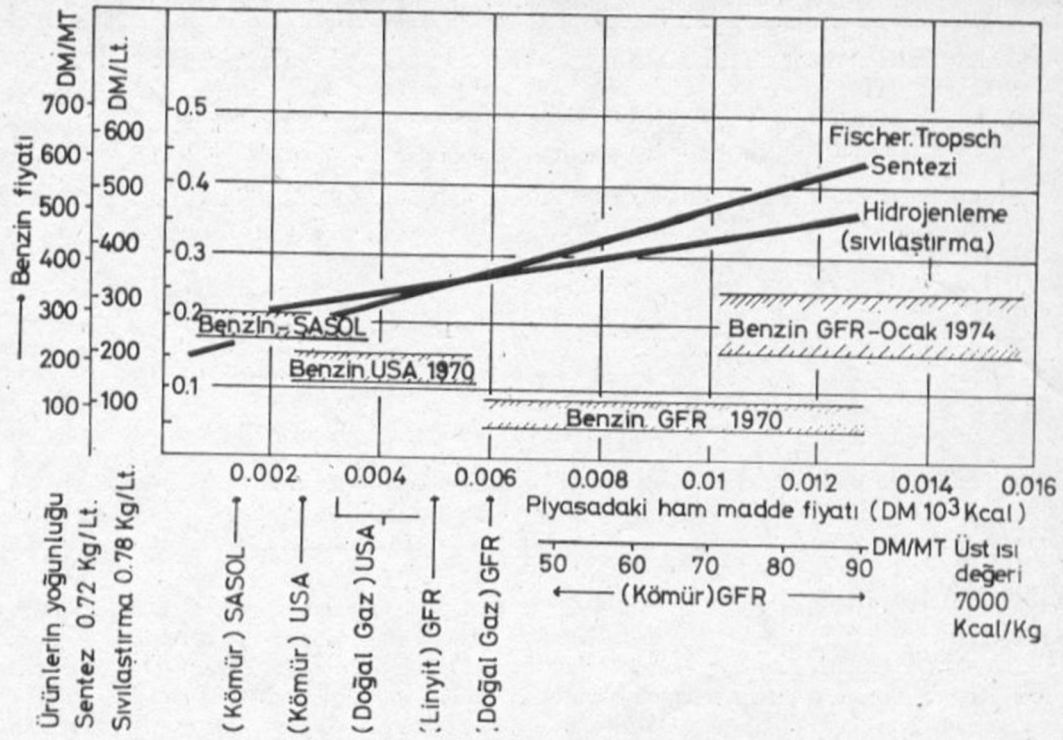




ŞEKİL 6 — Kömürden Elde Edilen Benzinin Fiyatı

paranın değer kayıp oranları (DCF) % 12, 15 ve 20 alınarak 8, 10 ve 12 dolar/ton kömür için satış fiyatları bulunmuştur.

ÇİZELGE 6 — SYNTHOIL Yönteminde İşletme Maliyeti

Kömürün Maliyeti dolar/ton	Varil Başına İşletme maliyeti, dolar
8	4,75
10	5,56
12	6,37

ÇİZELGE 7 — SYNTHOIL Yönteminde ürün satış Fiyatları

DCF %	Varilın satış fiyatı, dolar		
	8 dolar	10 dolar	12 dolar
12	3,52	8,33	9,14
15	8,35	9,16	9,97
20	9,82	10,63	11,43

Bu değerlendirme, kömürden SYNTHOIL yöntemiyle elde edilen düşük kükürtlü (% 0,2 - % 0,5) yakıt yağının, petrolden üretilen ve kükürten arıtılan yakıt yağı ile, fiyat yönünden rekabet edebilecek durumda olduğunu göstermektedir.

Bugünkü aşamada, hidrojenleme terimi altında toplanan çok sayıda yöntemin ekonomik avan-

taj ve dezavantajlarını kısaca özetleme olanağı yoktur.

Yöntemin ekonomik olabilirliği için kullanılacak olan kömürdeki külün uzaklaştırılmasıyla maliyet önemli ölçüde düşürülebilir. Özellikle hidrojen ve enerji tüketimi azaltılır ve ünitelerin maliyetleri düşürülür.

Bugün için değilse bile çok yakın bir gelecekte hidrojenleme ucuz kömür ve uygun koşullara sahip memleketlerde ekonomik hale gelecektir. Kömürün sıvı yakıt ve metan elde etmek amacıyla hidrojenlendirilmesi, yalnız kimyasal maddeye dönüşüm yöntemlere oranla daha kolay ekonomik hale gelebilir. Fakat en iyisi, yakıt ve kimyasal maddeleri uygun oranlarda birlikte üreten, enerji kaybını ve istenmeyen yan ürünleri en alt düzeye indiren yöntemlerdir. Kömürün hidrojenlendirilmesi yüksek yatırım maliyeti ve fazla işçilik maliyetini gerektiren bir konudur. Bu bakımdan, sanayileşmiş ülkeler ile kalkınmakta olan ülkeler birbirlerine karşı açıkça bir üstünlüğe sahip değildirler. Kalkınmakta olan ülkelerde hidrojenleme stratejisinin iyi saptanması gereklidir. Bu ülkelerde hidrojenleme yöntemleri tarım ulaştırma ve endüstrinin gereksindiği dizel yakıtı, ağır sıvı yakıtlar ve yağlama yağlarına yönelmelidir. Motor ve uçak benzini daha sonra düşünülecek ürünler olmalıdır. Birinci grubu oluşturan ürünler kimyasal maddelerle birlikte yalnız sıvı fazı hidrojenlendirilmesi ile elde edilebilir. Kimyasal maddeler-

ÇİZELGE 8 — Kömürün Yapısına Bağlı Olarak Sıvı Ürün Bileşimleri

Kömür % C d.a.f.	Sıvı verimi % d.a.f. Kömür	Sıvı yüzdesi, ağırlıkça					
		Nötral yağlar, 330°C ye kadar			Ferolik asitler		Katran bazları 330°C ye kadar (c)
		Olefinler	Aromatikler	Doymuşlar (a)	235°C ve kadar (b)	235 - 330 C°	
78,6	61	10	36	23	8	13	4
80,6	52	6	44	25	8	13	4
84,2	65	5	56	17	12 (d)	5	5
86,9	55	6	53	24	7	6	4

a — % 70 üzerinde naftenler

b — Fenol, krezoller, ksilenler (ticari değeri olanlar)

c — Çoğunluğu 190°C nin üzerinde kaynayan

d — Fenol % 2, krezoller % 5, ksilenler % 5 (yaklaşık olarak)

rin eldesi sadece sıvı yakıtı dönüş yöntemlerin ekonomisini etkilemek ile kalmaz ayrıca yalnız yakıt eldesine dönük olanlardan daha küçük, fakat yansiyabilir birimlerin kurulmasına da olanak sağlar. Bu yatırım maliyetini düşüreceğinden, özellikle finansman güclüğü çeken kalkınmakta olan ülkeler için önemlidir. Ayrıca bu nitelikteki ürünlerle ülkenin yakıt ve kimyasal madde gereksinimleri daha kolay dengelenebilir.

