



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Çeşitli par. marm. ve ege bölg.
liny. sıv. pot. etkisi

Doktora Tezi

Mualla Öner



ÇEŞİTLİ PARAMETRELERİN MARMARA VE EGE BÖLGESİ
LİNYİTLERİNİN SIVILAŞMA POTANSİYELİNE ETKİSİ

95

DOKTORA TEZİ
KİM.YÜK.MÜH.MUALLA ÖNER



TEŞEKKÜR

Çalışmalarımı yöneten ve her safhasında ilgisi ve yardımı ile beni destekleyen sayın hocam Prof. Dr. Salih Dinçer'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma Volkswagen Stiftung, Yıldız Üniversitesi Araştırma Fonu ve TÜBİTAK'ın maddi desteği ile gerçekleşmiştir. Dolayısıyla Volkswagen Stiftung ve Clausthal Teknik Üniversitesi Öğretim üyesi H.H. Oelert'e, Yıldız Üniversitesi Araştırma Fonuna (YUAF,87-B-04-08-23) ve Tübitak Mühendislik Araştırma Grubuna (MAG-717) teşekkürü bir borç bilirim.

Tüm çalışmam boyunca bana sürekli desteği ile güç veren eşim Yard. Doç. Dr. Gürses Öner'e bu çalışmamı ithaf eder, sonsuz anlayış ve yardımlarından dolayı kendisine teşekkür ederim.

Çalışmanın başlangıcında gaz analizleri Boğaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Enstitüsüne ait gaz kromatografında yapılmıştır. Bana bu imkanı sağlayan Çevre Bilimleri Enstitüsü Müdürü Prof. Dr. Yüksel Inel'e ve Yard.Doç. Dr. Orhan Yenigün'e şükranlarımı sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında beni destekleyen ve yardımını esirgemeyen Araş.Gör. Esen Bolat'a; linyitlerin DTA ve TG analizlerinin yapılmasını sağlayan Prof. Dr. Abdülkadir Kuyulu ve Yard. Doç.Dr. Sabriye Pişkin'e; yine linyitlerin kısa analizlerini yapan Araş. Gör. Melike Cemaloğlu ve Vahdet Yılmaz'a; azot ortamında TG analizlerini yapan Sheffield Üniversitesi Malzeme Bilimleri Bölümünden Volkan Günay'a; yine linyitlerin ısı değer analizlerini yapan Sheffield Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünden Mr.J.Simpson'a; antrasen ve kreozot yağlarının Karabük Demir Çelik Fabrikasından alımı sırasında her türlü

yardımları sağlayan Kok Fabrikaları Müessese Müdür Yardımcısı Ali İhsan Karacaoğlu'na ve Öner İleri'ye teşekkür ederim.

Tezin düzenlenmesinde gösterdiği yardımlardan dolayı İTÜ Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Ekrem Ekin- ci'ye ve Metalurji Mühendisliğinde elektron mikroskopik analizin yapılmasına imkan sağlayan Doç. Dr. Adnan Tekin ve Tayfun Gür'e şükranlarımı sunarım.

Tüm yaşamım boyunca gösterdikleri anlayış ve destekle bugüne gelebilmeme imkan sağlayan ve bana sonsuz emeği geçen aileme teşekkürü bir borç bilirim.



3.2. DENEYLERİN YAPILISI	31
3.2.1. Elavetlerin Hazırlanması	31
3.2.2. Elavet Numunelerine İlişkin Analizler	32
İÇİNDEKİLER	33
3.2.3. Kullandığımız Cihazlara İlişkin Analizler	34
3.2.4. Üçüncü Deneyler	37
3.2.5. Gaz Numunelerinin Analizi	38
3.2.6. Sıvı Ürünlerin Analizi	39
TEŞEKKÜR	40
İÇİNDEKİLER	41
OZET	42
SUMMARY	43
TABLO LİSTESİ	44
ŞEKİL LİSTESİ	45
SİMGELER	46
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
1.1. TÜRKİYE KÖMÜR REZERVLERİ	2
1.2. ÇALIŞMANIN AMACI	4
2. KAYNAK TARAMASI	6
2.1. KÖMÜR SİVİLİLAŞTIRILMASININ TARİHSEL GELİŞİMİ	6
2.2. KÖMÜR SİVİLİLAŞTIRILMASINI ETKİLEYEN FAKTÖRLER	8
2.2.1. Katalitik Etki	8
2.2.1.1. Mineral Maddenin Katalitik Etkisi	8
2.2.1.2. Çeşitli Katalizörlerin Etkisi	10
2.2.2. Ortam Gazının Etkisi	13
2.2.2.1. CO+H ₂ O Karışımının Etkisi	13
2.2.2.2. Sentez Gazının Etkisi	17
2.2.2.3. Hidrojen Gazının Etkisi	18
2.2.3. Çözücü Etkisi	19
2.3. SİVİLİLAŞTIRMA ÜRÜNLERİNİN İNCELENMESİ	23
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	28
3.1. DENEYLERDE KULLANILAN CİHAZLAR VE ÖZELLİKLERİ	28
3.1.1. Manyetik Karıştırıcılı Otoklav	28
3.1.2. Gaz Kromatograf	29

3.2. DENEYLERİN YAPILIŞI	31
3.2.1. Linyitlerin Hazırlanması	31
3.2.2. Linyit Numunelerine İlişkin Analizler	33
3.2.3. Kullanılan Çözücülere İlişkin Analizler	36
3.2.4. Otoklav Deneyleri	37
3.2.5. Gaz Numunelerin Analizi	38
3.2.6. Sıvı Ürünlerin Analizi	39
3.2.6.1. Çözücü Ekstraksiyonu	39
3.2.6.2. Kolon Kromatografisi	41
3.2.6.3. IR ve ¹ H NMR Spektroskopileri	42
3.2.7. Katı Artıkların Analizi	43
3.3. DENEYSEL SONUÇLARIN HESAPLANMASI	43
3.3.1. Gaz Verimlerinin Belirlenmesi	43
3.3.2. Dönüşüm ve Sıvı Ürün Verimlerinin Belirlenmesi	45
4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA	49
4.1. LİNYİT TANIMLAMA ANALİZ SONUÇLARI	49
4.1.1. Kısa Analiz, Kükürt Analizi, Üst Isıl Değer ve Ksilen Ekstraktı Sonuçları	49
4.1.2. Elementel Analiz Sonuçları	49
4.1.3. Termogravimetrik Analiz Sonuçları	52
4.1.4. Tarama Elektron Mikroskopik Analizi Sonuçları	54
4.2. ANTRASEN YAĞI ve KREOZOT YAĞINA İLİŞKİN ANALİZ SONUÇLARI	57
4.3. SIVILAŞTIRMA PARAMETRELERİNİN ÜRÜN DAĞILIMINA ETKİSİNİ GÖSTEREN SONUÇLAR	60
4.3.1. Sıcaklık ve Basınç Etkisi	61
4.3.1.1. Çan Linyitine İlişkin Sonuçlar	61
4.3.1.2. Yatağan Linyitine İlişkin Sonuçlar	68
4.3.1.3. Sıcaklık ve Basınç Etkilerinin Genel Değerlendirilmesi	74
4.3.2. Çözücü Etkisi	76
4.3.3. Ortam Gazı Etkisi	85
4.3.4. Katalizör Etkisi	89
4.3.4.1. CoMo Katalizörünün Sıvılaştır-	

ma Verimine Etkisi	90
4.3.4.2. Kırmızı Çamur Katalizörünün Sıvılaştırma Verimine Etkisi	95
4.3.4.3. Katalizör/Linyit Oranının Sıvılaştırma Verimine Etkisi	97
4.3.4.4. Katalizör Ortamında Sentez Gazının, Karbonmonoksitin ve Suyun Yatağan Linyitinin Sıvılaştırma Verimine Etkisi	98
4.3.5. Reaksiyon Süresinin ve Hızlı Soğutmanın Sıvılaştırma Verimine Etkisi	103
4.4. MARMARA ve EGE BÖLGESİ LİNYİTLERİNİN TEMEL ANALİTİK ÖZELLİKLERİNİN SIVILAŞTIRMA VERİMİNE ETKİSİ	108
4.5. YAĞ ve ASFALTEN KESİMLERİNİN YAPILARININ İNCELENMESİ	119
4.5.1. Kolon Kromatografisi Sonuçları	119
4.5.2. Kromatografik Kesimlerin Infrared Spektroskopisi ile incelenmesi	120
4.5.3. Kromatografik Kesimlerin ¹ H NMR'dan Elde Edilen Hidrojen Dağılımları	123
5. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER	128
5.1. GENEL SONUÇLAR	128
5.2. ÖNERİLER	133
EK-1. ISITMA ve SOĞUTMA EĞRİLERİ	134
EK-2. ÇÖZÜCÜLERLE YAPILAN BOŞ DENEY SONUÇLARI	137
EK-3. ARTIKLARIN KISA ANALİZ VE KÜKÜRT ANALİZİ SONUÇLARI	139
EK-4. DTA ve TG ANALİZİ (HAVA ORTAMINDA) SONUÇLARI	141
KAYNAKÇA	149
ÖZGEÇMİŞ	164

OZET

Bu çalışmada Marmara ve Ege bölgesinin Çan, Saray, Seyitömer, Soma, Tunçbilek ve Yatağan linyitlerinin sıvılaştırılması esnasında çeşitli deneysel parametrelerin verimler üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Ayrıntılı olarak incelenen parametreler şunlardır: sıcaklık (400-460°C), basınç (40-80 bar, oda sıcaklığında), çözücü (antrasen yağı, kreozot yağı ve tetralin), ortam gazı (H₂, N₂ ve CO+H₂) ve katalizör türü (CoMo ve kırmızı çamur). Bütün deneylerde çözücü/linyit oranı 2 (kt) olarak alınmıştır. Çalışma şartlarındaki reaksiyon süresi 1 saattir. Bu deneylerde otoklav kendi halinde soğumaya bırakılmıştır. Sadece karşılaştırma amacıyla Çan linyiti ile 30 dakikadan başlayarak, otuzar dakikalık artışlarla 120 dakikaya kadar, sürenin ve hızlı soğutmanın etkisi incelenmiştir.

Deneylerde 250 ml kapasiteli, manyetik karıştırıcılı otoklav kullanılmıştır. Ekstraksiyon sonucu ele geçen ürünlerde preasfalten, asfalten, yağ, gaz verimleri ve toplam dönüşümler belirlenmiştir. Gaz bileşimi belirlenirken ısıl iletkenlik detektörüne sahip gaz kromatografından faydalanılmıştır. Asfalten ve yağ kesimleri silikajel kolonda alifatik, nötral ve polar aromatik kesimlere ayrılmıştır. Bu kesimler IR ve ¹H NMR spektroskopileri ile incelenmiştir.

Antrasen yağı kullanılarak Çan linyiti ile; hem antrasen hem de kreozot yağı kullanılarak Yatağan linyiti ile

H₂ atmosferinde yapılan deneylerde en iyi yağ verimleri 440°C ve 80 bar'da bulunmuştur. Bu koşullar diğer linyitlere de kreozot yağı, antrasen yağı ve tetralin çözücülerinin varlığında uygulanmıştır. Bütün linyitlerde en yüksek toplam dönüşüm değerleri tetralin ile yapılan deneylerde ele geçmiştir.

CoMo katalizörü kullanılması sonucu genelde, tüm linyitlerde yağ verimlerinde artış gözlenmiştir. Kırmızı çamur kullanıldığında ise asfaltin verimleri bütün linyitlerde fazlalaşmaktadır.

Katalizör ortamında sentez (CO+H₂) gazının, karbonmonoksitin ve suyun Yatağan linyitinin sıvılaştırma verimine etkisi incelenmiş; H₂/CO oranının 1:3 olduğu ve %19.8 (kkt) su kullanılma durumunun bu deney koşullarında en uygun şartlar olduğu sonucuna varılmıştır.

Çan linyiti ile yapılan deneylerde reaksiyon süresinin artışıyla birlikte yağ veriminin arttığı, asfaltin ve preasfaltin verimlerinin ise azaldığı gözlenmiştir.

Sonuç olarak, herbir linyitin diğer linyitlere göre göreceli bağıl sıvılaştırma potansiyeli ve aynı zamanda önemli bazı deneysel parametrelere bağlılığı değerlendirilmiştir.

SUMMARY

In this study, the effects of various experimental parameters on the liquefaction yields and hence, the liquefaction potential of Marmara and Ege Region lignites (Çan, Saray, Seyitömer, Soma, Tunçbilek, Yatağan) were investigated using different solvents, gases and catalysts.

Experiments have been carried out using stainless steel autoclave having 250 ml capacity and equipped with a magnetic stirrer. The autoclave has a maximum operating pressure of 300 bar and a temperature of 500 °C. The yields of preasphaltene (THF solubles), asphaltene (toluene solubles), and oil (hexane solubles) together with total conversion were determined by a standardized procedure. The gas yield were determined by using a gas chromatograph with a thermal conductivity detector.

The experimental parameters studied in detail were as follows: temperature (400-460 °C), pressure (40-80 bar, measured at room temperature), solvent (anthracene oil, creosote oil and tetralin), gas medium (H₂, N₂, CO, CO+H₂) and catalyst (red mud and CoMo). In addition, CO+H₂ was used together with very small amounts of water in solvent medium to observe the effect of the presence of water. Solvent/lignite ratio was taken as 2 (mf) throughout all the experiments. Generally, reaction time at the specified conditions was taken as one hour. In the experiments the reactor was let to cool down by itself due to difficulties in rapid cooling. For comparison purposes, experiments were also carried out using Çan lignite, changing the reaction time from 30 minutes to 120 minutes, under rapid cooling conditions.

Detailed liquefaction experiments were performed on Çan lignite in anthracene oil and on Yatağan lignite in anthracene and creosote oils. In this case, influences of temperature (400-460 °C) and hydrogen pressure (40-80 bar) on the yields of preasphaltene, asphaltene, oil and gas were studied. The highest oil yields were obtained around 440°C and 80 bar. To reduce the number of experiments, the liquefaction study for all the other lignites was carried out under these conditions.

The structure of solvent molecules usually determines the nature of liquid yields. To find a suitable solvent for the highest liquefaction yields and to determine the role of solvents, experiments were done using all lignites in creosote and anthracene oils (both are coal derived solvents) and tetralin (H-donor solvent). Under these conditions, the highest total conversions were obtained in tetralin but individual liquefaction yields were found to depend on the nature of the lignite and the solvent used. Generally, the highest oil yields were obtained for lignites containing mineral matter rich in iron and sulphur.

Usually, the synthetic fuels are produced from coal catalytically. To see the effects of catalysts, CoMo (CoO %4, MoO₃ %10, on Al₂O₃) and red mud (15.03 % SiO₂, 35.96 % Fe₂O₃, 21.04 % Al₂O₃, 4.56 % TiO₂, 9.3 % Na₂O, 3.5 % CaO) were used separately in the liquefaction experiments carried out at T=440°C, P=80 bar (H₂ pressure) and t=1 h using creosote oil. CoMo catalyst used was the most efficient from the stand point of oil yield. It was found that the red mud used was not an active catalyst in converting the asphaltenes to oils under these conditions.

The use of synthesis gas (CO and H₂ mixture) offers a potential cost advantage over pure hydrogen, and for low rank coal it provides an opportunity to produce hydrogen via the water-gas shift reaction ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$). In

this study the effects of synthesis gas (H_2/CO ratio was varied in the range of 1:3 - 3:1 vol %) and water for the liquefaction yields of Yatağan lignite were compared with the effects of pure hydrogen and pure carbonmonoxide using creosote oil and red mud. The carbondioxide production was enormously increased as a result of water-gas shift reaction. Within the range of carbonmonoxide molar fraction used, the optimum condition was obtained at an initial CO/H_2 ratio of 3/1.

The influence of reaction time (30-120 min) on the yields of liquefaction products was studied using Çan lignite under H_2 pressure, in creosote oil with $CoMo$ catalyst added. In shorter reaction periods preasphaltenes dominated the products. As reaction time increased conversion to lighter products (oils) also increased.

Oils and asphaltenes obtained from liquefaction study of Yatağan lignite using $CoMo$ catalyst were further separated by silica gel adsorption chromatography into paraffinic, neutral aromatic and polar aromatic fractions, which in turn were analyzed by using infrared spectroscopy and 1H NMR spectroscopy.

As a result, the effects of various parameters on liquefaction yields were determined and relative liquefaction potentials of lignites used in this study were evaluated.

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1	Türkiye'nin Önemli Kömür Rezervleri	3
Tablo 4.1	Linyit Numunelerine İlişkin Çeşitli Analiz Sonuçları	50
Tablo 4.2	Linyit Numunelerinin Elementel Analiz Sonuçları ile H/C ve O/C Oranlarının (atomik) Değerleri	51
Tablo 4.3	Elektron Mikroskopi ile Yapılan Kül Analizi Sonuçları	55
Tablo 4.4	Antrasen ve Kreozot Yağlarının Çeşitli Özellikleri	58
Tablo 4.5	Çan ve Yatağan Linyitleri için Basınç ve Sıcaklık Değişiminin Ürün Dağılımına Etkisini Gösteren Sonuçlar	63
Tablo 4.6	Değişik Çözücülerin Ürün Dağılımına Etkisini Gösteren Sonuçlar	79
Tablo 4.7	Değişik Ortam Gazlarında Yatağan ile Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları	86
Tablo 4.8	CoMo ve Kırmızı Çamur Katalizörlerinin Ürün Dağılımına Etkisini Gösteren Deneysel Sonuçlar	92
Tablo 4.9	Katalizör ve Su Kullanılarak, CO ve CO+H ₂ Gazı Ortamında Yatağan Linyiti Kullanılarak Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları	99
Tablo 4.10	Çan Linyiti için Sürenin ve Hızlı Soğutmanın Ürün Dağılımına Etkisini Gösteren Deneysel Sonuçlar	105
Tablo 4.11	Toplam Dönüşüm ve Yağ Verimleri ile Linyitlerinin Özellikleri Arasında Çoklu Regresyon ile Bulunan Bağlılıklar ve Korelasyon Katsayıları	110
Tablo 4.12	Sıvı Verimi ve Toluende Çözünenlerin Verimleriyle Linyitlerin Özel-	

	likleri Arasında Çoklu Regresyon Analizi ile Bulunan Bağlantılar ve Korelasyon Katsayıları	113
Tablo 4.13	Asfaltten ve Preasfaltten Verimleri ile Linyitlerin Özellikleri Arasında Çoklu Regresyon Analizi ile Bulunan Bağlantılar ve Korelasyon Katsayıları	115
Tablo 4.14	Kaynaklardan Alınmış Linyit Sıvılaştırma Sonuçları	118
Tablo 4.15	Yatağan Linyitinden Elde Edilen Asfaltten ve Yağların Kromatografik Fraksiyonlarının Verimleri	119
Tablo 4.16	Yatağan Linyitinden Elde Edilen Kromatografik Kesimlerin ¹ H NMR Spektroskopisi ile Bulunan Hidrojen Dağılımları	127
Tablo E.2.1	Antrasen ve Kreozot Yağları ile Yapılan Boş Deney Sonuçları	138
Tablo E.3.1	Linyitler ile Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinde Elde Edilen Artıkların Kısa Analiz ve Toplam Kükürt Analizi Sonuçları	140
Tablo E.4.1	Linyitler için Bulunan Isıl Değerlerin Karşılaştırılması	148



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3.1.	Manyetik Karıştırıcılı Otoklav	30
Şekil 3.2.	Shimadzu Model Gaz Kromatografik Sistemi	32
Şekil 3.3.	Ürün Ayırma işleminin Akış Diyagramı	40
Şekil 4.1.	Marmara ve Ege Bölgesi Linyitlerinin Termogravimetrik Analiz Sonuçları (N ₂ atmosferinde)	53
Şekil 4.2.	Yatağan Külü Elektron Mikroskop X-Işınları Difragtogramı	56
Şekil 4.3.	Saray Külü Elektron Mikroskop X-Işınları Difragtogramı	56
Şekil 4.4.	Antrasen Yağının IR Spekturumu	59
Şekil 4.5.	Kreozot Yağının IR Spekturumu	59
Şekil 4.6.	Çan Linyiti ile Yapılan Deneylerde Yağ, Asfalten, Preasfalten ve Yağ Verimlerinin Sıcaklıkla Değişimi (P=40 bar; O.G.=H ₂ ; S/L=2; S=A.Y.; t=1saat)	64
Şekil 4.7.	Çan Linyiti ile Yapılan Deneylerde Çeşitli Dönüşüm ve Verimlerin Sıcaklıkla Değişimi (P=40bar; O.G.=H ₂ ; S/L=2; S=A.Y.; t=1 saat)	64
Şekil 4.8.	Çan Linyiti ile Yapılan Deneylerde Yağ, Asfalten, Preasfalten ve Gaz Verimlerinin Basınçla Değişimi (T=440°C; O.G.=H ₂ ; S/L=2; S=A.Y.; t=1 saat)	67
Şekil 4.9.	Çan Linyiti ile Yapılan Deneylerde Çeşitli Dönüşüm ve Verimlerin Basınçla Değişimi (T=440°C; O.G.=H ₂ ; S/L=2; S=A.Y.; t=1 saat)	67

- Şekil 4.10. Yatağan Linyiti ile Yapılan Deney-
lerde Yağ,Asfaltten, Preasfaltten ve
Gaz Verimlerinin Sıcaklıkla Deği-
şimi(P=40 bar; O.G.=H₂; S/L=2;
S=A.Y.; t=1 saat) 70
- Şekil 4.11. Yatağan Linyiti ile Yapılan Deney-
lerde Çeşitli Dönüşüm ve Verimlerin
Sıcaklıkla Değişimi (P=40 bar;S=A.Y.
O.G.=H₂; S/L=2; t=1 saat) 70
- Şekil 4.12. Yatağan Linyiti ile Yapılan Deney-
lerde Yağ,Asfaltten,Preasfaltten ve
Gaz Verimlerinin Basınçla Değişimi
(T=440°C; O.G.=H₂; S/L=2; S=A.Y.;
t=1saat) 72
- Şekil 4.13. Yatağan Linyiti ile Yapılan Deney-
lerde Çeşitli Dönüşüm ve Verimlerin
Basınçla Değişimi (T=440°C; O.G.=H₂
S/L=2; S=A.Y.; t=1 saat) 72
- Şekil 4.14. Yatağan linyiti ile Yapılan Deney-
lerde Yağ, Asfaltten, Preasfaltten
ve Gaz Verimlerinin Sıcaklıkla De-
ğişimi (P=40 bar; O.G.=H₂; S/L=2;
S=K.Y.; t=1 saat) 73
- Şekil 4.15. Yatağan Linyiti ile Yapılan Deney-
lerde Çeşitli Dönüşüm ve Verimlerin
Sıcaklıkla Değişimi (P=40 bar;S=K.Y
O.G.=H₂; S/L=2; t=1 saat) 73
- Şekil 4.16. Yatağan Linyiti ile Yapılan Deney-
lerde Yağ, Asfaltten, Preasfaltten ve
Gaz Verimlerinin Basınçla Değişimi
(T=440°C; O.G.=H₂; S/L=2; S=K.Y.;
t=1 saat) 75
- Şekil 4.17. Yatağan Linyiti ile Yapılan Deney-
lerde Çeşitli Dönüşüm ve Verimlerin
Basınçla Değişimi (T=440°C; O.G.=H₂
S/L=2; S=K.Y.; t=1 saat) 75

Şekil 4.18.	440°C ve 80 bar'da Değişik Çözücülerin Ürün Dağılımına Etkisi (O.G.=H ₂ ; S/L=2; t=1 saat)	80
Şekil 4.19.	Ortam Gazının Yatağan Linyiti ile Yapılan Sıvılaştırma Çalışmalarında Elde Edilen Ürünlerin Dağılımına Etkisi (T=440°C; P=80 bar; S/L=2; t=1 saat)	87
Şekil 4.20.	440°C ve 80 bar'da CoMo ve Kırmızı Çamur Katalizörünün Ürün Dağılımına Etkisi (O.G.=H ₂ ; S/L=2; S=K.Y.; t=1 saat)	93
Şekil 4.21.	Yatağan Linyiti Katalizör ve Su Kullanılarak CO ve CO+H ₂ Gazı Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneyleri (T=440°C; P=80 bar; S=K.Y.; t=1 saat)	100
Şekil 4.22.	Çan Linyiti ile Yapılan Deneylerde Reaksiyon Süresinin Yağ, Asfalten, Preasfalten ve Gaz Verimlerine Etkisi (T=440°C; P=80 bar; O.G.=H ₂ ; S/L=2; S=K.Y.; Kat=CoMo)	106
Şekil 4.23.	Çan Linyiti ile Yapılan Deneylerde Reaksiyon Süresinin Çeşitli Dönüşüm ve Verimlere Etkisi (T=440°C; P=80 bar; O.G.=H ₂ ; S/L=2; S=K.Y.; Kat=CoMo)	106
Şekil 4.24.	440°C ve 80 bar'da Kreozot Yağı ile Yapılan Deneylerde Yağ Veriminin Uçucu Madde Yüzdesi ile Değişimi (O.G.=H ₂ ; S/L=2; t=1saat)	111
Şekil 4.25.	440°C ve 80 bar'da Tetralin Kullanılarak Tüm Linyitlerle Yapılan Deneylerde Yağ Veriminin Toplam Kükürt Yüzdesi ile Değişimi (O.G.=H ₂ ; S/L=2; t=1 saat)	111

Şekil 4.26. 440°C ve 80 bar'da Kreozot Yağı Kullanılarak Tüm Linyitlerle Yapı- lan Deneylerde Yağ Veriminin Top- lam Kül Yüzdesi ile Değişimi (O.G.=H ₂ ; S/L=2; t=1saat)	116
Şekil 4.27. 440°C ve 80 bar'da Tetralin Kullanı- larak Yapılan Deneylerde Yağ Verimi- nin Karbon Yüzdesi ile Değişimi (O.G.=H ₂ ; S/L=2; t=1 saat)	116
Şekil 4.28. Yatağan Linyitinden Elde Edilen Yağ Kesiminin Infrared Spektrumu: a)Hek- zan, b)Toluen, c)Metanol Eluatları; (T=440°C; P=80 bar; O.G.=H ₂ ; S/L=2; S=K.Y.; Kat=CoMo; t=1 saat)	121
Şekil 4.29. Yatağan Linyitinden Elde Edilen As- falten Kesiminin Infrared Spektrumu a)Toluen; b)Metanol Eluatları; (T=440°C; P=80 bar; O.G.=H ₂ ; S/L=2; S=K.Y.; Kat=CoMo; t=1 saat)	122
Şekil 4.30. Yatağan Linyitinden Elde Edilen Yağ Kesiminin ¹ H NMR Spektrumları;a)Hek- zan; b)Toluen; c)Metanol Eluatları; (T=440°C; P=80 bar; O.G.=H ₂ ; S/L=2; Kat=CoMo; t=1 saat)	124
Şekil 4.31. Yatağan Linyitinden Elde Edilen As- falten Kesiminin ¹ H NMR Spektrumları a) Toluen; b) Metanol Eluatları; (T=440°C; P=80 bar; O.G.=H ₂ ; S/L=2; Kat=CoMo; t=1 saat)	125
Şekil E.1.1. Otoklav Sıcaklığının ve Basıncının Isıtma, Deney Süresi ve Soğutma Sırasında Değişimi	135
Şekil E.1.2. Otoklav Sıcaklığının ve Basıncının Isıtma, Deney Süresi, Hızlı ve Ya- vaş Soğutma Sırasında Değişimi	136
Şekil E.4.1. Çan Linyitinin DTA ve TG Eğrileri	143



Şekil E.4.2. Saray Linyitinin DTA ve TG Eğrileri	143
Şekil E.4.3. Seyitömer Linyitinin DTA ve TG Eğ- rileri	145
Şekil E.4.4. Soma Linyitinin DTA ve TG Eğrileri	145
Şekil E.4.5. Tunçbilek Linyiyinin DTA ve TG Eğrileri	147
Şekil E.4.6. Yatağan Linyitinin DTA ve TG Eğrileri	147



SEMBOLLER

A - asfalten	Ps - otoklav açılmadan önceki son soğuk basınç
AME - asfaltenlerin metanol eluatu	R - sıvılaştırma sonucu ele geçen artık
Ato - asfaltenlerin toluen eluatu	S - çözücü
A.Y.- antrasen yağı	Sk - küldeki kükürt
CoMo- kobalt-molibden katalizörü	Sp - piritik kükürt
COT - karbonmonoksit tüketimi	Ss - sülfatık kükürt
ÇA - Çan linyiti	St - toplam kükürt
G - gaz	Sy - yanar kükürt
HT - hidrojen tüketimi	SA - Saray linyiti
H ₂ OT- su tüketimi	SC - sabit karbon
KL - linyitin kuru bazda kül yüzdesi	SE - Seyitömer linyiti
KR - artığın kuru bazda kül yüzdesi	SO - Soma linyiti
Kat - katalizör	SV - sıvı verimi
kkt - kuru külsüz temel	t - çalışılan koşullardaki reaksiyon süresi
kt - kuru temel	T - sıcaklık
K.Ç.- kırmızı çamur katalizörü	TET - tetralin
K.Y.- kreozot yağı	TÇ - toluende çözünenler
L - linyit	TD - toplam dönüşüm
O.G.- ortam gazı	TU - Tunçbilek linyiti
Pb - ilk soğuk basınç	UM - uçucu madde
Pi - reaksiyon sıcaklığındaki ilk basınç	V - verim
Po - reaksiyon sıcaklığında ve reaksiyon süresinin sonundaki basınç	Y - yağ
	YME - yağların hekzan eluatu
	YME - yağların metanol eluatu
	Yto - yağların toluen eluatu

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Teknolojik gelişme sürecine batı ülkelerinden çok sonra Cumhuriyet ile giren Türkiye bu ülkelerle arasındaki açığı kapatmak için bir çok alanda atılım yapmak zorundadır. Bu atılımları yaparken de önemli miktarda hammadde ithalatı yapmak zorunda kalmaktadır. Bu hammaddelerin başında petrol ve petrol ürünleri gelmektedir. Ancak bu maddelerin stratejik önemi zaman zaman 1973 petrol krizinde görüldüğü gibi şantaj unsuru olarak kullanılmalarına yol açmaktadır. Ayrıca bazı dönemlerde bu maddelerin fiyatlarında görülen aşırı artışlar ülkemizin ödemeler dengesini olumsuz yönde etkilemektedir. Türkiye'nin bilinen petrol rezervlerinin ise gerekli ihtiyacı karşılamaktan uzak olması sorunu kritik bir hale sokmaktadır.

Diğer yandan petrol rezervlerinin dünyadaki tüketilme ve talep hızları gözönüne alındığında bilinen ve muhtemel olarak öngörülen rezervlerin 2000'li yılların daha başında bitme eğilimi göstereceği düşünülmektedir. Enerji tasarruf önlemleri, nükleer enerji, doğal gaz, güneş enerjisi ve yeni teknolojilerle ilgili programların geliştirilerek hızla uygulanması artan enerji talebini karşılamakta yeterli olmayacaktır.

Dünya Kömür Araştırması (WOCOL) tarafından yayınlanan bir raporda "petrolün hakim olduğu dünya ekonomisinin değişmesi gerektiği" vurgulanarak, "2000 yılında büyük ölçüde gelişebilecek iki enerji kaynağının sadece kömür ve nükleer enerji" olduğu belirtilmektedir [1,2]. WOCOL'a göre 21'nci yüzyılın başlarında kömüre olan ihtiyaç yine büyük olacak, yenilenebilen enerji sistemleri devreye

girinceye kadar kömür bir köprü rolü oynayacaktır. Petrolün aksine, kömür tüketiminin büyük ölçüde artması halinde dahi gelecek yüzyıldan sonra bile ihtiyaçları karşılamaya yetecek kadar kömür rezervleri mevcuttur.

Kömürden, petrolden elde edilen ürünlerin yerini alabilecek maddelerin üretimini sağlamak amacıyla gazlaştırma ve sıvılaştırma çalışmaları bir çok ülkenin enerji stratejisinde çok önemli bir yer tutmaktadır. Kömürden yüksek miktarda gaz ve sıvı yakıt üretimi için gereken teknolojik bakımdan güvenilir ve ekonomik metodların geliştirilmesi 2000'li yıllarda ve daha sonraları kömür kullanımını büyük ölçüde arttıracaktır. Bu teknolojilerin geliştirilmesi için halen bütün dünyada yoğun çabalar sarfedilmektedir.

Kömürün gazlaştırılması sonucu kalorifik değer bakımından farklı kalitede gaz üretilmekte ayrıca gazı arıtarak metan üretmek için çalışmalar yapılmaktadır.

İkinci Dünya savaşı sırasında Almanya'da kömür ve kömür katranından sıvı yakıtlar üretilmiştir. Diğer ülkelerde de bu tip tesisler kurulmuştur. Bugün faaliyette olan tek kömür sıvılaştırma tesisi 1955'de Güney Afrika'da kurulmuştur. Bugün yine aynı ülkede yeni tesisler devreye alınmış bulunmaktadır. Diğer ülkelerde ise değişik süreçler geliştirilmekte olup bu yöndeki çalışmalar hükümetler tarafından desteklenmektedir.

1.1 TÜRKİYE KÖMÜR REZERVLERİ

Ülkemiz kömür rezervleri açısından oldukça zengin görünmektedir. Halen bilinen önemli rezervlerin dağılımları Tablo 1.1'de verilmiştir. Tablonun incelenmesi sonucunda metalurjik amaçla kullanılan taş kömürü dışındaki rezervlerimizin genel olarak yüksek kül ve kükürt içerikli linyitlerden oluştuğu anlaşılmaktadır. Bu linyitlerin

Tablo 1.1 Türkiye'nin Önemli Kömür Rezervleri [3,4]

Baslıca Linyit Rezervleri

Bölge	Rezerv (milyon ton)	% Nem	% Kül ⁺	% Kükürt ⁺	Alt Isıl Değer (kcal/kg)
Ankara-Beyşehir	221.9	22-24	18-28	3-5	3000-3500
Çanakkale-Çan	128.3	15-30	10-16	2-4	3000-5000
Konya-Beyşehir	230.0	45-50	11-35	1-3	1050-3000
Kütahya-Tunçbilek	215.3	12-21	18-45	1.2-3.0	2150-4500
Kütahya-Seyitömer	221.6	33-37	10-33	1.0-1.3	1750-3250
Maras-Elbistan	3539.0	37-52	15-20	1.5-3.0	1100-2000
Manisa-Soma	459.0	14-23	13-33	0.7-1.2	2800-4400
Muğla-Yatağan	473.2	38	15-25	1.5-3.0	1900-2800
Sivas-Kangal	176.0	30-50	15-30	2-3	1300-2000

Baslıca Tas Kömürü Rezervleri

Zonguldak-Üzümler	266.7	8.26	8.22	1.0	7670
Zonguldak-Karadon	495.4	3.20	7.50	1.0	7900
Zonguldak-Kozlu	299.0	2.25	8.30	1.0	7720
Zonguldak-Amasra	216.6	2.84	16.70	1.5	6650

+ Orjinal Kömürdeki Değerlerdir.



doğal hali ile yakılarak tüketilmesi çevre problemleri yaratmaktadır. Bu sebepten dolayı ülkemiz önemli kömür rezervlerine sahip olmasına rağmen son yıllarda düşük kül ve kükürt içerikli kömür ithali yoluna gidilmektedir. Diğer yandan da petrolden elde edilenler gibi çok geniş bir spektrumda hammadde üretmede kullanılabilecek bir madde olan kömürün doğal haliyle yakılarak yalnız bir enerji hammaddesi biçiminde kullanımı hatalıdır. Bu sebeble, linyitlerimizin sıvılaştırma yoluyla değerlendirilmesi faydalı olacaktır.

Ülkemiz linyit rezervlerinin sıvılaştırılmasına yönelik teknolojik çalışmalar 1975'li yıllarda başlamıştır [5]. Bu konudaki çalışmalar çeşitli üniversiteler ve MTA tarafından gerçekleştirilmiştir.

1.2 ÇALIŞMANIN AMACI

Bölüm 1.1 ve Tablo 1.1'de belirtildiği gibi 8.5 milyar ton linyit rezervine sahip ülkemiz kömürleri yüksek kül (% 10-45) ve kükürt (% 0.7-5) içeriklidir [3]. Türkiye bu linyit zenginliği ile Avrupa ülkeleri arasında 5. sırada yer almasına rağmen mevcut rezervlerin yüksek kül ve kükürt içerikleri yüzünden sadece yakıt olarak kullanılması çevresel açıdan sakıncalıdır [6]. Diğer yandan yetersiz miktardaki petrol rezervlerimizin ve petrolün tükenme eğilimi petrolden elde edilen ürünlerin alternatif kaynak olan kömürden üretilmesini gerekli kılmaktadır. Ayrıca yapılan Beş Yıllık Kalkınma Planları linyitin toplam enerji üretimindeki payının artacağını göstermektedir [6]. Ülkemizin 1972 yılında 10 milyon ton olan linyit üretimi, 1980'de 17 milyon tona, 1984'de 22 milyon tona ulaşmıştır. Bu rakamın 1993'te 125 milyon tona ulaşması öngörülmektedir. 1983 yılında linyitin toplam enerji tüketiminde % 15.8 olan payının 1993'te % 29'a ulaşması bek-

lenmektedir [3,7,8]. Tüm bu sebebler ülkemiz linyit rezervlerinin sıvılaşma potansiyelinin değerlendirilmesini gerektirmektedir.

Bu çalışmanın amacı, yüksek kül ve kükürt içerikli ülkemiz linyitlerinden Ege ve Marmara Bölgesinde bulunan rezervlerin sıvılaşma potansiyellerinin ve koşullarının incelenmesi, hidrosıvılaştırma parametrelerinin belirlenmesidir.

Bu amaca yönelik deneysel olarak gerçekleştirilen çalışmalarda, ilgili işletmelerden temin edilen Marmara ve Ege bölgesi linyitlerinden numuneler hazırlanmıştır. Bu numunelerin yapılarını belirlemek için çeşitli analizler gerçekleştirildikten sonra en uygun hidrosıvılaşma parametrelerinin belirlenmesine çalışılmıştır.



2. KAYNAK TARAMASI

2.1. KÖMÜR SIVILAŞTIRMASININ TARİHSEL GELİŞİMİ

Endüstri devriminin başladığı 1840'lı yıllarda kömür dünyanın her yerinde en büyük enerji kaynağıydı. Kömür sınırları çelik endüstrisi için gerekli olan kokun üretimi sırasında bir yan ürün olarak elde ediliyorlardı. İlk defa hidrojen kullanılarak yapılan kömür sivilaştırılması 1869 yılında Bertholet tarafından gerçekleştirilmiştir [9]. 1920'lerin başında (1859'da) A.B.D.'de Pennsylvania eyaletinde bulunan petrol rezervlerinin azalmaya başladığının sanılması kömür sivilaştırma çalışmalarını yeniden başlatmıştır. Doğrudan ve dolaylı kömür sivilaştırma proseslerinin temeli Almanya'da Friedrich Bergius, Fisher-Tropsch gibi araştırmacılar tarafından ortaya atılmıştır [9]. Özellikle II. Dünya Savaşı sırasında Alman kömür sivilaştırma endüstrisi stratejik durumdan dolayı oldukça gelişmiştir.

II. Dünya savaşıdan sonra A.B.D. ve diğer ülkelerde kömür sivilaştırılması ile ilgili araştırmalar yapılmış, günde 300 ton üretim yapabilen tesisler geliştirilmiştir. Ancak bunlarda Ortadoğu'daki büyük petrol rezervlerinin ortaya çıkışından sonra tekrar ikinci plana itilmiştir.

1973 petrol krizi, petrole bağımlılığın boyutlarının fark edilmesine yol açarak, o güne kadar geliştirilmiş olan kömür sivilaştırma proseslerini yeniden gündeme

getirmiştir. Endüstrileşmiş ülkelerde bugüne kadar geliştirilen kömür sıvılaştırma proseslerini aşağıdaki gibi gruplandırabiliriz :

- 1) Piroliz ve hidropiroliz,
- 2) Çözücü ekstraksiyonu,
- 3) Kataliz ortamında hidrojenle doğrudan sıvılaştırma,
- 4) Dolaylı sıvılaştırma.

1910-1978 yılları arasında geliştirilmiş olan kömür sıvılaştırma prosesleri çeşitli kaynaklar tarafından yayınlanmıştır [10]. Bunların içinde en önemlileri; Coalcon [11,12,13], Coed [14], EDS [15-17], H-Coal [18,19], Fisher-Tropsch [20,21], SRCI ve SRCII [22-24], Synthoil [25,26] sayılabilir.

Kömürden sıvı eldesi genelde yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında gerçekleştirilmektedir. Bu koşullara dayanıklı reaktörlerin maliyeti oldukça yüksektir. Bu yüzden sıvılaştırma prosesleri üretim açısından uygulaması oldukça kısıtlı bir durumdadır. Ancak son yıllarda katalitik sıvılaştırma çalışmalarına ağırlık verilmiştir. Bu araştırmalarda basıncın düşürülmesine ve hidrojen tüketiminin azaltılmasına çalışılırken sıvı verimini ve dönüşümünü yükselten yeni proseslerin geliştirilmesi hedeflenmektedir. Bu sayede ekonomik bir prosesin ortaya çıkarılmasına çalışılmaktadır. Ancak petrol üretici ülkeler arasındaki rekabet ve çıkar çatışmaları petrol üretiminin sürekli olarak artmasına yol açmaktadır. Bu anlaşmazlıklar petrol fiyatlarının spot piyasada varil başına 14 USD'nin altına düşmesine neden olmuştur. Bu sebeple sıvılaştırma proseslerinde ekonomiklik sınırı düştüğünden mevcut tecrübeler ticari uygulamalara geçirilememektedir. Buna rağmen bugün kömürün ticari olarak sıvılaştırıldığı tek tesis Güney Afrika'da 1955'ten beri işletilmekte olan SASOL'dur. Bu tesisin varlığını sürdürme nedeni de Güney Afrika'nın politik problemleridir.



2.2. KÖMÜR SIVILAŞTIRMASINI ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Sivılaştırmaya etki eden başlıca faktörler; kömür türleri, basınç ve sıcaklık, taşıyıcı yağ, kataliz, gaz fazı, deney süresi, reaktör tipi, reaksiyon sıcaklığına ısıtma hızı, karıştırma veya çalkalama hızı gibi çok ve çeşitlidir [27-32]. Çeşitli araştırmacılar tarafından belirtildiği üzere bu parametrelerin içinde en önemlileri kömür türü, basınç ve çalışma sıcaklığı, taşıyıcı yağ, kataliz, gaz fazı ve deney süresidir [33-37].

2.2.1. Katalitik Etki

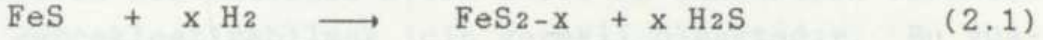
Kömürden sentetik yakıt eldesi çeşitli safhalardan meydana gelmektedir. Bunlar başlıca kül ve heteroatomların (S, N, O) ayrılmasını takiben polimerik yapıya hidrojen transferi, hafif hidrokarbonların meydana gelmesi ve H/C oranının yükseltilmesi basamaklarını içerir. Gelişmekte olan birçok proste bu safhaların hemen hemen tümü kataliz varlığında gerçekleşmektedir. Böylece pahalı olmayan katalizörlerin kullanımı ve yenilerinin geliştirilmesi bu tip sivılaştırma proseslerinde büyük bir yer tutmaktadır.

2.2.1.1. Mineral Maddenin Katalitik Etkisi

Kömürün kendi mineral maddesinin özellikle hidrojen basıncı altında yapılan kömür sivılaştırma proseslerinde katalitik etkisi görülmektedir. Ama hidrojen verici çözücü ile yapılan sivılaştırmada (hidrojen gazının olmadığı durumlarda) mineral maddenin etkisi oldukça azdır [9].

Kömür yapısında bulunan minerallerin içinde katalizör

olarak en etkilisinin pirit minerali olduğu pekçok araştırmacı tarafından gösterilmiştir [9,38-41]. Kömür sıvılaştırılması sırasında pirit reaksiyona girerek pirotit oluşmaktadır [38].



Pirotit kompozisyonu $\text{FeS}_{1.000}$ 'den $\text{FeS}_{1.223}$ 'e kadar ($1.000 \geq x > 0.777$) değiştiği öne sürülmüştür. Hem kömür hem de model çözücü kullanılarak yapılan deneylerde piritin kataliz etkisi araştırılmıştır. Piritin, kömür sıvılaştırılması esnasında meydana gelen hidrojen transferi reaksiyonlarında katalitik aktiviteye sahip olduğu gösterilmiştir [42]. Bu reaksiyonlar hidroaromatik çözücünden hidrojen transferi ve tekrar bu çözücünün hidrojenlenmesi reaksiyonlardır. Mukherjee [43] tarafından yapılan bir çalışmada kömürde bulunan kükürt; organik kükürt (tiyol, tiyoeter, disülfid, tiyofen), inorganik kükürt (pirit) ve inorganik sülfatlar (demir ve kalsiyum sülfat) olarak 3 gruba ayrılmakta ve bunlardan piritik ve organik kükürdün katalitik olarak aktif demir-sülfür oluşmasında etkin olduğu ileri sürülmektedir.

Kömür çeşitli miktarda inorganik mineral madde (Si, Al, Fe, Na, K, Ti, Hg) ve bunun yanında büyük miktarda organik madde içeren bir yapıdadır. Bu mineraller bol miktarda bulundukları için sıvılaştırma ve kükürt giderme reaksiyonlarında ticari katalizörler yerine kullanılabilirler. Silika-alumina karışımı, hidrokarbonların krakingi sırasında kullanılan ticari bir katalizör olarak bilindiğinden, kömür minerallerinin büyük bir bölümünü oluşturan demir, silika ve alüminyumun da aynı katalitik aktiviteye sahip olması gerektiği düşünüldükçe çalışmalar yapılmıştır [38]. Treblow [44] tarafından yapılan bir çalışmada titanyum ve kaolinitin de kataliz etkisi gösterdiği gözlemlenmiştir.



2.2.1.2. Çeşitli Katalizörlerin Etkisi

Sıvılaştırma proseslerinde pahalı olmayan aktif katalizörlerin kullanılması bölüm 2.2.1'de bahsedilen basamakları gerçekleştirebilmek için gerekli olmaktadır. Bu yüzden bu proseslerde kullanılabilecek katalizörlerin çeşitlerine yönelik çalışmalar sürekli olarak artmaktadır. Katalizörlerin görevi kömürdeki heteroatomların (S, N, O) giderilmesi, kullanılan çözücünün yeniden hidrojenlenmesi, H/C oranını ve tepkime hızını yükseltmesi, çalışma basınç ve sıcaklığını düşürmesidir. Katalizör kullanımı ek bir maliyete neden olmasına rağmen kazanılan zaman ve verim artışı kümülatif birim maliyeti düşürmektedir. Sıvılaştırma proseslerinde kullanılan katalizörler özel olarak kömür sıvılaştırılması için geliştirilmemiştir. Petrol rafinerilerinde kullanılan hidrosülfürleme katalizörleri sıvılaştırma reaksiyonlarında da kullanılmaktadır. Bunların içinde en önemlileri grup IV metalleri (Cr, Mo, W) ve grup III metalleri (Fe, Co, Ni)'dir. Bu metallerin genellikle oksitlenmiş veya sülfürlenmiş halleri katalizör olarak kullanılır. Bu tür katalizörler genellikle γ -alumina ile desteklenir ve bazen de içlerine silika eklenebilir. Bunların içinde en önemlisi Co-Mo (HT-400, % 3 CoO, % 15.1 MoO₃, γ -Al₂O₃) ticari katalizörüdür [38,45,46]. Bu katalizör genellikle toz halinde olmayıp çapları 1/10" ve 1/16" arasında değişen (özel olarak hazırlanmış) silindirik veya küresel biçimdedir.

Co, Mo, Ni, Fe gibi aktif metaller içeren cevher veya cevher konsantreleri de kataliz olarak kullanılmaktadır [47]. Mathur [48] tarafından yapılan bir çalışmada limonit, Fe ve Ni oksit, kalay, bakır ve pirit cevherleri katalizör olarak kullanılmış ve pirit-limonit, pirit-molibdenoksit cevher karışımlarının yüksek dönüşüm ve düşük viskoziteli ürünler verdiği gözlenmiştir.



Katalizör kullanımının en önemli nedenlerinden biri de C-N ve C-O bağlarını hidrojen gazı tüketimini minimuma indirerek parçalamaktır. Bu amaçla organometalik kompleksler Ni, Mo gibi metallerle birlikte kullanılmaktadır [45]. Bu sayede katalizörlerin aktiviteleri artmaktadır. Demirli katalizörler geçmişte olduğu gibi günümüzde de uygulama kolaylığı ve ekonomik oluşları yüzünden tercih edilmektedirler [49-51]. Bu katalizörlere örnek olarak kırmızı çamur ve saf demiroksit verilebilir. Bölüm 2.2.1.1'de belirtildiği gibi yine birçok kömürde mineral madde olarak bulunan pirit, katalizör olarak kullanılmaktadır. Bu durumda, katalitik etkiyi, oluşan pirotitin yaptığına inanılmaktadır. Ancak son yıllarda pirit tarafından üretilen H_2S 'in katalitik etki gösterdiği de ileri sürülmektedir [52-54].

Baldwin ve arkadaşlarının [55] yapılan çalışmalarda H_2S 'in kataliz olarak görev yaptığı gösterilmiştir. H_2S , pirit ile birlikte kullanıldığı zaman oldukça yüksek yağ verimi elde edilmiştir. H_2S ile pirit/pirotit arasında güçlü bir iç etkileşim olduğu gözlenmiş, sonuçta ele geçen pirit/pirotit karışımının H_2S 'in kısmi basıncının bir fonksiyonu olduğu görülmüştür. Başka bir araştırmada da H_2S 'in CO ile birlikte kullanıldığı zaman hidrojen verici gibi görev yaptığı gözlenmiştir [56]. Yine aynı çalışmada sentez gazının H_2S ile birlikte kullanılmasının daha yüksek verimler verdiği bulunmuştur [56].

Hirschon [53] H_2S derişiminin % 5 oluncaya kadar reaksiyon hızının arttığını, fakat % 5'ten yukarı H_2S derişimlerinde hız artışının durduğunu gözlemiştir. Bunun nedenini ise H_2S derişiminin fazlalığında hidrojen transfer etme veya hidrojen verme özelliğinin kaybolması, sülfür üretiminin çoğalması olarak açıklamıştır.

Kırmızı çamurun II. Dünya Savaşı sırasında Almanlar tarafından kömür sıvılaştırmada katalizör olarak kullanıl-

dığı bilinmektedir. Son yıllarda ticari katalizörlerin yüksek maliyetlerinden dolayı bu tip ucuz ve atık katalizörler kullanılması yoluna gidilmektedir. Garg ve arkadaşları [57] yaptıkları çalışmalarda kırmızı çamurun kömür dönüşümünü az arttırmasına rağmen yağ verimini yükselttiğini, asfalten ve preasfalten verimini ise düşürdüğünü gözlemişler ve bunun nedenini ise asfalten ve preasfaltenlerin yağa dönüşüm reaksiyonunu kırmızı çamurun aktiflemesi olarak açıklamışlardır. Yine kırmızı çamurla yapılan başka bir çalışmada kömürden ele geçen hafif ürünlerin arttığı, elde edilen yağ ve kullanılan çözücünün içindeki doymuş hidrokarbon miktarının yükseldiği bulunmuştur [58]. Bazı çalışmacılar tarafından kırmızı çamurun yanında kü-kürt ve Na_2S kullanılmış ve yağ veriminin arttığı gözlenmiştir [59-63].

Organik çözücülerde çözünmüş olan demir komplekslerin kataliz etkisi araştırılmış ve demir penta karbonilin çok iyi bir katalizör olduğu bulunmuştur [59].

Bazı çalışmacılar tarafından Lewis-asiti tipi metal tuz katalizörleri (ZnCl_2 , SnCl_2 , NiCl_2 , FeCl_2) kullanılmaktadır. Bu tip katalizörlerle yapılan çalışmalarda reaksiyon mekanizması ve elde edilen ürünlerin özelliği diğer katalizörler kullanılarak elde edilenlerden farklı olmaktadır [41]. Bu tip katalizörlerin içinde en aktif olanı aliminyum tuzudur. Bu katalizör oldukça az kullanılmasına rağmen hafif hidrokarbonların elde edilmesinde kısa reaksiyon süresinde ve oldukça düşük hidrojen basıncı altında çok etkili olabilmektedir. Fakat bu tip katalizörlerin ürünlerden geri kazanılması oldukça güç olmaktadır.

İdeal bir kataliz aşırı derecede hidrojenleme ve hidrokraking aktivitesine sahip olmamalı, yani elde edilen ürünler istenmeyen derecede H/C oranına sahip olmamalıdır (gaz hidrokarbonlarda olduğu gibi). Ayrıca fazla hidrojen tüketimine neden olmamalı ve aktif ömrü fazla olmalıdır.

Sıvılaştırma reaksiyonlarında katalizörün aktifliğini kaybetmesi karbon ve mineral madde ile kirlenmesinden kaynaklanabilir. Karbon yakma ile giderilebilmesine rağmen mineral maddenin giderilmesi mümkün değildir. Ayrıca bazik karakterli azot bileşikleri katalizörleri zehirlemektedir. Bu yüzden genellikle katalizörler sülfürlenerek kullanılmakta, böylece zehirlenme ve karbon depolanmasına karşı dayanıklı bir hale getirilmektedir [64].

2.2.2. Ortam Gazının Etkisi

Genel olarak kömür sıvılaştırma proseslerinde linyitler bitümlü kömürlere göre tercih edilmektedir. Nedeni ise molekül ağırlığı düşük olan ürünlerin daha kolaylıkla ve daha az hidrojen sarfedilmesi ile elde edilebilmesidir. Neavel [65] katalizör kullanarak tetralin varlığında değişik ranktaki kömürlerle yapmış olduğu çalışmalarda en yüksek dönüşüm hızını linyitlerde elde etmiştir.

Sıvılaştırma reaksiyonlarında, linyitin oksijen yüzdesinin ve nem oranının yüksek oluşu dezavantaj olabilmektedir. Kullanılan H_2 'nin büyük bir kısmı kömürdeki oksijen ile reaksiyona girerek su vermekte ve böylece hidrojen tüketimine neden olmaktadır. Kömürün fazla nemli oluşu ise ortamdaki basıncı yükseltmektedir. Fakat yine son yıllarda fazla nem ve oksijen içeriği olan linyitlerde CO kullanılarak oldukça yüksek verimler elde edilmiştir [41].

2.2.2.1. CO + H₂O Karışımının Etkisi

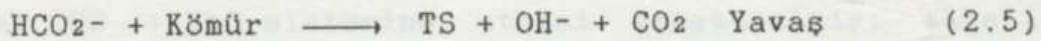
CO + H₂O varlığında sıvılaştırma ilk defa 1921 yılında Fischer ve Schrader'in kömürden eterde çözünen

maddeler üretimine dayanır [41]. 1934-1938 yıllarında Sinnatt ve Baragwarath yaptıkları çalışmalarda su gazı kayma reaksiyonu ile % 100 H₂ kullandıkları zaman elde ettikleri verime ulaşmışlardır [66]. 1968-1975 yılları arasında Appell, Wender ve diğer çalışma arkadaşları tarafından Pittsburgh Enerji Araştırma Merkezinde linyit gibi düşük ranklı kömürlerin CO + H₂O ile kataliz varlığında ve yokluğunda organik çözücü kullanarak ve kullanmayarak pek çok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar COSteam olarak adlandırılmıştır [67]. Bu proste kömürün sıvılaştırılması sırasındaki reaksiyon kademeleri şu şekilde özetlenmektedir: reaksiyon sırasında meydana gelen H₂ ile radikallerin hidrojenlenmesi, çözücü olarak kullanılan yağda kömürün çözünmesi ve H₂O ile reaksiyonun meydana gelişidir.

