

Ermenek Linyit Kömürünün Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu

Ersin GÜLER¹, Ramazan MİRZAOĞLU

Selçuk Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kampus, Konya

Özet: Bu çalışmada, Ermenek Kömürü süperkritik gaz ekstraksiyonu metodu ile sınıflandırılmıştır. Elde edilen ürünler değişik çözücülerde çözülerek sınıflandırılmıştır. % 52,22 sabit C ihtiva eden Ermenek Linyiti, 360 °C de 120, 150, 200, 278 atm basınç altında, 0,5 litrelik bir otoklavda toluen ile süperkritik şartlarda- ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon verimi şartlara bağlı olarak, susuz-külsüz kömürün % 19 – 28 i olarak bulunmuştur. Süperkritik gaz ekstraktı, değişik organik çözücülerle ekstrakte edilerek, petrol eterinde çözünen, petrol eterinde çözünmeyip benzende çözünen ve hem petrol eterinde hem de benzende çözünmeyen olarak üç ana kısma ayrılmıştır. 200 atm basınçta gerçekleştirilen deney sonucunda elde edilen ürünlerin ve ekstraktların IR spektrumları alınarak, Ermenek Linyitinin kimyasal yapısı ve özellikleri aydınlatılmaya çalışılmıştır. Aynı zamanda gaz ekstraksiyonu esnasında meydana gelen uçucu kükürtlü bileşikler de tayin edilmiştir. Bu yöntemin geliştirilerek daha büyük ölçekte yapılabileceği ve kömürden sıvı yakıt elde etme konusunda ekonomik olup olmadığının araştırılması uygun olacaktır.

Anahtar Kelimeler: Kömür, Süperkritik şartlar, ekstraksiyon, kömürün sınıflandırılması.

Supercritical Fluid Extraction of Ermenek Lignite

Abstract: In this study, Ermenek Coal has been liquefy by supercritical gas extractions method. The products have been classified by different solvents. Ermenek Lignite containing 52,22 % fixed C has been extracted at 360 °c under 120, 150, 200, 278 atm pressure –supercritical conditions- with toluen in an autoclave. It has been found that efficiency of extraction is between 19-28 % of dry ash free coal. The supercritical gas extracts have been separated in to three fractions; by solvent fractionations- petroleum ether solubles, petroleum ether insolubles, benzene solubles and petroleum ether and benzene insolubles-. The fractions obtained under 200 atm and extractes have been analyzed by means of IR spectrophotometer. The properties and chemical structure of the products have been discussed. In addition, volatile sulphur compounds occurred during supercritical gas extractions under that conditions was analyzed.

¹ E-mail : eguler@selcuk.edu.tr

Giriş

Kömürün önemi, bilhassa son yıllardaki petrol krizinden ve savaşlardan dolayı, bütün dünyada gittikçe artmaktadır. Kömüre sıvı yakıt ve kimyasal madde kaynağı olarak bakılmaktadır. Bilindiği gibi ülkemizin toplam ihracat gelirinin büyük bir kısmı petrol ithalatına yatırılmaktadır. Türkiye'nin petrol rezervinin oldukça sınırlı olmasına karşılık, kömür potansiyelinin büyük boyutlarda olduğu, özellikle linyit yataklarının gelecek için değerlendirildiğinde, önemli ölçüde imkanlar sunacağı açıktır[1].

Bugüne kadar, kömürden sıvı yakıt ve kimyasal ham madde üretimi genellikle kömürün prolizi ve hidrojenasyonu ile gerçekleştirilirken, zamanımızda farklı proseslerle sıvı ürünlere dönüştürülmesi üzerinde çalışmalar giderek artmıştır. Bu metotlar arasında kömürün süperkritik gaz ekstraksiyonu ümit vermektedir. Kömürün sıvı ürünlere dönüştürülmesindeki amaç, kömürdeki H / C oranını artırarak petroldeki orana ulaştırmak, en azından yaklaştırmaktır.

