

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bazı Türk Lin. ve Asf. Çeş. Alt. Sınıflı

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çeşminaz Kavlak

1992

R  
361  
241

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI TÜRK LİNYİTLERİNİN ve ASFALTİTLERİNİN  
ÇEŞİTLİ ALTERNATİFLERLE  
SIVILAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİM . MÜH . Çeşminaz KAVLAK

*Çeşminaz Kavlak*

İSTANBUL 1992

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
KÜTÜPHANE VE DOKÜMANTASYON  
DAİRE BAŞKANLIĞI

Ver No (DDC): R 361  
241

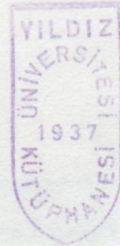
Kayıt No : 989  
Geldiği Yer : Fen Bilimleri Enst.  
Tarih : 25.06.2001  
Fiyat : 150.000 TL  
Fatura No : X  
Ayniyat No : 1/11  
Ek :



YILDIZ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI TÜRK LİNYİTLERİNİN ve ASFALTİTLERİNİN  
ÇEŞİTLİ ALTERNATİFLERLE  
SIVILAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİM. MÜH. ÇEŞMİNAZ KAVLAK



**BAZI TÜRK LİNYİTLERİNİN ve ASFALTİTLERİNİN  
ÇEŞİTLİ ALTERNATİFLERLE  
SIVILAŞTIRILMASI**

**Tez Savunma Tarihi :**

**Tez Yöneticisi :**

**Jüri Üyeleri :**

---

Bu çalışma Yıldız Üniversitesi Araştırma Fonu Tarafından  
Desteklenmiştir: (YÜAF, 87-B-04-08-23).

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince beni sürekli destekleyerek çalışmalarımı yönlendiren değerli hocam Prof.Dr. Salih DİNÇER'e içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarıma başlarken beni teşvik eden ve çalışmalarım süresince her türlü desteğini benden esirgemeyen Yrd.Doç.Dr. Esen BOLAT'a ve Yrd.Doç.Dr. Mualla ÖNER'e teşekkür ederim. Deneyler sırasında bana destek olan Arş.Gör. Gülseren YALIN'a teşekkür ederim.

Bu çalışmaya mali destek sağlayan Volkswagen Stiftung'a (I/61 628) ve Yıldız Üniversitesi Araştırma Fonuna (YÜAF, 87-B-04-08-23) teşekkür ederim. Volkswagen Stiftung'un mali desteğinin sağlanmasında yardımcı olan, deneylerde kullanılan linyitlerin ve çözücülerin elementel analizlerinin Almanya'da Beller Mikroanaliz Laboratuvarlarında yapılmasını sağlayan Clausthal Teknik Üniversitesi Kimya Teknolojisi ve Yakıt Tekniği Enstitüsü Başkanı Prof.Dr.H.H. OELERT'e ve aynı enstitüde laboratuvar sorumlusu R. BOSSE'ye teşekkür ederim.

Linyit numunelerinin sağlanmasında yardımcı olan Marmara ve Orta Anadolu Bölge Kömür İşletmeleri ilgililerine, antrasen ve kreozot yağlarını sağlayan Karabük Demir Çelik Fabrikaları yöneticilerine; vakum artığı yağını sağlayan TÜPRAŞ yetkililerine teşekkür ederim.

Linyit ve asfaltit numunelerinin kalorifik değerlerinin saptanmasında yardımcı olan Arş.Gör. Osman İSMAİL'e; deneyler

sirasında bana yardımcı olan tüm Araştırma Görevlisi arkadaş-  
larımın teşekkür ederim. Deney sonuçlarının bilgisayar destek-  
li hesaplanmasında yardımını esirgemeyen Kimya Mühendisi Faruk  
DEMİREL'e teşekkür ederim.

Her zaman olduğu gibi çalışmalarım sırasında da benden  
maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme en içten te-  
şekkürlerimi sunarım.

BÖLÜM 1.....	1
GİRİŞ.....	2
BÖLÜM 2.....	4
KAYNAK TARAMASI.....	5
2.1. KÖMÜRÜN YAPISI.....	5
2.1.1. Kömürün Yapısı ve Sınıflandırılması.....	5
2.1.2. Kömürün Fiziksel ve Kimyasal Özellik- leri.....	5
2.2. ASPALTİTLERİN YAPISI.....	8
2.2.1. Asfaltitlerin Yapısı ve Özellikleri.....	8
2.3. KÖMÜRÜN SİYİLİĞİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	9
2.4. KÖMÜRÜN SİYİLİĞİNİN DEĞERLENDİRİLMESİNDE KULLANILAN TEKNİKLER.....	10
2.5. KÖMÜRÜN VE AĞIR PETROL ÜRÜNLERİNİN SİYİLİĞİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ (Coproccensing).....	10
BÖLÜM 3.....	13
DEYİŞİMSEL ÇALIŞMA.....	14
3.1. KULLANILAN MADDELER.....	14
3.1.1. Tıbbi Maddeler.....	14
3.1.2. Çözücüler.....	16

## İÇİNDEKİLER

	<u>SAYFA NO</u>
ÖZET.....	vii
SUMMARY.....	viii
SEMBOLLER.....	ix
TABLO LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
BÖLÜM 1.....	1
GİRİŞ.....	2
BÖLÜM 2.....	4
KAYNAK TARAMASI.....	5
2.1. KÖMÜRÜN YAPISI.....	5
2.1.1. Kömürün Tanımı ve Sınıflandırılması	5
2.1.2. Kömürün Fiziksel ve Kimyasal Özel-	
likleri.....	5
2.2. ASFALTİTLERİN YAPISI.....	8
2.2.1. Asfaltitlerin Tanım ve Özellikleri..	8
2.3. KÖMÜRÜN SIVILAŞMA MEKANİZMASI.....	9
2.4. KÖMÜRÜN SIVILAŞTIRILMASINDA ELDE EDİLEN	
ÜRÜNLER.....	10
2.5. KÖMÜR ve AĞIR PETROL ARTIKLARININ BİRLİKTE	
İŞLENMESİ (Coprocesing).....	10
BÖLÜM 3.....	13
DENEYSEL ÇALIŞMA.....	14
3.1. KULLANILAN MADDELER.....	14
3.1.1. Linyit Numuneleri.....	14
3.1.2. Çözücüler.....	16

	<u>SAYFA NO</u>
3.2. KULLANILAN CİHAZLAR.....	17
3.2.1. Otoklav.....	17
3.2.2. Gaz Kromatograf Sistemi.....	19
3.3. DENEYLERİN YAPILIŞI.....	21
BÖLÜM 4.....	26
DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA.....	27
4.1. DENEYSEL SONUÇLARIN HESAPLANMASI ve ÜRÜN DAĞILIMLARI.....	27
4.2. ÜRÜN DAĞILIMI ve ÇÖZÜCÜLERİN TOPLAM DÖNÜŞÜM ÜZERİNE ETKİSİ.....	37
BÖLÜM 5 .....	53
SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	54
KAYNAKLAR.....	56
ÖZGEÇMİŞ.....	59

## ÖZET

Bu çalışmada, Marmara ve Orta Anadolu Bölgesinin Beyşehir, Çayırhan, Göynük, Keles, Orhaneli linyitleri ile Silopi, Şırnak asfaltitlerinin 440°C ve 80 atm'de (oda sıcaklığında ilk soğuk basınç) hidrojenlenerek sıvılaştırılması sırasında çeşitli çözücülerin sıvılaştırma verimleri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Deneylerde çözücü olarak tetralin, antrasen yağı, kreozot yağı ve TÜPRAŞ vakum artığı yağı kullanılarak; kömür türevi çözücüler ile petrol türevi çözücülerin sıvılaştırma üzerine etkileri karşılaştırılmıştır. Bütün deneylerde çözücü/linyit oranı (kuru temelde) 2, çalışma koşullarındaki reaksiyon süresi ise 1 saat olarak alınmıştır.

Keles linyiti ve Şırnak asfaltiti ile tüm çözücülerle yapılan deneylerde elde edilen ürünlerin su içerikleri bulunarak yağ verimi üzerine etkisi gözlenmiştir.