CO + H₂O karışımının bu derece etkin olmasına neden olarak su gazı kayma reaksiyonu sırasında hidrojenin ortaya çıkışı gösterilmektedir [68]:



David ve arkadaşları reaksiyon basamaklarını şu şekilde göstermişlerdir [68].



Kömür, H₂ ve CO₂'in oluşumu sırasında TS (Toluende çözünen) ve TI (Toluende çözünmeyen) ürünlere dönüşmektedir.

Ouchi ve Takemura [69] CO + H₂O ve Co-Mo katalizörü varlığında karbon oranları % 50'den % 90'a kadar değişen

kömür türlerini kullanarak sıvılaştırma çalışması yapmışlar ve bitümlü kömürlerde verimin düşük olmasına rağmen genç kömürlerde yani linyitlerde oldukça yüksek verimler elde etmişlerdir.

CO + H₂O sisteminin hidrojen varlığında yapılan deneylere göre avantajlı yanları yüksek ranklı kömürlerde daha az olmakta örneğin, bitümlü kömürlerde hemen hemen hiç etkisi görülmektedir. Buna karşın yüksek oksijen içeren kömürlerde ve selüloz, lignin gibi organik maddelerde CO + H₂O ile yapılan deneylerden yüksek verimler elde edilmiş, kömür veya organik maddenin H/C ve O/C oranı arttıkça dönüşümün de yükseldiği gözlenmiştir [70]. Bazı araştırmalar oldukça bazik bir ortamda (pH > 12.6) yapılmış ve elde edilen ürünlerin hepsi piridinde çözünmüştür [71,72]. Bazik ortam sağlamak amacıyla bazik tuzlar, alkali karbonatlar ve alkali hidroksitler kullanılmış ve elde edilen dönüşümlerin çözücü olarak tetralin kullanıldığı zaman elde edilen dönüşümlere hemen hemen denk olduğu gözlenmiştir [71-73].

CO + H₂O sisteminin avantajlı olması kömür külündeki Na ve Ca miktarına bağlı olarak değişebilmektedir [74]. Bu mineraller daha öncede belirtildiği gibi katalizör olarak görev yapmaktadır. Hodges tarafından yapılan çalışmada [66] Li, Na, K ve Rb'un karbonat tuzlarının katalizör olarak CO + H₂O sistemine etkisi araştırılmış; alkali katalizörlerin özellikle sıvılaştırmanın başlangıcında kömür yapısına girdiğini ve böylece hidrojen çıkış hızını artırdığını gözlemişlerdir.

CO + H₂O kullanılarak yapılan araştırmalarda çözücü kullanılması özellikle bitümlü kömürlerin sıvılaştırılması sırasında gerekli olmaktadır. Çözücü olarak yağ kullanıldığı zaman bitümlü kömürlerde dönüşümde % 10 gibi bir artış olmuş fakat linyitlerdeki etkisinin az olduğu görülmüştür [69]. Kömürün bir kısmı kullanılan yağda çözünmek-

te, CO ve H₂O bu yağ içine absorbe olmakta ve katalizörün aktif yüzeyinde reaksiyona girerek hidrojen üretilmektedir. Çözünmüş kömürün bir kısmı bu oluşan hidrojen ile kataliz yüzeyinde reaksiyona girerek düşük molekül ağırlıklı maddeler oluşturmaktadır. Çözücü kullanılmadığı zaman ise kömürün bir kısmı ısı etkiyle yumuşamakta ve kataliz yüzeyinde H₂ ile reaksiyona girmektedir. Böylece çözücü olmasa bile sıvılaşma reaksiyonu sıvı-katı ara yüzeyinde oluşmakta, reaksiyon başladıktan sonra oluşan sıvı kısım kömürün diğer kısımlarını çözmekte ve böylece aynı reaksiyon koşulları gerçekleşmektedir [69].

Çözücü kullanılarak yapılan çalışmalarda çözücünün yapısı oldukça etkili olmaktadır. Örneğin, çözücü olarak antrasen yağı kullanılan sistemlerde kısa reaksiyon sürelerinde oldukça düşük dönüşümler elde edilmiştir. 380 °C sıcaklık, 250 atm'lik basınç ve antrasen yağı ile North Dakota linyitleri kullanılarak yapılan çalışmada 15 dakikada % 79 dönüşüme erişilirken 120 dakikada % 93 dönüşüm ele geçmiştir [41]. Demir oksitler, metal klorürler, azot içeren maddeler, hidroksitler ve alkali karbonatların reaksiyon ortamına eklenmesinin dönüşümü artırdığı gözlenmiştir [75].

Bazı çalışmacılar CO + H₂O sisteminde hidrojen verici çözücünün varlığının önemli olduğunu vurgulamışlar ve bu amaçla % 10 tetralin, % 90 antrasen yağından oluşan çözücü ile yaptıkları deneylerde reaktöre şarj edilen tetralinin % 80'ninin reaksiyonun başlangıcında reaksiyona girdiğini gözlemişlerdir [67]. 7. dakikadan sonra tetralin konsantrasyonunun sabit kalışı naftalinin tetraline dönüşmesi ve tetralinden kömüre hidrojen aktarılışının dengeye geldiğinin bir göstergesi olarak kabul edilmiştir. Böylece hidrojen verici çözücü etkisi aynı katalitik hidrojenlemede olduğu gibidir. CO ile kömürün arasındaki reaksiyon ilk 30 dakika içinde gerçekleşmektedir ki bu da düşük sıcaklık bölgesine girmektedir. Su gazı kayma reaksiyonu ile hidro-

jen gazı üretimi yüksek sıcaklıklarda artmakta fakat kömürle CO'nin reaksiyonu daha önce olduğundan, geriye az CO kalmakta bu da H₂ üretimini kısıtlamaktadır.

Bu yöntemin yararları pahalı bir gaz olan H₂'nin su gazı kayma reaksiyonu ile elde edilişi, CO'nin bazı koklaşma reaksiyonlarını önlemesi ve linyitin kurutulmasına gerek bırakmamasıdır.

2.2.2.2. Sentez Gazının Etkisi

Sıvılaştırmada saf CO veya CO + H₂ karışımları da kullanılmaktadır [76,77]. Sentez gazı olarak isimlendirilen CO + H₂ karışımı saf H₂ veya saf CO kullanımına göre ekonomik açıdan avantajlı olmaktadır. Condeloro [78] tarafından yapılan çalışmada bu gaz karışımı kullanıldığında elde edilen yağ veriminin sadece hidrojen kullanıldığında elde edilen yağ veriminden daha yüksek ve H/C oranının ise benzer olduğu bulunmuştur. Bu gaz karışımının böyle etkili olmasının nedeni CO'nin eter ve karbonil grubu bağlarını koparması, aldehit, keton ve karbonil gruplarından fenol ve alkollerin meydana gelmesini sağlaması ile açıklanmaktadır. MgO, CaO ve SrO gibi metal oksitlerin katalizör olarak kullanılması dönüşümü artırmaktadır [78]. Ayrıca CO'nin kömür oksijenini yakalayarak CO oluşturmaları yüksek oksijen içerikli düşük ranklı kömürlerin daha kolay sıvılaşmasını sağlamaktadır [77]. Bu gaz karışımında hidrojenin görevi ise hidrokraking reaksiyonlarını gerçekleştirmesidir. Sentez gazı kullanılarak yapılan deneylerden elde edilen hidrokarbon verimleri saf hidrojen kullanılarak elde edilen verilere ulaşmaktadır. Ayrıca sentez gazı istenmeyen oldukça polar yapıdaki maddeleri kraking ve hidrojenasyona uğratması dolayısıyla avantajlı bir durum yaratmaktadır [79].



Bu gaz karışımında H_2/CO oranının etkisini araştırmak amacıyla değişik çalışmalar yapılmıştır. Bu konuda yapılan bir çalışmada sentez gazında CO miktarı arttıkça ve sıcaklığın yükselmesi ile birlikte toplam dönüşümün arttığı gözlenmiştir [41]. Başka bir araştırmada ise toplam dönüşüm ve yağ veriminin sentez gazındaki CO miktarının artışı ile birlikte fazlalaştığı tespit edilmiştir [41,77].

2.2.2.3. Hidrojen Gazının Etkisi

Sıvılaştırma genel olarak $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'in üstünde uygun bir çözücü varlığında gerçekleştirilen ısı bir reaksiyon olarak düşünülmektedir [80]. Bu reaksiyon sonunda sıvılaştırmış ve gazlaşmış ürünlerden oluşan kompleks bir karışım meydana gelir. Hidrojenin bu reaksiyonlara etkisi tam olarak açıklanamamakla birlikte bu gazın varlığının sıvılaştırma ürün miktarını arttırdığı bilinmektedir.

İdeal bir kömür sıvılaştırma prosesi hidrojen tüketimini en aza indirerek kömürü çözünebilir bir hale getiren prosestir. Finseth [81,82] sıvılaştırma sırasındaki hidrojen tüketimini iki ana grupta toplamaktadır. Bunlardan biri bağların kopması sırasında meydana gelen hidrojen tüketimi, diğeri ise kömür ve beslenen çözücünün hidrojenlenmesi sırasındaki tüketimdir. Bağların kopması sırasında meydana gelen hidrojen tüketiminin nedenleri üç ana grupta toplanmıştır:

- i) Heteroatomların H_2O , H_2S veya NH_3 olarak ayrışmaları,
- ii) $C1-C4$ hidrokarbon gazlarının meydana gelişi,
- iii) Kömür matriksinin parçalanarak katı ve sıvı ürünlere dönüşmesidir.

Sıvılaştırmada en önemli konu heteroatomların ayrışmasıdır. Hidrodesülfürizasyon (HDS), hidrogenitrojenasyon

(HDN) olarak adlandırılan bu işlem sıvılaştırma reaksiyonları ile birlikte meydana gelir. Kömür sıvılaştırma proseslerinde özellikle düşük ranklı kömürlerle çalışılırken hidrojen tüketiminin reaksiyonun başlangıcında fazla olmasının nedeni, oksijenin su oluşturarak ayrılması ve organik sülfürün ayrılması sırasında hidrojen harcanmasıdır. Reaksiyonun başlangıcında hidrojen tüketimi oksijenin ayrılması ile artarken, reaksiyon ilerledikçe hafif gaz ve çözünabilir ürünlerin oluşumuna bağlı olarak sürmektedir. Yapılan araştırmalarda bütün kömürlerde genellikle oksijenin % 50' sinin CO olarak ayrıldığı bulunmuştur. Sıvılaştırmada kataliz varlığında en çok hidrosülfürizasyon reaksiyonu gerçekleşir. Hidrodenitrojenasyon reaksiyonları ise oldukça kısıtlıdır.

2.2.3. Çözücü Etkisi

Çözücü moleküllerinin yapısı özellikle yüksek sıcaklıklarda sıvılaştırma verimini etkileyen en önemli değişkenlerden biridir. Kömür 300 °C ile 500 °C arasındaki sıcaklıklarda ısıtıldığında orta ürün olarak serbest radikaller verir. Bu serbest radikaller ortamdaki herhangi bir hidrojen kaynağından hidrojen alır. Bu safhada çözücü doğrudan hidrojen kaynağı olabilir (hidrojen verici çözücü), hidrojen transfer etme görevi yapar veya doğrudan doğruya kömürle reaksiyona girebilir [83]. Yoğunlaşma reaksiyonlarında radikaller kendi aralarında birleşebilecekleri gibi büyük moleküllerle de birleşerek molekül ağırlığı fazla çözünmeyen ürünleri oluştururlar. Parçalanma reaksiyonlarında ise çözücüden veya H₂ gazından radikallere hidrojen transferi olur ve çözünabilen ürünler meydana gelir. Bu reaksiyonlar arasındaki seçicilik büyük ölçüde ortamdaki sıvı fazına bağlıdır. Bu yüzden çözücünün genellikle yüksek kaynama noktalı, karbonizasyon ve parçalanma reaksiyonlarına karşı kararlı, kömürden ola-

şan parçalanma ürünlerine karşı yüksek çözme gücü gibi özelliklere sahip olması istenir. Çözücünün çözme kabiliyeti ve viskozitesi oluşan radikallerin tekrar birleşmesine etki eder [84]. Ayrıca çözücü bir taşıyıcı ortam olarak görev yapar. Örneğin, kömür partiküllerine ısı transferi sağlar. Sıvılaştırmış kömür ürünlerini çözeltide tutabilmesi çözücünün en önemli özelliğidir [85]. Örneğin, tetralin iyi bir hidrojen verici çözücü olmasına rağmen, kötü bir fiziksel çözücüdür. Kömür-tetralin reaksiyon ürünü soğuduğu zaman bazı sıvılaştırmış ürünler çökebilmektedir. Kömür dönüşümü yüksek olmasına rağmen transfer borularında görülen çökme bazı operasyon problemlerine yol açabilecektir [85]. Çözücünün sahip olması gereken kimyasal özellikler şunlardır [19,86,87] :

a) Çözücünün hidrojen verme kapasitesi : hidrojen verici çözücülerin kok oluşumunu önlediği bilinmektedir. Hidrojenin ana kaynağı kısmen hidrojene olmuş aromatik hidrokarbonlardır. Tetralin ve homologları, kısmen hidrojene olmuş piren, fenantren ve diğer polisiklik aromatik bileşikler örnek olarak verilebilir [88].

b) Kömür ürünlerini fiziksel olarak çözmesi: kömür sıvılarını çözebilen çözücüler polar bileşikler içermelidir. Yani iyi bir çözücü poliaromatikler, fenoller, piri-dinler, aromatik eterler içermelidir [84,89,90].

c) Hidrojen transfer etme kabiliyeti : hidrojen transferi kömürü çözmede diğer bir mekanizmadır. Bu nedenden dolayı fenantren ve naftalin gibi hidrojen verme özelliği olmayan çözücülerde kömür sıvılaştırılmasında kullanılmaktadır. Kömürün hidrojen zengin kısmından ayrılabilen hidrojen atomları çözücü molekülüne aktarılmakta ve ara ürün oluşmaktadır. Bu ara ürünlerdeki hidrojenler radikallerle tepkimeye girmektedir. Ancak kömürden ayrılabilen hidrojen az olduğu ve ısı parçalanma ile oluşan radikallerin fazlalığı durumunda bu radikaller birbiri ile tepkimeye girerek kok oluşumuna neden olur. Hidrojen transfer etme kabiliyetine sahip çözücüler, naftalin, fenantren, hidrokarbonlar ve heterosiklik poliaromatiklerdir.

Kömür-çözücü arasındaki etkileşimin incelenmesi kömürün moleküler yapısının tam anlaşılabilmesi nedeniyle oldukça güçtür [91]. Bu yüzden daha çok kömür ekstraksiyonunda etkili olan saf çözücülerin özellikleri incelenmektedir. Kimyasal ve fiziksel özellikleri farklı olan çözücülerin kömür üzerine etkisi değişik olmaktadır.

1951 yılında Oele [92] kömür üzerindeki etkilerine göre çözücülerini 4 tipe ayırmıştır : spesifik olmayan, spesifik, bozundurucu ve reaktif çözücüler.

Spesifik olmayan çözücüler : 100 °C'in altında kömür yapısında bulunan rezin ve vaksları ekstrakte edebilmektedirler. Ekstraksiyon verimleri çok düşüktür ve bu nedenden dolayı kömür kimyasında bu tür çözücüler önemli değildir. Düşük kaynama noktalı etil alkol, benzen, aseton gibi çözücüler bu sınıfa girmektedir [93-96].

Spesifik çözücüler ; 200 °C'in altında kömürün % 20-40'ını çözebilirler. Spesifik çözücü ekstraksiyonu kömür yapısı hakkında bilgi verir. Azot ve oksijen içeren çözücüler genellikle iyi çözücülerdir. Örneğin, piridinle % 35-40 gibi oldukça yüksek ekstraksiyon verimi elde edilebilmektedir [41].

Bozundurucu çözücüler; 200-450 °C sıcaklık aralığında oldukça etkili çözücülerdir. Ekstraksiyondan sonra çözücü tümüyle değişmemiş olarak geri kazanılabilir. Bu çözücüler kömürün ısı etkiyle daha küçük ve çözünebilen parçacıklara ayrılmasını sağlar. Fenantren ve difenil bu çözücülere örnektir. Ekstrakte edilen maddenin bileşimi ve ekstraksiyon verimi sıcaklığa bağlı olarak değişir. Bazı çalışmacılar tarafından bozundurucu çözücülerin hidrojen transfer edebileceklerini gösterilmiştir [97]. Örneğin, ısı ile oluşan kömür radikalleri bu tür çözücülerden hidrojen alır. Bu yolla hidrojen kömür parçacıkları arasında taşınmış olur. Pek çok kimyasal bileşiği içeren katran-yağ

kesimleri, örneğin antrasen yağı ve kreozot yağı bozundurucu çözücüler grubuna girmektedir [98-104]. Bu çözücüler pirolitik reaksiyon ürünlerini gerçekten çözmeler de bunları dağıtarak yeniden birleşmelerini engellemekte, stabilizasyon reaksiyonlarında doğrudan rol almamakta ancak parçalanma ürünleriyle başka kaynaklardan (H_2 gazı, katı yakıtın kendisi gibi) aktarılacak hidrojen arasındaki reaksiyonun ön plana çıkmasını sağlamaktadırlar. Ekstraktan çözücü geri kazanıldıktan sonra çözücü gücünde azalma gözlenmiştir. Bu da bozundurucu çözücüler içindeki bazı bileşiklerin kömür ile reaksiyona girerek tüketildiğini göstermektedir.

Reaktif çözücüler ; kömürü 400 °C civarında çözebilirler. Bu çözücülerle elde edilen ekstrakt kompozisyonları bozundurucu çözücülerle elde edilen ekstraktlardan oldukça farklıdır. Kömür ve çözücü arasındaki kimyasal reaksiyonun geri kazanılmış çözücü içinde kimyasal değişikliğe neden olduğu sanılmaktadır. Ele geçen ekstrakt ve artık genellikle orijinal kömürden daha ağırdır. Bu da kömür ve çözücü arasında kimyasal reaksiyon olduğunu göstermektedir. Bu reaksiyon solvalitik reaksiyon veya ısısal çözünme reaksiyonu olarak adlandırılmaktadır [105]. Reaktif çözücülerle olan reaksiyon, kömürün ısı ile parçalanarak çözünebilir kısımlara ayrılması ve bu kısımlara hidrojen transferi reaksiyonlarını içerir.

Bir çözücünün hidrojen verme özelliği molekül yapısına bağlıdır [83]. Yapısında azot içeren bileşiklerin çok etkili olduğu görülmüştür [106,107]. Bunun nedeni ise azot içeren düşük molekül ağırlıklı aromatikler hidrojen transfer ajanı olarak oldukça etkilidirler ve kömürden oluşan serbest radikallerle reaksiyona girebilirler. Hidroaromatik halkalar içeren çözücüler örneğin, teralin, dihidroantrasen, dihidrofenantren gibi bileşiklerde yüksek kömür dönüşümüne neden olan reaktif çözücülerdir [65,108]. Hidroaromatik bileşiklerde aromatik halkaların sayısı

arttıkça bu çözücülerin etkinliği daha fazla olmaktadır [109].

Hidrojen verici çözücüler yüksek sıcaklıklarda etkilidirler. Çünkü yüksek sıcaklıklarda kömür parçalanarak serbest radikaller meydana gelir. Kömür ile çözücü arasındaki yüksek sıcaklıktaki etkileşim kömürün çözücüyü absorbe etmesi ve jel haline dönüşmesi için yeterli olmalıdır. Temas süresi çok uzun olursa polimerizasyon meydana gelir ve çözücü kaybı gözlenir.

İzopropil alkol ve metil alkol tetralin gibi kömüre hidrojen verebilmektedir [110,111]. Alkolden hidrojen transferi KOH varlığında daha kolay olmaktadır. Reaksiyon sırasında oluşan aseton miktarı kömüre transfer olan hidrojen miktarına eşit olmaktadır. İzopropil alkol 335 °C'ın üstünde kararlı değilken, metanol/KOH sisteminin 400 °C'ın üstünde oldukça kararlı olması ve kömürün bu sıcaklık derecesinde aktifliğinin daha fazla olması dolayısıyla metanol daha tercih edilen çözücü olmaktadır. Aromatik bir madde olan petrol ziftinin veya petrol ağır yağlarının kısmen hidrojenasyonu ile kömür sıvılaştırmasında oldukça etkili çözücüler elde edilmektedir [112,113].

2.3. SIVILAŞTIRMA ÜRÜNLERİNİN İNCELENMESİ

Kömürün kimyasal yapısı bugüne değin hala tam manasıyla anlaşılmış değildir. Bu ise kömürden temiz yakıt ve petrol benzeri yakıtları elde etmek için geliştirilecek olan yeni prosesler için bir zorluk teşkil etmektedir. Araştırma laboratuvarlarında, pilot ve yarı endüstriyel tesislerde çok çeşitli kömür sıvıları üretilmektedir. Bu sıvılar arasındaki farklılıklar açık ve kesin olarak ortaya konamamaktadır.



Kömürün kimyasal yapısını saptamakta en büyük engel onun heterojen bir yapıya sahip olması ve çözünürlüğün olmamasıdır. Düşük sıcaklıklarda kömürün çok küçük yüzde-leri organik çözücülerde çözünabilmektedir. Kompozisyonu bir kömürden diğer kömüre göre değişmekte aynı kömür örne-ği içinde bile bu farklılıklar gözlenmektedir. Kömür poli-merik bir yapıya sahiptir; fakat basit monomerlerden türe-yen polimerler gibi düşünülemez. Yapısal araştırmaların en önemli engeli onun çok kompleks bir yapıya sahip olmasın-dan ileri gelmektedir. Tek başına hiç bir bileşen izole edilip karakterizasyonunun yapılacağı miktarda bulunama-maktadır. Buna rağmen bu kömür polimerini kırıp, küçük tanımlanabilen parçalara ayrılması için çalışmalar sürdü-rülmektedir.

Kömür sıvıları genellikle yüksek sıcaklık ve basınç altında kömürden elde edilen çözünabilir ürünlere verilen isimdir. Teorik olarak çözünabilen ürünlerin yapısı kömür üst yapısını aydınlatmak için bir adımdır.

Kömür, sıvılaşıma prosesinde değişikliklere uğrayarak kimyasal yapıları birbirinden farklı sıvı ürünlere dönü-şür. Kinetik incelemeler için sıvılaştırma ürünleri değişik yöntemlerle alt kesimlere ayrılmaktadır. Bunlardan en yaygın olanı çözücü ekstraksiyonudur [114,115]. Kimya-sal yapıları birbirine benzeyen bileşiklerin aynı kesimde toplandığı bu yöntemde ürünlerin sınıflandırma şekli şöy-ledir: a) Pentanda (hekzanda) çözünenler (Yağlar), b) Toluende (benzende) çözünenler (asfaltlenler) c) Piridinde (tetrahidrofuranda) çözünen buna karşılık benzende (to-luende) çözünmeyenler (preasfaltlenler).

Yukarıdaki şekilde bir sınıflandırma sıvıların kimya-sal yapısı hakkında oldukça kısıtlı bilgi vermektedir. Çünkü bir maddenin çözünürlüğü, sadece onun karbon-hidro-jen iskeleti, molekül ağırlığı ve kimyasal yapısının fonk-siyonu değildir. Aynı zamanda ortamda bulunan başka çözü-

nebilen bileşiklerle olan etkileşimine de bağlıdır. Ürünün molekül ağırlığı da çözünürlüğe etki eden önemli etkenlerden biridir. Sıvılaştırmada kullanılan fiziksel parametreler değişik olmasına rağmen elde edilen sıvıların molekül ağırlıkları genellikle 200-2000 kg/kmol arasında değişir.

Yağlar düşük molekül ağırlıklı (200-300 kg/kmol) bileşikleri içerirler. Bunlara örnek olarak naftenler, eter, tiyoeter ve bazik olmayan azotlu bileşikleri verebiliriz.

Benzende (toluende) çözünen, pentanda (hekszanda) çözünmeyen asfaltenler, kömürün yağa dönüşümünde anahtar bir ara üründür. Ortalama molekül ağırlıkları 300-700 kg/mol arasında değişen monofonksiyonel bileşiklerdir. 1942 yılında Alman bilim adamları kömür sıvılaştırma ürünü olarak ele geçen ve benzende çözünen bu kesimi asfalt olarak isimlendirmişlerdir [116]. Daha sonra petrolden elde edilen ürünler için de bu terimin kullanılmasından dolayı, A.B.D.'de asfalten terimi kullanılmaya başlanmıştır. Bazı yazarlar asfalteni kömür monomeri yani kömürün en küçük birimi olarak tanımlamaktadırlar [116]. Asfaltenler eterler, fenoller ve bazik azotlu bileşikler içerirler. Bu kesimin toluen, benzen gibi orta derecedeki polar çözücülerde çözünemelmelerinin nedeni, yapılarını oluşturan asidik ve bazik bileşenlerin ayrı ayrı çözünemelmeleridir. Hekzan, pentan gibi çözücünün polar olmadığı durumlarda ise hidrojen bağlarının oluşturduğu büyük kompleksler meydana gelir ve asfaltenler asit-baz kompleksleri olarak çöker. Asfaltenler gibi karmaşık bir karışımın asit ve bazlardan oluşması, kömürün kendisinin de bir asit-baz yapısında olduğunu düşündürmektedir. Özellikle bitümlü kömürlerin yüksek sıcaklıklarda aromatik çözücülerde çözünmesi, asit-baz yapısının bir göstergesidir [117,118]

Preasfaltenler, THF'da çözünabilen bileşiklerdir ve

birden çok fonksiyonel grup içerirler. Molekül ağırlıkları 400-2000 kg/kmol arasında değişir. Polifenoller ve oldukça bazik azotlu bileşikler tek başına veya karışım halinde içerirler [41].

Bazı araştırmacılar sıvılaştırma ürünlerini vakumda damıtarak farklı kesimlere ayırmışlardır. Shah ve arkadaşları reaksiyon ürünlerini hafif gazlar (C1-C4), nafta (C4-200°C) yakıt yağı (200 °C- 400 °C), ağır yakıt yağı (340 °C'ın üzeri) ve damıtılamayan kesim (SRC) olarak incelemelerini yapmışlardır [119]. Govindan ve Silla [120] ise bitümlü kömürün tetralinle sıvılaştırma ürünlerini aromatik bileşikler, hidroksilli bileşikler, azotlu bileşikler, eterler ve farklı fonksiyonel grupları içeren büyük moleküllü bileşikler olarak alt kesimlere ayırmışlardır.

Kolon kromatografisi [121,122], jel geçirgenlik kromatografisi [123-126] ve yüksek basınç kromatografisi [127] kömürün sıvılaştırma ürünlerinin ayrılarak incelenmesine uygulanan yöntemler arasındadır.

Kolon kromatografisi ile pentanda ve benzende çözünen kısmın (yağlar ve asfaltlar) ayrıntılı karakterizasyonu yapılmaktadır. Farcasiu ve arkadaşları [121] tarafından tüm kömür sınıfları için doğrudan kesimleme yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntem ardışık kesimleme olarak isimlendirilir ve bazı özel çözücüler kullanılarak gerçekleştirilir. Burada sabit faz olarak kullanılan silikajelde ayrılan her bir kesim, benzer kimyasal kesimlere sahip olmalarına rağmen, kullanılan kömür türüne ve proses şartlarına bağlı olarak değişik hidrokarbon iskeletine sahiptirler. Ayrılan kesimlerin daha sonra spektroskopik metodlar, elementel analiz, molekül ağırlığı tayini, ince tabaka kromatografisi, termogravimetrik analiz, ¹H NMR, ¹³C NMR ve diğer tekniklerle daha detaylı incelemesi yapılabilmektedir [128].



Bartle ve arkadaşlarınca [122,129,130] geliştirilen yöntemde ise yine silikajel kullanılarak yağ ve asfalteler alt kesimlere ayrılmaktadır. Bu yöntemde, yağlar heksan, toluen ve metanol kullanılarak parafinik, aromatik ve poliaramatik bileşikleri içeren kesimlere, asfaltin ise toluen ve metanol kullanılarak yine nötral ve polar aromatik kesimlere ayrılmıştır.

3.1. KULLANILAN KİMYA VE CİHAZLAR

Yazara ve Ege Bilgi Bilim ve Teknoloji Enstitüsü'nde yapılan çalışmada kullanılan kimyasallar ve cihazlar aşağıdaki gibidir.

3.1.1. Kimyasallar: Çalışmada kullanılan kimyasallar aşağıdaki gibidir.

3.1.2. Cihazlar: Çalışmada kullanılan cihazlar aşağıdaki gibidir.

3.1.3. Diğer: Çalışmada kullanılan diğer ekipmanlar aşağıdaki gibidir.

3.1.4. Diğer: Çalışmada kullanılan diğer ekipmanlar aşağıdaki gibidir.

3.1.5. Diğer: Çalışmada kullanılan diğer ekipmanlar aşağıdaki gibidir.

3.1.6. Diğer: Çalışmada kullanılan diğer ekipmanlar aşağıdaki gibidir.

3.1.7. Diğer: Çalışmada kullanılan diğer ekipmanlar aşağıdaki gibidir.

3.1.8. Diğer: Çalışmada kullanılan diğer ekipmanlar aşağıdaki gibidir.



gerçekleşmektedir. Bu amaçla istenen özelliklere sahip Ernst-
Koch yapımı 1220 Tini otoklav Almanya'dan Volkswagen
Pasing aracılığıyla getirilmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. DENEYLERDE KULLANILAN CİHAZLAR VE ÖZELLİKLERİ

Marmara ve Ege Bölgesi linyitlerinin sıvılaştırma potan-
siyelinin mühendislik açısından değerlendirildiği laboratuvar
ölçekli çalışmalar başlıca şu kısımlara ayrılabilir.
Bunlar ;

- Sıvılaştırma çalışmasının gerçekleştirildiği otoklav deneyleri,

- Otoklav denemelerinden elde edilen ürünler üzerinde gerçekleştirilen analizler. Bu analizler de ikiye ayrılabilir:

- a) Çıkan gaz ürünlerin değerlendirildiği gaz kromatografik deneyler,

- b) Sıvı ürünlerinin değerlendirildiği sıvı analizi deneyleridir.

Bu deneylerde kullanılan cihazlar aşağıdaki bölümlerde anlatılmıştır.

3.1.1. Manyetik Karıştırıcılı Otoklav

Bölüm 2'de de belirtildiği gibi kömürün sıvılaştırılması yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında gerçekleşmektedir. Bu iki ana fiziksel parametrenin yanında karıştırma ve ısıtma da oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Bu nedenle otoklavın, söz konusu parametrelerin yanında, sürekli ölçüm ve kontrole yönelik özelliklere de sahip olması

gerekmektedir. Bu amaçla istenen özelliklere sahip Ernst-Haage yapımı 1220 Tipi otoklav Almanya'dan Volkswagen Stiftung aracılığıyla getirtilmiştir.

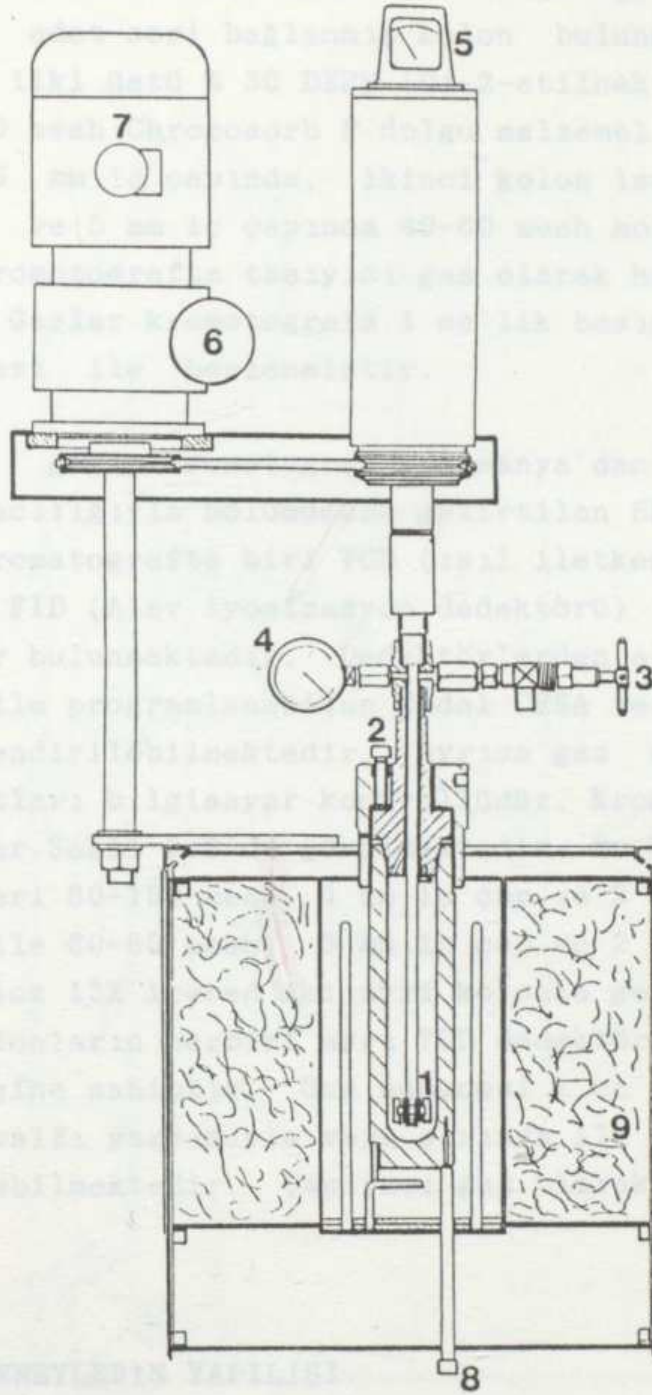
Söz konusu otoklav sisteminin ana bağlantı ve yardımcı elemanları Şekil 3.1 de gösterilmiştir. Otoklav maksimum 300 bar basınç ve 500 °C sıcaklık koşullarına dayanıklı 316 paslanmaz çelikten, 250 ml iç hacimli olarak imal edilmiştir. Otoklavın iç çapı 4 cm ve derinliği 21 cm olup, dip kısmı yarı küresel biçimdedir. Isıtma 2.4 kW'lık bir elektrikli ısıtıcı ile yapılmaktadır. Otoklav sıcaklığı dip kısımda bulunan bir yuvaya yerleştirilen Ni-Cr-Ni termokupla bağlı sayısal termometre ile okunmuş ve ısıtma kontrolü varyak ile $\pm 2^{\circ}\text{C}$ duyarlılıkla gerçekleştirilmiştir.

Kapak konik geçme olup üstünde bulunan dört vida ile sıkıştırılmaktadır. Karıştırma 1860 rpm'e kadar ayarlı bir manyetik karıştırıcı ile sağlanmaktadır. Otoklavda gaz basıncını ayarlamak ve gaz numunesi alabilmek için bir iğne vana ve basınç ölçmede kullanılan bir manometre bulunmaktadır.

3.1.2. Gaz Kromatograf

Sıvılaştırma deneylerinin sonuçlarının alınmasında birinci kademe, otoklav içinde bulunan gazların nicel ve nitel analizidir. Elde edilen gazların analizinde iki ayrı kromatograftan faydalanılmıştır.

Birinci gaz kromatograf Boğaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Enstitüsü laboratuvarına ait Fisher-Hamilton Model 29 gaz kromatografıdır. Özel olarak gaz numunelerinin analizi için tasarlanmış olup izotermal koşullarda çalışmaya ayarlıdır. Çalışma sıcaklığı oda sıcaklığıdır. ikisi referans dedektörü olmak üzere 4 ayrı ısıl iletken-



- 1.Karıştırıcı
- 2.Sıkıştırma vidaları
- 3.Yüksek basınç vanası
- 4.Manometre
- 5.Takometre
- 6.Hız ayarlayıcı
- 7.Karıştırıcı motoru
- 8.Isılçift girişi
- 9.izolasyon

Şekil 3.1. Manyetik Karıştırıcılı Otoklav



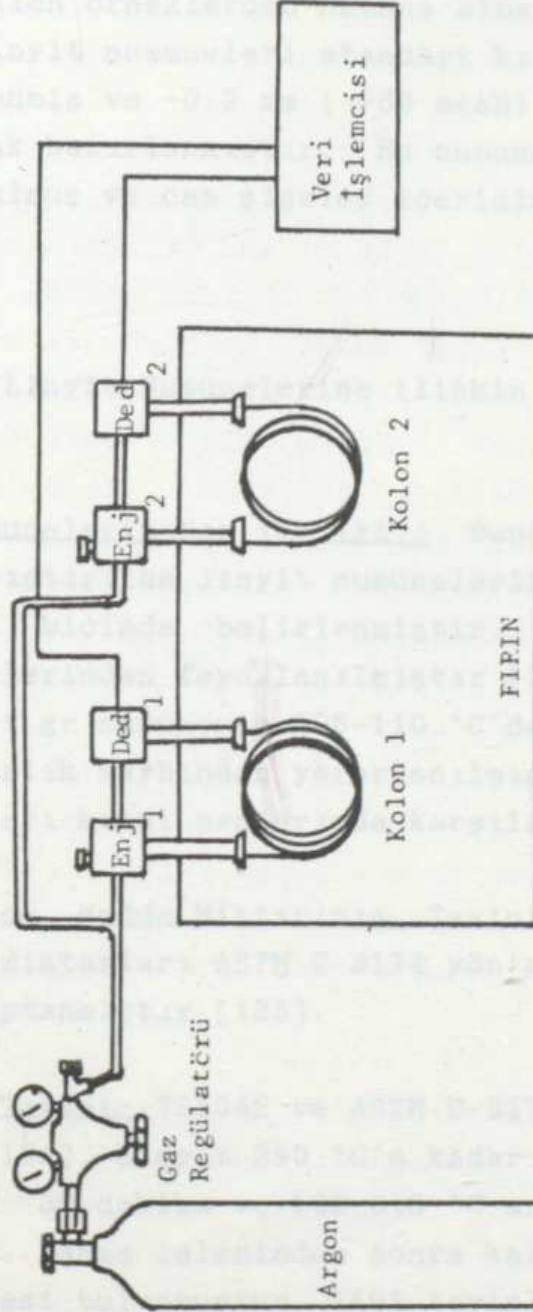
lik dedektörü ile donatılmıştır. Kromatograf fırınının içinde iki adet seri bağlanmış kolon bulunmaktadır. Bu kolonlardan ilki üstü % 30 DEHS (Di-2-etilhekzil sebakat) kaplı 60-80 mesh Chromosorb P dolgu malzemeli 2 m uzunluğunda ve 6 mm iç çapında, ikinci kolon ise yine 2 m uzunluğunda ve 5 mm iç çapında 40-60 mesh moleküler elek 13X'dir. Kromatografda taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmıştır. Gazlar kromatografa 1 cc'lik basınca dayanıklı gaz şiringası ile beslenmiştir.

İkinci gaz kromatograf Almanya'dan Volkswagen Stiftung aracılığıyla Bölümümüze getirtilen Shimadzu Model GC9A'dır. Kromatografda biri TCD (ısı iletkenlik dedektörü) diğeri FID (Alev iyonizasyon dedektörü) olmak üzere iki dedektör bulunmaktadır. Dedektörlerden alınan sinyaller Basic ile programlanabilen Model CR6A veri işlemcisi ile değerlendirilebilmektedir. Ayrıca gaz kromatografin çalışma şartları bilgisayar kontrollüdür. Kromatografa ait ana elemanlar Şekil 3.2'de görülmektedir. Bu kromatografda gaz analizleri 80-100 mesh, 4 mm iç çap ve 2 m uzunluğunda Porapak Q ile 60-80 mesh, 3 mm iç çap ve 2 m uzunluğunda Moleküler elek 13X içeren iki ayrı kolonla gerçekleştirilmiştir. Kolonların herbiri ayrı TCD dedektörüne ve injeksiyon girişine sahiptir. Gaz numunesi 1 cc'lik bir gaz örnekleme valfı yardımıyla veya şiringa ile gaz kromatografa beslenebilmektedir. Taşıyıcı gaz olarak argon kullanılmıştır.

3.2. DENEYLERİN YAPILIŞI

3.2.1. Linyitlerin Hazırlanması

Ülkemizdeki linyit rezerv durumları ve özellikleri göz önüne alınarak deneylerde kullanılmak üzere 6 değişik



Şekil 3.2 Shimadzu Model Gaz Kromatografik Sistemi



linyit türü seçilmiştir. Tüm yatağı temsil eden numune alımı mümkün olmadığı için, deneylerde bölge kömür işletmelerinin göndermiş oldukları numuneler kullanılmıştır.

Gönderilen örneklerden numune alma teknikleri uyarınca alınan linyit numuneleri standart kırma, öğütme yöntemleriyle işlenmiş ve -0.2 mm (-60 mesh) parçacık boyutuna uygun olarak hazırlanmıştır. Bu numuneler daha sonra vakumda kurutulmuş ve cam şişeler içerisine konarak saklanmıştır.

3.2.2. Linyit Numunelerine İlişkin Analizler

a) Numunelerin Nem İçeriği : Deney öncesi kırılarak öğütülüp karıştırılan linyit numunelerinde nem miktarları iki farklı biçimde belirlenmiştir. Birinci yöntemde kurutma eğrilerinden faydalanılmıştır [131]. İkinci yöntemde ise; 1 gr numunenin 105-110 °C'da ve vakumda 2 saat içindeki ağırlık kaybından yararlanılmıştır [132]. Her iki deney sonuçları kendi aralarında karşılaştırılmıştır.

b) Uçucu Madde Miktarının Tayini : numunelerdeki uçucu madde miktarları ASTM D-3174 yöntemine uygun olarak 550 °C da saptanmıştır [133].

c) Kül Tayini: TS1042 ve ASTM D-3174-73'e göre yapılmıştır [133,134]. Linyit 250 °C'a kadar 30 dakika, 250-500 °C arasında 30 dakika ve 500-815 °C arasında 60 dakika ısıtılmıştır. Yakma işleminden sonra kalıntının ağırlığından kül yüzdesi bulunmuştur. Kül tayinlerinin bazı kömürler için 580 °C'da yapılması önerilmektedir [64, 139]. Mineral maddedeki karbonatların 815 °C'da bozularak CO₂'e dönüşeceği ve kül yüzdesinin düşük görünmesine, dolayısıyla toplam dönüşme hesaplarında hataya sebep olacağı belirtilmiştir. Fakat daha sonra yine aynı konuda yapılan bir

çalışmada her iki sıcaklıkta elde edilen kül değerleri arasındaki farkın çok az olduğu gözlenmiştir [140]. Bu yüzden bu çalışmada 815 °C'da kül tayinleri yapılmıştır.

d) Sabit Karbon Miktarı : numunenin nem, kül ve uçucu madde yüzdelerinin yüzden farkı sabit karbon olarak alınmıştır [135].

e) Kükürt Analizleri : linyit numunelerinin içerdiği kükürt miktarları TS 363 ve ASTM D-3177 standartlarına uygun olarak Eschka yöntemi ile belirlenmiştir [136,137]. Bu yöntemlere göre toplam kükürt tayini için numune Eschka karışımı ile iyice karıştırılır. Karışım oksitleyici atmosferde yakılır. Kükürt miktarı kalıntıda gravimetrik olarak tayin edilir. Kükürt türleri ise ASTM D-2492 [138] standardına uygun olarak tayin edilir. Kömürdeki sülfat kükürdünün belirlenmesinde hidroklorik asit kullanılır. Kömür seyreltik hidroklorik asitle ekstrakte edilir ve ekstraktan sülfatık kükürt gravimetrik olarak tespit edilir. Kömürdeki piritik kükürt ise hidroklorik asitte çözünmeyip seyreltik nitrik asitte çözünmektedir. ilkönce pirit halinde birleşmiş demir miktarı, daha sonrada bu demire eşdeğer kükürt hesaplanarak piritik kükürt tayin edilir. Organik kükürt ise sülfat ve pirit kükürdü yüzdeslerinin toplamının kömürdeki toplam kükürt yüzdesinden çıkarılmasıyla bulunur.

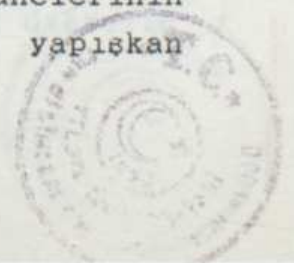
f) Elementel Analiz : linyit numunelerinin karbon, hidrojen, azot yüzdeleri Almanya'da Beller Mikroanaliz laboratuvarlarında tayin edilmiştir.

g) Isıl değer : numunelerin ısı değerleri İngiltere'de Sheffield Üniversitesi Kimya Mühendisliği laboratuvarları ve İ.T.Ü. Kimya Mühendisliği laboratuvarlarında yaptırılmıştır. Değerler kendi aralarında karşılaştırıldığında kaydadeğer bir farklılık görülmemiştir. Sheffield Üniversitesi'nde kullanılan alet Gallenkamp Autobomb Auto-

matic Adiabatic CBA-301 serisi bomba kalorimetresidir. İ.T.Ü.'de kullanılan alet ise İka marka izotermal kalorimetre bombasıdır. Isıl değerler DIN 1900 normlarına göre bulunmuştur.

h) Külde kükürt tayini : küldeki kükürt tayini ISO/TC 27 WG Japon-6 [141] standartlarına uygun olarak yapılmıştır. Bu yöntemle göre kül örneği 0.3 gr alınıp 20 ml HCl asidi ile kaynatıldıktan sonra süzölmüştür. Süzöntü metil oranj indikatörlüğünde amonyak çözeltisi ile nötralleştirilmiş ve baryum klorür çözeltisi katılmıştır. Çözelti kaynatılıp bir süre bekletilmiş ve süzölmüştür. Daha sonra porselen kroze alınıp 800 °C'da yakılmış, soğuduktan sonra tartım yapılarak ağırlık farkından kükürt miktarına geçilmiştir.

i) Tarama elektron mikroskopisi : bu analizler İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesinde yapılmıştır. Elektron mikroskopik analiz yöntemi son yıllarda geliştirilmiş bir analiz yöntemi olup özellikle minerolojik tetkiklerde çok iyi sonuçlar vermektedir. Bu amaçla bu çalışmada kullanılan linyit numunelerinin küllerine elektron mikroskobu ile X ışınları tarama analizi uygulanmıştır. Kullanılan alet Jeol T-330 Model Tarama Elektron Mikroskop'u olup Japon malıdır. Bu yöntemle numune üzerine gönderilen elektron demeti sayesinde uyarılan numuneden çıkan sinyaller alınarak görüntü oluşturulmaktadır. Yalıtkan bölgeler içeren numune üstü genellikle karbon ile ince bir iletken tabaka oluşturacak bir biçimde kaplanır. Numune üstüne değişik güçte gönderilen elektron demetleri sayesinde örnekte tarama yoluyla mevcut atom türleri ve bunların bulundukları bölgeler miktarca ve görüntü olarak tespit edilir. Kantitatif analiz sadece tarama yapılan yüzey için geçerli olsaydı da, taranan yüzey alanı çoğaltılarak numunenin yapısı hakkında bilgi edinilebilmektedir. Tarama elektron mikroskopisi analizine tabi tutulan linyit numunelerinin külleri grafit peletler üzerinde oluşturulan yapışkan



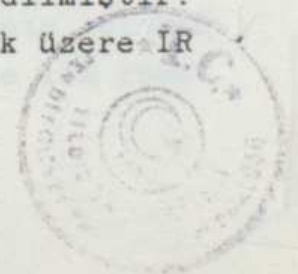
yüzeve tutturulmaktadır. Yukarıda bahsedildiği gibi bu örnekler de karbonla kaplanmaktadır. Bu şekilde iletken hale getirilmiş olan numuneler üzerinde değişik noktalarda tarama analizleri yapılarak sonuca gidilmektedir [142].

j) Azot ortamında Termogravimetrik analiz (TG): bütün linyit numunelerine uygulanan bu analiz Sheffield Üniversitesi Malzeme Bilimleri Bölümü'nde yaptırılmıştır. Kullanılan alet Stanton Redcroft TG762 serisidir. Termogramlar 10 °C/dakikalık ısıtma hızı ve azot atmosferinde alınmıştır. Azot gazının akış hızı 24 ml/dak'dır. Kullanılan ısılçift Pt/Pt-Rh % 13'tür. Analizler 20-1100 °C sıcaklık aralığında yapılmıştır. Kağıt hızı 200 mm/saat, kullanılan örnek 20 mg'dır.

k) Hava ortamında birlikte yapılan DTA ve TG analizi: yine bütün linyit numunelerine uygulanan bu analiz İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında yapılmıştır. Bu amaçla Linseis 81 cihazı kullanılmıştır. Deneyler 20 °C-1000 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. 10 °C/dak'lık ısıtma hızı, yaklaşık 15 mg örnek ve 125 mm/saat kağıt hızı ile 100 mg hacimli platin krozelerde çalışılmıştır. Sıcaklık skalası 0.2mV/250 mm'lik kağıt, ağırlık değişimi skalası ise 20mg/250 mm'lik kağıt olarak seçilmiştir. Bu analizlere ait sonuçlar EK-4'de verilmiştir.

3.2.3. Kullanılan Çözücülere İlişkin Analizler

Bu çalışmada çözücü olarak tetralin, antrasen yağı ve kreozot yağı kullanılmıştır. Tetralin Merck firmasından temin edilmiştir. Antrasen yağı ve kreozot yağı Karabük Demir Çelik İşletmesi Kok Fabrikasından temin edilmiştir. Bu iki yağın standartlara uygunluğunu belirlemek üzere IR ve elementel analizleri yaptırılmıştır.



3.2.4. Otoklav Deneyleri

Otoklav içine çözücü/liniyit oranı 2 olacak şekilde 40 gr çözücü ve kuru temelde 20 gr linyit konur. Kataliz ile yapılan deneylerde ise kataliz miktarı aynı temelde belirlenmiştir. Otoklav kapağı kapatılıp, civatalar karşılıklı sıkılarak, konik yüzeylerin birbiri üzerine oturması sağlanır. Daha sonra N₂ gazı ile 4-5 bar'a kadar birkaç defa basılarak otoklav içindeki havanın boşaltılması sağlanır. Bu işlem 1-2 defa çalışılacak gaz ile de yapılır. Otoklav basıncı, çalışılacak gaz ile istenilen basınca yükseltilip ve basınç testi için bir süre beklenerek kaçak kontrolü yapılır. Karıştırıcı 820 rpm'e ayarlanır; ilk sıcaklık ve basınç değeri kaydedilerek ısıtma başlatılır. Sıcaklık bir Ni-Cr-Ni ısılciftle ölçülür ve zamana karşı sıcaklık ve basınç değerleri sürekli kaydedilir. Bazı deneylerin ısıtma eğrileri Ek 1'de verilmektedir. Otoklav istenilen sıcaklığa 35-40 dakikada ulaşmıştır.

İstenilen çalışma sıcaklığında yürütülen deney belirlenen reaksiyon süresi sonunda tamamlanmaktadır. Bu çalışmada, reaksiyon süresi otoklav istenilen sıcaklığa geldikten sonra 1 saat olarak alınmıştır. Otoklavın ısıtıcı içinden çıkartılması yüksek sıcaklık ve basınç nedeniyle zor olduğundan hızlı soğutma yapılamamıştır. Bir saatlik deney süresi sonunda ısıtma durdurulmuş ve gece boyunca süren soğumanın ilk 30 dakikası süresince basınç ve sıcaklık değerleri kaydedilmiştir. Soğuma eğrileri Ek 1'de verilmiştir. Bu eğrilerden görüldüğü gibi 30 dakika sonunda sıcaklık yaklaşık 340 °C'a düşmektedir. Ayrıca, otoklav açılmadan önce oda sıcaklığındaki son basınç değeri de kaydedilmiştir.

Süre etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneylerde soğutma için gece boyunca beklenmemiş, ısıtıcının içinden çıkarılan otoklav kompresörden sağlanan hava ile 1.5 saat-

te oda sıcaklığına getirilmiştir. Yukarıda bahsedildiği gibi, bu tür soğutmanın güçlüğü nedeniyle bu şekilde sadece 4 deney yapılabilmektedir.

3.2.5. Gaz Numunelerin Analizi

Gazlar bölüm 3.1.2.'de bahsedilen gaz kromatograflara beslenmeden önce iki tarafı musluklu cam numune kaplarına alınmıştır. Bunun için ilk önce numune kaplarına vakum uygulanmış, daha sonra içlerinden bir müddet gaz numunesi geçirildikten sonra atmosferik basınçta toplanmıştır. Daha sonra basınca dayanıklı gaz şiringası ile 1 cc alınarak kromatografa verilmiştir.

Fisher-Hamilton gaz kromatografında taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmıştır. Kolon sıcaklığı oda sıcaklığında, dedektör sıcaklığı 70 °C'da tutulmuş, akış hızı ise 40 ml/dak olarak ayarlanmıştır. Bu kromatografda, taşıyıcı gaz yardımıyla 1. kolona (% 30 DEHS kaplı Chromosorb P) gelen gazlardan sadece CO₂ ve C₂H₆ tutulmaktadır. Bu nedenden dolayı birinci kolonda sadece CO₂ ve C₂H₆ piki görünmekte diğer gazların tümü ise ayrılmadan tek bir kompozit pik olarak tespit edilmektedir. Birinci dedektörü terk eden gazlar ikinci kolona (Moleküler elek 13X) giriş yapmakta ve burada sırayla H₂, O₂, N₂, CH₄ ve CO birbirinden ayrılarak 2. detektör tarafından belirlenmektedir.

Shimadzu Model GC9A kromatografında ise gazlar yine cam numune kaplarına alınarak basınca dayanıklı şiringa ile her iki kolona ayrı ayrı beslenmiştir. Bu kromatografda argon taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Burada kolon sıcaklığı 50 °C, injektör ve dedektör sıcaklığı 80 °C'da tutulmuş, akış hızı ise 30 ml/dak olarak ayarlanmıştır. Porapak Q kolonunda sırayla H₂, CH₄, CO₂, C₂H₆ gazları, moleküler elek 13X'te ise sırayla H₂, O₂, N₂, CH₄ ve CO

birbirinden ayrılmıştır.

Kömür sıvılaştırılması sırasında çıkan gazlar CO, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈, i-C₄H₁₀, n-C₄H₁₀ ve H₂S olarak kaynaklarda belirtilmektedir [143-144]. Bu çalışmada kullanılan kolonlarla yukarıda da belirtildiği gibi ancak H₂, CO, CO₂, CH₄ ve C₂H₆ gazları tespit edilebilmiştir. Belirlenemeyen gazlar hacimce az olduklarından kaynaklarda verilen gaz bileşimlerinden [143-144] yararlanılarak bu gazlar için ortalama molekül ağırlığı alınmak suretiyle hesaplamalar yapılmıştır.

3.2.6. Sıvı Ürünlerin Analizi

3.2.6.1. Çözücü Ekstraksiyonu

Reaktörden alınan tepkime ürünleri, içindeki gazlar uzaklaştırıldıktan sonra, çözücü ekstraksiyonu yöntemi ile moleküler ağırlığı ve heteroatom içeriği daha dar bir aralıkta değişen kesimlere ayrılmıştır [114,115]. Soxhlet cihazı kullanılarak gerçekleştirilen ekstraksiyon işleminde Şekil 3.3'de gösterilen yol izlenmiştir.