Kömür, proliz esnasında sıcaklığın etkisi ile bozunarak kok, katran, su ve gaza dönüşmektedir. Kokta H / C oranı orijinal kömürden düşükken, katranda daha yüksektir. Prolize dayanan pek çok prosesler geliştirilmiş olup, bunların en önemlileri Coed, Toscoal, Garrett ve Lurgi prosesleridir [2,3,4,5].

Kömürün hidrojenasyonu ya doğrudan doğruya katalizörlerin yardımıyla H₂ gazı ile ya da tetralin, dekalin gibi hidrojen veren çözücülerle kömürü reaksiyona sokarak gerçekleştirilmektedir. Bu konuda geliştirilen prosesin ismi Synthoil prosesidir[6]. Son yıllarda kömürün süperkritik gaz ekstraksiyonu üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır. Maddocks ve J. Gibson yaptıkları bir çalışmada bu prosesin ekonomik olduğunu savunmuşlardır. Halen bu konuda İngiltere ve Amerika'da pek çok çalışmanın patenti alınmıştır[7].

Kömürün süperkritik şartlarda ekstraksiyonu sıcaklık ve basınç altında gaz ile yapılmaktadır[8]. Yüksek sıcaklıkta kaynayan maddeler ve kömürün uçucu ürünleri gaz fazına geçmektedir. Proseste uygulanan şartlarda, kömürün prolize uğramamasına dikkat edildiğinden, termik bozunmanın önüne geçilmektedir. Bu sebeple elde edilen ekstrakt, Vahrman tarafından ileri sürülen teoriye göre, kömürün gözeneklerinde tutunmuş maddeleri ihtiva etmektedir[9,10].

Kömürün süperkritik gaz ekstraksiyonunun, proliz ve hidrojenasyonuna kıyasla bir takım üstünlükleri vardır. Proliz esnasında çıkan gazlarla hidrojen kaybı olduğu halde, süperkritik gaz ekstraksiyonunda gaz çıkışı yok denecek kadar az olduğu için hidrojen kaybı yoktur. Süperkritik ekstraksiyonun sıvı ürün verimi, prolizin veriminden oldukça yüksektir[11].

Kömürün hidrojenasyonunda kullanılan katalizörün sıvı ürünü kirlenme problemi süperkritik gaz ekstraksiyonunda yoktur. Kömürün yapısı bilinmeden hidrojenasyon için uygun katalizör seçimi mümkün değildir. Süperkritik ekstraksiyon ürünleri bozunmaya uğramadan üretildiklerinden, ekstraktın incelenmesi kömürün yapısı hakkında doğrudan bilgi edinme imkanı sağlayacağından, hidrojenasyon için uygun katalizör seçimi de kolaylaşacaktır. Sunulan çalışmada süperkritik gaz ekstraksiyon verimi ile proliz verimi karşılaştırılmış ve ekstraksiyon veriminin daha yüksek olduğu görülmüştür.

Sunulan tezin amacı, Ermenek Linyitinin 360 °C de ve değişik basınçlarda süperkritik gaz ekstraksiyonuna tabii tutulması, ekstraksiyon sonucunda elde edilen ürünlerin IR spektrumlarının incelenerek, Ermenek Linyitinin ve ürünlerinin özelliklerini ve kimyasal yapısını aydınlatmaya çalışmaktır.