Hidrojenlemede uygun bir tepkime süresinde yaklaşık olarak % 50-60 bir sıvı verim elde edilir. Bu miktar % 10 nun altında bir değerde kalan karbonizasyona oranla çok büyük bir üstünlüktür. Her iki yolla elde edilen ürünler başlıca aromatik ve nafteniktir. Alifalik hidrokarbonların eldesi için Fischer-Tropsch sentezinden başka çok az seçenek vardır. Aynı ağırlıkta kömürün işlenmesi halinde, hidrojenlemeyle elde edilen katran asitleri, karbonizasyonla elde edilenlerden çok daha fazladır. Başlıca nedeni kömürdeki hidroksil gruplarının karbonizasyonda su halinde ayrılmalari ve fenollerin çok az miktarının nicel olarak kazanılabilmesidir. Diğer bir çok ürünler de, örneğin naftalin, hidrojenlemeyle oldukça fazla miktarlarda elde edilir.

Çizelge 8 de Birleşik Amerika'da bitümlü kömürlerden hidrojenlemeyle elde edilen tipik ürünler görülmektedir. Burada hidrojenleme 420-440 °C ve 200 - 300 atmosfer basınçta yapılmış, taşıyıcı olarak tar ve katalizör olarak kalay klorür kullanılmıştır. Çizelgede ayrıca ürünlerin kömürün niteliğiyle olan ilgileri de görülmektedir.

Sıvı faz hidrojenlenmesinde % 90 nun altında karbon içeren kömürler oldukça kolay tepkimeye girerler ve verimleri iyidir. % 78 - 84 arasında C içeren kömürler kimyasal madde ve sıvı hidrokarbon

eldesini için avantajlıdır. % 70'den daha az C içeren linyitler daha düşük basınçlara gerek gösterirler. Antrasitin tepkime yeteneği yoktur. Genellikle düşük kaliteli kömürler daha küçük molekül ağırlıklı ürünler verirler. Petrografik yapı bakımından Vitrinite'lerle exinite'ler en kolay sıvılaşabilen petrografik bileşenlerdir. Inertinit'ler tepkimeye girmez ve katı tepkime artıklarında kahr.

Linyitlerin hidrojenlendirilmesinde maliyeti oldukça düşürecek olan bir yöntem U.S. Bureau of Mines laboratuvarlarında geliştirilmiş ve I. Wender tarafından açıklanmıştır. Bu düşün, ilk kez 1921 de F. Fischer tarafından ortaya atılmıştır. Burada H₂ yerine CO ve su buharı kullanılmaktadır. Tepkime koşullarında açığa çıkan H₂ (CO + H₂O → CO₂ + H₂) CO nun da yardımıyla belirli bağların doyurulması ve böylece yoğunlaşmanın önlenmesi yönünde tepkimeye girer.

Bu yöntemde linyit, linyit katranı (veya uygun başka bir çözücü) ve su eşit oranlarda karıştırılır. Karışım 300 Atü ve 380 - 400°C de CO ile tepkimeye sokulur. Dönüşüm miktarı çözülme artığının 100 - den çıkarılması ile bulunur ve linyitlerde % 90-95 oranındadır (% 69 C d.a.f.). Bu ürünün % 80-90'ını benzende çözülebilir. Bu tepkimenin hızı oldukça yüksektir ve 10 dakikada tepkime büyük ölçüde tamamlanır. Buna ek olarak bir saatlik soğuma süresinde de bir miktar daha tepkime olur. Aynı koşullarda yalnız H₂ kullanıldığında 10 dakikada toplam dönüşümün % 50'den daha azı olur ve 2 saatlik tepkime sonunda dahi dönüşüm oranı % 10'dan daha azdır. Bitümlü kömürlerdeki dönüşüm oranı ise % 75'in üzerine çıkamaz.

Kömürün hidrojenleme amaçlarından biri de supersonik jet yakıtı üretimine yöneliktir. Burada önemli ısı ölçü, birim hacimden yüksek ısı değe-

ri elde etmektir. Çok halkalı naftenler bu iş için elverişlidir. Bu bakımdan kömürden elde edilen katran veya orta yağ kısımları iyi bir çıkış noktasıdır. Fransız CERCHAR Enstitüsü ürettiği «Carbojet»i uçaklarda denemiş ve mükemmel neticeler almıştır. Katranı, tungsten ve molibden sülfür katalizörleri ile 420-430°C de hidrojenleyerek 37,4-39 GJ/m³ ısı değerli ve -60°C nin altında donan jet yakıtı elde etmiştir. Ticari olarak üretilmesi jet uçaklarının hızlarının daha fazla artması ve kerosenin artık kullanılamaz hale gelmesine bağlıdır.

Chicago Institute of Gas Technology'nin direktörü Henry L. Linden'e göre bu yüzyılın sonunda Birleşik Amerika'nın toplam enerji tüketiminin % 10'dan biraz fazlasını sentetik yakıtlar oluşturmaktadır. Bu miktar Birleşik Amerika'nın bugün ürettiği enerjinin üçte birinden fazladır.

2000 yılında, bitümlü şist ve kömürden üretilen 7 milyon varil/gün sentetik ham petrol ile, petrol ve kömürden üretilen 9 trilyon feet³/yıl sentetik gaz için 1971 hesapları ile 60-65 milyon dolarlık bir yatırım gerekecektir.

Kömürden üretilen SNG ile bitümlü şist ve kömürden üretilen ham petrolün 2000 yılına kadar olan geniş bir perspektif içindeki üretim miktarları Çizelge 9 da görülmektedir.

Bitümlü şistlerden ham petrol üretimi, birçok kuruluş tarafından oldukça büyük pilot çalışmalar şeklinde yürütülmektedir. Bunların başlıcaları şunlardır: Union Oil Co. of Calif., Oil Shale Corp. (TOSCO Process), U.S. Bureau of Mines (Gas-Combustion Retort Process), Cameron and Jones, Inc. (Petrosix Process).

İlk tesisleri büyük bir olasılıkla ticari kapasitede ve 50.000 varil/gün dolaylarında olacak ve sonra 100.000 ve sonuç olarak 200.000 varil/gün kapasitesine çıkacaktır. Ortalama 35 galon/ton sıvı verebilen, kalın ve çıkarılabilir bitümlü şist oluşumla-

rı için, 3 milyon varil/gün kapasite, büyük bir olasılıkla bitümlü şistten ham petrol üreten bir endüstri için uygun bir üst sıvı oluşturacaktır. Bitümlü şistten üretilen ham petrolün varili için 1971 fiyatları ile 4-5 bin dolar yatırım maliyeti gerektiği düşünülürse, yukardaki kapasite için 12 ile 15 milyar dolar arasında bir yatırım gerekecek demektir.

Kömürden ham petrol üretimi bitümlü şistlere göre daha sonra gerçekleştirileceği ve ilk ticari birimlerin 1980'lerde kurulacağı planlanmaktadır. Tipik bir birimin kapasitesi büyük bir olasılıkla 100.000 varil/gün olacaktır. Kömürün ham petrole ısı olarak dönüştürülmesi, hidrojen eldesi dahil, % 75 oranındadır. Bu, ısı değeri 26,2 milyon Btu/tor olan bitümlü kömürün 1 tonundan ısı değeri 5,8 milyon Btu / varil olan 3,4 varil ham petrol üretilmesi demektir. Bu da 295 milyon ton kömür/milyon varil ham petrol değerini verir.