Son yıllarda uygulanmaya başlanan birlikte-işleme (coprocessing) yöntemiyle; Türk linyitlerinin ve asfaltitlerinin vakum artığı yağı varlığında sıvı ürünlere dönüşüm verimleri incelenmiştir.

## SUMMARY

In this study, the effects of various solvents on the hydroliquefaction yields of Beyşehir, Çayırhan, Göynük, Keles, Orhaneli lignites and Silopi, Şırnak asphaltites were investigated at 440°C and 80 atm (initial cold pressure at room temperature).

In these experiments tetralin, anthracene and creosote oils and TÜPRAŞ vacuum residue oil were used as solvents. Solvent/lignite ratio was taken as 2 (dry basis) and reaction time at constant temperature was taken as 1 hour throughout the experiments.

The amounts of water obtained as a by-product in the liquefaction studies of Keles lignite and Şırnak asphaltite were determined and the effect of water on the oil yields was observed.

To see the effect of coprocessing on liquefaction yields, lignites and asphaltites were liquefied with vacuum residue oil and the results were evaluated.

## SEMBOLLER

A	: Asfaltten	TD	: Toplam dönüşüm
A.Y	: Antrasen Yağı	OR	: Orhaneli
BŞ	: Beyşehir	UM	: Uçucu madde
ÇH	: Çayırhan	VRT	: TÜPRAŞ vakum artığı
G	: Gaz		yağı
GÖ	: Göynük	Y	: Yağ
HT	: Hidrojen Tüketimi		
KE	: Keles		
kkt	: Kuru-külsüz temel		
kt	: Kuru temel		
K.Y.	: Kreozot Yağı		
L	: Linyit		
PA	: Preasfaltten		
$P_i$	: İlgili reaksiyon sıcaklığında ilk basınç		
$P_o$	: Reaksiyon süresinin sonundaki basınç		
$P_s$	: Son soğuk basınç		
R	: Artık		
$S_t$	: Toplam kükürt		
SC	: Sabit karbon		
SF	: Su farkı		
SL	: Silopi		
S/L	: Çözücü/liniyit oranı		
ŞR	: Şırnak		
TET	: Tetralin		

## TABLO LİSTESİ

	<u>SAYFA NO</u>
Tablo 3.1. Linyit ve Asfaltit Numunelerin Çeşitli Analiz Sonuçları.....	15
Tablo 3.2. Çözücülere İlişkin Analiz Sonuçları..	16
Tablo 4.1. Linyit ve Asfaltit Numunesi Kullanılmadan Sadece Çözücü ile Yapılan Deneylerin Gaz Analiz Sonuçları.....	29
Tablo 4.2. Linyit ve Asfaltit Numunesi Kullanılarak Yapılan Deneylerin Gaz Analiz Sonuçları.....	30
Tablo 4.3. Linyit ve Asfaltit Numunesi Kullanılmadan Sadece Çözücü ile Yapılan Deneylerin Sonuçları.....	33
Tablo 4.4. Linyit ve Asfaltit Numunesi Kullanılarak Yapılan Deneylerin Sonuçları.....	35

## ŞEKİL LİSTESİ

### SAYFA NO

Şekil 2.1. Kömür Molekül Yapısı İçin Önerilen Bir Örnek.....	7
Şekil 3.1. Deneylerde Kullanılan Otoklav.....	18
Şekil 3.2. Gaz Kromatograf Sistemi.....	20
Şekil 3.3. Otoklav İçin Sıcaklık-Zaman ve Basınç- Zaman Egrileri.....	22
Şekil 3.4. Ürünlere Uygulanan Ayırma İşlemi.....	25
Şekil 4.1. Beyşehir Linyitinin Sıvılaşma Verimi, (T= 440°C; P=80 atm; S/L=2; t=60 dak.)	38
Şekil 4.2. Çayırhan Linyitinin Sıvılaşma Verimi, (T= 440°C; P=80 atm; S/L=2; t=60 dak)	39
Şekil 4.3. Göynük Linyitinin Sıvılaşma Verimi, (T=440°C; P=80 atm; S/L= 2; t=60 dak.)	41
Şekil 4.4. Keles Linyitinin Sıvılaşma Verimi, (T=440°C; P=80 atm; S/L= 2; t=60 dak.)	42
Şekil 4.5. Orhaneli Linyitinin Sıvılaşma Verimi, (T= 440°C; P=80 atm; S/L= 2; t=60 dak.)	43
Şekil 4.6. Silopi Asfaltitinin Sıvılaşma Verimi, T=440°C; P= 80 atm; S/L= 2; t=60 dak.)	45
Şekil 4.7. Şırnak Asfaltitinin Sıvılaşma Verimi, (T= 440°C; P=80 atm; S/L= 2; t=60 dak.)	46
Şekil 4.8. Antrasen Yağında Sıvılaşma Verimi, T= 440°C ; P= 80 atm; S/L=2; t=60 dak.)	48

Şekil 4.9, Kreozot Yağında Sıvılaşma Verimi, (T= 440°C ; P= 80 atm; S/L=2 ; t=60 dak.)	49
Şekil 4.10.Tetralinde Sıvılaşma Verimi, (T= 440°C ; P=80 atm; S/L=2; t=60 dak.)	50
Şekil 4.11.VRT'de Sıvılaşma Verimi, (T=440°C ; P=80 atm; S/L=2; t=60 dak.)	51



## GİRİŞ

Gelişmekte olan ülkemizin büyük miktarda akaryakıt ve kimyasal hammadde ihtiyacı vardır. Bu ihtiyacın büyük bir kısmı dışarıdan karşılanmaktadır. Türkiye'nin petrol ve kömür kaynakları gözönüne alındığında; kömürden sıvı yakıt eldesinin araştırılmasının uygun olacağı ortaya çıkmaktadır (1). Ülkemizde düşük petrol rezervine karşılık zengin linyit rezervleri bulunmaktadır. Bu linyitler termik santrallerde yakılarak elektrik üretiminde kullanılmaktadır. Yüksek kükürt içeriği (% 1-15) olan linyitlerimiz (2) hiç bir ön işleme tabi tutulmadan yakıldığı için çevreyi kirletmektedir. Sıvılaştırma işlemlerinde ise linyitler kirleticilerinden otomatik olarak temizlenmektedir (3).

Kömürün, tükenen doğal gaz ve petrolün yerini alacağı görülmektedir. Petrol ve doğal gaz kökenli kimyasal maddelerin tümü kömürden de üretilebilir. Bu ürünlerin H/C oranı kömüre göre oldukça fazladır. Kömürün sıvı yakıt ve kimyasal ürünlere dönüştürülmesi için yapısındaki karbon atomlarının uzaklaştırılması veya yapının hidrojenle zenginleştirilmesi gerekmektedir (4).

Son yıllarda Amerika'da çalışılan birlikte-işleme (coprocessing) yöntemi; ağır petrol fraksiyonlarının, özellikle de bunların atmosferik veya vakum destilasyonu artıklarının, kömür ile birlikte sıvılaştırılmasına dayalı bir yöntemdir (5). Birlikte-işleme (coprocessing) işleminin mekanizması henüz tam olarak anlaşılacakla beraber, kömür ve ağır petrol artık-

larının birbirlerinin sıvılaştırma davranışları üzerinde kuvvetlendirici etkileri olduğu bilinmektedir (6).

Bugünün koşullarında doğrudan sıvılaştırma prosesleri ekonomik değildir. Bu proseslerin yerine, "coprocessing" kömür sıvılaştırma yöntemi, bir çok açıdan avantajlıdır ve sıvılaştırmadan sonra çözücünün geri kazanımını gerektirmediği için daha ekonomiktir (6).

