

KÖMÜRLERİN FLASH PİROLİZİ VE KULLANILAN DENEYSEL TEKNİKLER

Hürriyet ERŞAHAN¹, O.Nuri ŞARA¹

ÖZET: Piroлиз, kömürün gaz ve sıvı ürünler vermek üzere ısı bozundurulması işlemidir. Uygulamada yavaş ve çabuk piroliz olmak üzere iki piroliz yöntemi vardır. Kömürlerin etkin kullanımı ve iyileştirilmesi açısından çabuk (flash) piroliz yararlı bir yöntemdir. Bunun yanında, (flash) piroliz yanma ve gazlaştırma gibi pek çok kömür dönüşüm prosesinde önemli bir ilk basamaktır. Piroлиз sonunda elde edilen sıvı ürün çok sayıda bileşen içeren değerli bir üründür, katı ürünün ise gazlaştırma gibi başka proseslerde değerlendirilmesi mümkündür.

ANAHTAR KELİMELER: kömür; piroliz; çabuk piroliz

FLASH PYROLYSIS OF COALS AND EXPERIMENTAL TECHNIQUES

ABSTRACT: Pyrolysis can be described as the thermal decomposition of coals which results in the release of gaseous and liquid products. In practice, there are two pyrolysis methods: slow and flash pyrolysis. Flash pyrolysis of coals is very useful method for effective use and upgrading of coals, and is an important preliminary step in the most coal conversion processes such as combustion and gasification. The liquid yield obtained from pyrolysis contains a great number of compounds and is a valuable product. The char can be used in other processes such as gasification.

KEYWORDS: coal; pyrolysis; flash pyrolysis

¹ Hürriyet ERŞAHAN, O.Nuri ŞARA Ataturk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Erzurum

1. GİRİŞ

Günümüzde dünya enerji ihtiyacının karşılandığı kaynakları klasik ve klasik olmayan enerji kaynakları olmak üzere iki ana grupta toplamak mümkündür. Dünya enerji ihtiyacının büyük bir bölümünün karşılandığı esas kaynak olan klasik kaynaklar içerisinde en önemlileri ise fosil yakıtlar denilen kömür, petrol ve doğal gazdır. Petrol özellikle kimyasal maddelerin üretiminde, en fazla bağımlı olunan kaynaktır. Halen pek çok kimyasal maddenin üretimi büyük ölçüde petrole bağlı olup günümüzde bu maddeleri petrolden başka bir hammadde kullanarak üreten ve teknolojik/ekonomik açıdan uygun bir proses henüz tam olarak geliştirilmemiştir. Bu konuda alternatif kaynak olarak kömüre daha fazla önem verilmekte [1] ve akademik ve endüstriyel alanda çeşitli araştırmalar yapılmaktadır.

Genel olarak, petrolden direkt olarak ve rafinasyon ile elde edilen ürünler ile kömürün işlem görmesi ile elde edilen ürünler temel kimyasal bileşenler açısından benzerlikler gösterir. Bugün sadece petrolden elde edilen bazı sıvı ve gaz ürünlerin, teorik olarak, kömürden de üretimi mümkündür. Ancak kömür ve petrolde atomik H/C oranı farklıdır. Bu oran kömürde 0.6 - 1.0 [2] olup petrolde daha yüksektir, bu bakımdan, örneğin kömür sıvılaştırmada yapıya hidrojen sokarak, pirolizde karbonu katıya alıp sıvıyı hidrojenle zenginleştirerek kömür dönüşüm proseslerinde bu oranın yükseltilmesi amaçlanır.

Kömür kullanım prosesleri; kömürün enerji kaynağı olarak kullanıldığı prosesler (yakma) veya sıvı yakıtlar ve kimyasal hammaddeler üretmek için kullanıldığı prosesler ve kok üretimi için kömürün hammadde olarak kullanıldığı prosesler olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Fakat kömür uzun yıllar ve günümüzde de klasik diye nitelendirilebilecek tarzda yani sadece ısı enerjisi üretiminde kullanılmıştır [3]. Ancak, zaman zaman yaşanan petrole dayalı enerji krizleri kömürlerin alternatif değerlendirilmesine bir başka deyişle kömür dönüşüm proseslerine ilgiyi artırmıştır.

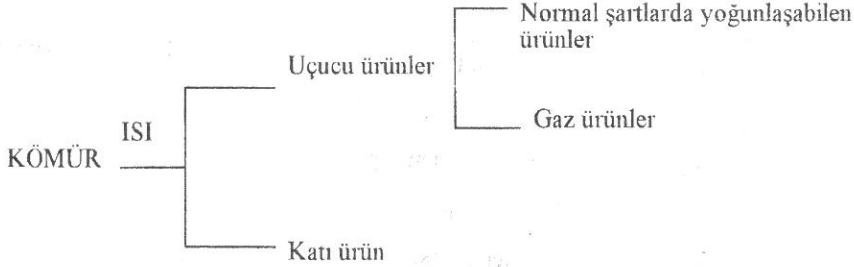
Günümüzde kullanılan ve araştırmalar yapılan kömür dönüşüm proseslerinden en önemlileri gazlaştırma, sıvılaştırma ve pirolizdir. Bu dönüşüm proseslerinin her birinde amaç değişik olup genellikle istenilen bir ürün (katı, sıvı veya gaz) miktar ve kalitesini artırmaya yöneliktir. Bu açıdan amaca uygun kömür, proses ve koşulların seçimi önemlidir.

