleridir.

CONOCO (39)

Ergimiş çinko klorür banyosunda kömürü şiddetli hidro-parçalamaya uğratan bu proses, Conoco Coal Development Co.,

Pittsburgh, ABD tarafından denenmiştir. Bu işletme 1 ton/gün ölçeğinde 1978-1979 yıllarında çalıştırılmış, daha sonra çeşitli nedenlerden ötürü durdurulmuştur. Diğer proseslerden daha yüksek hidrojen tüketimi karşılığında hayli yüksek nef-ta verimleri ve düşük ağır damıtık ve gaz verimleri elde edilebilmesi dikkati çekmektedir. Ayrıca ürünler diğer proseslerde elde edilen ürünlere nazaran daha düşük heteroatom içermektedirler.

1.4.2. Çözücü Ekstrasyonu :

Bu sınıftaki proseslerin en önemlileri Solvent-Refined Coal (SRC), Solvent-Refined Lignite (SRL), Exxon Donor Solvent (EDS)'dir.

Çözücü ekstraksiyonu ile kömür sıvılaştırmada temel ilke kömürün yapısına yüksek sıcaklık ve basınçta kömür kö-kenli bir çözücü aracılığıyla hidrojen sokulmasıdır.

Bulamaç ortamında sıvılaştırma genellikle basınçlı hidrojen, CO veya sentez gazı atmosferinde yürütülür. Linyit-ler ile, $CO+H_2O$ karışımıyla yapılan çalışmalar hidrojenden daha başarılı sonuçlar vermiştir. Bu tip proseslerde işletme sıcaklıkları $370^{\circ}-470^{\circ}C$ 'dir. İşletme basıncı ise çok küçük değerlerden 4000 psi kadar değişmektedir.

SOLVENT-REFINED COAL (SRC-I ve SRC-II) (30)

SRC-I, 6 ton/gün ve 50 ton/gün kapasiteli pilot iş-letmelerde uygulanmaktadır. SRC-I'in geliştirilmiş şekli olan SRC-II süreci 30 ton/gün kapasite ile denenmiş iyi sonuçlar alınmıştır.

SRC-I'de taşkömürü, çözücü ile 1:1.3 oranında karış-tırılıp bulamaç haline getirilir, hidrojenle birleştirilip

425° -460° C sıcaklık ve 1500-2400 psi basınç ve 1 saat alıkonma süresi olan reaktöre verilir. Hidrojen tüketimi kuru-külsüz kömüre göre % 1.5 - 2.5 gibi düşük bir düzeydedir. Ürün bulamaç süzülerek katı kısmından ayrılmaktadır.

SRC-II'nin getirdiği değişiklik, ürün bulamacın bir kısmının süzülmeden bulamaç hazırlama birimine verilmesi, böylece başa dönen kömür minerallerinin katalitik etkisi yardımıyla çoğunluğu sıvı bir ürün elde edilmesidir. Kömür, döngü bulamaç ve hidrojen karışımı 465° C sıcaklık, 2000 psi basınç ve 45-75 dakika alıkonma süresi olan reaktöre verilmektedir. Hidrojen tüketimi SRC-I'in iki katı kadardır. SRC-II yakıt yağı, petrol kökenli eşdeğeri ile mukayese edildiğinde daha yüksek aromatik içerik ve daha yüksek azot yüzdesine sahip olduğu bulunmuştur.

SOLVENT-REFINED LIGNITE (SRL) (30)

North Dakota linyitlerinin sentez gazı kullanılarak düşük kül ve kükürtlü bir katı yakıta dönüştürülmesini içeren SRL prosesi 1975 yılından beri North Dakota Üni. tarafından 0.6 ton/gün kapasiteli bir geliştirme biriminde incelenmektedir.

% 30 nem içeren linyit 1:1.9-2.3 oranında döngü çözücü ile bulamaç hale getirilip sentez gazı ile karıştırılan bulamaç, 370°-450° C sıcaklık, 1500-2500 psi basınç ve 1.4 saat alıkonma süresi olan reaktöre verilmektedir. Yöntemin en önemli üstünlüğü hidrojen yerine sentez gazı kullanılmasıdır.

EXXON DONOR SOLVENT (EDS) (30)

EDS prosesi bu sınıftaki proseslerin en büyük ölçeğe ulaşmış olanıdır. 1 ton/gün kapasiteli pilot aşamayı tamamlamış, 250 ton/gün'lük pilot işletmede uygulanmaya başlamış ve 10000-20000 ton/gün kapasiteli ticari işletmeler düşünülmektedir.

Bu prosesin en önemli farklılığı yeni bir çözücü hidrojenleme biriminin bulunmasıdır. İşletme koşulları 425° - 470° C sıcaklık, 1700-2300 psi basınç ve 0.25-4 saat alıkonma süresidir. Hidrojen tüketimi girdi kömüre göre % 3-4'dür. Sıvı verimi kuru külsüz temelde linyitler için % 36-47 arasındadır. (% 47 geri döngünün gerçekleştiği durumda alınmıştır.)

1.4.3. Karbonizasyon :

Karbonizasyon işlemi kömürün oksijensiz ortamda damıtılmasıdır. Bu işleme aynı zamanda piroliz adı da verilmektedir. 450° C ile 700° C arasında yapılan karbonizasyon işlemine düşük sıcaklık karbonizasyonu, 700° C ile 900° C arasında yapılan karbonizasyon işlemine orta sıcaklık karbonizasyonu ve 900° C'ın üstündeki sıcaklıklarda yapılan karbonizasyon işlemine yüksek sıcaklık karbonizasyonu adı verilmektedir. Karbonizasyon ürünleri işlem koşulları ve kömür cinsine göre değişen oranlarda kok veya yarıkok, katran, amonyak likörü ve gazdır (23).

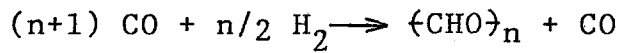
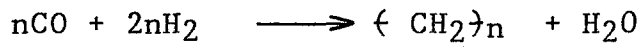
Karbonizasyon eskiden beri büyük çoğunlukla katı ürün eldesine yönelik olarak uygulanmış, sıvılaştırmanın aradığı katran ancak bir yan ürün olarak değerlendirilmiştir. Son yıllarda COED, COGAS ve TOSCOAL prosesleri gibi sıvı ürün eldesinin önem kazandığı yeni karbonizasyon prosesleri geliştirilmiştir.

Karbonizasyon işlemi sırasında sıvı ürün veriminin yüksekliğini sağlamak için ortama dışarıdan basınçlı gaz şeklinde hidrojen verilmesi hidrokarbonizasyon teknolojisini doğurmuştur. COALCON ve CLEAN-COKE hidrokarbonizasyon teknolojisini kullanan önemli proseslerdir.

1.4.4. Fischer-Tropsch Sentezi (31)

"Dolaylı kömür sıvılaştırma" örneği olan bu yöntemde kömür önce sentez gazına (nH_2+mCO), sonra ise sentez gazı, uygun katalizler üzerinde sıvı yakıt ve kimyasal maddelere dönüştürülmektedir.

Fischer-Tropsh Sentezi için önerilen tepkime mekanizması şu şekildedir :



Basınç, sıcaklık, $H_2:CO$ oranının ayarlanması ile istenen ürünlere kayılabilmektedir.

Güney Afrika Birliğindeki SASOL işletmesi Fischer-Tropsh Sentezini kullanan en önemli prodestir. İşlem benzin eldesine yöneliktir. 25 yıldır üretim yapan 270000 ton/yıl kapasiteli Sasol-I'e ek olarak 1,9 milyon ton/yıl sıvı ürün (\cong 12 milyon ton/yıl kömür) kapasiteli Sasol-II'nin 1984'de üretime geçmesi planlanmaktadır. Fischer-Tropsh Teknolojisinde koşulların ayarlanmasıyla istenen tür ve dağılımda, aromatik içeriği düşük ürünler elde edilebilmektedir. Ancak gazlaştırma ve sıvılaştırma birlikte kullanıldığından ekonomik değildir.

1.5. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı :

Türkiye'nin petrol ve kömür kaynaklarıyla, petrolün uluslararası piyasalardaki arz-talep dengesi göz önüne alındığında ülkemizde petrol yerine geçebilecek sıvı yakıtların kömürden üretilebilmesi enerji sorununa bir çözüm getirebilecektir. Bu çalışmanın amacı seçilen Türk Linyitlerinin kataliz varlığında sıvılaştırılmasının incelenmesidir. Bu amaçla,

dünyada kullanılan yüksek basınç bombalarına benzer bir bomba tipi reaktör dizayn edilmiş, sallamanın ve çalkalamanın olmadığı kesikli reaktör sisteminde, en uygun hidrojen basıncı, reaksiyon sıcaklığı ve kömür: çözücü (tetralin) oranı saptanarak değişik katalizler varlığında çalışılmıştır. Ucuz ve atılabilir tür kataliz olan demir sülfürün kataliz olarak kullanılmasına karar verilmiş, ayrıca karşılaştırma amacıyla standart kataliz olan kobalt-molibden ile deneyler yapılmıştır. Değişik kataliz kullanımının toplam dönüşüm, sıvı verimi ve sıvı ürün dağılımına etkisinin incelenmesi çalışma kapsamı içine alınmıştır.

Kömürleşme derecesinin düşük olması nedeniyle Kangal, kükürt içeriğinin fazla olması nedeniyle Beypazarı ve rezervinin fazla olması nedeniyle Elbistan Linyitleri hidrojenleme deneylerinde kullanılmak üzere seçilmişlerdir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Linyit Örneklerinin Tanımı :

Bu çalışmada Beypazarı-Çayırhan, Afşin-Elbistan-Kışlaköy ve Sivas-Kangal olmak üzere üç değişik linyit örneği kullanılmıştır.

Beypazarı-Çayırhan havzası toplam rezervi 400×10^6 ton olan miosen yaşlı, Afşin-Elbistan-Kışlaköy havzası toplam rezervi 3500×10^6 ton olan pleisto-pliosen yaşlı, Sivas-Kangal havzası ise toplam rezervi 200×10^6 ton olan pliosen yaşlı linyitleri içermektedir (2).

Beypazarı, Elbistan ve Kangal linyitlerinin tanımlama analizlerinden kısa analiz, kükürt ve kükürt türleri analizi, rasyonel analiz ve çözücü özütlemeye verimi bu çalışmada yapılmış olup analiz yöntemleri EK-I'de açıklanmıştır.

Linyit örneklerinin karbon hidrojen tayini Orta Doğu Teknik Üniversitesinde, "Heraeus Combustion Apparatus, Type Standard for Microanalytical Determination" aletinde, azot tayini ise Kjeldahl aletinde yapılmıştır.

Linyit örneklerinin petrografik analizi Hacettepe Üniversitesi Jeoloji Mühendisliğinde bulunan "Leitz MPV 2 Orthoplan Mikroskopfotometre" mikroskobu kullanılarak yapılmıştır.

Değişik metallerin tayini Orta Doğu Teknik Üniversitesi'nde yaş kimyasal yöntemlerle ve atomik absorpsiyon aletinde, katran verimi tayini ise Ankara Üniversitesi Fen Fakültesinde bulunan "Standart Fischer Assay" düzeneği kullanılarak yapılmıştır.

Linyit tanımlama analizleri; Çizelge 2.1'den Çizelge 2.9'a kadar sırasıyla kısa analiz, kükürt ve kükürt türleri analizi, rasyonel analiz, tetralin ekstraksiyon verimi, elementel analiz, kül analizi, yansıtma yüzdelerine göre sınıflandırma, petrografik analiz ve katran analizi sonuçlarını gösterecek şekilde verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Linyit Örnekleri Kısa Analiz Sonuçları

KISA ANALİZ		KÖMÜR ADI		
		BEYPAZARI	ELBİSTAN	KANGAL
Nemli Temel, %	Nem	19.9	32.8	31.1
	Uçucu Madde	24.1	26.1	22.7
	Bağlı Karbon	24.2	19.3	14.7
	Kül	31.8	21.8	31.5
Kuru Temel, %	Uçucu Madde	30.1	38.8	32.9
	Bağlı Karbon	30.2	28.8	21.4
	Kül	39.7	32.4	45.7

Çizelge 2.2 : Linyit Örnekleri Kükürt ve Kükürt Türleri Analiz Sonuçları

KÜKÜRT VE KÜKÜRT TÜRLERİ ANALİZİ		KÖMÜR ADI		
		BEYPAZARI	ELBİSTAN	KANGAL
Nemli Temel, %	Piritik	0.67	0.07	0.14
	Sülfat	0.45	0.08	0.17
	Organik	2.46	1.90	0.10
	Toplam	3.58	2.05	0.41
	Yanar	2.51	1.31	0.05
	Külde	1.07	0.74	0.36
Kuru Temel, %	Piritik	0.84	0.10	0.20
	Sülfat	0.56	0.12	0.25
	Organik	3.07	2.84	0.15
	Toplam	4.47	3.06	0.60
	Yanar	3.13	1.96	0.08
	Külde	1.34	1.10	0.52

Çizelge 2.3 : Linyit Örnekleri Rasyonel Analiz Sonuçları

RASYONEL ANALİZ		KÖMÜR ADI		
		BEYPAZARI	ELBİSTAN	KANGAL
Ön İşlem Görmüş Kömür, %	Bitüm	4.0	5.7	4.3
	Hümkik Asitler	14.0	57.2	21.1
	Lignin Türü Maddeler	82.0	35.1	74.6
	Selüloz Türü Maddeler	0.0	2.0	0.0
Ön İşlem Gör- müş Bitimsüz, Kuru Külüz, %	Hümkik Asitler	14.0	60.7	22.0
	Lignin Türü Maddeler	86.0	37.2	78.0
	Selüloz Türü Maddeler	0.0	2.1	0.0

Çizelge 2.4 : Linyit Örnekleri Tetralin Ekstraksiyon Verimi Sonuçları

EKSTRAKSİYON VERİMİ	KÖMÜR ADI		
	BEYPAZARI	ELBİSTAN	KANGAL
Kuru Temel, %	0.4	3.6	2.8
Kuru Külüz Temel, %	0.7	5.4	5.3

Çizelge 2.5 : Linyit Örnekleri Elementel Analiz Sonuçları

ELEMENTEL ANALİZ		KÖMÜR ADI		
		BEYPAZARI	ELBİSTAN	KANGAL
Kuru Temel, %	C	39,1	39.7	33.4
	H	3.1	3.0	2.8
	S (org)	3.1	2.8	0.2
	Kül	39.7	32.4	45.7
	N	1.2	1.1	0.8
	O	13.8	21.0	17.1
Kuru Külüz Temel, %	C	64.8	58.7	61.5
	H	5.1	4.4	5.2
	S (org)	5.1	4.1	0.4
	N	2.0	1.6	1.5
	O	23.0	31.2	31.4

Çizelge 2.6 : Linyit Örnekleri Kül Analizi Sonuçları

KÜL ANALİZİ		KÖMÜR ADI		
		BEYPAZARI	ELBİSTAN	KANGAL
Kül, %	SiO ₂	52.2	18.0	74.8
	Al ₂ O ₃	18.8	10.4	12.0
	Fe ₂ O ₃	13.4	6.5	4.1
	CaO	6.7	47.5	4.2
	MgO	2.8	2.7	0.2
	SO ₃	6.0	14.6	4.6
	Na ⁺	0.1	0.2	0.1
	K ⁺	-	0.1	-

Çizelge 2.7 : Linyit Örneklerinin Yansıtma Yüzdelerine Göre Sınıflandırılması

	KÖMÜR ADI		
	BEYPAZARI	ELBİSTAN	KANGAL
% R _m _{oil}	0.38	0.30	0.20
σ	0.04	0.03	0.03
ASTM Sınıflaması	L	L	T -L
DIN Sınıflaması	MKK	YKK	T-YKK

L : Linyit
 MKK : Mat Kahverengi Kömür
 YKK : Yumuşak Kahverengi Kömür
 T : Turba

Çizelge 2.8 : Linyit Örnekleri Petrografik Analiz Sonuçları

MASERAL GRUP ANALİZİ		KÖMÜR ADI		
		BEYPAZARI	ELBİSTAN	KANGAL
Grup Analizi, (% hacim)	Hüminit	79.8	80.6	59.5
	Liptinit	9.2	9.0	14.5
	Inertinit	0.7	0.8	8.3
	Mineral	2.6	8.0	13.3
	Pirit	3.4	1.0	2.6
	Pirit*	4.3	0.6	1.8
Organik Te- mel, % (% hacim)	Hüminit	89.0	89.2	72.2
	Liptinit	10.2	10.0	17.7
	İnertinit	0.8	0.8	10.1

Çizelge 2.9 : Linyit Örnekleri Katran Analizi Sonuçları

KATRAN ANALİZİ		KÖMÜR ADI		
		BEYPAZARI	ELBİSTAN	KANGAL
Kuru Kül­süz Temel, %	Kok	65.66	55.34	32.02
	Pirojenik Su	6.10	10.04	7.04
	Katran	17.34	25.97	13.40
	Gaz	10.90	8.66	47.54

2.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Katalizlerin Tanımı :

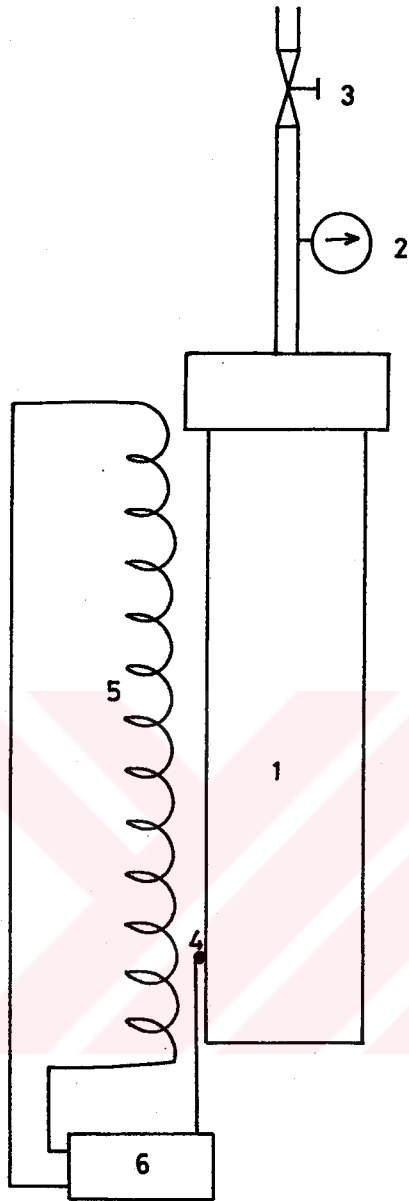
Sıvılaştırma deneylerinde kataliz olarak Bölüm 1.2.1.2'de açıklanan ucuz ve atılabilir tür katalizlerden olan demir sülfür ve petrol arıtım teknolojisinin hidroişlem katalizlerinden olan kobalt-molibden kullanılmıştır. Demir sülfür (Merck) kırılmış, öğütülmüş ve 65 Mesh'lik elekten elenmiştir. Kobalt-molibden ise Petkim Aliğa Rafinerisinden temin edilmiş ve demir sülfür ile aynı biçimde hazırlanmıştır.