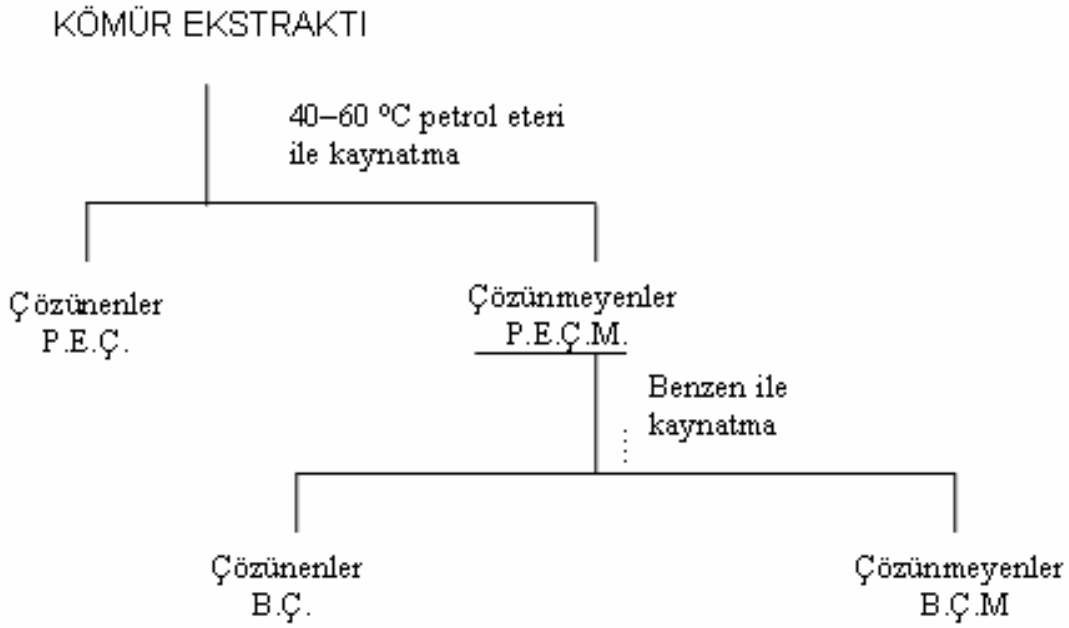
Deneysel Metot:

Ermenek Linyiti, Konya linyit İşletmeleri Müdürlüğünden temin edilmiştir. Öğütülen numune en büyüğü 30 mesh olan bir elekler serisinden geçirilerek, 50 meshlik eleğin altına geçip, 80 meshlik elek üzerinde kalan kömür deneylerde kullanılmıştır. Ermenek Linyiti süperkritik gaz ekstraksiyonuna tabii tutulmadan önce kimyasal analizi yapılmıştır[12].

Ekstraksiyon işlemi Cooks (İngiltere) firmasından alınan, 400 atm basınç ve 600 °C sıcaklığa dayanıklı olan bir otoklavda yapılmıştır. Otoklav, çözücü ile numunenin temasını sağlamak amacıyla 60 ° lik açı ile sallanarak çalışmaktadır. Ekstraksiyon 360 °C de ve değişik basınçlarda yapılmıştır. Çözücü olarak, kritik sıcaklığı 318,57 °C, kritik basıncı 40,55 atm olan toluen kullanılmıştır. Denemelerde kömür ile çözücü birlikte otoklava konularak otoklavın kapağı kapatılmış, içindeki hava azot gazı yardımıyla dışarı çıkarılmış ve sonra ısıtma işlemine başlanılmıştır. Sıcaklık 250 °C ye gelince motor çalıştırılmış ve karıştırma başlamıştır. İstenilen sıcaklığa gelince (360 °C) reaksiyonun tamamlanması için 30 dk bekletilmiştir. Bu sürenin son 5 dakikasında toz halindeki kömürün çıkan gazla sürüklenmemesi ve dibe çökmemesi için

motor kapatılarak çalışma durdurulmuştur. Sonra çıkış vanası yavaşça açılarak çıkan gaz ürün soğutucularda yoğunlaştırılıp balonlarda toplanmıştır. Balonlarda toplanan kısım, çözücü, bir miktar su ve ekstraktan oluşmaktadır. Çıkış borusu ve balonlar tetrahidrofur ile yıkanarak ekstraktın tamamının alınmasına çalışılmıştır. Balonlarda yoğunlaşmayan gazlar içinde amonyaklı kadmiyumasetat bulunan bir yıkama şişesinden geçirilip, kükürtlü bileşiklerin kantitatif tayini ayarlı iyot çözeltisi ile yapılmıştır.

Ekstrakt süzülüp, ksilol cihazı ile suyu tayin edildikten sonra çözücü buharlaştırılmış, geriye kalan ekstrakt etüvde 50 °C de vakum altında değişmez ağırlığa kadar ısıtılıp, kurutulurak miktarı tayin edilmiştir. Süperkritik gaz ekstraktı petrol eteri ve benzen gibi organik çözücülerle ekstrakt edilerek fraksiyonlarına ayrılmış ve bunların IR spektrofotometreleri incelenmiştir[Şekil.1].