Bu literatür araştırmasında piroliz ve özellikle son yıllarda üzerinde daha fazla durulan flash piroliz tanıtılacaktır.

II. PİROLİZ

Kömürlerin pirolizi sadece pratik kolaylık ve yaygınlık açısından değil, pirolizin aynı zamanda gazlaştırma, yanma gibi pek çok kömür dönüşüm proseslerinde ilk basamak olmasından dolayı da önemli bir prosestir [4-11].

Yukarıda da değinildiği gibi, kömürlerde düşük olan H/C oranını artırmanın bir yolu da karbonu katıya alıp hidrojen zengin ürünler elde etmektir. Bu hususta en çok kullanılan yöntem de pirolizdir. Çünkü heterojen bir yapıya sahip olan kömürün yapısındaki ana unsur organik kısım olup bu organik kısım sıcaklık etkisi ile bozundurulabilir. Bir ısı işlem olan piroliz, kömürün inert bir ortamda veya vakumda ısı bozundurulmasıdır. Uygulanan ısı etkisi sonucu ağırlık kaybına paralel olarak gaz ve sıvı ürünlerden oluşan "uçucu ürünler" ve "char" veya "kok" da denilen katı ürün elde edilir. Bu durum aşağıda şematize edilmiştir:



Tar da denilen sıvı ürün piroliz koşullarında buhar fazında olup normal şartlarda yoğunlaşabilen ve çok sayıda alifatik, doymamış, halkalı ve aromatik yapıdaki bileşenlerden oluşan üründür. Char ise orjinal kömüre göre karbon yüzdesi artmış, hidrojen, oksijen, azot ve kükürt yüzdeleri azalmış olan katı üründür. Gaz ürünler ise, genellikle CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂, C₃, C₄ hidrokarbonlar, H₂S ve bazı doymamış hidrokarbonlar içerir [2].

Piroliz ile kömürün bozundurulması sırasında oluşan reaksiyonlar, kömür yapısında bulunan kararsız ve zayıf metilen, oksijen ve kükürt köprülerinde bağ kırılmaları sonucunda radikallerin oluşumu ile başlamaktadır. Bu radikaller çok sayıda ve oldukça reaktif olup

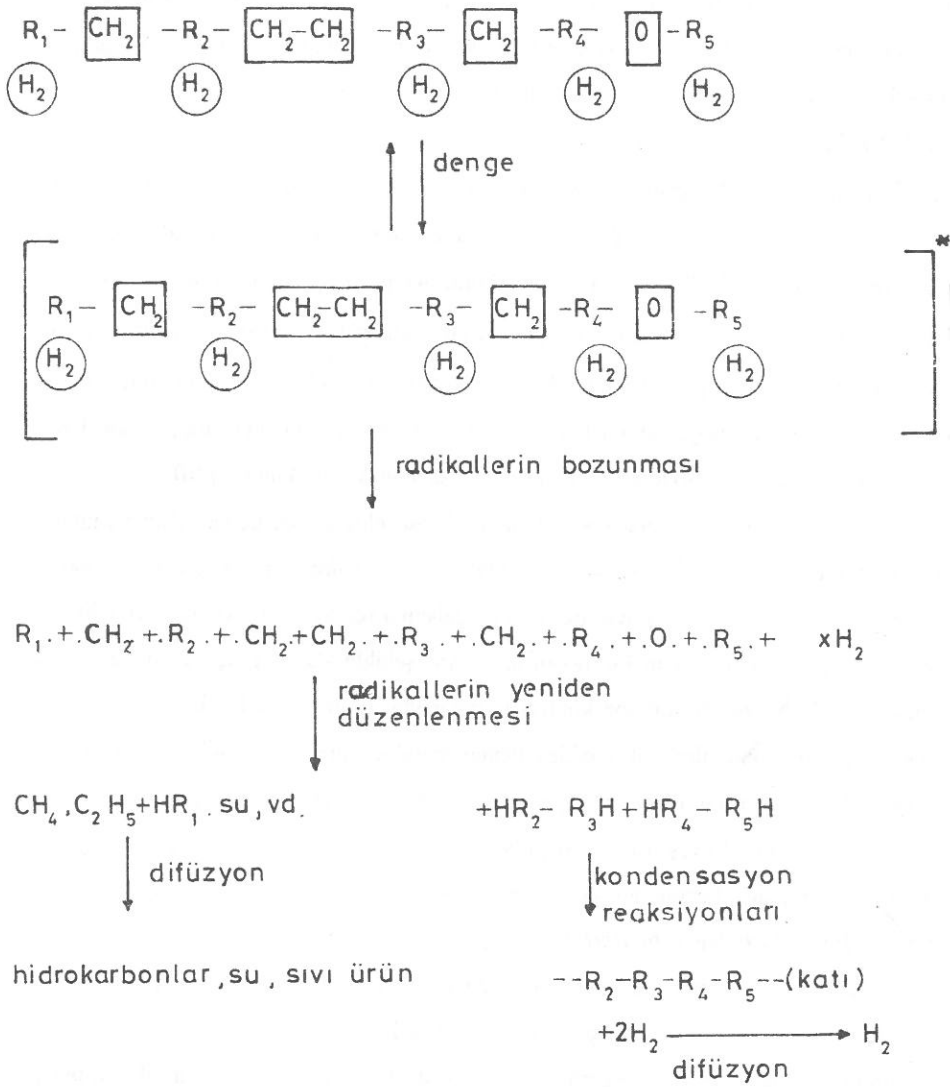
kararlı hale geçmek için bir seri reaksiyona girerler ve hidrojen almaları sonucu uçucu ürünler oluşur. Bu uçucu ürünler önce kömürdeki gözeneklerden kömür yüzeyine difüzenirler daha sonra kömür yüzeyinden gaz fazına buharlaşma ve difüzyon ile taşınırlar. Bu arada uçucu ürünler ve radikaller arasında oluşan polimerizasyon ve kondensasyon reaksiyonları ile katı ürün meydana gelir [6,12,13]. Bu mekanizma şekil 1’ de şematik olarak özetlenmiştir