Bu çalışmada linyit-vakum artığı yağı ile asfaltit-vakum artığı yağı karışımlarıyla deneyler yapılarak kömür sıvılaştırma proseslerinin ekonomikliğini ve sıvı ürün verimini artırmak için geliştirilen "coprocessing" yönteminin; Türk linyit ve asfaltitlerinin sıvılaştırılmasına uygulanabilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla; TÜPRAŞ rafinerisinden elde edilen vakum artığı yağı (VRT) ile Beyşehir, Çayırhan, Göynük, Keles, Orhaneli linyitleri ve Silopi, Şırnak asfaltitlerinin sıvı ürünlere dönüştürülmesi incelenmiştir. Aynı linyit ve asfaltitlerle karşılaştırma amacıyla tetralin, antrasen ve kreozot yağları varlığında da sıvılaştırma deneyleri yapılmıştır.

## KAYNAK TARAMASI

### 2.1. KÖMÜRÜN YAPISI

#### 2.1.1. Kömürün Tanımı ve Sınıflandırılması

Kömür, bitkisel artıkların belirli bir zaman süresince, oksidasyon, indirgenme, hidroliz, kondensasyon gibi fiziksel ve kimyasal olayların etkisinde kalkmaları sonucu meydana gelen (3), değişik oranlarda organik ve inorganik bileşenler içeren bir madde (8).

Karbon ve oksijen içeriğine göre sınıflandırma şu şekilde yapılmaktadır (3):

Turba ——— Lignit veya ————— Alt bitümlü ——— Bitümlü —  
Kahverengi kömür ————— kömür ————— kömür

### BÖLÜM 2

————— Antrasit

————— Artan C ve azalan H ve O —————

#### 2.1.2. Kömürün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kömür, açık kahverengiden siyaha kadar değişen renkleri, yarısaydam katmanlı ve yarısaydam bir yapıya, karbon miktarıyla orantılı olarak değişen belirli bir sertliğe sahiptir (9). Kömürle 300-500°C arasında yavaşça belirli bir sıcaklık kazanması, metalurjik kok üretimi için önemlidir (9).

Kimyasal olarak çok karmaşık bir yapıya sahip olan kömür, büyük miktarlarda karbon elementi ve değişen oranlarda hidrojen, oksijen, azot ve oksijen içerir (10).

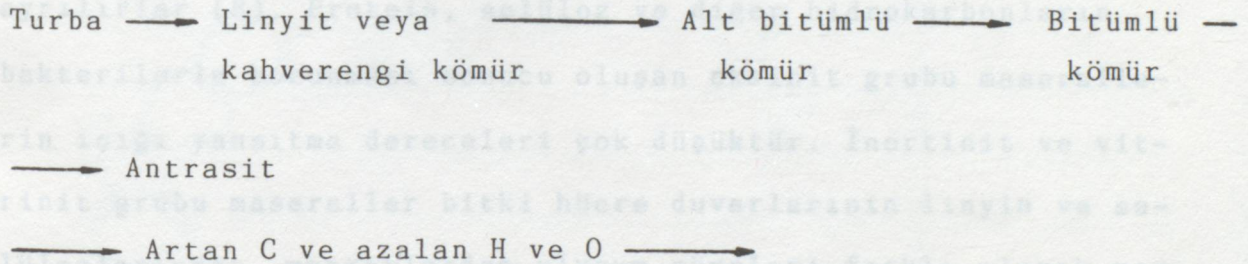
## KÖMÜRÜN ORGANİK YAPISI KAYNAK TARAMASI

### 2.1. KÖMÜRÜN YAPISI

#### 2.1.1. Kömürün Tanımı ve Sınıflandırılması

Kömür, bitkisel artıkların belirli bir zaman sürecinde, oksidasyon, indirgenme, hidroliz, kondensasyon gibi fiziksel ve kimyasal olayların etkisinde kalmaları sonucu meydana gelen (3), değişik oranlarda organik ve inorganik bileşenler içeren bir maddedir (8).

Karbon ve oksijen içeriğine göre sınıflandırma şu şekilde yapılmaktadır (3):



#### 2.1.2. Kömürün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kömür, açık kahverengiden siyaha kadar değişen renklere, yanmasını kolaylaştıran gözenekli bir yapıya, karbon miktarıyla orantılı olarak değişen belirli bir sertliğe sahiptir (9). Kömürlerin 350-500°C arasında yumuşayarak belirli bir akışkanlık kazanması, metalurjik kok üretiminde önemlidir (9).

Kimyasal olarak çok karmaşık bir yapıya sahip olan kömür, büyük miktarlarda karbon elementi ve değişen oranlarda hidrojen, kükürt, azot ve oksijen içerir (10).

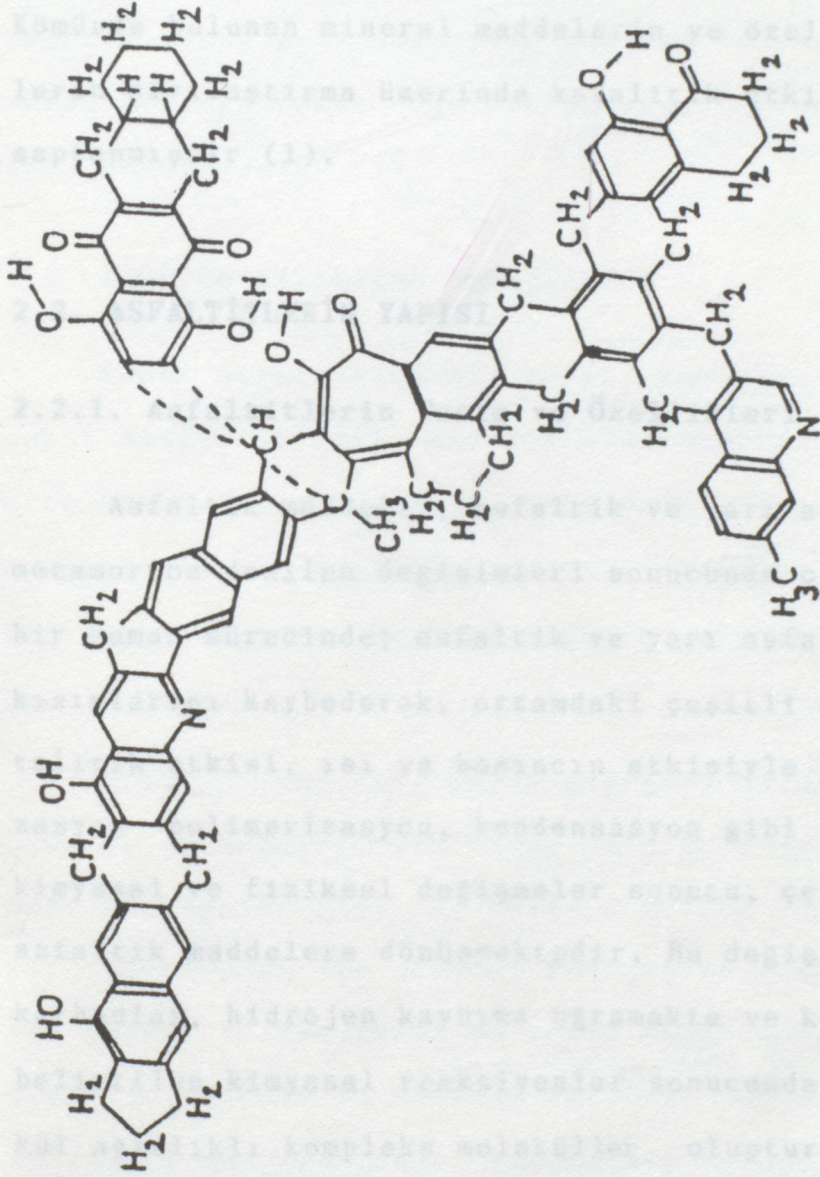
Kömürün organik yapısını temsil eden bir örnek Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Bu yapıdan da görüleceği gibi moleküllerin büyük bir kısmı aromatiktir. Aromatik olmayan alifatik karbon atomları da , aromatik gruplara bağlanmıştır. Sadece karbon atomunu içeren homojen aromatik grupların yanısıra, azot, kürt, oksijen içeren heterojen aromatik gruplar da bu yapı içerisinde yer almıştır (10).