Kömürden ham petrol üretiminde halen bazı belirsiz noktalar bulunmasına karşın Linden'e göre günlük varil için 5.500-6.000 dolar yatırım gerekmektedir. 1971 fiyatları ile hesap yapıldığından 2000 yılında kurulacak olan 4 milyon varil/gün kapasiteli bir tesisin yatırım maliyeti 23 milyar dolar olacaktır.

Kömürün hidrojenlendirme ile gazlaştırma ve sıvılaştırma yöntemlerinin teknik ve ekonomik karşılaştırması kısaca aşağıda yapılmıştır:

1 — Sıvılaştırma daha az kimyasal dönüşüm ve hidrojeni gerektirir. Bitümlü kömürler sıvılaşmak için CH₄ dan CH₂ durumuna geçecek, halbuki yüksek ısı değerli gaz elde etmek için dönüşümün CH₄'e kadar olması gereklidir. Buna göre sıvı eldesi metan eldesine oranla daha ucuzdur.

2 — Dönüşümlerdeki ısı koşulları, sıvılaştırmada oldukça uygulanmakta olan ve denenmiş sistemler kullanılabilir. Bu da daha hızlı bir gelişim sağlanması, ve ticari tesislerin tasarımında daha güven-

ÇİZELGE 9 — Birleşik Amerika'daki Sentetik Yakıtların Geniş Bir Perspektif İçindeki Durumu

	1975	1980	1985	1990	2000
SNC, KÖMÜRDEN					
Toplam feet ³ /Yıl	0	0,2	1,1	3,2	8,2
Milyon ton kömür/yıl	0	12	66	192	492
Quadrillion (10 ¹⁵) Btu/yıl	0	0,2	1,1	3,3	8,5
SYNCRUDE, BITÜMLÜ ŞİSTTEN					
Milyon varil/gün	0	0,1	0,3	1,2	3,0
Milyar varil/yıl		0,04	0,11	0,44	1,10
Quadrillion (10 ¹⁵) Btu/yıl	0	0,2	0,6	2,5	6,4
SYNCRUDE, KÖMÜRDEN					
Milyon varil/gün		0	0,2	1,2	4,0
Milyon ton kömür/yıl	0	0	19	114	380
Quadrillion (10 ¹⁵) Btu/yıl	0	0	0,4	2,5	8,5

vermesi yönünden sıvılaştırmaya üstünlük kazandırır.

3 — Enerji dönüşümündeki etkinlik sıvılaştırmada % 78, gazlaştırmada % 60 dolaylarındadır.

4 — Sentetik sıvı yakıtlar daha kolaylıkla depolanabilirler. Gaz depolanma olanaklı sınırlıdır ve yeraltı depolarını gerektirir.

5 — Sentetik sıvı yakıtlar enerjinin yoğunlaştırılmış şeklidir. Bu bakımdan uzak yerlere gaza oranla daha ekonomik olarak gönderilebilirler.

6 — Sıvılaştırma tesislerinin su gereksinmesi gazlaştırma tesislerine oranla daha azdır ve daha az «su kirlenmesine» neden olurlar.

2 — YÖNTEMLERİN İNCELENMESİ

2.1. Kömürün Gözünürleştirilme ve Sıvılaştırılması

2.1.1. Giriş :

Kömür sıvı ürünler verecek şekilde bir solvent ile çözünebilir. Solventlerin kömürler üzerindeki etkileri sistematik olarak ilk kez 1862 de Marsilly tarafından incelenmiştir. Katalitik hidrojenleme üzerinde 1911'de Berguis çalışmıştır. Bitümlü kömürlerin çözücü özütlemesi solvent ekstraksiyonu 1927'de Pott ve Broche tarafından başlatılmıştır. Sinnat 1933'de solvent etkisi ile ilgili geniş bir araştırma yapmış ve 1936 da U.S. Bureau of Mines Amerikan linyit ve taş kömürlerinin hidrojenlendirilmeleri ve sıvılaştırmaları ile ilgili sistematik bir çalışmaya başlamıştır.

Kömürün katalitik hidrojenlemesiyle ticari benzin: üretimi ilk olarak 1927'de Almanya'da gerçekleştirilmiş ve 1942 de bu ülkede 32 milyon varil uçak benzini üretilmiştir. Bu tarihlerde Almanya'daki 12 tesisin çoğu linyit ve kömür katranı, ancak iki veya üçü bitümlü kömür işlemiştir.

Günümüzdeki kömürün sıvılaştırılma çalışmaları Şekil 7 deki gibi sınıflandırılabilir. Son yıllarda İngilizler kritik basınç üzerindeki toluenle kömürün çözümlenmesi konusunda çalışmaktadırlar.

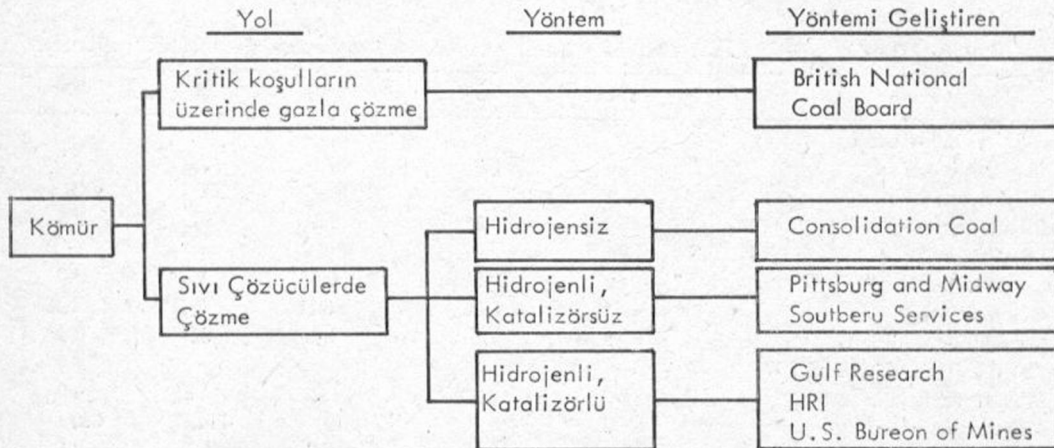
Sıvılaştırma yöntemlerinde kömürün kendisinden elde edilen solventler kullanılır ve yöntemlerde şekilden de görüldüğü gibi üç genel yol izlenir.

Birincisinde kömür 750°F ve 400 psig'de hidrojen veren bir solventte tepkimeye sokulur. Burada dönüşüm % 70 - 90 oranındadır (MAF). Kömür ekstrakt mineral maddelerden ayrılır ve katalizör üzerinde hidrojenlendirilir. Böylece düşük kükürtlü ürün ile tekrar tepkimeye sokulacak olan hidrojen verici solvent elde edilir.