Tablo 1’de inert bir ortamda, orta ısıtma hızı ve çok yüksek olmayan sıcaklıklarda ve atmosferik basınçta piroliz sırasında oluşan ürünlerin kaynakları verilmiştir. Bu tabloya ek olarak yüksek ısıtma hızı ve yüksek sıcaklıklarda önemli miktarda asetilen ve diğer bazı doymamış hidrokarbonların oluşumu da belirgindir.

Tablo 1. Piroliz ürünlerinin kaynakları ve oluşum prosesleri [14]

Ürün	Kaynak	Proses
1.Tar	zayıf bağlı halkalar	distilasyon + bozunma
2.CO ₂	karboksil gurupları	dekarboksilasyon
3.CO(<500°C)	karbonil gurupları ve eter köprüleri	dekarbonilasyon
4.CO(>500°C)	hetero oksijen	halka kırılması
5.H ₂ O	hidroksil gurupları	dehidroksilasyon
6.CH ₄ +C ₂ H ₆	alkil gurupları	dealkilasyon
7.H ₂	aromatik C-H bağları	halka kırılması

Piroliz, ısıtma hızı ve kömürün reaktörde kalma süresi açısından yavaş (slow) ve çabuk (flash, rapid) piroliz olmak üzere iki türdür. Yavaş piroliz uzun yıllardır uygulanan klasik bir yöntemdir. Karbonizasyon diye de bilinen bu yöntemin yaygın ve tipik bir örneği çelik endüstrisinde kullanılan metalurjik kok üretimidir. Ayrıca, Fisher, ASTM gibi bazı standart yöntemlerdeki uçucu madde tayini de bu türdendir.



Şekil 1. Kömürün muhtemel piroliz mekanizması [63]

(R: aromatik/hidroaromatik yapı)

Pirolizde etkin iki parametre ısıtma hızı ve kalma süresidir. Isıtma hızı yavaş pirolizde 1-10 °C/dk mertebesindedir [14-16]. Kalma süresi ise oldukça uzun olup saat hatta metalurjik kok üretiminde olduğu gibi gün mertebesine ulaşabilmektedir [16-18].

III. FLASH PİROLİZ

Kömürlerin alternatif değerlendirme yöntemlerinden biri olan flash piroliz, kömürdeki hidrokarbonları kullanabilme açısından etkin bir methoddur. Flash pirolizin en belirgin ve yavaş pirolizden ayıran özelliği ısıtma hızı ve kömürün piroliz ortamında kalma süresidir. Kalma süresi flash pirolizde milisaniye-saniye mertebesindedir [13,14,19]. Isıtma hızı ise 10² °C/s nin üzerindedir [14-16]. Ayrıca bir diğer fark, kullanılan örnek miktarı olup, tutuklanmış örnek tipi reaktörlerde mg-g, sürekli kömür akışı tekniklerde dakikada birkaç gram hatta miligram mertebesindedir. Böylece yoğun bir ısıtma sağlamak mümkündür [20].

Flash pirolizin yavaş pirolize göre avantajlarından birisi, elde edilen uçucu ürün veriminin yüksek olmasıdır [2, 21, 22]. Düşük ısıtma hızı ve uzun kalma süresinden dolayı yavaş pirolizde oluşan uçucu ürünler ikincil, üçüncül parçalanma reaksiyonları verebilmektedir, bu ise uçucu ürün verimini azaltan bir faktördür. Aynı şekilde standart uçucu madde tayin yöntemlerinde de benzer durum söz konusu olduğundan, flash pirolizde elde edilen uçucu maddenin standart yöntemlerle elde edilen uçucu maddeye oranı genellikle 1' den büyük olmaktadır [15-23]. Flash pirolizin bir diğer avantajı ise, bozunmanın ve bozunma ürünlerinin kontrolü açısındandır. Yavaş ısıtma koşullarında bozunmanın ve bozunma ürünlerinin kontrolü güç olup ikincil bozunma reaksiyonları oluşur [24].

III.1. Flash Pirolizi Etkileyen Faktörler

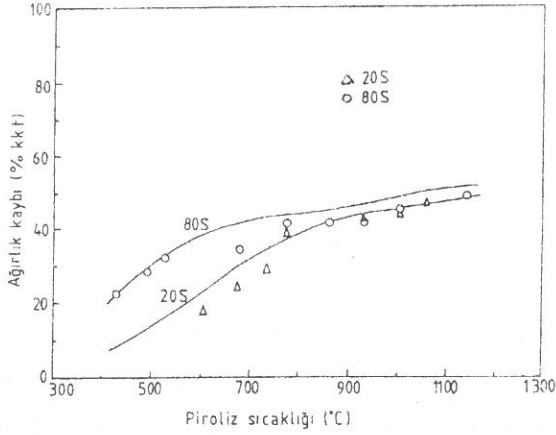
Flash pirolizde ürün verimini ve niteliğini etkileyen başlıca parametreler; kömürün cinsi, sıcaklık, ısıtma hızı, basınç, ortam ve partikül büyüklüğüdür.