Otoklavdan toluen yardımıyla alınan katı-sıvı karışımı daha önceden sabit tartıma getirilmiş olan kartustan süzülür. Süzüntü çözücüyü ve kömürün yağı ile asfaltene dönüşen kısmını, kartuş içinde kalanlar ise preasfaltlenleri ve dönüştürülmeyen katı artığı içermektedir. Fakat kartuş içindekiler bir miktar daha yağ ve asfaltene içermekte olduğundan bunları kazanmak için kartuş toluen ile ekstraksiyona tabi tutulur. Ekstraksiyon işlemine, kartuşun bulunduğu kısımda toplanan çözeltinin renksiz olmasına kadar devam edilir. Bu süre yaklaşık 24 saattir. Kartuşta toluende çözünmeyenler (preasfaltlenler + artık) kalır. Bu kartuş vakumda sabit tartıma gelinceye kadar

kurutulur ve tartım yoluyla preasfalten ve dönüşmeyen katı ağırlığı bulunur.

Ekstrakta geçen kısım (asfalten + yağ) daha önceki süzüntü ile birleştirilir. Karışımından toluenin uzaklaştırılması amacıyla döner buharlaştırıcı kullanılır. Sıvı ürün miktarının (yağ + asfalten) yaklaşık 30 katı kadar n-hekzan katılır ve n-hekzanda çözünmeyenler (asfaltenler) çöktürülür. Çöken katı kısım kartuşa aktarılır ve 24 saat süre ile Soxhlet cihazında hekzan ile ekstraksiyon işlemine tabi tutulur. Kartuşta kalanlar (asfaltenler) vakumda kurutulur ve tartılır. Hekzanda çözünenler (yağlar) döner buharlaştırıcıda hekzandan ayrılır.

İlk başta elde edilen katı (preasfalten + artık) etüvde sabit tartıma getirildikten sonra THF ile 24 saat ekstrakte edilir. Ekstraksiyon sonunda kartuşta tepkimeye girmemiş olan kömür (artık) kalır. Kartuş vakum ortamında sabit tartıma gelinceye kadar kurutulur ve tartım yoluyla katı ağırlığı bulunur. THF'da çözünenler (preasfaltenler) döner buharlaştırıcıda THF'dan ayrılır.

3.2.6.2. Kolon Kromatografisi

Bölüm 3.2.6.1'de belirtildiği gibi üründen yağ ve asfalten kesimi ayrıldıktan sonra, bu kesimlerin kolon kromatografisi ile alt fraksiyonlara ayrılmasına geçilmiş, bunun için de silika jel kullanılmıştır [122].

40 cm boyunda ve 2 cm çapındaki cam kolonlara önceden 180 °C'da aktive edilmiş olan 100-200 mesh elek aralığındaki silika jel, kuru olarak doldurulur.

Numunelerden, hekzanda çözünenlerden (yağlar) 1 gr alınarak bu kolona yüklenir ve sırası ile önce hekzan,

sonra toluen ve son olarak da metanol ile herbir çözücünden yeteri kadar kullanılarak elue edilir. Böylece yağlar sırasıyla doymuş hidrokarbonlar (alifatikler), nötral aromatik ve polar bileşikleri içeren üç alt kesime ayrılır. Her bir alt fraksiyondan çözücüler döner buharlaştırıcı kullanılarak uzaklaştırılır. Ancak çözücülerin tamamı uçurulmaz, 2-3 cm³ kalınca işlem durdurulur. Kalan numune damlalıkla çekilerek numune şişelerine konur ve geri kalan çözücüler azotla uçurulur. Bu şekilde çözücülerden kurtarılmış kesimler tartılır. Numuneler soğukta ve azot atmosferinde muhafaza edilir.

Benzer şekilde, asfaltenler de başka bir silikajel kolona toluen ile çözülerek yüklenmiş ve önce toluen daha sonra da metanol ile elue edilmiştir. Böylece nötral ve polar aromatik kesimlere ayrıldıktan sonra aynı şekilde çözücülerden kurtarılan eluatlar kurutulup tartılmıştır.

3.2.6.3. IR ve ¹H NMR Spektroskopileri

IR ve ¹H NMR spektroskopileri yağ ve asfalten kesimlerinden Bölüm 3.2.4.2'de anlatıldığı şekilde elde edilen alt kesimlere, fonksiyonel gruplar ile ilgili bazı sonuçlar elde etmek için uygulanmıştır. Bu analizler Federal Almanya'da Clausthal Teknik Üniversitesi laboratuvarlarında yaptırılmıştır. FT ¹H NMR spektrumları için 60 MHz EM-360 cihazı kullanılmıştır. Çözücü olarak dötterokloroform (CDCl₃) ve iç standart olarak da TMS (tetrametilsilan- (CH₃)₄Si) kullanılmıştır.



3.2.7. Katı Artıkların Analizi

Deneyler sonucu elde edilen sivilaşmayan katı artığın kül, kükürt, nem, uçucu madde ve sabit karbon miktarı Bölüm 3.2.1'de anlatılan kömür numunelerine uygulanan yöntemle bulunmuştur. Elde edilen bazı artık numunelerinin miktarı çok az olduğundan sadece toplam kükürt değerleri saptanabilmiştir. Katalizör ile yapılan deneylerden elde edilen katı artıklara bu analizler uygulanamamıştır. Deneylere ait sayısal değerler Ek 3'te görülmektedir.

3.3. DENEYSEL SONUÇLARIN HESAPLANMASI

3.3.1. Gaz Verimlerinin Belirlenmesi

Gaz karışımını oluşturan her bir bileşenin karışımdaki gerçek miktarını saptamak gayesiyle standart gazlardan faydalanarak her bir gaz için kalibrasyon yapılmıştır. Isıl iletkenlik dedektörü her bileşene karşı farklı yanıtım verir. Yanıtım değerleri her madde için hesaplanacak olursa, analiz sonuçlarında elde edilen bu faktörler kullanılarak sayısal sonuca varılır.

Bu çalışmada "Mutlak Kalibrasyon" yöntemi kullanılmıştır [145,146]. Saf gazlar değişik miktarlarda kromatografa verilerek elde edilen alana karşılık verilen gaz miktarı arasındaki bağıntıdan yararlanılarak gazlar için faktörler bulunmuş ve bu faktörlerin yardımıyla her bir gazın hacmi aşağıdaki ifade yardımıyla bulunmuştur. 1 cc gaz numunesi alındığından bulunan bu değerler aynı zamanda hacim (molar) kesrine karşılık gelmektedir.



$$\Phi_i = [(F_{1i} A_i + F_{2i}) / V_{sp}] * 100 \quad (3.1)$$

Burada,

- F_{1i} = Eğimden elde edilen faktör,
 F_{2i} = Sabit terimden elde edilen faktör,
 A_i = Pik alanı,
 V_{sp} = Sıkılan örnek hacmi,
 Φ_i = Herbir gazın hacim kesri.

Karışım içindeki herbir gazın miktarı (G_i) ise, şu şekilde hesaplanmıştır :

$$G_i = \frac{P_s * \Phi_i * V * M_i * 273}{(273 + T) * 22.4} \quad (3.2)$$

Burada,

- G_i = Söz konusu gazın miktarı (gr),
 P_s = Oda sıcaklığına soğumuş otoklavın soğuk basıncı (bar),
 V = Toplam gaz hacmi (lt),
 M_i = Her gazın mol ağırlığı (gr/mol),
 T = Ortam sıcaklığı ($^{\circ}C$)'dir.

Gaz ürünlerin toplam miktarı beslemedeki kuru külsüz linyit yüzdesine bölünürse toplam gaz verimi (ΣG_i) bulunabilir.

$$\text{Gaz (G) \% 'si} = (\Sigma G_i / L) * 100 ; \text{kkt} \quad (3.3)$$

- ΣG_i = Çıkan gazların toplam miktarı (gr),
 L = Otoklava konulan kuru külsüz temelde linyit miktarı (gr).

Hidrojen ve karbon monoksit gazları kullanılarak yapılan deneylerde reaksiyon sırasında tüketilen gazın miktarı aşağıdaki ifadelerden bulunur :



$$\text{Tüketilen H}_2 \text{ (HT) miktarı (gr)} = \frac{(\text{Pb}-\text{P}_\text{H}) \cdot \text{V} \cdot \text{M}_\text{H} \cdot 273}{(273+\text{T}) \cdot 22.4} \quad (3.4)$$

$$\text{Tüketilen CO miktarı (COT)(gr)} = \frac{(\text{Pb}-\text{P}_\text{CO}) \cdot \text{V} \cdot \text{M}_\text{CO} \cdot 273}{(273+\text{T}) \cdot 22.4} \quad (3.5)$$

Burada,

Pb : Oda sıcaklığında, hidrojenin ilk soğuk basıncı (bar),

P_H : Oda sıcaklığında, H₂'nin kısmi basıncı (bar),

P_{CO} : Oda sıcaklığında, CO'nin kısmi basıncı (bar),

M_H : hidrojenin mol ağırlığı,

M_{CO} : karbon monoksitin mol ağırlığıdır.

3.3.2. Dönüşüm ve Sıvı Ürün Verimlerin Belirlenmesi

Sıvılaştırma deneylerinde Bölüm 3.2.2'de sözü edilen çözücüler kullanılmıştır. Bu çözücülerden kreozot yağı ve antrasen yağı kömürden elde edilen yağlardır ve geniş bir spektrumda madde içermektedirler. Deneylerde çözücü olarak bu yağların kullanılması deney sonuçlarını etkilemektedir. Sadece kömürün sıvılaştırma potansiyelini ortaya çıkarabilmek için kreozot yağı veya antrasen yağından kaynaklanan yağ, asfalten ve gaz ürün verimleri gözönüne alınmalıdır. Bu amaçla, çözücü + linyit ile yapılan deneylerin koşullarında ve bu çözücüler kullanılarak boş denemeler (blank run) yapılmıştır. Böylece bu yağlardan gelebilecek olan gaz, asfalten ve yağ miktarları, linyit + çözücü kullanılması esnasında elde edilen sonuçlardan çıkarılarak sadece kömürün sıvılaştırma verimlerine ulaşılmaya çalışılmıştır. Bu boş deneylere ait sonuçlar Ek 2'de verilmiştir. Önceden yapılan çalışmalarda bazı araştırmacılar boş deneye gerek görmemişlerse de, bu çalışmada linyitin gerçek sıvılaştırma

potansiyelinin belirlenmesi için bu değerlerin saptanması faydalı görülmüştür [77,78,147,148].

Tetralin ile boş deneylere gerek duyulmamasının başlıca nedeni kaynaklara göre 400 °C'da % 1 civarında tetralinin naftalin 1-metilindana dönüştüğünün tespit edilmesidir [148,149]. Tetralin ancak yüksek sıcaklıkta (500 °C civarında) ve uzun reaksiyon sürelerinde naftaline dönüşme eğilimi göstermektedir. 400 °C'dan yüksek sıcaklıklarda ve hidrojen basıncı altında naftalin ve diğer oluşan ürünlerin hidrojenlenerek yeniden tetraline dönüştüğü ve bu yüzden yüksek hidrojen basıncının tetralinin dönüşüm reaksiyonlarını engellediği kaynaklarda belirtilmiştir [150].

Sıvılaştırma deneyleri sonucu elde edilen veriler aşağıdaki eşitlikler aracılığıyla değerlendirilmiştir :

$$\% TD = \frac{L - R}{L} * 100 ; \text{ kkt} \quad (3.6)$$

Burada,

R : Otoklavdan alınan kuru külsüz temelde artık miktarı (gr),

L : Otoklava konan kuru külsüz temelde linyit miktarı (gr).

Katalizörlerle yapılan deneylerde tartılan artık miktarından başlangıçta konulan kataliz miktarı çıkarılmıştır. Toplam dönüşüm (TD) değeri bu yolla bulunabileceği gibi kül dönüşmesi denkliğinden de bulunabilir [64,65, 139]:

$$TDk = \frac{(KR - KL) * 10^4}{KR (100 - KL)} \quad (3.7)$$

KL : Linyitin kuru temelde kül %'si,

KR : Artığın kuru temelde kül %'si.

(3.6) denklemi ile hesaplanan toplam dönüşüm değeri ağırlık farkından doğrudan doğruya bulunabilen bir değerdir ve kül tayini sırasında gelebilecek hatalardan etkilenmez. Fakat otoklavı temizleme, kartuştan süzme ekstraksiyon safhalarında olabilecek herhangi bir kayıp bu toplam dönüşüm değerini etkileyecektir. Bu sebeplerden dolayı, karşılaştırma amacıyla toplam dönüşüm değerleri her iki denklemden de bulunmuştur. Fakat katalizörlerle yapılan deneylerde artıktan katalizörün ayrılması, özellikle kırmızı çamur kullanıldığında mümkün olmadığı için, kül dönüşmesi saptanamamıştır.

Artık (R) yüzdesi :

$$\% R = \frac{R}{L} * 100 ; \text{ kkt} \quad (3.8)$$

Preasfalten (PA) yüzdesi :

$$\% PA = \frac{PA}{L} * 100 ; \text{ kkt} \quad (3.9)$$

Asfalten (A) yüzdesi :

$$\% A = (A/L) * 100 ; \text{ kkt} \quad (3.10)$$

Burada artık (R), preasfalten (PA) ve asfalten (A) miktarı, soxhlet ekstraksiyonu sonunda gözlenen ağırlık farkından (gr olarak) bulunmuştur.

Bölüm 3.2.4.1.'de anlatılan yöntemle elde edilen yağın hezanda tamamen kurtarılması mümkün olmadığı için

yağ yüzdesi farktan ve kuru külsüz temelde (kkt) aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

$$\text{Yağ (Y) \%} = \{[L+S+(HT \text{ veya } COT)-(A+PA+R+G)]/L\} * 100 \quad (3.11)$$

Ayrıca ortama su katılarak yapılan deneylerde reaksiyon sonunda ele geçen su miktarı ayrıca saptanmıştır [151]. Deneysel hataları saptamak için birçok deney birden fazla tekrarlanmış ve $\pm$ sapmalar şöyle tespit edilmiştir. a) toplam dönüşüm : $\pm$ %2.5, b) preasfalten: $\pm$ 4.7, c) asfalten: $\pm$ 7.2, e) gaz: $\pm$ 3.4.



4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. LİNYİT TANIMLAMA ANALİZ SONUÇLARI

4.1.1. Kısa Analiz, Kükürt Analizi, Üst Isıl Değer ve Ksilen Ekstraktı Sonuçları

Linyit numunelerinin, Bölüm 3.2.2'de açıklanan şekilde yapılmış olan kısa ve kükürt analizlerinin sonuçları Tablo 4.1'de verilmiştir. Tüm yatağı temsil eden numune alımı mümkün olmadığından, temsili olarak gönderilen bu numuneler arasında Saray ve Soma linyitleri yüksek kül içerikleri ile bu linyitler için kaynaklarda verilen kül değerlerinin dışına çıkmaktadır. Buna rağmen, bu linyitlerle küldeki mineral maddenin katalitik etkisini görmek amacıyla sivilaştırma çalışmaları yapılmıştır.

Ksilen ekstraktı içeriği, linyitlerin yağ (wax) miktarı için bir göstergedir [63]. Tablo 4.1'e göre ksilen ekstraktı içeriği sırasıyla en fazla olan Saray, Seyitömer ve Yatağan linyitlerinin sivilaştırılması sonu elegeçen yağ verimleri Bölüm 4.3'te verildiği gibi diğer linyitlere göre daha yüksektir.

4.1.2. Elementel Analiz Sonuçları

Yine Bölüm 3.2.2'de açıklandığı gibi yapılmış olan elementel analizlerin sonuçları Tablo 4.2'de verilmektedir. Bu analizde oksijen değerleri doğrudan bulunamadığından farktan hesaplanmıştır. Oksijenin bulunması sırasında bazı araştırmacılar toplam kükürdü kullanırken [152,153],

Tablo 4.1 Linyit Numunelerine İlişkin Çeşitli Analiz Sonuçları

Linyit	MİSA ANALİZ					Üst Isıl Değer (kcal/kg)	Ksilen Ekstraktı (% kkt)	KOKORT ANALİZLERİ					
	Nem (%)		ÜM (% kt)	SC (% kt)	Kül (% kt)			Sp (% kt)	Ss (% kt)	So (% kt)	St (% kt)	Sy (% kt)	Sk (% kt)
	Original Nem	Kurutulmuş Linyitte											
ÇA	20.38	1.70	27.34	45.51	27.15	4482	1.34	0.90	0.89	2.44	4.23	3.83	0.40
SA	19.00	5.58	19.29	20.72	59.99	2007	12.62	0.15	3.57	1.25	4.97	3.36	1.61
SE	34.52	6.22	36.55	38.58	24.87	4775	10.30	0.26	0.17	1.02	1.45	0.58	0.87
SO	14.01	2.75	17.66	26.83	55.51	2220	2.02	0.41	0.05	0.34	0.80	0.21	0.59
TÜ	12.50	2.41	25.72	55.69	18.59	6148	0.95	0.64	0.06	0.67	1.37	1.27	0.10
YA	39.13	2.15	33.15	41.50	25.35	4529	6.90	1.72	0.41	2.98	5.11	3.61	1.50



Tablo 4.2 Linyit Numunelerinin Elementel Analiz Sonuçları ile H/C ve O/C Oranlarının (Atomik) Değerleri

Linyit	C (%ktt)	H (%ktt)	N (%ktt)	St (%ktt)	O* (%ktt)	(H/C) (Atomik)	(O/C) (Atomik)	So (%ktt)	O ^x (%ktt)	(O/C) (Atomik)	Sy (%ktt)	O ⁺ (%ktt)	(O/C) (Atomik)
ÇA	66.38	4.82	1.67	5.53	21.60	0.87	0.24	3.35	23.38	0.27	5.26	21.87	0.25
SA	61.32	4.73	1.60	12.96	19.39	0.93	0.24	3.12	29.23	0.36	8.39	23.96	0.29
SE	71.97	4.70	2.32	1.94	19.07	0.78	0.20	1.36	19.65	0.20	0.77	20.24	0.21
SO	64.10	5.62	1.47	1.94	26.87	1.05	0.31	0.76	28.05	0.33	0.47	28.34	0.33
YÜ	78.30	5.65	3.03	1.70	11.32	0.87	0.11	0.82	12.20	0.12	1.56	11.46	0.11
YA	63.65	4.87	1.59	6.97	22.92	0.92	0.27	4.00	25.89	0.30	4.83	25.06	0.29

* O = 100 - C - N - H - St
 x O = 100 - C - N - H - So
 + O = 100 - C - N - H - Sy

bazıları ise organik kükürdü kullanmışlardır [132]. Bir kısmı ise külde kalan kükürt miktarını toplam kükürt miktarından çıkartarak elde edilen değeri kullanmışlardır [154]. Bu çalışmada her üç yöntemle de bulunan oksijen değerleri Tablo 4.2'de verilmiştir.

St (% kkt) değeri kullanılarak bulunan oksijen değeri, küldeki kükürt miktarı ihmal edilerek bulunduğu için hatalı olabileceği bazı araştırmacılar tarafından belirtilmektedir [63]. Küldeki kükürt değeri çıkartıldıktan sonra bulunan kükürt değeri göz önüne alınarak hesaplanan oksijen değerinin ise, bu yüzden doğruya daha yakın sonuç vereceği düşünülmektedir. Oksijen miktarı ya da O/C oranı yüksek olan kömürlerde CO₂ ve CO gaz çıkışının fazla olması dolayısıyla gaz veriminin yüksek olacağı bazı çalışmacılar tarafından bildirilmiştir [155]. Bu çalışmada Tablo 4.2'de verilen $O = 100 - C - N - H - Sy$ ifadesi ile bulunan oksijen değerlerini ve dolayısıyla O/C oranlarına bakılacak olursa en yüksek gaz veriminin sırasıyla şu şekilde olması beklenebilir:

Soma>Yatağan>Saray>Çan>Seyitömer>Tunçbilek.

Fakat Bölüm 4.3'te verilen, sıvılaştırma sonucu ele geçen gaz verimlerine bakılacak olursa aşağıdaki sıralama elde edilmektedir:

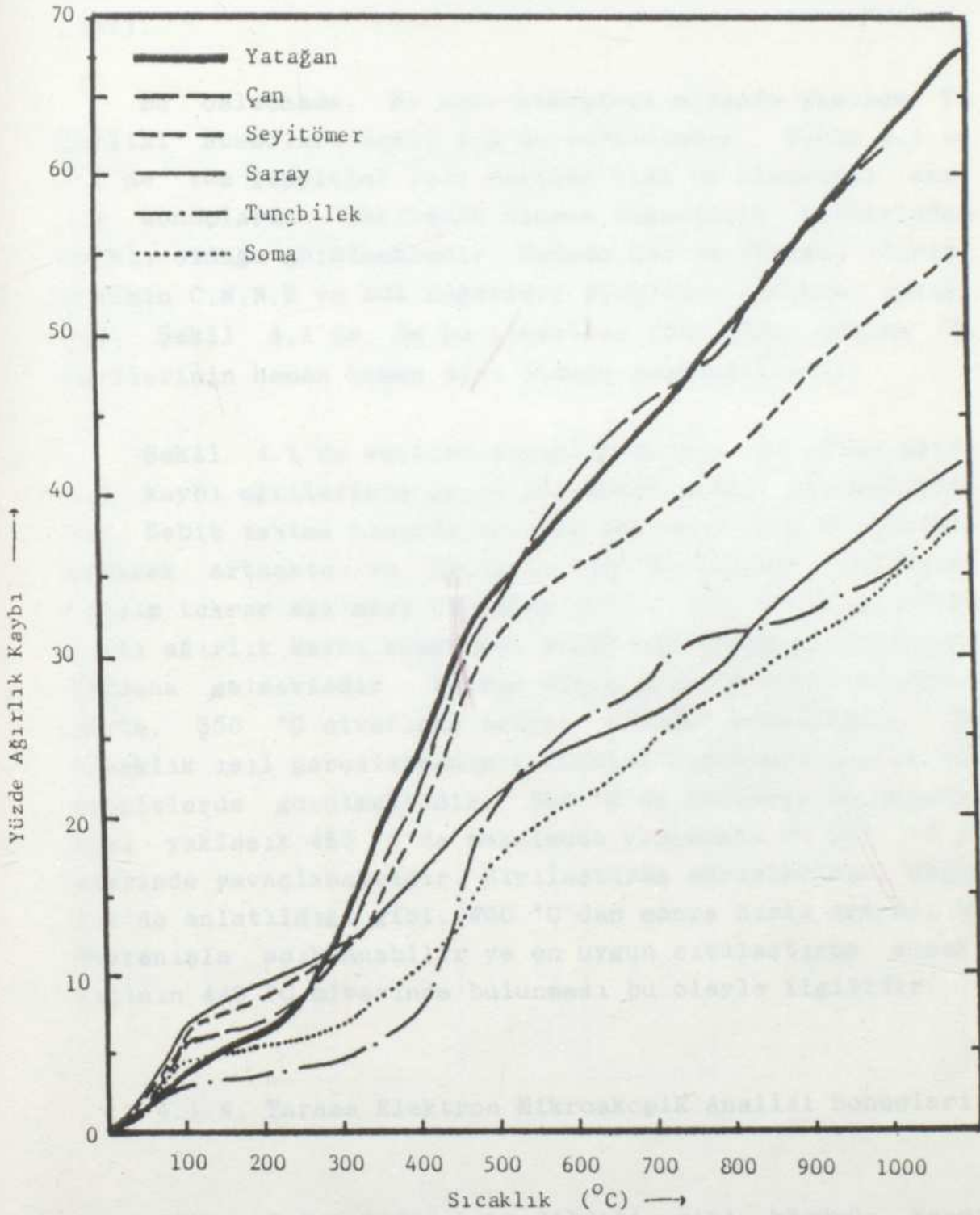
Saray>Seyitömer>Yatağan>Soma>Çan>Tunçbilek.

O/C oranı en küçük olan Tunçbilek linyitinin gaz veriminin de en düşük olduğu görülmektedir. Fakat diğer linyitlerden elde edilen gaz verimleri ile bu tür bir bağlantı kurulamamıştır.

4.1.3. Termogravimetrik (TG) Analiz Sonuçları

Termogravimetrik analiz özellikle düşük ve yüksek sıcaklık karbonizasyonu ve sıvılaştırma reaksiyonlarında katı yakıtlarda ısı etkisi altında meydana gelen fiziksel





Şekil 4.1. Marmara ve Ege Bölgesi Linyitlerinin Termogravimetrik Analiz Sonuçları (N₂ atmosferinde).

değişiklikleri ve bozunma reaksiyonlarının hızını incelemekte kullanılmaktadır. Bu analiz sırasında kömürün uçucu maddesini vermesiyle birlikte ağırlık kaybı gözlenmektedir [157].

Bu çalışmada, N₂ azot atmosferi altında yapılan TG analizi sonuçları Şekil 4.1'de verilmiştir. Tablo 4.1 ve 4.2'de tüm linyitler için verilen kısa ve elementel analiz sonuçlarına bakılacak olursa değerlerin birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Sadece Çan ve Yatağan linyitlerinin C,H,N,S ve kül değerleri birbirine oldukça yakındır. Şekil 4.1'de de bu linyitler için elde edilen TG eğrilerinin hemen hemen aynı olduğu gözlenmektedir.

Şekil 4.1'de verilen sıcaklık artışı ile yüzde ağırlık kaybı eğrilerinde genel bir ortak gidiş gözlenmektedir. Sabit ısıtma hızında ağırlık kaybının hızı sıcaklıkla giderek artmakta ve belirli bir sıcaklıkta maksimuma ulaşp tekrar azalmaya başlamaktadır. 100 °C dolayındaki hızlı ağırlık kaybı kömürdeki suyun buharlaşması sırasında meydana gelmektedir. Bundan sonra ağırlık kaybı yavaşlamakta, 350 °C civarında tekrar ortaya çıkmaktadır. Bu sıcaklık ısı parçalanmanın (piroliz) başlangıcıdır ve tüm linyitlerde görülmektedir. 350 °C'da başlayan bu bozunma hızı yaklaşık 450 °C'da maksimuma ulaşmakta ve 500 °C'ın üzerinde yavaşlamaktadır. Sıvılaştırma verimlerinin, Bölüm 4.2'de anlatıldığı gibi, 400 °C'dan sonra hızla artması bu davranışla açıklanabilir ve en uygun sıvılaştırma sıcaklığının 440 °C civarında bulunması bu olayla ilgilidir.

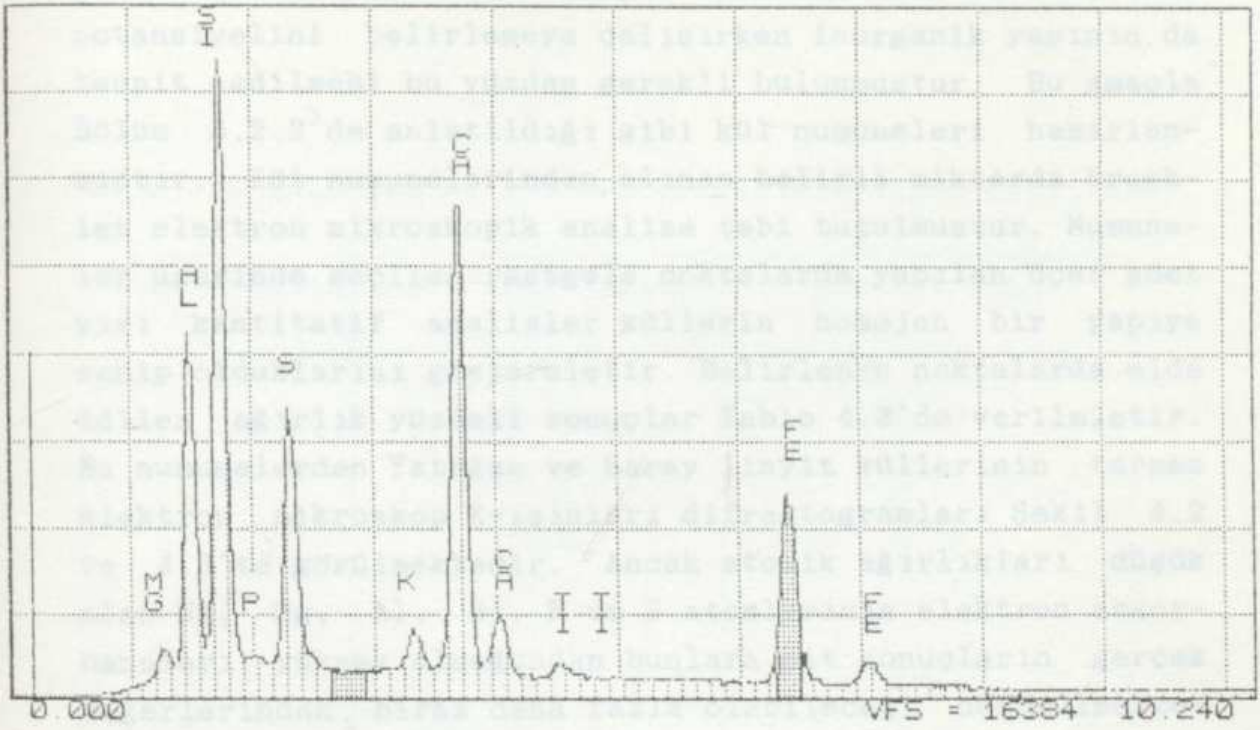
4.1.4. Tarama Elektron Mikroskopik Analizi Sonuçları

Bölüm 2.2.1.1'de bahsedildiği gibi kömürün kendi mineral maddesinin, özellikle hidrojen basıncı altında yapılan kömür sıvılaştırma proseslerinde katalitik etkisi

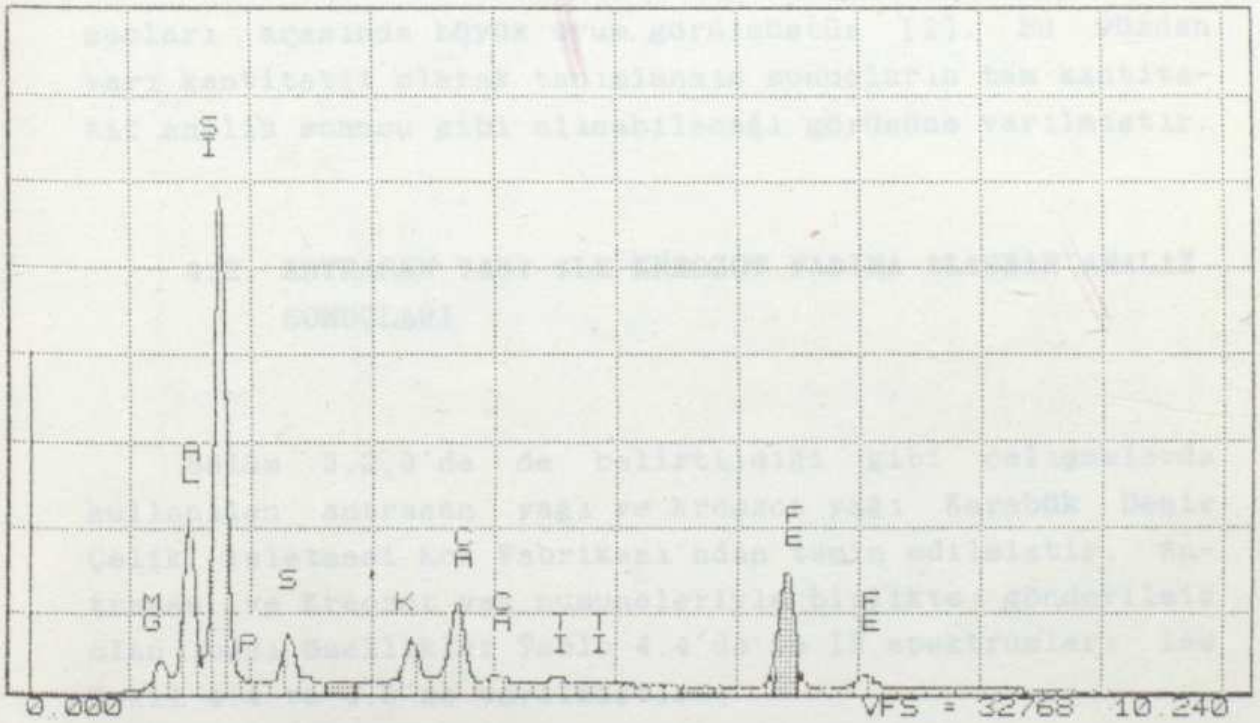
Tablo 4.3 Elektron Mikroskopu ile Yapılan Kül Analizi Sonuçları

Linyit	ÇA	SA	SE	SO	TU	YA
Element	% AĞIRLIK					
Na	-	-	0.78	-	-	-
Mg	-	2.42	4.01	-	1.30	1.26
Al	23.73	14.40	9.86	23.33	19.27	14.68
Si	37.51	37.74	26.52	45.37	48.66	24.95
P	0.59	0.47	-	0.66	0.31	1.11
S	4.24	4.73	9.87	1.84	0.99	9.52
K	1.32	4.27	0.93	3.72	3.44	1.96
Ca	7.60	7.69	16.05	14.48	2.91	20.18
Ti	1.09	0.87	0.59	1.72	1.90	1.38
Cr	-	-	0.25	-	0.63	-
Mn	-	-	-	-	0.51	-
Fe	23.93	27.42	28.99	8.88	19.23	24.95
Ni	-	-	2.15	-	0.85	-





Şekil 4.2. Yatağan Külü Elektron Mikroskop X-Işınları Difraktogramı



Şekil 4.3. Saray Külü Elektron Mikroskop X-Işınları Difraktogramı

görülmektedir. incelenen linyit numunelerinin sıvılaştırma potansiyelini belirlemeye çalışırken inorganik yapının da tespit edilmesi bu yüzden gerekli bulunmuştur. Bu amaçla Bölüm 3.2.2'de anlatıldığı gibi kül numuneleri hazırlanmıştır. Kül numunelerinden alınan belirli miktarda örnekler elektron mikroskopik analize tabi tutulmuştur. Numuneler üzerinde seçilen rastgele noktalarda yapılan üçer adet yarı kantitatif analizler küllerin homojen bir yapıya sahip olduklarını göstermiştir. Belirlenen noktalarda elde edilen ağırlık yüzdeleri sonuçlar Tablo 4.3'de verilmiştir. Bu numunelerden Yatağan ve Saray linyit küllerinin tarama elektron mikroskop X-ışınları difraktogramları Şekil 4.2 ve 4.3'te görülmektedir. Ancak atomik ağırlıkları düşük olan Na, Mg, Al, Si, P ve S atomlarının elektron absorpsiyonları yüksek olduğundan bunlara ait sonuçların gerçek değerlerinden biraz daha fazla olabileceği düşünülmektedir. Ancak aynı aletle gerçekleştirilen bir başka analizde yaş analiz sonuçlarıyla elektron mikroskopik analiz sonuçları karşılaştırma yoluna gidilmiş ve her iki analiz sonuçları arasında büyük uyum görülmüştür [2]. Bu yüzden yarı kantitatif olarak tanımlanmış sonuçların tam kantitatif analiz sonucu gibi alınabileceği görüşüne varılmıştır.

4.2. ANTRASEN YAĞI İLE KREOZOT YAĞINA İLİŞKİN ANALİZ SONUÇLARI

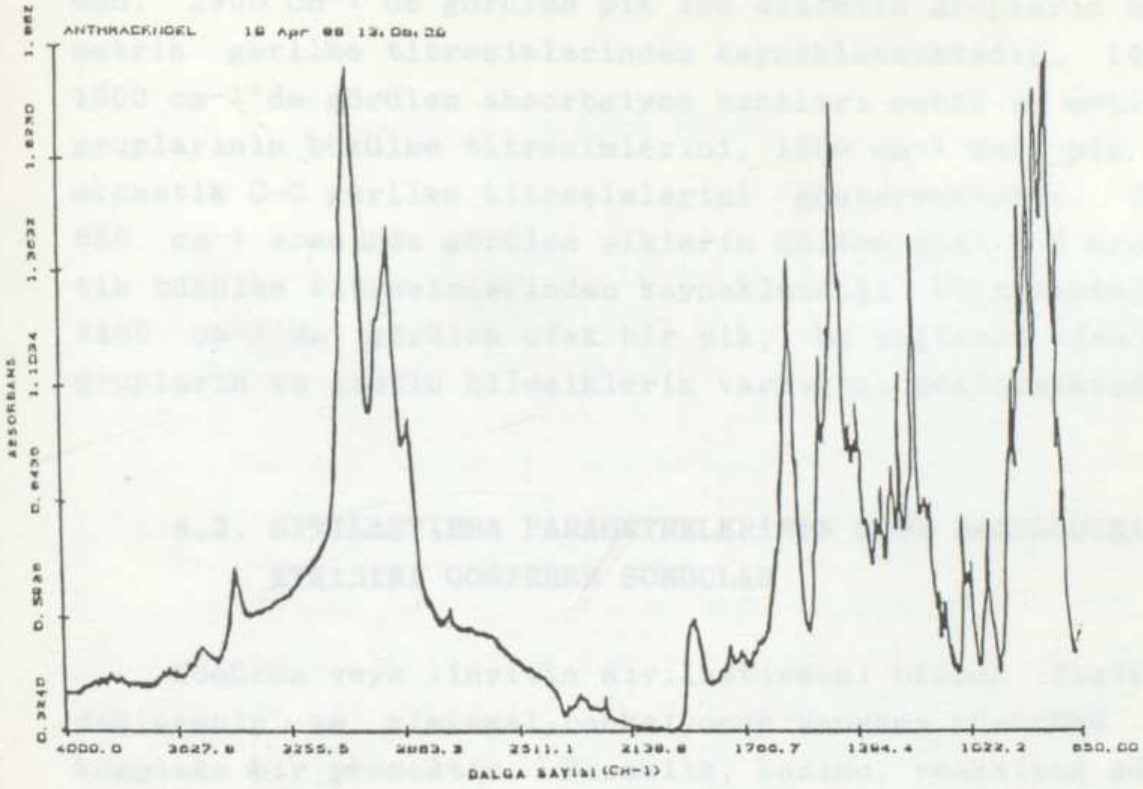
Bölüm 3.2.3'de de belirtildiği gibi çalışmalarda kullanılan antrasen yağı ve kreozot yağı Karabük Demir Çelik İşletmesi Kok Fabrikası'ndan temin edilmiştir. Antrasen ve Kreozot yağ numuneleriyle birlikte gönderilmiş olan bazı özellikler Tablo 4.4'de ve IR spektrumları ise Şekil 4.4 ve 4.5'de verilmiştir.

Antrasen ve kreozot yağının IR spektrumlarında 3050cm^{-1} 'de görülen büyük bir pik aromatik C-H gerilimin-

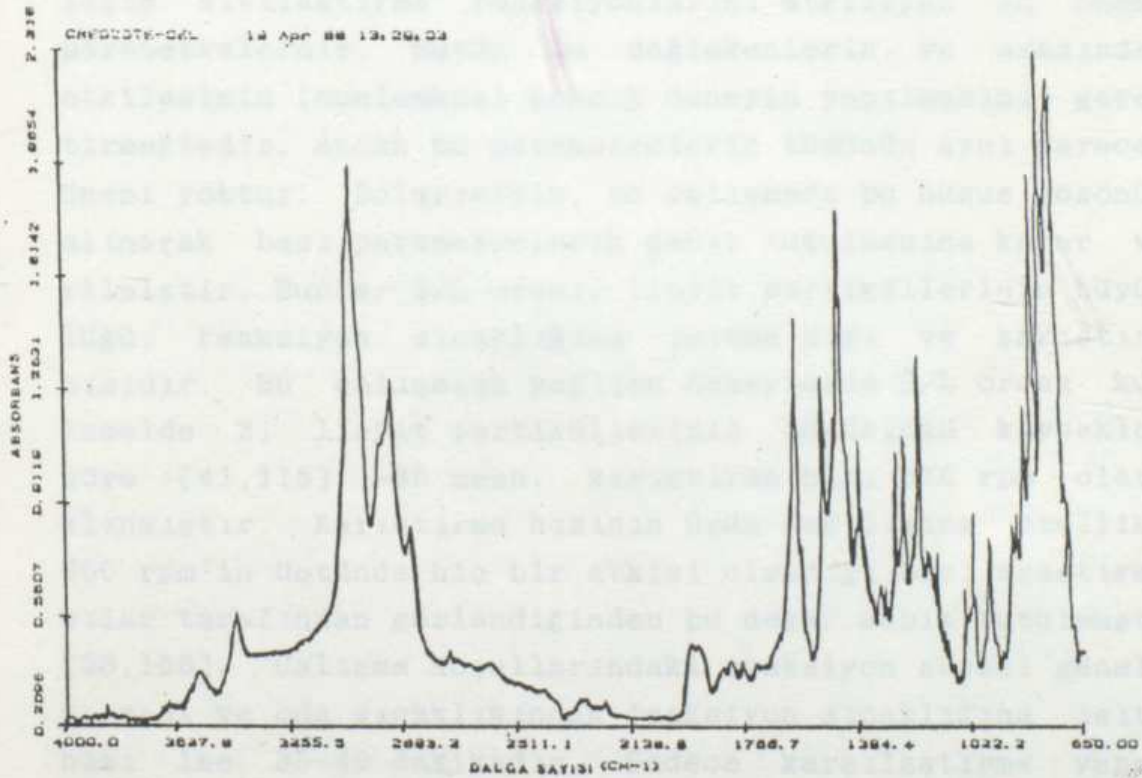
Tablo 4.4 Antrasen ve Kreozot Yağların Çeşitli Özellikleri

Elementel Analiz	Antrasen Yağı	Kreozot Yağı
C	91.50	90.78
H	6.01	6.12
N	0.75	0.70
Yoğunluk	1.18 kg/lt	1.14 kg/lt
Damlama	250 °C	
Kaynama	290 °C - % 17	205 °C - % 3
	300 °C - % 25	230 °C - % 12
	320 °C - % 44	315 °C - % 56
	330 °C - % 56	355 °C - % 82
	340 °C - % 66	
	350 °C - % 74	
	360 °C - % 83	
Fenol		% 1.6
Su		% 0.4

Şekil 4.5 Kreozot Yağının IR Spektrumu



Şekil 4.4. Antrasen Yağının IR Spektrumu



Şekil 4.5 Kreozot Yağının IR Spektrumu



den; 2900 cm^{-1} 'de görülen pik ise alifatik grupların asimetrik gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1450-1500 cm^{-1} 'de görülen absorpsiyon bantları metil ve metilen gruplarının bükülme titreşimlerini, 1600 cm^{-1} 'deki pik ise aromatik C-C gerilme titreşimlerini göstermektedir. 700-850 cm^{-1} arasında görülen piklerin düzlem dışı C-H aromatik bükülme titreşimlerinden kaynaklandığı bilinmektedir. 3400 cm^{-1} 'de görülen ufak bir pik, bu yağlarda fenolik grupların ve azotlu bileşiklerin varlığını göstermektedir.

4.3. SIVILAŞTIRMA PARAMETRELERİNİN ÜRÜN DAĞILIMINA ETKİSİNİ GÖSTEREN SONUÇLAR

Kömürün veya linyitin sıvılaştırması birçok fiziksel değişimin ve kimyasal reaksiyonun yanyana yürüdüğü çok kompleks bir süreçtir. Sıcaklık, basınç, reaksiyon süresi, kömür özellikleri, çözücü, ortam gazı ve katalizör türü gibi değişkenlerle, bu değişkenler arasındaki etkileşim sıvılaştırma reaksiyonlarını etkileyen en önemli parametrelerdir. Bütün bu değişkenlerin ve arasındaki etkileşimin incelenmesi pekçok deneyin yapılmasını gerektirmektedir. Ancak bu parametrelerin tümünün aynı derecede önemi yoktur. Dolayısıyla, bu çalışmada bu husus gözönüne alınarak bazı parametrelerin sabit tutulmasına karar verilmiştir. Bunlar S/L oranı, linyit partiküllerinin büyüklüğü, reaksiyon sıcaklığına ısıtma hızı ve karıştırma hızıdır. Bu çalışmada yapılan deneylerde S/L oranı kuru temelde 2, linyit partiküllerinin büyüklüğü kaynaklara göre [41,115] -60 mesh, karıştırma hızı 820 rpm olarak alınmıştır. Karıştırma hızının ürün dağılımına özellikle 600 rpm'in üstünde hiç bir etkisi olmadığı bazı araştırmacılar tarafından gözlemlendiğinden bu değer sabit tutulmuştur [38,158]. Çalışma koşullarındaki reaksiyon süresi genelde 1 saat ve oda sıcaklığından reaksiyon sıcaklığına ısıtma hızı ise 35-40 dakikadır. Sadece karşılaştırma yapmak amacı ile Çan linyitinde sürenin ve hızlı soğutmanın etki-

si incelenmiştir.

4.3.1. Sıcaklık ve Basınç Etkisi

Bölüm 2.2'de de belirtildiği gibi kömürün sıvılaştırılmasına etki eden faktörlerin başında sıcaklık ve basınç gelmektedir. Önceki çalışmaların çoğunluğunda en uygun sıcaklık ve basınç genellikle 400 °C'ın ve 40 bar'ın (soğuk basınç) üstünde belirlenmiştir [27-29,35-37,63,159]. Dolayısıyla bu çalışmada, sıcaklık alt sınırı 400 °C, basınç alt sınırı da 40 bar olarak seçilmiştir. Uygun sıcaklık ve basınç koşullarının belirlenmesi için deneyler Çan ve Yatağan linyitleri ile ayrı ayrı yapılmıştır. Çözücü türünün bu koşullardaki etkisini incelemek için de Yatağan linyitiyle gerçekleştirilen deneylerde iki ayrı çözücü, antrasen ve kreozot yağları kullanılmıştır. Bu deneylerdeki ortam gazı hidrojendir. Çalışma koşullarındaki reaksiyon süresi 1 saat, S/L oranı 2'dir.

4.3.1.1. Çan Linyitine İlişkin Sonuçlar

a) Sıcaklık Etkisi: Çan linyitinin sıvılaştırılmasında sıcaklık etkisini belirlemek için antrasen yağı kullanılarak basınç 40 bar'da tutulurken sıcaklık 400 °C'dan itibaren 20 °C arttırılarak 460 °C'a kadar bir seri deney yapılmıştır. Tablo 4.5'de bu deneylere ait sonuçlar görülmektedir. Kapalı bir kap içine konulan sıvı ve gaz karışımı ısıtıldığında basıncın artacağı bilinen bir gerçektir ve reaksiyon sıcaklığına erişildiği zaman okunan P_i basıncı bunu göstermektedir. Tablo 4.5'den de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça bu basınç değeri de yükselmektedir. Reaksiyon ortamının oda sıcaklığına geldiği zaman okunan son soğuk basınç değerinin (P_s) ilk soğuk basınç değerinin-

den (Pb) daha düşük olduğu gör÷lmektedir. Bu hidrojen tüketiminin gaz oluşumundan daha fazla olduğunu göstermektedir. Antrasen yağı ile gerçekleştirilen boş deneylerde sıcaklık artışı ile hidrojen tüketiminin arttığı belirlenmiştir (Bkz. Ek2). Buna karşılık Tablo 4.5'den de gör÷ldüğü gibi sıcaklık artışıyla kömürde kayda değer bir hidrojen tüketimi gözlenmemiştir. Zira 420 °C ile 460 °C arasında sadece linyit için kullanılan hidrojen tüketimi kuru külsüz temelde yaklaşık % 2.1 olarak sabit kalmıştır. Buna karşılık sıcaklık artışı ile kömür + çözücü temelinde hidrojen tüketimi artmaktadır ve bu artış gaz oluşum miktarından daha fazladır.

Tablo 4.5 ve Şekil 4.6'nın incelenmesi sonucu, 40 bar basınçta sıcaklık arttıkça gaz veriminin arttığı gözlenmektedir. Gaz ürünlerin içinde karboksil gruplarının bozunma ürünleri olan CO ve CO₂'in, aromatik halkaların ve uzun alkil zincirlerinin kırılmasından oluşan CH₄ ve C₂H₆ gibi hidrokarbon gazlarının ve aromatik halkalar arasındaki S köprülerinin kırılmasından oluşan H₂S'in 450 °C'in üstünde arttığı bilinmektedir [50]. Özellikle 450 °C'in üstünde yağ, asfalten ve preasfaltenlerin ısı parçalanması yüksek miktarda hidrokarbon gazlarının çıkışına neden olmaktadır [50,154].

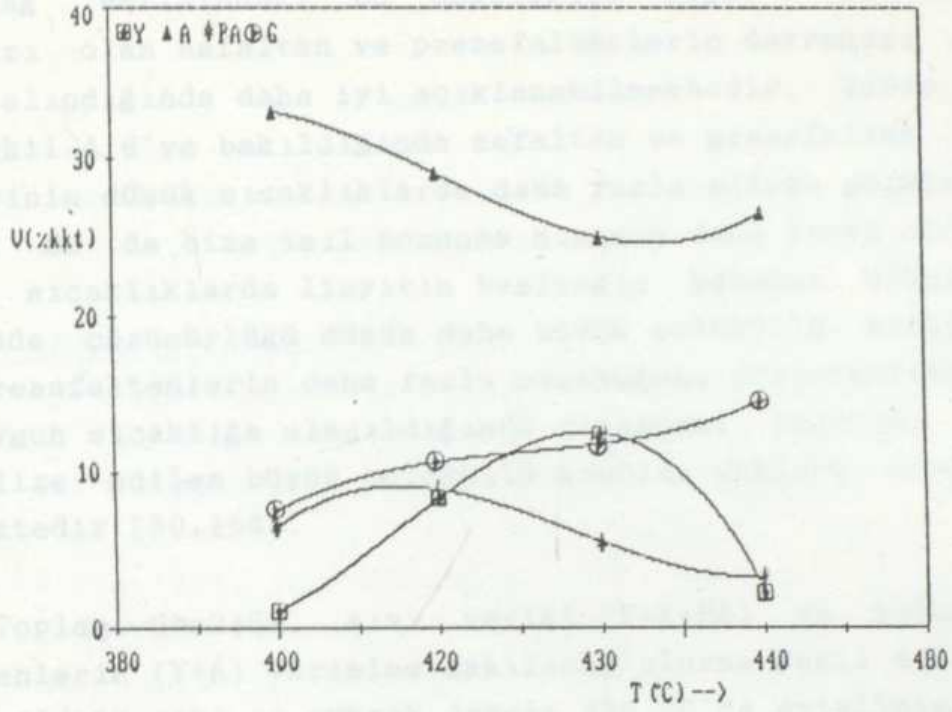
Yağ verimleri incelendiğinde, Şekil 4.6 ve Tablo 4.5'den de gör÷ldüğü gibi en yüksek değere 440 °C'da erişilmiş ve bu sıcaklıkta % 12.5 (kkt) olan yağ verimi 460 °C'da % 2.3'e düşmüştür. 440 °C'dan sonra sıcaklığın artması ile yağ veriminin düşmesi sadece gaz oluşumunun artması ile açıklanamaz. Çünkü bu artışın yağ veriminin düşüşünü karşılayacak ölçüde olmadığı gör÷lmektedir. Bu durum parçalanma ürünlerinin ortamda yeterli hidrojen bulunmaması nedeniyle birleşerek çözünmeyen yüksek moleküllü ürünlere dönüşmesiyle açıklanabilir. Yüksek sıcaklıklarda çözücünün ve ürünlerin bir kısmı polimerize olup koklaşmaktadır.

Tablo 4.5 Çan ve Yatağan Linyitleri için Basınc ve Sıcaklık Değişiminin Ürün Dağılımına Etkisini Gösteren Sonuçlar⁺

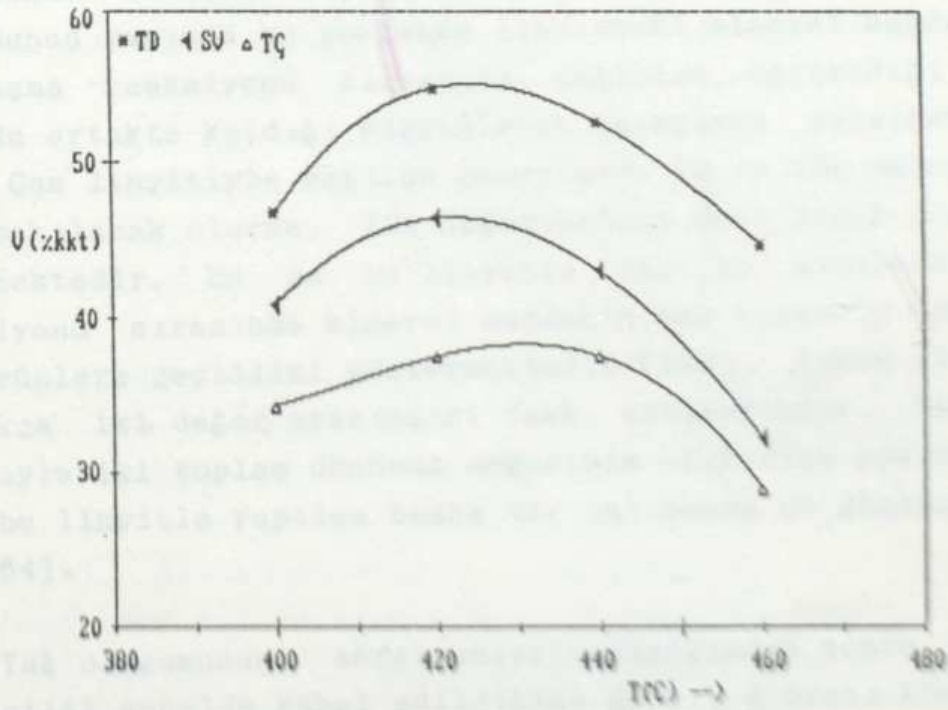
Linyit Çözücü	T (°C)	Pb (bar)	Pi:Po (bar)	Ps (bar)	G (% kkt)	Y (% kkt)	A (% kkt)	PA (% kkt)	R (% kkt)	HT (% kkt)	TD (% kkt)	TDk (% kkt)	Y/A	Gazların Molar Dağılımı			
														CO ₂ (% mol)	CO (% mol)	CH ₄ (% mol)	C ₂ H ₆ (% mol)
ÇA	A.Y.	400	40	85:82	26	7.6	1.1	33.2	6.5	53.3	46.7	41.6	0.03	7.9	1.0	0.4	0.1
-	-	420	40	85:85	24	10.7	8.4	29.1	8.9	45.0	55.0	50.4	0.29	9.3	1.0	0.6	0.2
-	-	440	40	89:85	23	11.8	12.5	25.0	5.5	47.3	52.7	48.3	0.50	13.1	1.0	1.8	0.6
-	-	460	40	93:83	23	14.6	2.3	26.6	3.3	55.5	44.7	40.0	0.09	17.1	4.3	3.4	0.9
-	-	440	60	123:113	34	13.7	24.0	28.6	6.8	30.1	59.9	68.8	0.84	11.5	1.3	1.5	0.5
-	-	440	80	160:138	46	13.7	31.7	38.1	3.3	17.2	82.8	79.8	0.83	6.3	1.1	0.9	0.3
YA	-	400	40	83:79	25	9.0	22.1	29.4	9.5	31.9	68.1	71.6	0.72	14.2	1.1	0.3	0.08
-	-	420	40	83:80	24	9.8	27.8	27.8	10.6	26.0	74.0	77.9	1.00	15.9	1.2	0.7	0.2
-	-	440	40	88:84	24	11.1	29.3	25.2	9.4	27.0	73.0	78.4	1.16	18.0	1.0	1.3	0.4
-	-	460	40	91:94	24	16.4	18.9	27.4	7.6	32.2	67.8	71.2	0.69	24.5	1.4	3.2	1.0
-	-	440	60	123:110	34	15.4	32.0	33.3	6.5	16.0	84.0	87.6	0.96	14.6	1.7	1.3	0.5
-	-	440	80	153:139	47	15.6	34.9	36.0	4.6	12.8	87.2	91.0	0.97	11.1	2.0	1.0	0.4
-	K.Y.	400	40	88:82	26	11.2	20.1	30.2	3.6	36.7	63.3	69.3	0.66	17.1	1.1	0.5	0.1
-	-	420	40	88:82	25	17.3	20.2	30.9	3.8	30.0	70.0	76.6	0.65	25.6	1.2	1.0	0.3
-	-	440	40	91:89	25	17.2	21.6	29.7	4.3	28.9	71.1	77.3	0.73	25.6	1.0	1.8	0.5
-	-	460	40	95:97	26	19.1	16.5	28.5	5.2	32.5	67.5	73.0	0.58	24.6	1.2	2.8	0.8
-	-	440	60	119:110	35	17.8	45.5	18.9	2.8	17.8	82.2	87.8	2.41	19.3	1.4	1.4	0.4
-	-	440	80	148:138	46	17.9	53.0	20.0	0.6	12.3	87.7	92.5	2.65	12.1	1.9	1.0	0.3

+ Bu deneylerde : S/L = 2 ; t= 1 saat ; O.G. = H₂ alınmıştır





Şekil 4.6. Çan Linyiti ile Yapılan Deneylerde Yağ, Asfalt ve Gaz Verimlerinin Sıcaklıkla Değişimi (P=40bar; O.G.=H₂; S/L=2; S=A.Y.; t=1 saat)



Şekil 4.7. Çan Linyiti ile Yapılan Deneylerde Çeşitli Dönüşüm ve Verimlerin Sıcaklıkla Değişimi (P=40 bar; O.G.=H₂; S/L=2; S=A.Y.; t=1 saat)

Yağ verimindeki bu değişikler diğer çözünürlük grupları olan asfalten ve preasfaltenlerin davranışı göz önüne alındığında daha iyi açıklanabilmektedir. Tablo 4.5 ve Şekil 4.6'ya bakıldığında asfalten ve preasfalten verimlerinin düşük sıcaklıklarda daha fazla olduğu görülmektedir. Bu da bize ısıl bozunma hızının daha yavaş olduğu düşük sıcaklıklarda linyitin başlangıç bozunma ürünleri arasında çözünürlüğü düşük daha büyük moleküllü asfalten ve preasfaltenlerin daha fazla oluştuğunu göstermektedir. En uygun sıcaklığa ulaşıldığında ortamdaki hidrojen ile stabilize edilen büyük moleküllü gruplar yağlara dönüşebilmektedir [50,154].