2.3. Deney Düzeninin Tanımı :

Bu çalışmada kullanılan sıvılaştırma sistemi esas olarak bomba tipi reaktör, ısıtıcı ve sıcaklık kontrol olmak üzere üç ana kısımdan oluşmuştur. Deney düzeninin şematik görünümü Şekil 2.1'de gösterilmiştir.

Sıvılaştırma bombası PS 304 tip paslanmaz çelikten yapılmış olup; 1.9 cm iç çapında, 2.9 cm dış çapında ve 20 cm boyundadır. Bombanın üst kısmında sızdırmazlığı sağlayacak bir kapak sistemi ile 0.5 cm iç çapında ve 10 cm boyunda hidrojen borusu vardır. Bu boruda 0-60 kg_f/cm² aralığı olan basınç göstergesi bulunmaktadır. Basınç göstergesinden sonra ise hidrojen dolun ve gaz atımını sağlayan yüksek basınç vanası bulunmaktadır.

Isıtıcı 3 kW gücünde olup sabit sıcaklık sağlayabilmek için bir kontaktöre (Siemens, Model 3TA21) bağlanmıştır. Sıcaklık, reaktör gövdesine dıştan bağlanmış bir Fe-konstantan ısı çifti yardımı ile ölçülmüş ve sayısal sıcaklık ölçerden (Sistem Teknik, Model 332) okunmuştur.



1. Bomba
2. Basınç göstergesi
3. Yüksek basınç vanası
4. Demir-konstantan ısı çifti
5. Isıtıcı
6. Sıcaklık kontrol sistemi

Şekil 2.1 : Deney Düzeninin Şematik Görünümü.

2.4. Sıvılaştırma Deneyleri

Bu çalışmada yapılması planlanan deneylere geçilmeden önce bir dizi deney yapılmış ve uygun linyit miktarı 2 g., çözücü miktarı 4 g., hidrojen soğuk dolmuş basıncı ise 3 atm olarak tespit edilmiştir.

Bombaya, hassas olarak tartılan 2 g.-200 μ m partikül büyüklüğüne sahip kuru linyit, 4 g tetralin ve belirli miktarda kataliz (kuru kömür yüzdesi olarak) beslenmektedir. Bomba kapağı kapatıldıktan sonra kaçak olup olmadığını kontrol etmek için 5 atm'de H₂ verilmekte ve içindeki hava birkaç kez 5 atm'de H₂ beslenmesi ile seyreltilmektedir. Daha sonra 3 atm H₂ ile doldurulmakta, dış gövdeye bir klips yardımıyla Fe-konstantan ısıtıcı yerleştirildikten sonra uygun bir şekilde ısıtıcı içine konulmaktadır. Önceden tespit edilen ve EK : II'de açıklanan sıcaklık programı uygulanmakta maksimum basınç not edildikten sonra bomba ısıtıcı içinden çıkartılıp akan su altında soğutulmaktadır. Oda sıcaklığına gelince son basınç kaydedilmekte ve gaz dışarı verilmektedir. Ürün tetrahidrofur (THF) ile yıkanarak alınmakta ve analiz için saklanmaktadır.

Bu kısımda açıklanan deneyler kullanılan üç linyit numunesi için değişik kataliz ve kataliz derişimleri ile tekrarlanmıştır.

Deney şartları Çizelge 2.10'da özetlenmiştir.

2.5. Sıvılaştırma Ürünlerinin İncelenmesi

Bu çalışmada, deneysel ağırlık sıvılaştırma sonunda elde edilen ürünlerin, toplam dönüşüm, sıvı verimi, preasfaltenler, asfaltenler ve yağlar açısından incelenmesine verilmiştir. Ayrıca sıvılaştırma sonunda elde edilen yarı koklarda toplam kükürt miktarları saptanmış ve bu temel üzerinde toplam kükürt azalma yüzdeleri bulunmuştur.

Çizelge 2.10 : Sıvılaştırma Reaktörü Deney Şartları

Deney No	Kömür Cinsi	Kataliz Cinsi	Kataliz Yüzdesi, %	Maksimum Basınç, atm	Son Basınç, atm
Çözücü : TETRALİN		Çözücü : Kömür = 2:1			
Hidrojen Dolum Basıncı : 3 atm					
Tepkime Sıcaklığı : 440°C					
Isıtma Süresi : 40 dak., Tepkime Süresi : 20 dak.					
01	Beypazarı	-	0	29.5	8.0
02	"	Demir Sülfür	1	39.5	9.0
03	"	" "	5	32.5	8.0
04	"	" "	10	30.5	8.0
05	"	" "	20	32.0	8.5
06	"	Kobalt-Molibden	1	31.0	7.5
07	"	" "	5	30.5	7.5
08	"	" "	10	35.5	8.5
09	Elbistan	-	0	56.0	16.0
10	"	Demir-Sülfür	1	51.0	14.0
11	"	" "	5	52.0	15.0
12	"	" "	10	56.0	15.0
13	"	" "	20	56.0	15.5
14	"	Kobalt-Molibden	1	49.0	13.0
15	"	" "	5	48.0	13.0
16	"	" "	10	49.5	13.5
17	Kangal	-	0	31.5	7.0
18	"	Demir Sülfür	1	31.5	6.5
19	"	" "	5	31.5	6.5
20	"	" "	10	30.5	6.5
21	"	" "	20	33.0	7.0
22	"	Kobalt-Molibden	1	32.5	6.5
23	"	" "	5	30.5	6.0
24	"	" "	10	31.0	5.5
25	Elbistan	Çinko Klorür	1	52.0	14.5
26	Beypazarı	-	0	31.0	8.0
27	Kangal	Demir Sülfür	1	32.0	6.5

2.5.1. Sıvılaştırma Sonunda Elde Edilen Ürünün Analizi

Uygulanan analiz metodu aşağıda özetlenen basamaklardan oluşmaktadır.

a) Bombadan alınan karışım vakum ortamında çözücü olarak THF kullanılarak süzülmekte ve sıvı ürün dönüşmeyen kömürden ayrılmaktadır. Dönüşmeyen kömür vakumlu etüvde 105°C 'de 1.5 saat süre ile kurutulup tartılmakta (Dönüşmeyen kömür ağırlığı, W_R) ve EK-I'de açıklanan yöntem uygun olarak kül kesri (b) tayin edilmektedir.

b) Süzüntü sodyum sülfat ile muamele edilmekte, vakum ortamında süzülmekte ve sıvı üründe bulunan suyun uzaklaştırılması sağlanmaktadır.

c) Yıkama işlemlerinde çözücü olarak kullanılan THF'in kömür sıvısından uzaklaştırılması amacıyla, ikinci basamakta elde edilen süzüntü aşağıda belirtilen sıcaklık programının uygulandığı döner buharlaştırıcıda buharlaştırılmaktadır.

$T(^{\circ}\text{C})$	$t(\text{dak})$
75-76	60
80	15

Buharlaştırma işlemi, elde edilecek konsantre çözeltilerdeki THF içeriği yaklaşık ağırlıkça % 50 dolayına ulaşınca kadar devam etmektedir. Buharlaştırma işlemi sonucunda elde edilen sıvı karışımın (kömür sıvısı + tetralin +THF) ağırlığı (W_L) tartım yoluyla belirlenmektedir.

d) Konsantre ürünlerdeki THF derişimi, aşağıda işlem karakteristikleri özetlenen gaz kromatografında analiz yapılarak bulunmaktadır.

Gaz Kromatografı : Becker-Packard, Model 409
 Kolon : Selit üzerinde SE 30 (% 5'lik)
 Dedektör tipi : FID
 Dedektör Sıcaklığı : 280°C
 Kolon Sıcaklığı : 90°C (İzotermal)
 Enjeksiyon Sıcaklığı: Oda sıcaklığı
 Taşıyıcı Gaz : N₂ (30 ml/dk)
 Hassasiyet : 256
 Enjeksiyon Miktarı : 1 µl

THF için yaklaşık 20 sn, tetralin için ise yaklaşık 60 sn'lik alıkonma süresiyle iki keskin pik, yanında naftalinden kaynaklanan küçük bir pik olmak üzere kromatogramda üç ana pikin varlığı gözlenmektedir. Değişik derişimlerde THF+tetralin standart çözeltilerine ait THF pik yüksekliklerinin örneğe ait THF pik yükseklikleri ile karşılaştırılmasıyla örneğe ait THF derişimi belirlenmektedir (C_{THF}). Elde edilen veriler sıvı veriminin hesaplanmasında kullanılmaktadır.

e) Elde edilen sıvı ürün dağılımını tanımlamak üzere değişik çözücüler ile fraksiyonlara ayırma tekniği kullanılmaktadır. Aşağıda belirtilen çözücüler kullanılarak sıvı ürün; yağlar, asfaltenler ve preasfaltenler şeklinde üç fraksiyona ayrılmaktadır.

İlk aşamada konsantre çözeltiliyi temsil eden örneğin (H) heksana ilavesiyle (hacimsel oran olarak sırasıyla 1:40) preasfaltenler ve asfaltenler çökmektedir. Çökelek çözeltiliden vakum ortamında süzme yoluyla ayrılmakta ve etüvde 105°C de 1 saat kurutularak ağırlığı belirlenmektedir (h).

Daha sonra konsantre çözeltiliyi temsil eden örneğin (T) toluene ilavesiyle (hacimsel oran olarak sırasıyla 1:40) preasfaltenler çöktürülmekte, elde edilen çökelek ilk aşamada olduğu gibi kurutulmakta ve tartılmaktadır (t).

Elde edilen veriler aşağıdaki eşitlikler aracılığıyla değerlendirilmektedir.

$$C_T = \frac{W_c(1-a) - W_R(1-b)}{W_c(1-a)} \times 100 \quad (2.1)$$

Sıvı verimi;

$$L = \frac{W_L(1-C_{THF}) - W_{TET}}{W_c(1-a)} \times 100 \quad (2.2)$$

Ürün Fraksiyonları;

Preasfalttenler :

$$P = \frac{t}{T} \times \frac{W_L}{W_L(1-C_{THF}) - W_{TET}} \times 100 \quad (2.3)$$

Asfalttenler :

$$A = \frac{h}{H} \times \frac{W_L}{W_L(1-C_{THF}) - W_{TET}} \times 100 - P \quad (2.4)$$

Yağlar :

$$O = 100 - P - A \quad (2.5)$$

2.5.2. Sıvılaştırma Sonunda Elde Edilen Yarı Kokların Toplam Kükürt Analizi

Sıvılaştırma sonunda elde edilen yarı kokların toplam kükürt analizi EK I.2.1'de açıklanan standart yöntemine uygun olarak yapılmıştır.

3. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

3.1. Sıvılaştırma Sonunda Elde Edilen Ürün Analiz Sonuçları

Bey pazarı, Elbistan ve Kangal linyitlerinin demir sülfür (FeS) ve kobalt-molibden (Co-Mo) katalizleri varlığında yürütülen sıvılaştırma deneyleri sonucunda elde edilen artık ve sıvının analizi, Bölüm 2.5.1.'de açıklanan analiz yöntemi uygun olarak yapılmıştır. Sıvı ürün fraksiyonları olan preasfalten, asfalten ve yağlar; sıvı ürün yüzdesi ve kurukülsüz kömür temelinde olmak üzere iki ayrı temelde hesaplanmıştır. Çizelge 2.10'da belirtilen şartlarda yapılan sıvılaştırma deneyleri sonucunda elde edilen bu değerler Çizelge 3.1.'de gösterilmiştir.

Kataliz kullanılmadığı durumda en yüksek toplam dönüşüm % 79.5 ile Kangal linyitinden elde edilmiş, bunu % 65.6 ile Bey pazarı, % 58.7 ile Elbistan linyitleri izlemiştir. Kobalt-molibden varlığında yapılan deneyler sonucunda; her üç linyit örneği ile elde edilen toplam dönüşüm değerleri demir sülfür varlığında elde edilen toplam dönüşüm değerlerinden düşüktür.

Kataliz kullanılmadığı durumda, üç linyite ait sıvılaştırma deneyleri sonucunda elde edilen sıvı verimleri karşılaştırıldığında; % 21.2 ile Kangal linyitinin; % 18.3 sıvı verimli Bey pazarı ve % 15.4 sıvı verimli Elbistan linyitlerine oranla daha yüksek değer verdiği gözlenmiştir. Değişik konsantrasyonlardaki demir sülfür ve kobalt-molibden katalizleri varlığında her üç linyit için sıvı verimlerinde bir artış sözkonusudur.

Kataliz kullanılmadığı durumda en yüksek yağ verimi % 10.3 ile Elbistan linyitinden elde edilmiştir. Kataliz kullanımı ile her üç linyit örneği için yağ verimlerinde artış olmuş en yüksek yağ verimini % 10 demir sülfür konsantrasyonunda Kangal linyiti vermiştir.

Kataliz kullanılmadığı durumda en düşük preasfalten (% 1.9) ve asfalten (% 3.2) verimleri Elbistan linyiti ile elde edilmiştir. Genelde kataliz konsantrasyonu ile bu değerlerde bir düşme olmuştur.

Elbistan linyiti ile Bölüm 1.2.1.2'de açıklanan metal halojenür türü katalizlerden olan çinko klorür ($Zn Cl_2$) varlığında bir deney (Deney No : 25) yapılmış ve bu katalizin % 28.7 sıvı verimi ile demir sülfür (% 23.5) ve kobalt-molibden (% 22.7) katalizlerinden elde edilen sıvı verimlerine nazaran daha yüksek değer verdiği gözlenmiştir.

Ayrıca deneylerin katalizsiz ve kataliz varlığında tekrarlanabilirliklerinin olup olmadığını anlamak amacıyla iki deney yapılmıştır. Deney 26 Deney 01'in Deney 27 ise Deney 18'in tekrarlarıdır. Kataliz kullanılmadığı durumda, Deney 01 ve Deney 26 için sırasıyla, % 65.6, % 62.4 toplam dönüşüm; % 18.3, % 19.1 sıvı verimi; % 5.2, % 5.9 yağ verimi değerleri elde edilmiştir. Kataliz kullanıldığı durumda ise Deney 18 ve Deney 27 için sırasıyla; % 78.7, % 79.1 toplam dönüşüm; % 32.9, % 31.5 sıvı verimi; % 14.3, % 12.8 yağ verimi elde edilmiştir. Sonuçların yakınlığından yapılan deneylerin tekrarlanabilirliğinin olduğu kabul edilmiştir.

Çizelge 3.1. Sıvılaştırma Deney Sonuçları.

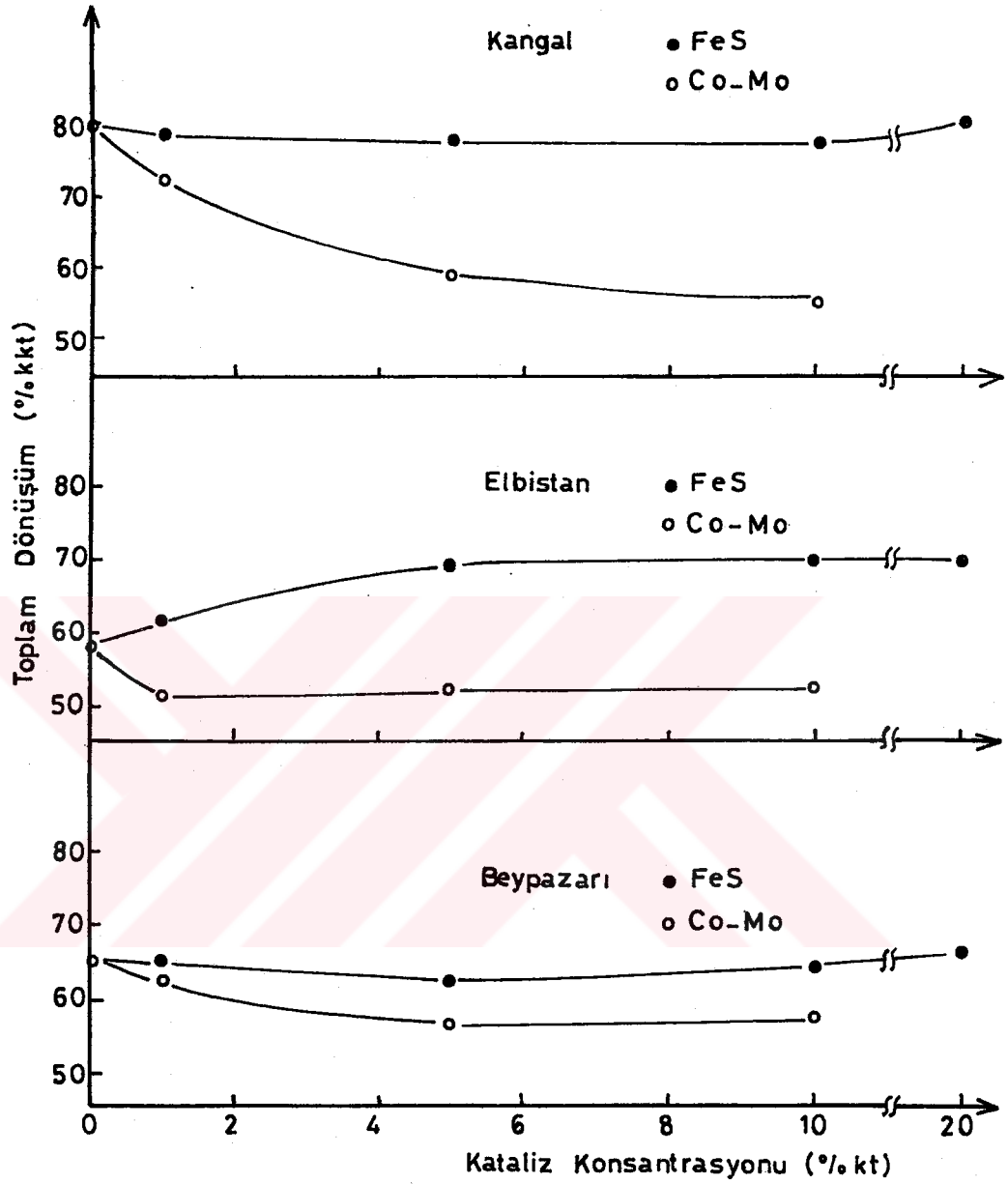
Deney No	Toplam Dönüşüm, %	Sıvı Verimi, %	Preasfaltenler, %	Asfaltenler, %	Yağlar, %	Preasfaltenler, (kkt)	Asfaltenler, (kkt)	Yağlar, (kkt)
01	65.6	18.3	33.7	37.9	28.4	6.2	6.9	5.2
02	65.4	29.8	14.2	9.4	76.4	4.2	2.8	22.8
03	62.3	34.3	13.0	12.9	74.1	4.5	4.4	25.4
04	64.4	35.9	14.0	6.5	79.5	5.0	2.3	28.6
05	66.4	32.3	13.5	7.5	79.0	4.4	2.4	25.5
06	62.6	25.8	28.0	12.5	59.5	7.2	3.2	15.4
07	56.6	27.6	4.2	2.6	93.2	1.2	0.7	25.7