Şekil 1. Ekstraktların Fraksiyonlanması

Ekstrakt, petrol eterinde çözünenler (P.E.Ç.), petroleterinde çözünmeyip benzende çözünenler (B.Ç.) ve hem petrol eterinde hem de benzende çözünmeyenler olmak üzere 3 e ayrılmıştır.

Araştırma Sonuçları

Ermenek linyitinin süperkritik gaz ekstraksiyon ürünlerinin verimleri Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Ekstraksiyon ürünlerinin verimleri

	g miktar	% havada kuru kömürde	% susuz kömürde
			(1. deneme, 120 atm.)
Ekstrakt	3,95	16,67	17,64
Su	1,30	5,49	-
Bakiye kömür	17,45	73,42	77,90
Kayıp	1,00	4,22	4,46
Toplam	23,70	100,00	100,00
			(2. deneme, 150 atm.)
Ekstrakt	4,70	19,83	20,72
Su	1,00	4,22	-
Bakiye kömür	17,20	72,57	75,77
Kayıp	0,80	3,38	3,53
Toplam	23,70	100,00	100,00
			(3. deneme, 200 atm.)
Ekstrakt	5,10	21,52	22,37
Su	0,90	3,80	-
Bakiye kömür	16,70	70,46	73,25
Kayıp	1,00	4,22	4,38
Toplam	23,70	100,00	100,00
			(4. deneme, 278 atm.)
Ekstrakt	5,70	24,05	24,78
Su	0,70	2,95	-
Bakiye kömür	16,70	70,46	72,61
Kayıp	0,60	2,54	2,61
Toplam	23,70	100,00	100,00

Tablo 1’den de görüldüğü gibi ekstrakt verimi basınca bağlı olarak artmaktadır. Bu verimler, Tunçbilek ve Elbistan-Afşin linyitleri süperkritik gaz ekstraksiyonu verimlerine yakındır[13,14]. Yine Palmer ve Vahrman’ın farklı şartlarda elde ettikleri proliz katran verimi en fazla % 11,0 iken (susuz-külsüz kömürde), bu çalışmadaki maksimum verim % 28,28 dir. Bu da bize süperkritik gaz ekstraksiyonu metodunun, proliz metodundan üstün olduğunu göstermektedir.

Yüksek ranklı kömürlerin süperkritik gaz ekstraksiyonu esnasında prolize uğramadığı[1], düşük ranklı kömürlerin ise 360 °C civarında proliz olması beklenmektedir. Analizler sonucunda elde edilen su ve kayıp değerleri de, Ermenek Linyitinin ekstraksiyon sırasında prolize uğradığını desteklemektedir.

Süperkritik gaz ekstraktı değişik çözücülerle ekstrakte edilerek üç ana kısma ayrılmıştır. Ayrılan bu kısımlar Zonguldak Taşkömürü ile , Tunçbilek, Afşin-Elbistan linyitleri ana fraksiyon ürünleri ile karşılaştırılmış ve sonuçlar Tablo 2. ve Tablo 3’de verilmiştir.

Tablo 2. Süperkritik gaz ekstraktı çözücü ekstraksiyon verimleri

	% ekstrakta	% susuz-külsüz kömürde
(1. deneme, 120 atm)		
Petrol eterinde çözünenler	30,38	6,27
Petrol eterinde çözünmeyip benzende çözünenler	17,72	3,65
Petrol eteri ve benzende çözünmeyenler	51,90	10,72
Toplam	100,00	20,64
(2. deneme, 150 atm)		
Petrol eterinde çözünenler	27,76	6,70
Petrol eterinde çözünmeyip benzende çözünenler	19,14	4,64
Petrol eteri ve benzende çözünmeyenler	53,20	12,90
Toplam	100,00	24,24
(3. deneme, 200 atm)		
Petrol eterinde çözünenler	29,41	7,70
Petrol eterinde çözünmeyip benzende çözünenler	21,57	5,64
Petrol eteri ve benzende çözünmeyenler	49,02	12,83
Toplam	100,00	26,27
(4. deneme, 278 atm)		
Petrol eterinde çözünenler	29,82	8,64
Petrol eterinde çözünmeyip benzende çözünenler	22,80	6,61
Petrol eteri ve benzende çözünmeyenler	47,38	13,74
Toplam	100,00	28,99

