

## MİKRODALGA ISITMA YÖNTEMİ UYGULANARAK BİTÜMLÜ ŞEYL ÖRNEKLERİNİN BAZI KİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE GELENEKSEL YÖNTEMLE KARŞILAŞTIRILMASI

Rifat BATTALOĞLU<sup>1</sup> (ORCID ID: 0000-0002-8479-5837)\*  
Sedef İLK<sup>2</sup> (ORCID ID: 0000-0002-6754-792X)  
Mehmet ŞENER<sup>3</sup> (ORCID ID: 0000-0001-9284-673X)

<sup>1</sup>Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Fen Edb. Fak. Kimya Bölümü, Kampüs, Niğde.

<sup>2</sup>Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Tıp Fakültesi, Tıbbi İmmünoloji ABD, Niğde.

<sup>3</sup>Niğde Ömer Halisdemir Ün., Müh. Fak., Jeoloji Müh. Bölümü, Kampüs Niğde.

**Geliş / Received:** 16.11.2018

**Kabul / Accepted:** 20.12.2018

### ÖZ

Tüm dünyada enerji kaynaklarına olan ihtiyacın hızlı bir şekilde artması ve petrol fiyatlarının giderek artması yeni enerji kaynaklarının aranmasına neden olmuştur. Bu nedenle dünyanın enerji ihtiyacını karşılayacak yeni doğal kaynaklara ihtiyaç duyulmaktadır.

Bitümlü şeyllerin organik kayalar içerisinde önemli bir yeri bulunmaktadır. Yeryuvarının jeolojik tarihi boyunca Prekambriyenden Tersiyer'e kadar bitümlü şeyl çökelimleri gerçekleşmiştir. Özellikler Tersiyer'de; Avrupa, Güney Amerika, ABD'nin batı kesimlerinde ve ülkemizin iç Anadolu, Batı Karadeniz, Ege ve Marmara bölgelerinde bitümlü şeyl çökelimleri gelişmiştir. Bitümlü kayalar ülkemizde litofasiyes özellikleri dikkate alınarak bitümlü şeyl ve bitümlü marn olarak tanımlanmıştır. Genel olarak ısıtıldığı zaman önemli miktarlarda organik yağ elde edilebilmektedir. Bitümlü şeyl rezervleri doğal kaynaklar arasında yer almakta ve pek çok ülkede petrole alternatif olabilecek önemli bir doğal kaynak olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada; farklı bölgelerden alınmış olan bitümlü şeyl örneklerine uygun çözücülerle maksimum verimi elde etmek amacıyla mikrodalga destekli Soxhlet ekstraksiyon (MSE) yöntemi uygulanmıştır. Aynı işlemler karşılaştırma amaçlı olarak mikrodalga kullanılmadan Soxhlet ekstraksiyonu (SE)yöntemi ile yeniden gerçekleştirilmiştir. Elde edilen organik maddede petrol hidrokarbonları (C8-C40 arası) gaz kromatografisi yöntemiyle tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında, mikrodalga enerjisinin daha düşük sıcaklık ve çok daha kısa sürede sonuç verdiği gözlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Bitümlü şeyl, mikrodalga destekli ekstraksiyon, soxhlet ekstraksiyonu, kimyasal karakterizasyon.

## INVESTIGATION OF SOME CHEMICAL PROPERTIES OF OIL SHALE SAMPLES USING MICROWAVE HEATING METHOD AND COMPARISON WITH TRADITIONAL METHOD

### ABSTRACT

Today, the need for energy resources is rapidly increasing. The steady increase in oil prices has led to the search for new sources of energy. For this reason, new natural resources are needed to meet the energy needs of the world.

\* Corresponding author / Sorumlu yazar. Tel.:+90 225 40 52 ; e-mail / e-posta: rbattaloglu@ohu.edu.tr

Oil shale have an important place in organic rocks. Oil shales have been deposited from the Precambrian to the Tertiary, and they are distributed in Europe, South America, Western United States, and in Turkey. Middle Anatolia, Western Black sea, Aegean and Marmara regions are important in respect to oil shales in Turkey.