Çizelge 3.1. (Devamı)

Deney No	Toplam Dönüşüm, %	Sıvı Verimi, %	Preasfaltenler, %	Asfaltenler, %	Yağlar, %	Preasfaltenler, (kkt)	Asfaltenler (kkt)	Yağlar, (kkt)
08	58.2	27.4	17.4	2.0	80.6	4.8	0.5	22.1
09	58.7	15.4	12.2	20.7	67.1	1.9	3.2	10.3
10	61.6	23.5	4.8	4.6	90.6	1.1	1.1	21.3
11	69.2	27.5	1.7	3.1	95.2	0.4	0.8	26.3
12	70.2	30.2	2.9	2.6	94.5	0.9	0.8	28.5
13	70.1	27.3	0.2	3.9	95.9	0.1	1.1	26.1
14	51.5	22.7	7.6	2.2	90.2	1.7	0.5	20.5
15	52.3	25.0	4.6	3.9	91.5	1.2	1.0	22.8
16	52.9	25.6	1.6	4.9	93.5	0.4	1.3	23.9
17	79.5	21.2	38.0	38.0	24.0	8.1	8.1	5.0
18	78.7	32.9	25.0	31.5	43.5	8.2	10.4	14.3
19	77.5	34.7	10.2	8.6	81.2	3.5	3.0	28.2
20	77.0	36.7	9.4	7.5	83.1	3.4	2.8	30.5
21	80.1	35.4	8.9	18.9	72.2	3.2	6.7	25.5
22	72.3	27.5	20.3	8.9	70.8	5.6	2.4	19.5
23	59.2	30.8	19.6	0.9	79.5	6.0	0.3	24.5
24	55.9	28.9	28.9	0.3	70.8	8.4	0.1	20.4
25	62.9	28.7	1.0	1.0	98.0	0.3	0.3	28.1
26	62.4	19.1	32.4	36.9	30.7	6.2	7.0	5.9
27	79.1	31.5	26.5	33.1	40.4	8.3	10.4	12.8

3.1.1. Kataliz Konsantrasyonunun Toplam Dönüşüm, Sıvı, Yağ, Asfalten ve Preasfalten Verimleri Üzerine Etkileri

Bey pazarı, Elbistan ve Kangal linyitlerinin demir sülfür ve kobalt-molibden varlığında yapılan sıvılaştırma deneyleri sonucunda elde edilen toplam dönüşüm değerlerinin kataliz konsantrasyonu ile değişimi Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Beypazarı, Elbistan ve Kangal linyitleri toplam dönüşüm (% kkt) değerlerinin demir-sülfür ve kobalt-molibden konsantrasyonları (% kt) ile değişimi

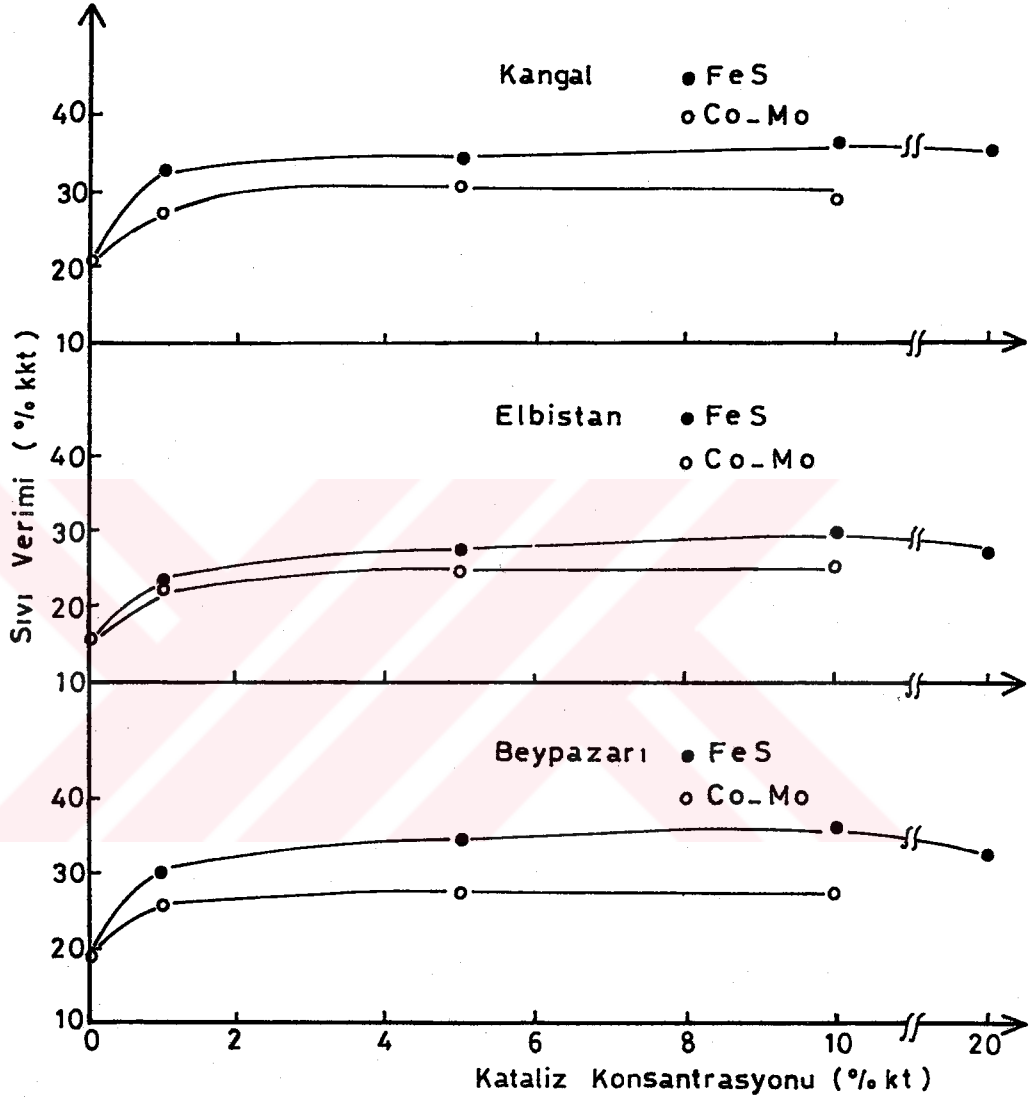
Beypazarı ve Kangal linyitlerine ait toplam dönüşüm değerlerinin demir sülfür konsantrasyonu ile pek önemli bir değişim göstermemesine rağmen, Elbistan linyiti için % 5 demir sülfür konsantrasyon değerine kadar artış göstermiş, daha yüksek demir sülfür konsantrasyonlarında ise sabit kalmıştır. Beypazarı linyiti toplam dönüşüm değerleri kobalt-molibden konsantrasyonu ile önemli bir değişim göstermemiş, demir sülfür ile karşılaştırıldığında toplam dönüşüm değerlerinde çok az bir düşme gözlenmiştir. Elbistan ve Kangal linyitleri ile kobalt-molibden varlığında yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen toplam dönüşüm değerlerinde demir sülfür ile elde edilen toplam dönüşüm değerlerine kıyasla belirgin bir düşme gözlenmiştir.

En yüksek toplam dönüşüm değeri demir sülfür varlığında Kangal linyiti ile elde edilmiş, bunu Elbistan ve Beypazarı linyitleri izlemiştir.

Beypazarı, Elbistan ve Kangal linyitlerinin demir sülfür ve kobalt-molibden varlığında yapılan sıvılaştırma deneyleri sonucunda elde edilen sıvı verimi değerlerinin kataliz konsantrasyonu ile değişimi Şekil 3.2'de gösterilmiştir.

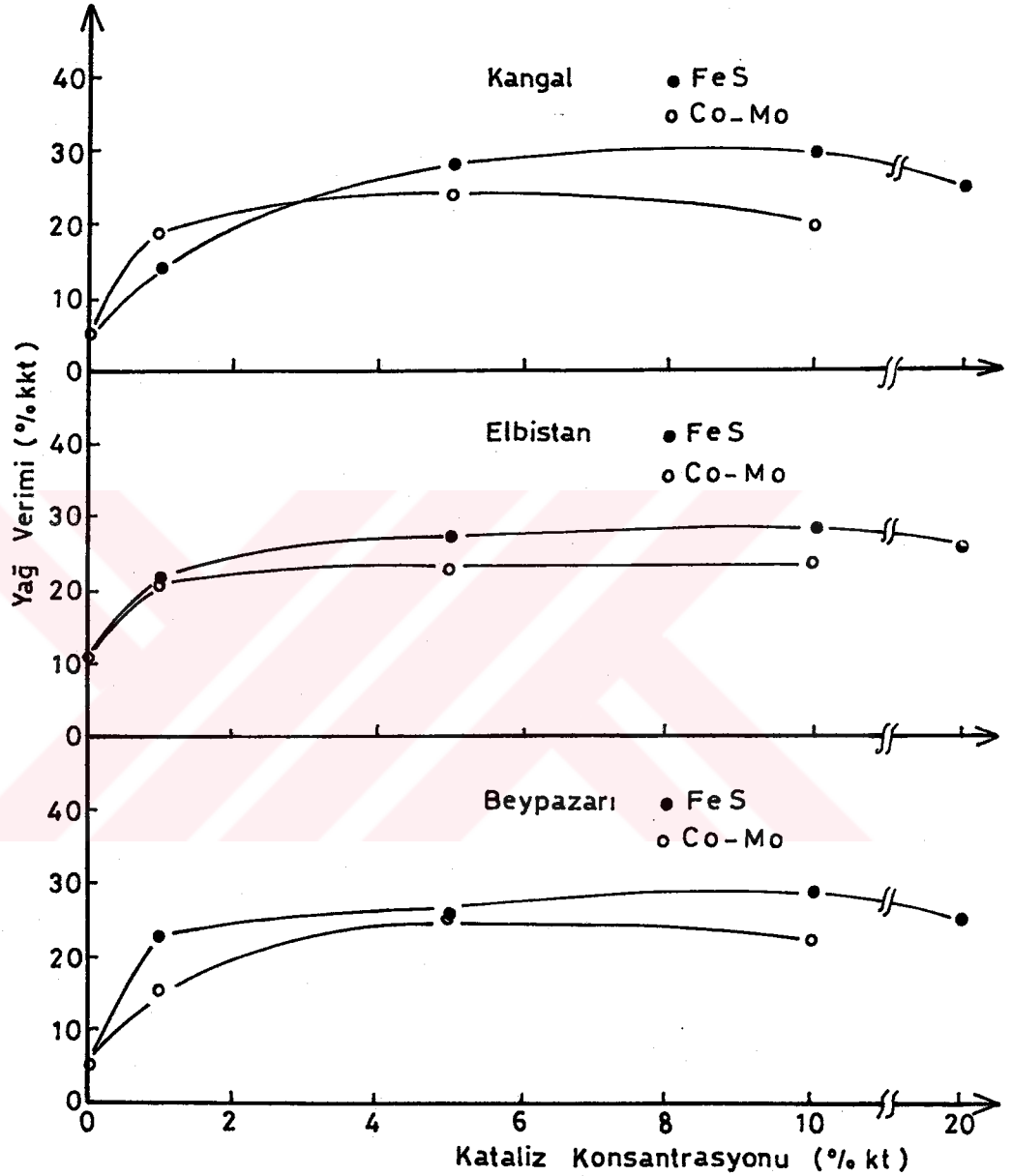
Kataliz kullanılmadığı durumda her üç linyit örneğinden elde edilen sıvı verimleri kataliz kullanıldığı durumlardan düşüktür. Beypazarı, Elbistan ve Kangal linyitleri ile elde edilen sıvı verimlerinde gerek demir sülfür ve gerekse kobalt-molibden için % 1 kataliz konsantrasyonunda bir yükselme gözlenmiştir, daha yüksek kataliz konsantrasyonlarında ise sıvı veriminde önemli bir değişim olmamıştır.

Demir sülfür ile en düşük sıvı verimi Elbistan linyitinde elde edilmiş, Beypazarı ve Kangal linyitlerinde sıvı verimlerinde pek önemli bir fark gözlenmemiştir. Kobalt-molibden ile ise en yüksek sıvı verimi Kangal linyitinde elde edilmiş, bunu sırasıyla Beypazarı ve Elbistan linyitleri izlemiştir.



Şekil 3.2. Beypazarı, Elbistan ve Kangal linyitleri sıvı verimi (% kkt) değerlerinin demir sülfür ve kobalt-molibden konsantrasyonları (% kt) ile değişimi.

Bey pazarı, Elbistan ve Kangal linyitlerinin demir sülfür ve kobalt-molibden varlığında yapılan sıvılaştırma deneyleri sonucunda elde edilen yağ verimlerinin kataliz konsantrasyonu ile değişimi Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Bey pazarı, Elbistan ve Kangal linyitleri yağ verimi (% kkt) değerlerinin demir sülfür ve kobalt-molibden konsantrasyonları (% kt) ile değişimi.

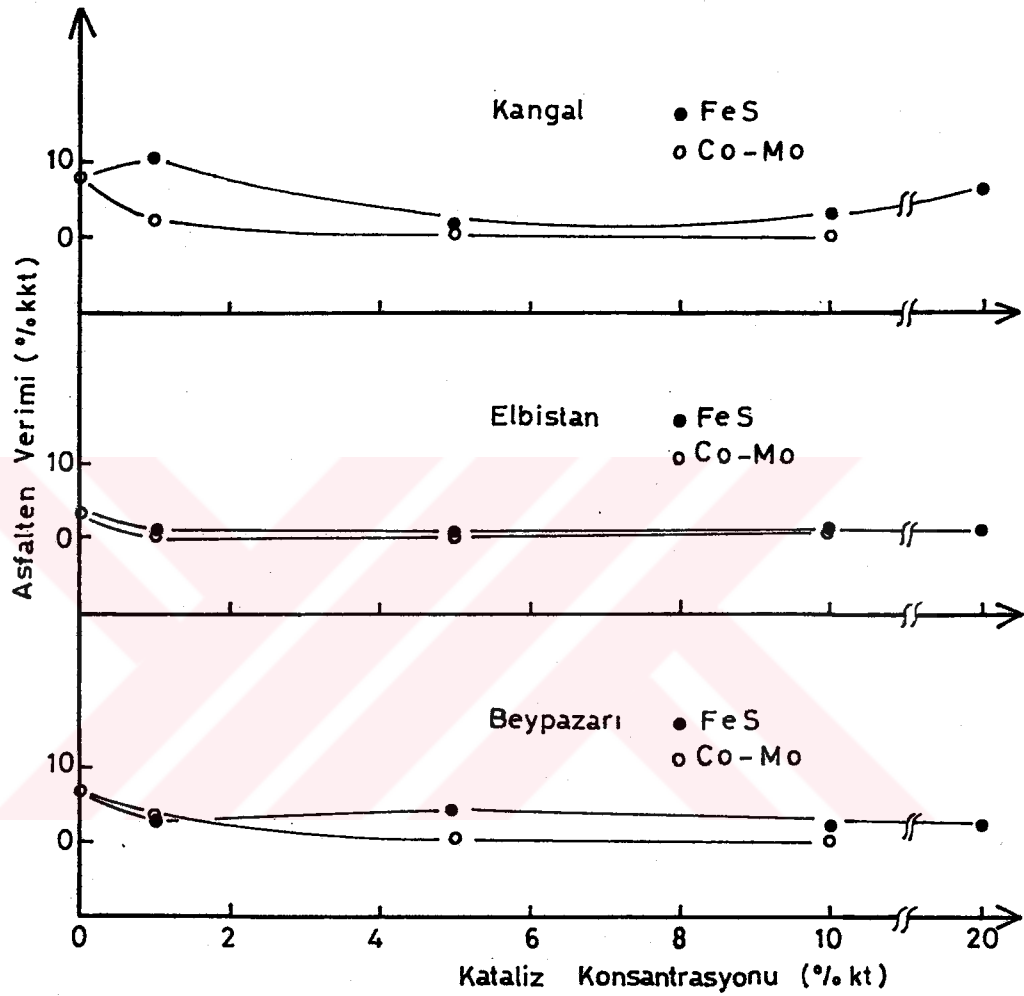
Elbistan linyiti için % 1'lik demir sülfür ve kobalt-molibden konsantrasyonundan sonra yağ veriminde önemli bir değişim gözlenmemiştir. % 5 ve % 10 kataliz konsantrasyonlarında demir sülfüre oranla kobalt-molibden ile yağ veriminde bir azalma söz konusudur. Beypazarı linyiti için demir sülfür ile % 1 kataliz konsantrasyonundan sonra önemli bir değişim olmamış, kobalt-molibden ile ise % 5 kataliz konsantrasyonuna kadar artış gözlenmiştir. Kobalt-molibden ile % 1 kataliz konsantrasyonunda demir sülfüre oranla daha düşük yağ verimi elde edilmiştir. Kangal linyiti ile tam tersi bir etki gözlenmiş, % 1 kataliz konsantrasyonunda kobalt-molibden demir sülfüre göre daha yüksek, diğer kataliz konsantrasyonlarında ise daha düşük bir yağ verimi vermiştir.

Beypazarı, Elbistan ve Kangal linyitlerinin demir sülfür ve kobalt-molibden varlığında yapılan sıvılaştırma deneyleri sonucunda elde edilen asfaltten verimi değerlerinin kataliz konsantrasyonu ile değişimi Şekil 3-4'de gösterilmiştir.