Tablo 3. Ermenek linyiti süperkritik gaz ekstraktı çözücü ekstraksiyonu verimlerinin karşılaştırılması

Ekstrakt % leri	Ermenek linyiti	Zonguldak taşkömürü	Tunçbilek linyiti	Elbistan-Afşin linyiti
P.E.Ç.	29,82	3,90	35,00	37,10
B.Ç.	22,80	40,50	37,50	35,50
B.Ç.M	47,80	55,60	27,50	27,40

Tablo 3'e bakıldığında, Ermenek Linyiti ekstraktının petrol eterinde çözünen (P.E.Ç.) fraksiyonu (29,82), Zonguldak taşkömürü fraksiyonundan (3,90) çok fazla olmasına rağmen, petrol eterinde çözünmeyip benzende çözünen (B.Ç.) fraksiyonu, taşkömürü fraksiyonundan daha az olduğu görülmektedir. Petrol eterinde çözünen maddelerin, parafinler ve küçük moleküllü aromatik bileşiklerden oluştuğu bilindiğine göre, parafin ve küçük moleküllü aromatik bileşiklerin linyitte, taşkömürüne oranla daha fazla olduğu sonucuna varılabilir. Bunun sebebi, kömür yaşlandıkça ihtiva ettiği küçük moleküllü bileşiklerin azalması, buna karşılık polisiklik yapıda aromatik bileşiklerin artması olarak söylenebilir.

Tablo 4. Süperkritik gaz ekstraksiyonu sonucunda Ermenek linyitinden uzaklaştırılan kükürt miktarı

	Kükürt miktarı ,mgr	Susuz kömürde % kükürt
1. deneme	12,47	2,90
2. deneme	24,30	5,65
3. deneme	35,42	8,24
4. deneme	78,52	18,26

Tablo 4'den de görüldüğü gibi süperkritik gaz ekstraksiyonu esnasında kömür bünyesinden, basınca bağlı olarak toplam kükürt % 5-18 arasında gaz fazına geçmiştir. Bu kükürtlerin genelde organik kükürtlerden uzaklaştırıldığı söylenebilir. Böylece kömürün bünyesindeki organik kükürtlerin % 9-56 lık kısmı uzaklaştırılmış olmaktadır.

Deneylerde kullanılan kömür numunesi ve elde edilen bütün kısımların IR spektrumları alınarak ürünler hakkında az da olsa bilgi edinilmeye çalışılmıştır. Kömür numuneleri ile ilgili bazı fonksiyonel grupların absorpsiyon bantları tablo 5'de gösterilmiştir.

	IR cm ⁻¹
Toluen ekstraktı	1375-1450(-CH ₃ , -CH ₂), 1605(C=C(aromatik), C = O),1720 (C =O(karbonil)), 2960-2850 (C-H(alifatik)), 3000-3100 (C – H(aromatik , alifatik))
Petrol eterinde çözünenler	680-900 (düzlem dışı deformasyon), 1200-1300 (C-O(fenoller, alkoller),O-H(deformasyon), C-O-C (alifatik aromatik gerilme)), 1375-1450 (CH ₃ -CH ₂), 1605 (C=C(aromatik), C=O(kinon, karboksil)), 1720 (C=O)(karbonil)), 2960-3100 (C-H(alifatik ve aromatik)), 3500-3300 (O-H(gerilme))
Benzende Çözünenler	1200 (C-O(fenoller ve alkoller), 1605 (C=C(aromatik), 1450 (-CH ₂ ve -CH ₃), 1720 (karbonil), 2960-3000 (C-H(alifatik)), 3500 (O-H(gerilme))
Petrol eteri ve benzende çözünmeyenler	1605 (C=Cşiddetli), 1720 (C=O(karbonil), 2960 (C-H (alifatik aromatik yan zincirler))

IR spektrumlarının sonuçlarının incelenmesi sonucu, toluen ile alifatik, aromatik, hidroaromatik yapıların yanında asidik, bazik ve nötr özelliklerde, heteroatom ihtiva eden , molekül ağırlığı çok fazla olmayan kısımların ekstrakte edildiği söylenebilir.