İkincisinde kömür yaklaşık olarak 800°F sıcaklıkta ve 1500 psig basınçta bir solvent ve H₂, veya H₂+CO karışımı ile, tepkimeye sokulur. Dönüşüm oranı % 90 - 95 (MAF) arasında ve kükürt % 1 dir. Kükürt miktarı düşürülmek istenirse ek yöntemlere gerek vardır.

Üçüncüsünde, kömür sabit yataklı reaktörde veya (kaynamalı yatak) «ebullated bed» reaktörde, uygun bir kükürtsüzleştirme katalizörü üzerinde, solvent ve H₂ ile sıvılaştırılır. İşletme koşulları yaklaşık olarak 800°F ve 3500 psig'dir. Bu koşullarda kömürün % 90'dan fazlası (MAF) düşük kükürtlü yakıt yağına dönüşür. İşletme koşullarına bağlı olarak yüksek verimli damıtma ürünleri elde edilebilir.

Bu ürünler, benzin, dizel yakıtı ve jet yakıtına dönüştürülebilir. Kömür tek bir reaktörde katalitik olarak sıvılaştırılabilir ve kükürttten arıtılabilirse de kömürdeki mineral maddelerden ötürü katalizörlerin etkinlikleri, petrol kükürtsüzleştirme yöntemlerine oranla daha kısa sürede azalır.



ŞEKİL 7 — Kömürün Çözünmesi ve Sıvılaştırılması

İdeal bir sıvılaştırma yöntemi, en düşük düzeyde yöntemle en yüksek düzeyde ısı dönüşüm elde edebilenidir. Örneğin, $CH_{0,765} N_{0,013} O_{0,108} S_{0,018}$ olan bir kömür, % 7,13 kül ve % 2,7 su içeriyorsa $CH_{1,1}$ formülü ile gösterilen bir fuel-oil'e dönüştürülebilmesi için, ideal halde yalnızca 3,6 scf/lb veya 7200 scf/ton hidrojene gerek vardır. Elde edilen ürünün S, N ve katı madde miktarı da arzu edilen düzeyde olmalıdır.

Kömür sıvılaştırma yöntemleri en az gaz ve organik katı artık oluşturabilmelidir. Her cins ve nitelikteki kömür sıvılaştırılabilir. Oluşan sıvı ürünlerin özellikleri kullanılan kömüre ve sıvılaştırma yöntemine bağlı olarak değişir. Linyitler daha yumuşak koşullarda yani daha düşük sıcaklık ve basınçta sıvılaştırılabilirler ve daha az viskoz ürünler verirler. Yalnız hidrojen gereksinimleri daha fazladır. Mineral maddelerde bulunan alkali metaller hidrojen geçişini kolaylaştırır.

2.1.2. Kömür Sıvılaştırma Yönteminin Kimyası

Odunsal maddeler jeolojik devirler boyunca kimyasal ve biyokimyasal değişikliklere uğrayarak, değişik C/H ve C/O oranlarına sahip turba, linyit, yarı bitümlü, bitümlü, bitümlü (düşük, orta, yüksek uçucu maddeli) kömürler, yarı antrasit, antrasit ve metantrasit serisini oluşturmuşlardır.

Moleküler yapı olarak kömür, aromatik lamellerden oluşurlar. Her bir lamel ortalama molekül ağırlıkları 230 - 350 arasında olan ve mono-di-tri-ve belki de tetra halkalı aromatik monomerlerin genellikle metilen bazları ile doğrusal olarak ve bazen de oksijen-karbon ve kükürt-karbon bağları ile çapraz olarak bağlanmalarıyla oluşan polimerlerdir. Bu polimerlerin molekül ağırlıkları 2000 - 3000 düzeyindedir. Kömür kovalent bağların ayrılmayacağı koşullarda sıvılaşacağından, çapraz bağlanma derecesi o denli önemli değildir.

Milyonlarca yıllık kimyasal değişiklikler sonucunda oluşan gaz, kömürün yapısında boşluklar ve çatlaklar bırakarak dışarı sızar ve kömürde serbest radikaller bırakır. (Örneğin, madenlerde CH_4 birikimi.) Kömürün durağan katı yapısı bir tepkime oluşumunu önler. Bu katı yapı, kömürden üretilen bir çözücüyle ısıtıldığında, çözücüyü yapısına alan kömür şişmeye ve çözünmeye başlar. Sıcaklık ve süre arttırıldığında, kömürün organik kısmı neredeyse bütünüyle çözülür. Bu arada kömürün yapısında bulunan kararlı serbest radikaller kararlılıklarını yitirirler. Kömürün büyük poli-nükleer yapısı gerek doğrusal metilen bağlantıları ve gerekse çapraz kükürt-karbon ve oksijen-karbon bağlarının kopması ile moleküler bölünmeye uğrar ve serbest radikal sayısı artar. Eğer serbest radikallere hidrojen bağlanırsa oldukça küçük ağırlıklı moleküller oluşur. Hidrojen bağlanmazsa aro-

matik lameller tekrar polimerize olarak oldukça büyük moleküller ve asfalteneri oluştururlar. Çözünmenin hemen arkasında, kimyasal dengenin kurulması yönünde, hidrojenin bazı moleküllerden, diğerlerine geçme eğilimi vardır. Hidrojen kaybeden moleküller daha büyük moleküllere polimerize olma eğilimindedirler. Bu eğilim eğer yeterli hidrojen ortamda bulunursa en alt düzeye indirilir.

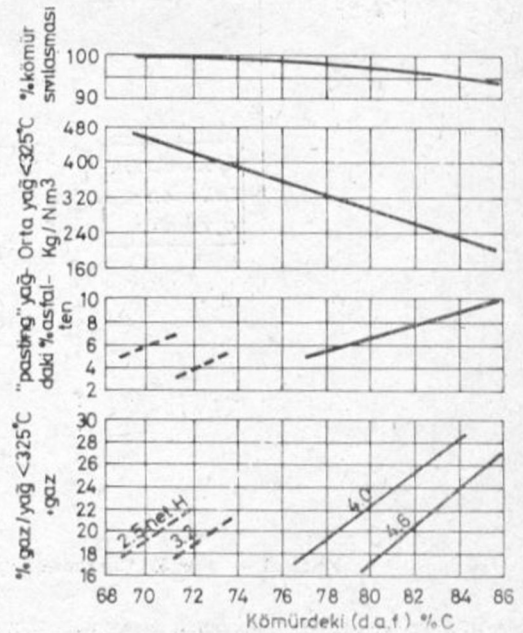
Bütün deneysel sonuçlardan açıkça görülmektedir ki, oluşan serbest radikallere hidrojen bağlanması gereklidir. Bu iki şekilde sağlanabilir; ya kütle transfer koşulları yükseltilir veya transfer edilebilecek hidrojen miktarı artırılır.

Kömürün çözünmesi en hızlı olarak, kaynama aralığı 570 - 610°F, hidrojen verme yeteneği yüksek dipol momentli, halka kararlılığı bulunan, aromatik ve hidroaromatik halkalı yapılarda oluşur.