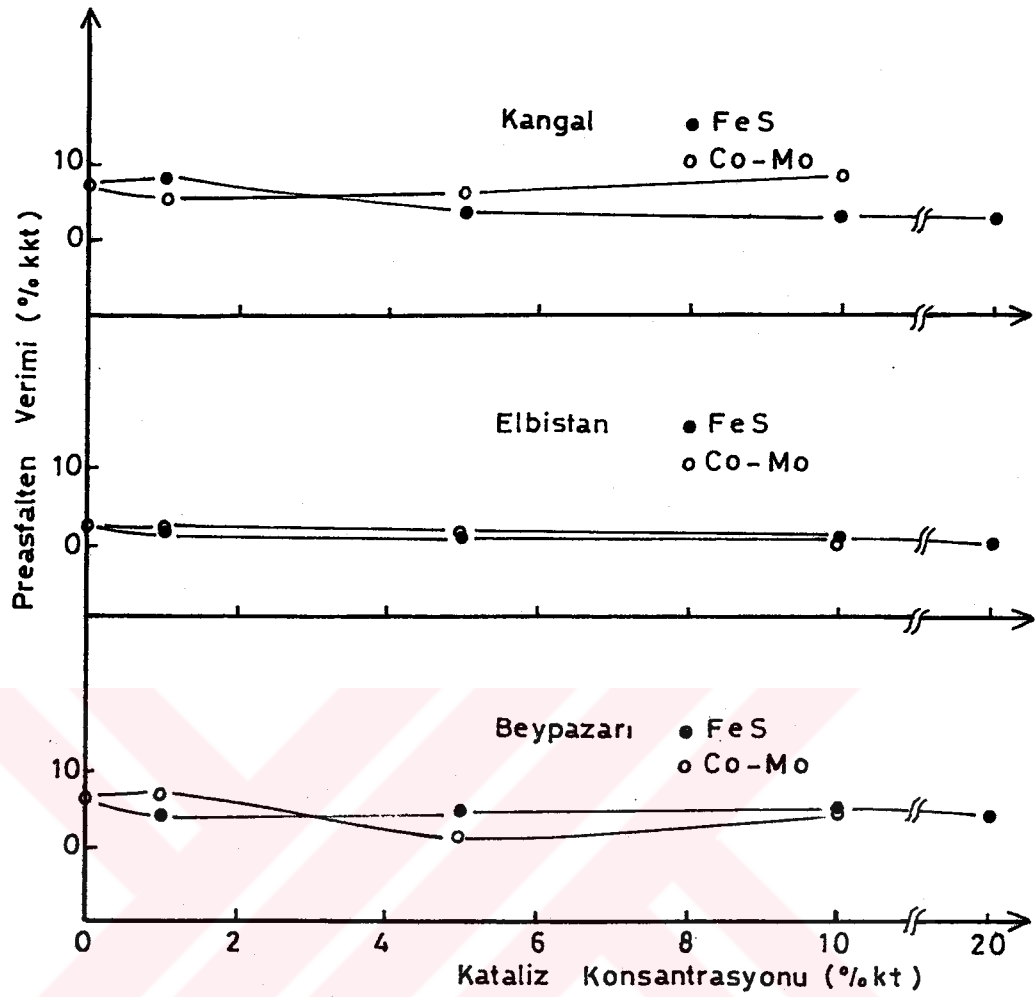
Her iki kataliz ile en düşük asfaltten verimleri Elbistan linyitinden elde edilmiştir. Kangal linyiti ile % 1'lik demir sülfür konsantrasyonunda elde edilen asfaltten verimindeki artış gözlenen en belirgin özellik olmuştur.

Beypazarı, Elbistan ve Kangal linyitlerinin demir sülfür ve kobalt-molibden varlığında yapılan sıvılaştırma deneyleri sonucunda elde edilen preasfaltten verimi değerlerinin kataliz konsantrasyonu ile değişimi Şekil 3-5'de gösterilmektedir.

Şekil 3-5'de gözlenen en belirgin özellik preasfaltten verimlerinin kataliz konsantrasyonu ile önemli bir değişim göstermedikleridir.



Şekil 3.4. Beypazarı, Elbistan ve Kangal linyitleri asfaltlen verimi (% kkt) değerlerinin demir sülfür ve kobalt-molibden konsantrasyonları (% kt) ile değişimi.



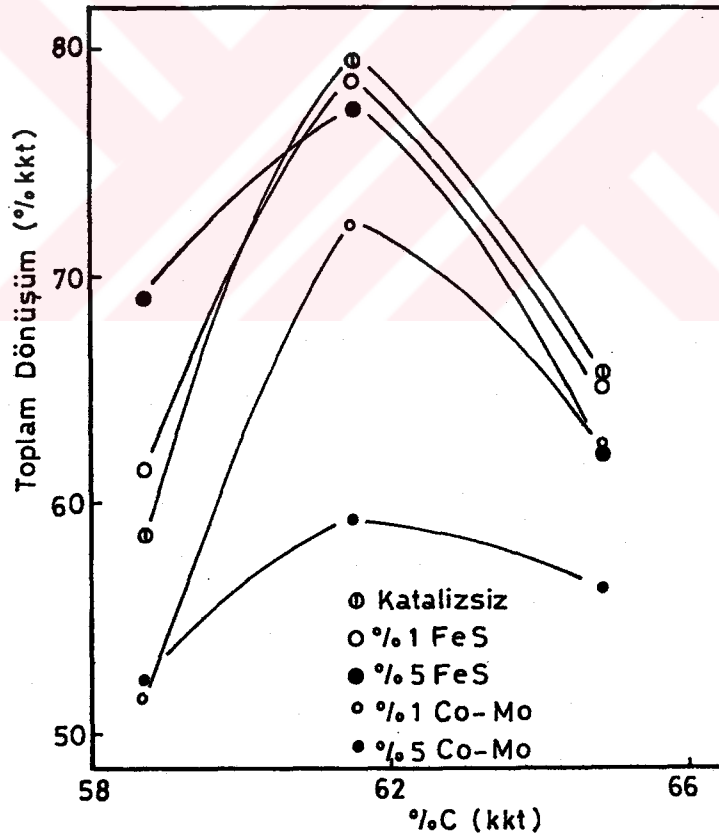
Şekil 3.5. Beypazarı, Elbistan ve Kangal linyitleri preasfalten verimi (% kkt) değerlerinin demir sülfür ve kobalt-molibden konsantrasyonları (% kt) ile değişimi.

3.1.2. Kömür Elementleri ve Mineral Maddenin Dönüşüm Değerlerine Etkileri

Kömür elementleri ve mineral maddenin; Beypazarı, Elbistan ve Kangal linyitleri ile iki farklı kataliz konsantrasyonunda

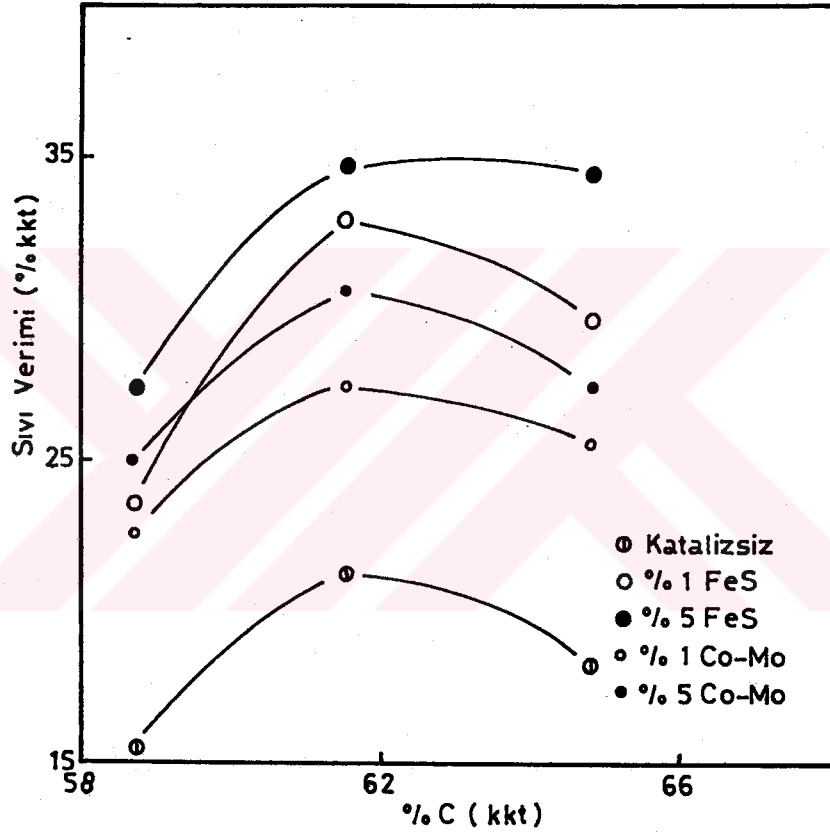
yapılan deneyler sonucunda elde edilen toplam dönüşüm, sıvı ve yağ verimlerine etkileri incelenmiştir.

Element analizi sonucunda elde edilen karbon miktarının toplam dönüşüme etkisi Şekil 3-6'da gösterilmiştir. Kataliz kullanılmadan, % 1 demir sülfür ve % 1 kobalt-molibden ile yapılan deneyler sonucunda elde edilen toplam dönüşüm değerleri belirgin bir maksimum göstermiştir. % 5'lik demir sülfür konsantrasyonunda yüksek karbon içerikli linyitin toplam dönüşümünde % 1'lik konsantrasyondakine nazaran daha az bir artış olmuş, daha sonra ise düşme gözlenmiştir. % 5'lik kobalt-molibden ile önce aynı değişim gözlenmiş, karbon içeriği daha yüksek olan linyitte ise toplam dönüşüm pek fazla etkilenmemiştir.



Şekil 3.6. Karbonun (% kkt), toplam dönüşüme (% kkt) etkisi

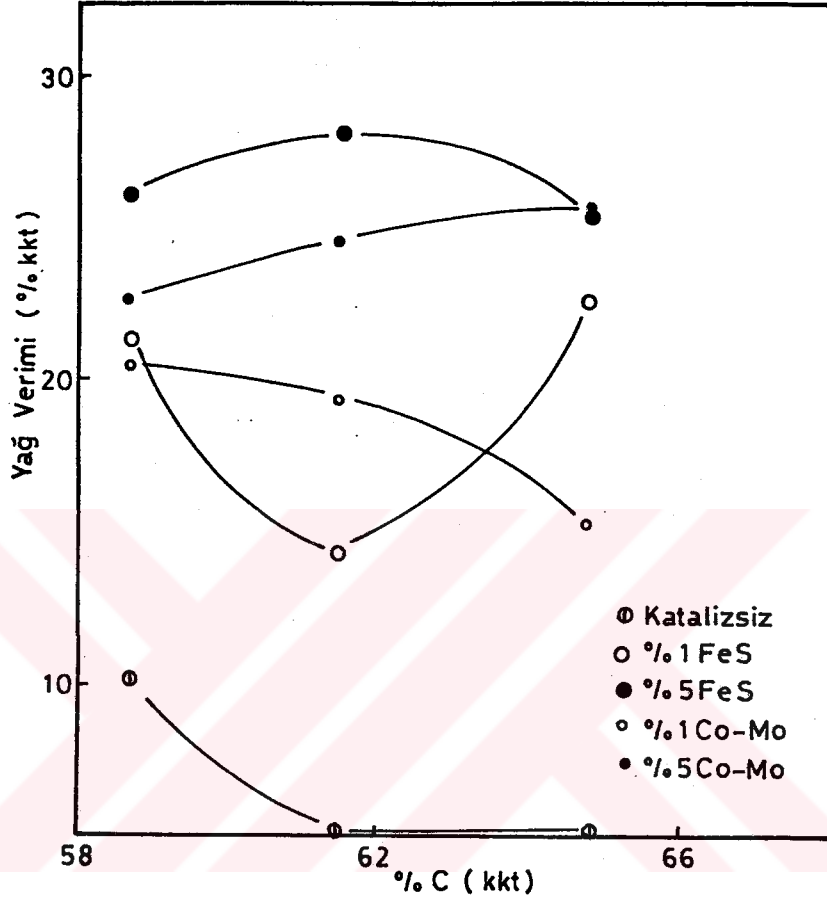
Linyitlerin karbon içeriklerinin sıvı verimine etkisi Şekil 3.7'de gösterilmiştir. Karbon içeriğinin artışı ile katalizsiz durumda ve her iki kataliz için % 1 ve % 5 kataliz konsantrasyonlarında sıvı veriminde artış olmuş, daha fazla karbon içeren linyitten % 5 demir sülfür ile elde edilen sıvı veriminin etkilenmemesine rağmen diğer durumlardaki sıvı verimlerinde düşme gözlenmiştir.



Şekil 3.7. Karbonun (% kkt), sıvı verimine (% kkt) etkisi

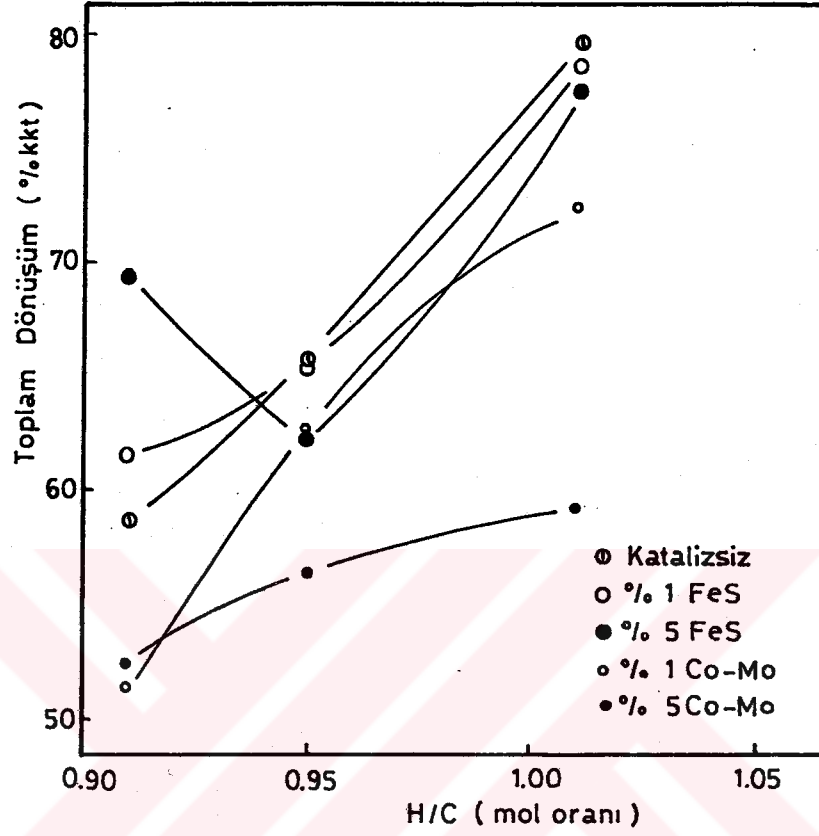
Karbon içeriğinin yağ verimine etkisi Şekil 3.8'de gösterilmiştir. Kataliz kullanılmadığı durumda karbon içeriğinin artışı ile yağ veriminde önce düşme olmuş, daha sonra ise bu değerde sabit kalmıştır. % 1 demir sülfür ile elde edilen yağ verimi ise bir minimumdan geçerek çok belirgin

bir artış göstermiştir. % 1'lik kobalt-molibden ile sürekli bir düşme olmuş, % 5'lik konsantrasyonda ise her iki kataliz için çok önemli bir değişim gözlenmemiştir.



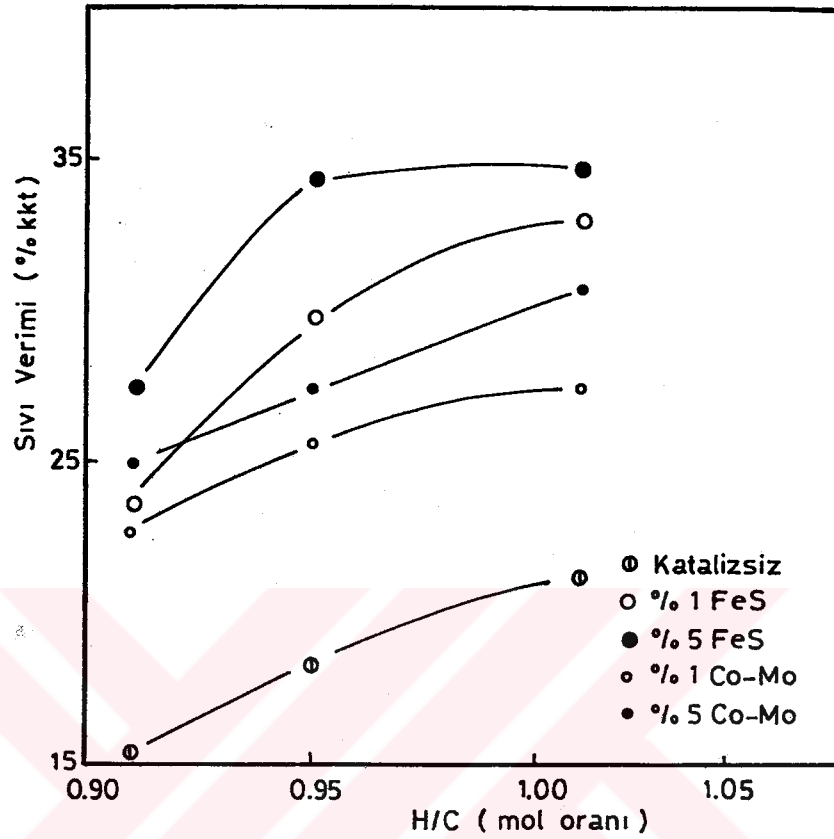
Şekil 3.8. Karbonun (% kkt), yağ verimine (% kkt) etkisi

Elementel analiz sonucunda elde edilen hidrojen/karbon mol oranının toplam dönüşüme etkisi incelendiğinde (Şekil 3.9), kataliz kullanılmadığı durumda ve her iki kataliz için % 1'lik kataliz konsantrasyonunda hidrojen/karbon mol oranı yüksek olan linyitler ile toplam dönüşümün belirgin bir şekilde artmasına karşılık, % 5 kobalt-molibden kullanıldığı durumda daha az bir artış gözlenmiş, % 5 demir sülfür konsantrasyonunda ise toplam dönüşüm değerleri bir minimum göstermiştir.