Oil shale are defined in our country as bituminous shale and bituminous marl. When heated, significant amounts of organic oil can be obtained. Oil shale reserves are among the natural resources. It is used as an important natural resource in many countries as an alternative to oil.

In this study; microwave - assisted soxhlet extraction method was applied in order to obtain maximum yield with solvents suitable for bituminous shale samples taken from different regions. The same procedures were reproduced by the soxhlet extraction method without using a microwave for comparison purposes. In the obtained organic matter, petroleum hydrocarbons (C10-C40) were determined by gas chromatography. When the results obtained are compared, it has been observed that microwave energy has resulted in lower temperature and much shorter time.

**Keywords:** Oil shale, microwave assisted extraction, soxhlet extraction, chemical analysis.

## 1. GİRİŞ

Günümüzde enerji kaynaklarının azalmaya başlaması, petrolün sınırlı bulunması, ihtiyacın hızlı bir şekilde gittikçe artması ve petrol fiyatlarının gittikçe yükselmesi yeni enerji kaynaklarının aranmasına neden olmuştur. Bitümlü şeyl rezervleri doğal kaynaklar arasında yer almakta ve pek çok ülkede petrole alternatif olabilecek önemli bir doğal kaynak olarak kullanılmaktadır. İşte bu sebeplerden dolayı bitümlü kayalardan yararlanma ön plana çıkmıştır. Günümüzde, Avustralya, Fransa, Estonya, İskoçya ve daha pek çok ülkede petrolden elde edilen pek çok ürün bitümlü şeyllerden üretilmektedir [1].

Bitümlü şeyller tortul inorganik kalıntılardan oluşur. Bu inorganik maddeler kerojen adı verilen organik maddeleri içerirler [2]. Kerojenler üç boyutlu, çapraz bağ yapısına sahip ve büyük moleküllü maddelerdir. Bitki ve hayvan kalıntılarının kara, deniz ve göllerde birikimi, bu kalıntıların farklı jeolojik periyotlar ve kimyasal süreçler geçirmesi sonucu oluşan bu maddelerin çok az bir kısmı organik çözücülerde çözünebilmektedir. Şeyl petrolü ise bu kayalardan ancak termal ve kimyasal işlemler sonucu elde edilebilmektedir. Bitümlü şeyl oluşumunu sağlayacak başlangıç maddelerinin türü ve bu maddelerin geçirdiği evreler, meydana gelecek şeylin renk, şeyl petrolü verimi gibi özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Organik yapıda büyük oranda liptinit maseralleri bulunmakta, bu durum ise bitümlü şeyl oluşumunu sağlayan karasal, bitkiler, deniz ve göllerde yaşayan organizmaların lipit bakımından zengin olmalarından kaynaklanmaktadır. Kömürün yapısında bulunan vitrinit ve inertinit türü maseraller ise yapıda bitümlü şeyllerin tipine bağlı olarak farklı oranlarda bulunabilmektedir. Bitümlü şeyl kerojeninin yapısının aydınlatılması yönünde çok farklı çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaların sonucunda organik yapıyı oluşturan kerojenin, izoprenoid, steroid, terpenoid ve karotenoid gibi bazı temel grupların disülfid, eter, ester, alkadien ve heterosiklik köprülerle bağlanması sonucu oluştuğu belirlenmiştir.