III.1.1. Kömürün Cinsi: Kullanılan kömürün rankı pirolizde önemli bir parametredir. Örneğin; bitümlü kömürlerde sıvı ürün miktarı daha fazla olup ağırlık kaybının % 50-80' i oranında olabilmektedir. geriye kalan ürün ise gaz ürünlerden oluşmaktadır. Yarı bitümlü kömürlerde pirolitik su, CO, CO₂ miktarı artarken sıvı ürün miktarı azalmaktadır. Linyitlerde ise sıvı ürün verimi yüksek ranklı kömürlere göre daha düşük, gaz verimi yüksektir [25]. Ayrıca linyit gibi düşük ranklı kömürlerde gaz ürünün büyük bir bölümü su, CO ve CO₂ gibi oksijen

içeren bileşenlerden oluşmaktadır [13, 5].CO₂ kömürlerin içermiş olduğu karboksil gurupları ile lineer bir şekilde ilişkilidir.H₂ miktarı ise sadece kömürün hidrojen içeriğine bağlı olmayıp aynı zamanda kömürün oksijen içeriği gibi diğer özelliklerine de bağlıdır [5].

Tyler[19] tarafından bitümlü kömürlerle yüksek ısıtma hızında(10⁴ °C/s) yapılan bir flash piroliz çalışmasında sıvı verimin direkt olarak kömürdeki H/C (atomik) oranı ile orantılı olduğu ve sıvının elementel analizinin kuvvetli bir şekilde piroliz sıcaklığına bağlı olduğu bulunmuştur.Teo vd.[4] tarafından yapılan diğer bir piroliz çalışmasında, bitümlü kömürlerde elde edilen sıvı ürünün (tar) daha aromatik olduğu, linyitlerden elde edilen sıvı ürünün büyük oranda su içerdiği belirtilmektedir.

III.1.2.Sıcaklık:Genel olarak piroliz sıcaklığı arttıkça sıvı ve gaz verimleri artmakta ve bu durum maksimum ağırlık kaybına ulaşana kadar devam etmektedir.Ancak sıcaklığın etkisini piroliz süresini de dikkate alarak incelemek daha doğru olur. Örneğin; tutuklanmış örnek reaktörlerinde belli bir sıcaklıkta ağırlık kaybı kalma süresinin artışı ile artmakta ve asimtotik ağırlık kaybı yüksek kalma süresinde daha fazla olmaktadır.Bu durum, Şekil 2 ' de değişik kalma sürelerinde ağırlık kaybının piroliz sıcaklığıyla değişimi grafiğinde görülmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi, yüksek kalma süresinde ağırlık kaybı daha fazladır [25]. Sıvı verimi ise genellikle belli bir sıcaklığa kadar artıp bir maksimuma eriştikten sonra düşmekte ve bu noktada gaz veriminde daha fazla artış olmaktadır [2].Conti [11] düşük ranklı kömürlerin akışkan yatak sisteminde flash pirolizini incelediği çalışmasında, maksimum sıvı verimini 600 °C ' de elde etmiştir. Benzer sonuç Tyler[19] tarafından da bulunmuştur.Yine aynı çalışmalarda sıvı ürün (tar) bileşiminin kuvvetlice sıcaklığa bağlı olduğu sonucu elde edilmiştir.Ma vd.[11] tarafından yapılan flash piroliz ve hidropiroliz çalışmalarında elde edilen gaz ve sıvı ürün üzerinde sıcaklığın önemli bir faktör olduğu, sıcaklığın artmasıyla gaz ürün miktarının arttığı, sıvı ürün veriminin ise azaldığı saptanmıştır.Yine aynı çalışmada hidropirolizde maksimum hidrokarbon (HCL) veriminin 800 °C ve 6.0 MPa 'da elde edildiği belirtilmektedir.



kkt: kuru külsüz temel

Şekil 2. Değişik kalma sürelerinde Ağırlık kaybının Piroliz Sıcaklığıyla Değişimi [25]

III.1.3. Isıtma Hızı: Pirolizde hızlı ısıtma teknikleri yavaş ısıtmaya göre daha fazla uçucu ürün vermektedir. Ancak flash pirolizde ısıtma hızı ağırlık kaybını fazla etkilememekte fakat belli bir sıcaklıkta ulaşılan ağırlık kaybına ısıtma hızı arttıkça daha kısa sürede ulaşılmaktadır, yani "ağırlık kaybı hızı" artmaktadır [2]. Ayrıca belli bir ağırlık kaybı temel alındığında, bu ağırlık kaybına yüksek ısıtma hızında düşük ısıtma hızına göre daha yüksek sıcaklıkta ulaşılmaktadır. Örneğin %10 'luk uçuculaşma $1\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ ' lik ısıtma hızı ile $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de elde edilirken ısıtma hızı $10^5\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ olduğunda aynı uçuculaşma için sıcaklık $860\text{ }^{\circ}\text{C}$ olmaktadır. Anthony ve Howard [26] tarafından yapılan bir araştırmada, aynı deney düzeneği kullanılarak ısıtma hızı 650-10000 K/s aralığında değiştirilmiştir. Sonuçta ısıtma hızının, incelenen aralıkta, piroliz ürünlerine önemli bir etkisinin olmadığı bulunmuştur. Anthony vd.[27] tarafından yapılan başka bir çalışmada ısıtma hızının yüksek basınçlarda etkili olmadığı bulunmuştur.