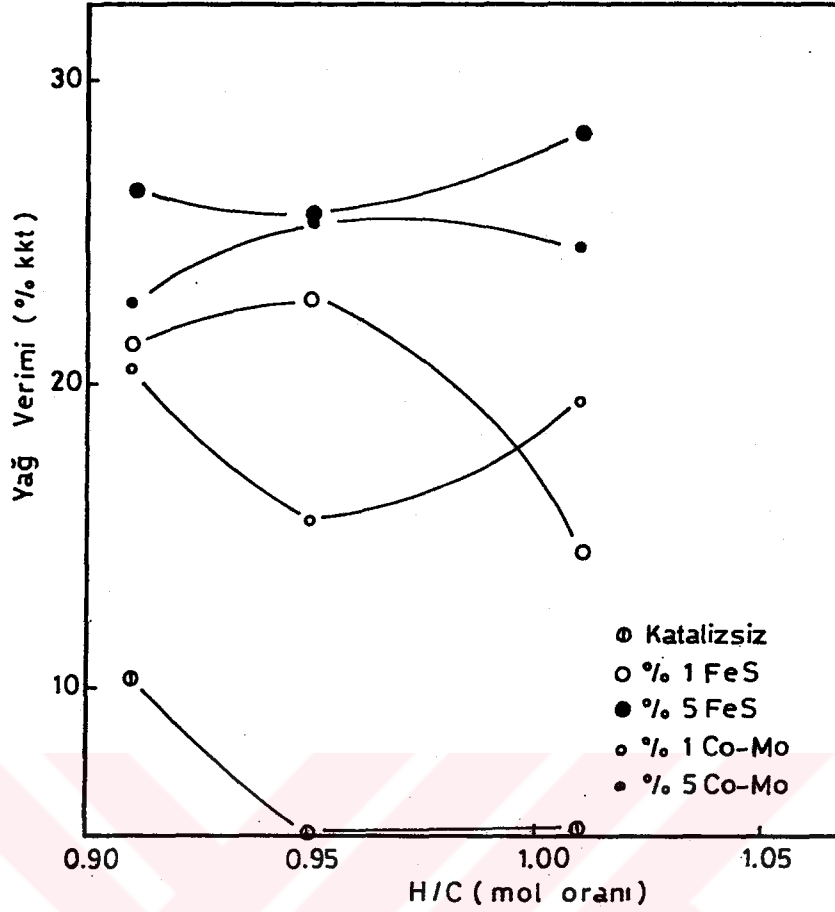
Şekil 3.9. Hidrojen/Karbon (mol oranı)'un, toplam dönüşüme (% kkt) etkisi.

Hidrojen/Karbon mol oranının sıvı verimine etkisi Şekil 3.10.'da görüldüğü gibidir. % 5'lik demir sülfür eğrisinin haricindeki eğrilerde hidrojen/ karbon mol oranı yüksek olan linyitler ile elde edilen sıvı verimlerinde sürekli bir artış gözlenmiştir. % 5'lik demir sülfür ile sıvı verimi önce artmış, daha sonra ise değişmemiştir.



Şekil 3.10. Hidrojen/karbon (mol oranı)'un, sıvı verimine (% kkt) etkisi.

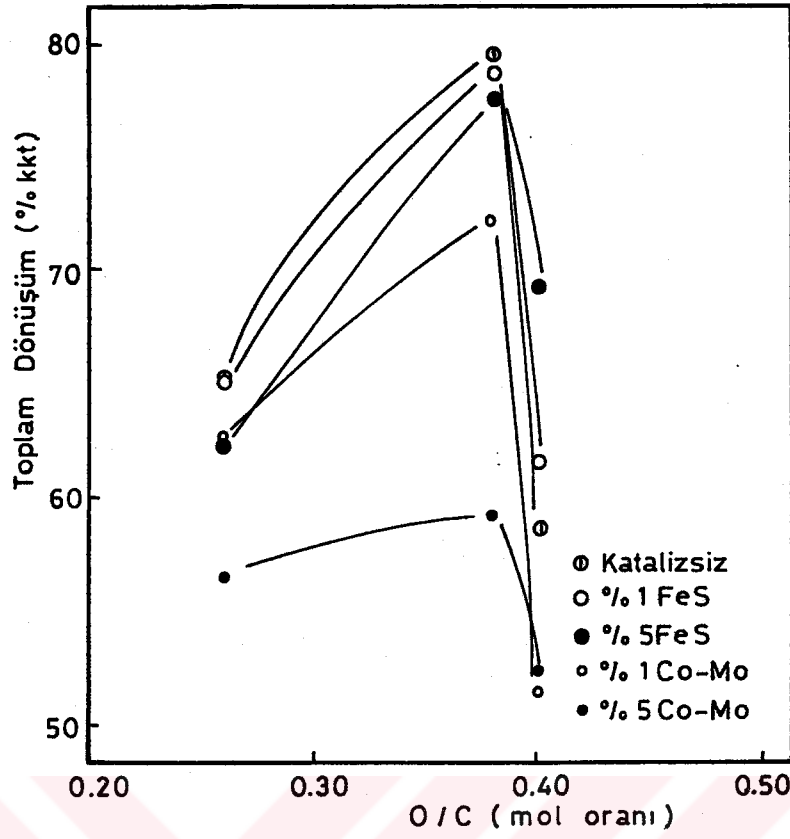
Hidrojen/karbon mol oranının yağ verimine etkisi Şekil 3.11.'de görüldüğü gibidir. Her iki kataliz ile, % 5 kataliz konsantrasyonunda linyitlerin hidrojen/karbon oranı içeriği arttıkça yağ verimi etkilenmemekte, kataliz kullanıldığı durumda yağ verimi önce düşmekte daha sonra ise sabit kalmaktadır. % 1 demir sülfür kullanıldığı durumda yüksek hidrojen/karbon mol oranında yağ veriminin azalmasına karşılık, % 1 kobalt-molibden kullanıldığı durumda yağ verimi bir minimum göstermektedir.



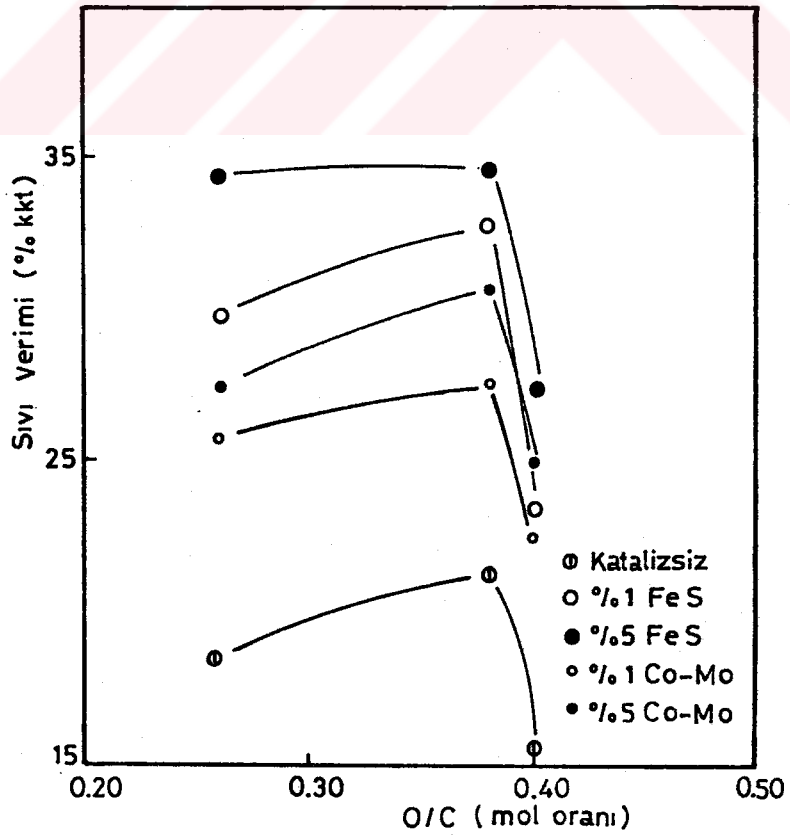
Şekil 3.11. Hidrojen/karbon (mol oranı)'un yağ verimine (% kkt) etkisi.

Yüksek oksijen/karbon mol oranına sahip linyitler ile elde edilen toplam dönüşüm değerleri kataliz kullanılmadığı durumda ve her kataliz konsantrasyonu için bir maksimumdan geçmektedir. (Şekil 3.12) % 5 kobalt-molibden ile elde edilen eğri incelendiğinde diğer durumlardaki eğrilere nazaran daha az değişim olduğu gözlenmektedir.

Oksijen/karbon mol oranının sıvı verimi üzerine etkisi incelendiğinde (Şekil 3.13), yüksek oksijen/karbon oranına sahip linyit ile elde edilen sıvı veriminde az bir artış gözlenmektedir. Oksijen/karbon oranı daha yüksek olan linyit ile elde edilen sıvı verimlerinde ise, hızlı bir düşüş gözlenmektedir.

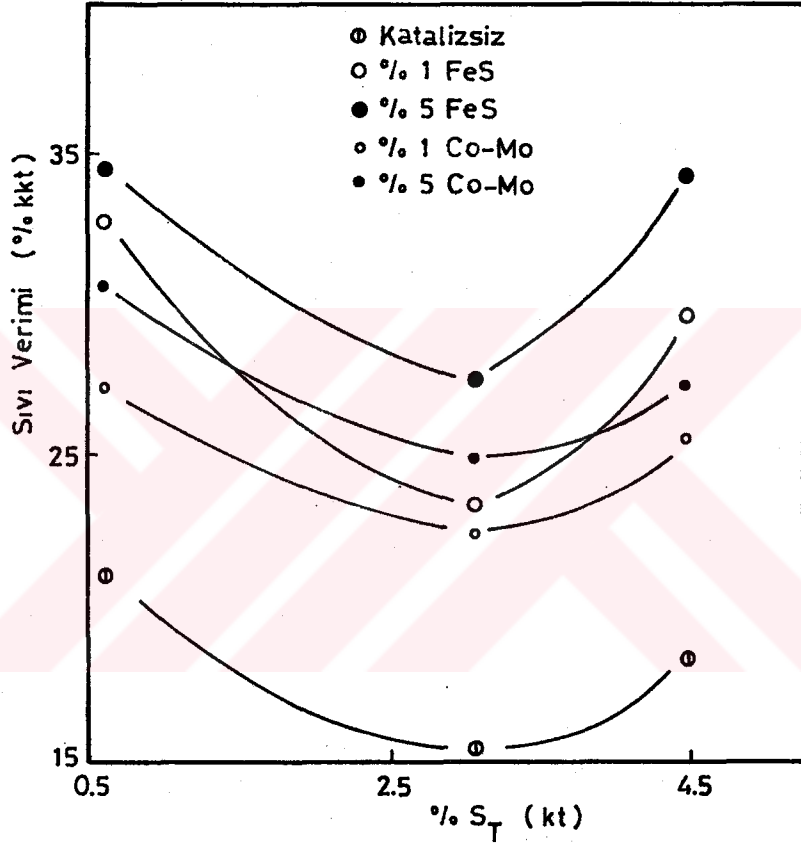


Şekil 3.12. Oksijen/karbon (mol oranı)'un, toplam dönüşüme (% kkt) etkisi.



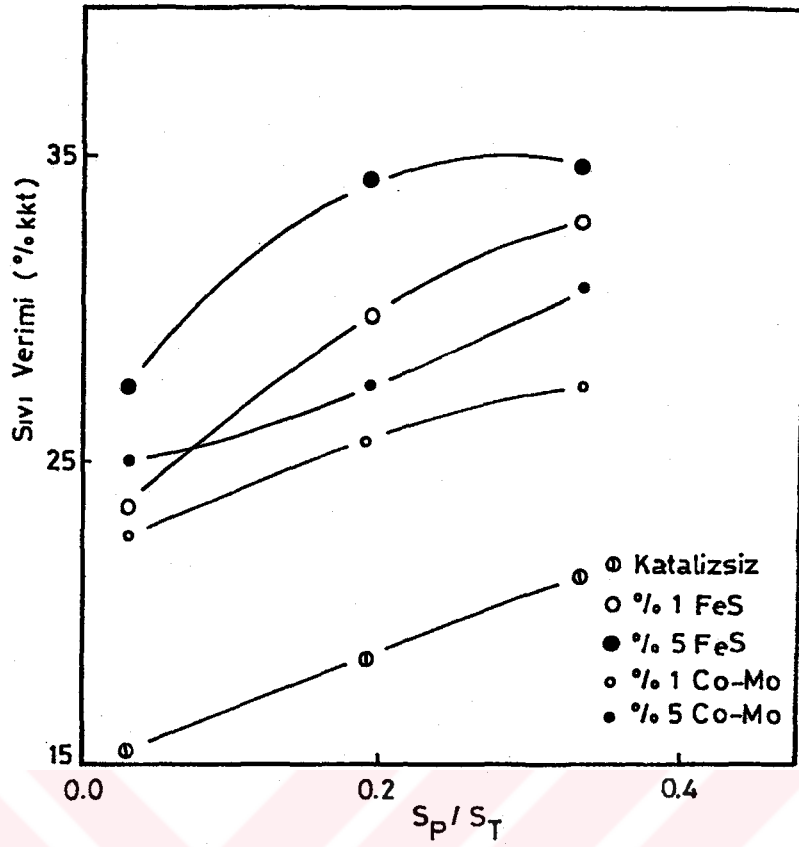
Şekil 3.13. Oksijen/karbon (mol oranı)'un sıvı verimine (% kkt) etkisi.

Katalizsiz durum ve her iki kataliz için % 1 ve % 5 kataliz konsantrasyonlarında artan toplam kükürt içeriği ile sıvı verimi değerlerinin bir minimumdan geçmesine karşılık (Şekil 3.14), piritik haldeki kükürt/toplam kükürt oranının artışı ile sıvı verimlerinde bir artış gözlenmektedir. (Şekil 3.15)

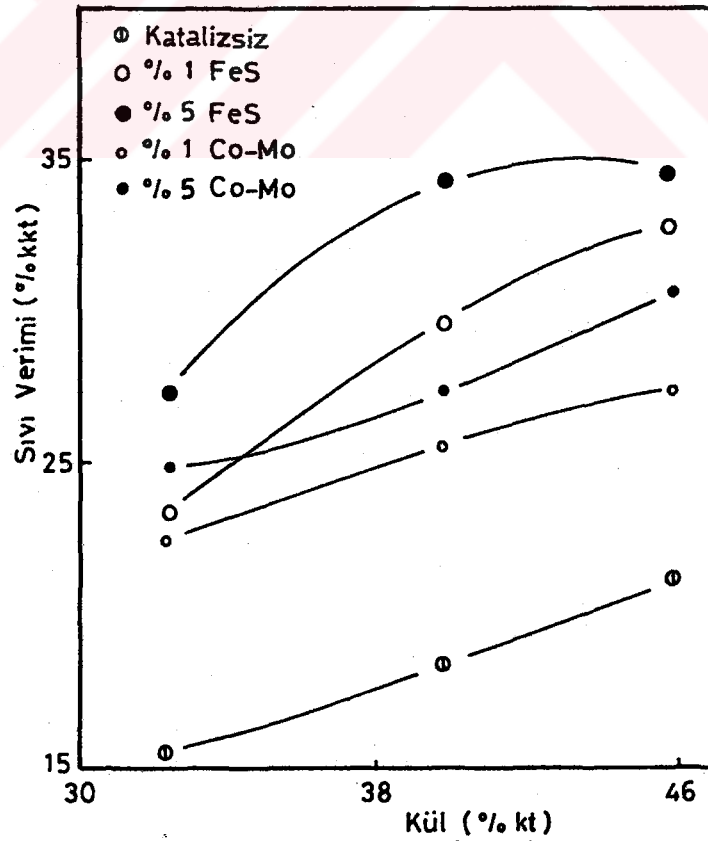


Şekil 3.14. Toplam kükürdün (% kt) sıvı verimine (% kkt) etkisi.

Kömürdeki mineral maddenin kömür sıvılaştırma üzerine etkisi söz konusu olduğundan, linyitlerin kısa analiz sonucunda elde edilen kül yüzdeleri ile sıvı veriminin değişimi incelenmiş ve % 5 demir sülfür dışındaki durumlarda kül içeriğinin artması ile sıvı veriminin arttığı görülmüştür. % 5 demir sülfür kullanıldığı durumda ise sıvı verimi önce artmış, daha yüksek değerlerde ise pek önemli bir değişim olmamıştır (Şekil 3.16).

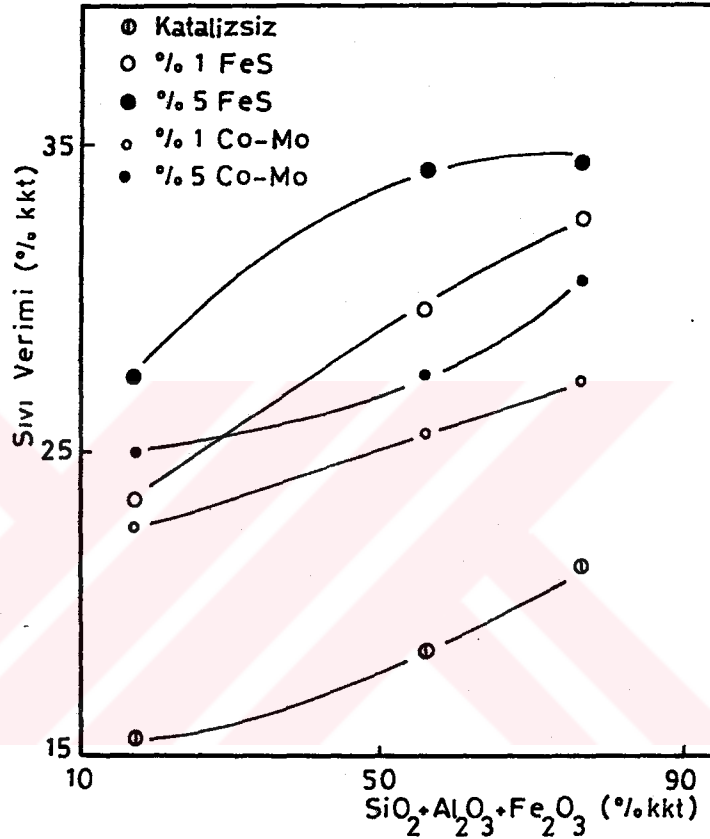


Şekil 3.15. Piritik haldeki kükürt/toplam kükürt oranının sıvı verimine (% kkt) etkisi



Şekil 3.16. Kül miktarının (% kt), sıvı verimine (% kkt) etkisi.

Külde bulunan SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 'ün sıvı verimine etkisi Şekil 3.17'de gösterilmiştir. % 5 demir sülfür konsantrasyonunda daha fazla ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) içeren linyitler ile elde edilen sıvı verimleri önce yükselmiş, daha sonra sabit kalmış, diğer durumlarda ise sürekli olarak artmıştır.