Kömürün bitkisel kökenli üç bileşeni mikroskopta incelendiğinde görülebilmektedir. Kömürde tanınabilen en küçük organik maddelere maseral denmektedir. Vitrit, eksinit ve inertinit olmak üzere üç ana maseral kümesi vardır. Bu kümeler farklı görünüşleri ve kimyasal özellikleriyle birbirlerinden ayrılırlar (8). Protein, selüloz ve diğer hidrokarbonların bakterilerle bozunması sonucu oluşan eksinit grubu maserallerin ışığı yansıtma dereceleri çok düşüktür. İnertinit ve vitrit grubu maseraller bitki hücre duvarlarının linyin ve selülozlarından, mantarlardan oluşum süreleri farklı olarak meydana gelmiştir. İnertinit karbonca zengin olduğundan ışığı yansıtma derecesi yüksektir (8). Vitrit ve eksinit sıvılaşmayı olumlu yönde etkiler (11). Karbon, hidrojen ve oksijenin bu üç maseraldeki dağılımları şu şekildedir (3):

Karbon : eksinit < vitrit < inertinit

Hidrojen : eksinit ≤ inertinit < vitrit

Oksijen : vitrit ≤ inertinit < eksinit



Şekil 2.1.1. Kömürün Molekül Yapısı İçin Önerilen Bir Örnek (4)

Kömürde, maseral gruplarından başka inorganik, kül yapıcı elemanlar olan mineral maddeler de vardır (3). Kömürde 50-60 tür mineral olduğu saptanmıştır. En önemli mineral grupları, killer, karbonatlar ve demir mineralleridir. Demir mineralleri ve sülfürleri içinde en yaygın olanı pirittir (8). Kömürde bulunan mineral maddelerin ve özellikle demirsülfürlerin sıvılaştırma üzerinde katalitik etkilerinin bulunduğu saptanmıştır (1).

## 2.2. ASFALTİTLERİN YAPISI

### 2.2.1. Asfaltitlerin Tanım ve Özellikleri

Asfaltik maddeler, asfaltik ve yarı asfaltik petrolerin metamorfoz denilen değişimleri sonucunda oluşmaktadır. Belirli bir zaman sürecinde; asfaltik ve yarı asfaltik petrol hafif kısımlarını kaybederek, ortamdaki çeşitli metal oksitlerin katalitik etkisi, ısı ve basıncın etkisiyle oksidasyon, sülfürizasyon polimerizasyon, kondensasyon gibi bir seri karmaşık kimyasal ve fiziksel değişmeler sonucu, çeşitli yapılardaki asfaltik maddelere dönüşmektedir. Bu değişim esnasında hidrokarbonlar, hidrojen kaybına uğramakta ve karbonca zenginleşip belirtilen kimyasal reaksiyonlar sonucunda, daha yüksek molekül ağırlıklı kompleks moleküller oluşturmaktadır (12).

Asfaltik maddelerden olan asfaltitler, koyu renkli, sert ve uçucu olmayan katı maddelerdir (13). Genel olarak alifatik yapılar ve daha az oranda aromatik yapılar içerir (14). Asfaltitlerin erime noktaları 120-315°C arasındadır. Asfaltitler

ısı etkisiyle eriyebilmekte ve % 60-90 oranında CS<sub>2</sub>'de çözünebilmektedir (7).

Ülkemizde çoğunlukla Güneydoğu Anadolu Bölgesinde bulunan asfaltitlerin V, Ni, Mo, Ti gibi değerli metalleri ve U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, ThO<sub>2</sub> gibi radyoaktif mineralleri içerdiği bilinir. Bu değerli metallerin uygun bir verimle kazanılmaları halinde, asfaltitlerin yakıt değerine eşdeğer bir metal potansiyeli olduğu görülecektir (7).

### 2.3. KÖMÜRÜN SIVILAŞMA MEKANİZMASI

Kömür sıvılaştırmanın amacı, kömürden kimyasal madde veya yakıt özellikle temiz sıvılar elde etmektir. Bu amaçla kömürün aromatik yapısını çeşitli düzeylerde parçalamak ve hidrojenle zenginleştirmek veya karbonca fakirleştirmek gerekir. Çünkü H/C oranı arttıkça katıdan sıvı ve gazı doğru bir dönüşüm olmaktadır (4).

Sıvılaştırma aktivasyon enerjisi 50 kcal/mol'den küçük olan zayıf bağların 250°C'den daha az olan sıcaklıklarda kopması ile başlar (15). Sıcaklık arttıkça 400-450°C civarında ısıl parçalanma ile serbest radikaller oluşur. Ortamda H- veren çözücü bulunduğunda bu aktif parçalanma ürünleri hidrojen ile birleşmekte ve molekül ağırlığı 300-1000 olan kararlı bileşiklere dönüşmektedir. Hidrojenin kolayca sağlanmadığı durumlarda ise radikaller kendi aralarında tepkimeye girmekte ve yüksek molekül ağırlıklı bileşikler ve kok oluşmaktadır (15). En önemli hidrojen vericiler, hidroaromatik ve naftenik moleküllerdir (16).



## 2.4. KÖMÜRÜN SIVILAŞTIRILMASINDAN ELDE EDİLEN ÜRÜNLER

Kömür, yüksek sıcaklık ve basınçta petrol ürünlerinin yerine rahatça kullanılabilecek sıvı ürünlere dönüştürülebilir. Bu sıvı ürünlerin belirli çözücülerde çözünbilme özellikleri farklıdır. Çözünürlük özelliklerine göre kömür sıvıları şu şekilde sınıflandırılabilir (10):

1. Hekzan veya pentanda çözünenler (yağlar),
2. Hekzan veya pentanda çözünmeyip toluen veya benzende çözünenler (asfaltlenler),
3. Toluen veya benzende çözünmeyip tetrahidrofuran veya piridinde çözünenler (preasfaltlenler).

Bu ürünler, molekül ağırlıklarına göre şu şekilde sıralanırlar;

- yağlar : 200-300 g/mol (naften, eter, tiyoeter),  
asfaltlenler : 300-700 g/mol (eter, fenol, azotlu bileşikler),  
preasfaltlenler: 400-2000 g/mol (polifenol, azotlu bileşikler).

Bu ürünlerin kesin olarak birbirlerinden ayrılıp tanımlanması pek mümkün değildir (3).

## 2.5. KÖMÜR ve AĞIR PETROL ARTIKLARININ BİRLİKTE İŞLENMESİ (coprocessing)

Dünyada, işlenebilir petrol rezervlerindeki azalma; petrol ve doğal gaz gibi temel enerji maddelerinde dışa bağımlı olan ülkemiz için yeni çareler aramayı gerekli kılmaktadır. Ülkemizde büyük miktarlarda rezervleri bulunan linyitler ile

mevcut rafinerilerde işleme zorluğu bulunan ve bir artık ürün olan vakum artığı yağlarının daha verimli bir şekilde değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla dünyada ve ülkemizde bir çok araştırmacı çeşitli yollarla linyit ve artık ürünlerin birlikte kullanıldıkları "coprocessing" yöntemi üzerinde çalışmaktadırlar. Bu yöntemde kömür reaktöre vakum artığı yağı ile birlikte verilmektedir. Çözücünün geri kazanımını gerektirmeyen bu proses, doğrudan sıvılaştırma proseslerine oranla daha ekonomiktir (6). "Coprocessing" yönteminde, vakum artığı yağı hem doğrudan kömür sıvılaştırılmasında olduğu gibi çözücü rolü oynar, hem de reaktan olarak davranır (7).

Vakum artığı yağları sıvı yakıt ve kimyasal hammadde üretiminde kullanılabilme potansiyeline sahiptir. Fakat bu yağlar yapılarından dolayı, geleneksel arıtma yöntemleriyle değerlendirilememektedir. API gravitesi 20'den düşük olan bu karışımların vizkoziteleri hayli yüksektir ve ancak ısıtıldıklarında akışkanlaşabilmektedirler. Bu özelliklerinden dolayı işlenmeleri ve taşınmaları zor olmaktadır (7).