Kömürün niteliğinin birincil ürünlerin dağılımı üzerindeki etkisi Ludwigshafen'de I.G. Farben laboratuvarlarında yapılan pilot deney çalışmaları ile elde edilen sonuçlara göre Şekil 8 deki gibi gösterilebilir. Petrografik yapı yönünden vitrinite'ler sıvı ürünlerin başlıca kaynağıdır. Şekil 8 deki net H miktarları aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

Net H =

$$[H (\% \text{ ağırlık}) - 1/8 O - 3/14 N - 1/16 S] \times \frac{100}{C}$$



ŞEKİL 8 — Kömür Analizi ve Hidrojenlendirme Verimleri

2.1.3. Kömür Sıvılaştırma Yöntemi :

Kömürün sıvılaştırılma yönteminin genel aşamaları Şekil 9 da görülmektedir. Bu aşamalar aşağıda kısaca incelenmektedir :

1 — Kömürün hazırlanması

Kömürün hazırlanmasında özel proseslere gerek yoktur. Kömürdeki mineral madde elden geldiğince ayrılmalıdır. Kömürde kayıplar ekonomik olarak o kadar önemli değildir. Kömür bu aşamada kırılır ve öğütülerek kurutulur. Bugünkü uygulamada kömür 14 ile 200 mesh arasında öğütülmektedir. Taneciklerin küçük olması çözücüde çamur oluşumunu kolaylaştırır, çökelmeyi önler ve çözünme oranını artırır.

2 — Çözücüyle karıştırma

Hazırlanan kömür sirkülasyon solventi (çevirim çözücüsü) ile karıştırılır. Kömür-çözücü oranında üst sınır % 55-63 kömür miktarları arasındadır. Kömür-çözücü oranı, çözünürleştirme aygıtlarındaki basınç düşüşü, ön ısıtıcılardaki koklaşma, süzme hızı v.s. gibi işlemlerle saptanır. Pompalama sınırlayıcı bir sorun değildir. Kömür-çözücü karışımının viskozitesi sıcaklıkla önemli ölçüde azalır.

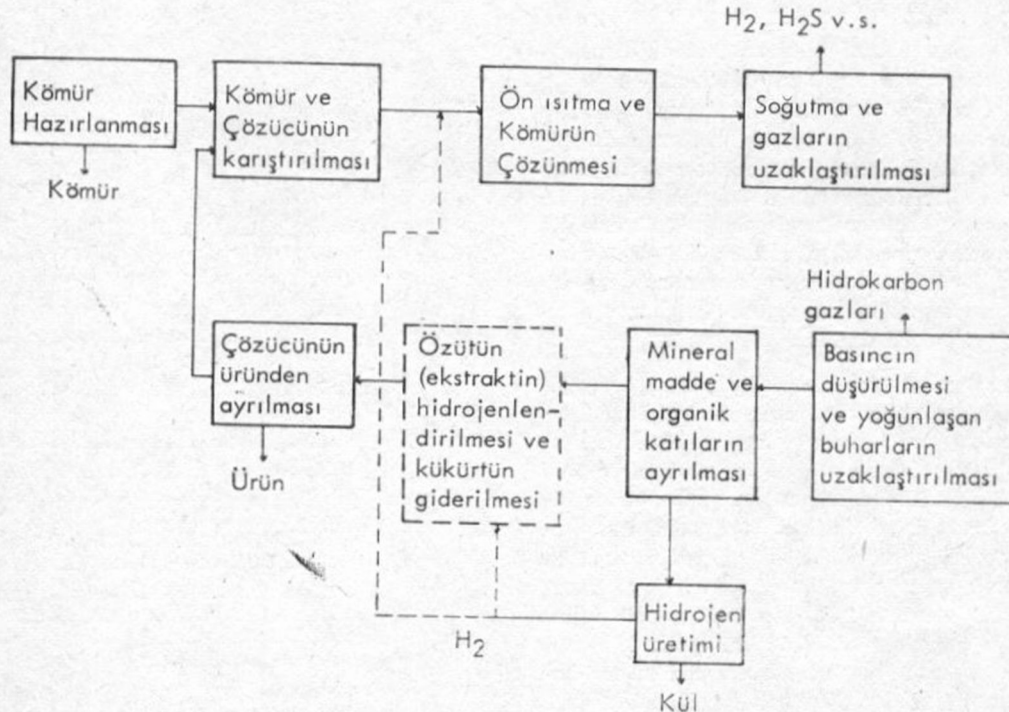
3 — Ön ısıtıcı ve çözünürleştirme reaktörü

Kömür-solvent karışımı ısıtılır ve ön ısıtıcı ile çözünürleştirme reaktöründe sıvılaştırılır. Yöntemin uygulanmasında ön ısıtıcı ve reaktörü birlikte düşünmek gerekir.

Solvent-kömür karışımı, ön ısıtıcıda ısıtılarak karıştırma ve depolanma sıcaklığı olan 100-300°F dan, reaktör giriş sıcaklığı olan 650-750°F ye kadar yükseltilir. Çalışan pilot tesislerde ve kurulmakta olan gösteri birimlerinde bu ön ısıtıcılar alev borulu fırır tipindedirler. Entegre tesislerde yakıt gazı sıvılaştırma veya hidrojen üretiminde elde edilen yakıt gazı olabilir. Enerji maliyeti devamlı olarak arttığından enerjinin geri kazanılması gerekli olmaktadır. Bu bakımdan, gaz ve yoğunlaşan buharların ayrılması için zaten soğutulması gerekli olan, reaktör çıkışındaki ekstrakt (özüt) bu iş için kullanılabilir.

Çözünürleştirmede hidrojen kullanılacaksa ön ısıtıcıdan önce eklenir. Hidrojenin saflığı çok önemli değildir.

Bugüne dek çeşitli tiplerde çözünürleştirme reaktörleri kullanılmıştır. Burada önemli olan isteni-



ŞEKİL 9 — Kömür Çözünürleştirme ve Sıvılaştırma Yönteminin Akım Şeması.

ler, ürünler ve proses ekonomisi yönünden uygun işletme sıcaklığı, basıncı ve çözücünün seçilmesidir. Kömürün çözünürleştirilen miktarı işletme ve ısı verim yönünden önemlidir. Kömürün çözünür-

leştirilmeyen kısmı, karbonun iyi değerlendirilmesi bakımından, genellikle, prosesin gerektirdiği hidrojenin elde edilmesinde kullanılmalıdır. Çözünür-

leşme derecesi, kömürün cinsi, tane iriliği, çözücü, sıcaklık ve karıştırıcı ile bağlıdır.

Reaktörde oluşan tepkimelerin tipleri sıcaklık ve zamanla ilgilidir. Kömürdeki azot, oksijen ve kükürtü uzaklaştıracak tepkimeler istenir. Eğer sıvı yakıt elde edilecekse, orta büyüklükteki molekülleri parçalanmaya uğratarak gaz ürünlere ve asfaltlenlere dönüştürecek tepkimeler en alt düzeye indirilmelidir. Yüksek sıcaklıkta ve düşük kapasitede çalışan reaktörler, fazla hidrojen tüketirler ve yüksek oranda gaz ve asfaltlen üretirler. Tipik tepkime süresi 4-60 dakikadır.