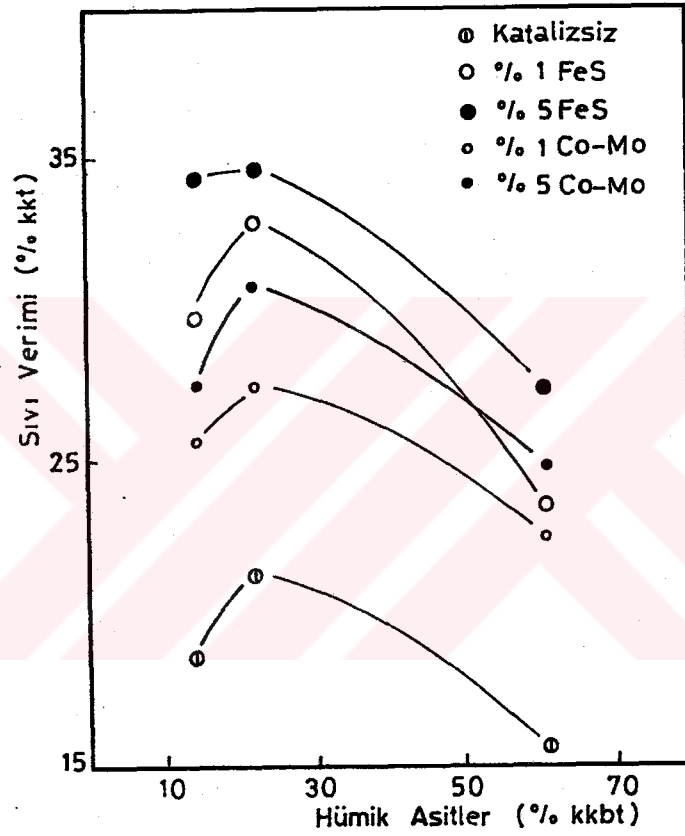


Şekil 3.17. Küldeki ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) (% kkt)'ün, sıvı verimine (% kkt) etkisi.

3.1.3. Rasyonel, Petrografik, Katran ve Çözücü Ekstraksiyon Analiz Sonuçlarının Dönüşüm Değerlerine Etkileri :

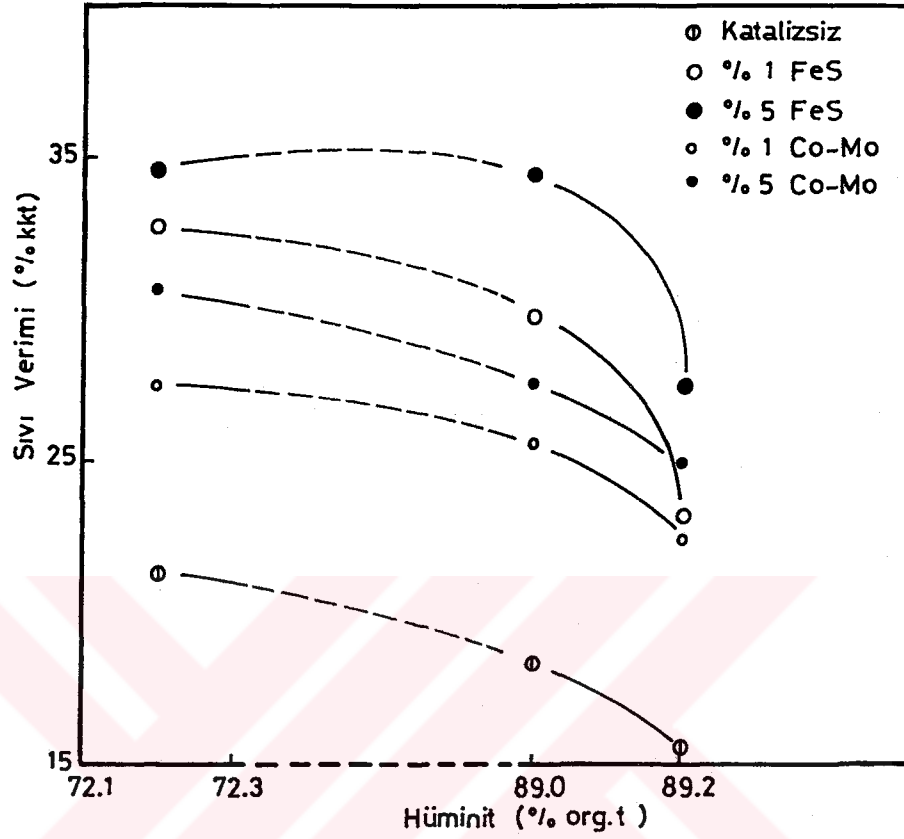
Çalışılan linyitlerin kökeni ve oluşumu hakkında bilgi sahibi olabilmek için rasyonel analizleri yapılmış ve içerdikleri hümik asitler, lignin türü maddeler ve selüloz türü maddeler bulunmuştur.

Hümik asitlerin sıvı verimine etkisi Şekil 3.18'de gösterilmiştir. Linyitlerin hümik asit içeriklerinin artışı ile sıvı verimi değerleri önce bir maksimum, daha sonra ise düşme göstermiştir.



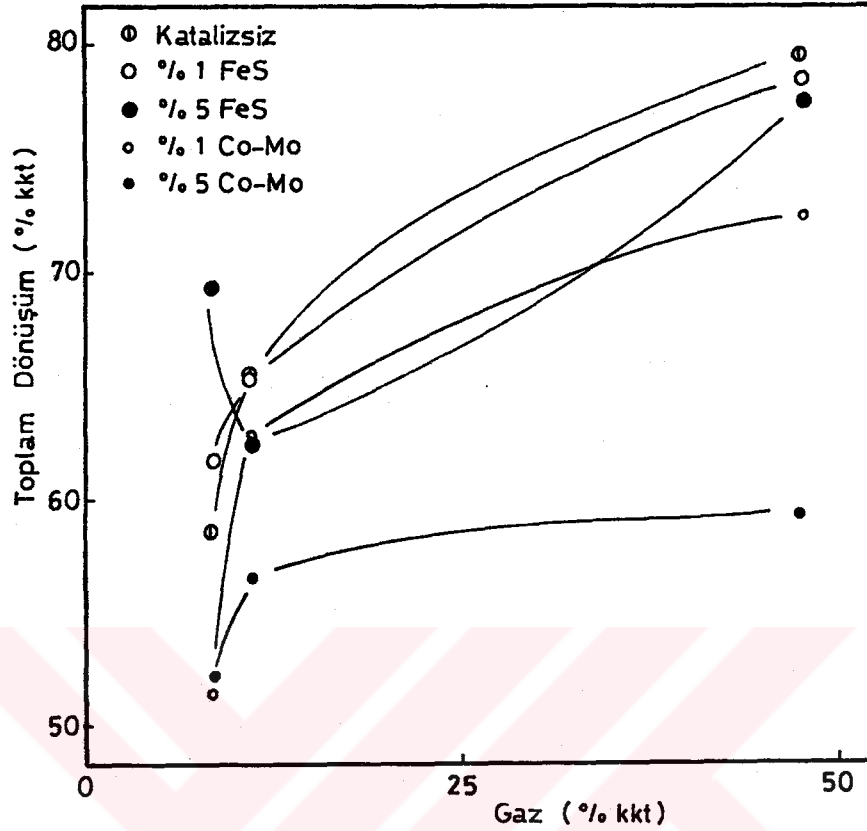
Şekil 3.18. Hümik asitlerin (% kkbt), sıvı verimine (% kkt) etkisi

Petrografik analiz sonucunda elde edilen Hüminite değerlerinin sıvı verimi üzerine etkisi Şekil 3.19'da gösterilmiştir. Hüminite içeriği artan linyitler ile katalizsiz ve kataliz varlığında yapılan deneyler sonucunda elde edilen sıvı verimlerinde azalma gözlenmiştir.



Şekil 3.19. Hüminitlerin (% org. t), sıvı verimine (% kkt) etkisi

Linyitlerin koklaşma ve gazlaşma özelliklerinin bulunabilmesi için katran analizleri yapılmıştır. Katran Analizi sonucunda daha fazla gaz değeri veren linyitler ile elde edilen toplam dönüşüm değerleri % 5 demir sülfür konsantrasyonu haricindeki durumlarda sürekli olarak artmakta, % 5 demir sülfür katalizi ile ise toplam dönüşüm değerleri bir minimum göstermektedir. (Şekil 3.20).

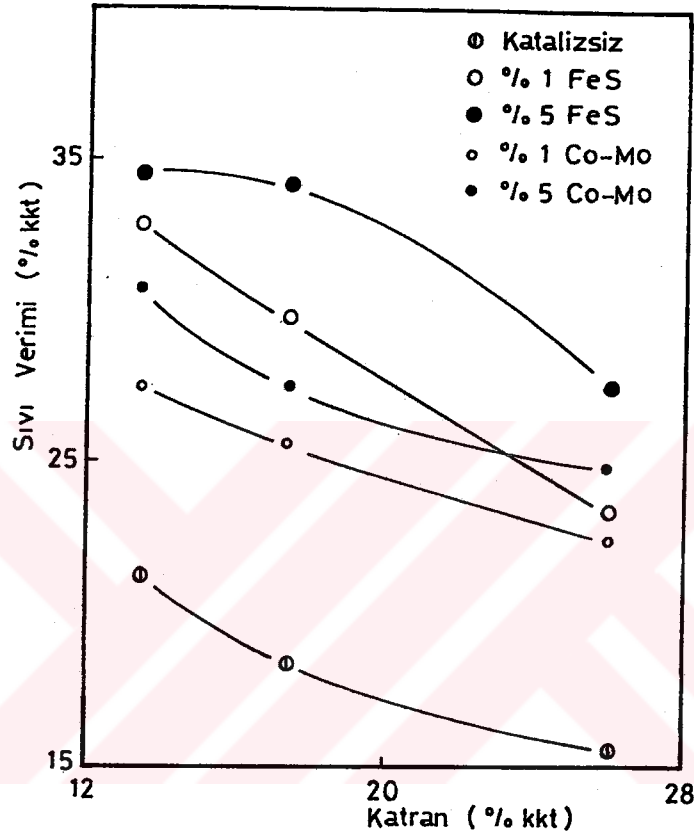


Şekil 3.20. Gaz değerlerinin (% kkt), toplam dönüşüme (% kkt) etkisi.

Katran veriminin sıvı verimi üzerine etkisi ise şekil 3.21'de gösterildiği gibidir. Katran verimi daha fazla olan linyitler ile, kataliz kullanılmadığı durumda ve her iki kataliz ile elde edilen sıvı verimi değerlerinde düşme gözlenmektedir.

Hidrojeniz ortamda ve oda sıcaklığında limit çözünme değerlerini bulmak için tetralin ekstraksiyonu yapılmıştır. Atmosferik basınçta Beypazarı linyitinin % 0.7 (kkt) gibi çok düşük bir miktarının tetralinde çözündüğü görülmüştür. Elbistan ve Kangal linyitleri ile (sırasıyla % 5.4, % 5.3) yaklaşık aynı ekstraksiyon verimi değerleri elde edilmiştir.

Beypazarı linyiti ile deney şartları altında çok düşük sıvı verimleri elde edilmediğinden sıvılaştırma koşullarında kömürün sahip olduğu diğer bazı özelliklerin sıvı veriminde etkili olduğu söylenebilir.



Şekil 3.21. Katran veriminin (% kkt), sıvı verimine (% kkt) etkisi

3.2. Sıvı Verimine Çeşitli Değişkenlerin Etkilerinin Çoklu Doğrusal Regresyon Analizi ile İncelenmesi

Sıvılaştırma teknolojisinin yeniden gündeme gelişiyle birlikte hangi kömürlerin sıvılaşmaya daha elverişli olduğu, başka bir deyişle sıvılaşma yeteneğinin kömürün hangi özelliklerinden kaynaklandığı sorusu bir çok araştırmancının temelini oluşturmuştur. Bu özellikler arasında ne derece sıkı bir ilişki olduğunun saptanması ve tahmin edilen parametrelerle ilgili testlerin yapılması gereklidir. Bu amacı gerçekleştirmek için

hata teriminin analizine dayanan doğrusal regresyon analizi kullanılır. Doğrusal regresyon analizleri tek veya çok açıklayıcı değişken olduğunda uygulanabilir.

Bu çalışmada, sıvı verimine çeşitli değişkenlerin etkilerinin araştırılması amacıyla iki açıklayıcı değişken kullanılan doğrusal regresyon analizi uygulanmıştır. Her regresyon için değişkenlerden biri kataliz (% kt), diğeri; karbon (% kkt), hidrojen/karbon (mol oranı), piritik kükürt/toplam kükürt , toplam kükürt (% kt), kül (% kt), uçucu madde (% kkt), hümik asitler (% kkbt), lignin türü maddeler (% kkbt), hüminitler (% org.t)'dir.

Regresyon analizi demir sülfür ve kobalt-molibden katalizleri için ayrı ayrı uygulanmış elde edilen determinasyon katsayıları Çizelge 3.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Uygulanan Doğrusal Regresyon Analizi Sonunda Elde Edilen Determinasyon Katsayıları (*)

<u>Değişken 1</u>	<u>Değişken 2</u>	
	<u>Kataliz, %</u>	
	<u>FeS</u>	<u>Co-Mo</u>
Karbon (% kkt)	67.7	31.5
Hidrojen/Karbon (Mol)	86.5	83.6
Piritik Kükürt/Toplam Kükürt	95.9	72.6
Toplam Kükürt (% kt)	43.8	47.4
Kül (% kt)	94.1	83.5
Uçucu Madde (% kkt)	30.3	14.9
Hümik Asitler (% kkbt)	86.5	34.8
Lignin Türü Maddeler (% kkbt)	92.7	64.5
Hüminit (% org. t)	58.2	63.9
-	29.8	11.6

(*) : Determinasyon katsayıları (r^2), $100r^2$ şeklinde verilmiştir.

Genelde gözlenen en belirgin özellik, katalizin tek değişken olarak kullanıldığı durumda, kobalt-molibden sıvı veriminin % 11.6'sını açıklarken, demir sülfürün % 29.8'ini açıklamasıdır. Uçucu madde %'sinin, her iki katalizin kullanıldığı durumda sıvı verimini açıklayabilecek bir değişken olmadığı görülmüştür.

Demir sülfür kullanıldığı durumda sıvı verimini en iyi açıklayan değişkenlerin sırasıyla piritik kükürt/toplam kükürt oranı (% 95.9), % kül, % lignin türü maddeler ve hidrojen/karbon oranlarının olduğu, bunları % hümik asitler, % karbon, % hüminitin izlediği, % toplam kükürdün ise sıvı veriminin çok az bir kısmını (% 43.8) açıklayabildiği görülmüştür.

Kobalt-molibdenin kullanıldığı durumda ise, sıvı verimini en iyi açıklayan değişkenler sırasıyla hidrojen/karbon oranı(% 83.6), % kül ve piritik kükürt/toplam kükürt oranı olmuş, bunları % lignin türü maddeler ve % hüminitler izlemiştir. % Toplam kükürt, % hümik asitler ve % karbon sıvı verimini daha az açıklayabilen değişkenler olmuştur.

Kömürlerin özellikleri ve davranışları çok farklılaşabildiğinden, çıkarılan sonuçların geçerliliği kullanılan linyit ve katalizler ile sınırlı kabul edilebilir. Ayrıca sıvı verimlerinin deney sistemindeki değişikliklerden etkilenmesi de mümkündür. Bu geçerlilik sınırlarına karşın etki büyüklüğünün bu çalışmada sıralanmasının amacı, etkilerin görece boyutları hakkında bir fikir verebilmektir.

Sonuçları yorumlarken doğrusal regresyon kullanıldığından, determinasyon katsayılarının düşüklüğü yüzünden yeterince ilgili bulunmayan değişken çiftleri arasında doğrusal olmayan başka ilişkiler olma olasılığı ortadan kalkmamaktadır. Birbiri ile bağımsız olan değişkenlerle çoklu regresyon uygulaması, sistemi daha iyi tanımlayabilir.

3.3. Sıvılaştırma Sonunda Elde Edilen Yarı Kokların Toplam Kükürt Azalma Sonuçları

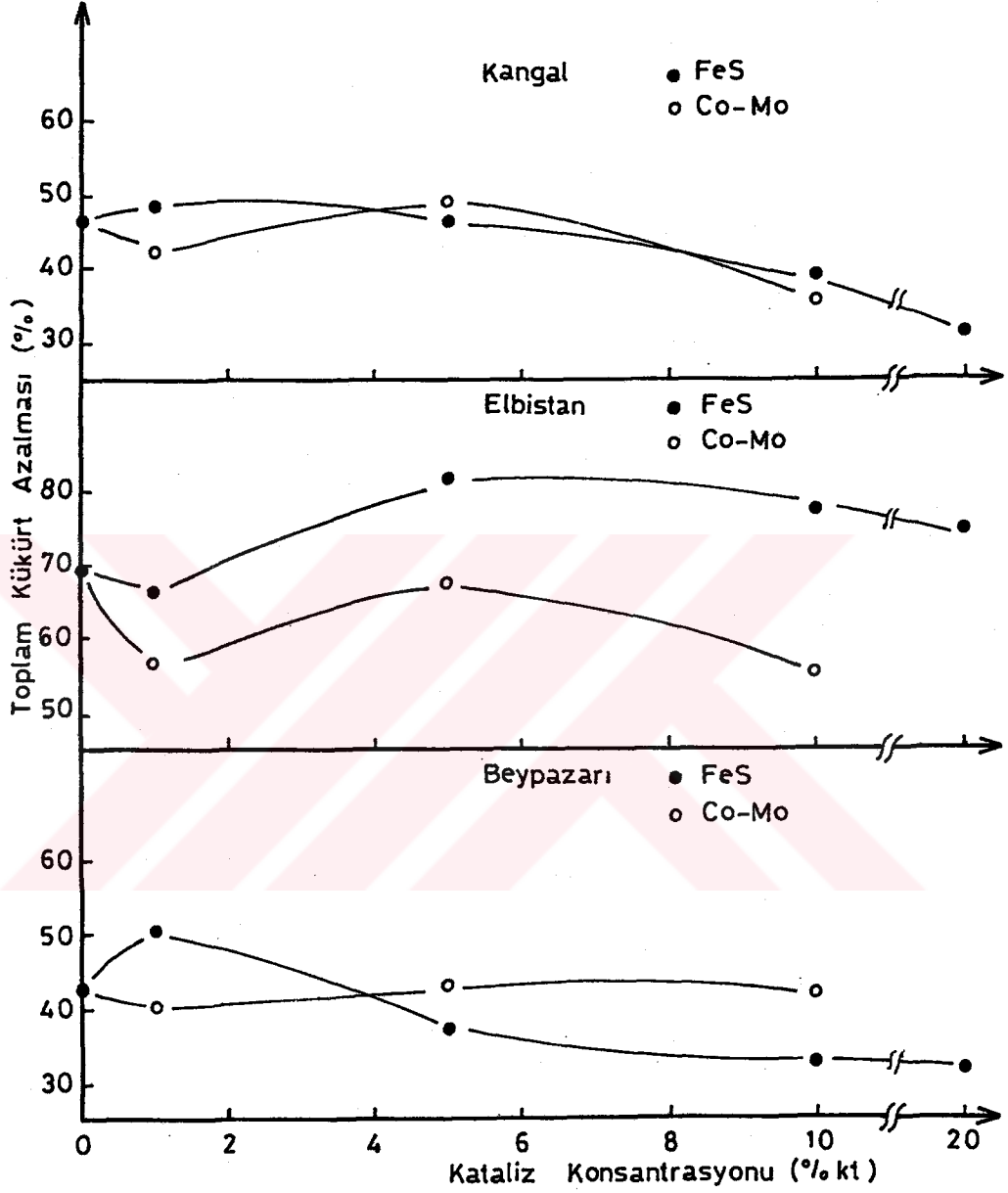
Gaz ve sıvı üründe kükürt analizi yapılamadığı için sıvılaştırma sonunda kalan yarı koktaki toplam kükürt azalma değerleri bulunmuştur. Yarı koktaki, toplam kükürt miktarları saptanmış ve toplam kükürt azalmaları hesaplanmıştır. Çizelge 3.3'de verilen toplam kükürt azalma değerlerinin (%) kataliz konsantrasyonu (% kt) ile değişimi Şekil 3.22'de gösterilmiştir.