III.1.4. Basınç: Literatürde basıncın flash pirolize etkisini incelemek üzere vakumda ve yüksek basınçlarda yapılan çeşitli araştırmalar mevcuttur [26, 28]. Basınç artışı ile ağırlık kaybı genellikle azalmaktadır. Bu etki, uçucu ürünlerin kömür matriksinden difüzyonuna olan direncin basıncın yükselmesiyle artmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca basıncın artışı ile kraking türü reaksiyonların artması sıvı verimini düşürerek gaz veriminin artmasına neden olmaktadır [2,25]. Ancak basıncın azaltılması belli bir değere kadar etkili olmakta, vakumu

daha da artırmanın ağırlık kaybını fazla etkilemediği görülmektedir [27]. Anthony vd [29] tarafından yapılan bir araştırmada, bitümlü kömür ve linyit örneklerinin pirolizinde basıncın etkisi incelenmiştir. Isıtma hızının 10^4 K/s olduğu deneylerde basınç 10-10⁻⁴ MPa aralığında değiştirilmiştir. Bitümlü kömür örneğinde basıncın artışı ile ağırlık kaybının %55'ten %40'a düştüğü bulunmuştur. Bu durum basınç artışı ile kömür gözeneklerinde ürün kalma süresinin artması sonucu ikincil reaksiyonların artmasına bağlanmaktadır. Suuberg [30] ve Lee [8] bu görüşe ek olarak basıncın artışı ile tırm krakinge uğrayarak katı ve gaz ürünlere bozunmasının da ağırlık kaybını azalttığını belirtmektedir.

III.1.5. Ortam: Flash piroliz vakumda veya inert bir ortamda yapılabildiği gibi hidrojen, buhar ve oksijen içeren reaktif ortamlarda da yapılabilir. Reaktif ortamlar daha çok ürün miktarlarını ve ikincil reaksiyonları etkilemektedir. Reaktif ortam olarak daha çok hidrojen seçilmektedir. Johnson [31] tarafından yapılan bir araştırmada, azot ortamında %25 olan ağırlık kaybı, aynı şartlarda hidrojen ortamında %65 elde edilmiştir. Jones [32] tarafından akışkan yataкта buhar ile yapılan pirolizde uçucu ürün veriminin arttığı gözlenmiştir. Torrest ve Van Meurs [22], buhar ortamında yapılan pirolizde toplam verimin %20 arttığını bulmuşlardır. Bu artış karbon-buhar reaksiyonlarının artışıyla bağlanmaktadır. Oksijen ortamında Badzioch ve Hawksley [23] tarafından yapılan bir piroliz çalışmasında, ağırlık kaybının oksijen ortamından fazla etkilenmediği saptanmıştır.

III.1.6. Partikül Büyüklüğü: Partikül büyüklüğünün pirolizde etkisi zaman-sıcaklık ilişkisi açısından dır. Ayrıca, pirolize gaz-katı heterojen reaksiyon sistemi açısından bakıldığında, partikül büyüklüğünün ısı, kütle ve momentum transferini de etkileyeceği açıktır. Partikül büyüklüğünün etkisi kullanılan deneysel sisteme de bağlıdır. Örneğin tutuklanmış örnek tekniğinde; kullanılan kömürün partikül büyüklüğü artıkça ağırlık kaybının az da olsa düştüğü görülmektedir. Bu konuda yapılan bir araştırmada [2], 53-100 µm aralığında partikül boyutunun artırımı ağırlık kaybında %3 azalmaya neden olmuştur. Suuberg ' e göre [33], partikül büyüklüğünün artması ile ağırlık kaybı ve sıvı verimi azalırken metan ve karbonoksitleri verimi artmaktadır. Partikülün büyümesi ile ısı transferinin güçleşmesi ve ısınma hızının düşüşü ayrıca uçucu ürünlerin kömür matrisinden difüzyona karşı direncin artması ağırlık kaybını azaltan nedenler arasında sayılabilir.

Partikül boyutunun etkisi serbest düşmeli reaktörlerde daha belirgindir. Çünkü partikül büyüklüğü partikülün terminal hızını, dolayısıyla reaktörde kalma süresini değiştirir, bu ise ağırlık kaybını etkileyen bir faktördür. Serbest düşmeli bir reaktörde yapılan bir araştırmada [34], partikül büyüklüğünün azalması ile ağırlık kaybı ve gaz ürün veriminin arttığı bulunmuştur. Bu durumun başta gelen nedeni küçük partiküllerin kalma süresinin daha uzun olmasıdır.

