

SİLOPİ ASFALTİTİNİN YARI KESİKLİ REAKTÖRDE PİROLİZİ

Melike SEZER, Ali KARADUMAN ve Ali Y. BİLGESÜ

Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Ankara Üniversitesi, 06100, Tandoğan, Ankara
kiroglu@eng.ankara.edu.tr, akrduman@eng.ankara.edu.tr, bilgesu@eng.ankara.edu.tr

(Geliş/Received: 03.03.2005; Kabul/Accepted: 17.07.2006)

ÖZET

Silopi asfaltiti yarı kesikli reaktörde piroliz edilmiştir. Sıvı, gaz ve katı kalıntı verimlerine, ısıtma hızının, sıcaklığın, vakumun ve piroliz süresinin etkisi araştırılmıştır. Pirolize ısıtma hızı etkisi deneylerinde, sıvı üründe C9 - C30 arasında bir ürün dağılımı elde edilmiştir. Isıtma hızının sıvı, gaz, katı kalıntı verimlerine fazlaca bir etkisi olmadığı görülmüştür. Sıcaklık etkisi deneylerinde, sıcaklığın artmasıyla doymuş hidrokarbonlarda belirgin bir azalma olurken doymamış hidrokarbonlarda bir artış olmaktadır. Vakum etkisi deneylerinde, 450 mmHg'da C9-C30 arasında hidrokarbon sayılı sıvı ürün alınırken, 650 mmHg'da ise C9-C33 arasında hidrokarbon sayılı sıvı ürün alınmıştır. Piroliz süresi etkisi deneylerinde ise 60 dk. ya kadar hem sıvı hem de gaz veriminde artış gözlenmektedir. 60 dk sonrada artış olmakla birlikte fazla değişmemektedir. Sıvı ve gaza paralel olarak da toplam ürün verimi artmaktadır. Piroliz süresinin artışıyla reaktördeki katı kalıntı miktarı azalmıştır. Sıvı ürünlerde, sürenin artışıyla küçük karbon sayılı ürünlerde artış gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Silopi asfaltiti, piroliz, asfaltit, vakum piroliz, kömür.

PYROLYSIS OF SİLOPİ ASPHALTITE IN THE SEMI-BATCH REACTOR

ABSTRACT

Silopi asphaltite was pyrolyzed in semi-batch reactor. The effect of heating rate, temperature, vacuum and pyrolysis time on yields of liquid, gas and solid residue was investigated. In the experiments of heating rate effect, a product distribution between C9-C30 hydrocarbon numbers was obtained in liquid products. No significant effect of heating rate on the yields of liquid, gas and solid residue was observed. In the temperature effect experiments, along with the increase of temperature, while there was a remarkable decrease in saturated hydrocarbons, there was an increase in unsaturated hydrocarbons. In the vacuum effect experiments, while between C9 -C30 hydrocarbon numbered liquid product was obtained at 450 mmHg, between C9-C33 hydrocarbon numbered liquid product was obtained at 650 mmHg. Up to 60 min of the pyrolysis time an increase was observed in both gas and liquid products in the pyrolysis time effect experiments. After 60 min of the pyrolysis time this increase was almost insignificant. The total product yield was also increased with the pyrolysis time. Along with the prolongation of pyrolysis time, the solid residue was diminished in the reactor. In liquid products, an increase of the small hydrocarbon numbered products was observed with the prolongation of the pyrolysis time.

Keywords: Silopi asphaltite, pyrolysis, asphaltite, vacuum pyrolysis, coal.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Asfaltit, yüksek oranda kükürt içeren, kekleşme özelliği olan ve içerdiği uçucu madde miktarı yüksek olan, nispeten sert, erime noktaları yaklaşık 120 °C-315°C arasında olan, esas itibarıyla hidrokarbonlardan oluşan, oksijenli bileşikler ve kristalleşen parafinleri

içermeyen veya çok az içeren koyu renkli katı petrol tabanlı bir madendir [1-3]. Kükürt içeriğinin yüksek olması sebebiyle yakıt olarak kullanımı çevre açısından istenmemektedir [4,5]. Asfaltit, bünyesinde % 20 civarında petrole benzer sıvı ürünler bulundurması sebebi ile değerlendirilmesi ekonomik açıdan önem arz etmektedir [6,7]. Türkiye, yaklaşık 77.5 milyon ton asfaltit rezervine sahiptir [8].

Enerji kaynaklarının kıtlığı, asfaltit enerji kaynaklarının değerlendirilmesi kaçınılmaz hale getirmektedir. Asfaltitin değerlendirilmesine yönelik çalışmaları, asfaltitten kükürt giderilmesi [8], yağ aglomerizasyonu ile mineral madde uzaklaştırılması [9], farklı reaktörlerde ısıl işlemler [10-13] ve asfaltitin yapısının aydınlatılması [14] olarak sıralayabiliriz.