En yüksek azalma % 5 demir sülfür konsantrasyonunda % 81.7 değeri ile Elbistan linyitinden elde edilmiştir. Beypazarı ve Kangal linyitleri için en yüksek kükürt azalması değerleri % 1'lik demir sülfür konsantrasyonunda bulunmuştur.

Çizelge 3.3: Sıvılaştırma Sonunda Elde Edilen Yarı Kokların Toplam Kükürt Azalmaları :

Deney No	Toplam Kükürt Azalması, %	Deney No	Toplam Kükürt Azalması, %
01	42.5	13	74.7
02	50.5	14	56.8
03	37.5	15	67.7
04	33.0	16	55.4
05	32.0	17	46.7
06	40.3	18	48.5
07	43.2	19	46.1
08	42.1	20	39.2
09	69.6	21	31.4
10	66.2	22	42.4
11	81.7	23	49.1
12	77.4	24	35.6

Kobalt-molibden katalizi, Kangal ve Elbistan linyitlerinin sıvılaştırılması sonunda elde edilen yarı kok kükürt azalmasında etkili olamamıştır. Beypazarı linyitinde ise % 5 kobalt-molibden konsantrasyonunda toplam kükürt azalmasında artma gözlenmiştir.



Şekil 3.2 2. Yarı kokların toplam kükürt azalma %'lerinin, kataliz konsantrasyonu ile değişimi

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1. Sonuçlar

Bu çalışmada Beypazarı, Elbistan ve Kangal linyitlerinin demir sülfür ve kobalt-molibden katalizleri varlığında yapılan sıvılaştırma deneyleri sonucunda elde edilen ürünler toplam dönüşüm ve sıvı verimi açısından incelenmiştir. Sıvılaştırma deneyleri sonunda elde edilen sıvı ürün preasfalten, asfalten ve yağ olmak üzere üç sınıfa ayrılmıştır. Grafik ve doğrusal regresyon analizleri ile linyit tanımlama analizlerinden elde edilen değişkenlerin sıvı verimi değerlerine etkileri araştırılmıştır. Ayrıca, yarı kokta toplam kükürt azalmaları incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Kataliz kullanılmadığı durumda en yüksek toplam dönüşüm Kangal linyitinden (% 79.5) elde edilmiş, bunu Beypazarı (% 65.6) ve Elbistan linyitleri (% 58.7) izlemiştir. Her üç linyit örneği için kobalt-molibden varlığında yapılan deneyler sonucunda elde edilen toplam dönüşüm değerleri, demir sülfür ile elde edilenlere nazaran daha düşüktür.

Kataliz kullanılmadığı durumda en yüksek sıvı verimi % 21.2 değeri ile Kangal linyitinden elde edilmiş, bunu % 18.3 ile Beypazarı, % 15.4 ile Elbistan linyitleri izlemiştir. Kangal için % 5 demir sülfür kullanılmasıyla sıvı verimi % 34.7'ye, % 5 kobalt-molibden kullanılmasıyla ise % 30.8'e yükselmiştir. Bu değerler toplam dönüşüm değerleriyle birlikte düşünülürse, bağıl olarak kobalt-molibden katalizi ile daha yüksek sıvı verimi elde edildiği görülmektedir. Amaç sadece daha fazla sıvı elde etmek olduğunda, demir sülfür katalizi kullanmak daha avantajlı görülmektedir. Ayrıca demir sülfür ucuz ve atılabilir tür katalizlerden olduğundan, kataliz miktarının kuru temeldeki kömürün % 5'i olarak kullanılması ekonomik açıdan bir dezavantaj sağlamamaktadır.

Her üç linyit örneği ve kullanılan iki katalizin tüm konsantrasyonlarında elde edilen değerler karşılaştırıldığında görülen en belirgin özellik kataliz kullanımıyla preasfalten ve asfalten verimlerinin azalmasına karşılık, yağ verimlerinin artmasıdır. Linyitlerin sıvılaştırılmasında ana amaç hafif sıvıların eldesi olduğundan yağ içeriği yüksek sıvı ürün elde edilmesi olumlu bir sonuçtur.

Doğrusal regresyon analizi ile de saptandığı şekilde, her iki kataliz için hidrojen/karbon (mol oranı), piritik kükürt/toplam kükürt ve kül içeriği (% kt) sıvı verimini olumlu yönde etkileyen parametrelerdir.

Sıvılaştırma sonunda elde edilen yarı kokta yapılan toplam kükürt analizleri sonucunda kobalt-molibdenin, demir sülfüre oranla kükürt gideriminde etkili olamadığı bulunmuştur.

4.2. Öneriler

Sıvılaştırma deneyleri çözücü (tetralin), hidrojen gazı ve kataliz varlığında gerçekleştirilmiştir. Çalışmada ana amaç, farklı kataliz ve kataliz konsantrasyonlarının sıvı verimine etkisinin incelenmesidir. Kataliz kullanımının sıvı verimini arttırdığı gözlenmiştir. Sıvı veriminin % 30'ların üzerine çıkamayışındaki en önemli kısıtlayıcı etken reaktör tipidir. Deneylerin çalkalama ve sallama olmayan sabit bir reaktör tipinde gerçekleştirilmesi, kütle aktarım kısıtlamalarını birlikte getirmektedir. Ancak bu tür bir reaktör sistemiyle dahi % 30 dolayında sıvı veriminin elde edilebilmesi kullanılan linyitlerin sıvılaştırma açısından iyi bir kaynak olduğunu göstermektedir. Bu sonuç; bundan sonraki çalışmalarda, bu çalışmada kullanılan linyitler ve diğer bazı linyitler ile daha detaylı çalışmalar yapılmasının yararlı olduğunu göstermektedir.

Oksijence ve kükürtçe zengin olan linyitlerimizle yapılacak sıvılaştırma çalışmalarında hidrojen gazı daha çok tüketilmektedir. Hidrojenin pahalı bir gaz olduğu düşünülürse, bundan sonraki çalışmalarda hidrojen yerine geçebilecek gaz veya gaz karışımlarının araştırılması iyi bir yaklaşım olacaktır. Ayrıca linyitlerimizi sıvılaştırmada, tetralin yerine geçebilecek başka çözücülerin kullanılması düşünülmektedir.

İleride yapılabilecek çalışmalarda, denenebilecek en önemli parametrelerden biride değişik kataliz etkilerinin araştırılmasıdır. Bu çalışmada çinkoklorür ile bir deney yapılmış, demir sülfür ve kobalt-molibdene oranla daha yüksek sıvı verimi elde edilmiştir. Çinko klorür ile daha detaylı deneyler yapılması düşünülmektedir.

Bu çalışma kapsamı içine alınmayan kinetik çalışmanın yapılması ve sıvı ürünlere dönüşüm için uygun mekanizmanın türetilmesi bundan sonra yapılması düşünülen çalışmalar arasındadır.

K A Y N A K L A R

1. Abdel-Baset, M.B., Yarzab, R.F., Given, P.H., Fuel, 57, 89-94, 1978
2. Akçura, F., Gerger, M., "Başlıca Türk Kömürlerinin Özellikleri", Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü Teknoloji Dairesi, Ankara, 1982.
3. Anderson, J., Hopfe, W.D., Tomaskow, R.J., "Determination of the Kinetics of lignite Catalytic Hydroliquefaction using Computer Modeling", Graduation Thesis, W.P.I., woncester, Mass. U.S.A., 1982.
4. Appell, H.R., Wender, I., Prepr., Am. Chem.Soc., Div. Fuel Chem., 12 (3), 220, 1968.
5. Appell, H.R., Wender, I., Miller, R.D., Chem.Ind., 47, 1703, 1969.
6. Appell, H.R., Wender, I. Miller, R.D., Prepr., Am.Chem. Soc., Div. Fuel Chem., 13 (4), 39, 1969.
7. Appell, H.R., Moroni, E.C., Miller, R.D., Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., 20 (1), 58, 1975.
8. Aslan, S., "Catalytic Hydroliquefaction and Hydrodesulfurization of Beypazarı Lignites", M.S. Thesis, O.D.T.Ü., 1982.
9. Attar., M., Fuel, 57, 201, 1978.
10. Bayraktar, N.K., Özkaplan, O., "Kömür Sıvılaştırma Literatur Çalışması", 4, Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü Teknoloji Dairesi, Yakıt Servisi, Ankara, 1982.

11. Bayraktar, N.K., Özkaplan, O., "Kömür Sıvılaştırma Literatür Çalışması", 4, Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü Teknoloji Dairesi, Yakıt Servisi, sf. 56-58, Ankara, 1982.
12. British Standard, "Methods for the Analysis and Testing of coal and Coke", Part 11. Forms of Sulphur in Coal, BS 1016, 1969.
13. Chakrabartty, S.K., Can. J. Chem., 59, 1487-1489, 1981.
14. Chen, W.Y., La Cava, I. A., Graff, A.R., Fuel, 62, 56-60, 1983.
15. Cudmore, J.F., Fuel Proc. Technol., 1, 227-241, 1977.
16. Doğru, R., "Türkiye'deki Bazı Linyitlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri", Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, 1978.
17. Ellington, R.T. (ed), "Liquid Fuels from Coal", 1-17, Academic Press Inc., Newk York, San Francisco, Londra, 1977.
18. Aynı Eser, sf. 45-61.
19. Aynı Eser, sf. 153.
20. Given, P.H., Cronauer, D.C., Spackman, W., Lovell, H.L., Davis, A., Biswas, B., Fuel, 54, 34-49, 1975.
21. Given, P.H., Schleppey, R., Sood, A., Fuel, 59, 747-750, 1980.
22. Gun, S.R., Sama, J.K., Chowdhury, P.B., Mukherjee, S.K., Mukherjee, D.K., Fuel, 58, 171-182, 1979.

23. Gürüz, G., "Beypazarı-Çayırhan ve Bolu-Merkeşler Linyitlerinin Karbonizasyon Esnasında Kükürt Temizlenmesi", Doçentlik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, 1979.
24. Gürüz, K., Kranich, W.L., Weiss, A.H., Dyke, C., Rambelli, P., Foutsitzis, A., Fuel Proc. Technol.,
25. Kawai, T., Esumi, K., Megura, K., Honda, H., Fuel, 63, 1615-1618, 1984.
26. "Kömür ve Teknolojisi", Kimya Mühendisliği, 8 (75), 76-110, 1976.
27. Kreulen, J.W., Sechs Abhandlungen Über Braunkohlen/Lignite. Vol. 6, 72-78, Freiburger Forschungsheft Nr. A/244, Akademie-Verlag, Berlin.
28. Lowry, H.H. (ed.), "Chemistry of Coal Utilization", 2. Suppl. Vol., 1-53, John Wiley+Sons, New York, 1963.
29. Aynı Eser, sf. 1845-1919.
30. Aynı Eser, sf. 1919-1990.
31. Aynı Eser, sf. 2112-2117.
32. Mathur, V.K., Venkataramanan, V., Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., 27 (2), 1-10, 1982.
33. Mukherjee, D.K., Choudbury, P.B., Fuel, 55,4,1976.

34. Neavel, R.C., Fuel, 55, 237-242, 1976.
35. Özdoğan, Z.S., Arıko1, A.M., Kimya Mühendisliği, 13 (6), 22-26, 1984.
36. Schwager, I., Yen, T.F., Fuel, 57.100. 1978.
37. Shah, T.Y., "Reaction Engineering in Direct Coal Liquefaction", 53, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1981.
38. Strobel, B., Friedrich, F., "Effects of some less obvious Parameters in hydraliquefaction of coal" International conference on Coal Science Düsseldorf, Sept. 7-9, 1981.
39. Struck, R.T., Zielke, C.W., Fuel, 60, 795-800, 1981.
40. TSE, "Taş Kömüründe Toplam Rutubet Tayini", TS 690, Kasım 1974.
41. TSE, "Turb ve Linyitlerde Kül Tayini", TS 1042, Kasım 1974.
42. TSE, "Taş Kömürü ve Kokta Uçucu Madde Tayini", TS 711, Nisan 1975.
43. TSE, "Eschka Metodu ile Maden Kömüründe Toplam Kükürt Tayini", TS 363, Mart 1966.
44. TSE, "Maden Kömüründe Kükürt Şekillerinin Tayini", TS 329, Ocak 1966.
45. Watanabe, Y., Yamada, O., Fujita. K., Takegami, Y., Suzuki, T., Fuel, 63, 752-756, 1984.

46. Whitehurst, D.D., Mitchell, O.T., Farcasiu, M.,
"Coal Liquefaction The Chemistry and Technology of
Thermal Processes", 86-91, Academic Press Inc, New
York, 1980.
47. Aynı Eser, sf. 91-107.
48. Aynı Eser, sf. 108.
49. Wolk, R.H., Stewart, N.C., Silver, H.F., Prepr., Am.
Chem. Soc., Div. Fuel Chem., 20 (2), 116, 1975.
50. Vernon, W.I., Fuel, 59, 102-107, 1980.
51. Yarzab, R.F., Given, P.H., Spackman, W., Davis, A.,
Fuel, 59, 81-92, 1980.
52. Yen, Y.K., Furlani, D.E., Weller, S.W., Ind. Eng.
Chem. Proc. Des. Dev., 15, 24-28, 1976.

EK - I

LİNYİTLERİN KİMYASAL ANALİZ YÖNTEMLERİ

I.1. Linyitlerin Kısa Analiz Yöntemleri

a) Bu metod linyitlerin; nem, kül, uçucu madde ve bağlı karbon miktarlarının tayinini kapsamaktadır. Nem, kül ve uçucu madde miktarları deneysel olarak bulunur. Bu yüzde-lerin toplamının 100'den çıkartılması ile numunenin bağlı karbon miktarı belirlenir.

b) Kullanılan Aletler

1. Etüv, (Thelco Model 18, Precision Scientific)
2. "Muffel" tipi fırın, (Thermolyne, Type 1400)

I.1.1. Nem Tayini (70)

Sabit tartıma gelmiş ve başstartımı alınmış porselen krozeye 65 mesh elekten geçebilen 1 g. örnek tartılır. $106^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 'deki etüve konur. Yaklaşık 3 saatte sabit tartıma gelen kroze desikatörde soğutulur ve tartılır.

Örneğin ağırlıkça nem yüzdesi aşağıdaki bağıntıdan hesaplanır.

$$\% \text{ Nem} = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100 \quad (\text{E.1})$$

m_1 : Örneğin başlangıç ağırlığı gr.

m_2 : Kurutulmuş örneğin ağırlığı gr.

I.1.2. Kül Tayini (71)

Nem tayini yapılmış kuru örnek 0°C 'de fırına konur. Fırın sıcaklığı ilk 60 dakikada 500°C 'ye, ikinci 60 dakikada

ise 815°C'a çıkarılır. Fırın bu sıcaklıkta 60 dakika tutulur. Kroze desikatörde soğutulur ve tartılır.

Örneğin ağırlıkça kül gözdesi aşağıdaki bağıntıdan hesaplanır.

$$\% \text{ Kül} = \frac{m_3}{m_2} \times 100 \quad (\text{E.2})$$

m_2 : Kurutulmuş örnek ağırlığı, g.

m_3 : Fırından sonra oluşan kül ağırlığı, g.

I.1.3. Uçucu Madde Tayini (72)

Sabit tartıma gelmiş ve boş tartımı alınmış krozeye 1 g. örnek tartılır, 900°C'deki fırında 7 dakika bekletilir, desikatür'de soğutulur ve tartılır.

Örneğin ağırlıkça uçucu madde yüzdesi aşağıdaki bağıntıdan hesaplanır.

$$\% \text{ Uçucu Madde} = \frac{m_4}{m_1} \times 100 - M \quad (\text{E.3})$$

m_1 : Örneğin başlangıç ağırlığı, g.

m_4 : Fırından sonra örnek ağırlığı, g.

M : Örneğin nem yüzdesi, %.

I.2. Linyitlerin Toplam Kükürt ve Kükürt Türleri Analiz Yöntemleri

I.2.1. Eschka Metodu ile Toplam Kükürt Tayini (73)

a) Kullanılan Alet

1) "Muffel" tipi fırın, (Termolyne, Type 1400)

b) Kullanılan Kimyasal Maddeler

1. Eschka Karışımı : Ağırlıkça, iki kısım kalsi-
ne magnezyum oksid ile bir kısım sodyum karbonatın karışımı.
2. Hidroklorik asit (özgül ağırlığı : 1.18).
3. Baryum Klorür Çözeltisi : 100 g. ($\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
nun 1 lt. suda çözünmesi ile elde edilir.
4. Amonyak çözeltisi (özgül ağırlığı : 0.88).
5. Potasyum sülfat çözeltisi : 0.600 g. K_2SO_4 'ün
1 lt. suda çözünmesi ile elde edilir.
6. Metil Kırmızısı

c) Yöntem

1 g. kuru linyit numunesi 2.5 g. Eschka karışımı ile karıştırılır, dibinde Eschka karışımı bulunan krozeye aktarılır ve üstü Eschka karışımı ile iyice örtülür. Fırında uygun sürede yakılarak bütün yanıcı maddeler uzaklaştırılır. Kroze içindikiler HCl (b.2)'de çözülür ve CO_2 'in uzaklaştırılması için kaynatılır. Çözünmeyen madde süzülükten sonra elde edilen süzöntü metil kırmızısı indikatörü varlığında amonyak (b.4) ile titre edilir. Oluşan çökelek HCl (b.2) ile eritilir ve kükürdün tamamını sülfat haline dönüştürmek için 10 ml. kadar BaCl_2 (b.3) eklenir. Oluşan BaSO_4 çökeleği süzülür ve yakılarak ağırlığı bulunur.

Aynı işlemler linyit kullanmadan kör örnek için tekrarlanır. Farklı olarak metil kırmızısı eklemeyen önce süzöntüye 10 ml. K_2SO_4 (b.5) eklenmelidir.