Kömürün çözünürleştirme yöntemleri üç ana bölümde toplanır.

a — Kömürün hidrojeniz ve katalizörsüz çözünürleştirilmesi

Bu tür yöntemlerde (Consol Synthetic Fuel, CSF) kömürü çözünürleştirmek için hidrojen içerici bir çözücü kullanılır. Sıcaklık 730-765°F ve basınç 400 psig dolaylarındadır. Bu koşullarda hidrojen vericiden ayrılarak kömür moleküllerindeki serbest radikallere bağlanır. Çözücünün kullanıldıktan sonra tekrar hidrojenlendirilerek yeniden üretilmesi (rejenere edilmesi) gereklidir. Bu tür tepkimede kopan bir bağın derhal hidrojenle doyurulabilmesi için mutlaka iyi bir karıştırma zorunludur.

Sirkülasyon için, yeterli derecede hidrojen verici çözücü elde etmek ve sıvı yakıt üretmek için, ekstraktın bir kısmı veya tamamı ikinci bir reaktörde yeniden hidrojenlendirilir. Bu reaktör 775-800°F sıcaklıkta ve 4200 psig basınçta çalışır ve katalizör içerir. Başta TiO_2 olmak üzere organometalik bileşikler katalizörü etkilerler. Bu yöntemin avantajı esnekliğinin fazla oluşu ve son ürünler üzerinde iyi bir denetim sağlanabilmesidir.

b — Kömürün hidrojenle ve katalizörsüz çözünürleştirilmesi

Kömür 800°F ve 1000-1500 psig'de, kömür türevi bir çözücü kullanılarak, hidrojenasyonla sıvılaştırılır (Solvent Refined Coal, SRC). Hidrojenin kömüre geçişinin mekanizması açık değildir. Hidrojenin doğrudan çözücü üzerinden kömüre bağlandığı düşünülmektedir.

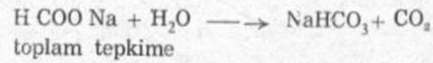
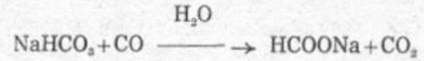
Çözünürleştirme borulu bir reaktörde yürütülür. Önceden ısıtılmış kömür - çözücü karışımı ve hidrojen alttan verilir. Karıştırma hidrojen aracılığıyla yapılır.

SRC yönteminde elde edilen ekstrakt oda sıcaklığında katıdır. % 0,1 kül içerir. Organik kükürtün % 60'ı reaktörde ayrılır. Mineral maddenin ekstraktan ayrılması sırasında da piritik kükürt büyük oranda ayrılır.

Bu yöntemde ticari bir katalizör kullanılmamasına karşın, yapılan deneysel çalışmalar, bazı linyit ve

yarı-bitümlü kömürlerdeki inorganik maddelerin ve özellikle sodyumun önemli ölçüde bir katalitik etkisi bulunduğunu göstermiştir. Bu katalitik etki taze bir ticari hidrojenli kükürtsüzleştirme (hidrosülfürizasyon) katalizörününküne kadar değildir ve ekstraktın viskozitesi, kükürt miktarı ile birlikte azalır.

Son yapılan araştırmalar karbon monoksit ve su buharının birlikte kullanılmasının, hidrojenlen daha etkili olduğu göstermiştir. Bu durum linyit ve yarı-bitümlü kömürler için geçerlidir. Tepkime mekanizmasının aşağıdaki şekilde olduğu zannedilmektedir;



c — Kömürün hidrojen ve katalizörle çözünürleştirilmesi

Bu yöntemde kömür bir kükürtsüzleştirme hidrojenleme katalizörü ve hidrojen kullanarak tek bir reaktörde sıvılaştırılır. Yöntemde kaynama yataklı reaktör veya sabit katalizör yatağı kullanılır.

Katalitik sıvılaştırma yönteminde sıcaklık 800-850°F ve basınç 2500-4000 psig arasındadır. % 0,19-0,4 kükürt içeren ekstrakt, sirkülasyon çözücüsüne, düşük kükürtlü destilata ve % 0,3-0,5 kükürtlü artık yakıt yağına ayrılır. Kömürün dönüşüm oranı % 90'dan fazladır (MAF).

Katalitik kömür sıvılaştırma yöntemlerinin üstünlüklerini şöyle sıralayabiliriz.

a — Daha az hidrojene gerek vardır.

b — Kükürtsüzleştirme ve hidrojenlemede ısı açığa çıktığından daha az ön ısıtmaya gerek vardır.

c — Serbest radikallerin hidrojenlenmesinde kütle transferi daha iyidir, ekstraktta molekül ağırlıkları dağılımı daha dar bir aralıktadır.

d — Aynı «space velocity» değerinde 50°F den düşük sıcaklık gereklidir. Aynı sıcaklık durumunda daha yüksek bir «space velocity» kullanılabilir.

e — Gaz ve ağır asfaltik madde miktarı az, orta yağ miktarı fazladır.

f — Ürün, mineral madde ayırma işlemleri için daha uygundur.

g — Yöntemde sirkülasyon çözücüsü istenilen oranda üretilir.

h — İşletme maliyetindeki az bir artışla, önemli ölçüde fazla kükürt uzaklaştırılabilir.

Genel olarak katalizörlerin ; 1- İstenilen ürünler için seçiciliklerinin artırılması, 2- Gaz ve metalik zehirlere karşı etkinliklerinin korunması, 3- Yeniden etkin hale getirilme konularında geliştilmeleri gereklidir.

Katalitik sıvılaştırmanın dezavantajlarını da şöyle sıralayabiliriz ;

- a — Mineral maddelerde mikron düzeyinde bulunan katı tanecikler katalizörün yüzeyinde toplanarak etkinliğini azaltır,
- b — Yeniden üretilmediğinde katalizör gereksinmesi artacaktır,
- c — Yeniden üretme (Rejenerasyon) maliyeti yaklaşık olarak taze katalizör maliyetinin 1/3 dür.
- d — Yeniden üretilen katalizör etkinlik yönünden taze katalizöre yaklaşıp fakat etkinliğini üç kez daha kısa zamanda yitirir.

«Kaynama yataklı» reaktörlerde katı, sıvı ve gaz maddeler aşağıdan yukarıya doğru hareket ederler. Bu hareket 1/16 - 1/32 inch büyüklüğündeki katalizörü, reaktörün alt kısmındaki 3/4 lük bölümünde akışkan halde tutarlar. Ekstrakt katalizörsüz olarak yukarıdan alınır. Bir kısım ekstrakt reaktöre geri verilir. Böylece katı karbon oranı düşürülür ve daha iyi karıştırma sağlanır. Ekstraktın iç ve dış çevrimiyle reaktörde düzgün bir ısı dağılımı sağlanır ve şarj ısıtılır. Katalizör işletmeye ara vermeden eklenir veya azaltılabilir.

Sabit yataklı reaktörler genellikle dikey çalışırlar ve oldukça küçüktürler. Herhangi bir tıkanmayı önlemek için dikkatli olmak gerekir. Tepkime ısısı nedeniyle ekstraktın sıcaklığı yatak boyunca artar. Sıcak ekstraktın çevrimiyle ön ısıtma en alt düzeye indirilir, tıkanma olasılığı azaltılır, kütle alış - verisi artırılır. Katalizörün değiştirilmesi için işletmeye ara vermek gereklidir.