Hamamcı ve arkadaşları [8], Şırnak ve Hazro asfaltitin kükürtünü "Meyer Yöntemi" ile gidermeye çalışmışlardır. Partikül boyutu, sıcaklık ve süre gibi parametreler deneysel olarak incelenmiş ve asfaltit içinde bulunan piritik ve sülfatik kükürtün büyük bir kısmını gidermeyi başarmışlardır. Ballice ve Sağlam [12], yerli kaynaklardan olan Şırnak asfaltitini, sabit yataklı reaktörde inert argon gazı altında 300 °C - 500 °C sıcaklık aralığında pirolize tabi tutmuşlardır. Piroliz ürünlerinden C1 - C4, C5-C9, C10-C15 ve C16+ fraksiyonlarını elde etmişlerdir. 440 °C de sıvı ürünlerin % 30.1'nin n-parafin ve % 16.6'nin l-olefin olduğunu yapılan hesaplamalar sonucunda bulmuşlardır. Ayrıca Ballice [13], Şırnak asfaltitinin pirolizini incelemiştir. Ağırlıkça % 39 oranında organik karbon içeren asfaltitin, ağırlıkça % 17'lik kısmının uçucu organik bileşenlere dönüştüğünü % 15.1'lik kısmının ise katı kalıntıda kaldığını bulmuştur. Ürünlerin olefinik ve parafinik yapılar yanında azda olsa aromatik yapılar da içerdiğini belirtmiştir.

Bu çalışmada, Silopi asfaltitinin, yarı kesikli bir deney sisteminde piroliziyle oluşan sıvı, gaz ve katı kalıntıya ısıtma hızının, sıcaklığın, vakumun ve piroliz süresinin etkisi araştırılmıştır. Ayrıca, piroliz sıvı ürünlerinin GC-MS analizlerinden ve sıvı ürün içindeki ürün dağılım ve türüne ısıtma hızının, sıcaklığın, vakumun ve piroliz süresinin etkisi çıkarılmıştır.

2. DENEYSEL (EXPERIMENTAL)

2.1 Materyal (Material)

Piroliz işleminde materyal olarak Silopi bölgesinden elde edilen asfaltit kullanılmıştır. Silopi asfaltitinin kısa analizi ve elementel analizi Tablo 1'de verilmiştir.

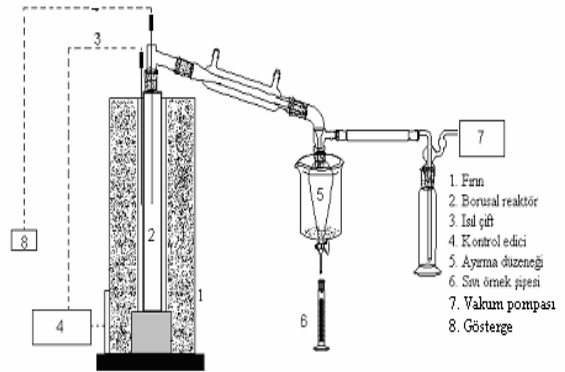
Tablo 1. Silopi asfaltitinin kısa ve elementel analizi [15] (Proximate and ultimate analysis of Silopi asphaltite)

Kısa analiz	(%ağ.) ^a	Elementel analiz (% ağ.) ^a	
Nem	0.88	C	54.22
Kül	35.93	H	5.07
Uçucu madde	48.86	S	8.23
Sabit karbon	13.20	(N+O)	0.25
Isı değeri	5540 kcal kg ⁻¹		

^a: havada kurutulmuş

2.2 Yöntem (Method)

Deneylerin yapıldığı deney yarı kesikli deney sistemi Şekil 1'de verilmiştir. Deney sistemi, reaktör, yüksek sıcaklık seramik fırını ve PID kontrol edicisi, geri soğutucular, vakum sistemi ve tuz buz banyolu faz ayırma ünitesinden oluşmaktadır. Reaktör 4 cm çapında ve 26 cm uzunluğunda pyrex camdan yapılmış borsal bir reaktördür. Reaktör yüksek sıcaklık seramik fırın içersine dikey olarak konulmuş ve fırının NiCr-Ni kontrol ısıl çifti reaktörün izotermal bölgesine yerleştirilmiştir. Reaktörün iç sıcaklığı ise ayrı bir NiCr-Ni ısıl çifti ile ölçülmüştür. Reaktörün çıkışında tepkime sonucu oluşan yoğunlaşabilen ürünlerin yoğunlaştırılması için su soğutmalı bir soğutucu bulunmaktadır. Soğutucudan çıkan sıvı ürünler ve soğutucuda yoğunlaştırılmayan buhar ürünler içinde tuz-buz karışımı bulunan faz ayırma ünitesine gelmekte ve burada gaz ve sıvı ürünler ayrılmaktadır. Faz ayırma ünitesinde, sıvı ürünler alttan sıvı ürün toplama şişesine alınarak GC-MS de analizlenmektedir. Faz ayırıcının gaz faz çıkışında bir silika-jel ve cam pamuğundan oluşan tuzak ile birlikte sistemi tamamen vakum altına alan bir vakum pompası bulunmaktadır. Faz ayırma ünitesinden alınan toplam sıvı miktarı sıvı ürün olarak, reaktörde kalan katı, katı kalıntı olarak alınmıştır. Gaz ürün miktarı ise başlangıçta reaktöre beslenen miktardan oluşan katı kalıntı ve sıvı ürün miktarının toplamının farkından bulunmuştur.