Toplam dönüşüm, sıvı verimi (Y+A+PA) ve toluende çözünenlerin (Y+A) verimine bakılacak olursa Şekil 4.7'den de görüldüğü gibi en yüksek değere 420 °C'da erişilmiştir. Toplam dönüşüm değerleri Bölüm 3.4.2'de belirtildiği gibi hem kartustaki ağırlık kaybından yararlanılarak, hem de kül dengesinden yola çıkılarak hesaplanmıştır. Kül dengesi yönteminde sonuçlar deneysel kayıplardan etkilenmemektedir. Bunun yanında bu yöntemde linyitteki mineral maddenin sivilaşma reaksiyonu sırasında değişime uğramadığı ve tümünün artıktaki kaldığı düşünülerek hesaplama yapılmaktadır. Çan linyitiyle yapılan deneylerde TD ve TDk değerlerine bakılacak olursa, TDk değerlerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Bu da bu linyitle yapılan sivilaştırma reaksiyonu sırasında mineral maddenin bir kısmının dönüşmüş ürünlere geçtiğini göstermektedir [139]. Fakat basınç arttıkça iki değer arasındaki fark azalmaktadır. Basınç artışıyla iki toplam dönüşüm değerinin birbirine yakınlaşması bu linyitle yapılan başka bir çalışmada da gözlenmiştir [64].

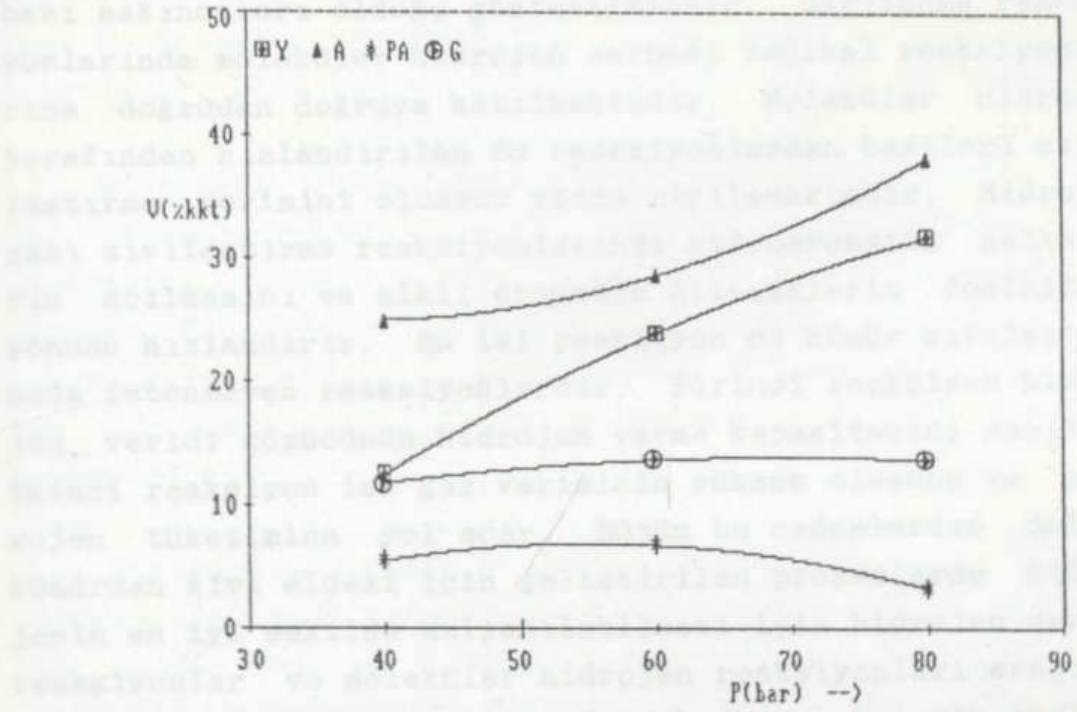
Yağ oluşumunun, asfaltenler basamağından sonra gerçekleştiği genelde kabul edildiğine göre Y/A oranı kömürün sivilaştırılması ile elde edilen sıvı ürünler için bir nitelik ölçüsü olduğu söylenebilir. Tablo 4.5'den de gö-

rüldüğü gibi 440 °C'daki Y/A oranı maksimumdur. Toplam dönüşüm ve sıvı veriminin 420 °C'da maksimum olmalarına karşın yağ verimi esas alındığında, 440 °C en uygun sıcaklık olarak kabul edilebilir. Diğer yandan toplam dönüşüm ve sıvı veriminin 440 °C ile 420 °C'daki değerleri arasında çok büyük bir fark gözlenmemiştir.

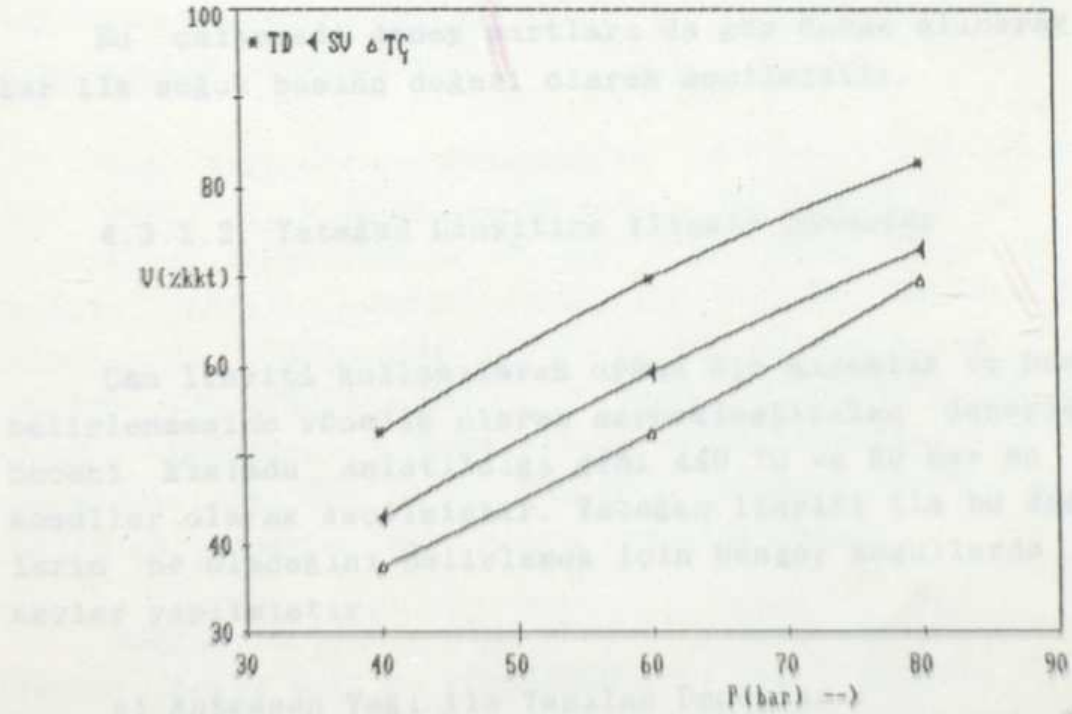
b) Basınç Etkisi : Çan linyitinin sıvılaştırılmasında basıncın etkisini belirlemek amacıyla 40 bar'da yağ verimi açısından en iyi sıcaklık olarak bulunan 440 °C'da 60 ve 80 bar'lık basınçlarda ek deneyler yapılmıştır. Tablo 4.5'den de görüldüğü gibi tüketilen hidrojen miktarı 40 barda % 2.1 (kkt) iken 80 bar'da % 4 (kkt)'e yükselmiş; buna karşın gaz verimlerinde 40 bar'dan 60 bar'a çıkıldığında bir artış kaydedilmesine rağmen basıncın dahada artırılması verim artışına yol açmamıştır. Bu esnada CO₂'in mol yüzdesi basınç artışı ile birlikte azalmıştır. Katalizör kullanılmadığı zaman ve düşük başlangıç basınçlarında CO₂ çıkışının arttığı bilinmektedir [155,156].

Asfalten ve yağ verimleri ise Şekil 4.8'den de görüldüğü gibi basınç artışı ile artmaktadır. Y/A oranı ise Çan linyitinde basınç artışıyla birlikte 0.50'den 0.84'e yükselmiştir. Asfalten ve yağ verimlerinin basınç artışı ile artması Elbistan ve Karlıova linyitleri ile yapılan deneylerde de gözlenmiştir [160].

Toplam dönüşüm, sıvı verimi ve toluende çözünenlerin veriminin basınç artışı ile birlikte çok belirgin bir şekilde arttığı Şekil 4.9'dan görülmektedir. Genel olarak basıncın sıvı verimini artırıcı etkisi olduğu bilinmektedir [154]. Alınan sonuçlara bakıldığında, daha yüksek verim sağlamak için basıncı artırmak gerektiği anlaşılmaktadır. Ancak hidrojen basıncının yüksek olmasının bazı sakıncaları bulunmaktadır. Bunun başında teknik ve ekonomik zorluklar gelmektedir. Bundan başka Vernon [161] tarafından difenil, dibenzil gibi model kömür bileşenleri ile



Şekil 4.8. Çan Linyiti ile Yapılan Deneylerde Yağ, Asfalt, Preasfalt ve Gaz Verimlerinin Basınçla Değişimi ($T=440^{\circ}\text{C}$; O.G.=H₂ ; S/L=2; t=1 saat)



Şekil 4.9. Çan Linyiti ile Yapılan Deneylerde Çeşitli Dönüşüm ve Verimlerin Basınçla Değişimi ($T=440^{\circ}\text{C}$; O.G.=H₂ ; S/L=2; t=1 saat)

yapılan çalışmalarda hidrojen basıncının yüksek olmasının bazı sakıncaları olduğu gösterilmiştir. Sıvılaştırma reaksiyonlarında moleküler hidrojen serbest radikal reaksiyonlarına doğrudan doğruya katılmaktadır. Moleküler hidrojen tarafından hızlandırılan bu reaksiyonlardan bazıları sıvılaştırma verimini olumsuz yönde etkilemektedir. Hidrojen gazı sıvılaştırma reaksiyonlarında hidroaromatik halkaların açılmasını ve alkil aromatik bileşiklerin dealkilasyonunu hızlandırır. Bu iki reaksiyon da kömür sıvılaştırmada istenmeyen reaksiyonlardır. Birinci reaksiyon hidrojen verici çözücünün hidrojen verme kapasitesini azaltır; ikinci reaksiyon ise gaz veriminin yüksek oluşuna ve hidrojen tüketimine yol açar. Bütün bu nedenlerden dolayı kömürden sıvı eldesi için geliştirilen proseslerde hidrojenin en iyi şekilde kullanılabilmesi için hidrojen verici reaksiyonlar ve moleküler hidrojen reaksiyonları arasında uygun dengeyi sağlayacak, büyük teknik ve ekonomik zorluklara yol açmayacak optimum bir basıncın seçilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada deney şartları da göz önüne alınarak 80 bar ilk soğuk basınç değeri olarak seçilmiştir.

4.3.1.2. Yatağan Linyitine İlişkin Sonuçlar

Çan linyiti kullanılarak uygun bir sıcaklık ve basınç belirlenmesine yönelik olarak gerçekleştirilen deneylerde önceki kısımda anlatıldığı gibi 440 °C ve 80 bar en iyi koşullar olarak seçilmiştir. Yatağan linyiti ile bu değerlerin ne olacağını belirlemek için benzer koşullarda deneyler yapılmıştır.

a) Antrasen Yağı ile Yapılan Deneyler :

1) Sıcaklığın Etkisi : Yatağan linyitinin sıvılaştırılmasında, sıcaklığın etkisini belirleyebilmek için Çan

linyitine uygulandığı gibi 400 °C'dan itibaren 20 °C'lık artışlarla 460 °C'a kadar dört deney gerçekleştirilmiştir. Yine bu deneyler esnasında ilk soğuk basınç 40 bar olarak alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.5'de verilmiştir.

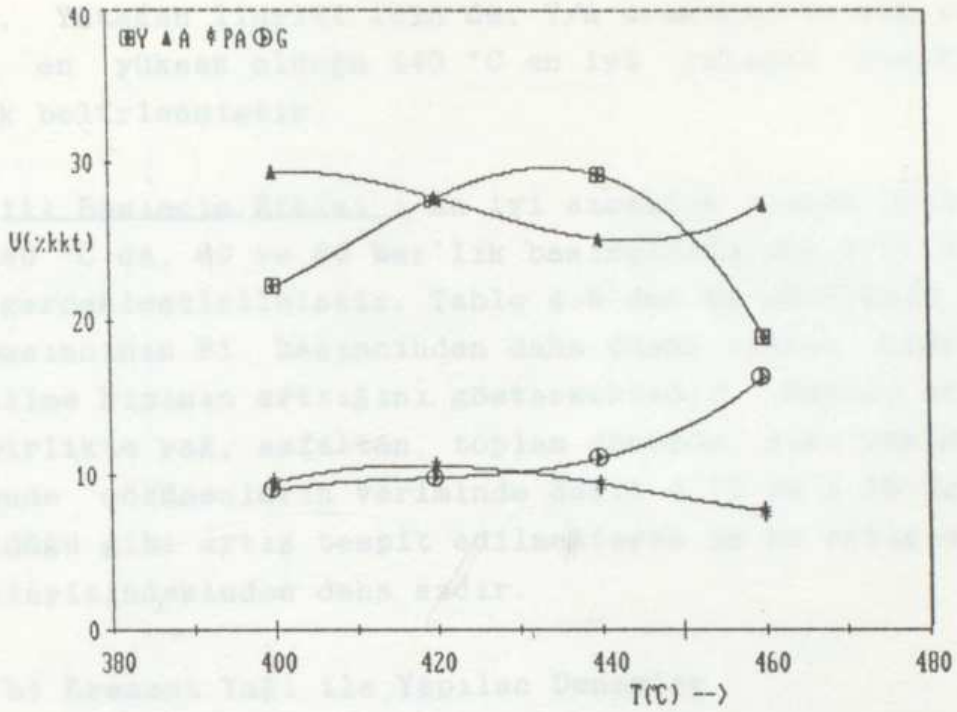
Reaksiyon sırasındaki ilk basınç değerlerinin (P_i) Çan linyitiyle yapılan deneylerdekine benzer olduğu gözlenmiştir. Reaksiyon süresi sonundaki P_o basınç değerleri genelde P_i değerlerinden düşük çıkarken 460 °C'da bir artış görülmüştür. Soğutma sonrası basınçları (P_s) için ise Çan linyitiyle elde edilen değerlere benzer değerler bulunmuştur.

Yatağan linyitinde hidrojen tüketim miktarı sıcaklık artışı ile Çan'a nazaran daha fazla artış göstermektedir. 400 °C'da Çan ve Yatağan linyitleri için % 1.7 ve 1.9 (kkt) olarak belirlenen hidrojen tüketimi, 460 °C'da Yatağan için % 2.5'e (kkt) ulaşırken, Çan için bu değer % 2.1 (kkt) olmaktadır. Sıcaklık artışının gaz verimini artırdığı ve bu verimlerin gerek Tablo 4.5, gerekse Şekil 4.10'un incelenmesinden görüleceği üzere % 9.0'dan % 16.4'e ulaştığı tespit edilmiştir.

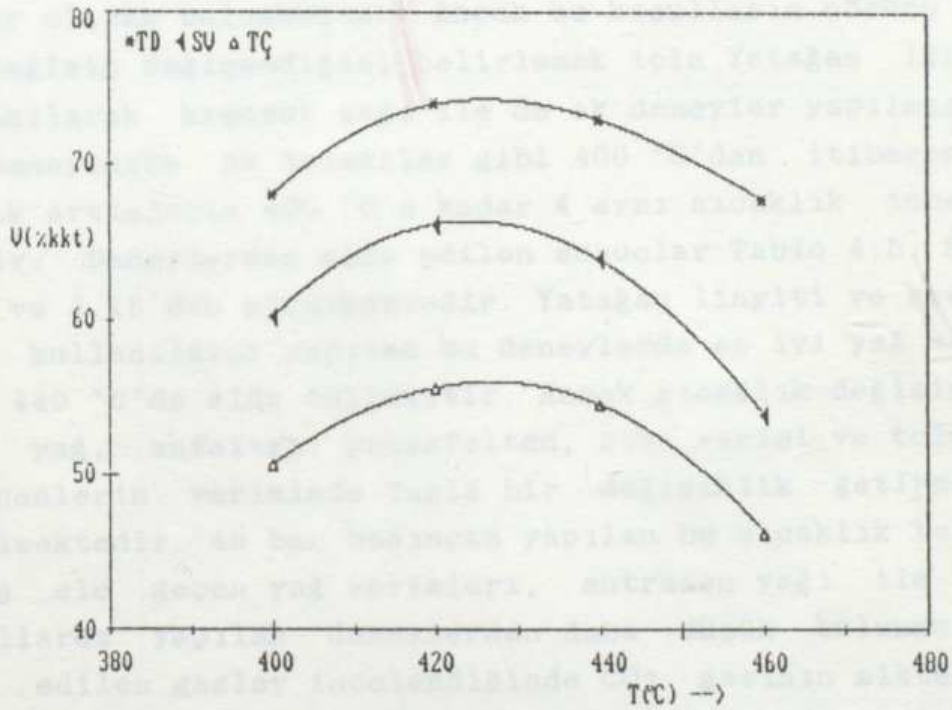
Yağ, asfaltan ve preasfaltan verimlerindeki değişimler Şekil 4.10'da görülmektedir. Yağ 440 °C'da % 29.3 seviyesine ulaştıktan sonra 460 °C'da tekrar düşüş göstermiştir. Asfaltan verimi sıcaklıkla birlikte düşerken Çan linyitinde olduğu gibi 460 °C'da çok az bir artış görülmüştür. Y/A oranları 440 °C'da 1.16'ya ulaşmakta, 460 °C'da 0.69'a düşmektedir. Preasfaltan verimi yine Çan linyitinde olduğu gibi 400 °C'dan 420 °C'a çıkıldığında bir miktar artış göstermekte, daha sonra ise azalmaktadır.

Toplam dönüşüm, sıvı verimi ve toluende çözünenlerin verimi Şekil 4.11'de görüldüğü gibi Çan linyitine benzer bir biçimde 420 °C'da en yüksek değerine ulaşmaktadır. Fakat yine 440 °C ve 420 °C'lar arasındaki farklar çok





Şekil 4.10. Yatağan Linyiti ile Yapılan Deneylerde Yağ, Asfalt, Preasfalt ve Gaz Verimlerinin Sıcaklıkla Değişimi (P=40 bar; O.G.=H₂; S/L=2; S=A.Y.; t= 1 saat)



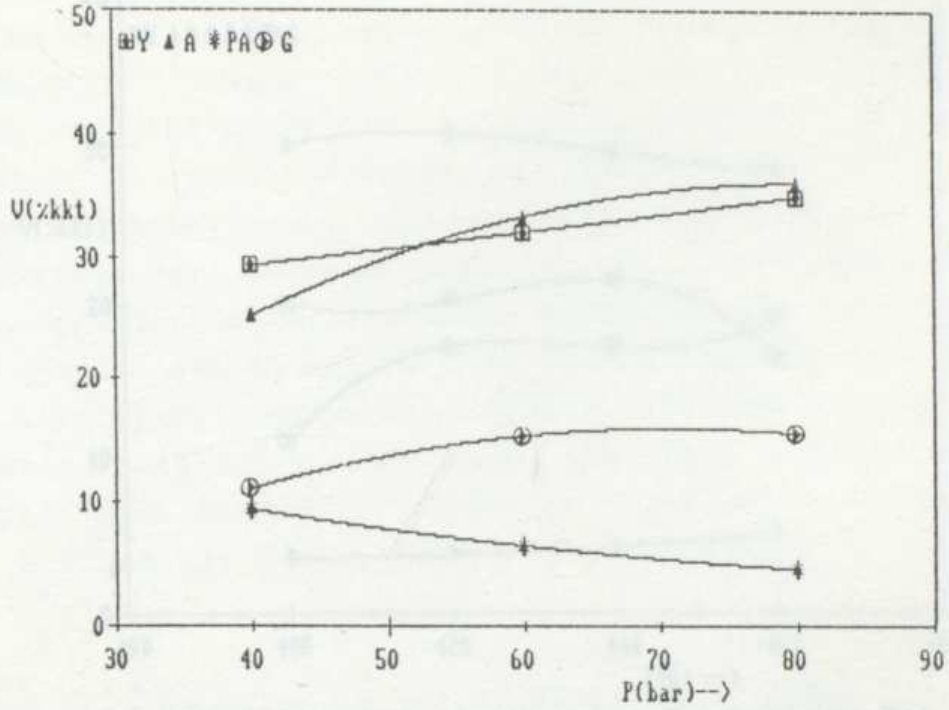
Şekil 4.11. Yatağan Linyiti ile Yapılan Deneylerde Çeşitli Dönüşüm ve Verimlerin Sıcaklıkla Değişimi (P=40 bar; O.G.=H₂ ; S/L=2; S=A.Y.; t=1 saat)

azdır. Yatağan linyiti için de, Y/A oranının ve yağ veriminin en yüksek olduğu 440 °C en iyi çalışma sıcaklığı olarak belirlenmiştir.

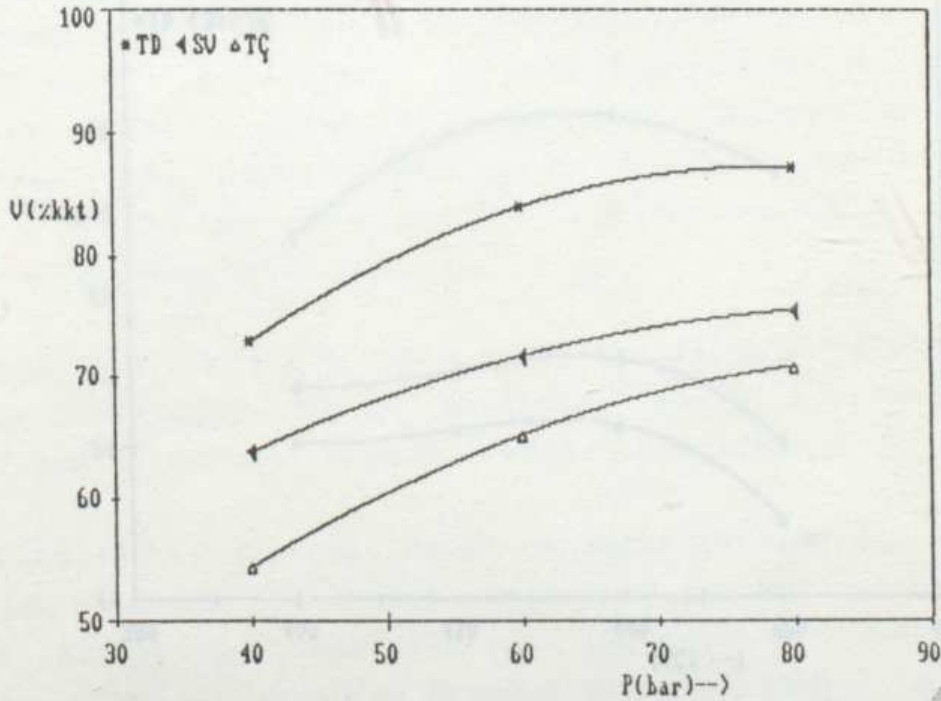
ii) Basıncın Etkisi : En iyi sıcaklık olarak belirlenen 440 °C'da, 60 ve 80 bar'lık basınçlarda iki ayrı deney daha gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.5'den de görüldüğü gibi P_o basıncının P_i basıncından daha düşük olması hidrojen tüketilme hızının arttığını göstermektedir. Basınç artışı ile birlikte yağ, asfalten, toplam dönüşüm, sıvı verimi ve toluende çözünenlerin veriminde Şekil 4.12 ve 4.13'den de görüldüğü gibi artış tespit edilmekteyse de bu artış oranı Çan linyitindekinden daha azdır.

b) Kreozot Yağı ile Yapılan Deneyler

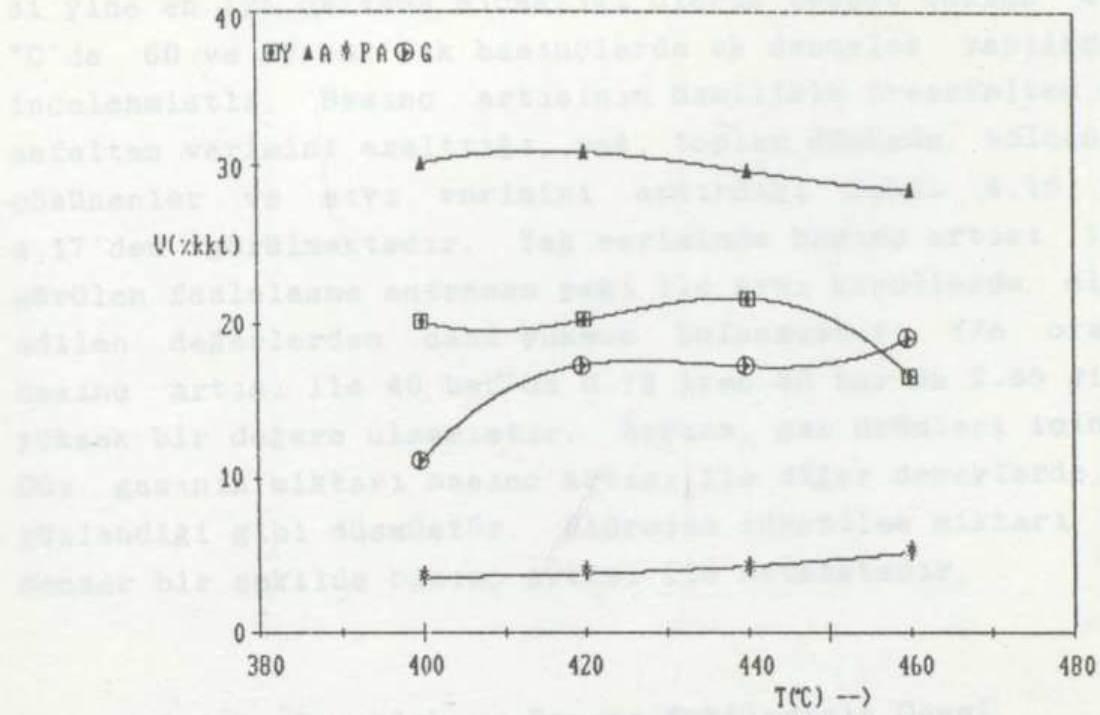
i) Sıcaklık Etkisi : Gerek Çan, gerekse Yatağan linyitiyle antrasen yağı kullanılarak yapılan sıvılaştırma deneylerinde en iyi çalışma sıcaklığı ve basıncı 440 °C ve 80 bar olarak bulunmuştur. Ancak bu koşulların çözücü türü ile değişip değişmediğini belirlemek için Yatağan linyiti kullanılarak kreozot yağı ile de ek deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde de öncekiler gibi 400 °C'dan itibaren 20 °C'lık artışlarla 460 °C'a kadar 4 ayrı sıcaklık incelenmiştir. Deneylerden elde edilen sonuçlar Tablo 4.5, Şekil 4.14 ve 4.15'den görülmektedir. Yatağan linyiti ve kreozot yağı kullanılarak yapılan bu deneylerde en iyi yağ verimi yine 440 °C'da elde edilmiştir. Ancak sıcaklık değişiminin gaz, yağ, asfalten, preasfalten, sıvı verimi ve toluende çözünenlerin veriminde fazla bir değişiklik getirmediği görülmektedir. 40 bar basınçta yapılan bu sıcaklık taramasında ele geçen yağ verimleri, antrasen yağı ile aynı koşullarda yapılan deneylerden daha düşük bulunmuştur. Elde edilen gazlar incelendiğinde CO₂ gazının miktarının kreozot yağı ile yapılan deneylerde antrasen yağı ile yapılan deneylerden daha fazla olduğu, dolayısıyla gaz üretiminin arttığı gözlenmiştir.



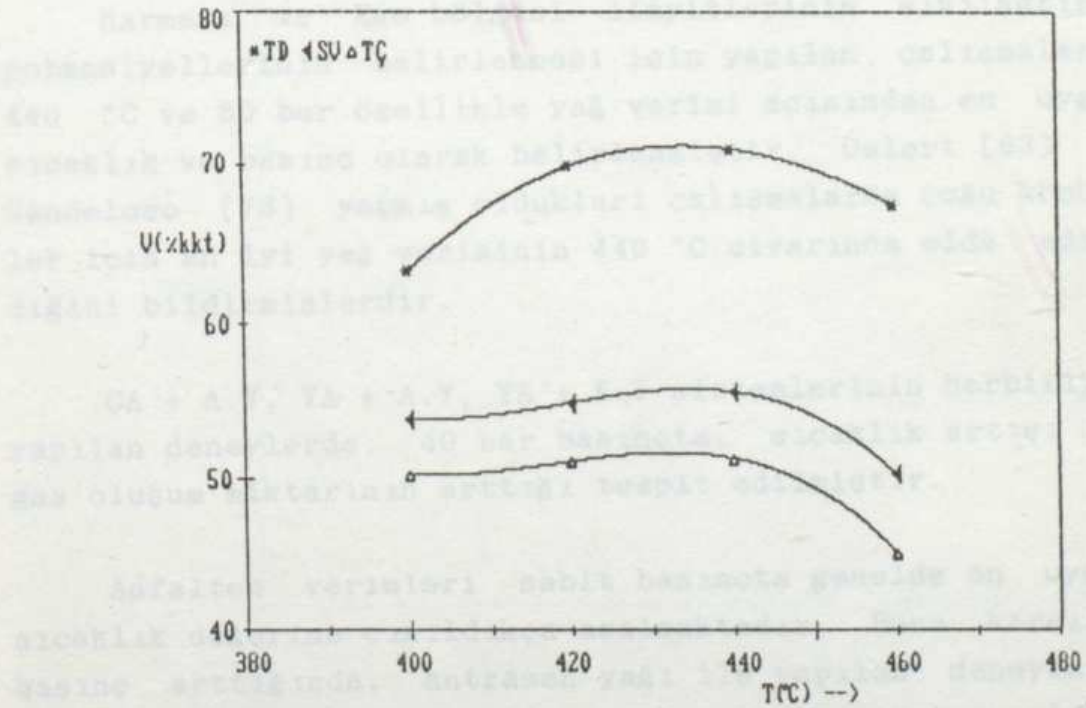
Şekil 4.12. Yatağan Linyiti ile Yapılan Deneylerde Yağ, Asfalt, Preasfalt ve Gaz Verimlerinin Basınçla Değişimi ($T=440^{\circ}\text{C}$; O.G.= H_2 ; S/L=2; S=A.Y.; $t=1$ saat)



Şekil 4.13. Yatağan Linyiti ile Yapılan Deneylerde Çeşitli Dönüşüm ve Verimlerin Basınçla Değişimi ($T=440^{\circ}\text{C}$; O.G.= H_2 ; S/L=2; S=A.Y.)



Şekil 4.14. Yatağan Linyiti ile Yapılan Deneylerde Yağ, Asfalt, Preasfalt ve Gaz Verimlerinin Değişimi (P=40 bar; O.G.=H₂; S/L=2; S=K.Y.; t=1 saat)



Şekil 4.15. Yatağan Linyiti ile Yapılan Deneylerde Çeşitli Dönüşüm ve Verimlerin Sıcaklıkla Değişimi (P=40 bar; O.G.=H₂; S/L=2; S=K.Y.; t=1 saat)

ii) Basınç Etkisi : Yatağan linyitine basınç etkisi yine en iyi çalışma sıcaklığı olarak tespit edilen 440 °C'da 60 ve 80 bar'lık basınçlarda ek deneyler yapılarak incelenmiştir. Basınç artışının özellikle preasfalten ve asfalten verimini azalttığı, yağ, toplam dönüşüm, toluende çözünenler ve sıvı verimini artırdığı Şekil 4.16 ve 4.17'den görülmektedir. Yağ veriminde basınç artışı ile görülen fazlalaşma antrasen yağı ile aynı koşullarda elde edilen değerlerden daha yüksek bulunmuştur. Y/A oranı basınç artışı ile 40 bar'da 0.73 iken 80 bar'da 2.65 gibi yüksek bir değere ulaşmıştır. Ayrıca, gaz ürünleri içinde CO₂ gazının miktarı basınç artışı ile diğer deneylerde de gözlemlendiği gibi düşmüştür. Hidrojen tüketilme miktarı da benzer bir şekilde basınç artışı ile artmaktadır.

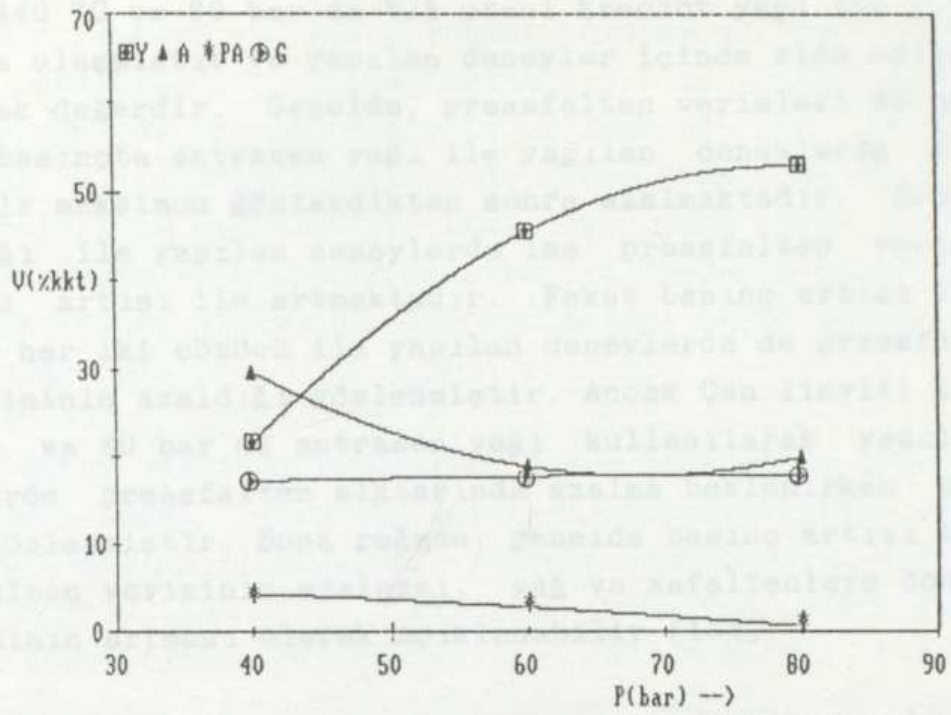
4.3.1.3. Sıcaklık ve Basınç Etkilerinin Genel Değerlendirilmesi

Marmara ve Ege bölgesi linyitlerinin sıvılaştırma potansiyellerinin belirlenmesi için yapılan çalışmalarda 440 °C ve 80 bar özellikle yağ verimi açısından en uygun sıcaklık ve basınç olarak belirlenmiştir. Oelert [63] ve Candeloro [78] yapmış oldukları çalışmalarda çoğu kömürler için en iyi yağ veriminin 440 °C civarında elde edildiğini bildirmişlerdir.

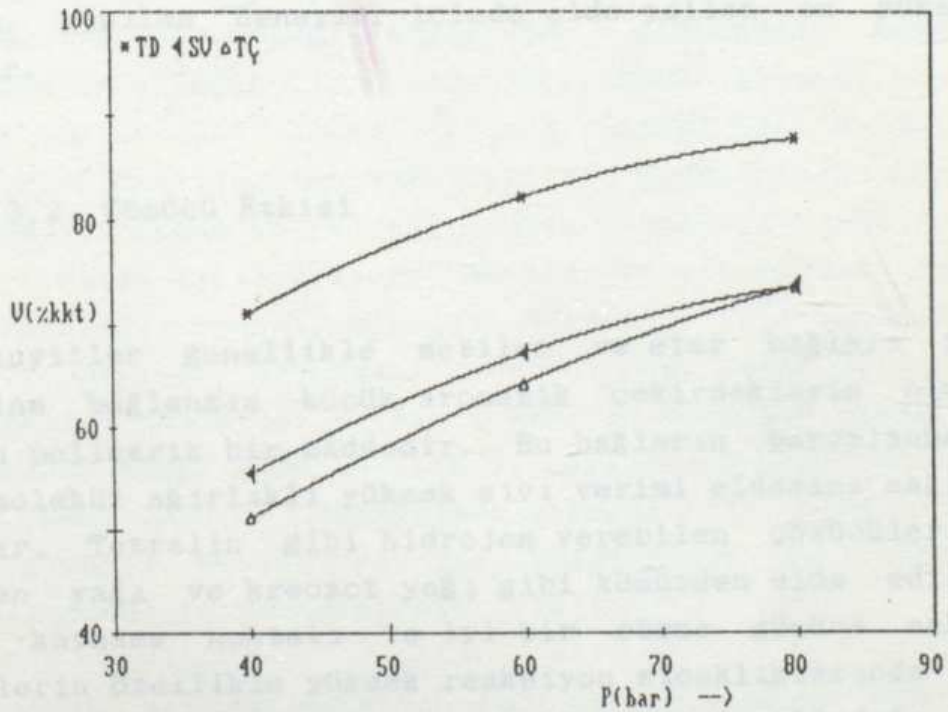
ÇA + A.Y, YA + A.Y, YA + K.Y sistemlerinin herbiriyle yapılan deneylerde, 40 bar basınçta, sıcaklık artışı ile gaz oluşum miktarının arttığı tespit edilmiştir.

Asfalten verimleri sabit basınçta genelde en uygun sıcaklık değerine çıkıldıkça azalmaktadır. Buna karşılık basınç arttığında, antrasen yağı ile yapılan deneylerde asfalten verimi artarken kreozot yağının çözücü olarak kullanıldığı deneylerde düşüş görülmüştür. Yatağan linyi-





Şekil 4.16. Yatağan Linyiti ile Yapılan Deneylerde Yağ, Asfalt ve Gaz Verimlerinin Basınçla değişimi (T=440°C; O.G.=H₂; S/L=2; S=K.Y.; t=1 saat)



Şekil 4.17. Yatağan Linyiti ile Yapılan Deneylerde Çeşitli Dönüşüm ve Verimlerin Basınçla Değişimi (T=440°C; O.G.=H₂; S/L=2; S=K.Y.; t=1 saat)

tinde 440 °C ve 80 bar'da Y/A oranı kreozot yağı ile 2.65 değerine ulaşmıştır ve yapılan deneyler içinde elde edilen en yüksek değerdir. Genelde, preasfalten verimleri 40 bar sabit basınçta antrasen yağı ile yapılan deneylerde 420 °C'da bir maksimum gösterdikten sonra azalmaktadır. Kreozot yağı ile yapılan deneylerde ise preasfalten verimi sıcaklık artışı ile artmaktadır. Fakat basınç artışı ile genelde her iki çözücü ile yapılan deneylerde de preasfalten veriminin azaldığı gözlenmiştir. Ancak Çan linyiti ile 440 °C ve 60 bar'da antrasen yağı kullanılarak yapılan deneylerde preasfalten miktarında azalma beklenirken bir artış gözlenmiştir. Buna rağmen, genelde basınç artışı ile preasfalten veriminin azalması, yağ ve asfaltene dönüşüm hızının artması olarak açıklanabilir [154].

Toplam dönüşüm, sıvı verimi ve toluende çözünenlerin verimi basınç artışı ile artmaktadır. Yatağan linyiti ve kreozot yağı ile 440 °C ve 80 bar'da yapılan deneyde elde edilen % 53.0 (kkt) yağ verimi ve % 87.7 (kkt) toplam dönüşüm, yapılan deneyler içinde elde edilen en yüksek değerdir.

4.3.2. Çözücü Etkisi

Linyitler genellikle metilen ve eter bağları ile birbirine bağlanmış küçük aromatik çekirdeklerin oluşturduğu polimerik bir maddedir. Bu bağların parçalanması düşük molekül ağırlıklı yüksek sıvı verimi eldesini sağlayacaktır. Tetralin gibi hidrojen verebilen çözücülerin, antrasen yağı ve kreozot yağı gibi kömürden elde edilen yüksek kaynama noktalı ve iyi bir çözme gücüne sahip çözücülerin özellikle yüksek reaksiyon sıcaklıklarında bu tür kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesini sağladığı ve kömür sıvılaştırılmasını olumlu yönde etkilediği bilinmektedir [102,107].

Antrasen yağı ve kreozot yağı taş kömürü katranının damıtılması sonucu ele geçen yüksek kaynama noktalı kömür türevi çözücülerdir. Bunlar Bölüm 2.2.3'de belirtildiği gibi bozundurucu çözücüler grubuna girmektedirler. Bu tür çözücüler sıvılaştırma sonucu ele geçen ürünlerin yeniden kendi aralarında birleşmesini engelleyip daha büyük moleküllerin oluşumunu önledikleri gibi, hidrojenin reaksiyon ortamında taşınmasında (shuttle mechanism) büyük rol oynamaktadırlar [97].

Antrasen yağının içerisinde % 3-8 miktarında bulunan antrasenden başka, akridin, karbozol, dibenzotiyofen gibi azotlu bileşikler, fenoller, piridin homologları, naftalin, difenil, asenaften, fluoren, fenantren, piren gibi çok ve çeşitli miktarda bileşikler bulunmaktadır [100]. Metil naftalin, fenantren gibi bileşikleri içeren metil aromatikler grubu sıvılaştırma ürünlerinin çözünmesinde, hidrojen ve radikal zincir transferi reaksiyonlarında önemli bir rol oynar. Piren, fluoren gibi poliaromatik çözücü grupları hidrojen gazının kömür ile reaksiyona girmesine ve çözünürlüğe yardım eder. Hidrojence zengin kömür bileşenlerinden hidrojence fakir kömür bileşiklerine hidrojen taşınmasını sağlar. Krezol, naftol gibi bileşikler içeren fenoller ise sıvılaştırma ürünlerinin çözünürlüğünü artırmada ve radikal zincir transferi reaksiyonlarında oldukça etkilidirler. Ayrıca fenolik bileşiklerin polimerizasyon reaksiyonlarını önlediği bilinmektedir [90,101]. Piridin, quinolin, karbozol gibi bazik nitrojen bileşikler çözünürlüğe yardımcı olur ve hidrojen transfer ajanı olarak görev yaparlar [162]. Ayrıca kömürden oluşan serbest radikallerle reaksiyona girebilirler [106]. Bu yüzden sürekli proseslerde azot bileşikler geri döngü akımında konsantre edilmektedir [163].

Kreozot yağı da antrasen yağı gibi bir kömür türevi çözücüdür. Antrasen yağından farklı olarak toluen, ksilen, trimetil benzen, metil etil benzen gibi daha hafif kayna-

yan çözücü gruplarını da bünyesinde taşımaktadır.

Tetralin ise yine Bölüm 2.2.3'de belirtildiği gibi reaktif çözücüler grubuna girmektedir. Bir model çözücü olup sıvılaştırma reaksiyonları sırasında hidrojenini, oluşan kömür radikallerine verebilme özelliğine sahiptir.

Bu çalışmada bu üç çözücünün linyit sıvılaştırılmasına etkisini görebilmek amacıyla daha önce en iyi çalışma koşulu olarak tespit edilen 440 °C ve 80 bar'da 6 linyit numunesi ile hidrojen atmosferinde deneyler yapılmıştır. Çalışma koşullarındaki reaksiyon süresi 1 saat olup, S/L oranı kuru temelde 2 olarak alınmıştır. Böylece hidrojen /girdi oranının aynı kalması amaçlanmıştır. Linyitlerin nem düzeyi düşük olduğundan toplam girdi hacmine etkisi ihmal edilebilir bir düzeydedir. S/L oranının ikinci dereceden etken bir parametre olduğu ve bu oranın kaynaklarda genelde 2 civarında tutulduğu gözönüne alınarak bu çalışmada da aynı oran kullanılmıştır [33,34,46,65,164,165]. Elbistan linyiti ve antrasen yağı kullanılarak yapılan bir çalışmada S/L oranı 1/1 ve 4/1 oranında değiştirilmiş, fakat toplam dönüşümde bir farklılık gözlenmemiştir [166]. Özellikle tetralin ile yapılan çalışmalarda hidrojen ortamında S/L oranının 2'den fazla olduğu durumlarda dönüşümde herhangi bir artış gözlenmemiştir [65,101,164]. Bu nedenlerden dolayı seçilen S/L oranı sabit tutulmuş ve ayrıntılı olarak incelenmemiştir.

Bu çalışmada antrasen yağı ve kreozot yağı ile Bölüm 3.3.2'de belirtildiği gibi boş deneyler yapılmıştır. Bazı çalışmacılar antrasen yağının 420 °C'in üstünde iyi bir çözme gücüne sahip olduğunu ve çözeltiden hiç bir değişikliğe uğramadan geri kazanıldığını belirtmişlerse de [147], bu deneylerde yine de antrasen ve kreozot yağı ile boş deneyler yapılmasına gerek duyulmuştur.

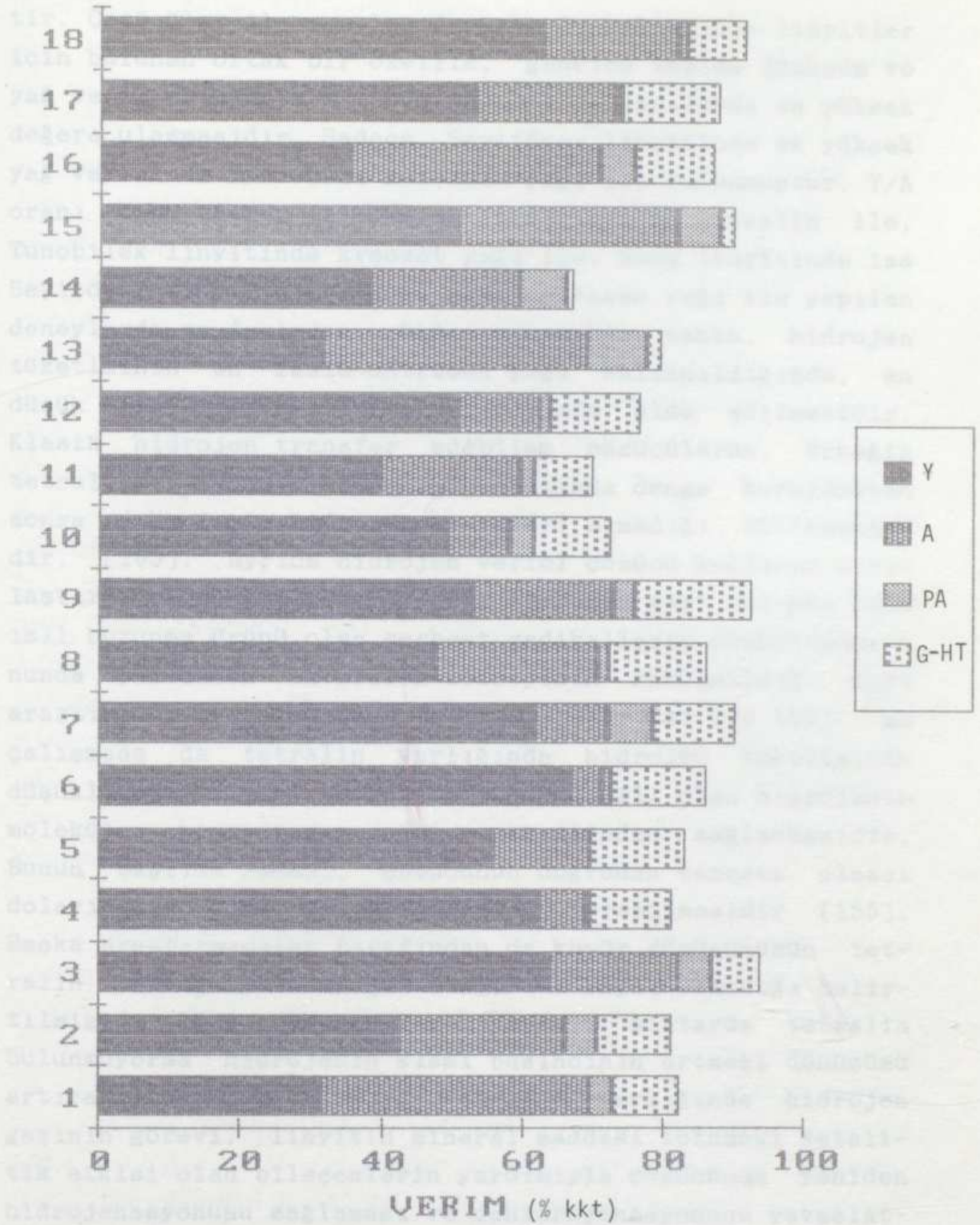
Karşılaştırma amacıyla bu üç çözücü ile yapılan deneylere ait sonuçlar Tablo 4.6 ve Şekil 4.18'de verilmiş-

Tablo 4.6 Değişik Çözücülerin Ürün Dağılımına Etkisini Gösteren Sonuçlar⁺

Linyit Çözücü	Pi:Po (bar)	Ps (bar)	G (% kkt)	Y (% kkt)	A (% kkt)	PA (% kkt)	R (% kkt)	HT (% kkt)	TD (% kkt)	TDe (% kkt)	Y/A	Gazların Molar Dağılımı			
												CO ₂ (% mol)	CO (% mol)	CH ₄ (% mol)	C ₂ H ₆ (% mol)
CA	A.Y.	160:138	46	13.7	31.7	38.1	3.3	17.2	82.8	79.8	0.83	5.3	1.1	0.9	0.3
-	K.Y.	159:140	49	13.9	42.8	23.5	4.5	18.6	81.4	79.0	1.82	5.5	0.9	0.8	0.2
-	TEY	169:178	63	9.3	64.0	18.4	4.5	6.0	90.4	93.0	3.47	4.3	1.5	0.4	0.1
SA	A.Y.	151:135	40	18.5	62.2	7.2	0.3	18.4	81.6	82.4	8.64	4.7	1.2	0.5	0.2
-	K.Y.	159:139	49	18.8	55.8	13.9	0.1	16.8	83.2	83.3	4.01	5.9	1.3	0.5	0.1
-	TEY	172:188	68	16.8	66.6	5.1	0.8	13.6	86.4	84.8	13.05	3.6	1.1	0.2	0.05
SE	A.Y.	160:144	47	15.7	61.5	10.7	6.4	9.6	90.4	86.7	5.75	10.8	2.4	1.0	0.3
-	K.Y.	160:142	49	17.3	47.5	23.4	1.5	13.7	86.3	87.5	2.03	11.6	2.5	0.8	0.3
-	TEY	171:179	61	19.5	53.0	19.9	3.1	7.3	92.7	92.2	2.66	9.6	3.2	0.5	0.2
SO	A.Y.	162:152	59	15.1	49.4	9.0	3.0	27.4	72.6	77.8	5.49	10.8	2.4	1.0	0.3
-	K.Y.	155:148	59	11.4	39.3	20.6	1.8	29.9	70.1	75.3	1.91	11.64	2.5	0.8	0.3
-	TEY	163:181	75	14.1	50.7	11.6	1.6	23.7	76.3	75.7	4.37	9.6	3.2	0.5	0.2
YU	A.Y.	149:130	45	5.4	31.6	37.3	8.7	20.3	79.7	79.1	0.85	1.8	1.1	0.9	0.3
-	K.Y.	148:129	47	3.8	37.9	21.4	6.8	32.8	67.2	71.0	1.77	2.0	1.0	0.9	0.2
-	TEY	162:168	62	4.2	50.6	31.3	5.9	9.9	90.1	89.8	1.62	1.3	1.1	0.7	0.2
YA	A.Y.	153:139	47	15.6	34.9	36.0	4.6	12.8	87.2	91.0	0.97	11.1	2.0	1.0	0.4
-	K.Y.	148:138	46	17.9	53.0	20.0	0.6	12.3	87.7	92.5	2.65	12.1	1.9	1.0	0.3
-	TEY	173:181	63	10.9	62.7	19.2	1.0	8.5	91.5	94.5	3.26	5.2	1.8	0.3	0.1

+ Bu deneylerde : T = 440 °C ; Pb = 80 bar ; S/L = 2 ; t = 1 saat ;
O.G. = H₂ alınmıştır.





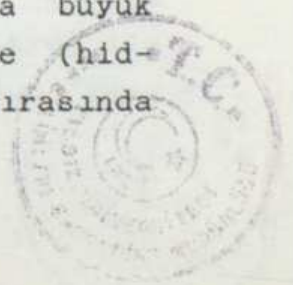
Şekil 4.18. 440°C ve 80 bar'da Değişik Çözücülerin Ürün Dağılımına Etkisi (O.G.=H₂; S/L=2; t=1 saat).

1)CA/A.Y 4)SA/A.Y 7)SE/A.Y 10)SO/A.Y 13)TU/A.Y 16)YA/A.Y
2)CA/K.Y 5)SA/K.Y 8)SE/K.Y 11)SO/K.Y 14)TU/K.Y 17)YA/K.Y
3)CA/TET 6)SA/TET 9)SE/TET 12)SO/TET 15)TU/TET 18)YA/TET



tir. Çözücüler ile yapılan deneylerde kullanılan linyitler için bulunan ortak bir özellik, genelde toplam dönüşüm ve yağ verimlerinin tetralinle yapılan çalışmalarda en yüksek değere ulaşmasıdır. Sadece, Seyitömer linyitinde en yüksek yağ verimi ve Y/A oranı antrasen yağı ile bulunmuştur. Y/A oranı Çan, Saray ve Yatağan linyitlerinde tetralin ile, Tunçbilek linyitinde kreozot yağı ile, Soma linyitinde ise Seyitömer linyitinde olduğu gibi antrasen yağı ile yapılan deneylerde en fazladır. Diğer ortak bir nokta, hidrojen tüketiminin en fazla antrasen yağı kullanıldığında, en düşük ise, tetralin kullanıldığında elde edilmesidir. Klasik hidrojen transfer edebilen çözücülerde, örneğin tetralinde, kömür ve çözücü arasında denge kurulduktan sonra daha fazla hidrojen transferi olmadığı bilinmektedir. [103]. Ayrıca hidrojen verici çözücü kullanan sıvılaştırma proseslerinde, ortamda hidrojen gazı bulunsa bile ısıl bozunma ürünü olan serbest radikallerin stabilizasyonunda çözücünden aktarılan hidrojenin kullanıldığı bazı araştırmacılar tarafından belirtilmiştir [41,143,155]. Bu çalışmada da tetralin varlığında hidrojen tüketiminin düşüklüğünün nedeni reaksiyon için gerekli olan hidrojenin moleküler hidrojenden değil, tetralinden sağlanmasıdır. Bunun başlıca nedeni, çözücünün doğrudan temasta olması dolayısıyla daha kolay hidrojen verebilmesidir [155]. Başka araştırmacılar tarafından da kömür dönüşümünün tetralin varlığında hidrojen basıncına bağlı olmadığı belirtilmiştir [64]. Eğer ortamda yeterli miktarda tetralin bulunmuyorsa hidrojenin kısmi basıncının artması dönüşümü artırabilmektedir [150]. Tetralin varlığında hidrojen gazının görevi, linyitin mineral maddesi içindeki katalitik etkisi olan bileşenlerin yardımıyla çözücünün yeniden hidrojenasyonunu sağlaması ve dehidrojenasyonunu yavaşlatması olarak açıklanmaktadır [150].