Kömür ve vakum artığı yağlarının birlikte kullanımının sıvılaştırma esnasında, mekanizması tam olarak anlaşılmayan kuvvetlendirici (sinerjistik) etkisi olduğu saptanmıştır. Vakum artığı yağları ısıtıldığında, içerisinde bulunan asfalten fraksiyonlarından dolayı, 350°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kok oluştuğu halde, bu yöntemde 400-460°C gibi daha yüksek sıcaklıklar kullanılmasına rağmen kömürün etkisiyle kok oluşumunun büyük oranda azaldığı görülmüştür. Vakum artığı yağlarında bulunan V, Ni ve Fe gibi metallerin hemen tümüyle dönüşmemiş kömür ile bir-

likte katı kalıntıya geçerek giderilmesiyle de, sonraki işlemlerde katalizör zehirlenmelerinin önüne geçilmiş olmakta ve geleneksel rafinerilerde işlenebilecek ürün elde edilmektedir(17).

Vakum artığı yağlarının H-verme yeteneği henüz tam olarak açıklanamamaktadır. Bazı Kolombiya kömürlerinin vakum artığı yağı ile birlikte kullanılarak yapılan sıvılaştırma deneylerinde, yardımcı çözücü olarak antrasen yağının kullanılmasıyla, vakum artığı yağlarının H-verme yeteneğinin arttığı görülmektedir. Bu kömürlerde maksimum dönüşüm, 4/6 ve 6/4 arasındaki antrasen yağı/vakum artığı yağı oranı kullanıldığında elde edilmektedir (18). Bununla beraber CANMET (Canada Centre For Mineral and Energy Technology) araştırma merkezinde yapılan çalışmalarda (7,17), vakum artığı yağlarının, tetralin gibi çözücülerle kıyaslandığında, çok iyi H-verici olmadıkları belirtilmektedir. Bu nedenle katalizör kullanımı ile daha iyi sonuçlar alınabileceği düşünülmektedir. Amerika Birleşik Devletleri'nde kobalt molibden ve alumina gibi klasik katalizörler kullanılmaktadır. Bu katalizörler ağır moleküllere hidrojen ekleyip, heteroatomları giderip, kraking reaksiyonuna yardımcı olurlar.

CANMET prosesinde  $FeSO_4$  katalizörü kullanılması ile kok oluşumunun iyice azaldığı görülmektedir. CANNET-"Coproprocessing" yönteminde  $FeSO_4$  kömürün bir kısmı üzerine emdirilerek vakum artığı yağı ile karıştırılmaktadır. Bu proses linyitler ve bitümlü kömürler üzerinde denenmiştir ve % 90'a varan kömür dönüşümleri ile % 89'a varan zift dönüşümleri elde edilmiştir. Burada demirsülfat'ın vakum artığı yağlarının dönüşümü için iyi bir katalizör olduğu belirtilmektedir (7,17).

## BENEFEREL ÇALIŞMA

### 3.1. İMELANILAN MADDELER

#### 3.1.1. Linyit Numuneleri

Bu çalışmada kullanılan bütün linyit ve antrasit numuneleri, standart kırma ve öğütme yöntemleriyle işlenmiş ve -0,3 mm (-40 mesh) parçacık boyutuna uygun olarak hazırlanmıştır. Bu numuneler daha sonra 105°C'de 72 saat süreyle vakum altında kurutulmuş ve her öğütme aşamasında saklanmıştır. Numunelerden 1 gr. örnek alınarak, 105°C'de vakum altında tekrar 2 saat süreyle kurutulmuş ve ağırlık kaybından net miktarları bulunmuştur (19).

Numunelerdeki uçucu madde miktarları ASTM D 3175-77 (20) yöntemiyle kül tarifi ise TS 1042 (21) ve ASTM D 3174-73 (22) yöntemine uygun olarak belirlenmiştir. Bulunan uçucu madde ve uçucu madde yedeklerinin toplamı 100'den çıkarılarak sabit karbon yedekleri bulunmuştur. Toplam külüne tayini TS 363 (23) ve ASTM D 3177-75 (24) yöntemlerine uygun olarak yüksek ısıya ile yapılmıştır. Numunelerdeki ısı değeri her bir kalori- metreye ile bulunmuştur.

Numunelerin karbon, hidrojen, azot yandığı Almanya'da Raiser Mikrodanaliz Laboratuvarlarında yapılmıştır. Tüm analiz sonuçları Tablo 3.1'de verilmiştir.

## DENEYSEL ÇALIŞMA

### 3.1. KULLANILAN MADDELER

#### 3.1.1. Linyit Numuneleri

Bu çalışmada kullanılan bütün linyit ve asfaltit numuneleri, standart kırma ve öğütme yöntemleriyle işlenmiş ve -0.2 mm (-60 mesh) parçacık boyutuna uygun olarak hazırlanmıştır. Bu numuneler daha sonra 105°C'da 72 saat süreyle vakum altında kurutulmuş ve cam şişeler içerisinde saklanmıştır. Numunelerden 1 gr. örnek alınmış, 105°C'da vakum altında tekrar 2 saat süreyle kurutularak ağırlık kaybından nem miktarları bulunmuştur (19).

Numunelerdeki uçucu madde miktarları ASTM D 3175-77 (20) yöntemine; kül tayini ise TS 1042 (21) ve ASTM D 3174-73 (22) yöntemine uygun olarak yapılmıştır. Bulunan nem, kül ve uçucu madde yüzdelerinin toplamı 100'den çıkarılarak sabit karbon yüzdesi bulunmuştur. Toplam kükürt tayini TS 363 (23) ve ASTM D 3177-75 (24) yöntemlerine uygun olarak Eschka yöntemi ile yapılmıştır. Numunelerin üst ısıl değerleri bomba kalorimetresi ile bulunmuştur.

Numunelerin karbon, hidrojen, azot yüzdeleri Almanya'da Beller Mikroanaliz Laboratuvarlarında saptanmıştır. Tüm analiz sonuçları Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1 Linyit ve Asfaltit Numunelerinin Çeşitli Analiz Sonuçları

LİNYİT veya ASFALTİT	KISA ANALİZ					Üst Isıl Değer (kcal/kg)	ELEMENTEL ANALİZ				
	Nem (%)		UM (% kt)	SC (% kt)	KÜL (% kt)		C <sup>+</sup> (% kkt)	H <sup>+</sup> (% kkt)	N <sup>+</sup> (% kkt)	S <sub>t</sub> (% kkt)	O <sup>++</sup> (% kkt)
	Orjinal Nem	Kurutulmuş Numune Nemi									
BŞ	41.34	1.10	19.69	27.10	53.21	2411	60.14	5.90	2.34	4.38	27.24
CH	10.77	0.66	17.73	38.15	44.12	3543	60.06	5.19	2.21	7.82	24.72
GÖ	23.19	1.33	30.60	55.82	13.58	4535	63.46	4.97	2.32	1.82	27.43
KE	26.78	0.72	32.30	48.69	19.01	4035	65.08	5.74	1.85	4.86	22.47
OR	21.18	0.86	33.66	58.61	7.73	3100	66.78	5.43	0.91	2.99	23.89
SL	0.80	0.42	10.26	61.74	28.0	5890	74.82	7.06	1.35	9.65	7.12
ŞR	1.04	0.40	18.77	39.70	41.53	5363	87.91	6.73	1.29	1.57	2.50

<sup>+</sup>Almanya'da Beller Mikroanaliz Laboratuvarlarında Yapılmıştır.

<sup>++</sup>Farktan bulunmuştur.

### 3.1.2. Çözücüler

Deneylerde çözücü olarak tetralin, antrasen yağı, kreozot yağı ve TÜPRAŞ vakum artığı yağı kullanılmıştır. Tetralin Merck firmasından, antrasen ve kreozot yağları Karabük Demir Çelik İşletmesi Kok Fabrikasından, TÜPRAŞ vakum artığı yağı ise TÜPRAŞ'ın Tütünçiftlik'teki rafinerisinden sağlanmıştır. Bu çözücülere ait analizler Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2. Çözücülere İlişkin Analiz Sonuçları

Analiz	Kreozot Yağı	Antresen Yağı	VRT
C <sup>+</sup> (%)	90,58	89,61	85,58
H <sup>+</sup> (%)	6,71	6,26	11,06
N <sup>+</sup> (%)	0,56	0,62	0,50
S <sup>+</sup> (%)	0,29	0,35	
O <sup>++</sup> (%)	1,86	3,16	
Yoğunluk* kg/m <sup>3</sup>	1,06	1,14	
Fenol* (%)	5,4		
Su* (%)	0,8	-	
Kaynama* Aralığı (°C)	205-355	330-360	

<sup>+</sup>Almanya'da Beller Mikroanaliz Laboratuvarlarında Yapılmıştır.