Şekil 1. Yarı kesikli deney sistemi (Semi-batch experimental system)

Silopi asfaltitinin yarı kesikli bir sistemde pirolizinde, oluşan sıvı, gaz ve katı kalıntı verimleri üzerine, ısıtma hızının, sıcaklığın, vakumun ve piroliz süresinin etkisini belirlemek amacıyla dört set deney yapılmıştır. İlk set deneyler 450 °C de 60 dk piroliz süresinde, atmosferik basınçta, 10-90 °C dk⁻¹ arasında değişen beş farklı ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. İkinci set deneyler, 30 °C dk⁻¹ ısıtma hızında, atmosferik basınçta, 60 dk piroliz süresinde, 400-750 °C aralığında sekiz farklı sıcaklıkta yapılmıştır. Üçüncü set deneylerde, 550 °C, 30 °C dk⁻¹ ısıtma hızı, 60 dk piroliz süresi, 350-650 mmHg arasında değişen dört farklı vakum değeri alınmıştır. Son set

deneyde ise 30, 45, 60 ve 90 dk piroliz sürelerinde, 550 °C piroliz sıcaklığında, 30 °C dk⁻¹ ısıtma hızında, 550 mmHg vakum altında piroliz süresinin etkisi incelenmiştir.

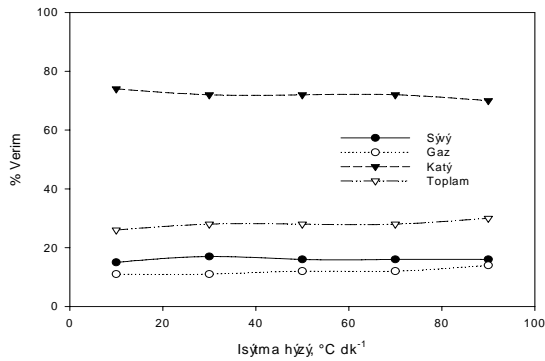
2.3 Analizler (Analysis)

Yarı kesikli piroliz deney sisteminde yapılan 4 set deneylerden elde edilen sıvı ürünler ThermoFinnigan marka GC-MS sisteminde RTX-5MS kapiler kolon (uzunluğu 30 m ve çapı 0.25 mm) kullanılarak analizlenmiştir. GC-MS analizinde enjeksiyon sıcaklığı 200 °C ve aktarım hattının sıcaklığı 300 °C dir. Analizlerde kapiler kolona bir sıcaklık programı uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Kolon 40 °C giriş sıcaklığında başlanmış ve 10 dk beklemeden sonra 10 °C dk⁻¹ ısıtma hızında 300 °C ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta da 10 dk bekletilmiştir. Kapiler kolonda taşıyıcı gaz helyumun akış hızı 0.7 ml dk⁻¹dir. Katı ürünler ise KBr tekniği ile ATI Unicam Mattson 1000 marka FTIR cihazında analizlenmiştir. FTIR analizlerinde 0.01 g örnek ve 0.09 g KBr den oluşan pelletler kullanılmıştır. FTIR spektrumları OMNIC paket programı kullanılarak değerlendirilmiştir.

2. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

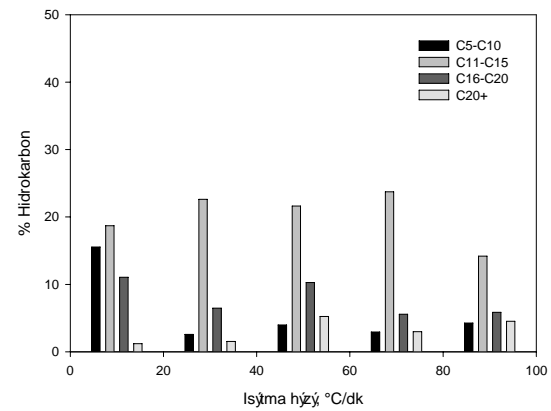
Yarı kesikli bir piroliz deney sisteminde Silopi asfaltinin pirolizinde oluşan sıvı ve gaz ürünlere ve katı kalıntı verimine etki eden 4 parametre denemiştir. Bu parametreler ısıtma hızı(R), piroliz sıcaklığı(T), ortam vakumu(P) ve piroliz süresi (t)'dir.

Piroliz işleminde incelenen ilk parametre ısıtma hızıdır. ısıtma hızı pirolizde oluşan ürünlere etki eden önemli parametrelerden biridir. ısıtma hızının oluşan ürünlere ve katı kalıntıya etkisi incelenirken sıcaklık, basınç ve süre sırasıyla 450 °C, atmosferik basınç ve 60 dk olarak alınmıştır. Sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam (sıvı+gaz) verimlerin ısıtma hızı ile değişimi Şekil 2'de verilmiştir.

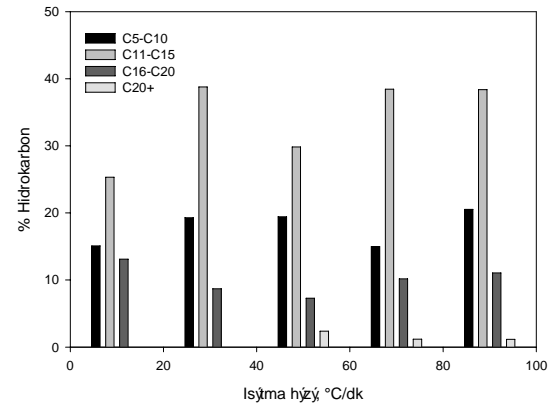


Şekil 2. Piroliz ısıtma hızının sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam verime etkisi (T:450 °C, P:atm, t:60 dk) (The effect of heating rate on yield of liquid, gas, solid residue and total)