Hidrojen gazı sıvılaştırma reaksiyonlarında büyük kömür moleküllerini küçük moleküllere dönüştürmede (hidrokraking) oldukça büyük rol oynar. Reaksiyon sırasında



kömürden gelen hidrojen tüketimi heteroatomların ayrılması, hidrokarbon gazlarının üretimi ve asfaltinlerin yağlara hidrojenasyonu sırasında olmakta, kömürün başlangıçta çözünürleştirilmesi sırasında ise daha az hidrojen gazı harcanmaktadır. Bu gazın bir başka görevi ise oluşan serbest radikallerin kararlı hale gelmesinde ve istenmeyen yoğunlaşma reaksiyonlarının önlenmesinde etkili olmasıdır. Çözünürlüğün olabilmesi için kömürdeki zayıf bağların ısı olarak parçalanması ile oluşan serbest radikallerin hidrojenlenmesi gerekmektedir. Bu radikallere verilen hidrojen, hidrojen gazından, çözücüden veya bizzat kömürün kendisinden gelmektedir. Çözücü içerisindeki en önemli hidrojen kaynağı hidroaromatiklerdir. Antrasen yağı ve kreozot yağı gibi kömür türevi çözücüler kullanıldığında sıvılaştırma reaksiyonu ilerledikçe bu çözücülerin içerisindeki bazı bileşenlerin hidrojenlenmesi ile hidroaromatiklerin oluştuğu bilinmektedir [97]. Fakat reaksiyonun başlangıcında hidroaromatiklerin konsantrasyonu yok denecek kadar az olduğundan hidrojen gazı veya kömürün kendisi en önemli hidrojen kaynağı olmaktadır. Tablo 4.6'dan da görüldüğü gibi, antrasen yağı ve kreozot yağı kullanıldığında hidrojen tüketiminin daha fazla olması bu durumun bir göstergesidir.

Antrasen yağı ve kreozot yağı ile yapılan boş deneylerde hidrojen tüketimi Ek 2'den de görüleceği gibi özellikle katalizörlerle yapılan deneylerde oldukça fazladır. Bu yağlar daha önceden de belirtildiği gibi bünyesinde çok ve çeşitli bileşikler bulundurmaktadır. Bunlardan antrasen yağının yaklaşık % 8'ini oluşturan antrasenin hidrojen gazı varlığında tetrahidroantrasene dönüştüğü bilinmektedir. Bu konuda model çözücü olarak antrasen kullanılarak yapılan bir çalışmada 425 °C'da hidrojen gazı varlığında 15 dakikalık sürede antrasenin dihidroantrasene dönüşmesinin % 4.4 mertebesinde olduğu bulunmuştur [97]. Ayrıca yine bu yağların yapısında bulunan piren ve fenantren ile yapılan bir başka çalışmada bu çözücülerden hidrojen gazı



varlığında hidropiren ve hidrofenantren olduğu gözlenmiştir [85,108]. Dolayısıyla antrasen yağı ve kreozot yağının çok halkalı aromatik bileşiklerden oluşması ve bunların da hidrojen gazı ortamında hidroaromatiklere dönüşebilmesi bu gazın tüketimini artırmaktadır. Bu çalışmada kreozot yağı ve antrasen yağı ile yapılan deneylerde bazı linyitlerde en az tetralinle yapılan deneylerde olduğu gibi yüksek yağ verimi eldesi reaksiyon ortamında oluşan hidroaromatiklerden kaynaklandığı düşünülmektedir; çünkü özellikle bazı kömür minerallerinin katalizör olarak görev yaptığı reaksiyonlar sonucu oluşan bu hidroaromatikler en az tetralin kadar, hatta daha fazla etkili olabilmektedirler [85,97,167].

Tetralin model bir çözücü olduğundan sıvılaştırma proseslerinde başlangıç (start up) çözücüsü olarak, kreozot yağı ve antrasen yağı gibi kömür türevi çözücüler kullanılmaktadır. Bu yüzden bu çalışmada da bu iki çözücüyü karşılaştırmak daha faydalı olacaktır.

Çan, Yatağan ve Tunçbilek linyitlerinde kreozot yağının yağ veriminde, buna karşılık antrasen yağının asfalten veriminde daha iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Saray, Seyitömer ve Soma linyitlerinde ise antrasen yağının yağ verimini, kreozot yağının ise asfalten verimini artırdığı Şekil 4.18'den de görülmektedir. En fazla preasfalten verimi ise Çan linyiti hariç tüm kömürler ile antrasen yağı ile yapılan deneylerde elde edilmiştir. Seyitömer ve Tunçbilek linyitlerinde toplam dönüşüm ve sıvı verimi antrasen yağında daha fazladır. Diğer linyitlerde ise hemen hemen benzer verimlere ulaşılmıştır.

Linyitler arasında karşılaştırma yapacak olursak; en yüksek gaz verimi Saray ve Seyitömer linyitlerinde, en düşük gaz verimi ise Tunçbilek linyitinde ele geçmektedir. Yağ verimlerinin ise her üç çözücü ile yapılan deneylerde şu şekilde değiştiği gözlenmiştir:



- Tetralin kullanılarak; Saray>Çan>Yatağan>Seyitömer>Soma>Tunçbilek,

- Kreozot yağı kullanılarak; Saray>Yatağan>Seyitömer>Çan>Soma>Tunçbilek,

- Antrasen yağı kullanılarak; Saray>Seyitömer>Soma>Yatağan>Çan>Tunçbilek.

Bütün bu veriler bize çözücü-kömür etkileşiminin çok önemli olduğunu göstermektedir.

Yağ dönüşümü açısından, yukarıda da görüldüğü gibi, her üç çözücüde de en iyi verim Saray linyiti ile, en düşük verim ise Tunçbilek linyiti ile elde edilmiştir. Kreozot yağı ile yapılan deneylerde ise Saray linyitinden sonra en fazla yağ veriminin Yatağan linyitinde ele geçtiği Tablo 4.6 ve Şekil 4.18' den görülmektedir. Saray linyiti yüksek oranda kül içermektedir. Antrasen yağı ise Ek 2'den de görüldüğü gibi büyük oranda asfaltan içermektedir. Bütün bu nedenlerden dolayı bundan sonraki aşamalarda linyit olarak Yatağan, çözücü olarak ise kreozot yağı ile yapılan çalışmalara ağırlık verilmiştir.

Bazı çalışmacılar kömür ile reaksiyona sokmadan önce antrasen ve kreozot yağının hidrojenlenmesinin dönüşümü arttırdığını gözlemişlerdir [98,168,169]. Bu şekilde hidrojene edilmiş yağların kullanılması oldukça pahalı olan bir hidrojenasyon adımını gerektirmektedir. Diğer yandan Davies [100] tarafından yapılan bir çalışmada özellikle yüksek kaynama noktalı antrasen yağının hidrojene edilmiş antrasen yağına yakın ekstraksiyon verimi verdiğini gözlemiştir. Bu konuda yine Kuhlman [169] tarafından yapılan bir çalışmada dönüşümde en yüksek verimin H/C oranı 1.17 olan hidrojenlenmiş kreozot yağında bulunmuştur. H/C oranı 1.17'den büyük olan çözücü de ise toluende çözünen kesimin azaldığı gözlenmiştir. Yine hidrojenlenmiş antrasen yağı ile yapılan deneylerde yağın toplam hidrojen miktarı % 8-9 arasında olunca dönüşüm % 98'e ulaşmış, fakat bu miktarın üzerinde tekrar düşüş

kaydedilmiştir [164]. Çözücüye bu şekilde fazla hidrojen eklenmesi hidroaromatiklerin naftalin ve diğer doymuş hidrokarbonlara dönüşümünü artırmaktadır. Bu doymuş hidrokarbonlar hidrojen verici özelliğe sahip olmadıkları gibi kömür için de iyi bir çözücü değildirler. Yapılan başka bir çalışmada da alt bitümlü kömürlerde hidrojene edilmiş antrasen yağının kullanılmasının dönüşümü artırdığı, fakat linyitlerde bu etkinin fazla olmadığı gözlenmiştir [170]. Ancak yapısında fazla hidrojen içeren çözücülerin yüksek ranklı linyitlerde daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır [170]. Bütün bu nedenler, kreozot ve antrasen yağlarının katalizör varlığında ayrıca hidrojenlenmelerinin özellikle linyitlerin sıvılaştırma çalışmalarında gerek olmadığını göstermektedir.

4.3.3 Ortam Gazı Etkisi

Bu çalışmada ortam gazı olarak genelde hidrojen kullanılmıştır. Karşılaştırma yapmak amacıyla Yatağan linyiti ile bazı deneylerde azot ve sentez gazı ($\text{CO} + \text{H}_2$) kullanılmıştır. Bu deneylerde yine sıcaklık 440°C , basınç 80 bar, S/L oranı 2 ve çalışma koşullarındaki deney süresi bir saat olarak alınmıştır.

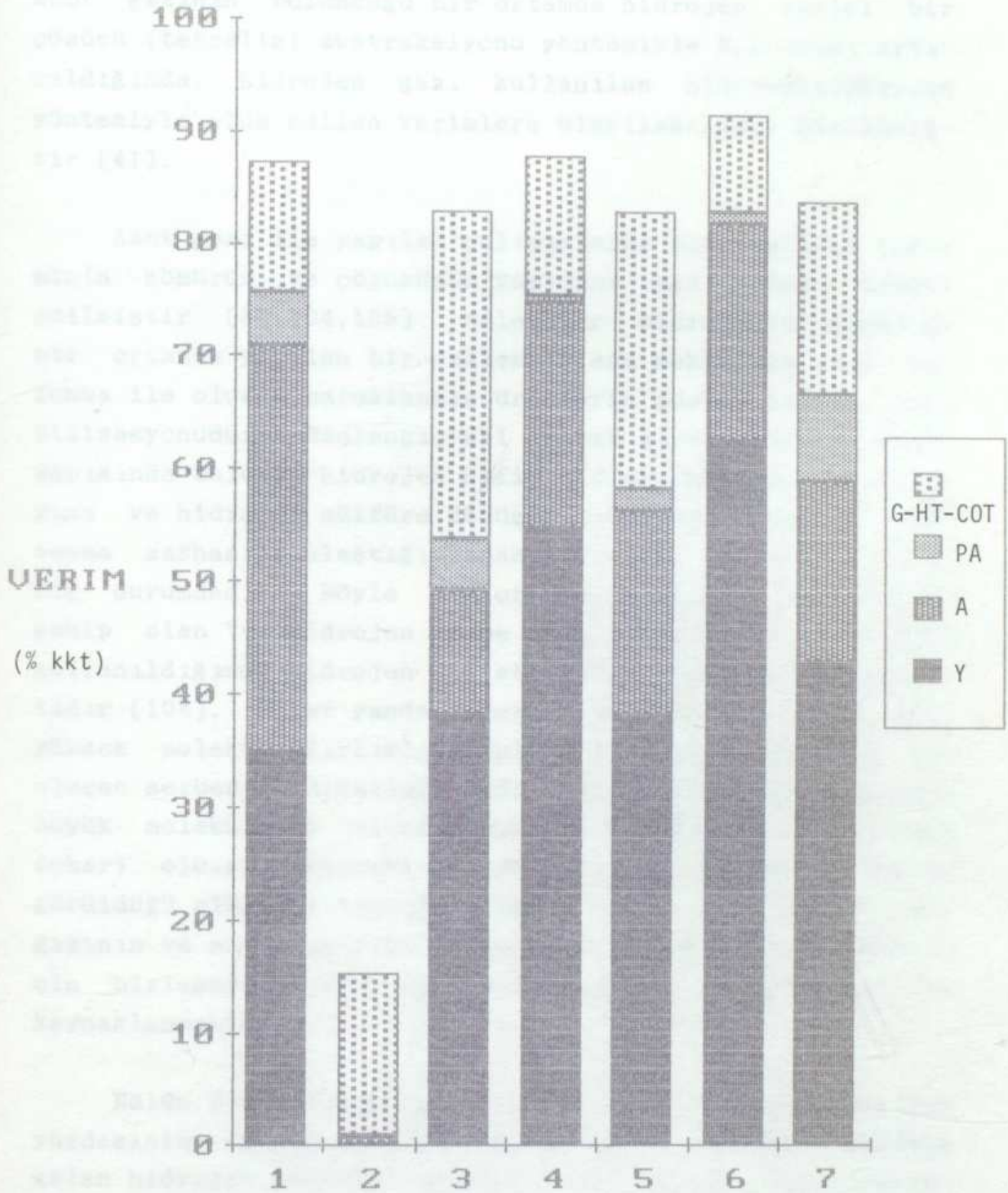
N_2 atmosferinde yapılan çalışmalar, hem H_2 gazının etkisini görmek, hem de çözücünün linyit üzerine etkisini ortaya çıkarmak amacıyla yapılmıştır. Tablo 4.7 ve Şekil 4.19'dan da görüldüğü gibi tetralin ve azot gazı ortamında yapılan deneylerde yağ, asfalten verimlerinde ve toplam dönüşümde azalma olmasına karşın, preasfalten veriminde bir artış kaydedilmiştir. Bu da azot gazı ve tetralin ortamında preasfaltenlerin asfalten ve yağlara daha az dönüştüğünü düşündürmektedir. Y/A oranı da hidrojen gazı ortamında yapılan deneylerden elde edilen oranlara göre daha düşüktür. Bu konuda yapılan başka bir çalışmada yine

Tablo 4.7 Değişik Ortam Gazlarında Yatağan Linyiti ile Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları⁺

Çözücü Ortam Gazı	Pi:Po (bar)	Ps (bar)	G (% kkt)	Y (% kkt)	A (% kkt)	PA (% kkt)	R (% kkt)	HT (CO ₂) (% kkt)	TD (% kkt)	TDk (% kkt)	Y/A	Gazların Molar Dağılımı			
												CO ₂ (% mol)	CO (% mol)	CH ₄ (% mol)	C ₂ H ₆ (% mol)
A.Y. H ₂	153;139	47	15.6	34.9	36.0	4.6	12.8	3.9	87.2	91.0	0.97	11.1	2.0	1.0	0.4
- N ₂	208;238	88	14.4	0.1	0.5	0.2	84.8	-	15.2	19.5	0.20	7.0	-	0.4	0.1
- CO+H ₂ (1:1)	157;147	60	58.0	38.2	11.1	4.4	17.1	2.2 (26.6)	82.9	87.7	3.44	40.0	-	0.6	0.2
K.Y. H ₂	148;138	46	17.9	53.0	20.0	0.6	12.3	3.0	87.7	92.5	2.65	12.1	1.9	1.0	0.3
- CO+H ₂ (1:1)	158;147	59	55.0	38.3	18.1	1.9	17.1	2.0 (28.4)	82.9	87.5	2.11	39.30	-	0.7	0.2
TEH H ₂	173;181	63	10.9	62.7	19.2	1.0	8.5	2.3	91.5	94.6	3.26	5.2	1.8	0.3	0.1
- N ₂	220;253	90	17.2	42.9	16.2	7.6	16.1	-	83.9	85.4	2.65	7.8	0.7	0.3	0.06

+ Bu deneylerde : T = 440 °C ; Pb= 80 bar ; S/L= 2 ; t= 1 saat alınmıştır.





Şekil 4.19. Ortam Gazının Yatağan Linyiti ile Yapılan Sivilaştırma Çalışmalarında Elde Edilen Ürünlerin Dağılımına Etkisi (T=440°C; P=80 bar S/L=2; t = 1 saat)

- 1) A.Y./H₂ 2) A.Y./N₂ 3) A.Y./CO+H₂(1:1) 4) K.Y./H₂
5) K.Y./CO+H₂(1:1) 6) TET/H₂ 7) TET/N₂

azot gazının bulunduğu bir ortamda hidrojen verici bir çözücü (tetralin) ekstraksiyonu yöntemiyle S/L oranı artırıldığında, hidrojen gazı kullanılan hidroekstraksiyon yöntemiyle elde edilen verimlere ulaşılabilirdiği gözlenmiştir [41].

Azot gazı ile yapılan çalışmalarda sıvılaştırma veriminin kömürün ve çözücünün yapısına bağlı olduğu tespit edilmiştir [88,104,105]. Moleküler hidrojenin olmadığı bir ortamda yapılan bir çalışmada ana mekanizma ısıl bozunma ile oluşan parçalanmış ürünlerin çözücü içinde stabilizasyonudur. Başlangıçtaki ısıtma süresi boyunca kömür yapısında bulunan hidrojen hafif hidrokarbonlara, su buharına ve hidrojen sülfüre dönüşür. Böylece kömür ısıl bozunma safhasına ulaştığı zaman hidrojen açısından fakir bir durumdadır. Böyle bir ortamda aromatik bir yapıya sahip olan ve hidrojen verme özelliği olmayan çözücüler kullanıldığında hidrojen ile stabilizasyon mümkün olmamaktadır [104]. Diğer yandan eğer çözücü antrasen yağı gibi yüksek molekül ağırlıklı grupları içeriyorsa bozunma ile oluşan serbest radikaller kendi aralarında birleşerek daha büyük molekülleri oluşturacaklardır. Bunun sonucu kok (char) oluşumu artacaktır. Bu çalışmada Tablo 4.7'den de görüldüğü gibi yağ veriminin hemen hemen sıfır olması azot gazının ve antrasen yağının varlığında kömür radikallerinin birleşerek büyük moleküllü grupları oluşturmasından kaynaklanmaktadır.

Bölüm 2.2.2'de de belirtildiği gibi linyitin oksijen yüzdesinin ve nem oranının yüksek oluşu nedeniyle meydana gelen hidrojen tüketimi ve basınç artışı gibi bazı sakıncalar sentez gazı kullanılarak giderilebilmektedir. Bu amaçla krezot yağı ve antrasen yağı ile sentez gazı ($CO + H_2$ (1:1) hacim oranı) varlığında yapılan çalışmalar Tablo 4.7 ve Şekil 4.19'dan görülmektedir. Antrasen yağı ve sentez gazı ile yapılan deneyler hidrojen gazı kullanılarak yapılan deneylerden alınan sonuçlarla karşılaştırıla-

cak olursa; sentez gazı kullanıldığında toplam dönüşüm, asfalten, preasfalten ve sıvı verimlerinin düştüğü, buna karşılık gaz verimlerinin oldukça fazla miktarda yükseldiği, yağ veriminin arttığı gözlenmiştir.

Kreozot yağı çözücü olarak kullanıldığında ise sentez gazı varlığında toplam dönüşüm, asfalten, yağ ve sıvı verimi azalmış, gaz veriminde yine büyük bir artış gözlenmiştir. Sentez gazı ile daha iyi verimlerin elde edilmesi için linyitin nemli olarak reaksiyona sokulması gerektiği bazı çalışmacılar tarafından belirtilmiştir [76]. Burada yapılan çalışmada kullanılan linyitin nemi çok düşüktür. Daha sonra ortama az miktarda (en fazla % 19.8 (kkt)) su konarak yapılan çalışmalarda yağ veriminin arttığı gözlenmiştir (Bkz. Bölüm 4.3.4.4).

4.3.4. Katalizör Etkisi

Bölüm 2.2.1'de belirtildiği gibi kömürün sıvılaştırılması çeşitli safhalardan meydana gelmektedir. Günümüzde bu safhaların hemen hepsi katalizör varlığında gerçekleşmektedir. Bu sebepten uygun katalizörlerin seçimi sıvılaştırma çalışmalarında oldukça büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışmada Marmara ve Ege bölgesi linyitlerinin sıvılaştırılmasında ne tür katalizörlerin kullanılabileceği ve katalizör konsantrasyonunun değişiminin sıvılaştırmaya etkisi incelenmeye çalışılmıştır. Halen sıvılaştırma çalışmalarında kullanılan en önemli katalizörler CoMo, NiMo gibi ticari katalizörler [153,159,162,171,171], çeşitli cevher konsantreleri [47], $ZnCl_2$, $SnCl_2$ gibi metal tuzu katalizörleri [41], kırmızı çamur [57] gibi atık katalizörlerdir. Bu araştırmada da iki tür katalizör kullanılmıştır. Bunlardan birincisi petrol rafinasyonunda hidrosülfürleme katalizörü olarak yaygın şekilde kullanı-

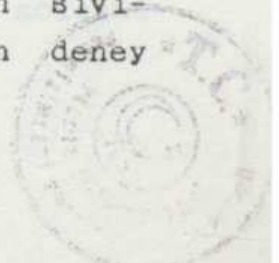
lan CoMo katalizörüdür. Bu katalizör petrol rafinasyonu ihtiyaçlarını karşılamak için ticari boyutta üretildiğinden birim maliyeti özel bir katalizörden daha ucuzdur. Çalışmada kullanılan ikinci katalizör ise alüminyum fabrikası atığı olan kırmızı çamurdur ve bu madde 2.2.1.2'de de belirtildiği üzere sıvılaştırma çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Kırmızı çamur ülkemizde Seydişehir Alüminyum tesislerinde büyük miktarda elde edilmekte ve atık olarak bir tarafa yığılmaktadır. Dolayısıyla maliyetinin olmaması ve Türkiye'de üretilmesi açısından ticari katalizörlerden daha fazla önem taşımaktadır.

4.3.4.1. CoMo Katalizörünün Sıvılaştırma Verimine Etkisi

Yukarıda belirtildiği gibi CoMo petrol rafinasyonunda kullanılan ve bu amaçla ticari olarak üretilen bir katalizördür. Grup III ve IV metallerinden oluşması ve γ -alumina ile desteklenmiş olması yüzünden kömür sıvılaştırılması için de önerilmektedir. Sıvılaştırma sırasında oluşan preasfalten ve asfalten kesimleri büyük moleküllu grupları içermelerinden dolayı difüzyonel dirençler oluşturmaktadır. Bu katalizör varlığında gerçekleştirilen sıvılaştırma çalışmalarında hidroekstraksiyon ile difüzyonel dirençlerin yenilerek daha küçük molekül ağırlıklı ürünlerin oluştuğu gözlenmiştir [153,158,162,172].

Yapıyı oluşturan CoMo ve γ -alüminanın oranı sabit olmayıp bu çalışmada PETKİM'den temin edilen % 4 CoO, % 10 MoO₃ ve alüminadan meydana gelmiş katalizör kullanılmıştır. Katalizör silindirlerinin çapı 2.6-3.0 mm olup, ortalama yığın yoğunluğu 0.5-0.6 kg/lt'dir.

CoMo katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen sıvılaştırma deneyleri önceki kısımlarda belirlenen deney



koşullarında gerçekleştirilmiştir. Yani çalışma sıcaklığı ve basıncı 440 °C ve 80 bar, çalışma koşullarındaki reaksiyon süresi 1 saat, S/L oranı 2 olarak uygulanmıştır. Çözücü olarak Bölüm 4.3.2'de seçimi yapılan kreozot yağı kullanılmış; Kat/L oranı ise kuru temelde % 7.5 olarak alınmıştır.

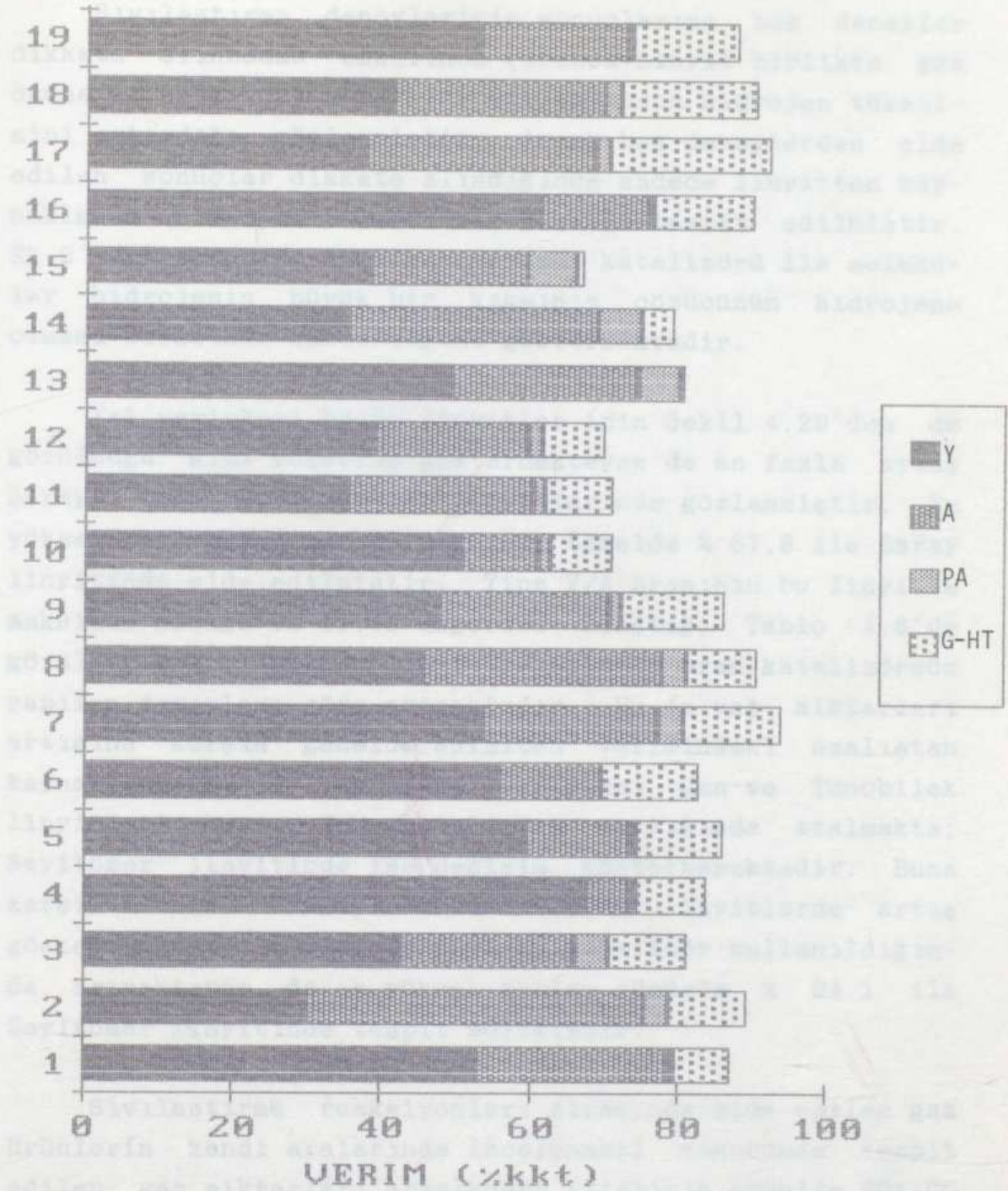
CoMo katalizörü ile yapılan tarama deneylerinde kullanılan linyitler için tespit edilen ortak özellik, Tablo 4.8 ve Şekil 4.20'de görüldüğü gibi gaz veriminin ve hidrojen tüketiminin düşmesi; yağ veriminin, Y/A oranının ve sıvı veriminin artmasıdır. Hidroekstraksiyon yöntemi kullanan kömür sıvılaştırma proseslerinde önemli iki problemle karşı karşıya kalınmaktadır. Bunlar, yağ veriminin yavaş olarak artması ve hidrokarbon gazları çıkışının artmasıdır ki her iki durumda da hidrojen yeterli olarak kullanılamamaktadır. Sıcaklığın yükselmesi ile yağ verimi artmasına rağmen gaz çıkışı daha da hızlanmakta bu da hidrojen tüketimini fazlalaştırmaktadır. Bu sorun katalizör kullanılması ile bir ölçüde giderilmektedir [55]. Uygun katalizör varlığında gaz veriminin düşüşü benzer şekilde birçok araştırmacı tarafından da belirlenmiştir [46,49,159,173]. Bu çalışmada gaz veriminde en fazla düşüş Saray linyitinde gözlenmiş ve katalizörsüz ortamda % 18.8 olan verimin, katalizörlü ortamda % 12.8'e indiği tespit edilmiştir. Çan linyitinde de gaz verimi Saray linyiti ile elde edilene yakın miktarda değişim göstererek % 13.9'dan % 9.7'ye inmiştir. Chavarria [159] ve arkadaşları kömür dönüşümünün artışı ile gaz veriminin azaldığını belirlemişlerdir. Pirolitik bir proses olan kömür sıvılaştırılması sırasında zayıf kimyasal bağlar ısı olarak parçalanarak serbest radikalleri oluşturmaktadır. Bu aktif parçacıklar kendi aralarında birleşebilir veya hidrojen ile reaksiyona girerek düşük molekül ağırlıklı ürünler oluştururlar. Katalizör kullanılmaması durumunda bu serbest radikallerin hidrojen ile reaksiyona girerek düşük molekül ağırlıklı gazları oluşturduğu düşünülebilir.

Tablo 4.8 CoMo ve Kırmızı Çamur Katalizörlerinin Ürün Dağılımına Etkisini Gösteren Deneysel Sonuçlar⁺

İlmyit Kat.	Kat/L (% kt)	Pi;Po (bar)	Ps (bar)	G (% kkt)	Y (% kkt)	A (% kkt)	PA (% kkt)	R (% kkt)	HT (% kkt)	TD (% kkt)	Y/A	Gazların Molar Dağılımı			
												CO ₂ (% mol)	CO (% mol)	CH ₄ (% mol)	C ₂ H ₆ (% mol)
ÇA	CoMo	7.5	159;129	38	9.7	53.1	26.0	0.5	12.4	87.6	2.04	6.9	1.0	1.0	0.4
-	K.Ç.	3.0	161;139	42	13.8	30.2	45.6	3.3	10.5	89.5	0.66	5.4	1.0	0.6	0.3
-	-	-	159;140	49	13.9	42.8	23.5	4.5	18.6	81.4	1.82	5.5	0.9	0.8	0.2
SA	CoMo	7.5	144;128	40	12.8	67.8	5.9	0.8	15.8	84.2	11.49	5.2	1.1	0.5	0.2
-	K.Ç.	3.0	164;150	49	16.7	59.7	14.1	0.7	13.5	86.5	4.23	3.3	1.0	0.3	0.1
-	-	-	159;139	49	18.8	55.8	13.9	0.1	16.8	83.2	4.01	5.9	1.3	0.5	0.1
SE	CoMo	7.5	156;140	48	14.1	53.6	23.8	3.5	5.9	94.1	2.25	10.5	1.6	0.8	0.3
-	K.Ç.	3.0	170;158	50	12.5	45.5	32.2	3.3	9.2	90.8	1.41	7.4	1.7	0.4	0.2
-	-	-	160;142	49	17.3	47.5	23.4	1.5	13.7	86.3	2.03	11.6	2.5	0.8	0.3
SO	CoMo	7.5	150;126	44	9.8	50.9	10.2	1.6	28.7	71.3	4.99	3.7	1.2	0.5	0.1
-	K.Ç.	3.0	162;158	59	11.4	35.6	24.9	1.6	28.9	71.1	1.43	2.4	1.0	0.2	0.1
-	-	-	155;148	59	11.4	39.3	20.6	1.8	29.9	70.1	1.91	11.6	2.5	0.8	0.3
TU	CoMo	7.5	139;115	38	1.9	49.4	25.1	5.7	19.1	80.9	1.97	2.5	-	0.2	0.05
-	K.Ç.	3.0	149;130	44	7.2	35.4	33.7	5.9	20.6	79.4	1.05	2.0	0.1	0.5	0.2
-	-	-	148;129	47	3.8	37.9	21.4	6.8	32.8	67.2	1.77	2.0	1.0	0.9	0.2
YA	CoMo	7.5	139;124	39	15.9	61.1	14.8	0.4	9.9	90.1	4.13	13.1	1.7	1.2	0.4
-	K.Ç.	7.5	152;139	47	25.2	37.4	31.4	1.8	7.7	92.3	1.19	12.0	1.6	0.6	0.2
-	K.Ç.	3.0	153;140	47	21.9	41.2	28.4	2.3	9.6	90.4	1.45	9.6	1.6	0.6	0.1
-	-	-	148;138	46	17.9	53.0	20.0	0.6	12.3	87.7	2.65	12.1	1.9	1.0	0.3

+ Bu deneylerde : T = 440 °C ; Pb = 80 bar ; S/L = 2 ; t = 1 saat ;
O.G. = H₂ ; S = K.Y. alınmıştır.





Şekil 4.20. 440°C ve 80 bar'da CoMo ve Kırmızı Çamur Katalizörlerinin Ürün Dağılımına Etkisi (O.G.=H₂ ; S/L = 2; t= 1 saat; S = K.Y.)

- 1)CA/CoMo 4)SA/CoMo 7)SE/CoMo 10)SO/CoMo 13)TU/CoMo 16)YA/CoMo
 2)CA/K.Ç. 5)SA/K.Ç. 8)SE/K.Ç. 11)SO/K.Ç. 14)TU/K.Ç. 17)YA/K.Ç.1
 3)CA/- 6)SA/- 9)SE/- 12)SO/- 15)TU/- 18)YA/K.Ç.2
 19)YA/-

(1) Kat/L=% 7.5 ; (2) Kat/L=% 3.0 ; (-) Katalizörsüz deney

Sivilaştırma deneylerinin sonuçlarına boş deneyler dikkate alınmadan bakılınca (Çözücü+Linyit birlikte göz önüne alındığında) katalizör kullanımının hidrojen tüketimini artırdığı gözlenmiştir. Ancak boş deneylerden elde edilen sonuçlar dikkate alındığında sadece linyitten kaynaklanan hidrojen tüketiminin düştüğü tespit edilmiştir. Ek 2'deki sonuçlar incelenince CoMo katalizörü ile moleküller hidrojenin büyük bir kısmının çözücünün hidrojene olması sırasında harcandığını göstermektedir.

Yağ verimleri bütün linyitler için Şekil 4.20'den de görüldüğü gibi yükseliş göstermekteyse de en fazla artış Saray, Soma ve Tunçbilek linyitlerinde gözlenmiştir. En yüksek yağ verimi ise kuru külsüz temelde % 67.8 ile Saray linyitinde elde edilmiştir. Yine Y/A oranının bu linyitte maksimum olduğu ve 11.49 değerine ulaştığı Tablo 4.8'de görülmektedir. Bütün linyitler için bu oran katalizörsüz yapılan deneylere göre artmaktadır. Bu da yağ miktarları artışına karşın genelde asfalten verimindeki azalıştan kaynaklanmaktadır. Asfalten verimleri Çan ve Tunçbilek linyitleri hariç CoMo katalizörü varlığında azalmakta; Seyitömer linyitinde ise değişim göstermemektedir. Buna karşılık sıvı ürünlere dönüşüm bütün linyitlerde artış göstermektedir. Toplam dönüşüm bu katalizör kullanıldığında artmaktaysa da en yüksek toplam dönüşüm % 94.1 ile Seyitömer linyitinde tespit edilmiştir.

Sivilaştırma reaksiyonları sırasında elde edilen gaz ürünlerin kendi aralarında incelenmesi sonucunda tespit edilen gaz miktarları arasındaki ilişkinin genelde $CO_2 > CO$ ve $CH_4 > C_2H_6$ şeklinde olduğu görülmüştür (Bkz. Tablo 4.5, 4.6 ve 4.8). Benzer durum Kitaoka ve çalışma arkadaşlarıncada da [46] gözlenmiştir.



4.3.4.2. Kırmızı Çamur Katalizörünün Sıvılaştırma Verimine Etkisi

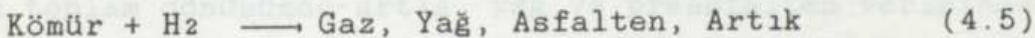
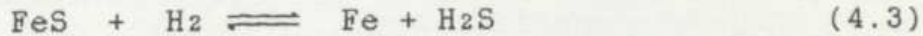
Alüminyum fabrikası atığı olan kırmızı çamur büyük miktarda Fe, Al, Ti, Na, Ca ve Si oksitlerinden oluşmaktadır. İkinci Dünya Savaşı sırasında ticari düzeyde kömür sıvılaştırması yapan Almanya bu maddeyi katalizör olarak kullanmıştır [41].

Deneylerde kullanılan kırmızı çamur daha önceden de bahsedildiği gibi Seydişehir Alüminyum tesislerinden temin edilmiştir. Bu kırmızı çamurun içeriği % 15.03 SiO_2 , % 35.96 Fe_2O_3 , % 21.04 Al_2O_3 , % 4.56 TiO_2 , % 9.3 Na_2O ve % 3.5 CaO 'dir. Deneysel çalışma koşulları yani sıcaklık, basınç, S/L oranı ve reaksiyon koşullarındaki çalışma süresi CoMo katalizörü için uygulanan değerlerdir. Ancak Kat/L oranı Bölüm 4.3.4.3'de yapılan deneylerden elde edilen sonuca göre % 3 (kt) olarak seçilmiştir.

Bu çalışmada kullanılan bütün linyitlerle gerçekleştirilen deneyler sonucunda toplam dönüşüm ve genelde sıvı veriminin bu katalizör varlığında arttığı görülmektedir. Çan, Saray ve Yatağan linyitleri için toplam dönüşümlerdeki artış CoMo katalizörüne nazaran daha fazla olmasına karşın diğer linyitlerde bu artış daha düşük kalmıştır. Hidrojen tüketim miktarı Çan ve Tunçbilek'te önemli bir değişim göstermemesine karşın diğer linyitlerde azalmaktadır. Ek 2'ye bakılacak olursa çözücünün hidrojen tüketim miktarı CoMo katalizörü varlığında yapılan deneylere göre daha azdır. Bu da kırmızı çamurun çözücüyü hidrojene etmede CoMo katalizöründen daha az etkili olduğunu göstermektedir. Gaz verimleri beklenilenin aksine Tunçbilek ve Yatağan Linyitlerinde artmıştır. Yağ verimleri genelde düşmüş ancak Saray linyitinde çok az artış göstermiştir. Buna karşılık asfalten verimleri bütün linyitlerde fazlalaşmaktadır. Y/A oranının Saray hariç tüm linyitlerde azalması kırmızı çamurun asfaltenleri yağa

dönüştürmede bu koşullar altında etkili olmadığını, hidrojenleme tepkimeleri yerine piroliz tepkimelerini katalizlediğini düşündürmektedir.

Demirli bileşiklerin katalizör etkisi sadece FeS, Fe₂O₃ ve Fe kullanılarak pek çok çalışmacı tarafından gösterilmiştir [38,46,49,51,173]. Kırmızı çamurun katalitik etkisinin, yapısında bulunan Fe₂O₃'den kaynaklandığı bilinmektedir. Fakat sadece demir bileşiklerinin katalizör olarak kullanımının sivilaştırma verimini çok etkilemediği gözlenmiştir [51]. Fe bileşikleri yanında az miktarda elementel kükürt de kullanılmış ve verimlerde büyük oranda artış tespit edilmiştir. Demir bileşikleri ve kükürt kullanımı, H₂S ve pirotit oluşumuna neden olmakta, bunlar da katalizör olarak etkili olmaktadır [49,51,62,174]. Okutani [174] tarafından kırmızı çamur+kükürt varlığında yapılan çalışmada reaksiyon mekanizması şu şekilde açıklanmaktadır:



Buna göre moleküler hidrojen ile kükürt reaksiyona girerek H₂S oluşturmakta; reaksiyon ortamında oluşan FeS varlığında hidrojen sülfür, kükürt ve hidrojene ayrılmaktadır. H₂S'in parçalanması sonucu oluşan H₂ normal H₂ gazından daha aktiftir ve kömür hidrojenasyonunda önemli bir rol oynadığı düşünülmektedir. Yine aynı çalışmada kırmızı çamura kükürt eklendikçe dönüşüm ve toluende çözünme kesimde artış gözlenmiştir.



Ayrıca Bölüm 2.2.1.1'de belirtildiği gibi reaksiyon sırasında oluşan pirit veya kömürün bünyesinde bulunan pirit, H_2 ile reaksiyona girerek pirotit oluşturmakta ve bu sırada H_2S gazı çıkmaktadır. Bu gazın katalitik etkiye sahip olduğu pek çok araştırmacı tarafından gösterilmiştir [52-54].

Bu çalışmada kullanılan linyitlerin yüksek kükürt içeriği yüzünden ayrıca bir kükürt kaynağına gerek olmayacağı düşünülmüşse de, kül ve kömürde bulunan kükürdün yeterli miktarda pirotit ve H_2S oluşturmada etkisiz kaldığı yağ miktarındaki düşüşlerden gözlenmektedir.

4.3.4.3. Katalizör/Linyit Oranının Sıvılaştırma Verimine Etkisi

Katalizör/liniyit oranı sıvılaştırma çalışmalarında ikinci dereceden etkin bir parametre olduğundan bu çalışmada ayrıntılı olarak incelenmemiştir. CoMo katalizörü kullanılarak yapılan deneylerde bu oran literatüre göre % 7.5 (kt) olarak seçilmiştir [153,173,175].

Kırmızı çamur için ise iki oran % 3 (kt) [58,60-63, 176] ve % 7.5 (kt) seçilerek deneyler yapılmıştır. Katalizör konsantrasyonu artınca asfaltten, gaz, hidrojen tüketimi ve toplam dönüşümde artış, yağ ve preasfaltten veriminde ise azalış gözlenmiştir (Bkz. Tablo 4.8). Sıvı veriminde değişiklik olmazken, Y/A oranı % 3'lük katalizör oranında artmıştır. Besson [177] tarafından yapılan bir çalışmada NiMo ve Fe_2O_3 katalizörleri kullanılarak katalizör konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Katalizör konsantrasyonunun % 0.6'dan % 5'e artması ile dönüşüm ve hidrojen tüketiminin arttığı, buna karşılık % 1'in üstündeki konsantrasyonlarda yağ dönüşümünde herhangi bir artış olmadığı gözlenmiştir. Tischer ve Utz [177] 430 °C'da CoMo



katalizörü ile yaptığı çalışmada Kat/L oranının artmasının toplam dönüşüme çok az etkisi olduğunu, buna karşılık yağ verimini artırdığını bulmuştur. Başka bir araştırmada da kataliz konsantrasyonun % 1'den % 10'a çıkartılmasıyla dönüşümde çok büyük bir değişiklik olmamasına rağmen, hiç katalizör kullanılmayan durumdan % 1 katalizör kullanılan duruma geçişte, dönüşümdeki artışın çok yüksek olduğu görülmüştür [178].

Katalizör parçacık büyüklüğünün etkisi bazı çalışmacılar tarafından incelenmiştir. Katalizör parçacıklarının boyutunun toplam dönüşüm hızına bir etkisi gözlenmemiştir [179]. Buna karşılık yapılan başka bir araştırmada asfaltten ve yağ oluşumunda kataliz parçacıklarının büyüklüğünün etkili olduğu bulunmuştur [171]. Katalizör parçacık boyutunun küçülmesi reaksiyon ürünlerinin aktif katalizör yüzeyi ile temas etmesini kolaylaştırdığı ve bunun sonucunda yağ ve asfaltene dönüşüm reaksiyonlarıyla hidrojen tüketimini artırdığı, preasfaltten verimini düşürdüğü ileri sürülmüştür [171]. Bu çalışmada ise kırmızı çamur toz halinde, CoMo ise çapı 2.6-3.0 mm arasında değişen silindirler halinde kullanılmıştır. Gözenek yapısına ve bileşimine zarar verilebileceği düşünülerek CoMo katalizörü toz haline getirilmemiştir.

4.3.4.4. Katalizör Ortamında Sentez Gazının, Karbonmonoksitin ve Suyun Yatağan Linyitinin Sıvılaştırma Verimine Etkisi

Çeşitli kaynaklar saf CO veya sentez gazı olarak isimlendirilen CO + H₂ gaz karışımının kullanılmasıyla özellikle düşük ranklı kömürlerde yüksek dönüşüm ve yağ verimleri elde edilebileceğini belirtmektedirler [76,77].

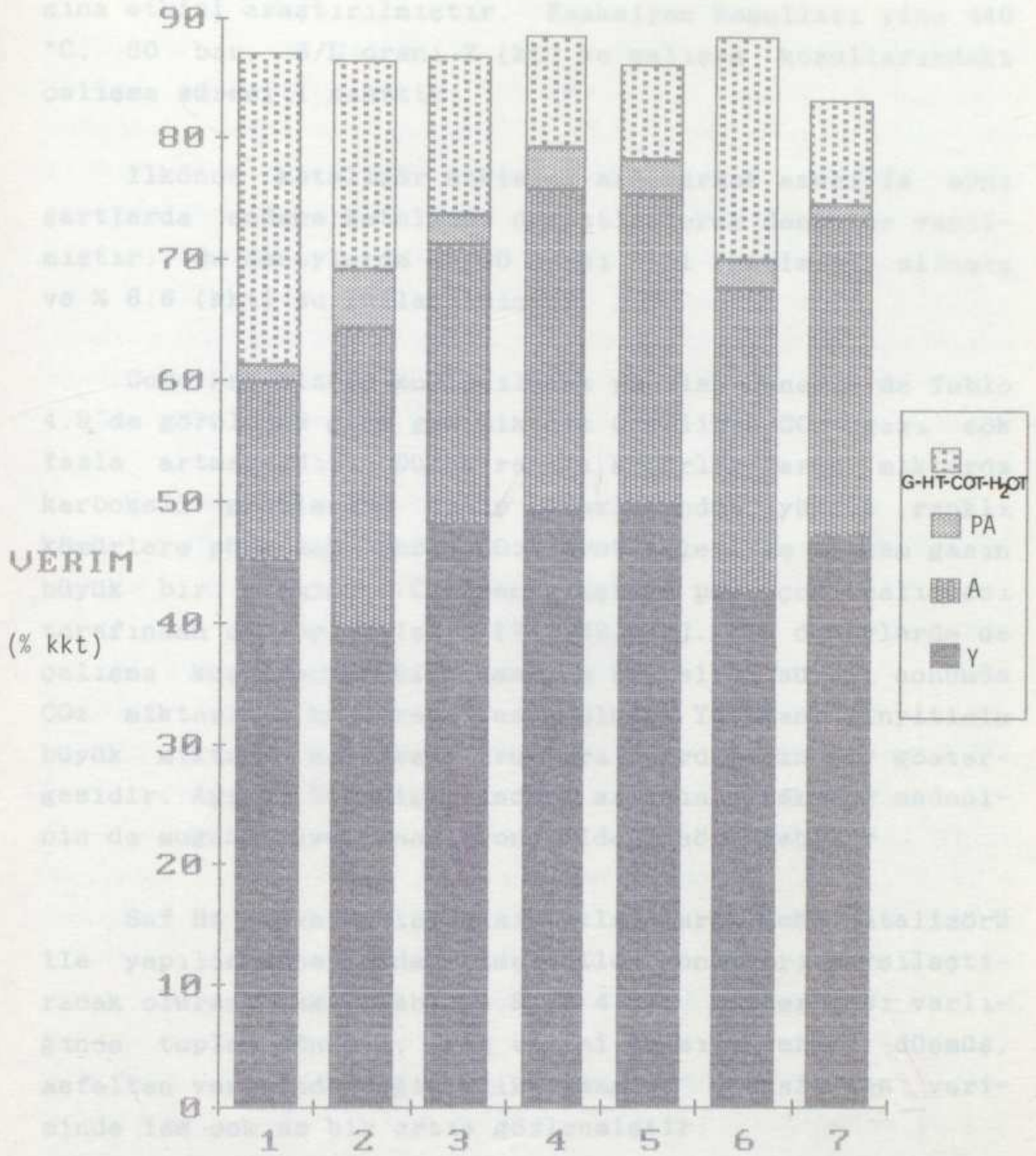
Bu çalışmada da sentez gazının ve saf CO gazının su ve katalizör varlığında Yatağan linyitinin sıvılaştırılma-



Tablo 4.9 Katalizör ve Su Kullanılarak, CO ve CO+H₂ Gazı Ortamında Yatağan Linyiti Kullanılarak Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları⁺

Ortan Gazı	Kat.	Kat/L (% kt)	Su/L (% kt)	Pi;Po (bar)	Ps (bar)	G (% kkt)	Y (% kkt)	A (% kkt)	PA (% kkt)	R (% kkt)	TD (% kkt)	ET (% kkt)	COT (% kkt)	H ₂ O ⁺ (% kkt)	Y/A	Gazların Molar Dağılımı		
																CO ₂ (% mol)	CH ₄ (% mol)	C ₂ H ₆ (% mol)
H ₂ +CO (1-1)	CoMo	7.5	6.7	155;150	59	54.7	45.1	14.8	1.3	12.9	87.1	1.2	21.7	5.9	3.05	49.6	0.6	0.2
H ₂ +CO (1-1)	I.Ç.	3.0	-	155;151	60	50.5	39.5	24.8	4.9	13.6	86.4	1.2	32.1	-	1.59	34.2	0.4	0.1
H ₂ +CO (1-1)	I.Ç.	3.0	6.7	155;155	60	57.4	48.2	23.1	2.4	13.1	86.9	1.0	37.2	6.0	2.09	41.5	0.5	0.2
H ₂ +CO (1-1)	I.Ç.	3.0	19.8	184;181	68	64.3	49.4	26.4	3.6	11.4	88.6	0.4	38.6	16.1	1.87	42.4	0.5	0.1
H ₂ +CO (1-3)	I.Ç.	3.0	19.8	184;189	70	70.5	49.8	25.6	2.9	13.8	86.2	0.03	44.4	18.2	1.94	47.7	0.4	0.1
H ₂ +CO (2-1)	I.Ç.	3.0	19.8	180;178	60	46.9	42.5	25.2	2.3	11.4	88.6	1.4	18.3	8.6	1.69	27.5	0.4	0.1
CO	I.Ç.	3.0	19.8	202;200	77	84.4	47.2	26.3	1.3	16.6	83.4	-	57.3	18.5	1.79	49.5	0.5	0.1

⁺ Bu deneylerde : T = 440 °C ; Pb = 80 bar ; S/L = 2 ; t = 1 saat ; S= K.Y. alınmıştır.



Şekil 4.21. Yatağan Linyiti, Katalizör ve Su Kullanılarak CO ve CO+H₂ Gazı Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneyleri (T=440°C; P=80 bar; S=K.Y.; t = 1 saat).

- | | |
|---|---|
| 1) H ₂ +CO(1:1)\CoMo\Su/L=6.7 | 5) H ₂ +CO(1:3)\K.Ç.\Su/L=19.8 |
| 2) H ₂ +CO(1:1)\K.Ç.\Susuz | 6) H ₂ +CO(3:1)\K.Ç.\Su/L=19.8 |
| 3) H ₂ +CO(1:1)\K.Ç.\Su/L=6.7 | 7) CO\K.Ç.\Su/L=19.8 |
| 4) H ₂ +CO(1:1)\K.Ç.\Su/L=19.8 | |



sına etkisi araştırılmıştır. Reaksiyon koşulları yine 440 °C, 80 bar, S/L oranı 2 (kt) ve çalışma koşullarındaki çalışma süresi 1 saattir.

İlkönce katalizör etkisini araştırmak amacıyla aynı şartlarda sadece katalizör değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde H₂/CO oranı 1:1 (hacimsel) alınmış ve % 6.6 (kkt) su kullanılmıştır.

CoMo katalizörü kullanılarak yapılan deneylerde Tablo 4.9'de görüldüğü gibi gaz miktarı özellikle CO₂ gazı çok fazla artmaktadır. Düşük ranklı kömürler fazla miktarda karboksil gruplarına sahip olduklarından yüksek ranklı kömürlere göre daha fazla CO₂ ürettikleri ve toplam gazın büyük bir kısmının CO₂'den oluştuğu pek çok çalışmacı tarafından da gözlenmiştir [74,162,172]. Bu deneylerde de çalışma koşullarındaki 1 saatlik reaksiyon süresi sonunda CO₂ miktarının bu derece fazla oluşu Yatağan linyitinin büyük miktarda karboksil grupları içerdiğinin bir göstergesidir. Ayrıca CO₂ miktarındaki artışın diğer bir nedeninin de sugazı kayma reaksiyonu olduğu söylenebilir.

Saf H₂ veya sentez gazı kullanılarak CoMo katalizörü ile yapılan deneylerden elde edilen sonuçları karşılaştıracak olursak (Bkz. Tablo 4.8 ve 4.9); sentez gazı varlığında toplam dönüşüm, yağ verimi ve sıvı verimi düşmüş, asfaltan veriminde değişiklik olmamış, preasfaltan veriminde ise çok az bir artış gözlenmiştir.

Saf hidrojen ve sentez gazı kullanılarak ayrıca kırmızı çamur katalizörü ile yapılan deneylerin sonuçları yine Tablo 4.8 ve 4.9'dan karşılaştırılabilir. CoMo katalizörüne benzer şekilde kırmızı çamurda da gaz veriminde büyük bir artış gözlenmiştir. Kırmızı çamur ile sentez gazı ortamında (% 6.7 su varlığında) yağ ve sıvı verimlerinde artış, asfaltan verimi ve toplam dönüşümde bir azalma tespit edilmiştir.



Sentez gazı ortamında CoMo ve kırmızı çamur ile eş koşullarda gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda toplam dönüşümde önemli bir farklılık mevcut olmamasına karşılık, CoMo katalizöründe % 45.1 (kkt) olan yağ verimi, kırmızı çamurda % 48.2 (kkt)'ye çıkmıştır. Asfaltten ve preasfaltten veriminde de kırmızı çamur ortamında bir artış gözlenmektedir. Kırmızı çamur ortamında CO tutulması da daha fazla olmaktadır. Bütün bu sonuçlardan kırmızı çamurun sentez gazı varlığında özellikle yağ ve asfaltten verimlerinde sağladığı artış yüzünden CoMo'a göre bu şartlarda daha etkin bir katalizör olabileceği düşünülebilir.

Bundan sonra yapılan deneylerde kırmızı çamur katalizörü ortamında suyun etkisi incelenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla; su kullanılmadan ve % 6.7 (kkt) ile % 19.8 (kkt)'lik su ortamlarında elde edilen deney sonuçlarının karşılaştırılması yoluna gidilmiştir. Gaz verimleri beklendiği gibi su miktarının artışı ile birlikte fazlalaşmaktadır. Bunun nedeninin ortamdaki suyun fazlalaşması ile sugazı kayma reaksiyonu sonucu oluşan CO₂ miktarının artışı olduğu söylenebilir. Suyun verime olumlu etkisi olduğu yağ verimlerinin % 39.5 (kkt)'den, % 49.4 (kkt)'e çıkması; sıvı verimlerinin ise % 69.2'den % 79.4 (% kkt)'e çıkması ile anlaşılmaktadır. Ancak su miktarının 3 misli artırılması durumunda yağ verimindeki artış çok azdır. Bu da su miktarındaki değişikliğin bu seviyede yağ verimine çok fazla etkili olmadığını göstermektedir. Basınç değişimlerine, yani P_i ve P_o değerlerine bakıldığında su kullanılması ile birlikte bu değerlerin arttığı görülmektedir. Susuz ortam koşullarında 165 bar olan P_i basıncı % 19.8 (kkt)'lik su kullanımında 194 bar'a ulaşmaktadır. Su gazı kayma reaksiyonu ile hidrojen üretebilmek için daha fazla suyun kullanılmasının P_i basıncını çok yüksek değerlere çıkaracağı anlaşılmaktadır. Bu da çalışma güvenliği açısından sakıncalı durum yaratacağından su miktarında daha fazla artışa gidilmemiştir.