Gaz — Ekstrakt Ayırımı

H₂, H₂S, NH₃ ve diğer gazları ekstrakt - gaz karışımından soğutma ve faz ayrılması ile uzaklaştırılır. Sıcak ekstrakt, kömür-çözücü karışımının ön ısıtmasında kullanılır. H₂ gazlardan geri kazanılarak çevirime sokulur.

Basıncın Düşürülmesi

Bütün sıvılaştırma yöntemlerinde bir veya iki basınç düşürme aşaması vardır. Ekstraktan katı taneciklerin ayrılmasından veya ekstraktın damıtılmasından önce, yoğunlaşabilen hidrokarbonların ayrılması için basınç, reaktör basıncından daha düşük bir düzeye indirilir.

Ekstrakt-Katı Ayrılması

Mineral maddelerin ve çözünmemiş organik maddelerin ekstraktan ayrılması henüz tam olarak

yanıtlanmamış önemli sorunlardan biridir. Bu işlem aşağıdaki yollardan biri ile yapılabilir :

- a — Süzme
- b — Sulu siklonlar (Hidrosiklon)
- c — Santrifüjleme
- d — Buharlaştırma - damıtma
- e — Karbonlaştırma-Koklaştırma
- f — Çözücüyle çöktürme-çözücüyle yıkama

Çözücünün Geri Kazanılması

Çevirim çözücüsü, ekstraktan genellikle damıtma ile ayrılır. İşletmenin güvenliği yönünden yeterli çözücünün üretilmesi zorunludur. Hidrojen veren çözücülerin çevirime sokulan kısımlarının hidrojenlendirilmeleri gerekir.

Hidrojen Üretimi

Hidrojen tüketimi, kömür sıvılaştırma yönteminin başlıca maliyet etkenlerinden birisidir.

Sıvılaştırma yönteminin gereksinmesi olan hidrojen veya sentez gazı ya taze kömürün ya da yöntemde oluşan karbonlu artıkların gazlaştırılmalarıyla elde edilir. Bu yol karbon kullanımını en üst düzeye çıkarır.

Ağır sıvı artıklar ve kuru karbonlu artıklar taze kömüre oranla gazlaşmaya karşı daha fazla direnç gösterirler ve daha yüksek ısıyı gerektirirler.

2.1.4. Kömür Sıvılaştırma Yönteminde Çeşitli Değişkenlerin Etkileri

İlke olarak kömürün hidrojenlenmesi iki aşamada gerçekleştirilir. Birinci aşama sıvı faz hidrojenlendirmesi olup, burada orta yağlar elde edilir. Bu yağların ikinci bir aşamada hidrojenlendirilmesi ile benzin üretilir. Elde edilecek ürünlerin cinsine göre yalnız birinci hidrojenlendirme aşaması veya her ikisinde yöntemde bulunabilir.

Basınç, katalizör, sıcaklık ve tepkime süresinin proses ve ürünler üzerindeki etkisi aşağıda kısaca incelenmiştir.

1 — Basınç

Birçok kömürler için 200-300 atmosfer, sıvı faz hidrojenlenmesi için yeterlidir. Yalnız bazı düşük hidrojenli yüksek kaliteli bütümlü kömürler için daha yüksek basınca gerek vardır (700 Atü). Yüksek basınç yalnız daha iyi verim sağlamakla kalmaz, koklaşma tehlikesi olmadan daha yüksek sıcaklık ve kapasitede çalışmayıda sağlar. Bütümlü Alman kömürleri ile 475°C de yapılan deneyler, 300 ve 700 atmosferde % 79'lık bir dönüşüm sağlandığını göstermiştir. Yalnız yüksek (gaz sınıfta sıvı ürün eldesi % 30 daha fazladır (gaz % 25). Yüksek basınçta elde edilen sıvının viskozitesi önemli ölçüde düşüktür.

2 — Katalizör

Metal sülfürleri ister kullanılsınlar, ister kullanılsınlar yüksek H_2S konsantrasyonundan dolayı ortamda bulunurlar. Katalizörün cinsi tepkime derecesini, ürünlerin cinsini etkilediğinden daha fazla etkiler. Sıvı faz hidrojenlenmesinde kullanılan başlıca katalizörler, iyot, kalay okzalat, kalay klorür, alüminyum klorür, molibden oksit, molibden sülfür, tungsten disülfür, kalay sülfür, ince öğütülmüş metaller, alkali metaller, toprak alkali metaller veya bunların bileşikleridir.

Genel olarak katalizörün üretim sırasındaki işlevi hidrojen verici çözücünün üretilmesini kolaylaştırmaktadır.

Almanya'da yapılan çalışmalar, genel olarak, bitümlü kömürler için kalay bileşiklerinin yarı bitümlü kömürler ve linyitler için molibden bileşiklerinin daha iyi sonuç verdiğini göstermiştir. Klorürlü bileşikler, tepkime koşullarında hidroklorik asit oluştururlar ve kalay katalizörlerinin etkinliklerini büyük ölçüde artırırlar. Linyitlerin hidrojenlenmesinde ucuz Fe katalizörler ekonomik olarak kullanılabilirler.

Genellikle sıvı faz hidrojenlenmesinde katalizörler bir kez kullanılırlar. Çünkü karbonlu artık ve külden ayrılmalari güçtür.

Buhar fazı hidrojenlenmesinde genellikle «tabletlenmiş» sabit katalizör yatakları kullanılır. Bu yöntemde katalizörün tepkimenin yönü ve derecesi üzerindeki etkisi, sıvı-faz hidrojenlenmesine oranla çok daha fazladır. En çok uygulama alanı bulanlar molibden ve tungsten katalizörlerdir. WS_2 bir geçişte % 50 benzin ve % 8 gaz üretebilir. Yalnız ürün düşük aromatik ve yüksek dallanmış

parafin içerdiğinden oktan sayısı düşüktür. % 10 WS_2 taşıyan ve HF ile etkinleştirilmiş «fullers earth» aynı verimle ve fakat 5-10 oktan sayısı yüksek benzin verir. Yalnız O ve N bileşikleri tarafından kolayca zehirlenirler.

Katalizörler, katalizlenmesi istenilen ana tepkimenin türüne göre bazik ve asidik destek üzerine tutturulmuş olabilirler. Buhar fazı ön hidrojenlendirilmesinde O ve N'un H_2O ve NH_3 halinde ayrılması için bazik destekli katalizörler (aktiflenmiş Al, WS_2 , NiS gibi) kullanılır.

3 — Sıcaklık

Genellikle sıvı faz kömür hidrojenlendirme tesisleri $500^\circ C$ 'ye dek varan sıcaklıklarda çalışırlar. Bu sıcaklığın üzerinde yağ verimi düşer ve hidrokarbon gazlarının oluşumu artar. Bu da değerlendirilemeyen hidrojen kullanışını arttırır. Bu yönden aşırı gaz oluşumundan mutlaka kaçınmak gereklidir. Ayrıca 500° nin üzerinde tepkime daha ısı verici (ekzotermik) hale gelir ve sıcaklık denetimi zorlaşır.