Şekil 2'den de görüldüğü gibi ısıtma hızının sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam (sıvı+gaz) verimlere üzerine fazlaca bir etkisi gözükmemekle birlikte, 30 °C dk⁻¹ ısıtma hızında sıvı verimi nispeten yüksektir. ısıtma hızının verimlere fazla etki etmemesinin sebebi denenen ısıtma hızlarının piroliz için yeterli olduğu şeklinde yorumlanabilir. Farklı ısıtma hızlarında elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analizleri, ısıtma hızı ile ürün dağılım ve miktarlarında çok fazla bir değişimin olmadığını göstermiştir. Analizler sonucunda sıvı ürünlerde, C9 ile C30 arasında değişen bir karbon sayısı dağılımı gözlenmiştir. Ayrıca, GC-MS kromatogramlarından doymuş hidrokarbonlar ve doymamış hidrokarbonlar belirlenmiştir. Hem doymuş hem de doymamış hidrokarbonların C5-C10, C11-C15, C16-C20 ve C20+ olmak üzere karbon dağılımları çıkarılmış ve Şekil 3'de verilmiştir.



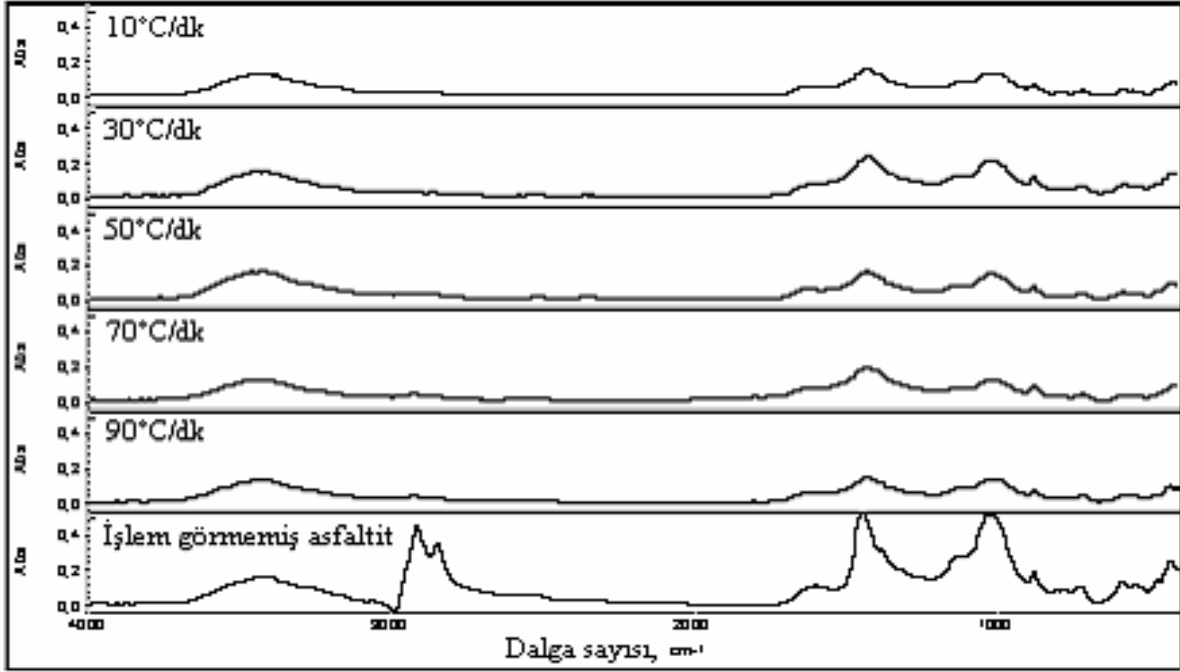
(a) Doymuş hidrokarbonlar (Saturated hydrocarbons)



(b) Doymamış hidrokarbonlar (Unsaturated hydrocarbons)

Şekil 3. Piroliz ısıtma hızı ile sıvı ürünlerdeki karbon sayısı dağılımlarının değişimi (The change of carbon number distributions in the liquid product with pyrolysis heating rate)

Şekil 3'den de görüldüğü gibi denenen ısıtma hızlarında hem doymuş ve hem de doymamış hidrokarbonlarda C11 – C15 arasındaki ürünlerin yüzdesi diğerlerine göre oldukça fazladır. Bilindiği gibi, C12-C20 arasındaki hidrokarbonlar yağ asitleri, yağ alkoller ve deterjan sektöründe önemli



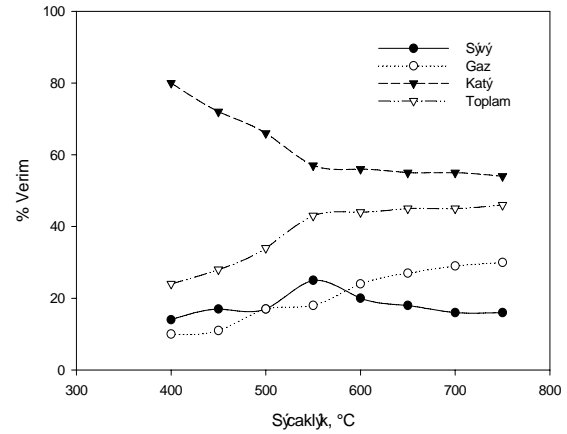
Şekil 4. Değişik ısıtma hızlarında katı kalıntılarının FTIR spektrumları (FTIR spectrum of the solid residue at varied heating rate)

hammadde kaynağıdır [16]. Ayrıca, ısıtma hızı arttıkça C20+ doymuş hidrokarbonların miktarı artmakta ve doymamış hidrokarbonlarda ise fazla bir değişim olmamaktadır.