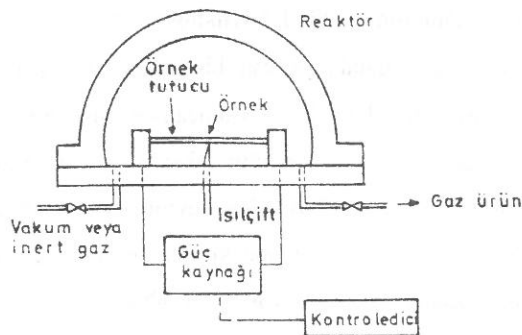
III.2. Flash Pirolizde Kullanılan Deneysel Teknikler

Flash piroliz çalışmaları incelendiğinde başlıca iki deneysel yöntemin kullanıldığı görülür. Bu deneysel tekniklerin ilkinde kömür örneği durgun/sabit durumdadır ve bu yönetime "tutuklanmış örnek" (captive sample) tekniği denir. Diğer yöntemde ise kömür örneği piroliz cihazına sürekli beslenir, bu yönetime de "sürekli kömür akışı" (continuous coal flow) tekniği denir [2, 25].

III.2.1. Tutuklanmış Örnek Tekniği

Bu yöntem piroliz sisteminde kömürün konumunun sabit olması bakımından standart yöntemlerle uçucu madde tayininde kullanılan sistemlere benzer, ancak ısıtma hızı çok farklıdır. Tipik bir tutuklanmış örnek reaktörü şekil 3'te verilmiştir.

Flash pirolizde bu yöntemin çok kullanılan ve bu yönetime güzel bir örnek şekli ısıtmalı ızgara sistemidir. Antony [27] tarafından kullanılan bu yöntemde, çok az miktarda (birkaç mg) kömür örneği paslanmaz çelikten bir ızgaraya konularak elektrik akımı ile ısıtılır. Deney öncesi ve sonrası kömür tartımlarından ağırlık kaybı hesaplanmaktadır. Benzer sistem 500°C/s ısıtma hızı ve son sıcaklık 1200°C olmak üzere Gavalas ve Wilks tarafından da kullanılmıştır.



Şekil 3. Tipik bir tutuklanmış örnek reaktörü [35]

Tutuklanmış örnek yönteminin farklı bir şekli de "pyroprobe" tekniğidir. Bu teknikte kömür örneği ısıtılan bir proba konulmakta ve bu bir gaz kromatografisinin injeksiyon bölümüne bağlanarak oluşan ürünler, analiz için, taşıyıcı bir gaz ile gaz kromatografisinin kolonuna verilir. Isıtıcı eleman olarak genellikle platin telin kullanıldığı bu yöntemde yüksek sıcaklık ve ısıtma hızı elde etmek mümkündür. Bu yöntemde kullanılan iki reaktör sistemi için deneysel parametrelerin özeti Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Tutuklanmış örnek tekniğinde kullanılan iki reaktör tipi için deneysel parametreler [39]

Parametre	Reaktör tipi	
	Isıtılmalı ızgara	Pyroprobe
Örnek miktarı (mg)	5-15	50-1000
Sıcaklık (°C)	>1200	>900
Basınç (bar)	0-160	1-150
Isıtma hızı (K/s)	Yavaş-5000	Yavaş-20
Gaz akışı (m/s)	Çok düşük-0.3	Çok düşük-10
Keskinlik	Tar+%2-3, Char+%1-2	Tar+%2-3, Char+%3-4

III.2.2. Sürekli Kömür Akışlı Teknikler

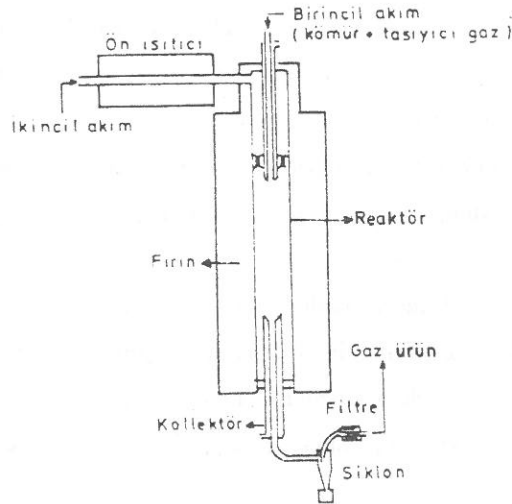
Bu tür çalışmalarda en çok kullanılan sistemler akışkan yataklar, sürüklemeli akış (entrained flow) veya laminer akışlı (laminar flow) reaktör denilen sistemler ve serbest düşmeli (free-fall) reaktörlerdir.

Akışkan yataklı reaktörlerde, kömür önceden ısıtılan ve genellikle kum içeren yataktan bir inert gazla geçirilerek pirolize uğrattır. Ticari ölçekte çalışan COED prosesinde bu yöntem uygulanmaktadır.

Daha yaygın olarak kullanılan ve laminer akışlı reaktör de denilen sürüklemeli akış reaktörlerin tipik bir örneği Şekil 4'te verilmiştir. Bu tür reaktörlerde kömür örneği, debisi oldukça düşük olan birincil gaz akımı ile su-soğutmalı bir enjektörden dikey konumdaki reaktöre verilir. Bu esnada, ön ısıtmaya tabi tutulmuş, daha büyük debideki ikincil gaz akımı

da üstten gönderilir. Gaz akımın toplam debisi Reynolds sayısı laminer akım şartlarında olacak şekilde ayarlanır, böylece partiküllerin reaktörde radyal yönde dağılması önlenir. Reaktörü terkeden partiküller ve uçucu ürünler önce bir su-soğutmalı toplayıcıdan geçirilip sonra partiküllerin ayrılması için bir siklonla verilir [25]. Ayrıca siklon çıkışında tar filtresi [32] veya soğutucu tuzaklar [37] kullanılarak sıvı ürün toplamak mümkündür. Bu tür sistemler genellikle reaktörün altındaki toplayıcının konumu değiştirilebilecek şekilde tasarlanmaktadır. Böylece toplayıcı aşağı ve yukarı hareket ettirilerek partiküllerin reaktörde kalma sürelerini değiştirmek mümkündür. Bunun yanında ikincil gaz akımının hızını değiştirerek de kalma süresini ayarlamak mümkündür. Bu iki özellik bu sisteme özgü avantajlardır.