\*Karabük Demir-Çelik Fabrikaları Laboratuvarlarında Yapılmıştır.

<sup>++</sup>Farktan bulunmuştur.

Tetralin model çözücü olup sıvılaştırma reaksiyonları sırasında hidrojenini, oluşan kömür radikallerine verebilme özelliğine sahiptir. Antrasen ve kreozot yağları ise taşkömürü katranınının damıtılması sonucu elde edilen yüksek kaynama noktalı kömür türevi çözücülerdir (25). Bu yağlar bozundurucu çözücüler grubuna girmekte ve sıvılaştırma sonucu elde edilen ürünlerin yeniden kendi aralarında birleşmesini engelleyip daha büyük moleküllerin oluşumunu önlerler. Ayrıca hidrojenin reaksiyon ortamında taşınmasında önemli rol oynamaktadır (25). Petrol arıtımında taban ürünü olan vakum artığı yağları ise yüksek metal içeriklerinden dolayı iyi bir reaktif çözücü olarak, özellikle son yıllarda kullanılmaya başlanmıştır (6).

## 3.2. KULLANILAN CİHAZLAR

### 3.2.1. Otoklav

Doğrudan hidrojenleme ile linyit ve asfaltitlerin sıvılaştırılması için gerekli olan yüksek sıcaklık basınç ve homojenliği sağlayan karıştırıcısının ve kontrollerinin kolaylıkla yapılabildiği bir otoklav kullanılmıştır. Otoklav ayrıntılı olarak Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Otoklav 250 ml kapasiteli, maximum 300 atm basınç ve 500°C sıcaklığa dayanıklı, paslanmaz çelikten yapılmış, Ernst-Haage yapımı ve manyetik karıştırıcılıdır. Dip kısmı yarı küresel olan otoklavın iç çapı 4 cm, derinliği ise 21 cm'dir.

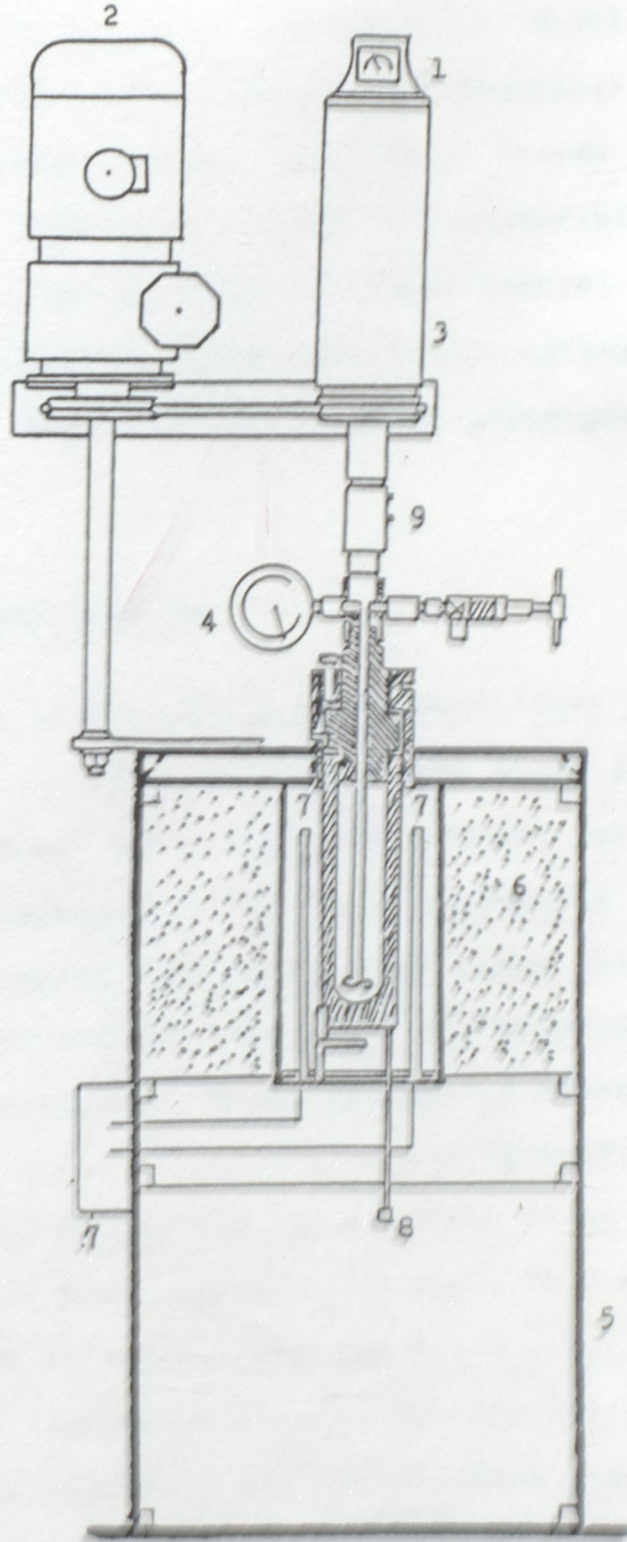
Manyetik karıştırıcısının ve gaz giriş-çıkışını sağlayan iğne gaz vanasının bulunduğu kapak konik olarak otoklava otur-

makta ve üstte  
sıncı kapak  
rıcınin etre  
otoklayın etre  
ile yapılı  
ve otoklayın  
N-Gr-Ni  
kaynaklıdır.

1.1.2. Mak

gövdeler  
kaynaklıdır

1. Takometre,
2. Motor,
3. Karıştırıcı,
4. Manometre,
5. Taşıyıcı Gövde,
6. İzolasyon,
7. Isıtıcı,
8. Isıl çift,
9. Soğutma suyu giriş ve çıkışı



Şekil 3.1. Deneylerde Kullanılan Otoklay (3)

makta ve üstten 4 vida ile sıkıştırılmaktadır. Otoklav iç basıncı kapak üzerindeki bir manometreden okunmaktadır. Karıştırıcının etrafından soğuk su geçirilmektedir. Isıtma işlemi otoklavın etrafında bulunan 2,5 kW'lık bir elektrikli ısıtıcı ile yapılmaktadır. Sıcaklık otomatik olarak kontrol edilmekte ve otoklavın dip kısmında bulunan bir yuvaya yerleştirilen, Ni-Cr-Ni ısıtıcı çifte bağlı sayısal sıcaklık göstergesi ile okunmaktadır.

### 3.2.2. Gaz Kromatograf Sistemi

Linyitlerin ve asfaltitlerin sıvılaştırılması sonucunda oluşan gaz ürünlerin analizi Shimadzu marka GC-9A gaz kromatografında yapılmıştır. Gaz kromatograf sistemi Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Kromatografda TCD (ısıtıcı iletkenlik dedektörü) ve FID (alev iyonizasyon dedektörü) olmak üzere iki adet dedektör vardır. Gazların analizi yapılırken TCD dedektörü ve iki farklı kolon kullanılmıştır. Dolgu maddesinin tanecik boyutu 80-100 mesh olan 4 mm iç çaplı ve 2 m uzunluğundaki Poropak-Q kolonunda  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$  ve  $C_2H_6$  gazlarının; dolgu maddesinin tanecik boyutu 60-80 mesh olan 3 mm iç çaplı ve 2 m uzunluğundaki Moleküler Elek 13 X kolonunda ise  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  ve CO gazlarının ayrımı yapılabilmektedir. Gaz ürünler iki tarafı musluklu cam numune kaplarına alınmıştır. Daha sonra basınca dayanıklı gaz şiringası ile 1 cc alınarak gaz kromatografa verilmiştir. Sistemde taşıyıcı gaz olarak argon gazı kullanılmıştır.