Değişik ısıtma hızlarında piroliz edilmiş asfaltitin reaktörde kalan katı kalıntılarının FTIR spektrumları Şekil 4’de verilmiştir.

Orijinal asfaltitin FTIR spektrumunda 3000, 1500 ve 1000 cm^{-1} civarında görülen pikler asfaltitin pirolize uğraması durumlarında neredeyse kaybolmaktadır. Buda işlem görmemiş asfaltitte bulunan 3000, 1500 ve 1000 cm^{-1} civarında görülen piklerdeki fonksiyonel grupların piroliz sonucu sıvı ve gaz ürünlere dönüştüğü ve piroliz edilmiş asfaltitlerde görülmediği şeklinde açıklanabilir. Ayrıca ısıtma hızının katı kalıntının yapısı üzerine çok fazla etki etmediği Şekil 4’deki spektrumlardan da görülmektedir. Bu sonuç sıvı ürünlerin GC-MS analizlerinden elde edilen durumla da uyum içindedir.

İkinci set deneylerde, piroliz sıcaklığının sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam (sıvı+gaz) verimleri üzerine etkisi incelenmiştir. Atmosferik basınç altında, 30 $^{\circ}\text{C}$ dk^{-1} ısıtma hızında ve 60 piroliz süresinde sekiz sıcaklık denemiştir. Piroliz sıcaklığı ile sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam (sıvı+gaz) ürün verimlerinin değişimi Şekil 5 de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi sıcaklıkla sıvı ve gaz ürün verimlerinde 550 $^{\circ}\text{C}$ ’ye kadar bir artış gözlenmiştir. Bu sıcaklıktan sonra gaz ürünler artışını sürdürürken sıvı ürünlerde bir azalma olmaktadır. Sıvı ürünlerin 550 $^{\circ}\text{C}$ den sonra azalması, daha yüksek sıcaklıklarda sıvı



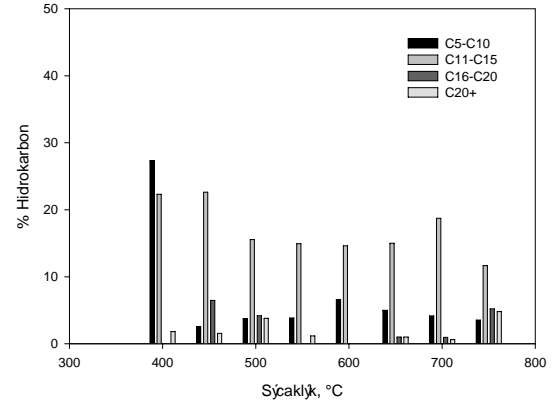
Şekil 5. Piroliz sıcaklığının sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam verime etkisi (The effect of pyrolysis temperature on yield of liquid, gas, solid residue and total) (R:30 $^{\circ}\text{C}$ dk^{-1} , P:atmosfer, t:60 dk)

ürünlerin gaz ürünler vermek üzere tekrar bozulduğu şeklinde açıklanabilir [17]. Ayrıca, bu durum gaz ürün veriminin 550 $^{\circ}\text{C}$ den sonra artışının nispeten ivme kazanmasıyla da doğrulanmaktadır. Sıvı ve gaz ürünlere paralel olarak toplam dönüşüm de sıcaklık artışı ile artmaktadır. Piroliz reaktöründe kalan katı kalıntının sıcaklık artışı ile azalması beklenen bir sonuçtur. Asfaltit sıcaklık artışı ile sıvı ve gaz ürün vermek üzere bozunmaktadır. Katı kalıntı değerinde 550 $^{\circ}\text{C}$ den sonra fazlaca bir değişim olmamaktadır. Yarı kesikli bir piroliz sisteminde asfaltitten maksimum sıvı ürün verimi elde etmek için 550 $^{\circ}\text{C}$ en uygun sıcaklıktır.

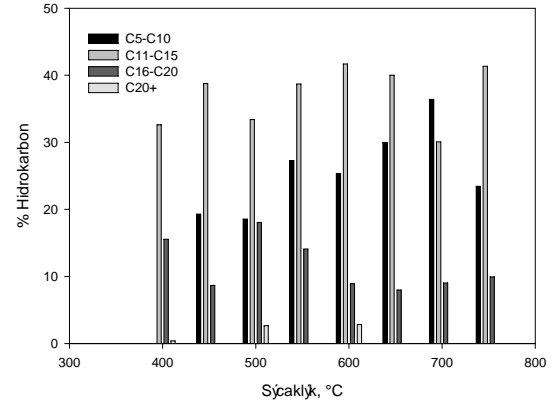
Denenen 400 – 750 °C piroliz sıcaklığında elde edilen sıvı ürünlerin, düşük sıcaklıklarda daha ziyade C9-C30 karbon sayısı aralığında hidrokarbonlar içerdiği belirlenmiştir. Sıcaklığın artması ile ürünlerin karbon sayıları azalmaktadır. 600 °C sıcaklıktan sonra C20 ve üzeri hidrokarbon içeren ürünler neredeyse kaybolmaktadır. Ayrıca, bu sıcaklıktan sonra C16-C20 arası ürünler de oldukça azalmaktadır. Sıvı ürünlerin GC-MS analizlerinden çıkartılan ve ürünlerde bulunan doymuş ve doymamış hidrokarbon dağılımları Şekil 7'de verilmiştir. Şekil 7'den de görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile doymuş hidrokarbonlarda belirgin bir azalma olurken doymamış hidrokarbonlarda bir artış olmaktadır. Bu durum sıcaklığın artışı ile doymuş hidrokarbonların hidrogen kaybederek doymamış hidrokarbonlara dönüşmesi ile doymamış hidrokarbonların arttığı şeklinde açıklanabilir.