Serbest düşmeli reaktörlerde, kömür örneği, önceden ısıtılan, reaktöre üstten beslenerek parçacıklar terminal hızları ile serbest düşmeleri esnasında pirolize uğrayarak reaktörü alttan terkederler. Bu sistemde parçacıkların reaktörde kalma süreleri büyüklüklerine ve reaktörün uzunluğuna bağlıdır. Örneğin; Feldman 150-300 mm boyutundaki partiküllerin 92 cm uzunluğundaki reaksiyon bölgesinde kalma süresini 0.33 s, Mosely ve Paterson 100-150 mm boyutundaki partiküllerin 137 cm reaksiyon bölgesinde 0.5 s bulmuşlardır. Bu yöntemde kullanılan üç reaktör tipi için deneysel parametreler Tablo 3'te özetlenmiştir.



Şekil 4. Tipik bir sürüklemeli akış reaktörü [25]

Tablo 3. Sürekli kömür akışı tekniğinde kullanılan üç reaktör tipi için deneysel parametreler [2]

Parametre	Reaktör tipi		
	Serbest düşmeli (free fall)	Sürüklemeli akış (entrained flow)	Akışkan yatak (fluidized bed)
Kalma süresi (s)	0,45-20	0.001-20	10-26000
Sıcaklık (°C)	450-1600	400-2000	400-1200
Isıtma hızı (K/s)	1000	10000	0,06-1000

IV.SONUÇ

1.Piroliz kömürlerden nitelikli yakıtlar elde edilmesi ve kömürlerin iyileştirilmesi bakımından pratik ve kolay bir yöntemdir.

2.Flash piroliz uçucu ürünün verimi açısından yavaş pirolize göre daha avantajlıdır, çünkü elde edilen uçucu ürünün standart yöntemlerle bulunan uçucu maddeye oranı genellikle 1'in üzerindedir. Ayrıca flash piroliz yoğun olmayan bir fazda gerçekleştiği için ikincil reaksiyonlar minimize olmaktadır. Bunun yanında kömürün kalma süresini ve pik sıcaklığını değiştirerek ürünlerin niteliğini de etkilemek mümkündür.

3.Piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürün çok sayıda bileşen içeren değerli bir üründür. Daha ileri işlemlerle (hidrojenasyon gibi) sıvıdan temiz sıvı yakıtlar ve kimyasallar üretmek mümkündür.

4.Katı ürün (char) doğrudan kullanımı ve gazlaştırarak sentez gazı vb. ürünler elde etmek mümkündür. Çünkü piroliz sonunda katı ürün orjinal kömüre göre hala önemli miktarda uçucu madde içermekte ve karbonca zenginleşmektedir. Bu bakımdan piroliz sistemlerinin yakma veya gazlaştırma sistemleri ile entegre çalışması pirolizi çok daha ekonomik kılacaktır.

KAYNAKLAR

[1] J.Owen, "Conversion and uses of liquid fuels from coal", *Fuel*, vol.65, pp.755-761, 1981.

- [2] J.B.Howard, *Chemistry of Coal Utilization*, (Ed.M.A.Elliott),12.Bölüm, John Wiley and Sons, 1981.
- [3] I.Wender, "Coal science in changing world", *Fuel*,vol.64, pp.1035-1038, 1985.
- [4] K.C.Teo, A.P.Watkinson, "Rapid pyrolysis of Canadian coals in a miniature spouted bed reactor", *Fuel*, vol.65, pp.949-959, 1986.
- [5] W.X.Chun, A.Tomita, "Effect of coal type on the flash pyrolysis of various coals", *Fuel*, vol.66, pp.627-631, 1987.
- [6] H.Jüngten, "Review of kinetics of pyrolysis and hydrolyrolysis in relation to the chemical constitution of coal", *Fuel*, vol.63, pp.731-737, 1984.
- [7] P.L.Jr.Walker, "Structure of coals and their conversion to gaseous coals", *Fuel*, vol.60, pp.802-802, 1981.
- [8] Chun Wai Lee, Alan W. Scaroni, Robert G.Jenkins, "Effect of pressure on the devolatilization and swelling behaviour of a softening coal during rapid heating" *Fuel*, vol.70, pp.957-965, 1991.
- [9] P.R.Solomon, T.H.Fletcher, R.J.Pugmire, "Progress in coal pyrolysis", *Fuel*,vol.72, no.5, pp.587-597, 1993.
- [10] Wang Jie, Cao Yuqun, Yan Yongjie, Gao Jinsheng, "Heat transfer and kinetics of lignite devolatilization in wire-mesh apparatus", *Fuel Processing Technology*, vol.38, pp.57-67, 1994.
- [11] Zihua Ma, Zibin Zhu, Chengfang Zhang, Hainhuya Jin, "Flash hydrolyrolysis of Zalannoer lignite", *Fuel Processig Techonology*,vol.38, pp.99-109, 1994.
- [12] P.R.Solomon, D.G.Hamblen, R.M.Carangelo, M.A.Serio, G.V.Deshpande, "A general model of coal devolatilization", *ACS, Div.of Fuel Chem.Preprint*, vol.32, no.2, pp.83-88, 1987.
- [13] P.J.J.Tromp, J.A.Moulijn, *Slow and rapid pyrolysis of coal*, New Trends in Coal Science, NATO ASI, D.Reidel Pub.Co., 1988.
- [14] C.Y.Wen, S.Dutta, *Coal Conversion Technology*, Addison Wesley Publishing Co., Massachusetts, 1979.