Petrol eteri ekstraksiyonun daha çok parafinler gibi alifatik bileşiklerle, küçük molekülü aromatik hidrokarbonları, aromatik oksijenli bileşikleri bulundurduğu söylenebilir.

Benzen ile kömürden bazı aromatik ve hidroaromatik bileşiklerle, alifatik bileşiklerin yanında oksijenli bileşiklerin de ekstrakte edildiğini söyleyebiliriz. Petrol eteri ekstraktında bantlar daha şiddetli iken, bunun benzende daha yayvan olması, benzen ekstraktının daha büyük molekül ağırlıklı maddeleri bulundurduğunu gösterir.

Bakiyede büyük molekül ağırlıklı alifatik ve yan zincirli aromatik ve hidroaromatik, aynı zamanda oksijenli kısımların da bulunduğu söylenebilir.

Tartışma

Sunulan bu çalışmada % 52,22 sabit C (susuz-külsüz kömür) ihtiva eden Ermenek Linyiti 360 °C de 120, 150, 200 ve 278 atm basınçta toluen ile süperkritik şartlarda ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon verimi şartlara bağlı olarak kömür numunesinin % 19-28'i civarındadır. Süperkritik gaz ekstraktı değişik organik çözücülerle (petrol eteri ve benzen) ekstrakte edilerek fraksiyonlarına ayrılmış ve elde edilen fraksiyonların kantitatif tayinini yanında, ihtiva ettiği fonksiyonel gruplar da IR spektrofotometresinde incelenmiştir. Süperkritik gaz ekstraksiyonu esnasında, kömür numunesinin rankının düşük olmasından dolayı bir miktar proliz olduğu elde edilen su miktarından ve kayıplardan anlaşılmıştır.

Süperkritik gaz ekstraksiyonu ile elde edilen ekstrakt verimi, prolizden elde edilen katran veriminden çok yüksektir. Buna karşılık, proliz esnasında oluşan gaz miktarı fazladır. Ancak son yıllarda gaz yakıtlar da sıvı yakıtlardan üretildiklerinden, gaz yakıt üretimi için kömürün prolizine gerek kalmamıştır. Sıvı ürün verimi süperkritik gaz ekstraksiyonunda çok yüksek olduğundan, bu prosesin prolizin yerini alması mümkündür.

Süperkritik gaz ekstraksiyonu esnasında kömürde hava kirliliğine ve kataliz zehirlenmesine yol açan kükürtlü bileşiklerin de önemli bir kısmı uzaklaştırılmıştır.

Kaynaklar

1. Mirzaoğlu, R. , **0-10 mm Zonguldak Taşkömürünün Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu**, Doktora Tezi, Trabzon, 1978.
2. Coed Plant for Coal Convection., **chemical Engineering Progress**, 75-80, 1973.
3. Toscoal.,**The Oil and Gas Journal**, 85, 1974.
4. Garrett's Coal Pyrolysis., **Chemical Engineering Progress**, 72-73, 1974.
5. Lurgi-Ruhrgas Shale Oil Process., **Hydrocarbon Processing**, 269-271, 1976.
6. Synthoil., **The Oil and Gas Journal**, 84, 1974.
7. Maddocks, R.R., and Gibson, J.,**Chemical Engineering Progress**, 59-63, 1977.
8. Paul, P.F., Wise, W.S., **The principles of Gas Extraction**, ondon, 52, 1971.
9. Rahman, M., and Vahrman, M., **Fuel**, 318-327, 1971.
10. Vahrman, M., **Fuel**, 5-1970.
11. Palmer, T.J., Vahrman, M., **Fuel**, 14-21, 1972.
12. Ode, W.H., **Chemistry of Coal Utilization**, John Wiley, 272-289, 1963.
13. Tyrer, J.D., **Chem. Soc.**,621-632, 1910.
14. Lowry, H.H., Rose, J.H., **U.S. Mines, Inform. Circ.**, No:7420, 1947.