H₂/CO oranının sıvılaştırma verimine etkisini görmek amacıyla % 19.8 (kkt) su ve kırmızı çamur katalizörü ortamında bu oran değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Besleme gazında CO miktarının artışı ((1:1)'den (3:1)'e) ile yağ, toluende çözünenler ve sıvı verimlerinde değişiklik gözlenmezken, toplam dönüşümde ise çok az bir düşüş kaydedilmiştir. Beslenen CO miktarı arttıkça gaz verimlerinde büyük oranda artış gözlenmiştir. Gaz artışına paralel olarak CO ve su tüketimi de artmıştır. Besleme gazındaki H₂ miktarının artışı yağ, toluende çözünenler ve sıvı verimlerinin düşüşüne neden olmuştur.

Sentez gazı kullanımındaki amaç pahalı bir gaz olan hidrojenin kullanım miktarının azaltılmasıdır. H₂/CO oranının 1:1 olması durumunda bu oranın 1:3 olduğu koşullarda elde edilen verimlere çok yakın verimler elde edilmiştir. Buna göre 1:3 oranının bu deney koşulları için uygun bir oran olduğu söylenebilir.

4.3.5. Reaksiyon Süresinin ve Hızlı Soğutmanın Sıvılaştırma Verimine Etkisi

Reaksiyon sıcaklığı, basıncı ve reaksiyon süresi proses şartlarını belirleyici üç ana değişkendir ve aralarında büyük ölçüde etkileşim bulunmaktadır [33-36]. Reaksiyon süresinin artması genelde dönüşümü ve ürün kalitesini artırmaktadır. Fakat uzun reaksiyon süreleri özellikle yüksek sıcaklıklarda kötü sonuçlar vermektedir [64]. Buna karşılık düşük sıcaklıklar ve basınçlar uzun reaksiyon sürelerini gerektirmektedir.

Reaksiyon süresinin etkisinin bu çalışmada ayrıntılı olarak incelenmemesinin nedeni otoklavın ısıtılması ve soğutulması sırasında devam eden sıvılaştırma reaksiyonlarının nominal reaksiyon süresinin saptanmasını mümkün kılma-



masıdır [46,181]. Karşılaştırma yapmak amacıyla Çan linyiti, hidrojen gazı, kreozot yağı ve CoMo katalizörü varlığında 440 °C, 80 bar, S/L=2 alınarak, 30 dakikadan başlayarak yine otuzar dakikalık artışlarla 120 dakikaya kadar reaksiyon süresinin etkisi hızlı soğutma yapılarak incelenmiştir. Diğer deneylerde reaksiyon süresi daha önceden de belirtildiği gibi 1 saat olarak seçilmiştir. Ancak deneylerde reaksiyon süresi sonunda hızlı soğutma yapılmamıştır. Birçok pilot tesiste reaksiyon süresi 1 saat olarak alınmaktadır [64]. Kaynaklarda da pek çok çalışmada süre 1 saat olarak seçilmiştir [46,50,59,63,159, 173,177].

Çan linyitinin sıvılaştırma potansiyeline sürenin etkisi Tablo 4.10, Şekil 4.22 ve 4.23'den görülmektedir. Sürenin 30 dakikadan 120 dakikaya çıkışı ile gaz veriminde artış gözlenmiştir. Birçok araştırmacı tarafından reaksiyonun ilk 10 dakikası içinde daha fazla gazlaşma meydana geldiği ve oluşan gaz ürünlerin çoğunun özellikle düşük ranklı kömürlerde karbonoksitleri (CO_x) olduğu tespit edilmiştir [158,162,180,181]. Bu olay dekarboksilasyon olarak adlandırılmaktadır. 20. dakikadan sonra ise dekarboksilasyonla hidrokarbon gazları oluşmaktadır. Dekarboksilasyon reaksiyonunun nedeni, ilk 10 dakika içinde ısı ile zayıf karboksil ve karbonil gruplarının arasındaki bağların parçalanarak gaz ürünlerin artması ve daha sonra bu artışın çok az olması, hatta sabit kalmasıdır [158,180]. Bu çalışmada da Tablo 4.10'dan da görüldüğü gibi CO_2 'in mol yüzdesinde sürenin artışı ile az bir artış olurken, CO mol yüzdesi sabit kalmıştır.

Asfalten verimi reaksiyon süresinin artışı ile birlikte azalış göstermektedir. Aynı davranış preasfalten veriminde de gözlenmektedir. 30 dakika içinde % 4.8 (kkt)'e ulaşan preasfalten verimi 120 dakika sonunda % 1.9 (kkt)'a inmiştir.

Linyit kömürünün amorf polimerik bir yapıda olduğu

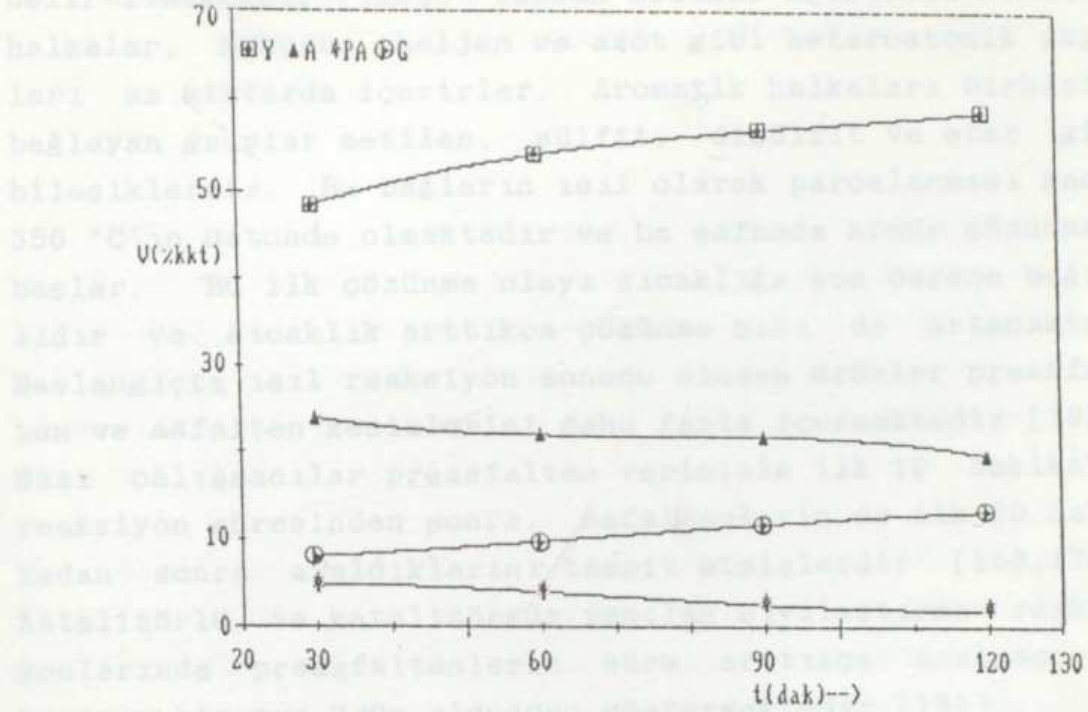


Tablo 4.10 Çan Linyiti için Sürenin ve Hızlı Soğutmanın Ürün Dağılımına Etkisini Gösteren Sonuçlar*

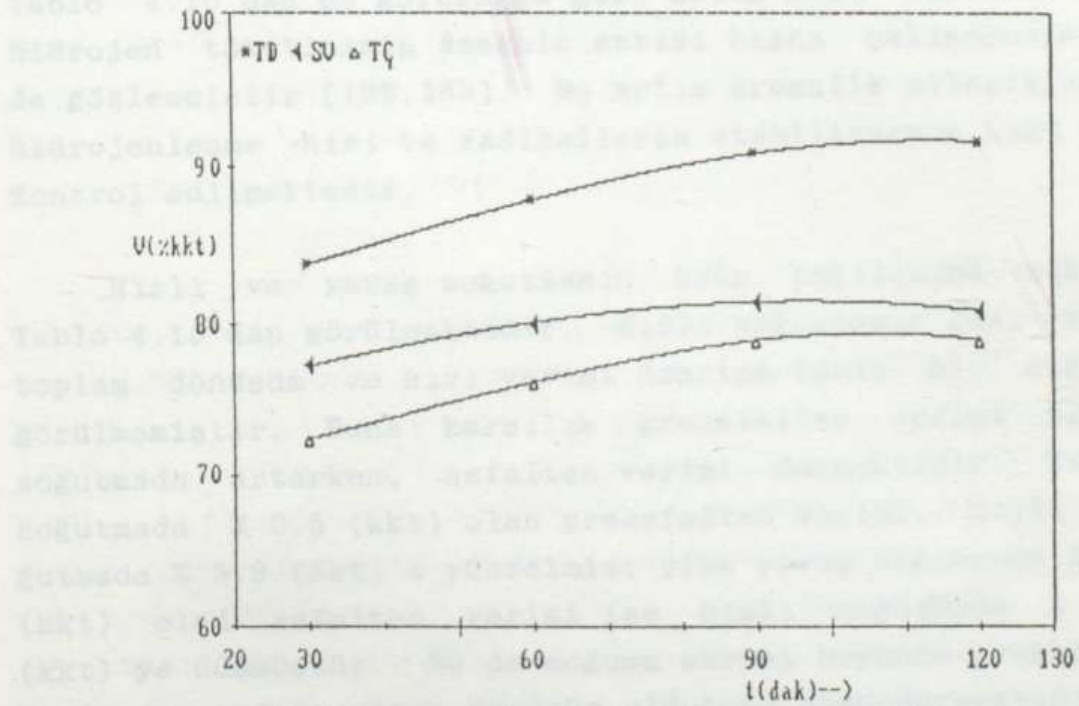
t (dak)	Pi;Po (bar)	Ps (bar)	G (% kkt)	Y (% kkt)	A (% kkt)	PA (% kkt)	R (% kkt)	HT (% kkt)	TD (% kkt)	Y/A	Gazların Molar Dağılımı			
											CO ₂ (% kkt)	CO (% kkt)	CH ₄ (% kkt)	C ₂ H ₆ (% kkt)
30	159;132	49	7.9	48.5	23.9	4.8	16.2	1.3	83.8	2.03	4.5	1.2	0.4	0.3
[60	159;129	38	9.7	53.1	26.0	0.5	12.4	1.7	87.6	2.04	6.9	1.0	1.0	0.4]
60	160;130	42	9.7	54.1	22.0	3.9	12.1	1.8	87.9	2.46	5.4	1.4	0.6	0.3
90	159;128	39	11.7	56.9	21.9	2.5	9.1	2.1	90.9	2.59	5.9	1.4	0.9	0.4
120	160;125	37	13.2	59.0	19.8	1.9	8.3	2.2	91.7	2.98	6.7	1.4	1.1	0.5

+ Bu deneylerde : T = 440 °C ; Pb = 80 bar ; S/L = 2 ; t = 1 saat ;
Kat = CoMo ; O.G. = H₂ ; S = K.Y. alınmıştır.
* Bu deney, karışılmaştırma amacıyla, Tablo 4.8'den alınmıştır;
gece boyunca soğumaya bırakılmıştır.





Şekil 4.22. Çan Linyiti ile Yapılan Deneylerde Reaksiyon Süresinin Yağ, Asfalt, Preasfalt ve Gaz Verimlerine Etkisi ($T=440^{\circ}\text{C}$; $P=80\text{bar}$; $\text{O.G.}=\text{H}_2$; $\text{S/L}=2$; $\text{S}=\text{K.Y.}$; $\text{Kat}=\text{CoMo}$)

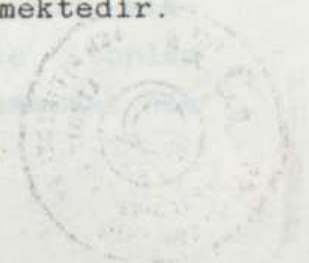


Şekil 4.23. Çan Linyiti ile Yapılan Deneylerde Reaksiyon Süresinin Çeşitli Dönüşüm ve Verimlere Etkisi ($T=440^{\circ}\text{C}$; $P=80\text{ bar}$; $\text{O.G.}=\text{H}_2$; $\text{S/L}=2$; $\text{S}=\text{K.Y.}$; $\text{Kat}=\text{CoMo}$)

belirtilmektedir [158]. Yüksek molekül ağırlıklı aromatik halkalar, kükürt, oksijen ve azot gibi heteroatomik yapıları az miktarda içerirler. Aromatik halkaları birbirine bağlayan gruplar metilen, sülfid, disülfid ve eter gibi bileşiklerdir. Bu bağların ısı olarak parçalanması ancak 350 °C'in üstünde olmaktadır ve bu safhada kömür çözünmeye başlar. Bu ilk çözünme olayı sıcaklığa son derece bağımlıdır ve sıcaklık arttıkça çözünme hızı da artacaktır. Başlangıçta ısı reaksiyon sonucu oluşan ürünler preasfalten ve asfalten kesimlerini daha fazla içermektedir [182]. Bazı çalışmacılar preasfalten veriminin ilk 10 dakikalık reaksiyon süresinden sonra, asfaltenlerin de ilk 20 dakikadan sonra azaldıklarını tespit etmişlerdir [158,176]. Katalizörlü ve katalizörsüz yapılan sıvılaştırma reaksiyonlarında preasfaltenlerin süre arttıkça azalması bu kesimin bir ara ürün olduğunu göstermektedir [181].

Hidrojen tüketimi, toplam dönüşüm, sıvı verimi ve Y/A oranı zamanla artmakta, doksanıncı dakikadan sonra ise Tablo 4.10'dan da görüldüğü gibi artış hızı durmaktadır. Hidrojen tüketiminin zamanla artışı başka çalışmacılarca da gözlenmiştir [182,183]. Bu artış aromatik bileşiklerin hidrojenlenme hızı ve radikallerin stabilizasyon hızı ile kontrol edilmektedir.

Hızlı ve yavaş soğutmanın ürün dağılımına etkisi Tablo 4.10'dan görülmektedir. Hızlı soğutmanın gaz, yağ, toplam dönüşüm ve sıvı verimi üzerine fazla bir etkisi görülmemiştir. Buna karşılık preasfalten verimi hızlı soğutmada artarken, asfalten verimi düşmektedir. Yavaş soğutmada % 0.5 (kkt) olan preasfalten verimi, hızlı soğutmada % 3.9 (kkt)'a yükselmiş; yine yavaş soğutmada % 26 (kkt) olan asfalten verimi ise hızlı soğutmada % 22 (kkt)'ye düşmüştür. Bu da soğuma süresi boyunca preasfaltenlerden asfaltenlere dönüşüm olduğunu düşündürmektedir.



4.4. MARMARA VE EGE BÖLGESİ LİNYİTLERİNİN TEMEL ANALİTİK ÖZELLİKLERİNİN SIVILAŞTIRMA VERİMİNE ETKİSİ

Kömürden sıvı ürün eldesi, kullanılan kömür ve çözün-
cünün özellikleri, reaktör tipi ve çalışma şartları,
kullanılan katalizörün özellikleri gibi pek çok değişkene
bağlıdır. Bu değişkenlerin içinde şimdiye kadar en az
anlaşılanı beslenen kömürün özelliklerinin sıvılaştırma veri-
mine etkisidir.

Genel olarak düşük ranklı kömürler yüksek ranklı
kömürlere göre daha kolaylıkla sıvılaşılabilmektedir [167].
Yüksek ranklı kömürlerde aromatik halka sayısının fazlalı-
ğı, bu kömürlerin reaktivitesinin daha fazla olacağını
düşündürmektedir. Fakat hidrojenasyon reaksiyonlarında
kömür reaktivitesi yapıyı oluşturan bağların kolaylıkla
parçalanabilmesiyle artmaktadır. Linyit gibi düşük ranklı
kömürlerin yüksek reaktiviteye sahip olmasının nedeni;
daha fazla eter bağları ve karbonil, hidroksil gibi fonk-
siyonel gruplara sahip olmalarıdır. Bu gruplar sıvılaştır-
ma koşullarında kolaylıkla parçalanır ve ortamdaki hidro-
jenle birleşerek sıvı ürünlere dönüşürler.

Kömür reaktivitesi yani kömürün sıvılaştırma yeteneğinin
kömürün hangi özelliklerinden kaynaklandığı sorusu bir çok
araştırmanın konusu olmuştur [114,147,175,184,185,186].
Given ve arkadaşlarınca [147,175] yapılan çalışmalarda
kömür kompozisyonu ve sıvılaştırma potansiyeli arasında bağ-
lantı kurulmaya çalışılmış, vitrinit ve ekzinit yüzdesi
fazla olan kömürlerden vizkozitesi ve aromatikliği düşük
yağ elde edilebileceği gösterilmiştir. Petrografik bile-
şim, kömürleşme derecesi, reaktif maseral içeriği, yapıda-
ki karbon, hidrojen, oksijen, kükürt ve uçucu madde mik-
tarları, H/C atomik oranı gibi özellikler ile toplam
dönüşüm ve verimler arasında ilişkiler gözlenmişse de, hiç

bir parametre tek başına sıvılaşıma davranışını açıklamaya yeterli bulunmamıştır [186]. Bu konuda Yarzab ve arkadaşlarınınca [186] 104 çeşit kömür kullanılarak yapılan bir çalışmada, toplam kükürt veya reaktif maseral içeriği gibi tek bir parametre ile sıvılaştırma reaktivitesi arasında istatistiksel açıdan geçerli bir korelasyon bulunamamıştır. Buna karşılık, yine aynı çalışmada, çoklu regresyon analizi ile toplam kükürt miktarı (% kt), toplam reaktif maseral (% kkt) ve elementel karbon içeriği (% kkt) kullanılarak iyi bir korelasyon elde edilebileceği gösterilmiştir.

Bazı araştırmacılar rank, petrografik kompozisyon ve kömürün jeolojik oluşumunun sıvılaştırma davranışını etkilediği gibi, inorganik maddenin de etkili olabileceğini ileri sürmüşlerdir [114]. Kömür bilindiği gibi inorganik kül yapıcı bileşikler içermektedir. Bunlar silikatlar, kuartz, kalsit, siderit, pirit ve markezit gibi kükürtlü mineraller, Na, Ca, Mg, Fe ve Al gibi katyonlar ve karboksilik asitlerdir. Kömürde bulunan FeS, FeS₂, Fe₂O₃ gibi demirli ve kükürtlü bileşenlerin hidrojenasyon sırasında Bölüm 2.2.1.1'de belirtildiği gibi katalitik etkisi olduğu gösterilmiştir [38,114].

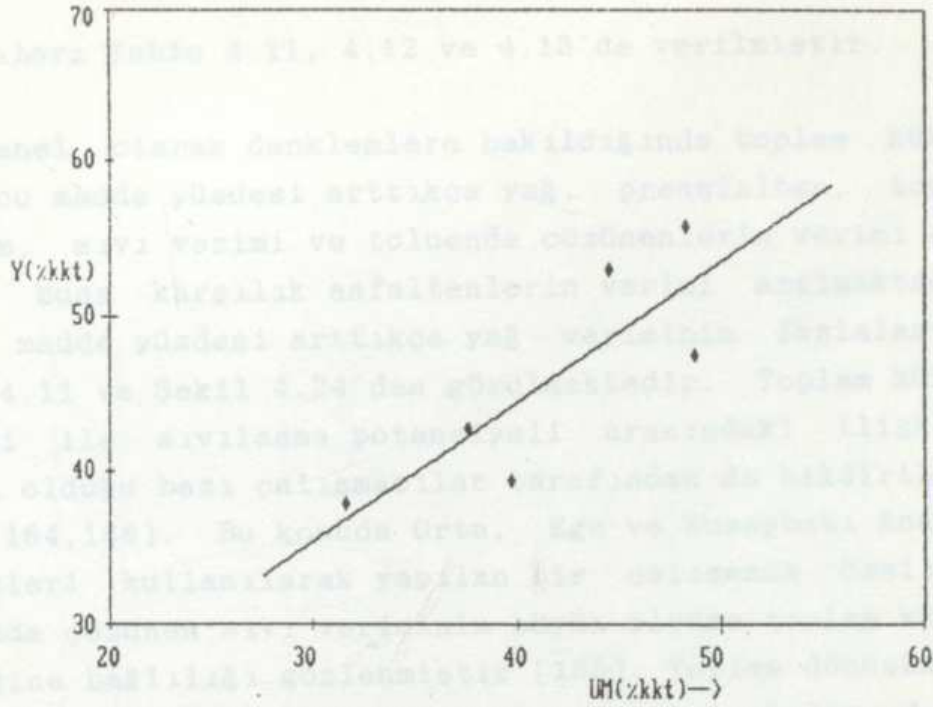
Bu çalışmada, Marmara ve Ege bölgesi linyitlerinin sıvılaşıma potansiyelleri ve elde edilen dönüşüm ve verimlerin, bu linyitlerin C (% kkt), St (% kt), Sp (% kt), UM (% kkt), kül (% kt) yüzdeleri ve H/C (atomik) oranı gibi özellikleri ile ilişkilerini saptamak için çoklu regresyon analizi uygulanmıştır. Bu amaçla Microstat istatistik Paket Programından yararlanılmıştır [187]. Hesaplamalarda Tablo 4.6'ta görülen, antrasen yağı, kreozot yağı ve tetralin çözücülerini kullanılarak 440 °C, 80 bar, S/L=2, t=1 saat koşullarında ve katalizör kullanılmadan yapılan deneylerle, aynı koşullarda kırmızı çamur ve CoMo katalizörü kullanılarak yapılan ve Tablo 4.8'de görülen tarama deneylerinden elde edilen veriler kullanılmıştır. Regresyon analizi sonucu ele geçen denklemler ve korelasyon

Tablo 4.11 Toplam Dönüşüm ve Yağ Verimleri ile Linyitlerin Özellikleri Arasında Çoklu Regresyon Analizi ile Bulunan Bağlantılar ve Korelasyon Katsayıları

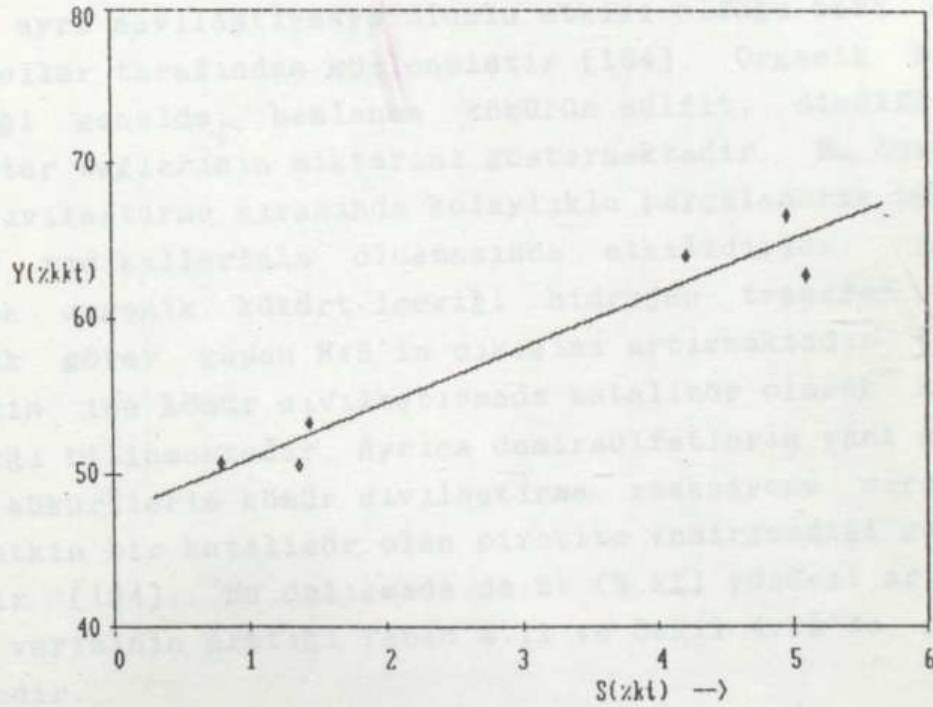
Çözücü	Y (% kkt)	YD (% kkt)
A.Y.	$Y = -24.53 + 1.43 \text{ DM} + 0.29 \text{ KÜl}$ T.S.E. = 9.60 ; $R^2 = 0.7355$; $R = 0.8576$	$YD = 60.59 + 0.51 \text{ St} + 0.75 \text{ DM} - 0.31 \text{ KÜl}$ T.S.E. = 1.45 ; $R^2 = 0.9779$; $R = 0.9889$
K.Y.	$Y = 10.91 + 1.99 \text{ St} + 0.70 \text{ DM} + 0.04 \text{ KÜl}$ T.S.E. = 2.81 ; $R^2 = 0.9411$; $R = 0.9701$	$YD = 61.99 + 1.36 \text{ St} + 0.91 \text{ DM} - 0.22 \text{ C} - 0.27 \text{ KÜl}$ T.S.E. = 1.72 ; $R^2 = 0.9903$; $R = 0.9952$
YET	$Y = 55.24 + 3.27 \text{ St} + 0.03 \text{ DM} - 0.12 \text{ C}$ T.S.E. = 2.60 ; $R^2 = 0.9492$; $R = 0.9743$	$YD = 82.66 + 1.01 \text{ St} + 0.32 \text{ DM} - 0.32 \text{ KÜl}$ T.S.E. = 3.23 ; $R^2 = 0.8865$; $R = 0.9415$
K.Y.*	$Y = 29.38 + 2.30 \text{ St} + 0.38 \text{ DM} + 0.11 \text{ KÜl}$ T.S.E. = 3.55 ; $R^2 = 0.8983$; $R = 0.9478$	$YD = 59.19 + 1.07 \text{ St} + 0.86 \text{ DM} - 0.39 \text{ KÜl}$ T.S.E. = 3.04 ; $R^2 = 0.9423$; $R = 0.9707$
K.Y.*	$Y = -7.95 + 0.57 \text{ St} + 1.14 \text{ DM}$ T.S.E. = 8.60 ; $R^2 = 0.5944$; $R = 0.7710$	$YD = 60.85 + 2.00 \text{ St} + 0.69 \text{ DM} - 0.31 \text{ KÜl}$ T.S.E. = 3.48 ; $R^2 = 0.9218$; $R = 0.9601$

+ CoMo katalizörü kullanılarak yapılan deneyler,
* K.Ç. katalizörü kullanılarak yapılan deneyler,
T.S.H.: Tahminlerin standart hatası





Şekil 4.24. 440°C ve 80 bar'da Kreozot Yağı Kullanılarak Tüm Linyitlerle Yapılan Deneylerde Yağ Veriminin Uçucu Madde Yüzdesi ile Değişimi (O.G.= H₂ ; S/L= 2 ; t= 1 saat)

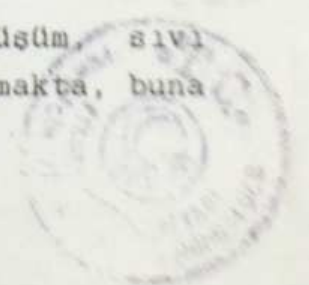


Şekil 4.25. 440 °C ve 80 bar'da Tetralin Kullanılarak Tüm Linyitlerle yapılan Deneylerde Yağ Veriminin Toplam Kükürt Yüzdesi ile Değişimi (O.G.= H₂ ; S/L = 2 ; t = 1 saat)

katsayıları Tablo 4.11, 4.12 ve 4.13'de verilmiştir.

Genel olarak denklemlere bakıldığında toplam kükürt ve uçucu madde yüzdesi arttıkça yağ, preasfalten, toplam dönüşüm, sıvı verimi ve toluende çözünenlerin verimi artmakta, buna karşılık asfaltenlerin verimi azalmaktadır. Uçucu madde yüzdesi arttıkça yağ veriminin fazlalaştığı Tablo 4.11 ve Şekil 4.24'den görülmektedir. Toplam kükürt içeriği ile sıvılaştırma potansiyeli arasındaki ilişkinin önemli olduğu bazı çalışmacılar tarafından da bildirilmiştir [184,186]. Bu konuda Orta, Ege ve Kuzeybatı Anadolu linyitleri kullanılarak yapılan bir çalışmada özellikle benzende çözünen sıvı veriminin büyük ölçüde toplam kükürt içeriğine bağlılığı gözlenmiştir [185]. Toplam dönüşümü ve diğer sıvı verimlerini açıklamakta yetersiz kalan değişkenlerden piritik kükürt ve H/C oranının artışı ile preasfalten veriminin arttığı Tablo 4.13'den de görülmektedir. Kükürt bilindiği gibi kömürde organik, piritik ve sülfatik olmak üzere üç şekilde bulunmaktadır. Bunların herbirinin ayrı ayrı sıvılaştırmaya olumlu etkisi olduğu bazı araştırmacılar tarafından gözlenmiştir [184]. Organik sülfür içeriği genelde, beslenen kömürün sülfid, disülfid ve tiyoeter bağlarının miktarını göstermektedir. Bu tür bağlar sıvılaştırma sırasında kolaylıkla parçalanarak reaktif kömür radikallerinin oluşmasında etkilidirler. Ayrıca yüksek organik kükürt içeriği hidrojen transfer ajanı olarak görev yapan H_2S 'in çıkışını artırmaktadır [52]. Piritin ise kömür sıvılaştırmada katalizör olarak kullanıldığı bilinmektedir. Ayrıca demirsülfatların yani sülfatik kükürtlerin kömür sıvılaştırma reaksiyonu sırasında çok etkin bir katalizör olan pirotite indirgendiği gözlenmiştir [184]. Bu çalışmada da St (% kt) yüzdesi arttıkça yağ veriminin arttığı Tablo 4.11 ve Şekil 4.25'de görülmektedir.

Genelde kül yüzdesi arttıkça toplam dönüşüm, sıvı verimi, toluende çözünenler ve asfaltenler azalmakta, buna



Tablo 4.12 Sıvı Verimi ve Toluende Çözünenlerin Verimleri ile Linyitlerin Özellikleri Arasında Çoklu Regresyon Analizi ile Bulunan Bağlantılar ve Korelasyon Katsayıları

Çözücü	SV (% kkt)	TÇ (% kkt)
A.Y.	SV = 70.61 + 0.33 St + 0.32 UM - 0.35 KÜl T.S.H. = 4.01 ; R ² = 0.8417 ; R = 0.9174	-----
K.Y.	SV = 77.69 + 0.68 St + 0.57 UM - 0.40 C - 0.24 KÜl T.S.H. = 2.50 ; R ² = 0.9611 ; R = 0.9803	TÇ = 54.04 + 0.95 St + 0.71 UM - 0.20 C - 0.18 KÜl T.S.H. = 0.04 ; R ² = 1.000 ; R = 1.000
YHT	SV = 88.90 + 1.83 St - 0.46 KÜl T.S.H. = 4.75 ; R ² = 0.8434 ; R = 0.9184	TÇ = 82.33 + 2.20 St - 0.38 KÜl T.S.H. = 3.19 ; R ² = 0.9062 ; R = 0.9519
K.Y. ⁺	SV = 75.77 + 0.88 St + 0.22 UM - 0.33 KÜl T.S.H. = 5.78 ; R ² = 0.7132 ; R = 0.8445	TÇ = 68.96 + 1.57 St + 0.24 UM - 0.29 KÜl T.S.H. = 4.64 ; R ² = 0.7919 ; R = 0.8899
K.Y. [*]	SV = 65.63 + 0.60 St + 0.39 UM - 0.28 KÜl T.S.H. = 7.18 ; R ² = 0.5355 ; R = 0.7318	TÇ = 55.55 + 0.82 St + 0.49 UM - 0.21 KÜl T.S.H. = 6.65 ; R ² = 0.5387 ; R = 0.7339

+ CoMo katalizörü kullanılarak yapılan deneyler,

* K.Ç. katalizörü kullanılarak yapılan deneyler,

T.S.H.: Tahminlerin standart hatası



karşılık yağ verimi artmaktadır. Yağ veriminin kül yüzdesi ile değişimi Tablo 4.11 ve Şekil 4.26'da verilmiştir. Bu sonuçlardan kül içindeki bazı maddelerin özellikle yağa dönüşüm reaksiyonlarında katalizör olarak görev yaptığı düşünülebilir. İncelenen linyitler içinde Saray ve Soma en yüksek kül yüzdesine sahiptir. Eğer bu iki linyitin Tablo 4.3'de verilen kül analizi sonuçlarına bakılacak olursa Saray külünde bulunan kükürt ve demir elementlerinin Soma külünde bulunan değerlere göre daha fazla olduğu görülmektedir. Bundan başka yine antrasen yağı ile yapılan deneylerde Saray'dan sonra en iyi yağ verimini veren Seyitömer linyitinin; kreozot yağı ile yapılan deneylerde yine Saray linyitinden sonra en iyi yağ verimi veren Yatağan linyitinin kükürt ve demir element yüzdelерinin oldukça fazla olması dikkat çekicidir.

Karbon yüzdesi arttıkça toplam dönüşümün düşeceği bazı çalışmacılarca belirtilmiştir [184,186]. Karbon yüzdesi % 77.9 (kkt)'dan % 89.5 (kkt)'a kadar değişen kömürlerle yapılan bir başka çalışmada, % 83.9 karbon içeren kömürlerde toplam dönüşüm maksimum olmuş daha sonra ise azalmıştır [188]. Yine aynı çalışmada yağ ve benzende çözünenlerin verimi ise karbon yüzdesi arttıkça azalmaktadır. Bu konuda Türk linyitleri ile yapılan başka bir çalışmada toplam dönüşüm karbon yüzdesinin artışı ile çok az artarken, sıvı verimi ise karbon yüzdesinin % 65 olduğu değere kadar artış göstermekte, bu değerden sonra ise azalmaktadır [189].

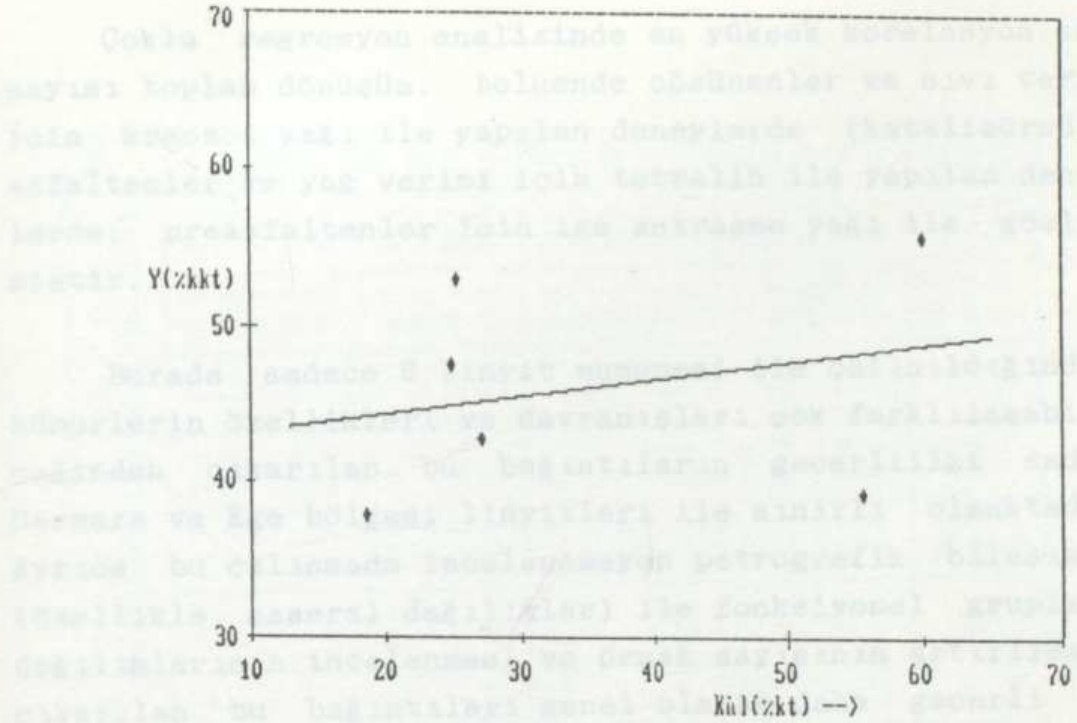
Bu çalışmada ise karbon yüzdesinin toplam dönüşüm, toluende çözünenler ve sıvı verimine etkisi sadece kreozot yağı ile katalizörsüz ortamda yapılan deneylerde gözlenmiştir. Tablo 4.11 ve 4.12'den de görüldüğü gibi karbon yüzdesi arttıkça toplam dönüşüm, toluende çözünenler ve sıvı verimi azalmaktadır. Yağların karbon yüzdesi arttıkça azalması sadece tetralin ile yapılan deneylerde gözlenmiştir (Bkz. Tablo 4.10 ve Şekil 4.27).

Tablo 4.13 Asfaltten ve Preasfaltten Verimleri ile Linyitlerin Özellikleri Arasında Çoklu Regresyon Analizi ile Bulunan Bağlantılar ve Korelasyon Katsayıları

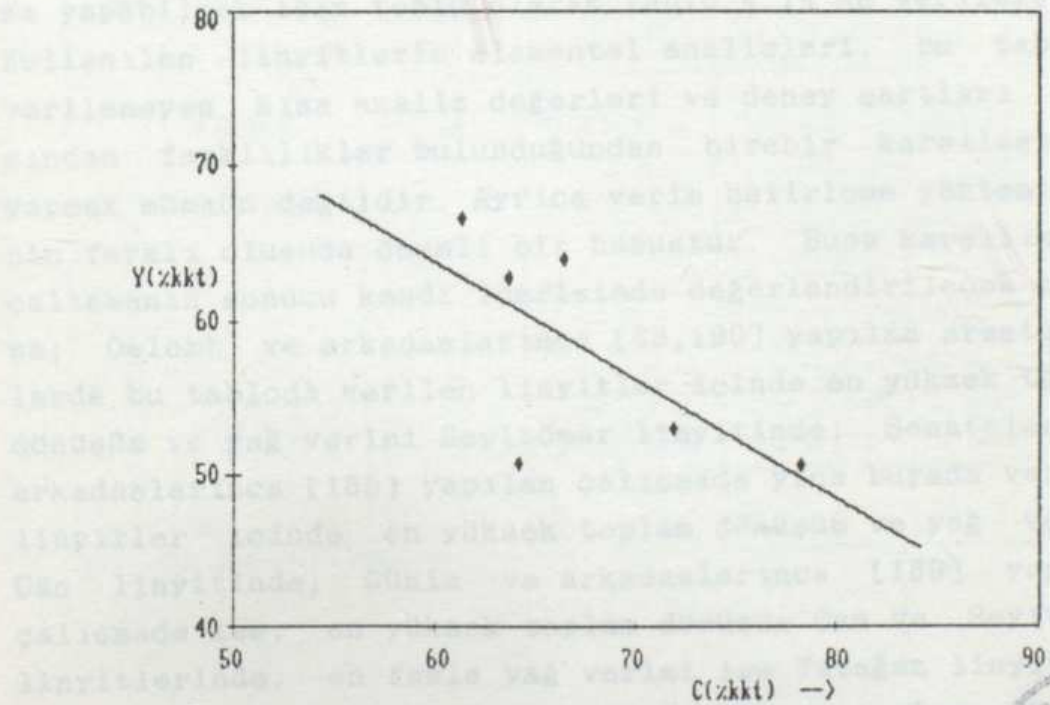
Çözücü	A (% kkt)	PA (% kkt)
A.Y.	A = 240.43 - 1.54 UM - 1.79 C - 0.90 KÜL T.S.H. = 6.08 ; R ² = 0.9383 ; R = 0.9687	PA = -53.99 + 2.07 Sp + 0.16 UM + 9.45 H/C + 0.62 C T.S.H. = 0.64 ; R ² = 0.9902 ; R = 0.9951
K.Y.	A = 80.37 - 1.74 St - 0.04 UM - 0.64 C - 0.27 KÜL T.S.H. = 2.95 ; R ² = 0.8571 ; R = 0.9258	-----
TEY	A = 49.56 - 0.90 St - 0.38 UM - 0.39 KÜL T.S.H. = 2.73 ; R ² = 0.9615 ; R = 0.9806	PA = -24.11 + 0.26 Sp + 2.79 H/C + 0.35 C T.S.H. = 1.59 ; R ² = 0.7616 ; R = 0.8727
K.Y. ⁺	A = 39.57 - 0.73 St - 0.14 UM - 0.40 KÜL T.S.H. = 5.56 ; R ² = 0.8306 ; R = 0.9114	PA = -54.26 + 0.13 St + 0.16 UM + 14.19 H/C + 0.54 C T.S.H. = 0.68 ; R ² = 0.9791 ; R = 0.9895
K.Y. [*]	A = 168.05 - 1.80 St - 0.64 UM - 1.23 C T.S.H. = 12.00 ; R ² = 0.7350 ; R = 0.8573	PA = -16.42 + 0.81 Sp + 0.28 C T.S.H. = 0.47 ; R ² = 0.9595 ; R = 0.9796

+ CoMo katalizörü kullanılarak yapılan deneyler,
* K.C. katalizörü kullanılarak yapılan deneyler,
T.S.H.: Tahminlerin standart hatası





Şekil 4.26. 440 °C ve 80 bar'da Kreozot Yağı Kullanılarak Tüm Linyitlerde Yağ Veriminin Toplam Kül Yüzdesi ile Değişimi (O.G.= H₂; S/L= 2; t=1 saat)



Şekil 4.27. 440 °C ve 80 bar'da Tetralin Kullanılarak Yapılan Deneylerde Yağ Veriminin Karbon Yüzdesi ile Değişimi (O.G.= H₂; S/L=2 ; t= 1 saat)

Çoklu regresyon analizinde en yüksek korelasyon katsayısı toplam dönüşüm, toluende çözünenler ve sıvı verimi için kreozot yağı ile yapılan deneylerde (katalizörsüz); asfaltlenler ve yağ verimi için tetralin ile yapılan deneylerde; preasfaltlenler için ise antrasen yağı ile gözlenmiştir.

Burada sadece 6 linyit numunesi ile çalışıldığından, kömürlerin özellikleri ve davranışları çok farklılaşabileceğinden çıkarılan bu bağıntıların geçerliliği sadece Marmara ve Ege bölgesi linyitleri ile sınırlı olmaktadır. Ayrıca bu çalışmada incelenemeyen petrografik bileşimler (özellikle maseral dağılımlar) ile fonksiyonel grupların dağılımlarının incelenmesi ve örnek sayısının artırılması, çıkarılan bu bağıntıları genel olarak daha geçerli bir hale getirecektir.

Bu çalışma sırasında elde edilen sonuçların bazıları, aynı tür linyitler kullanılarak yapılan başka çalışmalarda elde edilen verimler ve toplam dönüşümler ile karşılaştırma yapabilmek için toplu olarak Tablo 4.14'de verilmiştir. Kullanılan linyitlerin elementel analizleri, bu tabloda verilemeyen kısa analiz değerleri ve deney şartları açısından farklılıklar bulunduğundan birebir karşılaştırma yapmak mümkün değildir. Ayrıca verim belirleme yöntemlerinin farklı oluşuda önemli bir husustur. Buna karşılık her çalışmanın sonucu kendi içerisinde değerlendirilecek olursa; Oelert ve arkadaşlarınca [63,190] yapılan araştırmalarda bu tabloda verilen linyitler içinde en yüksek toplam dönüşüm ve yağ verimi Seyitömer linyitinde; Şenatalar ve arkadaşlarınca [185] yapılan çalışmada yine burada verilen linyitler içinde en yüksek toplam dönüşüm ve yağ verimi Çan linyitinde; Güniz ve arkadaşlarınca [189] yapılan çalışmada ise, en yüksek toplam dönüşüm Çan ve Seyitömer linyitlerinde, en fazla yağ verimi ise Yatağan linyitinde bulunmuştur. Bu çalışmada ise en yüksek toplam dönüşüm Seyitömer linyitinde, en fazla yağ verimi Yatağan ve Se-

Tablo 4.14 Kaynaklardan Alınmış Linyit Sıvılaştırma Sonuçları*

Linyit	C (%kkt)	H (%kkt)	N (%kkt)	St (%kkt)	S	G	T (°C)	P (atm)	t (dak)	S/L	Kat	G (%kkt)	Y (%kkt)	A (%kkt)	PA (%kkt)	SV (%kkt)	TV (%kkt)	Ref
ÇA	70.3	5.9	2.6	6.0	G.D.Y.	H ₂	435	90	60	1.6	K.Ç.	13.8	42.1	25.8	-	67.9	79.1	63*
-	60.87	4.78	-	6.26	TET	H ₂	400	1	120	5	-	5.4	40.4	18.5	17.2	76.1	81.5	185
-	54.2	4.8	1.6	(1.8)	TET	H ₂	420	70	15	2	-	-	14.0	-	-	58.5	92.0	189
-	66.38	4.82	1.67	5.53	TET	H ₂	440	80	60	2	-	9.3	64.0	18.4	4.5	86.9	90.4	B.Ç.
-	66.38	4.82	1.67	5.53	K.Y.	H ₂	440	80	60	2	K.Ç.	13.8	30.2	45.6	3.3	79.1	89.5	B.Ç.
SE	71.0	5.6	2.9	2.5	G.D.Y.	H ₂	435	90	60	1.6	K.Ç.	21.0	44.8	22.8	-	85.9	85.9	63*
-	62.4	4.5	1.9	(1.0)	TET	H ₂	420	70	15	2	-	-	16.0	-	-	52.5	92.0	189
-	64.10	5.62	1.47	1.94	TET	H ₂	440	80	60	2	-	19.5	53.0	19.9	3.1	76.0	92.7	B.Ç.
-	64.10	5.62	1.47	1.94	K.Y.	H ₂	440	80	60	2	K.Ç.	12.5	45.5	32.2	3.3	81.0	90.8	B.Ç.
S0	63.8	5.6	0.7	6.0	G.D.Y.	H ₂	435	90	60	1.6	K.Ç.	14.7	33.6	23.5	-	57.1	70.0	190*
-	62.48	5.11	-	2.62	TET	H ₂	400	1	120	2	-	4.3	32.5	18.3	14.1	64.9	69.2	185
-	59.6	4.3	1.1	(0.5)	TET	H ₂	420	70	15	2	-	-	17.0	-	-	59.1	91.0	189
-	64.10	5.62	1.47	1.94	TET	H ₂	440	80	60	2	-	14.1	50.7	11.6	1.6	63.9	76.3	B.Ç.
-	64.10	5.62	1.47	1.94	K.Y.	H ₂	440	80	60	2	K.Ç.	11.4	35.6	24.9	1.6	62.1	71.1	B.Ç.
TU	71.4	6.8	2.2	3.8	G.D.Y.	H ₂	435	90	60	1.6	K.Ç.	10.4	27.7	26.0	-	53.7	62.8	190*
-	62.48	4.85	-	4.36	TET	H ₂	400	1	120	2	-	6.0	31.0	20.2	15.4	66.6	72.6	185
-	68.9	5.7	2.5	(1.1)	TET	H ₂	420	70	15	2	-	-	15.0	-	-	64.9	89.0	189
-	78.30	5.65	30.3	1.70	TET	H ₂	440	80	60	2	-	4.2	50.6	31.3	5.9	87.8	90.1	B.Ç.
-	78.30	5.65	30.3	1.70	K.Y.	H ₂	440	80	60	2	K.Ç.	7.2	35.4	33.7	5.9	75.0	79.4	B.Ç.
YA	45.7	4.5	1.5	4.5	TET	H ₂	420	70	15	2	-	-	30.0	-	-	56.9	80.0	189
-	63.65	4.87	1.59	6.97	TET	H ₂	440	80	60	2	-	10.9	62.7	19.2	1.0	82.9	91.5	B.Ç.
-	63.65	4.87	1.59	6.97	K.Y.	H ₂	440	80	60	2	K.Ç.	21.9	41.2	28.4	2.3	71.9	90.4	B.Ç.

+ Parantez içindeki değerler organik kükürt değerleridir.

* K.Ç. ile Na₂S birlikte kullanılmıştır; basınç değerleri bar olarak verilmiştir; G.D.Y.=Geri döngü yağı.

B.Ç.= Bu çalışma



Yitömer linyitleri ile ele geçmiştir. Buradan çıkan ortak sonuca göre Yatağan, Seyitömer ve Çan linyitlerinin Soma ve Tunçbilek linyitlerine göre sıvılaşılmaya daha elverişli olduğu söylenebilir.

4.5. YAĞ VE ASFALTEN KESİMLERİNİN YAPILARININ İNCELENMESİ

4.5.1. Kolon Kromatografisi Sonuçları

Bölüm 3.2.6.2'de anlatıldığı şekilde yapılan kolon kromatografisi, Yatağan linyitinin üç değişik koşulda sıvılaştırılmasıyla ele geçen yağ ve asfaltene kesimlerine uygulanmıştır. Bu deneylere ait sonuçlar Tablo 4.15'de görülmektedir.

CoMo katalizörü ile yapılan deneylerden elde edilen yağ kesiminin hekzan ile elue edilmesi sonucu ele geçen

Tablo 4.15 Yatağan Linyitinden Elde Edilen Asfaltene ve Yağların Kolon Kromatografik Fraksiyonlarının Verimleri

Ortam Gazı	Kat	Kat/L (%kt)	Y+ (%kkt)	Y ₁ (%kkt)	Y ₂ (%kkt)	Y ₃ (%kkt)	A ₁ (%kkt)	A ₂ (%kkt)	A ₃ (%kkt)
H ₂	CoMo	7.5	61.1	23.3	25.3	12.5	14.8	10.7	4.1
H ₂	K.Ç.	3.0	41.2	10.7	20.7	9.8	28.4	17.2	11.2
H ₂ +CO (3:1)	K.Ç.	3.0	42.5	9.7	24.8	8.0	25.1	15.5	9.6

+T=440 °C; P=80 bar; S=K.Y.; S/L=2; t=1 saat koşullarında yapılan deneylerin ürünleri (Bkz. Tablo 4.8 ve 4.9)

alifatik yapıların yüzdesi Tablo 4.15'den de görüldüğü gibi daha fazladır. Bu da bu katalizörün daha düşük molekül ağırlıklı ürünler eldesini artırdığını göstermektedir. Asfalten kesiminin metanol ile elue edilmesi sonucu ele geçen polar aromatik kesimin yüzdesi, kırmızı çamur ile hidrojen ve sentez gazı varlığında yapılan deneylerle; aynı koşullarda hidrojen ve CoMo katalizörü kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen yüzdeden daha yüksektir. Bu da kırmızı çamurun bu deney koşullarında yüksek molekül ağırlıklı ürünlerin oluşmasını artırdığını göstermektedir

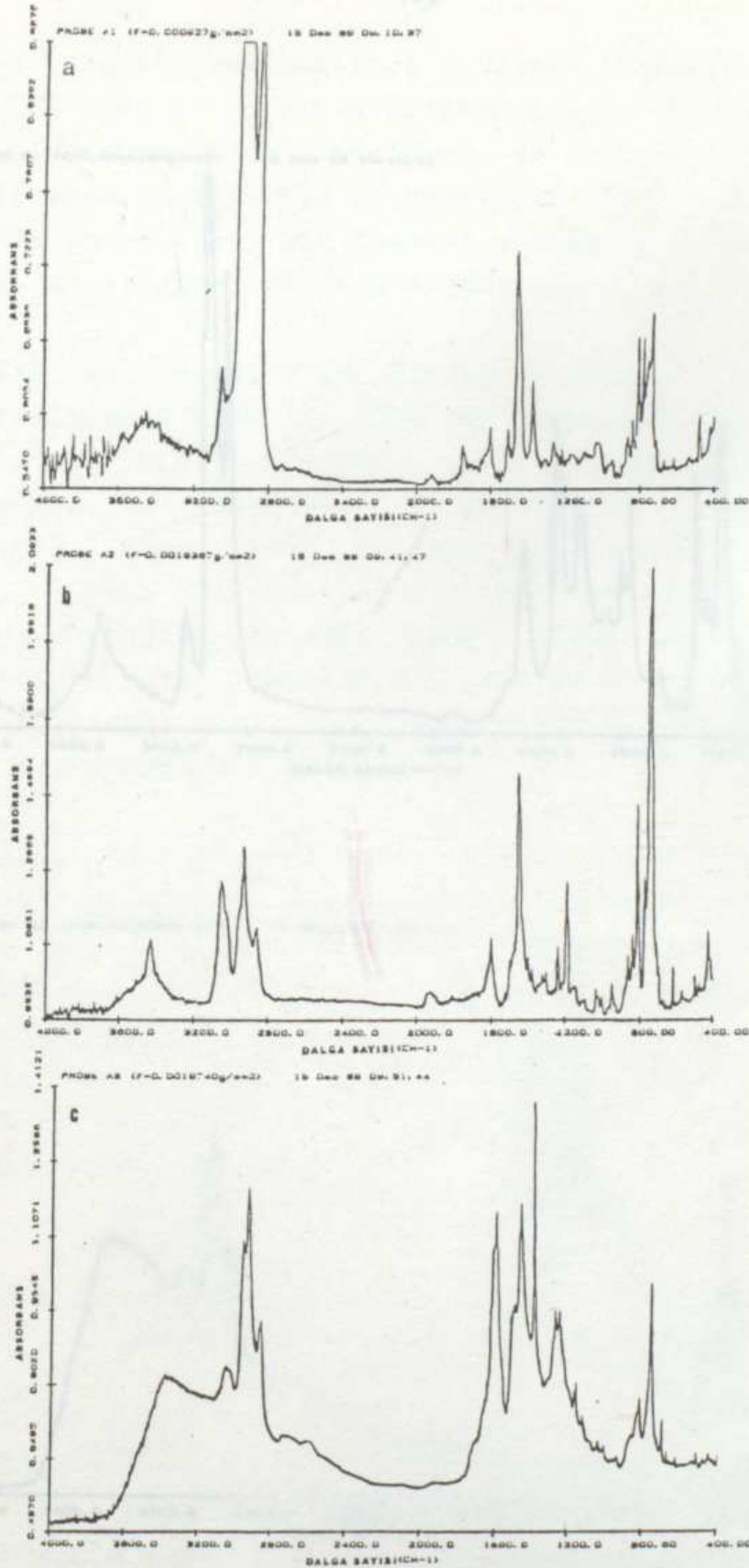
4.5.2. Kromotografik Kesimlerin Infrared Spektroskopisi ile incelenmesi

CoMo katalizörü ve hidrojen gazı varlığında Yatağan linyitinin sıvılaştırılması ile ele geçen yağ kesiminin alifatik, nötral ve polar aromatik; asfalten kesimin ise polar ve nötral aromatik yapılarının IR spektrumları Şekil 4.28 ve 4.29'da görülmektedir.