Farklı asfaltit piroliz sıcaklıklarında elde edilen katı kalıntıların FTIR spektrumlarında da önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Orijinal asfaltit ile kıyaslandığında ise ilk set deneylerle aynı sonuçlar elde edilmiştir.

Üçüncü set deneylerde, Silopi asfaltinin pirolizine ortam basıncının etkisi incelenmiştir. Değişik vakum basınçlarında, 550 °C piroliz sıcaklığında, 30 °C dk⁻¹ ısıtma hızında ve 60 dk piroliz süresinde yapılan deneylerden elde edilen sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam ürün verimleri Şekil 8'de verilmiştir.

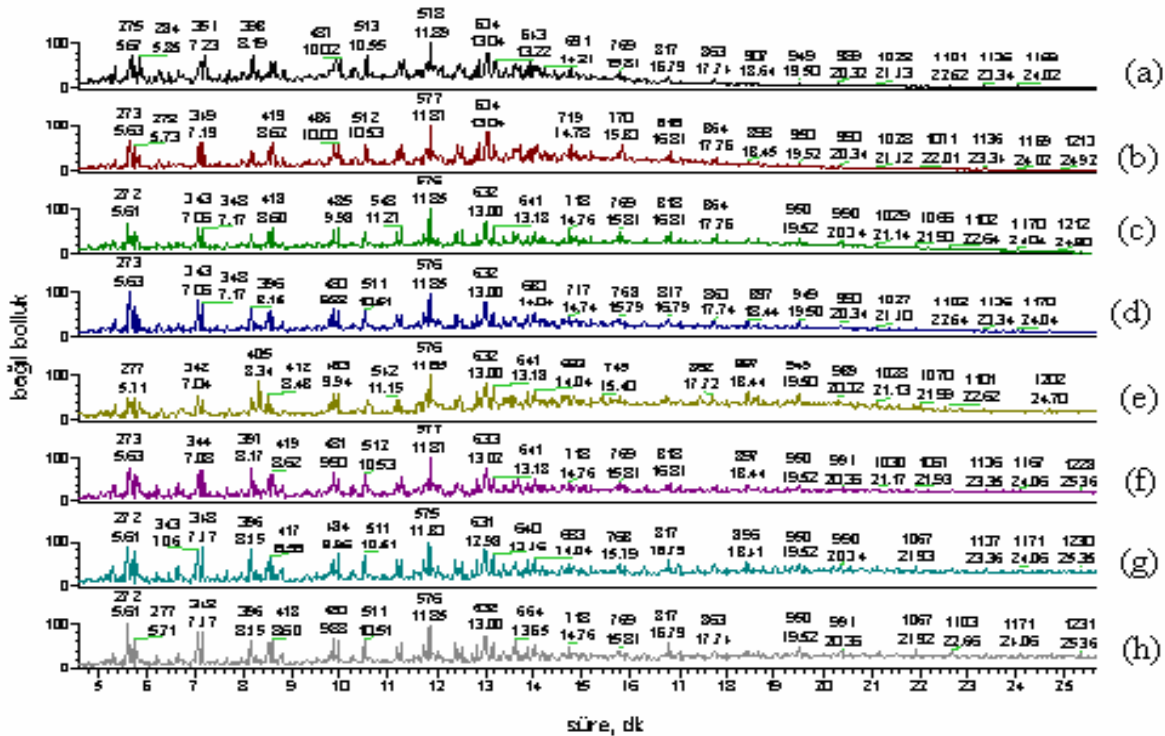


(a) Doymuş hidrokarbonlar (Saturated hydrocarbons)



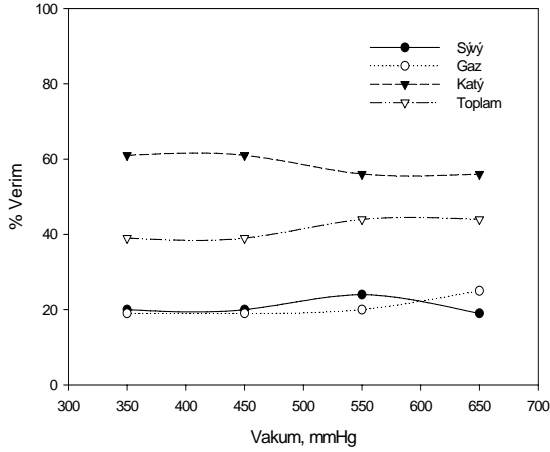
(b) Doymamış hidrokarbonlar (Unsaturated hydrocarbons)

Şekil 7. Piroliz sıcaklığı ile sıvı üründeki karbon sayısı dağılımlarının değişimi (The change of carbon number distributions in the liquid product with pyrolysis temperature)



Şekil 6. Değişik piroliz sıcaklıklarında sıvı ürünlerin GC-MS kromatogramları (GC-MS chromatogram of the liquid products at varied pyrolysis temperatures) a)400 °C b)450 °C c)500 °C d)550 °C e)600 °C f)650 °C g)700 °C h)750 °C

Şekil 8 de, piroliz ortamına uygulanan vakumla sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam ürün verimi atmosferik ortamla kıyaslandığında çok fazla değişmemekle birlikte 550 mmHg da sıvı ürün veriminde bir artış gözlenmiştir. Sisteme vakum uygulanması ile az da olsa gaz ürünlerde artış ve katı kalıntıda da azalma olmuştur.