### 3.3. DENEYLERİN YAPILIŞI

Tüm deneylerin yapıldığı yer laboratuvarıdır. Bu laboratuvarın yapısı aşağıdaki gibidir.

Deneyin amacı, gaz kromatografinin yapısal özelliklerini ve çalışma prensibini öğrenmektir.

Deneyin amacı, gaz kromatografinin yapısal özelliklerini ve çalışma prensibini öğrenmektir.

Deneyin amacı, gaz kromatografinin yapısal özelliklerini ve çalışma prensibini öğrenmektir.

Deneyin amacı, gaz kromatografinin yapısal özelliklerini ve çalışma prensibini öğrenmektir.

Deneyin amacı, gaz kromatografinin yapısal özelliklerini ve çalışma prensibini öğrenmektir.

Deneyin amacı, gaz kromatografinin yapısal özelliklerini ve çalışma prensibini öğrenmektir.

Deneyin amacı, gaz kromatografinin yapısal özelliklerini ve çalışma prensibini öğrenmektir.

Deneyin amacı, gaz kromatografinin yapısal özelliklerini ve çalışma prensibini öğrenmektir.

Deneyin amacı, gaz kromatografinin yapısal özelliklerini ve çalışma prensibini öğrenmektir.

Deneyin amacı, gaz kromatografinin yapısal özelliklerini ve çalışma prensibini öğrenmektir.

Deneyin amacı, gaz kromatografinin yapısal özelliklerini ve çalışma prensibini öğrenmektir.

Deneyin amacı, gaz kromatografinin yapısal özelliklerini ve çalışma prensibini öğrenmektir.

Deneyin amacı, gaz kromatografinin yapısal özelliklerini ve çalışma prensibini öğrenmektir.

Deneyin amacı, gaz kromatografinin yapısal özelliklerini ve çalışma prensibini öğrenmektir.

Deneyin amacı, gaz kromatografinin yapısal özelliklerini ve çalışma prensibini öğrenmektir.

Deneyin amacı, gaz kromatografinin yapısal özelliklerini ve çalışma prensibini öğrenmektir.

Deneyin amacı, gaz kromatografinin yapısal özelliklerini ve çalışma prensibini öğrenmektir.

Deneyin amacı, gaz kromatografinin yapısal özelliklerini ve çalışma prensibini öğrenmektir.

Deneyin amacı, gaz kromatografinin yapısal özelliklerini ve çalışma prensibini öğrenmektir.

Deneyin amacı, gaz kromatografinin yapısal özelliklerini ve çalışma prensibini öğrenmektir.

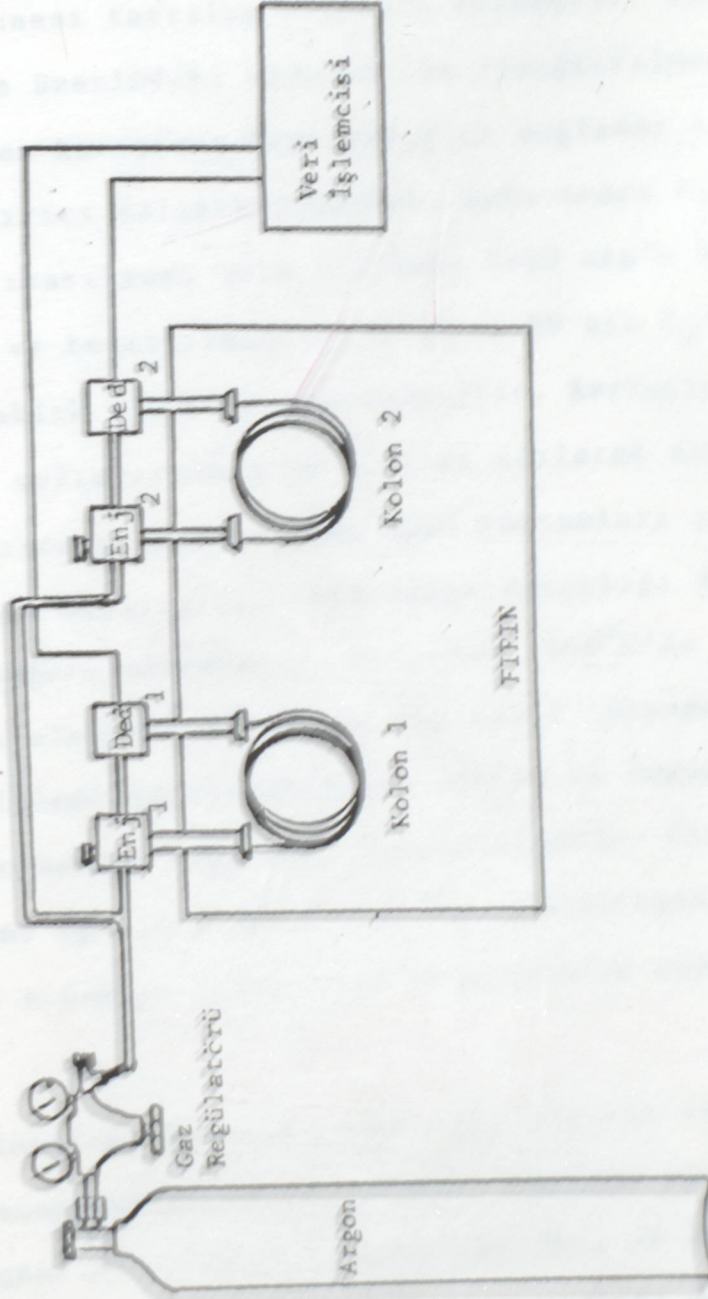
Deneyin amacı, gaz kromatografinin yapısal özelliklerini ve çalışma prensibini öğrenmektir.

Deneyin amacı, gaz kromatografinin yapısal özelliklerini ve çalışma prensibini öğrenmektir.

Deneyin amacı, gaz kromatografinin yapısal özelliklerini ve çalışma prensibini öğrenmektir.

Deneyin amacı, gaz kromatografinin yapısal özelliklerini ve çalışma prensibini öğrenmektir.

Deneyin amacı, gaz kromatografinin yapısal özelliklerini ve çalışma prensibini öğrenmektir.