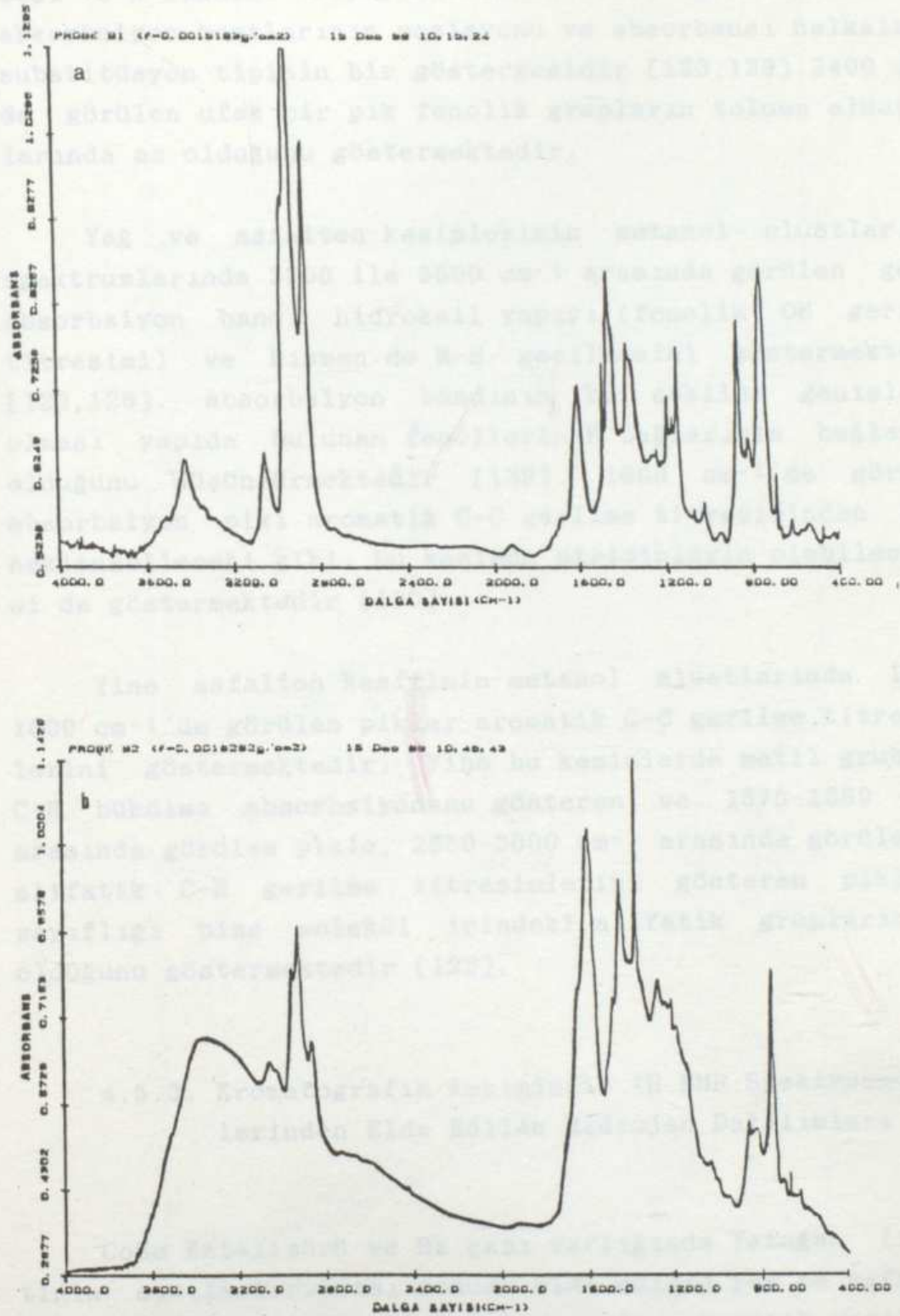
Hekzan eluatlarında $2850-3000\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen büyük pikler alifatik C-H gerilimini temsil etmektedir [123]. Bunlardan metilen (CH_2) gruplarının asimetric gerilme titreşim piki yaklaşık 2850 cm^{-1} 'de; metil (CH_3) grubunun asimetric gerilme titreşimi ise 2950 cm^{-1} 'de görülmektedir [139]. Yaklaşık 1380 cm^{-1} 'de görülen ufak bir pik ile 1450 cm^{-1} 'de görülen pik, metil ve metilen gruplarının bükülme titreşimlerini temsil etmektedir.

Yağ kesiminin toluen eluatlarında ise $2850-3000\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen alifatik C-H gerilimi oldukça azalmıştır. Buna karşılık $3000-3100\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen aromatik C-H geriliminden kaynaklanan pik Şekil 4.28-b'de görülmektedir. 1600 cm^{-1} 'deki küçük pik, aromatik C-C gerilme titreşiminin göstergesidir. Yaklaşık $750-850\text{ cm}^{-1}$ arasında





Şekil 4.28. Yatağan Linyitinden Elde Edilen Yağ Kesiminin Infrared Spektrumu: a)Hekzan, b)Toluen, c)Metanol Eluatları; (T=440°C; P= 80 bar; O.G.=H₂; S/L=2; S=K.Y.; Kat=CoMo; t= 1 saat)



Sekil 4.29. Yatağan Linyitinden Elde Edilen Asfaltın Kesiminin Infrared Spektrumu; a)Toluen; b)Metanol Eluatları;(T=440°C; P= 80 bar; O.G.=H₂ ; S/L= 2; S=K.Y.; Kat=CoMo; t= 1 saat)

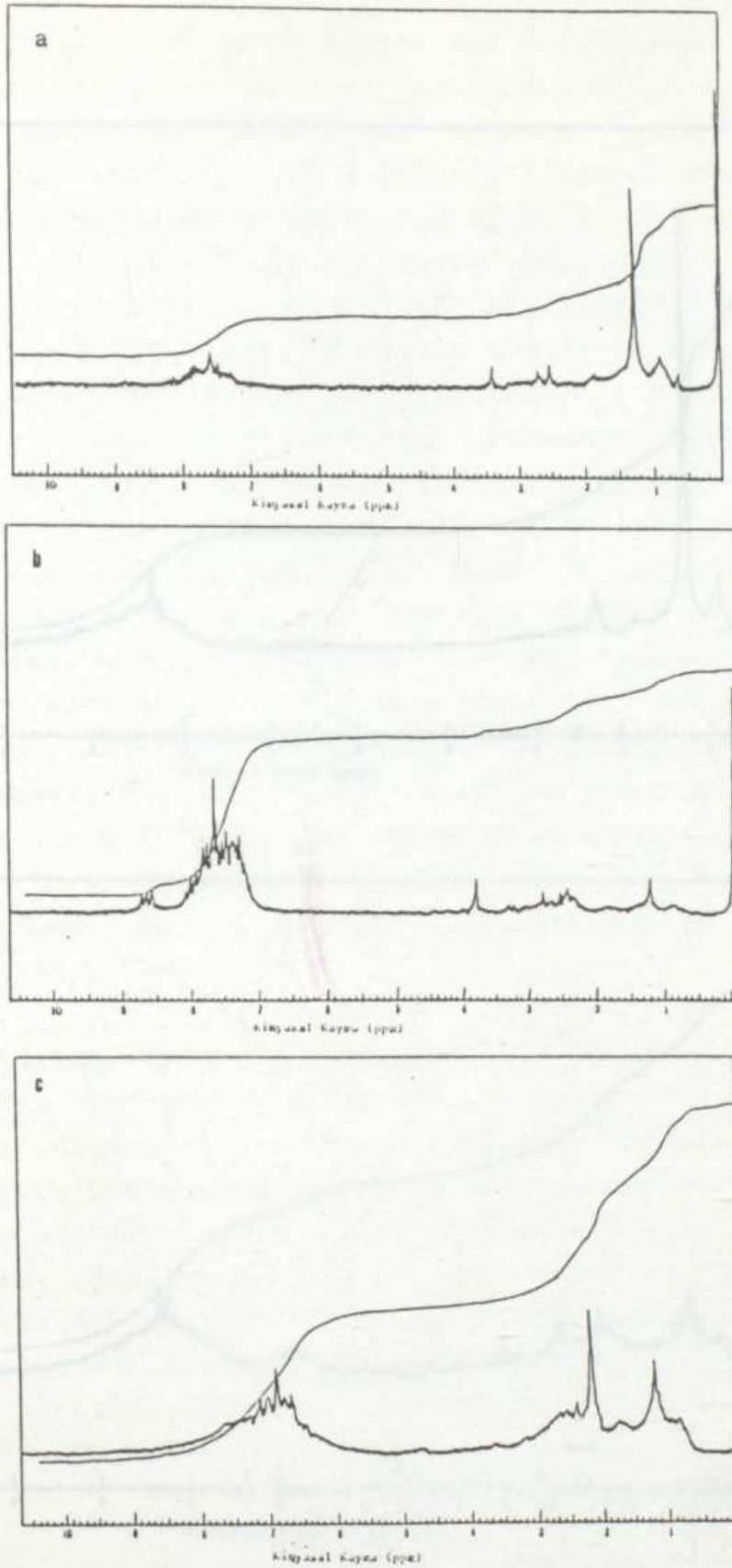
görülen absorbsiyon bantları aromatik halkaların düzlem dışı C-H bükülme titreşimlerinden ileri gelmektedir. Bu absorbsiyon bantlarının pozisyonu ve absorbansı halkaların substitüsyon tipinin bir göstergesidir [123,139]. 3400 cm^{-1} de görülen ufak bir pik fenolik grupların toluen eluatlarında az olduğunu göstermektedir.

Yağ ve asfalten kesimlerinin metanol eluatlarının spektrumlarında 3200 ile 3600 cm^{-1} arasında görülen geniş absorbsiyon bandı hidroksil yapıyı (fenolik OH gerilme titreşimi) ve kısmen de N-H gerilmesini göstermektedir [123,128]. Absorbsiyon bandının bu şekilde genişlemiş olması yapıda bulunan fenollerin H bağlarıyla bağlanmış olduğunu düşündürmektedir [139]. 1600 cm^{-1} 'de görülen absorbsiyon piki aromatik C-C gerilme titreşiminden kaynaklanabileceği gibi, bu kesimde piridinlerin olabileceğini de göstermektedir [190].

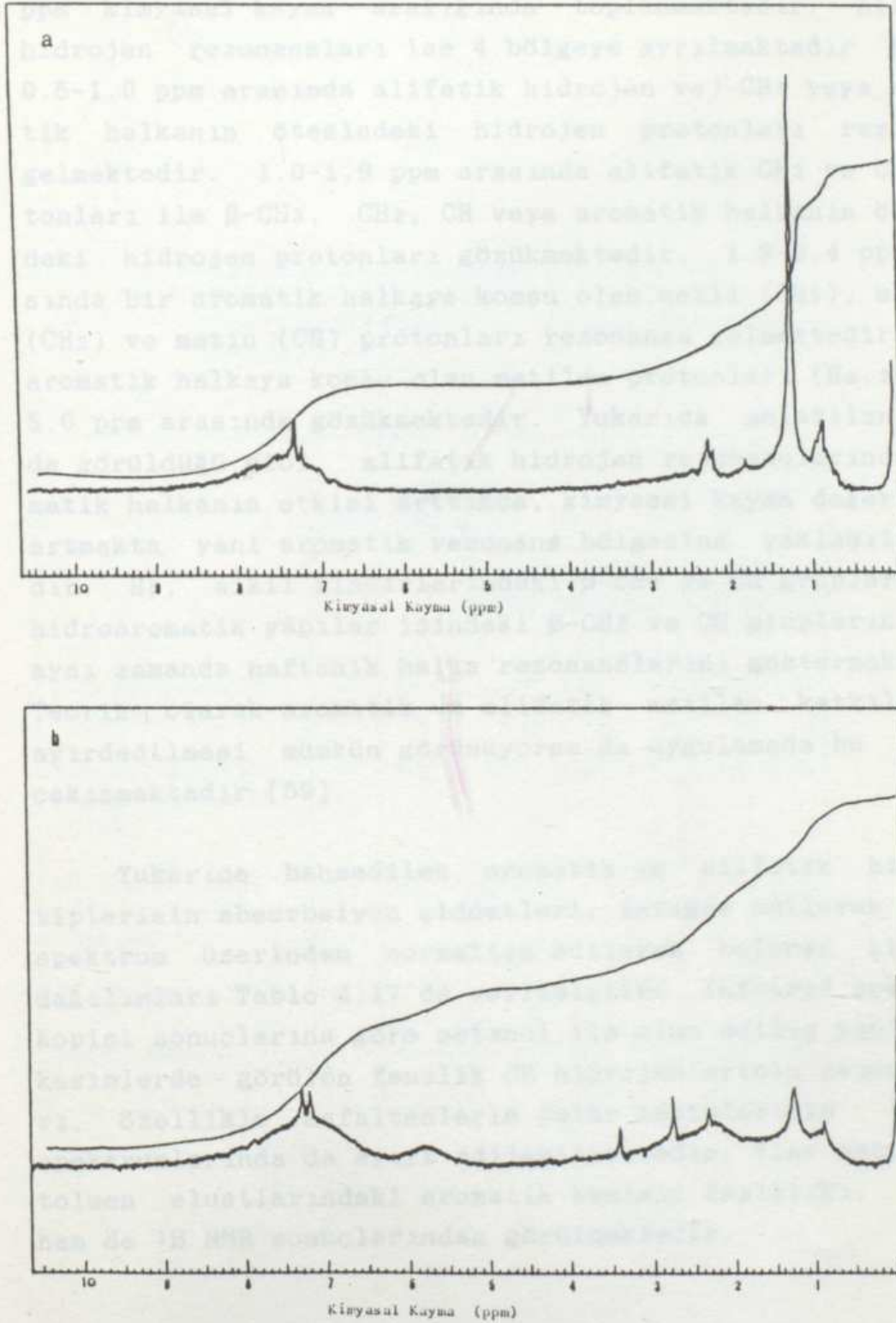
Yine asfalten kesiminin metanol eluatlarında 1400 - 1600 cm^{-1} 'de görülen pikler aromatik C-C gerilme titreşimlerini göstermektedir. Yine bu kesimlerde metil grubunun C-H bükülme absorbsiyonunu gösteren ve 1375 - 1380 cm^{-1} arasında görülen pikle, 2850 - 3000 cm^{-1} arasında görülen ve alifatik C-H gerilme titreşimlerini gösteren piklerin zayıflığı bize molekül içindeki alifatik grupların az olduğunu göstermektedir [122].

4.5.3. Kromatografik Kesimlerin ^1H NMR Spektroskopilerinden Elde Edilen Hidrojen Dağılımları

CoMo Katalizörü ve H_2 gazı varlığında Yatağan linyitinin sıvılaştırılması sonucu elde edilen yağ ve asfalten kesimlerinin alifatik, nötral ve polar aromatik yapılarının ^1H NMR spektrumları Şekil 4.30 ve 4.31'de görülmektedir. Bu spektrumlar genel olarak aromatik ve alifatik



Şekil 4.30. Yatağan Linyitinden Elde Edilen Yağ Kesiminin ¹H NMR Spektrumları; a) Hekzan; b) Toluen; c) Metanol Eluatları; (T=440°C; P= 80 bar; O.G. = H₂ ; S/L = 2; Kat = CoMo; t = 1 saat)



Şekil 4.31. Yatağan Linyitinden Elde Edilen Asfaltin Kesiminin ^1H NMR Spektrumları; a) Toluene; b) Metanol Eluatları; ($T=440^\circ\text{C}$; $P=80$ bar; O.G. = H_2 ; $S/L = 2$; Kat = CoMo; $t = .1$ saat)

hidrojen rezonanslarından oluşan iki ana bölgeye ayrılabilir [123]. Aromatik hidrojen rezonans aralığı genelde 6-9 ppm kimyasal kayma aralığında toplanmaktadır. Alifatik hidrojen rezonansları ise 4 bölgeye ayrılmaktadır [128]. 0.5-1.0 ppm arasında alifatik hidrojen ve β -CH₃ veya aromatik halkanın ötesindeki hidrojen protonları rezonansa gelmektedir. 1.0-1.9 ppm arasında alifatik CH₂ ve CH protonları ile β -CH₃, CH₂, CH veya aromatik halkanın ötesindeki hidrojen protonları gözükmemektedir. 1.9-3.4 ppm arasında bir aromatik halkaya komşu olan metil (CH₃), metilen (CH₂) ve metin (CH) protonları rezonansa gelmektedir. İki aromatik halkaya komşu olan metilen protonları (H_{a,2}) 3.4-5.0 ppm arasında gözükmemektedir. Yukarıda anlatılanlardan da görüldüğü gibi, alifatik hidrojen rezonanslarında aromatik halkanın etkisi arttıkça, kimyasal kayma değerleride artmakta yani aromatik rezonans bölgesine yaklaşılmaktadır. H_β, alkil zincirlerindeki β -CH₂ ve CH grupları ile, hidroaromatik yapılar içindeki β -CH₂ ve CH gruplarını ve aynı zamanda naftanik halka rezonanslarını göstermektedir. Teorik olarak aromatik ve alifatik metilen katkılarının ayırtedilmesi mümkün görünüyorsa da uygulamada bu pikler çakışmaktadır [59].

Yukarıda bahsedilen aromatik ve alifatik hidrojen tiplerinin absorpsiyon şiddetleri, integre edilerek ve tüm spektrum üzerinden normalize edilerek bulunan hidrojen dağılımları Tablo 4.17'de verilmiştir. Infrared spektroskopisi sonuçlarına göre metanol ile elue edilen yani polar kesimlerde görülen fenolik OH hidrojenlerinin rezonansları, özellikle asfaltenlerin polar kesimlerinin ¹H NMR spektrumlarında da ayırt edilebilmektedir. Yine metanol ve toluen eluatlarındaki aromatik kesimin fazlalığı, hem IR hem de ¹H NMR sonuçlarından görülmektedir.



5. ÜNİT. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. ÜNİT. SONUÇLAR

Tablo 4.16 Yatağan Linyitinden* Elde Edilen Kromatografik Kesimler ^1H NMR Spektroskopisi ile Bulunan Hidrojen Dağılımları

Hidrojen Tipi	Sembol	Kimyasal Kayma (ppm)	% Hidrojen dağılımı				
			YAĞ			ASFALTEN	
			Hekzan Eluatı	Toluen Eluatı	Metanol Eluatı	Toluen Eluatı	Metanol Eluatı
$\gamma\text{-CH}_3$ veya Ötedeki CH_3 + alifatik CH_3	H_γ	0.5-1.0	14.71	3.03	5.99	11.50	7.14
$\beta\text{-CH}_3$ veya Ötedeki CH_2 ve CH + alifatik CH_2 ve CH	H_β	1.0-1.9	42.64	10.10	16.77	38.94	16.67
CH_3 , CH_2 , CH (Aromatik Halkadaki C_α Üzerindeki Hidrojen)	H_α	1.9-3.4	14.71	16.15	29.94	19.47	26.98
Halka Birleştiren Metilen	$\text{H}_{\alpha,2}$	3.4-5.0	-	2.02	2.39	1.77	-
Aromatik Halka	H_{ar}	6.0-9.0	27.94	68.69	44.91	28.32	11.11

+ Bkz. Tablo 4.15



5.GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. GENEL SONUÇLAR

Marmara ve Ege bölgesinin Çan, Saray, Seyitömer, Soma, Tunçbilek ve Yatağan linyitlerinin sıvılaştırma potansiyellerinin belirlenmesi için yapılan çeşitli deneylere ilişkin görüşler ve sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

1. Sıcaklık ve hidrojen basıncının etkisini incelemek amacıyla antrasen yağı ortamında Çan linyiti ile, hem antrasen hem de kreozot yağı ortamında Yatağan linyiti ile değişik sıcaklık ve basınçlarda gerçekleştirilen deneylerin sonucunda 440 °C sıcaklık ve 80 bar basınç en uygun çalışma koşulu olarak bulunmuştur.

Linyit numunelerinin sıvılaştırma potansiyelleri ile ısıl bozunma hızları arasında bir ilişkinin mevcut olduğu bilinmektedir. Numuneler üzerinde gerçekleştirilen termal gravimetrik analizler sonunda (azot atmosferinde) 350 °C'da başlayıp 450 °C'da maksimuma ulaşan ve 500 °C'da yavaşlayan bir ağırlık kaybı tespit edilmiştir. Yatağan ve Çan linyitleri ile yapılan deneylerde 400 °C'dan sonra sıvılaştırma verimlerinin benzer şekilde artış göstermesi ve 440 °C'dan sonra bu artışın azalması, bu olayla bağlantılı olarak görülebilir.

2. Çözücü moleküllerinin yapısı özellikle yüksek sıcaklıklarda sıvılaştırma verimini etkileyen en önemli değişkenlerden biridir. Bu çalışmada bu etkiyi incelemek amacıyla antrasen ve kreozot yağları (kömür türevi çözücüler) ile tetralin (H-verici çözücü) kullanılmıştır. Tüm linyitlerle, daha önce en uygun çalışma koşulu

olarak bulunan 440 °C ve 80 bar'da yapılan deneyler sonucunda en yüksek dönüşüm değerleri tetralin ile yapılan deneylerde ele geçmiştir. Çözücülerle yapılan bu deneylerde genelde en yüksek yağ verimi elde edilen linyitler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

Saray>Seyitömer>Yatağan>Çan≈Soma>Tunçbilek.
Görüldüğü gibi çözücülerle en yüksek yağ verimi Saray linyiti ile, en düşük yağ verimi ise Tunçbilek linyiti ile elde edilmiştir. Saray linyiti ile elde edilen yağ verimleri antrasen yağı için 62.2 (%kkt), kreozot yağı için 55.8 (% kkt) ve tetralin için ise 66.6 (% kkt) mertebesinde iken; Tunçbilek linyitinde bu değerler sırasıyla 31.6, 37.9 ve 50.6 (% kkt) seviyesindedir. 440 °C ve 80 bar'da değişik çözücülerle hidrojen gazı kullanılarak yapılan deneylerde hidrojen tüketiminin antrasen ve kreozot yağında tetraline göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu iki çözücünün hidrojen verici özelliğe sahip olmamaları ve reaksiyon ortamında hidrojenlenerek hidroaromatik ürünlere dönüşmeleri, tüketimin fazla oluşunun nedeni olarak gösterilebilir.

3. Özellikle, katalizör kullanılmadan yapılan deneylerde kömür küllerinin içerdiği inorganik maddelerin sivilaşmaya katalitik etkisi olduğu bilinmektedir. Bu özelliğe sahip başlıca elementlerin ise Fe ve S olduğu kaynaklarda belirtilmiştir. Bu amaçla tarama elektron mikroskopisi kullanılarak linyit numune küllerinin içerdikleri inorganik elementler belirlenmiştir. Üzerinde çalışılan 6 linyitin, bu analizlerden elde edilen Fe ve S içerikleri, toplam yapıdaki miktarları açısından karşılaştırılmış ve aşağıdaki sonuçlara varılmıştır:

Fe miktarlarının karşılaştırılması;

Saray>Seyitömer>Yatağan>Çan>Soma>Tunçbilek,
S kükürt miktarlarının karşılaştırılması;

Saray>Seyitömer≈Yatağan>Çan≈Soma>Tunçbilek.
Görüldüğü gibi bu sıralamalar, çözücülerle yapılan sivilleştirme çalışmaları sırasında elde edilen yağ



verimleri sıralamasına benzerdir.

Diğer yandan toplam kükürt ve linyitlerin yağ (wax) miktarları için bir gösterge olan ksilen ekstraktı açısından bir karşılaştırma yapacak olursak:

Toplam kükürt miktarlarının karşılaştırılması;

Saray>Yatağan>Çan>Seyitömer≈Soma>Tunçbilek,

Ksilen ekstraktı miktarlarının karşılaştırılması;

Saray>Seyitömer>Yatağan>Soma>Çan>Tunçbilek.

Bu sonuçlara göre tüm çözücülerle en yüksek yağ verimi veren Saray linyitinin ksilen ekstraktı miktarı, toplam kükürt miktarı ve küllerinin içerdiği Fe ve S miktarı açısından en yüksek; buna karşılık en düşük yağ verimi veren Tunçbilek linyitinde bütün bu miktarların en alt seviyelerde olduğu görülmektedir.

4. Yatağan linyiti kullanılarak H₂ ve N₂ gazları atmosferinde gerçekleştirilen deneyler sonunda yağ veriminin hidrojen basıncı altında, çözücülere göre tetralin>kreozot yağı>antrasen yağı sırasını takip ettiği görülmüştür. Azot basıncı altında antrasen yağı ile gerçekleştirilen sıvılaştırma deneyinde 0.1 (%kkt) gibi düşük yağ verimi elde edilmesi, hidrojen gazının önemini ortaya koymaktadır. Diğer yandan hidrojen verici bir çözücü olan tetralin ile azot basıncı altında yapılan çalışmada, yağ veriminin hidrojen gazının kullanıldığı duruma göre düşmesine rağmen % 42.9 (kkt) gibi bir seviyede kalması H₂ gazının öneminin yanısıra hidrojen verici çözücünün de etkisini göstermektedir.

5. Bu çalışmada, hidrojen gazı ortamında ve kreozot yağı kullanıldığında CoMo katalizörünün kullanılan bütün linyitlerde kırmızı çamura ve katalizörsüz olarak aynı koşullarda yapılan deneylere göre daha yüksek yağ verimleri verdiği görülmüştür.

Kırmızı çamur katalizörü kullanımında ele geçen yağ



verimleri, genelde katalizör kullanılmadan yapılan deneylerden elde edilen yağ verimlerinden daha düşüktür. Kaynaklara göre genelde sıvılaştırmanın preasfalten, asfalten ve yağ basamaklarını takip ettiği düşünülmektedir. Kırmızı çamur katalizörü kullanıldığında asfalten verimlerinin yüksek oluşu, bu katalizör varlığında ilgili koşullarda sıvılaştırmanın tam olarak açıklanamayan nedenlerden dolayı asfaltenler basamağında kaldığını düşündürmektedir.

6. Katalizör ortamında sentez gazının, karbonmonoksitin ve suyun Yatağan linyitinin sıvılaştırma verimine etkisini incelemek amacıyla daha önceden belirlenen sıvılaştırma koşullarında ($T = 440\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 80\text{ bar}$, $S/L = 2$, $t = 1\text{ saat}$) deneyler yapılmıştır. CoMo katalizörü varlığında % 45.1 (kkt) olan yağ verimi, kırmızı çamur ile % 48.2 (kkt)'e yükselmiştir.

Kırmızı çamur ve sentez gazı varlığında suyun etkisini incelemek amacıyla yapılan çalışmalarda, gaz verimi su miktarının artışı ile birlikte yükselmiş; yağ verimi ise su kullanılmadığı durumda % 39.5 (kkt) iken, % 19.8 (kkt) su kullanımında % 49.4 (kkt)'e çıkmıştır.

CO/H₂ oranının sıvılaştırma verimine etkisini görmek amacıyla gerçekleştirilen deneylerde, CO/H₂ oranının artışı (1:3'den 3:1'e, hacimce) gaz ve yağ verimini artırmış, toplam dönüşümü bir miktar düşürmüştür.

Sentez gazı kullanımındaki amaç daha pahalı bir gaz olan hidrojenin kullanım miktarının azaltılmasıdır. CO/H₂ oranının 3:1 olması durumunda, bu oranın 1:1 olduğu koşullarda elde edilen verimlere çok yakın değerler bulunduğundan, 3:1 oranın bu deney koşulları için daha uygun olduğu düşünülmektedir.



7. Çan linyitinin sıvılaştırma potansiyeline sürenin ve hızlı soğutmanın etkisini incelemek amacıyla yine daha önceki deney koşullarında ($T = 440\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 80\text{ bar H}_2$, $t = 1\text{ saat}$, $S/L = 2$) kreozot yağı ve CoMo katalizörü kullanılarak deneyler yapılmıştır. Bu deneyler sonucunda ele geçen yağ veriminin süre ile değişimi aşağıda verilmiştir:

t (dakika)	30	60	90	120
Y (% kkt)	48.5	54.1	56.9	59.0

Asfalten ve preasfalten verimlerinin sürenin artışı ile azalması, buna karşılık yağ verimlerinin yukarıdan da görüldüğü gibi artış göstermesi, büyük moleküllü grupların zamanla daha düşük molekül ağırlıklı ürünlere (yağlar) dönüştüğünü göstermektedir.

Hidrojen tüketiminin, toplam dönüşümün ve sıvı veriminin zamanla artış göstermesi ise doksanıncı dakikadan sonra iyice yavaşlamaktadır.

8. Elde edilen yağ ve asfalten kesimlerinin yapılarını aydınlatmak amacıyla CoMo katalizörü ile Yatağan linyiti kullanılarak yapılan deneyler sonucu ele geçen yağ ve asfalten kesimlerinin kolon kromatografisi ile alifatik, nötral ve polar aromatik kesimlere ayrılmış; bu kesimlerin IR ve ^1H NMR spektrumları çekilmiştir. Bu analizler bütünüyle yapı aydınlatmak için yeterli değilse de, polar aromatik yapılarda fenolik OH grupları bulunduğu, alifatik yapılarda ise H_γ ve H_β oranlarının yüksek olduğu, $\text{H}_{\alpha,2}$ oranının ise tüm kesimlerde çok az olduğu gözlenmiştir.



5.2. ÖNERİLER

1. Bu çalışmada kullanılan CoMo ve kırmızı çamur katalizörlerine ek olarak Fe, Ni, Sn ve Cu gibi aktif metaller içeren katalizörlerin de katalitik etkilerinin incelenmesinin yararlı olacağı görüşündeyiz.
2. CO gazı ve su varlığında yapılacak ek deneylerde alkali katalizörler kullanılarak bu katalizörün verimler üzerindeki etkisinin incelenmesinin yararlı olacağı görüşündeyiz.
3. Ülkemizde linyit araştırmaları için standart linyit numuneleri sağlayan bir kuruluşun olmaması büyük bir eksikliktir. İşletmelerin yolladığı numuneler bazı durumlarda o yörenin özelliklerini temsil etmemektedir. Burada, Marmara ve Ege bölgesi linyitleri ile yapılan sıvılaştırma çalışmalarında incelenen koşullarda en yüksek yağ verimi veren Saray linyiti, kaynaklarda verilenlerden daha fazla kül içermektedir. Bu linyit külünün içerdiği yüksek demir ve kükürt miktarının katalitik etkisini daha ayrıntılı olarak inceleyebilmek amacıyla, değişik kül yüzdelerine sahip Saray linyit numuneleri ile sıvılaştırma çalışmalarının yapılmasının faydalı olacağı kanısındayız.

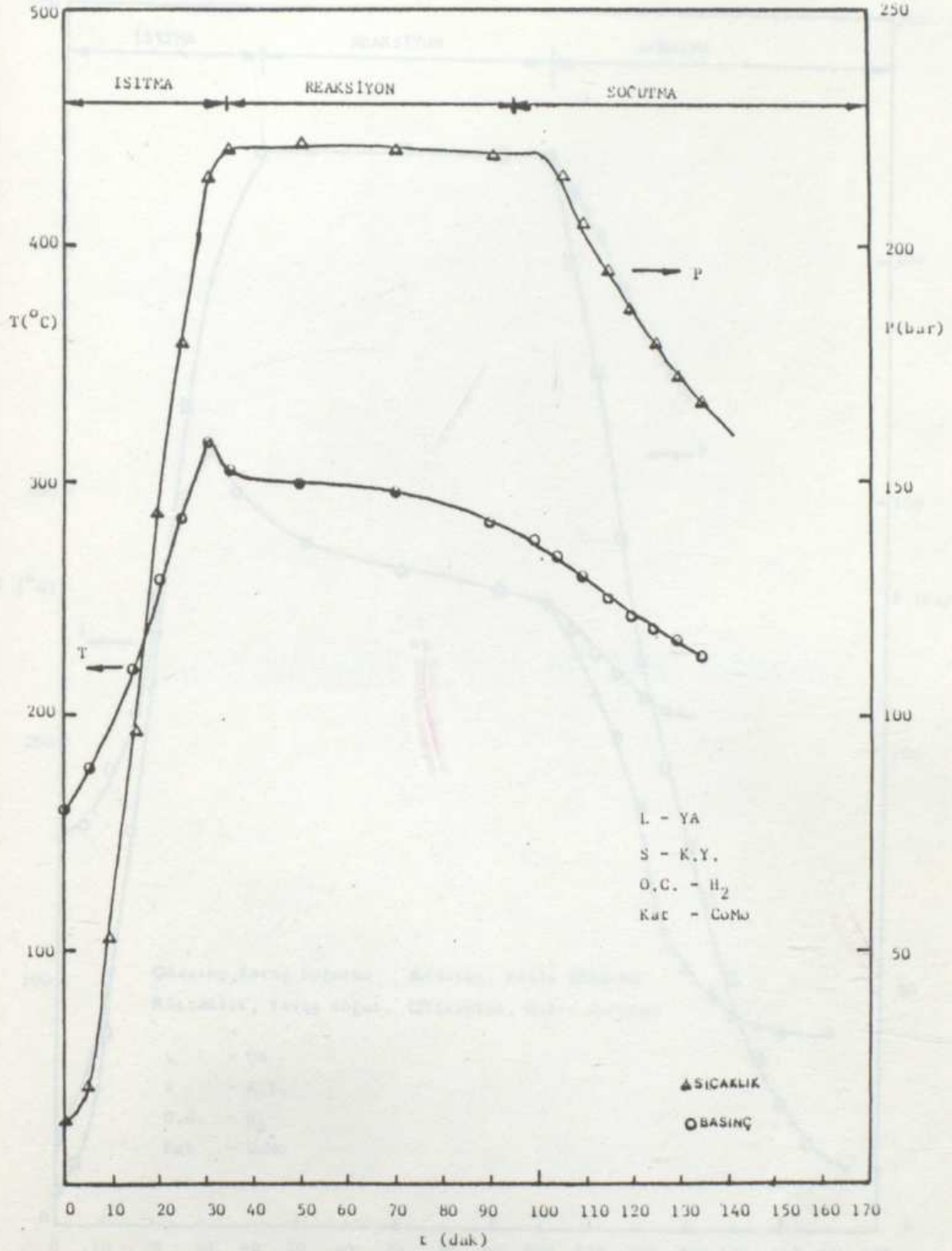




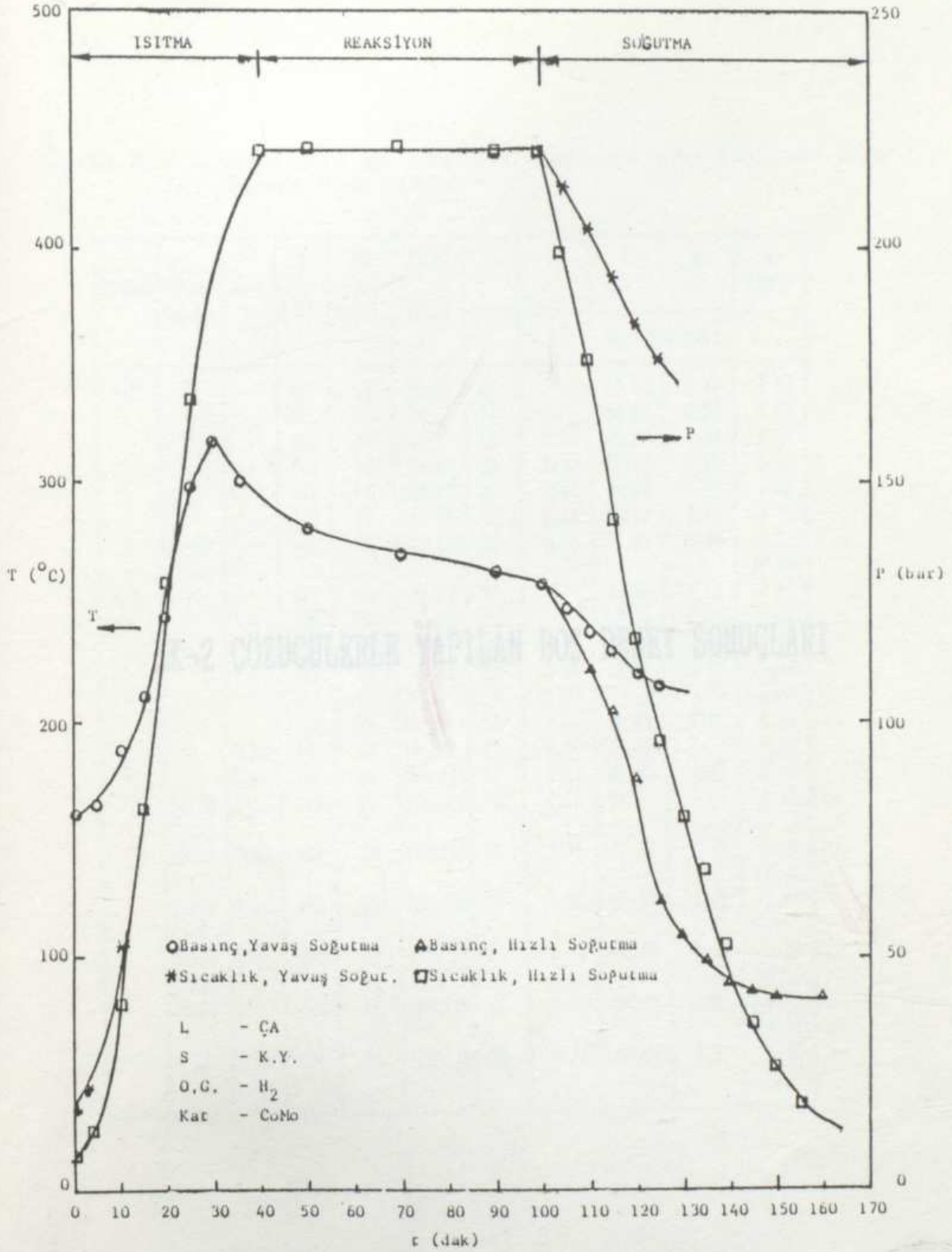
EK-1 ISITMA ve SOĞUTMA EĞRİLERİ

Şekil 8.1.2 EK-1'in Isıtma ve Soğutma Eğrileri





Şekil E.1.1 . Otoklav Sıcaklığının ve Basıncının Isıtma, Deney Süresi ve Soğutma Sırasında Değişimi



Şekil E.1.2. Otoklav Sıcaklığının ve Basıncının Isıtma, Deney Süresi, Hızlı ve Yavaş Soğutma Sırasında Değişimi

Tablo E.2.1 Antrasen ve Kreozot Yağları ile Yapılan Boş Deney Sonuçları

Çözücü	Ortam Gazı	Kat	T (°C)	Pb (bar)	Pi;Po (bar)	Ps (bar)	(g/100 g yağ)			
							G	Y	A	HT (COT)
A.Y.	H ₂	-	400	40	75;78	39	-	92.55	7.47	0.02
"	"	-	420	40	79;83	39	-	94.09	5.94	0.03
"	"	-	440	40	80;80	37	0.04	90.37	9.69	0.10
"	"	-	460	40	83;83	35	0.11	90.78	9.26	0.15
"	"	-	440	60	123;122	57	0.04	90.79	9.27	0.10
"	"	-	440	80	150;150	76	0.05	92.03	8.04	0.12
"	H ₂ +CO (1:1)	-	440	80	150;158	73	0.38	91.62	8.50	0.24 (0.26)
K.Y.	H ₂	-	400	40	78;81	39	-	99.26	0.76	0.02
"	"	-	420	40	80;81	38	-	98.99	1.06	0.05
"	"	-	440	40	79;81	36	0.03	99.07	1.03	0.13
"	"	-	460	40	83;83	35	0.05	98.93	1.19	0.17
"	"	-	440	60	116;117	53	0.03	99.44	0.72	0.19
"	"	-	440	80	154;152	72	0.03	99.60	0.62	0.25
"	"	CoMo	440	80	140;97	35	0.01	101.08	-	1.09
"	"	K.Ç.	440	80	149;140	64	0.01	100.10	0.31	0.42
"	H ₂ +CO (1:1)	-	440	80	161;161	74	0.38	99.25	1.09	0.19 (0.53)
"	H ₂ +CO (1:1)	CoMo	440	80	152;139	61	4.36	102.91	0.59	0.43 (7.43)
"	H ₂ +CO (1:1)	K.Ç.	440	80	164;168	75	0.78	98.92	0.68	0.37 (0.007)
"	H ₂ +CO (1:3)	K.Ç.	440	80	159;161	72	0.92	100.86	1.44	0.10 (3.12)
"	H ₂ +CO (3:1)	K.Ç.	440	80	152;148	65	0.36	99.60	0.81	0.58 (0.19)
"	CO	K.Ç.	440	80	170;179	79	0.95	99.68	2.16	2.79



Tablo E.3.1 Linyitler ile Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinden Elde Edilen Artıkların Kısa Analiz ve Toplam Kükürt Analizi Sonuçları

Linyit	SIVILAŞTIRMA KOŞULLARI				KISA ANALİZ SONUÇLARI				St (% kt)
	Çözücü	Ortam Gazı	T (°C)	Pb (bar)	Nem	UM (% kt)	SC (% kt)	Kül (% kt)	
ÇA	A.Y.	H ₂	400	40	2.92	10.65	50.40	38.95	8.03
"	"	"	420	40	2.32	7.69	49.40	42.91	4.75
"	"	"	440	40	2.27	7.54	50.57	41.89	5.60
"	"	"	460	40	2.54	2.22	59.47	38.31	6.71
"	"	"	440	60	1.14	8.16	37.42	54.42	4.98
"	"	"	440	80	0.99	12.3	22.80	64.90	6.78
"	TET	"	440	80	0.83	10.35	5.35	84.30	3.85
"	K.Y.	"	440	80	1.80	9.87	26.13	64.00	7.34
SA	A.Y.	"	440	80	1.02	3.53	6.96	89.51	9.33
"	TET	"	440	80	2.08	3.58	5.63	90.79	5.55
"	K.Y.	"	440	80	2.81	4.53	5.47	90.00	2.51
SE	A.Y.	"	440	80	0.87	8.22	15.50	76.23	7.30
"	TET	"	440	80	1.74	5.62	13.50	80.88	1.46
"	K.Y.	"	440	80	3.60	9.52	17.79	72.69	4.30
SO	A.Y.	"	440	80	0.58	6.56	8.55	84.89	1.06
"	TET	"	440	80	0.81	6.31	10.01	83.68	2.69
"	K.Y.	"	440	80	1.26	8.41	8.10	83.49	5.22
TO	A.Y.	"	440	80	2.43	7.65	40.05	52.30	5.95
"	TET	"	440	80	0.67	7.00	23.85	69.15	2.41
"	K.Y.	"	440	80	2.68	10.28	43.16	44.10	2.84
YA	A.Y.	"	400	40	2.97	9.26	36.25	54.49	10.08
"	"	"	420	40	2.50	7.85	31.47	60.68	5.76
"	"	"	440	40	1.94	4.97	33.89	61.14	6.47
"	"	"	460	40	2.05	3.52	42.34	54.14	7.91
"	"	"	440	60	1.58	6.00	20.68	73.32	4.57
"	"	"	440	80	1.37	9.36	11.56	79.08	5.63
"	"	N ₂	440	80	1.86	8.90	61.44	29.66	2.85
"	TET	H ₂	440	80	1.29	3.50	10.26	86.24	4.07
"	"	N ₂	440	80	1.33	3.85	26.15	70.00	11.50
"	"	H ₂ +CO	440	80	1.15	6.46	20.10	73.44	6.39
"	K.Y.	H ₂	400	40	3.30	11.95	30.66	52.52	7.06
"	"	"	420	40	2.08	9.70	31.09	59.21	4.90
"	"	"	440	40	1.93	7.15	32.92	59.93	5.50
"	"	"	460	40	2.01	7.51	36.76	55.73	8.70
"	"	"	440	60	1.92	5.48	20.93	73.59	4.80
"	"	"	440	80	1.20	4.98	13.04	81.98	7.80
"	"	H ₂ +CO	440	80	1.16	6.64	20.31	73.05	6.81



EK-4 DTA ve TG ANALİZİ (HAVA ORTAMINDA) SONUÇLARI

EK-4 DTA ve TG ANALİZİ (HAVA ORTAMINDA) SONUÇLARI

Linyitlerin termik özelliklerinin incelenmesi amacıyla Diferansiyel Termik Analiz (DTA) ve Termogravimetrik Analiz (TG) yöntemleri ile hava ortamında 20-1000 °C arasında deneyler gerçekleştirilmiştir. Burada amaç linyitlerin dehidratasyon ve havada yanmaları sırasında oluşan endotermik ve ekzotermik reaksiyonların belirlenmesi ile, bu reaksiyonlara eşlik eden ağırlık azalmalarının ve reaksiyon ısılarının saptanmasıdır.

Reaksiyon ısılarını saptama yönteminin esası, deney sonucu elde edilen endotermik veya ekzotermik reaksiyonu belirleyen pik alanının hesaplanmasına dayanır. ΔH (reaksiyon ısısının) tayini için aşağıdaki ifade kullanılmıştır [192,193]:

$$\Delta H = \frac{12}{35} * K_o * \frac{1}{P * E} * F$$

Burada, K_o (mcal/°C sn) cihazla ilgili bir sabiti (Erime ısı ve sıcaklıkları bilinen örneklerle, kullanılan cihaz için belirlenmiştir), P kağıt hızını (mm/dk), E numune ağırlığını (mg), F pik alanını (cm²) göstermektedir.

Çan linyitinin DTA ve TG eğrileri Şekil E.4.1'de görülmektedir. 70 °C'a kadar herhangi bir ağırlık kaybı olmamaktadır. Oluşan ilk endotermik reaksiyonun sıcaklık aralığı 70-146 °C arasında olup, pik maksimumu 80 °C'dır. Bu reaksiyon yüzey rutubetinin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Buna karşılık gelen ağırlık kaybı % 2,88 kadardır. Bu endotermik reaksiyon sırasında oluşan ısı miktarı $\Delta H_{80^{\circ}\text{C}} = 29,9$ kcal/kg olarak bulunmuştur. 146-240 °C arasında herhangi bir ağırlık kaybına rastlanmamıştır. 240-342 °C arasında büyük bir ekzotermik reaksiyon piki görülmek-

EK-4 DTA ve TG ANALİZİ (HAVA ORTAMINDA) SONUÇLARI

Linyitlerin termik özelliklerinin incelenmesi amacıyla Diferansiyel Termik Analiz (DTA) ve Termogravimetrik Analiz (TG) yöntemleri ile hava ortamında 20-1000 °C arasında deneyler gerçekleştirilmiştir. Burada amaç linyitlerin dehidratasyon ve havada yanmaları sırasında oluşan endotermik ve ekzotermik reaksiyonların belirlenmesi ile, bu reaksiyonlara eşlik eden ağırlık azalmalarının ve reaksiyon ısılarının saptanmasıdır.

Reaksiyon ısılarını saptama yönteminin esası, deney sonucu elde edilen endotermik veya ekzotermik reaksiyonu belirleyen pik alanının hesaplanmasına dayanır. ΔH (reaksiyon ısısının) tayini için aşağıdaki ifade kullanılmıştır [192,193]:

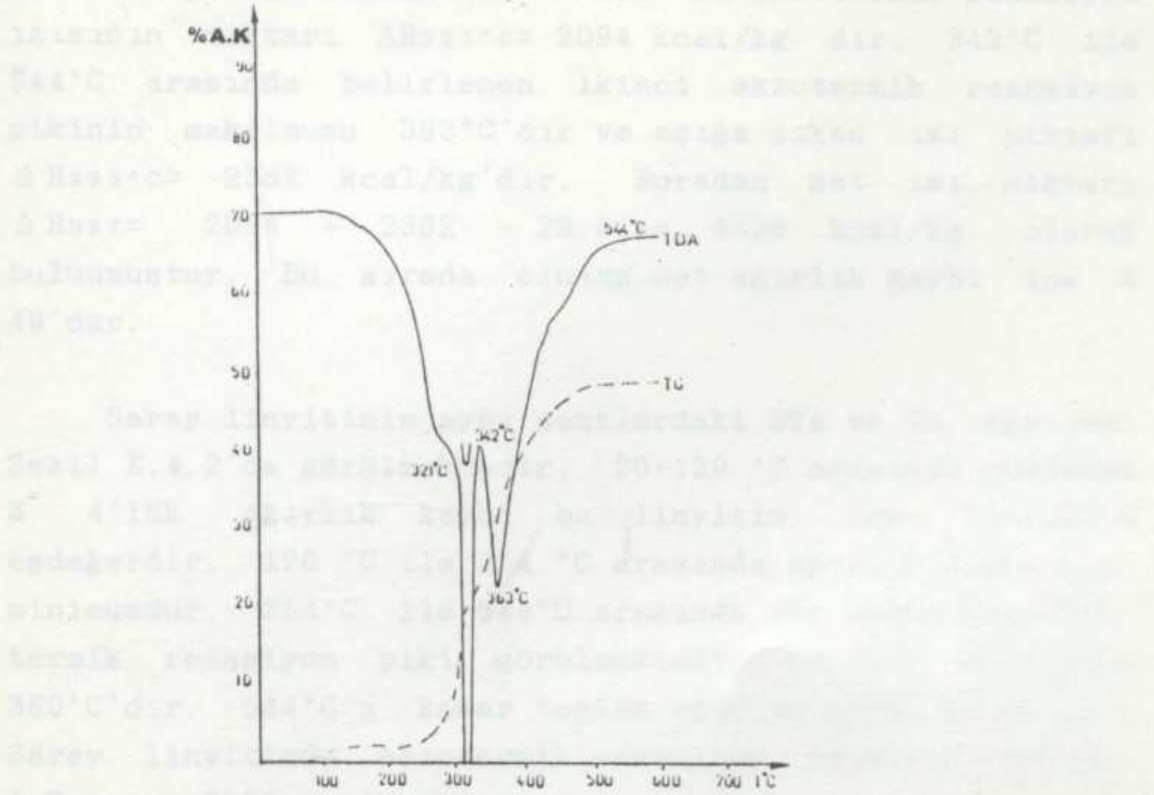
$$\Delta H = \frac{12}{35} * K_o * \frac{1}{F * E} * F$$

Burada, K_o (mcal/°C sn) cihazla ilgili bir sabiti (Erime ısı ve sıcaklıkları bilinen örneklerle, kullanılan cihaz için belirlenmiştir), P kağıt hızını (mm/dak), E numune ağırlığını (mg), F pik alanını (cm²) göstermektedir.

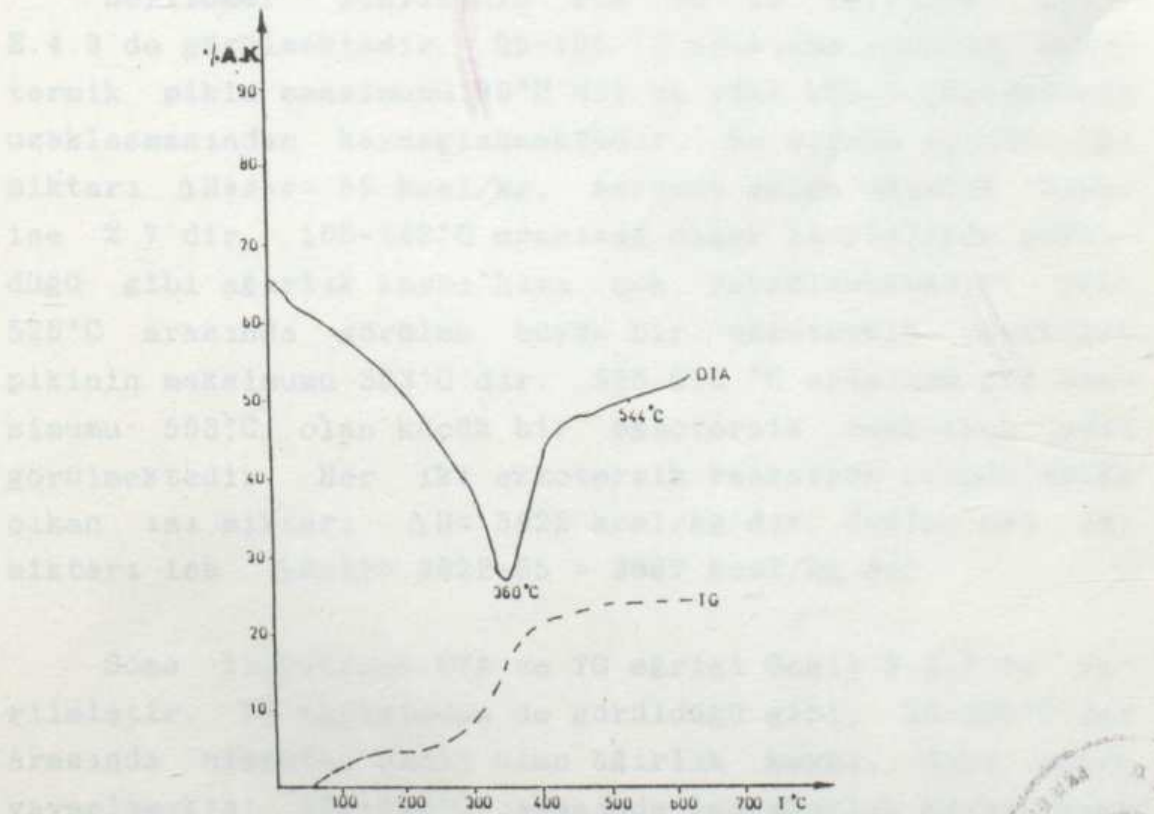
Çan linyitinin DTA ve TG eğrileri Şekil E.4.1'de görülmektedir. 70 °C'a kadar herhangi bir ağırlık kaybı olmamaktadır. Oluşan ilk endotermik reaksiyonun sıcaklık aralığı 70-146 °C arasında olup, pik maksimumu 80 °C'dır. Bu reaksiyon yüzey rutubetinin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Buna karşılık gelen ağırlık kaybı % 2.88 kadardır. Bu endotermik reaksiyon sırasında oluşan ısı miktarı $\Delta H_{80^{\circ}C} = 29.9$ kcal/kg olarak bulunmuştur. 146-240 °C arasında herhangi bir ağırlık kaybına rastlanmamıştır. 240-342 °C arasında büyük bir ekzotermik reaksiyon piki görülmek-

Şekil E.4.2. Çan linyitinin DTA ve TG eğrileri.





Şekil E.4.1. Çan Linyiti'nin DTA ve TG Eğrileri



Şekil E.4.2. Saray Linyiti'nin DTA ve TG Eğrileri.

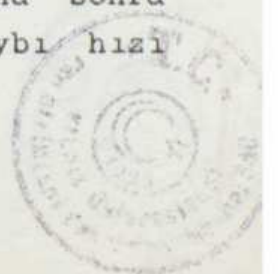


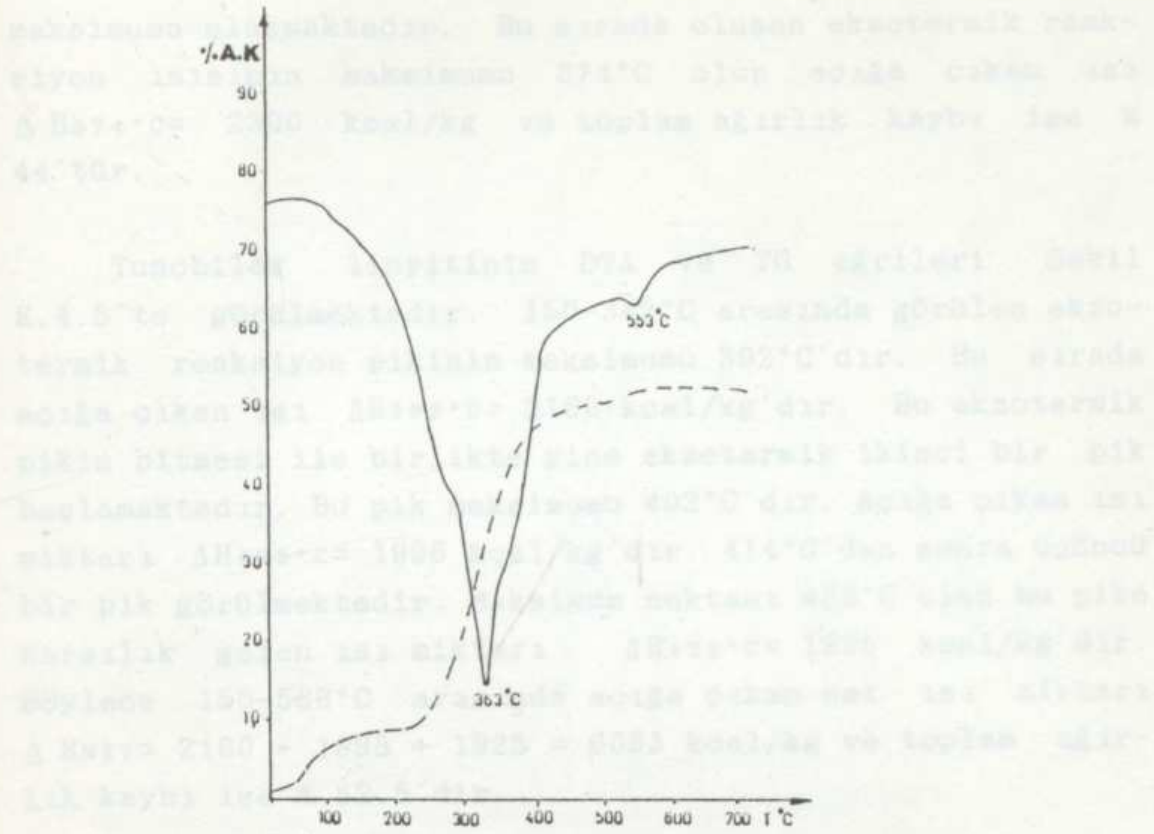
tedir ve pik maksimumu 321 °C'dır. Bu ekzotermik reaksiyon ısısının miktarı $\Delta H_{321^{\circ}\text{C}} = 2094 \text{ kcal/kg}$ dır. 342°C ile 544°C arasında belirlenen ikinci ekzotermik reaksiyon pikinin maksimumu 363°C'dır ve açığa çıkan ısı miktarı $\Delta H_{363^{\circ}\text{C}} = 2362 \text{ kcal/kg}$ 'dır. Buradan net ısı miktarı $\Delta H_{\text{NET}} = 2094 + 2362 - 29.9 \approx 4426 \text{ kcal/kg}$ olarak bulunmuştur. Bu sırada oluşan net ağırlık kaybı ise % 49'dur.