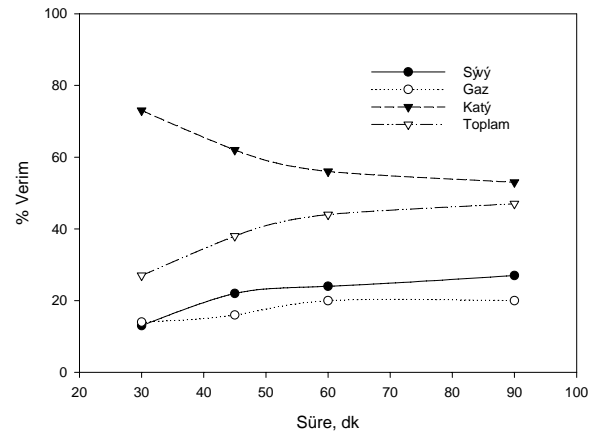
Şekil 8. Vakumun sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam verime etkisi (The effect of the vacuum on yield of liquid, gas, solid residue and total) (R:30 °C dk⁻¹, T:550 °C, t:60 dk)

Atmosferik koşullar altında yapılan deneylerden elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analizleri sonucunda C9-C23 arasında hidrokarbon sayısı gözlenirken, 450 mmHg'da C9-C30 arasında hidrokarbon sayısı, 650 mmHg'da ise C9-C33 arasında hidrokarbon sayısı gözlenmiştir. Bunun nedeni, asfaltitin bünyesinde bulunan yüksek molekül ağırlıklı yapıların daha derin pirolize uğramaya zaman bulmadan vakum etkisi ile piroliz ortamını terk etmesidir. Vakum altında yapılan deneylerden elde edilen katı kalıntıların FTIR spektrumları, ısıtma hızı ve sıcaklık parametrelerinin incelendiği deneylerle aynı sonucu vermiştir.

Son deney setinde ise, 4 farklı sürede, 550 °C piroliz sıcaklığında, 30 °C dk⁻¹ ısıtma hızında ve 550 mmHg vakum altında piroliz sonucu oluşan sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam verime piroliz süresinin etkisi incelenmiş ve Şekil 9 de verilmiştir. Piroliz süresi ile sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam ürün verimlerinin değişimi incelendiğinde 60 dk. ya kadar hem sıvı hem de gaz veriminde hızlı bir artış gözlenmekte ve bu değerden sonrada artış hızı oldukça azalmaktadır. Sıvı ve gaza paralel olarak da toplam ürün verimi artmaktadır. Ayrıca, piroliz süresinin artışı ile reaktördeki katı kalıntı miktarı da 60 dk ya kadar azalmakta bu değerden sonra ise azalış hızı oldukça yavaşlamaktadır.

Değişik piroliz sürelerinde elde edilen sıvı ürünler GC-MS de analizlenmiştir. Analiz sonuçlarına göre piroliz süresinin artışı ile sıvı ürün bileşiminde fazlaca

bir değişim olmamakla birlikte küçük karbon sayılı ürünlerde artış gözlenmiştir. Bu durum piroliz süresinin artışı ile büyük molekül ağırlıklı asfaltik yapıların uzun süre reaktörde kalmasıyla daha derin bozunmaya uğrayarak küçük molekül ağırlıklı ürünlere dönüştüğü şeklinde açıklanabilir. C11-C15 arasındaki hidrokarbon sayıları diğer set deneylerde olduğu gibi bu deney setinde de oldukça yüksek bulunmuştur. Değişik piroliz sürelerinde reaktörden alınan katı kalıntıların FTIR spektrumları çekilmiştir. Spektrumlarda diğer set deneylerden farklı olarak 30 dk ve 45 dk piroliz sürelerinde elde edilen katı kalıntı içerisinde özellikle 1500 ve 1000 cm⁻¹ civarında çıkan fonksiyonlu grupların piklerinin tamamen ortadan kalkmadığı görülmektedir. 30 dk ve 45 dk piroliz sürelerinin asfaltit yapısında bulunan organik yapıların, sıvı ve gaz ürün verecek şekilde bozulabilmesi için yeterli olmadığı sonucu çıkarılabilir.



Şekil 9. Piroлиз süresinin sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam verime etkisi (The effect of pyrolysis time on yield of liquid, gas, solid residue and total) (R:30 °C dk⁻¹, T:550 °C, P:550 mmHg)

3. DEĞERLENDİRME (CONCLUSION)

Yarı kesikli bir piroliz deney sisteminde Silopi asfaltinin pirolizinden elde edilen sıvı ürünler içindeki doymuş ve doymamış hidrokarbonların C5-C10, C11-C15, C16-C20 ve C20+ karbon sayıları arasındaki dağılımları çıkarılmıştır. Denenen ısıtma hızlarında hem doymuş ve hem de doymamış hidrokarbonlarda C11 – C15 arasındaki ürünlerin yüzdesinin diğerlerinden oldukça fazla olduğu görülmüştür. Orijinal asfaltitin FTIR spektrumunda 3000, 1500 ve 1000 cm⁻¹ civarında görülen pikler asfaltitin pirolize uğraması durumunda hemen hemen kaybolmuşlardır.