- [15] M.Steinberg, *The flash pyrolysis and dropyrolysis of coal*, Atlantic Research Lab., Report no:30, Canada, 1982.
- [16] N.Nsakal, P.L.Jr.Walker, R.H.Essenhing, "Characteristics of chars produced by pyrolysis following rapid heating of pulverized coals", U.S.Dep.of Energy, Technical Report 2, 1987.
- [17] H.Jüngten, K.H.Van Heek, "An update of German non-isothermal coal pyrolysis work", *Fuel Processing Technology*, vol.2, pp.261-293, 1979.
- [18] D.S.Scott, J.Ppiskorz, "Pyrolysis of low rank Canadian coals", *Fuel Processing Technology*, vol.13, pp.157-186, 1986.
- [19] R.J.Tyler, "Flash pyrolysis coals: Devolatilization of bituminous coals in a small fluidized bed reactor", *Fuel*, vol.59, pp.218-226, 1980.
- [20] P.Corte, V.Herault, S.Castillo, J.P.Traverse, "High temperature gasification of carbonaceous materials by flash pyrolysis: thermal aspects", *Fuel*, vol.66, pp.1107-1114, 1987.
- [21] H.I.Smith, G.J.Werner, *Coal Conversion Technology*, Noyes Data Corporation, 1976.
- [22] R.S.Tprrest, P.Van Meurs, "Laboratory studies of the rapid pyrolysis and desulphurization of Texas lignite", *Fuel*, vol.59, pp.458-464, 1980.
- [23] S.Badzioch, P.G.W.Hawksley, "Kinetics of thermal decomposition pulverized coal particles", *Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev.*, vol.9, no.4, pp.521-530, 1970.
- [24] S.Badzioch, "Rapid and controlled decomposition of coal", *The British Coal Utilization Research Association*, vol.25, no.8, pp.285-301, 1961.
- [25] G.R.Gavalas, *Coal Science and technology 4: Coal Pyrolysis*, Elsevier, 1982.
- [26] D.B.Anthony, J.B.Howard, "Coal devolatilization and hydrogasification", *AIChE*, vol.22, pp.625-656, 1976.
- [27] D.B.Anthony, J.B.Howard, H.C.Hottel, H.P.Meissner, "Rapid devolatilization of pulverized coal", 15.Int.Symp.on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1974.
- [28] E.M.Suuberg, P.E.Unger, W.D.Lilly, "Experimental study on mass transfer from pyrolysing coal particles", *Fuel*, vol.64, pp.956-962, 1974.

- [29] D.B.Anthony, J.B.Howard, H.C.Hottel, H.P.Meissner, "Rapid devolatilization and hydrogasification of bituminous coal", *Fuel*, vol.55, pp.121-128, 1976.
- [30] J.L.Johnson, *Kinetics of Coal Gasification*, John Wiley and Sons, New York, 1979.
- [31] E.M.Suuberg, W.A.Peters, J.B.Howard, "Product composition in rapid hydropyrolysis of coal", *Fuel*, vol.59, pp.405-412, 1980.
- [32] J.F.Jones, M.R.Schmid, R.T.Eddinger, "The thermal decomposition of coal", *Chem.Eng.Progress*, vol.60, no.6, pp.69-73, 1964.
- [33] E.M.Suuberg, W.A.Peters, J.B.Howard, "Product composition and kinetics of lignite pyrolysis", *ACS, Div. of Fuel Chemistry*, Preprint 22(1), pp.112-136, 1977.
- [34] H.Erşahan, *Beyazarı Linyitlerinin Çabuk(flash) Pirolyzi*, Doktora Tezi, Ankara Üniv.Fen Bil.Enst., Ankara, 1988.
- [35] G.R.Gavalas, K.A.Wilks, *AIChEJ*, vol.26, pp.201-212, 1980.
- [36] M.E.Morgan, R.G.Jenkins, "Pyrolysis of lignite in an entrained-flow reactor", *Fuel*, vol.65, pp.757-763, 1986.
- [37] W.S.Brien, J.W.Chen, A.Moslehi, R.C.R.Wu, "Kinetic modelling of coal pyrolysis in a laminar-flow reactor", *ACS Div.of Fuel Chem.*, Preprint 32(3), pp.99-104, 1987.
- [38] L.Conti, "Flash Pyrolysis of an Italian Low Rank Coal", *Fuel Processing Technology*, vol.17, pp.101-115, 1987.
- [39] Z.S.Gonenc, Jon.R.Gibbins, I.E. Katheklakis, and R. Kandiyoti, "Comparison of coal pyrolysis product distributions from tree capative sample techniques", *Fuel*, vol.69, pp.383-390, 1990.