Bitümlü şeyllerin petrografik sınıflandırılması, yapıdaki liptinit yoğunluğu ve tipine bağlı olarak yapılmaktadır. Liptinit yoğunluğuna bağlı olarak iki grup bitümlü şeylin varlığından söz edilir. Birinci grup bitümlü şeyllerde büyük oranda liptinit maserali bulunmaktadır. Türkiye'de bulunan ve oldukça büyük rezerv sahip olan Göynük, Beypazarı bitümlü şeylleri bu gruptandır. Liptinit tipine bağlı olarak sınıflandırmaya Channel kömürü ve lamosite örnek olarak verilebilir. Channel kömürü kahverengiden siyaha değişen renktedir. Yapısında resinit, cutinite, sporinit ve suberinit türü liptinit esaslı maseraller içermektedir. Karasal kalın damarlı bitkiler bu şeyl tipinin temel yapısını oluşturmaktadır. Lamosite ise açık kahverengiden koyu kahverengiye değişen renklerde olup lamalginit türü liptinit maserali içerirler. Deniz ve göl yosunları, planktonlar bu tipin temel kaynağı olarak belirtilmektedir [2,3]. Bitümlü şeyller, yeryüzünün çeşitli bölgelerinde yaygın olarak bulunmaktadır. Amerika'nın doğusundaki Devonian-Mississippian'de bulunan bitümlü şeyller, 647.000 km 'lik bir alana yayılmış olup mevcut rezervler içinde en büyük paya sahiptir. Türkiye'de ise mevcut bitümlü şeylin toplam rezervleri, linyit rezervlerinden sonra ikinci sırayı almaktadır. Bu yatakların rezerv durumuna göre dağılımında Göynük ve Seyitömer bitümlü şeylleri en büyük paya sahiptir. Bitümlü şeyl yatakları dünyanın her yerinde yaygın olarak bulunduğu birçok ülkede bitümlü şeyller değerli bir sıvı hidrokarbon ve enerji kaynağı olarak petrole bir alternatif kaynak olarak gösterilmektedir. Bitümlü şeylleri kömür gibi, termik santrallerde katı yakıt olarak kullanmak ya da, fırınlarda damıtma yoluyla bitümlü şeyllerden petrol veya doğal gaz üretmek mümkündür. Bitümlü şeyl kaynakları kömürde olduğu gibi yakılarak değerlendirilememektedir. Çünkü şeylin yakılması sırasında 450 ° C'ye kadar ulaşan sıcaklıklarda organik yapısında hızlı bozunma ürünleri meydana gelmekte ve bu bozunma ürünleri yanmaya fırsat bulamadan yanma gazları ile birlikte çıkmaktadırlar. Yanma gazları içerisinde bozunmaya uğramamış hidrokarbonlar vardır. Bu nedenle çevre kirliliğine sebep olabilecek bir kirlilik kaynağı olması açısından bitümlü şeyli yakma ile değerlendirme uygun görülmemektedir [2-5].

## *MİKRODALGA ISITMA YÖNTEMİ UYGULANARAK BİTÜMLÜ ŞEYL ÖRNEKLERİNİN BAZI KİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE GELENEKSEL YÖNTEMLE KARŞILAŞTIRILMASI*

Bitümlü şeyllerin değerlendirilmesi için yapılan çalışmaların çoğunluğu ham petrol elde etme üzerinedir. Bitümlü şeyl içindeki petrol benzeri organik madde basit bir çözücü ekstraksiyonu ile çıkartılamaz. Ama kolaylıkla ısısal ayrıştırılabilir. Ayrışma sonucunda ürün olarak uçucu madde ve kok oluşur. Maksimum bozunma sıcaklığı, ürün karakterizasyonu, bozunma reaksiyon mekanizmasının tayini ve kerojen tipinin ürünler üzerine etkisini incelemek için çeşitli bitümlü şeyllerin pirolizi yaygın olarak çalışılmıştır. Günümüzde, Çin, Rusya ve Estonya'da bitümlü şeyllerden elektrik enerjisi üretimi yanı sıra pirolizle petrol eşdeğeri yağ elde edilmektedir [4]. Bitümlü şeyllerden petrol üretiminde genel prensip madencilik işlemleri ile şeylin çıkarılması, kırılması ve yakılarak damıtılmasına dayanmaktadır. Elde edilen ürün içindeki azot, kükürt gibi safsızlıklar ilave rafineri işlemleri ile uzaklaştırılır. Bunların yanı sıra yerinde kazanım veya yeraltında damıtma adı verilen daha zor olan prosesler üzerinde de çalışmalar devam etmektedir. Türkiye'deki bitümlü şeyl rezervlerinin miktarları dikkate alındığında Türkiye ekonomisi için önemli bir değere sahip olduğu söylenebilir [2,3,6].

Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde bitümlü şeyllerin genellikle piroliz yöntemi ile ısı işlemlere tabi tutulduğu görülmektedir. Bu araştırma kapsamında birbirinden farklı lokasyonlardan alınmış beş farklı bitümlü şeyl örneği üzerine mikrodalga ısıtma işlemi uygulanacaktır. Bu işlem için bir mikrodalga fırın modifiye edilerek ısıtma sistemi kendi olanaklarımızla geliştirilecektir. Örnekler bu sistemde farklı ısı değerlerinde ve farklı çözücüler ile analize tabi tutulacaktır. Elde edilecek organik kısım içerisinde öncelikle toplam organik madde miktarları tayin edilecektir. Daha sonraki çalışmalarda toplam petrol hidrokarbonları (C10-C40 arası) gaz kromatografisi yöntemiyle tayin edilecektir. Ayrıca kullanılan farklı çözücülere göre elde edilen ürünlerin analiz sonuçları karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

## **2. MATERYAL ve METOT**

### **2.1. Materyal**

Araştırmanın materyalini oluşturan bitümlü şeyl örnekleri 2017 yılı kasım ve aralık aylarında Niğde İli Ulukışla ilçesi Kardeşgediği mevki ve Bor ilçesi Badak Mevkiinde alınmıştır. Bölgede farklı noktalarda yüzlek veren organik maddece zengin kayaçlar üzerinde yoğunlaşmıştır. Örnekler laboratuvarında etüvde kurutma işlemine tabi tutulmuş ve agat havanda öğütülmüştür. Toz haline getirilmiş bitümlü şeyl örnekleri 10 gramlık paketler halinde analizler yapıncaya kadar kuru ortamda muhafaza edilmiştir.

### **2.2. Metot**

#### **2.2.1. Soxhlet Ekstraksiyonu**

Bitümlü şeyl örneklerinin geleneksel bir yöntem olan Soxhlet yöntemi ile organik bileşen analizleri yapılmıştır. Bu amaçla ısıtıcı olarak 250 mL ekstraktör ve 500 mL balon hacimli klasik Soxhlet ekstraksiyon cihazı kullanılmıştır. Çözücü olarak 1:1 oranında Tetrahidrofur (THF) ve Diklorometan (DCM) kullanılmıştır.

#### **2.2.2. Mikrodalga Destekli Soxhlet Ekstraksiyonu**

Karşılaştırma amaçlı olarak bitümlü şeyl örneklerinin mikrodalga destekli Soxhlet yöntemi ile organik bileşen analizleri yapılmıştır. Bu amaçla araştırma ekibi tarafından piyasadan satın alınan bir mikrodalga fırın, Soxhlet ekstraksiyon sistemi ile kombine edilmiştir. Isıtma işleminin mikrodalga sistemi ile gerçekleştirildiği bu sistemde ısıtma işlemi için optimum güç ayarlaması denemeleri yapılmıştır. Uygun güç olarak 200 watt skalasında analiz işlemleri gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak yine geleneksel sistemde kullanılmış olan 1:1 oranında Tetrahidrofur (THF) ve Diklorometan (DCM) kullanılmıştır.

#### **2.2.3. Toplam Petrol Hidrokarbonları**

Bitümlü şeyl örneklerinin toplam petrol hidrokarbon içerikleri ALS Çevre Analiz Laboratuvarlarında (Çek Cumhuriyeti) GC-MS cihazında FID dedektör kullanılarak TNRCC-1006 metoduna uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

### 3. BULGULAR ve TARTIŞMA

#### 3.1. Soxhlet Ekstraksiyonuna ait bulgular

Bitümlü şey örneklerinin toplam petrol hidrokarbonları Ulukışla örneğinde 63.6 mg/kg, Badak örneğinde ise 219.4 mg/kg olarak belirlenmiştir. Petrol hidrokarbonlarının SE ve MSE yöntemlerine göre elde edilen analiz sonuçları Tablo 1.'de görülmektedir.