Düşük sıcaklıklarda sıvı ürünlerin daha ziyade C9-C30 karbon sayısı aralığında hidrokarbonlar içerdiği belirlenmiştir. Sıcaklığın artması ile ürünlerin karbon

sayıları azalmıştır. 600 °C sıcaklıktan sonra C20 ve üzeri karbon sayılı hidrokarbon içeren ürünlerin neredeyse oluşmadıkları gözlenmiştir. Atmosferik koşullarda yapılan deneylerden elde edilen sıvı ürünlerde C9-C23 arasında hidrokarbon sayılı ürünler tespit edilirken, 450 mmHg'da C9-C30 arasında hidrokarbon sayılı, 650 mmHg'da ise C9-C33 arasında hidrokarbon sayılı ürünler elde edilmiştir. Sonuç olarak, yarı kesikli bir piroliz deney sisteminde, Silopi asfaltinin pirolizi 30 °C dk⁻¹ ısıtma hızında, 550 °C piroliz sıcaklığında, 550 mmHg vakumda ve 60 dk piroliz süresine gerçekleştirilmesi ile %24 sıvı verimi % 20 gaz verimi ve %44 toplam verime ulaşılmıştır. Üründeki karbon dağılımı ise C9 - C31 arasındadır.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri, BAP'a (Proje No: 2003.07.45.019 ve Proje No: 2002.07.45.007) desteklerinden dolayı çok teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Lebküchner, R.F., Güneydoğu, "Türkiye'deki Asfaltik Maddelerin Zuhur ve Teşekkülleri", **MTA Dergi.**, No 72, 124-145, 1969.
- Orhun, F., "Güneydoğu Türkiye'deki Asfaltik Maddelerin Kimyasal Özellikleri, Metamorfoz Dereceleri ve Klasifikasyon Problemleri", **MTA dergi.**, No 2, 146-157, 1969.
- Anonim, "Harbolit Kömürlü Bir Asfalt", **MTA Dergi.** No 1, 35-36, 1946.
- Gürbüz, Ü., Küçükbayrak, S., "Briquetting of İstanbul-Kemerburgaz Lignite of Turkey", **Fuel Processing Technology**, Cilt 47, 111-118, 1996.
- Demirbaş, A., "Asphaltene Yields from Five Types of Fuels Via Different Methods", **Energy Conversion and Management**, Cilt 43, 1091-1097, 2002.
- Anonim, "Güneydoğu Anadolu Bölgesi Asfaltitlerinden Piroliz Yöntemi ile Sentetik Gaz, Sıvı ve Katı Yakıt Eldesi Olanaklarının Araştırılması", **MTA**, 1-37, 1976.
- Anonim, "Güneydoğu Anadolu Zuhurlarının Çok Yönlü Değerlendirilmesi Projesi", **MTA**, 1-18, 1977.
- Hamamcı, C., Kahraman, F., Düz, M.Z., "Desulfurization of Southeastern Anatolian Asphaltites by the Meyers Method", **Fuel Processing Technology**, Cilt 50, 171-177, 1997.
- Abakay, A., Ayhan, F.D., Kahraman, F., "Selective Oil Agglomeration in Sırnak Asphaltite Beneficiation", **Fuel**, Cilt 83, 2081-2086, 2004.
- Altun, E.N., Hicyılmaz, C., Kök, M.V., "Effect of Particle Size and Heating Rate on the Pyrolysis of Silopi Asphaltite", **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Cilt 67, 369-379, 2003.
- Apak, E., Yardım, M.F., Ekinci, E., "Preparation of Carbon Fibre Precursors from The Pyrolysis and Copyrolysis of Avgamasya Asphaltite and Göynük Oil Shale: Vacuum Distillation and Hexane Extraction", **Carbon**, Cilt 40, 1331-1337, 2002.
- Ballice, L., Sağlam, M., "Co-pyrolysis of Göynük-Oil Shale and Şırnak-Asphaltite from Turkey and Analsis of Co-pyrolysis Products by Capillary GC Total Stream Sampling Technique", **Fuel**, Cilt 82, 511-522, 2003.
- Ballice, L., "Clasification of Volatile Products Evolved from Temperature-Programmed Pyrolysis of Soma-Lignite and Şırnak-Asphaltite from Turkey", **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Cilt 63, 267-281, 2002.
- Akrami, H.A., Yardım, M.F., Akar, A., Ekinci, E., "FT-i.r. Characterization of Pitches Derived from Avgamasya Asphaltite and Raman-Dinçer Heavy Crude", **Fuel**, Cilt 76, No 14/15, 1389-1394, 1997.
- Gönenç, O., MTA Report III/01.07.00 8, 1990.
- Karaduman, A., Şimşek, E.H., Çiçek, B., Bilgesü, A.Y., "Flash Pyrolysis of Polystyrene Waste in a Free-Fall Reactor Under Vacuum", **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Cilt 60, 179-186, 2001.
- Karaduman A., Kocak M.C., Bilgesu AY. "Flash Vacuum Pyrolysis Of Low Density Polyethylene in a Free-Fall Reactor", **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, Cilt 42, No 2, 181-191, 2003.