Örneğin ağırlıkça toplam kükürt yüzdesi aşağıdaki bağıntıdan hesaplanır.

$$S_t = \frac{13.74 (a-b + 0.0080)}{m} \quad (E.4)$$

m : Kullanılan örnek ağırlığı, g,

a : $BaSO_4$ çökeleğinin ağırlığı, g,

b : Kör örnekte meydana gelen $BaSO_4$ çökeleği ağırlığı, g,

S_t : Ağırlıkça toplam kükürt içeriği, %.

Tekrarlanan deneyler sonucunda b değeri 0.0516 olarak bulunmuş ve yukarıdaki bağıntı;

$$S_t = \frac{13.74 (a-0.0436)}{m} \quad (E.5)$$

şeklinde kısaltılmıştır.

I.2.2. Külde Toplam Kükürt Tayini (73)

Kullanılan yöntem I.2.1.'de açıklanan yöntemin aynısı olup, linyit yerine, bunların I.1.'de açıklanan yöntemine uygun olarak elde edilen külleri örnek olarak kullanılmıştır.

I.2.3. Sülfat Kükürdü Tayini (74)

a) Kullanılan Alet

1. "Muffel" tipi fırın (Termolyne, Type 1400)

b) Kullanılan Kimyasal Maddeler

1. Derişik hidroklorik asid (özgül ağırlığı=1.18)

2. Seyreltik hidroklorik asid : Derişik hidroklorik asidin (d.1) 420 ml'si 1 lt.'ye seyreltilerek elde edilmiştir.

3. Seyreltik hidroklorik asid : Derişik hidroklorik asidin (d.1) 42 ml'si 1 lt'ye seyrettilerek elde edilmiştir.

4. Baryum klorür çözeltisi : 100 g. ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)'nun 1 lt suda çözünmesi ile elde edilir.

5. Amonyak çözeltisi (özgül ağırlığı : 0.88)

6. Doymun brom çözeltisi

7. Potasyum sülfat çözeltisi : 0.6000 g. K_2SO_4 'ün 1 lt suda çözünmesi ile elde edilir.

8. Metil oranj çözeltisi

c) Yöntem

5 g. örnek 50 ml. seyreltik HCl (b.2) ile 30 dakika süreyle ekstrakte edilir, ekstrakt süzülür ve seyreltik HCl (b.3) ile yıkanır. Süzüntüye 1 ml. borumlu su (b.6) eklenir ve kaynatılır. Demiri çöktürebilmek için çözeltiye amonyak eklenir, süzülür ve elde edilen çökelek piritik halde bulunmayan demir tayini için saklanır.

Süzüntüye metil oranj eklenir ve HCl (b.1) ile titre edilir. 10 ml. K_2SO_4 (b.7) eklenir, kaynatılır ve 10 ml BaCl_2 (b.4) eklenir ve oluşan BaSO_4 süzülür, yakılır ve ağırlığı bulunur.

Aynı işlemler linyit kullanmadan kör örnek için tekrar edilir.

Örneğin ağırlıkça toplam kükürt yüzdesi aşağıdaki bağıntıdan hesaplanır.

$$S_s = \frac{13.74 (a - b)}{m} \quad (E.6)$$

m : Kullanılan numune ağırlığı, g,

a : $BaSO_4$ çökeleğinin ağırlığı, g,

b : Kör denemede meydana gelen $BaSO_4$ çökeleğinin ağırlığı, g,

S_s : Ağırlıkça sülfat halindeki kükürt, %

Tekrarlanan deneyler sonucunda b değeri 0.0084 olarak bulunmuş ve yukarıdaki bağıntı;

$$S_s = \frac{13.74 (a-0.0084)}{m} \quad (E.7)$$

şeklini almıştır.

I.2.4. Piritik Kükürt Tayini (74)

a) Kullanılan Alet

1. Spektrofotometre (Spectronic 20, Bausch-Lomb)

b) Kullanılan Kimyasal Maddeler

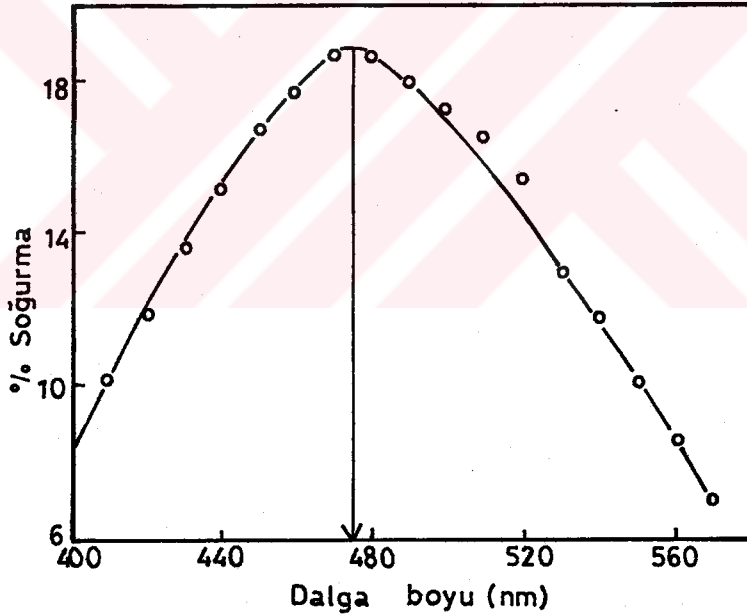
1. Seyreltik nitrik asid 125 ml HNO_3 (özgül ağırlığı = 1.42) 1 lt suda seyreltilerek elde edilmiştir.

2. Amonyum tiyosiyanat çözeltisi : 100 g. NH_4SCN 'in 1 lt. suda çözünmesi ile elde edilmiştir.

3. Demir çözeltisi: 0.1 g dolayında saf demir tel 25 ml. derişik nitrik asid ve 7.5 ml damıtık su içinde eritilmiş, azot oksitlerinin uzaklaştırılması için kaynatılmış ve 100 ml'ye seyretilmiştir. Elde edilen çözeltinin 1 ml' si 1 mg. demire eşdeğerdir.

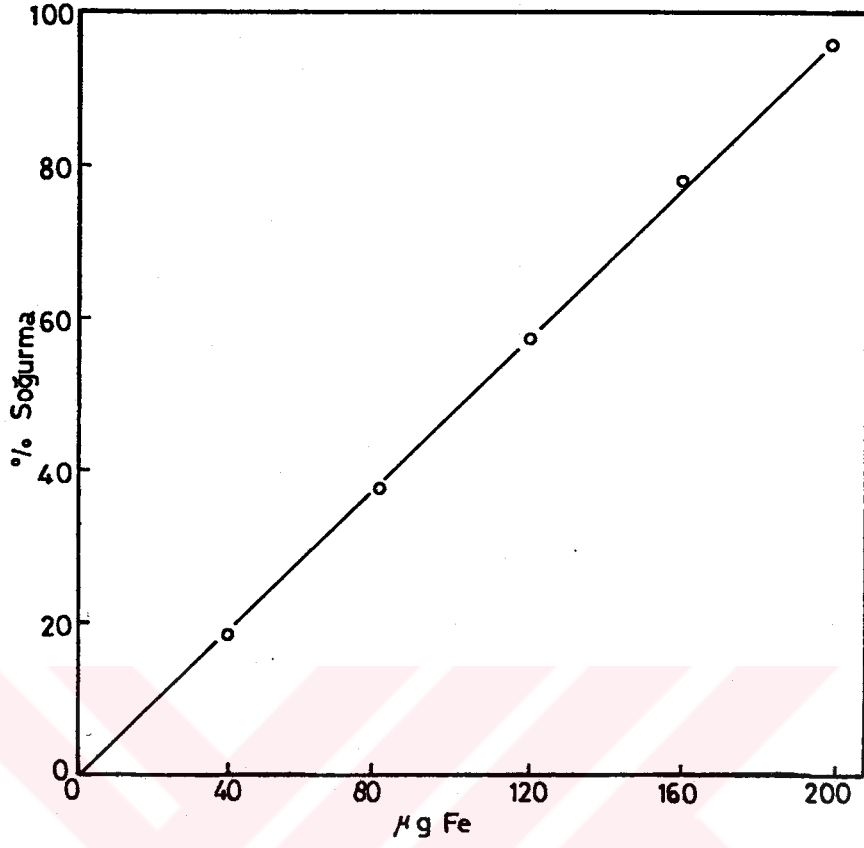
c) Yöntem

1. Kalibrasyon eğrisinin bulunuşu (75) Demir çözeltisi (b.3), çözeltinin 1 ml'si 40 μ g demire eşdeğer gelecek şekilde seyretilir. Bu çözeltiden belirli miktarda alınıp NH₄SCN (b.2) çözeltisi eklenerek renk oluşturulur. Bu çözeltinin geçirgenlik değeri çeşitli dalga boylarında spektrofotometrede okunur. Spektrofotometre kalibrasyon eğrisinden % geçirgenlik değerlerinden % soğurma değerlerine geçilir. % soğurma değerlerine karşı dalga boyu grafiğe geçirildiğinde (Şekil E.1) çizilen eğrinin gösterdiği en yüksek % soğurma değerine karşı gelen dalga boyu olan 475 nm. değeri kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasında ve ölçümlerin alınmasında çalışılan dalga boyu değeridir.



Şekil E.1. Dalga boyu tarama eğrisi.

Aynı işlemler 475 nm dalga boyunda değişik demir çözeltileri için tekrar edilir ve 40-200 μ g Fe aralığında % soğurma değerleri grafiğe geçirilerek gerekli kalibrasyon eğrisi elde edilir. (Şekil E.2)



Şekil E.2. Piritik kükürt tayini; kalibrasyon eğrisi.

1. g. linyit örneği 30 dakika süreyle seyrettik HNO_3 (b.1) ile ekstrakte edilir, süzülür. Süzüntü seyreltildikten sonra NH_4SCN çözeltisi (b.2) ile renk oluşturulur ve geçirgenlik değeri 475 nm. dalga boyunda spektrofotometrede okunur. Şekil E.2'de gösterilen kalibrasyon eğrisinden yararlanarak toplam demir miktarı bulunur.

Piritik halde bulunmayan demir miktarı da aynı şekilde, sülfat kükürdünün tayini sırasında elde edilen çökelek kullanılarak belirlenir.

Örneğin ağırlıkça piritik kükürt yüzdesi aşağıdaki bağıntıdan hesaplanır:

$$S_p = 11.48 \left[\frac{X_1 (A_1)}{m_1} - \frac{X_2 (A_2)}{m_2} \right] \quad (E.8)$$

$X_1 (A_1)$: Toplam demir miktarı, mg/100 ml

$X_2 (A_2)$: Pirit halde bulunmayan demir miktarı, mg/100 ml

m_1 : Toplam demir miktarı tayininde kullanılan örnek miktarı, g.

m_2 : Sülfat kükürdünün tayininde kullanılan örnek miktarı, g.

I.3. Linyitlerin Rasyonel Analiz Yöntemi (76)

Bu metod linyitlerin bitüm, hümik asitler, lignin ve selüloz türü madde miktarlarının tayinini kapsamaktadır.

Bitüm, hümik asitler ve lignin türü maddeler deneysel olarak bulunur, bu yüzdelerin toplamının 100'den çıkartılması ile örneğin selüloz türü madde miktarı belirlenir.

Uygulanan analiz yöntemi aşağıda özetlenen basamaklardan geçmektedir.

a) Yaklaşık 20 g. örnek 500 ml. 1 N HCl ile 15 saat karıştırılır, kurutulur. (Ön işlem görmüş kömür).

b) Ön işlem görmüş kömürün kül ve nemi I.1'de açıklanan yonteme göre tayin edilir. Kül (%a) ve nem (%b) Ön işlem görmüş kömürün 10 g'ı Modifiye edilmiş Soxhlet cihazında 75 ml benzen/alkol (1 : 1) çözeltisi ile ekstrakte edilir. Elde edilen akstraksiyon miktarı (c)'dir.

c) Ekstrakte edilen; ön işlem görmüş, bitümü giderilmiş maddenin kül ve nem miktarı I.1.'de açıklanan yonteme göre tayin edilir. Kül (% d) ve nem (%e). Aynı örnekten tartılan 1 g. % 5'lik NaOH ile ekstrakte edilir ve su ile birkaç

kez yıkanıp, santrifüjlenir. Seyreltik HCl ile asitlendirilir, süzülür, yıkanır, kurutulur, tartılır (krozedeki ağırlık artışı, f), fırına konup kül haline getirilir, tartılır, (Krozedeki ağırlık artışı, g).

d) Yöntem, I.3. c'deki pH'ın kontrol edildiği basamağa kadar aynen uygulanır. Yıkama işlemi alkol ve eter ile tekrar edilir ve lignin türevlerini sabunlaştırmak için su ile geri soğutucu altında kaynatılır, süzülür, yıkanır, kurutulur, tartılır, (krozedeki ağırlık artışı, h), fırına konup kül haline getirilir., (krozedeki ağırlık artışı, i).

Ön işlem görmüş, bitümsüz, nemsiz ve külsüz maddeye göre hesaplama:

$$\text{Hüyük Asitler: } 100 - \frac{100 (f - g)}{1 - 0.01 (d + e)}, \quad \% \quad (E-9)$$

$$\text{Lignin Türü Maddeler : } \frac{100 (h - i)}{1 - 0.01 (d + e)}, \quad \% \quad (E-10)$$

$$\text{Selüloz Türü Maddeler : } \frac{100 (f - g - h + i)}{1 - 0.01 (d + e)}, \quad \% \quad (E-11)$$

(Farktan)

Ön işlem görmüş kömüre göre hesaplama :

$$\text{Ekstrakt (Bitüm) : } \frac{100 c}{10 - 0.1 (a + b)}, \quad \% \quad (E-12)$$

$$\text{Hüyük Asitler : } \frac{10 - 0.1 (a + b) - c}{10 - 0.1 (a + b)} \quad (E-9), \quad \% \quad (E-13)$$

$$\text{Lignin Türü Maddeler : } \frac{10 - 0.1 (a + b) - c}{10 - 0.1 (a + b)} \quad (E-10), \% \quad (E-14)$$

$$\text{Selüloz Türü Maddeler : } \frac{10 - 0.1 (a + b) - c}{10 - 0.1 (a + b)} \quad (E-11), \% \quad (E-15)$$

(Farktan)

I.4. Linyitlerin Çözücü Ekstraksiyonu (50)

105°C'de kurutulan ve tartımı alınan kartuşa 10 g. kuru örnek konulur ve 200 ml. tetralin ile Soxhlet cihazında 16 saat ekstrakte edilir. Kartuş kurutulur, tartılır ve ağırlık kaybından tetralin ekstraksiyon verimi bulunur.



EK - II

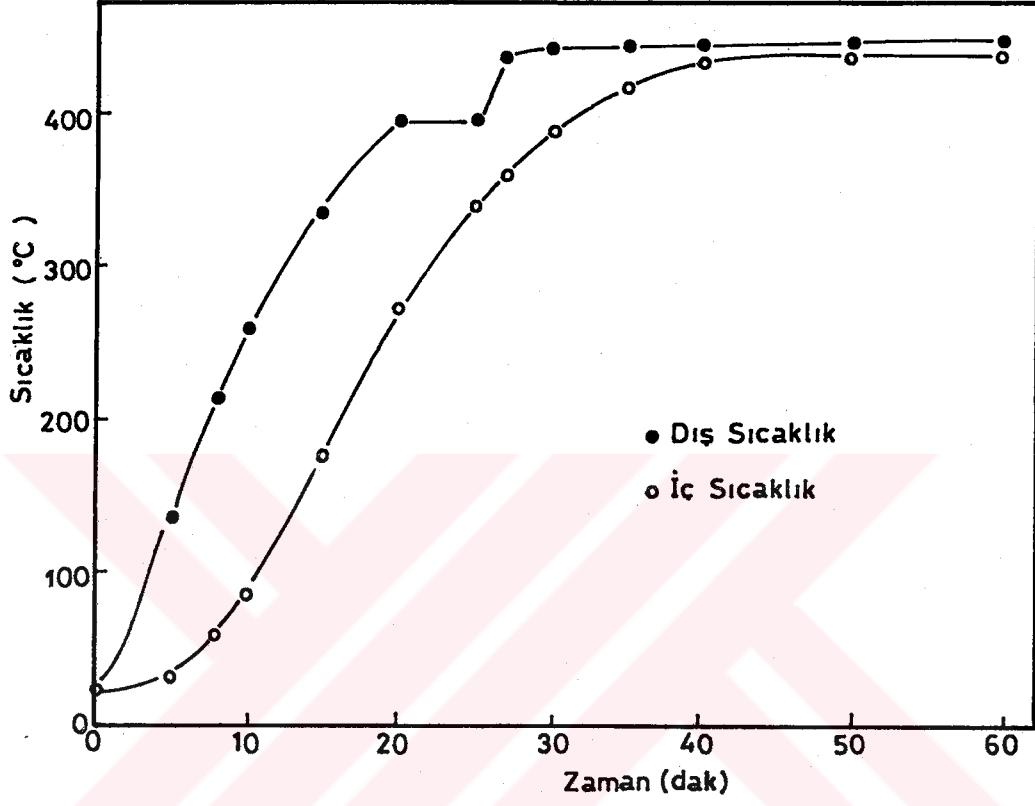
II. Sıvılaştırma Reaktörü Sıcaklık Kalibrasyonu

Deneylerde sıcaklık kontrolü ancak reaktör dış gövdesinin sıcaklığını ölçmek ile mümkün olmuş, bu durum reaktör dış ve iç sıcaklığı arasındaki ilişkinin bulunmasını zorunlu kılmıştır.

Reaktör, hacminin 3/4 kadarı 65 Mesh standart elekten geçen kum ile doldurulmuş, iç ve dış kısmına Fe-konstantan ısıtıcı çiftleri yerleştirilmiştir. Reaktör ısıtıcı içerisine konulmuş, ısıtma başlamış, zamana karşı iç ve dış sıcaklıklar not edilmiştir. Aynı koşullarda sıcaklık programı değiştirilerek bir dizi deney yapılmış ve 420 C ve 440°C tepkime sıcaklıkları için iki ayrı sıcaklık programı uygun bulunmuştur. Deneylerin 440°C 'de yapılmasına karar verildiğinden, Şekil E.4'de gösterilen şu sıcaklık programının uygulanmasına karar verilmiştir.

0. dakikada 400°C'ye set,
16. dakikada 400°C'de bekleme,
23. dakikada 450°C'ye set.

60 dakika olan toplam deney süresinin 40 dakikası ısıtma, 20 dakikası ise tepkime süresi olarak saptanmıştır.



Şekil E.3. Kum ile yapılan sıcaklık kalibrasyon eğrileri