Saray linyitinin aynı şartlardaki DTA ve TG eğrileri Şekil E.4.2'de görülmektedir. 20-120 °C arasında gözlenen % 4'lük ağırlık kaybı bu linyitin nem içeriğine eşdeğerdir. 120 °C ile 254 °C arasında ağırlık kaybı hızı minimumdur. 254°C ile 544°C arasında ise büyük bir ekzotermik reaksiyon piki görülmektedir ve pik maksimumu 360°C'dır. 544°C'a kadar toplam ağırlık kaybı % 24'tür. Saray linyitinde ekzotermik reaksiyon ısısının miktarı $\Delta H_{360^{\circ}\text{C}} = 2039 \text{ kcal/kg}$ 'dır.

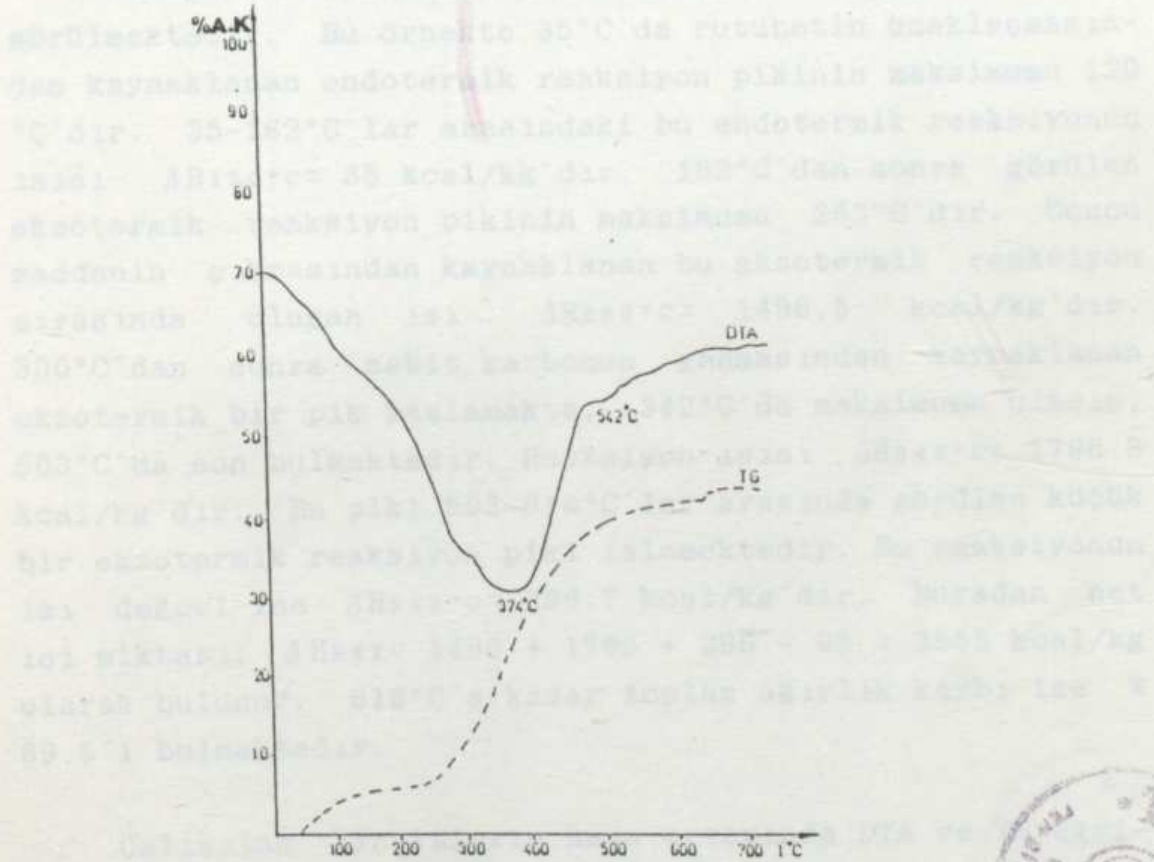
Seyitömer linyitinin DTA ve TG eğrileri Şekil E.4.3'de görülmektedir. 25-105 °C arasında görülen endotermik pikin maksimumu 90°C'dır ve yine yüzey rutubetinin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Bu sırada alınan ısı miktarı $\Delta H_{90^{\circ}\text{C}} = 55 \text{ kcal/kg}$, meydana gelen ağırlık kaybı ise % 7'dir. 105-242°C arasında diğer linyitlerde görüldüğü gibi ağırlık kaybı hızı çok yavaşlamaktadır. 105-525°C arasında görülen büyük bir ekzotermik reaksiyon pikinin maksimumu 363°C'dır. 525-610 °C arasında pik maksimumu 553°C olan küçük bir ekzotermik reaksiyon piki görülmektedir. Her iki ekzotermik reaksiyon sonucu açığa çıkan ısı miktarı $\Delta H = 3922 \text{ kcal/kg}$ 'dır. Toplam net ısı miktarı ise $\Delta H_{\text{NET}} = 3922 - 55 = 3867 \text{ kcal/kg}$ dır.

Soma linyitinin DTA ve TG eğrisi Şekil E.4.4'te verilmiştir. TG eğrisinden de görüldüğü gibi, 20-105°C'lar arasında nispeten hızlı olan ağırlık kaybı, daha sonra yavaşlamakta; 239-498°C arasında ise ağırlık kaybı hızı





Şekil E.4.3. Seyitömer Linyitinin DTA ve TG Eğrileri



Şekil E.4.4. Soma Linyitinin DTA ve TG Eğrileri



maksimuma ulaşmaktadır. Bu sırada oluşan ekzotermik reaksiyon ısısının maksimumu 374°C olup açığa çıkan ısı $\Delta H_{374^{\circ}\text{C}} = 2300 \text{ kcal/kg}$ ve toplam ağırlık kaybı ise % 44'tür.

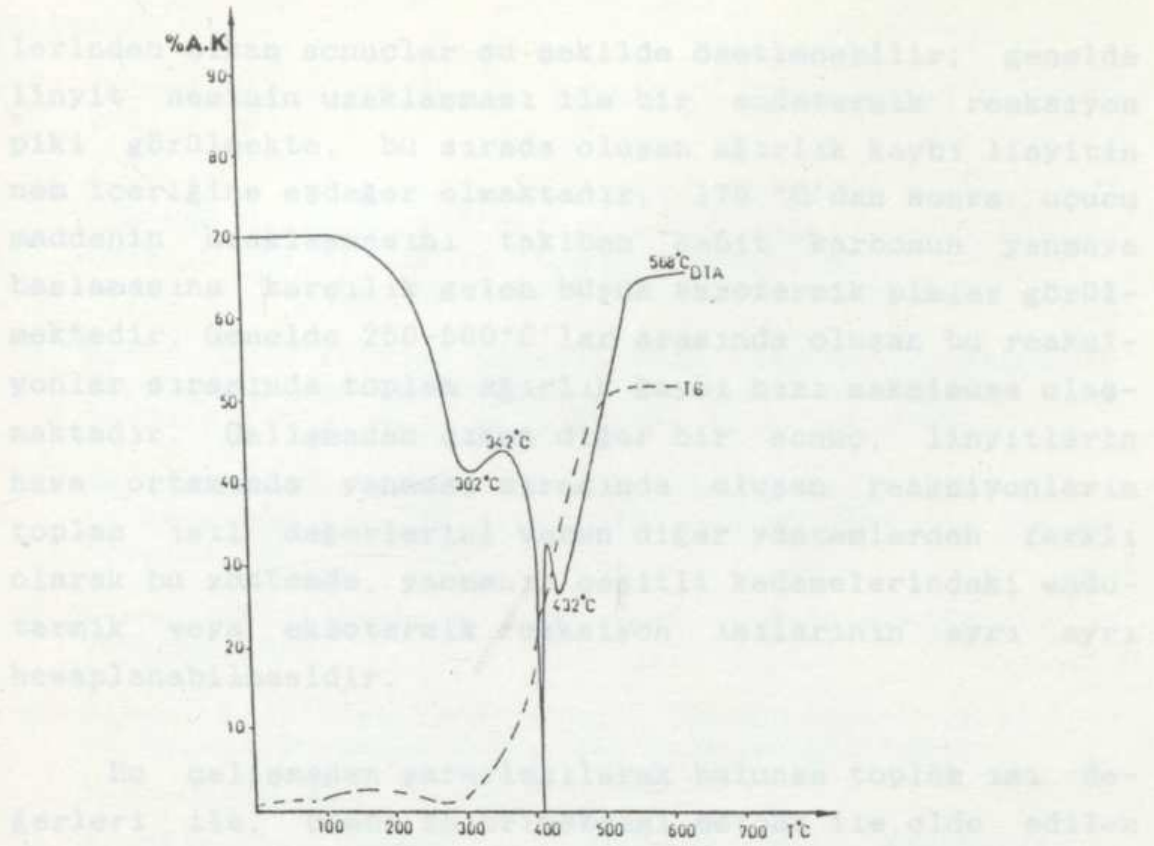
Tunçbilek linyitinin DTA ve TG eğrileri Şekil E.4.5'te görülmektedir. $150-342^{\circ}\text{C}$ arasında görülen ekzotermik reaksiyon pikinin maksimumu 302°C 'dir. Bu sırada açığa çıkan ısı $\Delta H_{302^{\circ}\text{C}} = 2160 \text{ kcal/kg}$ 'dir. Bu ekzotermik pikin bitmesi ile birlikte yine ekzotermik ikinci bir pik başlamaktadır. Bu pik maksimumu 403°C 'dir. Açığa çıkan ısı miktarı $\Delta H_{403^{\circ}\text{C}} = 1998 \text{ kcal/kg}$ 'dir. 414°C 'dan sonra üçüncü bir pik görülmektedir. Maksimum noktası 432°C olan bu pike karşılık gelen ısı miktarı $\Delta H_{432^{\circ}\text{C}} = 1925 \text{ kcal/kg}$ 'dir. Böylece $150-568^{\circ}\text{C}$ arasında açığa çıkan net ısı miktarı $\Delta H_{\text{NET}} = 2160 + 1998 + 1925 = 6083 \text{ kcal/kg}$ ve toplam ağırlık kaybı ise % 52.5'dir.

Yatağan linyitinin DTA ve TG eğrileri Şekil E.4.6'da görülmektedir. Bu örnekte 35°C 'da rutubetin uzaklaşmasından kaynaklanan endotermik reaksiyon pikinin maksimumu 120°C 'dir. $35-162^{\circ}\text{C}$ 'lar arasındaki bu endotermik reaksiyonun ısısı $\Delta H_{120^{\circ}\text{C}} = 35 \text{ kcal/kg}$ 'dir. 162°C 'dan sonra görülen ekzotermik reaksiyon pikinin maksimumu 262°C 'dir. Uçucu maddenin çıkmasından kaynaklanan bu ekzotermik reaksiyon sırasında oluşan ısı $\Delta H_{262^{\circ}\text{C}} = 1496.5 \text{ kcal/kg}$ 'dir. 300°C 'dan sonra sabit karbonun yanmasından kaynaklanan ekzotermik bir pik başlamakta, 342°C 'da maksimuma ulaşır, 503°C 'da son bulmaktadır. Reaksiyon ısısı $\Delta H_{342^{\circ}\text{C}} = 1798.9 \text{ kcal/kg}$ 'dir. Bu piki $503-618^{\circ}\text{C}$ 'lar arasında görülen küçük bir ekzotermik reaksiyon piki izlemektedir. Bu reaksiyonun ısı değeri ise $\Delta H_{538^{\circ}\text{C}} = 296.7 \text{ kcal/kg}$ 'dir. Buradan net ısı miktarı; $\Delta H_{\text{NET}} = 1496 + 1798 + 296 - 35 = 3555 \text{ kcal/kg}$ olarak bulunur. 618°C 'a kadar toplam ağırlık kaybı ise % 69.5'i bulmaktadır.

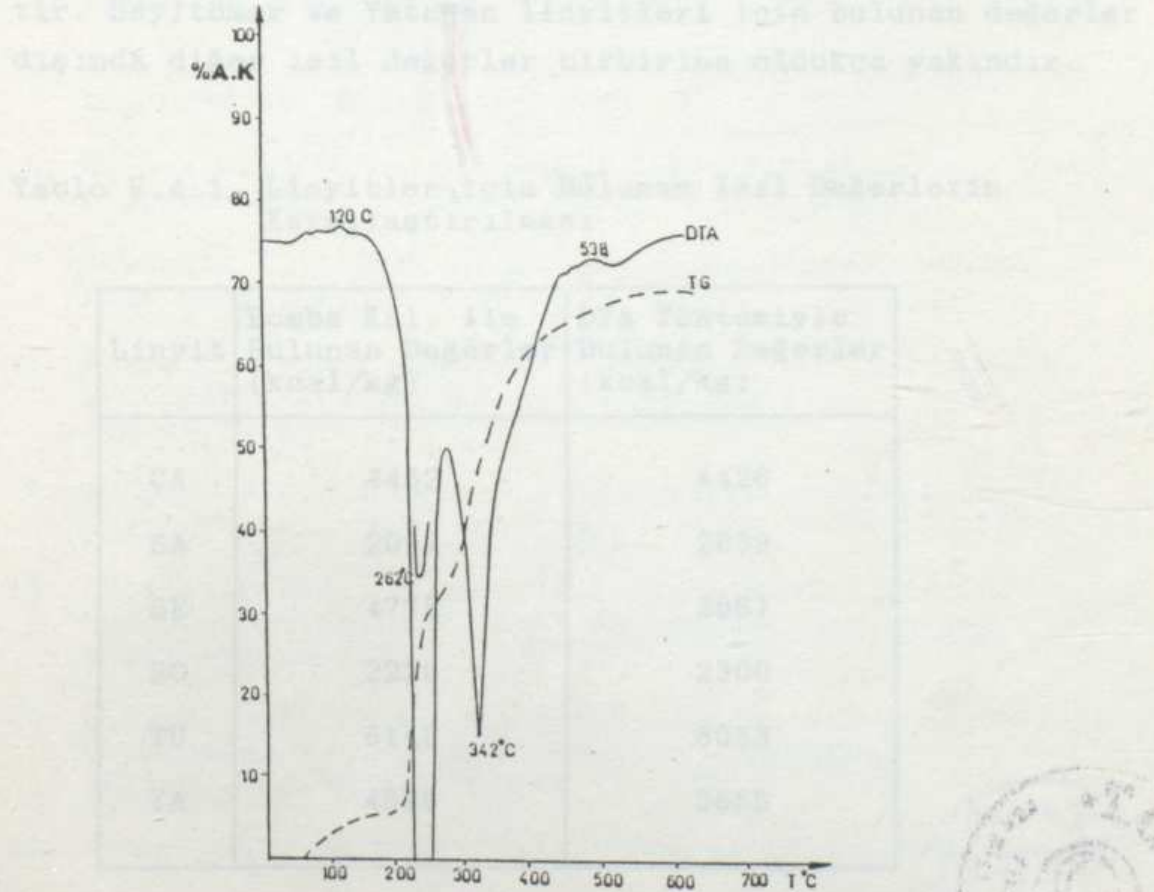
Çalışılan linyitlerin hava ortamında DTA ve TG eğri-

Şekil E.4.6. Yatağan Linyitinin DTA ve TG Eğrileri.





Şekil E.4.5. Tunçbilek Linyitinin DTA ve TG Eğrileri



Şekil E.4.6. Yatağan Linyitinin DTA ve TG Eğrileri

lerinden çıkan sonuçlar şu şekilde özetlenebilir; genelde linyit neminin uzaklaşması ile bir endotermik reaksiyon piki görülmekte, bu sırada oluşan ağırlık kaybı linyitin nem içeriğine eşdeğer olmaktadır. 170 °C'dan sonra uçucu maddenin uzaklaşmasını takiben sabit karbonun yanmaya başlamasına karşılık gelen büyük ekzotermik pikler görülmektedir. Genelde 250-500°C'lar arasında oluşan bu reaksiyonlar sırasında toplam ağırlık kaybı hızı maksimuma ulaşmaktadır. Çalışmadan çıkan diğer bir sonuç, linyitlerin hava ortamında yanması sırasında oluşan reaksiyonların toplam ısı değerlerini veren diğer yöntemlerden farklı olarak bu yöntemde, yanmanın çeşitli kademelerindeki endotermik veya ekzotermik reaksiyon ısılarının ayrı ayrı hesaplanabilmesidir.

Bu çalışmadan yararlanılarak bulunan toplam ısı değerleri ile, bomba kalorimetresi metodu ile elde edilen değerler karşılaştırma amacıyla Tablo E.4.1'de verilmiştir. Seyitömer ve Yatağan linyitleri için bulunan değerler dışında diğer ısı değerleri birbirine oldukça yakındır.

Tablo E.4.1. Linyitler için Bulunan Isıl Değerlerin Karşılaştırılması

Linyit	Bomba Kal. ile Bulunan Değerler (kcal/kg)	DTA Yöntemiyle Bulunan Değerler (kcal/kg)
ÇA	4482	4426
SA	2007	2039
SE	4775	3867
SO	2220	2300
TU	6148	6083
YA	4529	3555

KAYNAKÇA

1. "Kömür Geleceğın Enerji Kaynağı", Shell Bilgi Servisi, 1980.
2. Öner, G., "Yozgat-Sorgun-Temrezli Uranyum Rezervinin Yerinde Ekstraksiyon Prosesiyle Değerlendirilmesine Yönelik Teknolojik ve Ekonomik incelemeler", Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1988.
3. Birön, C., "Türkiye Kömürlerinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri ve Rezervleri", Uluslararası Kömür Teknoloji Semineri, 6-10 Eylül, İstanbul, 1982.
4. Akgerman, A., "Çimento Sanayiinde Katı Yakıt Kullanılmasının Özendirilmesi", Kimya Mühendisliği Dergisi, 99, 33, 1980.
5. Kömür, Araştırmacılar, Yayınlar ve Araştırmalar, TÜBİTAK, 1986.
6. Gürüz, K., "Türkiye'de Enerji Tüketiminin Geçmişi ve Enerji Kullanım Veriminin Gelecekteki Önemi", Doğa ve Bilim Dergisi, B, 9, 2, 1985.
7. Arıoğlu, E., Yüksel, A., "Türkiye Linyit Madenciliğinin Sorunları ve Çözüm Önerileri", Birsan Kitapevi, İstanbul, 1984.
8. Yarman, T., "Enerji ve Türkiye, Anadolu Üniversitesi, Yayın No.89, Eskişehir, 1985.
9. Whitehurst, D.D., Mitchell, T.D., Farcasiu, M., "Coal Liquefaction", Academic Press, N.Y., 1980.
10. Nowacki, P., "Coal Liquefaction Processes", Noyes Data Corp., U.S.A., 1979.
11. Ferretti, E.J., "Design Concept for a Coal Hydrocarbonization Plant", Chem.Eng.Prog., p.62, August, 1976.
12. Morgan, W.D., "Coalcon's Demonstration Plant for Clean Fuels", Chem.Eng.Progr., p.64, August, 1976.
13. Ferretti, E.J., "Commercial Plant Design for Coal Hydrocarbonization", Coal Mining and Processing, p.60, August, 1976.
14. O'Hara, J.B., W.J., Lochmann, Jentz, N.E., "Materials Challenges of Coal Liquefaction", Chemical Engineering, p.147, April 11, 1977.
15. Vick, G.K., Epperly, W.R., "Status of the Development

of EDS Coal Liquefaction", Science, 217, 23, 1982.

16. Epperly, W.R., J.W., Tounton, "Progress in Development of Exxon Donor Solvent Coal Liquefaction Process", 72nd AIChE Annual Meeting, San Francisco, California, p.25, November, 1979.
17. Furlong, L.E., Effron, E., Vernon, L.W., and Wilson, E.L., "The Exxon Donor Solvent Process", Chem.Eng. Progr., 72, 69, 1976.
18. Crynes, B.L., "A Time Schedule for Commercialization of Coal Liquefaction Processes in the United States", Energy Communications, 1, 37, 1975.
19. Spencer, D., "EDS and H-Coal Liquefaction Processes", EPRI Journal, p.35, 1981.
20. O'Hara, J.B., Bela, A., Jentz, N.E., Khaderi, S.K., Fischer-Tropsch Plant Design Criteria", Chem., Eng., Progr., p.65, August, 1976.
21. B  ssemelar, B., Frohning, C.D., Cornils, B., "Lower olefins via Fischer-Tropsch", Hydrocarbon Processing, 105, November, 1976.
22. O'Hara, J.B., Jentz, N.E., Rippee, S.N., Mills, E.A., "Producing Clean Boiler Fuel from Coal", Chem.Eng. Progr., 70, 70, 1974.
23. Harris, G.a., Sinneti, C.E., Swift, H.E., "Make Petrochemical Feedstocks with Coal Liquefaction", Hydrocarbon Processing, p.152, May, 1980.
24. O'Hara, J.B., "Coal Liquefaction", Hydrocarbon Processing, p.221, November, 1976.
25. Akhtar, S., Mazzocco, N.J., "Synthoil Process for Converting Coal to Nonpolluting Fuel Oil", Energy Communication, 1(1), 21, 1975.
26. Cochran, N.P., "Oil and Gas from Coal", Scientific American, 234, 5, 24, 1976.
27. Petrakis, L., Grandy, D.W., Jones, G.L., "Free Radicals in Coal and Coal Conversion (8)", Fuel, 61, 21, 1982.
28. Petrakis, L., Jones, G.L., Grandy, D.W., "Free Radicals in Coal and Coal Conversion (9)", Fuel, 62, 671, 1983.
29. Petrakis, L., Jones, G.L., Grandy, D.W., King, A.B., "Free Radicals in Coal and Coal Conversion (10)", Fuel, 62, 681, 1983.
30. Kershaw, J.R., Overbeck, J.M., Bagnell, L.J., "Super-



- Effect of Coal Properties", Fuel, 64, 1070, 1985.
31. Abichandani, J.S., Wieland, J.H., Shah, Y.T., Cronauer, D.C., "Kinetics of Short Contact Time Coal Liquefaction, Part 1: Effect of Operating Variables", AIChE Journal, 30, 2, 295, 1984.
 32. Kershaw, J.R., Overbeck, J.M., "Supercritical Gas Extraction of Coal with Hydrogen-donor Solvents", Fuel, 63, 1174, 1984.
 33. Moresi, M., Variati, G., "Optimal Batch Hydroliquefaction of Sulcis Coal", Fuel, 64, 674, 1985.
 34. Miranda, J.L., Palomar, V., Martinez, M.T., Osacar, J., "Catalytic Hydrogenation of a Spanish Coal", Fuel, 66, 119, 1987.
 35. Moschopedis, S., Özüm, B., "Liquefaction Behavior of Alberta Subbituminous Coal", Can.J.Chem.Eng., 62, 374, 1984.
 36. Fu, Y.C., Batcheller, R.F., Winalow, J.C., "Upgrading of Solvent Refined Coal", ACS Div.Fuel Chem.Preprints, 23(1), 81, 1978.
 37. Petrakis, L., Grandy, D.W., Jones, G.L., "Free Radicals in Coal and Coal Conversion (7)", Fuel, 61, 21, 1982.
 38. Brooks, D.G., Guin, J.A., Curtis, C.W., Placek, T.D., "Pyrite Catalysis of Coal Liquefaction, Hydrogenation and Intermolecular Hydrogen Transfer Reactions", Ind.Eng.Chem.Process Des. Dev., 22, 3, 343, 1983.
 39. Guin, J.A., Tarrer, A.R., Prather, J.W., Johnson, D.R., Lee, J.M., "Effect of Coal Minerals on the Hydrogenation, Desulfurization and Solvent Extraction of Coal", Ind.Eng.Chem.Process Des. Dev., 17, 2, 118, 1978.
 40. Guin, J.A., Tarrer, A.R., Lee, J.M., VanBrockle, H.F., Curtis, J.W., "Further Studies of Catalytic Activity of Coal Minerals in Coal Liquefaction", Ind.Eng.Chem. Process Des.Dev., 18, 4, 631, 1979.
 41. Elliot, M.A.(ed.), "Chemistry of Coal Utilization", Second Suppl. Vol., New York, John Wiley and Sons, 1981.
 42. Guin, J.A., Curtis, J.W., Kwon, K.C., "Pyrite-Catalysed Coal Liquefaction Using Quinoline/Tetralin Hydroquinoline as a H-Donor System", Fuel, 62, 1412, 1983.
 43. Mukherjee, D.K., Mitra, J.R., "Catalytic Roles of Iron and Hydrogensulphide on Hydrogenation of Coal", Fuel, 63, 722, 1984.



44. Treblow, M., Spitler, C.A., Brown, F.R., "Hydrogenation Reactions of Model Titanium Compounds Under Coal Liquefaction Conditions", AIChE Journal, 29, 6, 1983.
45. Hirschon, A.S., Wilson, R.B., Laine, R.M., "New Catalysts for Hydrotreating Coal Liquids", ACS Div. Fuel Chem., 31(1), 310, 1986.
46. Kitaoka, Y., Ueda, M., Murata, K., Ito, H., Koichi, M., "Effects of Catalyst and Vehicle in Coal Liquefaction" Fuel, 61, 919, 1982.
47. Mathur, V.K., Karri, S.B., "Ore Catalysts in Two-Stage Coal Liquefaction", Fuel, 65, 790, 1986.
48. Mathur, V.K., Fakoukakis, E.P., Ruether, J.A., "Coal Liquefaction Using Ore Catalysts", Fuel, 63, 1700, 1984.
49. Silver, H.F., Frazze, W.S., "Effect of Iron and Sulphur Compounds on Liquefaction of Wyoming Subbituminous Coal", Fuel, 64, 743, 1985.
50. Cassidy, P.J., Hertan, P.A., Jackson, W.R., Larkins, F.P., Rash, D., "Hydrogenation of Brown Coal 3. Roles of Hydrogen and Hydrogen Donor Solvents in Systems Catalysed by Iron and Tin Compounds", Fuel, 61, 939, 1982.
51. Anderson, R.R., Bockrath, B.C., "Effect of Sulphur on Coal Liquefaction in the Presence of Dispersed Iron or Molybdenum Catalysts", Fuel, 63, 329, 1984.
52. Willson, W.G., Hei, R., Riskedahl, D., Stenberg, V.I., "H₂S Optimization for Lignite Liquefaction", Fuel, 64, 128, 1985.
53. Hirschon, A.S., Sundback, K., Laine, R.M., "Chemistry of Hydrogen Sulphide Under Coal Liquefaction Conditions", Fuel, 64, 772, 1985.
54. Okutani, T., Yokoyama, S.I., Maekawa, Y., Furuichi, R., Ishii, T., "Coal Liquefaction with H₂S-H₂ Gas Mixture and Metal Oxide Catalysts", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 22, 2, 306, 1983.
55. Baldwin, R.M., Vinciguerra, S., "Coal Liquefaction Catalysis Using Iron Pyrite and Hydrogen Sulfide", ACS Div. Fuel Chem., 27(3-4), 254, 1982.
56. Sondreal, E.A., Wilson, W.G., Stenberg, V.I., "Mechanisms Leading to Process Improvements in Liquefaction Using CO-H₂S", Fuel, 61, 925, 1982.
57. Garg, D., Givens, E.N., "Coal Liquefaction Catalysis by Industrial Metallic Wastes", Ind. Eng. Chem. Process

Des.Dev., 24, 1, 66, 1985.

58. Kelvin, N.V.P., Oliver, M.J., "Composition of Natural Recycle Solvent in the Hydrogenation of Australian Coals", ACS Div. Fuel Chem., 27(3-4), 145, 1982.
59. Watanabe, Y., Yamada, O., Fujita, K., Takegami, Y., Suzuki, T., "Coal Liquefaction Using Iron Complexes as Catalysts", Fuel, 63, 752, 1984.
60. Kelvin, N.V.P., Oliver, M.J., "Bench Scale Continuous Hydrogenation of Australian Coals Study of Iron Catalysts and Recycle Solvent Composition", Fuel, 61, 912, 1982.
61. Ouchi, K., Chicada, T., Itoh, H., "Pressure and Temperature Effect on the Mean Chemical Structure of Coal Hydrogenolysis Product", Fuel, 58, 37, 1979.
62. Kelvin, N.V.P., Staker, R., "Hydroliquefaction of Australian Coals with Recycled Slurry Oil in a 1 kg/h Continuous Reactor", Fuel, 62, 295, 1983.
63. Oelert, H.H., Yıldırım, E.M., "Linyitlerin Sıvılaştırılması Özellikleri ve Deneyimleri", Uluslararası Kömür Teknolojisi Semineri, 6-10 Eylül, İstanbul, 1982.
64. Bayraktar, K., "Studies on the Processing and Utilization of Two Turkish Lignites", Ph.D. Thesis, The University of Birmingham, 1981.
65. Neavel, R.C., "Liquefaction of Coal in Hydrogen-Donor and Non-donor Vehicles", Fuel, 55, 237, 1976.
66. Hodges, S., Creasy, D.E., "The Effect of Alkali Metal Carbonate Catalysts on the Liquefaction of Victorian Brown Coal Using CO and Steam", Fuel, 64, 1229, 1985.
67. Nowacki, P., "Lignite Technology", Noyes Data Corporation Park Ridge, New Jersey, 1980.
68. Ross, D.S., Hum, G.P., Miin, T.C., Green, T.K., Mansani, R., "Supercritical CO-Water Liquefaction and a Model for Coal Conversion", Fuel Processing Tech., 12, 277, 1986.
69. Takemura, Y., Ouchi, K., "Catalytic Liquefaction of Various Coal Using a Mixture of CO and Water", Fuel, 62, 1133, 1983.
70. Oelert, H.H., Siekmann, R., "Liquefaction of Coal and Related Materials", Fuel, 55, 39, 1976.
71. Ross, D.S., Blessing, J.E., Nguyen, Q.C., Hum, G.P., "Conversion of Bituminous Coal in CO/H₂O Systems",

- Fuel, 63, 1206, 1984.
72. Amestica, L.A., Wolf, E.E., "Catalytic Liquefaction of Coal with Supercritical water/CO/Solvent Media", Fuel, 65, 1226, 1986.
 73. Ross, D.S., Hum, G.P., "Coal Conversion in CO/Water: The Roles of Pyrolysis and Phenolics in Conversion", ACS Div. Fuel Chem., 30(4), 339, 1985.
 74. Kershaw, J.R., "Extraction of Victorian Brown Coals with Supercritical Water", Fuel Processing Technology, 13, 111, 1986.
 75. Anderson, L.L., Tillman, D.A., "Synthetic Fuels From Coals", John Wiley and Sons, NewYork, 1979.
 76. Yıldırım, M.E., Oelert, H.H., "Linyit Kömürünün Değişik Gazların Etkisi Altında Sıvılaştırılması", III. Kimya ve Kimya Mühendisliği Simpozyumu, Ankara Üniversitesi, 1986.
 77. Fonseca, R., Chornet, E., Roy, C., Grandbois, M., "Statistical Study on the Batch Conversion of Estevan Lignite into Oils Using CO-H₂ Mixtures", Canadian J. Chem. Eng., 58, 458, 1980.
 78. Candeloro, V., Lambert, J.D., Mauger, D., Perry, G.J., "Liquefaction of Morwell Brown Coal Using Synthesis Gas and Hydrogenated Anthracene Oils", Fuel, 64, 716, 1985.
 79. Coulombe, S., Rahimi, P., Fouda, S., Ikura, M., Sawatzky, H., "Influence of Reducing Gas in the Coprocessing of Coal and Bitumen", ACS Div. Fuel Chem., 30(4), 366, 1985.
 80. Thomas, M.G., Granoff, B., Noles, G.P., Baca, P.M., "Hydrogen Consumption in Non-Catalyzed Coal Liquefaction", ACS Div. Fuel Chem. Preprints, 23(1), 42, 1978.
 81. Finseth, D.H., Bockrath, B.C., Cillo, D.L., Sprecher, R.F., Retcofsky, H.L., Lett, R.G., "Changes in Hydrogen Utilization with Temperature During Direct Coal Liquefaction", ACS Div. Fuel Chem., 28(5), 17, 1983.
 82. Finseth, D.H., Cillo, D.L., Sprecher, R.F., Retcofsky, H.L., Lett, R.G., "Changes in Hydrogen Utilization with Temperature During Direct Coal Liquefaction", Fuel, 64, 1718, 1985.
 83. Cronauer, D.C., Jewell, D.M., Shah, Y.T., "Isomerization and Addition of Hydrogen Donor Solvents Under Conditions of Coal Liquefaction", ACS Div. Fuel Chem.

- Preprints, 24(2), 166, 1979.
84. Volker, E.J., Bockrath, B.C., "Effect of Cresol as a Co-solvent in Coal Liquefaction and Product Analysis", Fuel, 63, 285, 1984.
 85. Derbyshire, F.J., Whitehurst, D.D., "Study of Coal Conversion in Polycondensed Aromatic Compounds", Fuel, 60, 655, 1981.
 86. Van Krevelen, D.W., "Coal", Amsterdam, Elsevier Publ. Co., 1961.
 87. Olcay, A., "Solubilization of Coal Review Paper", NATO ASI on "New Trends in Coal Science", Aug 23-Sept 4, Datça-Muğla, Turkey, 1987.
 88. Kochida, I., Takeshita, K., "Coal Liquefaction Under Atmospheric Pressures", ACS Div. Fuel Chem. Preprints, 24(2), 98, 1979.
 89. Darlage, L.J., Bailey, M.E., "Solvent Effects in the Depolymerization of Coal", Fuel, 55, 205, 1976.
 90. Awadalla, A.A., Smith, B.E., "Apparent Enhancement of Coal Conversions Using Cresol-Tetralin Solvents", Fuel, 61, 631, 1982.
 91. Curtis, C.W., Guin, J.A., Kwon, K.C., "Coal Solvolysis in a Series of Model Compound Systems", Fuel, 63, 1404, 1984.
 92. Wise, W.S., "Solvent Treatment of Coal, M and B Monograph CE/2", London, Mills and Boon Ltd., 1971.
 93. Mayo, F.R., Hirschon, A.S., Zevely, J.S., Sundback, K., "Dissolving Coal at Moderate Temperatures and Pressures", ACS Div. Fuel Chem., 28(5), 253, 1983.
 94. Dinçer, S., Bolat, E., "Extraction Study of Turkish Lignites: Çan, Soma, Tuncbilek", NATO ASI Proceedings, Magnetic Resonance. Introduction. Advanced Topics and Application to Fossil Energy, Reidel Publishing Co., 749, 1984.
 95. Klotzkin, M.P., "Solvent Treatment of Coal", Fuel, 64, 1092, 1985.
 96. Bodegom, B.V., Veen, J.A.R., Kessel, G.M.M., Nijssen, M.W.A., Stuiver, H.C.M., "Action of Solvents on Coal at Low Temperatures", Fuel, 63, 346, 1984.
 97. Kwon, C.K., "Comparison of Anthracene and Phenanthrene in Coal Liquefaction", Fuel, 64, 747, 1985.

98. Murase, K., Jackson, W.R., Larkins, F.P., Marshall, M., Watkins, I.D., "Hydrogenation of Brown Coal", Fuel, 63, 1694, 1984.
99. Banerjee, S., Chowdhuri, S.B., Banerjee, D.K., Roy, A.K., "Solvent Extraction of Coal at Low Pressure by Anthracene Oil", Indian Journal of Technology, 21(6), 222, 1983.
100. Davies, G.O., Derbyshire, F.J., Price, R., "An investigation of Coal Solubility in Anthracene Oils", J. Ins. of Fuel, 121(9), 1977.
101. Scarrah, W.P., Dillion, R.R., "Start-up Solvent Selection for the Liquefaction of Lignite", Ind.Eng.Chem. Process Des. Dev., 15, 1, 122, 1976.
102. Derbyshire, F.J., Odoerfer, G.A., Varghese, P, Whitehurst, D.D., "Coal Dissolution in High Boiling Process Solvents", Fuel, 61, 899, 1982.
103. Frank, H.G., Stadelhofer, J.W., Biermann, D., "Solubilization of Bituminous Coal in Aromatic and Hydroaromatic Solvents", Fuel, 62, 78, 1983.
104. Mochida, I., Iwamoto, K., Tahara, T., Korai, Y., Fujitsu, H., Takeshita, K., "Liquefaction of Subbituminous Coal Under Apparently Non-hydrogenative Conditions", Fuel, 61, 603, 1982.
105. Mochida, I., Takarabe, A., Kenjiro, T., "Solvolytic Liquefaction of Coals with a Series of Solvents", Fuel, 58, 17, 1979.
106. Longanbach, J.R., "Effects of Heavy Recycle Solvent Components on Direct Coal Liquefaction", ACS Div. Fuel Chem., 28(5), 70, 1983.
107. Derbyshire, F.J., Odoerfer, G.A., Whitehurst, D.D., "Coal Liquefaction in Nitrogen Compounds", Fuel, 63, 56, 1984.
108. Dinçer, S., "A Preliminary Study of Lignite Liquefaction", Boğaziçi Üniversitesi Dergisi, 6, 15, 1978.
109. Silver, H.F., Corry, R.G., Miller, R.L., Hurtubise, R.J., "Hydroliquefaction of Wyodak Coal Using Bottoms Recycle", Fuel, 61, 111, 1982.
110. Ross, D.S., Blessing, J.E., "Alcohols as H-Donor Media in Coal Conversion 1.", Fuel, 58, 433, 1979.
111. Ross, D.S., Blessing, J.E., "Alcohols as H-Donor Media in Coal Conversion 2.", Fuel, 58, 438, 1979.

112. Mochida, I., Moriguchi, Y., Korai, Y., Fujitsu, H., Takeshita, K., "Efficient Liquefaction of Australian Brown Coal with a Hydrogen Donating Solvent Under Atmospheric Pressure", Fuel, 60, 746, 1981.
113. Rincon, J.M., Angulo, R., "Petroleum Heavy Oil Mixtures as a Source of Hydrogen in the Liquefaction of Cerrejon Coal", Fuel, 65, 899, 1986.
114. Guin, J.A., Tarrer, A.R., Lee, J.M., Lo, L., Curtis, C.W., "Further Studies of the Catalytic Activity of Coal Minerals in Coal Liquefaction", Ind.Eng.Chem. Process Des. Dev., 18, 3, 371, 1979.
115. Karr, C.Jr., "Analitical Methods for Coal and Coal Products", Academic Press, NewYork, 1978.
116. Schweighardt, F.K., Retcofsky, H.L., Raymond, R., "Asphaltenes from Coal Liquefaction", ACS Div.Fuel Chem.Preprints, 21, 7, 27, 1976.
117. Mayo, F.R., "The Chemistry of Coal Liquefaction", ACS Div. Fuel Chem.Preprints, 22(5), 103, 1977.
118. Schultz, H., Mima, J., "Comparison of Methods for Determining Asphaltenes in Coal-Derived Liquid Fuels", ACS Div. Fuel Chem. Preprints, 23(2), 76, 1978.
119. Shah, Y.T., Cronauer, D.J., Mclivried, M.G., Paraskos, J.A., "Kinetics of Catalytic Liquefaction of Big Horn Coal in a Segmented Bed Reactor", Ind.Eng.Chem.Process Des. Dev., 17, 3, 1978.
120. Mohan, G., Silla, H., "Kinetics of Donor Solvent Liquefaction of Bituminous Coal in Nonisothermal Experiments", Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev., 20, 349, 1981.
121. Farcasiu, M., "Fractionation and Structural Characterization of Coal Liquids", Fuel, 56, 9, 1977.
122. Bartle, K.D., Calimli, A., Jones, D.W., Matthews, R.S., Olcay, A., Pakdel, H., Tuğrul, T., "Aromatic Products of 340 °C Supercritical Toluene Extraction of Two Turkish Lignites: an NMR Study", Fuel, 58, 423, 1979.
123. Franz, J.A., "¹³C, ²H, ¹H NMR and GPC Study of Structural Evolution of a Subbituminous Coal During Treatment with Tetralin at 427 °C", Fuel, 58, 405, 1979.
124. Coleman, H.M., Wooton, D.L., H.C., Taylon, J.T., "Preparative Gel Permeation Chromatography Separation of Solvent Refined Coal", Anal. Chem., 49, 533, 1977.
125. Philip, C.V., Anthony, R.G., "Separation of Coal-

- Derived Liquids by Gel Permeation Chromatography", Fuel, 61, 357, 1982.
126. Herod, A.A., Ladner, W.R., Snape, C.E., "Chemical and Physical Structure of Coal", Phil.Trans.R.Soc.Lond., A300, 3-14, 1981.
127. Prather, J.W., Tarrer, A.R., Quin, J.A., Johnson, D.R., Neely, W.C., "High Pressure Liquid Chromatographic Studies of Coal Liquefaction Kinetics", R.T. Ellington "Liquid Fuels from Coal", 245, Academic Press, New York 1977.
128. Bartle, K.D., Ekinçi, E., Frere, B., Mulligan, M., Saraç, S., Snape, C.E., "The Nature and Origin of Harbolite and Related Asphaltite from Southeastern Turkey", Chemical Geology, 34, 151, 1981.
129. Bartle, K.D., Ladner, W.R., Martin, T.G., Snape, C.E., Williams, D.F., "Structural Analysis of Supercritical-Gas Extract of Coal at 350 °C", Fuel, 58, 413, 1979.
130. Bartle, K.D., Martin, T.G., Williams, D.F., "Chemical Nature of a Supercritical-Gas Extract of Coal at 350 °C", Fuel, 54, 226, 1975.
131. Bolat, E., "Extraction of Lignites from Çan, Soma and Tunçbilek with Donor and Non-Donor Solvents in Soxhlet Extractor and Autoclave", Y.Lisans Tezi, B.Ü., Kim. Müh. Böl., Haziran, İstanbul, 1983.
132. Bayraktar, K.N., Özkaplan, O., "Türkiye Linyitlerinin Sıvılaştırılma Özellikleri", MTA Genel Müdürlüğü, Ankara, 1984.
133. Annual Book of ASTM Standarts, Part 26, Gaseous, Fuels, Coal and Coke, Atmospheric Analysis, Method D-3174-73, Philadelphia, 1976.
134. TSE, "Turba ve Linyitlerde Kül Tayini", TS1042, 1974.
135. Macrae, J.C., "An Introduction to the Study of Fuel", Elsevier Pub. Co., 1966.
136. TSE, "Escha Metodu ile Maden Kömüründe Toplam Kükürt Tayini", TS363, 1966.
137. Annual Book of ASTM Standarts, Part 26, Gaseous, Fuels, Coal and Coke, Atmospheric Analysis, Method D-3177-75, Philadelphia, 1976.
138. Annual Book of ASTM Standarts, Part 26, Gaseous, Fuels, Coal and Coke, Atmospheric Analysis, Method D-2492-68, Philadelphia, 1974.



139. Şenatalar, A., "Avgamasya Asfaltitinin Sıvılaştırma Potansiyelinin ve Ekstrakt Yapılarının incelenmesi", Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1984.
140. Urkan, M.K., "Beypazarı-Çayırhan Linyitinin Sıvılaştırma Potansiyelinin incelenmesi", Y.Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1985.
141. Karşılaman, H., "Amasra Kömürünün Flotasyon Özelliklerinin incelenmesi", Doktora Tezi, Y.Ü. Fen Bilimleri Enst., İstanbul, 1986.
142. Bauer, H.H., Christian, G.D., Oreilly, J.E., "Instrumental Analysis, Allyn and Baron Inc. Boston, 1978.
143. Philip, C.V., Anthony, R.G., "Chemistry of Texas Lignite Liquefaction in a Hydrogen-Donor Solvent System", Fuel, 61, 351, 1982.
144. Philip, C.V., Bullin, J.A., Anthony, R.G., "Analysis of Lignite-Derived Gases by Automated Gas Chromatography", J.Chromatographic Science, 17, 524, 1979.
145. McNair, H.M., Bonelli, E.J., "Basic Gas Chromatographic Handbook", Varian Aerograph, 1969.
146. Instruction Manual of Chromatopac C-R6A, Shimadzu Co., Analytical Instruments Div., Kyoto, Japon, 1988.
147. Given, P.H., Cronauer, D.C., Spackman, W., Lovell, H.L., Davis, A., Biswas, B., "Dependence of Coal Liquefaction Behaviour on Coal Characteristics 2. Role of Petrographic Composition", Fuel, 54, 49, 1975.
148. Benjamin, B.M., Hagaman, E.W., Raaen, V.F., Collins, C.J., "Pyrolysis of Tetralin", Fuel, 58, 386, 1979.
149. Hooper, R.J., Battaerd, H.A.J., Evans, D.G., "Thermal Dissociation of Tetralin Between 300 and 450 °C", Fuel, 58, 132, 1979.
150. Vlieger, J.J., Kieboom, A.P.G., Bekkum, H., "Behaviour of Tetralin in Coal Liquefaction", Fuel, 63, 334, 1984.
151. TSE, "Turba ve Linyitlerde Volumetrik Metodla Rutubet Tayini", TS1051, 1972.
152. Küçükbayrak, S., "Farklı Kükürt Giderme Yöntemlerinin Çeşitli Türk Linyitlerine Uygulanması", Doktora Tezi, İ.T.Ü., Fen Bilim.Enst., İstanbul, 1984.
153. Conti, L., Botteghi, C., Mansani, R., "Hydroliquifaction of Sulcis Low-rank Coal", Fuel, 63, 1414, 1984.

154. Jones, D.G., Rottendorf, H., Wilson, M.A., Collin, P.J., "Hydrogenation of Liddell Coal. Yields and Mean Chemical Structure of the Products", Fuel, 59, 19, 1980.
155. Charlesworth, J.M., "Influence of Temperature on the Hydrogenation of Australian Brown Coal 1. Oxygen Removal from Coal and Product Distribution", Fuel, 59, 859, 1980.
156. McKeough, P.J., "Oxygen Removal During the Direct Liquefaction of Low-rank Coal Materials", Fuel, 62, 445, 1983.
157. Earnest, C.M., "Thermal Analysis of Clays, Minerals and Coal", Perkin-Elmer, 1984.
158. Gollakota, S.V., Guin, J.A., Curtis, C.W., "Parallel Thermal and Catalytic Kinetics in Direct Coal Liquefaction", Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev., 24, 4, 1985.
159. Chavarria, P., Martinez, M.T., Miranda, J.L., Osacar, J., "Liquids from Coal Catalytic Hydrogenation of Two Spanish Subbituminous Coals", Fuel Processing Technology, 13, 205, 1986.
160. Dinçer, S., Bolat, E., Öner, M., "Türk Linyitlerinin Sivilaştırılmasında Çeşitli Deneysel Parametrelerin incelenmesi", TÜBİTAK Proje No:MAG717 Raporu (ince-me).
161. Vernon, L.W., "Free Radical Chemistry of Coal Liquefaction: Role of Molecular Hydrogen", Fuel, 59, 102, 1980.
162. Whitehurst, D.D., "Modeling Two Step Coal Liquefaction Processes", Fuel Processing Technology, 12, 299, 1986.
163. Chiba, K., Tagaya, H., Sato, S., Ito, K., "Coal Liquefaction Using Indene-Tetralin and Indene-Decalin Mixtures as Solvent", Fuel, 64, 68, 1985.
164. Besson, M., Bacaud, R., Charcosset, H., Cebolla, B.V., Oberson, M., "Catalytic Hydroliquefaction of Coal: About the Methodology in Batch Experiments", Fuel Processing Technology, 12, 91, 1986.
165. Çalıklı, A., "Kömürlerin Hidrojen Veren Çözücü ile Sivilaştırılması", Doçentlik Tezi, A.U. Fen. Fak., Ankara, 1982.
166. Bilgesu, A., Gavin, D.G., Carbon Prods. Section Rept. No. CPS 97, CRE, Stoke Orchard, 6 pp., 1979
167. Ouchi, K., Setsuo, O., Makabe, M., Itoh, H., "Reaction

- Mechanism of Coal Hydrogenation", Fuel, 64, 1391, 1985.
168. Mochida, I., Moriguchi, Y., Shimohara, T., Korai, Y., Fujitsu, H., Takeshita, K., "Liquefaction of Yallourn Brown Coal at Low Pressures and Rapid Heating Rates", Fuel, 61, 1014, 1982.
169. Kuhlmann, E.J., Jung, D.Y., Guptill, R.P., Dyke, C.A., Zang, H.K., "Coal Liquefaction Using a Hydrogenated Creozote Oil Solvent", Fuel, 64, 1552, 1985.
170. Souby, A.M., Owens, T.C., Severson, D.E., "Laboratory Batch Liquefaction of Low Rank Coals", ACS Div. Fuel Chem., 25, 1, 1980.
171. Curtis, C.W., Guin, J.A., Kamajian, B.L., Moody, T.E., "Effect of Catalyst Size on Coal Liquefaction Reaction and Kinetics", Fuel Processing Technology, 12, 111, 1986.
172. Derbyshire, F.J., Davis, A., Lin, R., Stansberry, P.G., Terror, M.T., "Coal Liquefaction by Molybdenum Catalysed Hydrogenation in the Absence of Solvent", Fuel Processing Technology, 12, 127, 1986.
173. Tsuchida, Y., Makabe, M., Itoh, H., Ouchi, K., "Low Temperature-Long Time, High Temperature-Short Time Liquefaction of Coal", Fuel, 66, 649, 1987.
174. Okutani, T., Yokoyama, S., Yoshida, R., Ishii, T., "Instrumental Studies of Coal Liquefaction", Ind.Eng. Chem.Prod.Res.Dev., 18, 4, 1979.
175. Qader, S.A., Wiser, W.H., Hill, G.R., "Kinetics of the Hydroremoval of Sulfur, Oxygen, and Nitrogen from a Low Temperature Coal Tar," I&EC Process Design and Development, 7, 3, 391, 1968.
176. Morita, M., Sato, S., Hashimoto, T., "Kinetics of Direct Liquefaction of Coal in the Presence of Mo-Fe Catalyst", ACS Div.Fuel Chem.Preprints, 24(2), 62, 1979.
177. Tischer, R.E., Utz, B.R., "Comparison of Normal and Rapid Heat-up Modes in a Batch Screening Test for Coal Liquefaction Catalysts", Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev., 22, 229, 1983.
178. Low, J.Y.F., Klabunde, K.J., Severson, D.E., Woolsey, N.F., "Batch Autoclave Hydrogenation of Solvent Refined Lignite", ACS Div.Fuel Chem. Preprints, 20, 1, 122, 1975.
179. Ruether, J.A., "Kinetics of Heterogeneously Catalyzed Coal Hydroliquefaction", Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev., 16, 2, 1977.

180. Strachan, M.G., Foster, N.R., Johns, R.B., Yost, R.S., "The Effect of Short Reaction Time on the Liquefaction of an Australian Brown Coal", ACS Div. Fuel Chem. 29(5), 147, 1984.
181. Ozawa, S., Matsuura, M., Matsunaga, S., Ogino, Y., "Kinetics and Reaction Scheme of Coal Liquefaction Over Molten Tin Catalyst", Fuel, 63, 719, 1984.
182. Shalabi, M.A., Baldwin, R.M., Bain, R.L., Gary, J.H., Golden, J.O., "Noncatalytic Coal Liquefaction in a Donor Solvent. Rate of Formation of Oil, Asphaltenes and Preasphaltenes", Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev., 18, 3, 474, 1979.
183. Nakako, Y., Katsushima, S., "Kinetic Studies on Victorian Brown Coal Hydroliquefaction", Fuel, 61, 953, 1982.
184. Miller, R.L., Baldwin, R.M., "Effect of Wyodak Coal Properties on Hydroliquefaction Reactivity", Fuel, 64, 1235, 1985.
185. Şenatalar, A.E., Kırkköprü, A., Kadioğlu, E., "Türkiye'deki Linyitlerin Sıvılaştırma Potansiyellerinin incelenmesi", Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi, Cilt 7, Sayı 3, Sayfa 33, 1985.
186. Yarzab, R.F., Given, P.H., Spackman, W., Davis, A., "Dependence of Coal Liquefaction Behaviour on Coal Characteristics 4. Cluster Analyses for Characteristics of 104 Coals", Fuel, 59, 81, 1980.
187. Microstat, "An Interactive General-Purpose Statistics Package", Release 4, Developed by Ecosoft, Inc., USA.
188. Ouchi, K, Ibaragi, S., Kobayashi, A., Makino, K., Itoh H., "Reactivity of Coal in Hydrogenation", Fuel, 63, 427, 1984.
189. Güniz, G. ve Diğerleri, TÜBİTAK Temel Bilimler Araştırma Grubu Proje No: 575/B, "Türk Linyitlerinin Sıvılaştırma Özelliklerinin incelenmesi", Ankara, Şubat, 1987.
190. Yıldırım, M.E., "Bazı Türk Linyit Kömürlerinin Katalizörlü Hidrojenleme ile Sıvılaştırılması", Anadolu Üniv. Müh. Mim. Fak. Dergisi, Cilt II, Sayı 1, 1985.
191. Cogswell, T.E., Latham, D.R., "Chromatographic Separation of Coal Liquids", ACS Div. Fuel Chem., 23(2), 58, 1978.



192. Pişkin, S., "Hidrate Bor Minerallerinin Termik Özellikleri", Doktora Tezi, İ.T.Ü., 1983.
193. Pişkin, S., Kuyulu, A., Öner, M., Bolat, E., Dinçer, S., "Study of the Chemical and Thermal Properties of the Lignites by Beypazarı, Elbistan, Ilgın, Soma, Kangal and Yatağan Districts", Chemica Acta Turcica, Sunulacak.



ÖZGEÇMİŞ

1960 yılında Balıkesir'de doğdum. Babamın görevi dolayısıyla yurdun çeşitli okullarında sürdürdüğüm orta ve lise öğrenimimi 1977 yılında İstanbul Vatan Lisesinde tamamladım. Aynı yıl İ.T.Ü. Kimya Mühendisliği Fakültesinde öğrenime başladım ve 1982'de Kimya Mühendisi olarak mezun oldum. Boğaziçi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde 1982 yılında başladığım lisans üstü öğrenimimi 1985 yılında tamamladım. Aynı yıl Yıldız Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde doktora çalışmasına başladım. 1983-1985 yılları arasında Boğaziçi Üniversitesinde Araştırma Görevlisi olarak çalıştım. 1985 yılından itibaren halen Yıldız Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktayım. Evliyim.