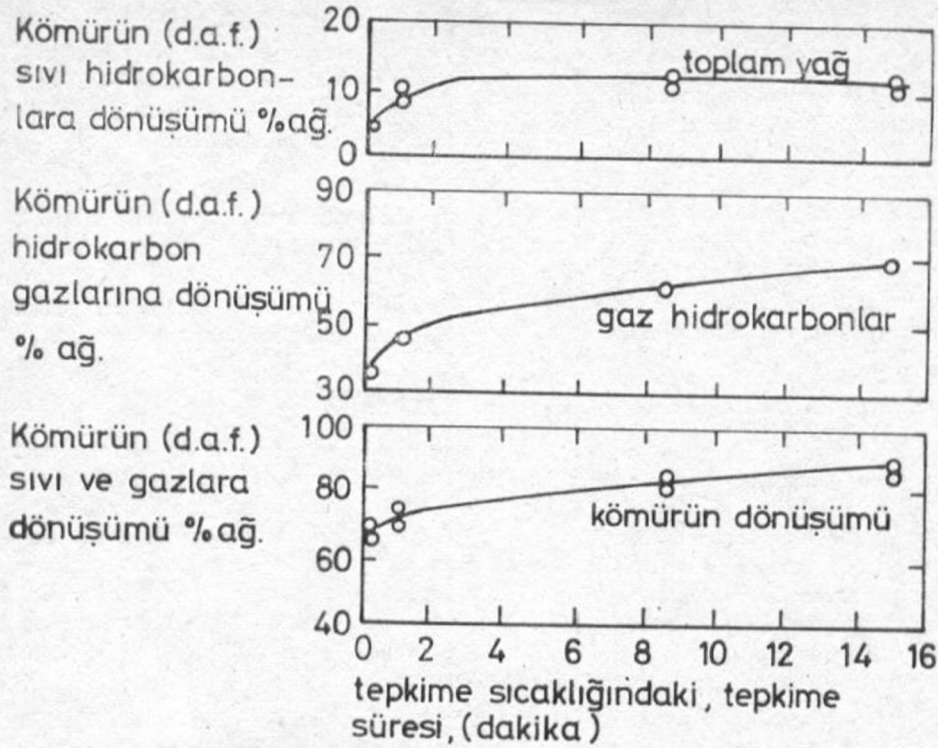
Buhar fazı hidrojenlendirilmesinde, yukarıdaki özellikler gözönüne alınarak en üst değerin altında kalmak koşuluyla, sıcaklığın artırılması aromatik-naftenik dengesini aromatikler lehine çevirerek ürünün oktan sayısını yükseltir. Bu değer iyi bir yöntemde 75° e kadar çıkartılabilir.

4— Tepkime Süresi

Tepkime süresinin sıvı faz hidrojenlendirilmesinde dönüşüm üzerindeki etkisi Şekil - 10'da görülmektedir. (U.S. Bureau of Mines değerleri). Burada önemli olan, sıcaklığın ve gaz veriminin çok yüksek oluşudur.

ÇİZELGE 10 — Sıvı Faz Hidrojenlendirilmesi İle Elde Edilen Orta-Yağ'daki Fenol Verimleri

	Li nyit Doğu Elbe	Fransa	Bitümlü Kömür Ruhr	Saar
Kömür (% d.a.f.)				
Karbon	68,5	75,0	82,0	83,9
Oksijen	24,0	12,4	9,7	9,6
Toplam sıvı ürün	56,0	60,0	64,0	65,0
Sıvı Üründeki Fenoller (d.a.f. kömür % si)				
Düşük Kaynayanlar	3,0	4,1	4,7	4,9
Yüksek Kaynayanlar	10,0	3,4	3,8	3,7
T O P L A M	13,0	7,5	8,5	10,5
Düşük Kaynayan Fenoller (d.a.f. kömür % si)				
Fenol	0,9	1,3	0,3	1,1
o - Krezol	0,55	0,4	—	0,7
m-ve p-Krezol	1,0	1,4	2,9	1,8
Ksilenler	0,55	1,0	1,5	1,3
T O P L A M	3,00	4,1	4,7	4,9



ŞEKİL 10 — Tepkime Süresine Bağlı Olarak Kömürün Dönüşümü

(Kömür % 78 C, 400 At. 800°C, % 1 $W_0(NH_4)_2 Mo O_4$)

Örneğin, 440°C de tepkime süresinin 1,5-4,0 saat arasında değişiminin ürünler üzerindeki etkisi şöyledir Sıvı ürünler % 68'den başlayarak % 77 de bir üst noktadan geçmekte ve % 72'ye düşmektedir. Gaz ürünler devamlı olarak % 19'den % 34'e yükselmektedir. Toplam dönüşüm % 87'den başlayarak % 100'ü geçmektedir. (H_2 katılmasından dolayı) Bu değerler 200 atüde % 0,5 SnS ve % 0,5 MoO_3 kullanılarak elde edildiğinden Şekil - 10 ile karşılaştırılmaz.

Genellikle hemen hemen bütün sıcaklıklarda, tepkime süresinin etkisi aynıdır. En düşük bir değerden sonra yükseliş, gaz hidrokarbonların artmasına nedendir. Orta yağ fraksiyonları, ağır yağ fraksiyonlarının harcanması ile artarlar. Gerek bu durum ve gerekse toplam sıvı dönüşüm miktarı. Şekil - 10'da görüldüğü gibi, tepkime süresi için, en düşük bir değeri saptar. Endüstriyel tesislerde bu genellikle 45 dakikadır.

Buhar fazı hidrojenlendirmesinde 300 At. de reaktördeki süre 2-4 dakikadır (boş reaktörde hesaplandığında).

Çizelge - 10'da linyit ve bitümlü kömürden sıvı faz hidrojenlendirilmesi ile elde edilen orta yağ

fraksiyonlarındaki tipik fenol verimleri görülmektedir.

2.1.5. Kömür Sıvılaştırma Yöntemlerinin Bugünkü Durumu

Günümüzdeki en gelişmiş ve ilerisi için ümit veren kömür çözünürleştirme ve sıvılaştırma yöntemleri ile bunların çalışma koşulları tipik ürünleri ve gelişme programları Tablo 11'de gösterilmiştir.

Şekil 11 ve Şekil 12'de PAMCO, SRC ve CONSOL CSF yöntemlerinin akım şemaları verilmiştir.

Kömürden ticari olarak sıvı yakıt üretimi, büyük bir olasılıkla 1979-82 devresinden önce başlamayacaktır. 1981-82'de kömürün çözünürleştirme ve sıvılaştırma yöntemlerinin ticari uygulanmaya geçeceği sanılmaktadır.

Kömürün sıvılaştırmasında anamal gereksinmesi yatırım ve işletme maliyetleri ile ürün fiyatları üzerinde kesin bir şey söylemek için zaman erkindir. Ancak pilot tesisler kurulup, çalışmaya başladıklarında daha gerçekçi sonuçlara varılabilecektir.