**Tablo 1.** Petrol Hidrokarbonlarının SE ve MSE Yöntemleriyle elde edilen Analiz Sonuçları (mg/kg)

	Ulukışla		Badak	
	SE	MSE	SE	MSE
> C8-C10	-	3	-	14
> C10-C12	-	29	-	17
> C12-C16	80	86	128	197
>C16-C21	8	69	147	208
>C21-C35	127	510	906	1844

Analiz sonuçları incelendiğinde; aynı çözücü sistemi kullanılarak SE ve MSE yöntemleri ile yapılan analizlerde farklılıklar göze çarpmaktadır. SE yöntemine göre yapılan analizlerde Ulukışla örneğine ait C8-C10 ve C10-C12 petrol hidrokarbonları tespit edilemezken MSE yönteminde bu aralıktaki bileşenler elde edilmiştir. Aynı şekilde Badak örneğinde de ortaya çıkmıştır. Buna ilave olarak tüm analizlerde MSE yönteminde elde edilen bileşenler tamamen SE yöntem ile elde edilen bileşenlerden daha yüksek oranlarda kazanılmıştır. SE yöntemi ile analiz süresi ortalama olarak 360 dakika iken, MSE yönteminde bu süre ortalama olarak 15 dakikada gerçekleşmiştir. Bunların yanında çözücünden de büyük oranda tasarruf sağlanmıştır. SE yönteminde 250 mL çözücü kullanılırken MSE yönteminde sadece 50 mL çözücü kullanılmıştır.

### 4. SONUÇLAR

Niğde ilinden iki farklı lokasyondan alınan bitümlü şey örneklerinin toplam petrol hidrokarbonlarının SE ve MSE yöntemi ile analizlerinin gerçekleştirilmesi ve sonuçlarının karşılaştırılması amacıyla yapılan bu araştırma sonucunda geleneksel yöntemde kullanılan klasik ısıtıcılara karşı mikrodalga enerjisinin çok daha fazla kazanımı artırdığı, bunun yanında özellikle C8-C10 ve C10-C12 petrol hidrokarbonlarının elde edilebildiği sonucuna varılmıştır. Bu avantajın yanı sıra analize süresi SE yönteminde ortalama olarak 360 dakika iken MSE yönteminde bu süre 60 dakika olarak gerçekleşmektedir. Aynı tür çözücü seçimi ile birlikte çözücü kullanımının SE yönteminde 250 mL, MSE yönteminde ise bu miktarın 50 mL olması çözücünden tasarruf sağlamaktadır. Kimyasal çözücülerin çevre kirliliğine olan olumsuz etkileri göz önüne alındığında yöntemin çevre kirliliğinin önlenmesinde de katkısı olması açısından önemlidir.

### TEŞEKKÜR

Bu çalışma Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje Numarası: FEB2017/19 BAGEP.

*MİKRODALGA ISITMA YÖNTEMİ UYGULANARAK BİTÜMLÜ ŞEYL ÖRNEKLERİNİN BAZI KİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE GELENEKSEL YÖNTEMLE KARŞILAŞTIRILMASI*

**KAYNAKLAR**

- [1] YARICI, T., Dağhacılar Kuzeyi (Göynük/Bolu) Bitümlü Kayaçlarının Organik Madde Miktarları ve Hidrokarbon potansiyellerinin İncelemesi, Yüksek Lisans tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2012.
- [2] BALLİCE, L., YÜKSEL, M., SAGLAM, M., SCHULZ, H. and HANOGLU, C. "Application of infrared spectroscopy to the classification of kerogen types and the thermogravimetrically derived pyrolysis kinetics of oil shales." Fuel 74.11: 1618-1623, 1995.
- [3] BOZOĞLU, C., Bitümlü Şist-Plastik Karışımları Piroliz Ürünlerinin Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
- [4] ŞENER, M. ve ŞENGÜLER, İ., Hatıldağ (Bolu-Göynük) bitümlü şeyl sahasının jeolojisi ve teknolojik kullanımı. MTA Raporu, rapor no:9445, 1992.
- [5] ŞENER M., ŞENGÜLER İ., 1998. Geological, mineralogical and geochemical characteristics of oil shale bearing deposits, in the Hatıldağ oil shale field. Göynük, Turkey, Fuel, v.8, pp. 871-880, 1998.
- [6] ŞENGÜLER, İ. ve SONEL, N., Enerji Hammaddesi Olarak Bitümlü Kayaçlar; Seyitömer Bitümlü Mamlarının Katı Yakıt Olarak Kullanımı. BAKSEM' 99-1. Batı Anadolu Hammadde Kaynakları Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 136-142, İzmir, 1998.