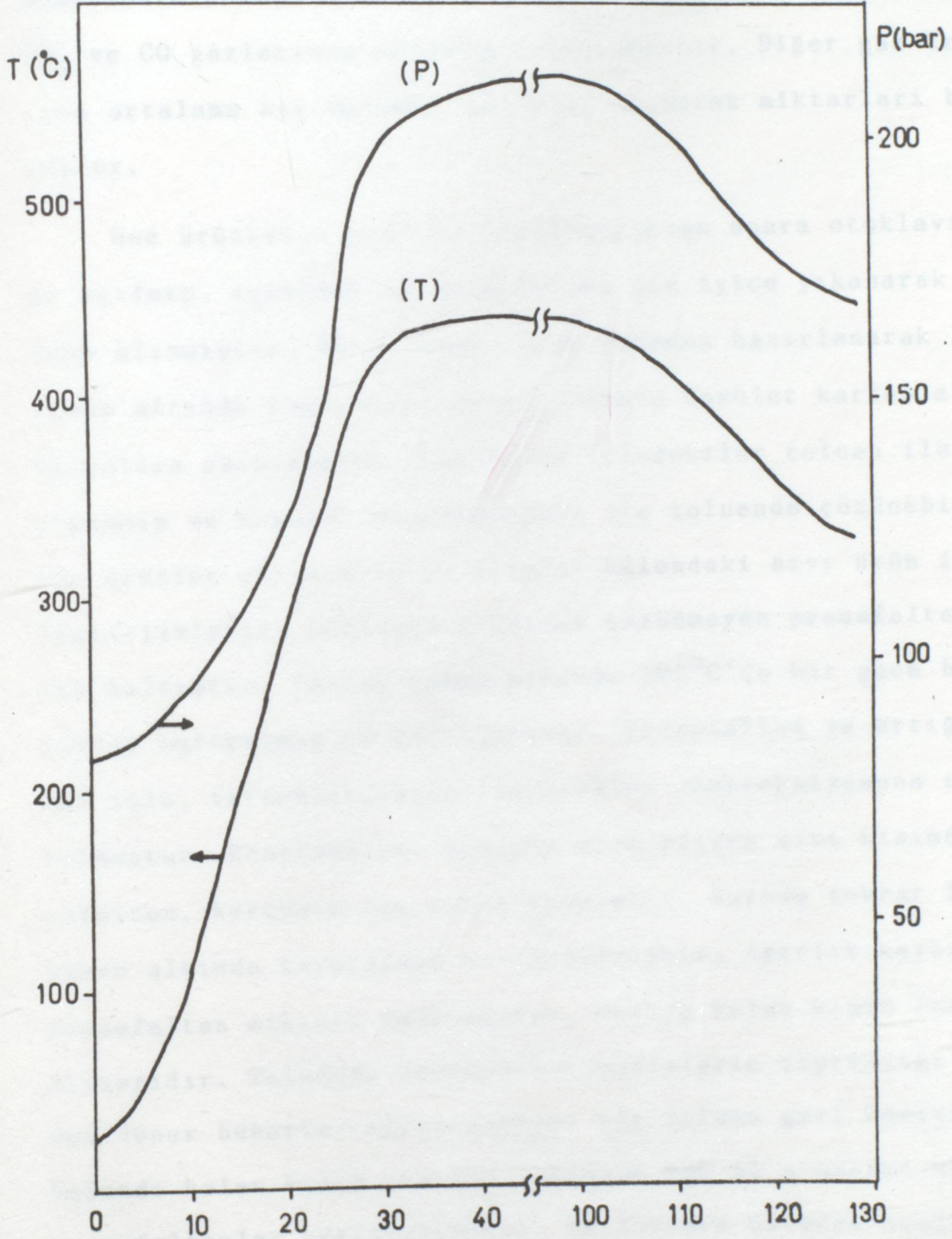


Şekil 3.2. Gaz Kromatograf Sistemi (25)

### 3.3. DENEYLERİN YAPILIŞI

Tüm deneylerde çözücü/linyit oranı (S/L) kuru temelde 2 olarak seçilmiştir. Önce çözücü yağ daha sonra linyit veya asfaltit numunesi tartılıp otoklava konmuştur. Otoklav kapağı kapatılmış ve üzerindeki vidalar ile sıkıştırılmıştır. Otoklav içine yüklenen karışımın homojenliğini sağlamak için 1 dk. süreyle karıştırıcı çalıştırılmıştır. Daha sonra otoklav içindeki havanın çıkarılması için 1-2 defa 5-10 atm'e kadar H<sub>2</sub> gazı gönderilmiş ve boşaltılmıştır. Sisteme 80 atm H<sub>2</sub> gazı verilmiştir. Sıcaklık 440°C'ye ayarlanmıştır. Karıştırıcı 560 rpm'e ayarlanarak çalıştırılmış ve ısıtıcı açılarak deney başlatılmıştır. Karıştırıcının soğutma suyu hortumları yerine takılmış ve su musluğu açılmıştır. Otoklavın sıcaklığı 30-40 dk sonra istenilen değere ulaşmıştır. Sıcaklık 440°C'de 1 saat süreyle otomatik olarak  $\pm 2^\circ\text{C}$  sapma ile sabit tutulmuştur. Daha sonra ısıtma işlemi durdurulmuştur. Isıtma ve soğutma esnasında sıcaklık ve basınç değerleri kaydedilmiştir. Otoklava ait ısınma ve soğuma eğrileri Şekil 3.3.'de gösterilmiştir. Otoklav gece boyunca soğumaya bırakılmış ve otoklavın soğuk basıncı okunmuştur.

Sıvılaştırma sonunda oluşan gaz ürünler iki tarafı musluklu cam numune kaplarına alınmıştır. Buradan basınca dayanıklı gaz şırıngası ile 1 cc'lik numune alınmış ve kromatografa verilmiştir. Gaz kromatografında kolon sıcaklığı 50°C, enjektör ve dedektör sıcaklığı 80°C, akış hızı 30 ml/dak olarak seçilmiştir. İlk olarak, gaz numunesi birinci kolona (Porapak Q) verilmiş ve sırasıyla H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>C<sub>6</sub> gazları tespit edilmiştir.



Şekil 3.3. Otoklav İçin Sıcaklık-Zaman ve Basınç-Zaman Eğrileri

vakum altında kurutulmuş olarak ağır...  
Daha sonra ikinci kolonda (Moleküler Elek 13X) sırası ile H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve CO gazlarının ayrımları yapılmıştır. Diğer gaz ürünler için ortalama bir molekül ağırlığı alınarak miktarları bulunmuştur.

Gaz ürünlerin analizi tamamlandıktan sonra otoklavın kapağı açılmış, içindeki karışım toluen ile iyice yıkanarak bir erlene alınmıştır. Bu karışım, daha önceden hazırlanarak 105°C vakum altında sabit tartıma getirilmiş Soxhlet kartuşlarından balonlara süzölmüştür. Kartuş ve içindekiler toluen ile iyice yıkanmış ve Soxhlet ekstraksiyonu ile toluende çözünebilen bütün ürünler alınmış ve bu ürünler balondaki sıvı ürün ile birleştirilmiştir. Kartuşta toluende çözünmeyen preasfalten ve artık kalmıştır. Kartuş vakum altında 105°C'de bir gece boyunca etüvde kurutulmuş ve tartılmıştır. Preasfalten ve artığı ayırmak için, tetrahidrofuran ile Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Ekstraksiyon sonunda elde edilen sıvı kısımda preasfalten, kartuşta ise artık kalmıştır. Kartuş tekrar 105°C vakum altında kurutulmuş ve tartılmıştır. Ağırlık kaybından preasfalten miktarı bulunmuştur. Geriye kalan kısım ise artık miktarıdır. Toluende çözünebilen maddelerin toplandığı balondan döner buharlaştırıcı yardımı ile toluen geri kazanılmıştır. Balonda kalan kısım üzerine yaklaşık 600 ml n-hekzan eklenmiş ve asfaltenler çöktürölmüştür. Bu karışım önceden hazırlanmış yeni bir Soxhlet kartuşundan süzölmüş ve kartuş n-hekzan ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Süzüntü ile ekstraksiyon sonundaki sıvı kısım birleştirilmiştir. Döner buharlaştırıcıda n-hekzan geri kazanılmış, balonda yağ kalmıştır. Kartuş yine 105°C'da





## DENEYSKEL BULGULAR ve TARTIŞMA

### 4.1. DENEYSKEL SONUÇLARININ HESAPLANMASI ve ÜRÜN DAĞILIMLARI

Deneylerde çözücü olarak tetralin, sentetik yağ, kreozot yağı ve TÜPRAŞ vakum ertığı yağları kullanılmıştır. Vakum ertığı yağ oda sıcaklığında kıvırtı olmasında dolayı doğrudan kullanılmamıştır. İçine yaklaşık 20 oranında toluen karıştırılarak oda sıcaklığında akışa kalda kalması sağlanmıştır. Alınan vakum ertığı yağ ve çözücü bulunmuştur (10):

$$VR = G.S. \times I.VR,$$

$$VR = Hesaplanan vakum ertığı yağ miktarı (g),$$

$$G.S. = Alınan çözücü miktarı (g),$$

$$I.VR = Vakum ertığı yağın çözücü oranına yüzdesi.$$

Gas kromatografide, deneyler sonucu elde edilen gaz ürünleri analizleri yapılmadan önce, standart saf gazlar kullanılarak kalibrasyon yapılmış ve standart kalibrasyon yöntemi kullanılmıştır (12). Kromatografide ölçülen miktarlarda standart gazlar ( $CH_4$ ,  $CS_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_2$ ) verilmiş ve elde edilen alanlar ile standart alanlar karşılaştırılmıştır. Çıkarılan sonuçların doğruluğu, deneyler ve sonuçlar karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Elde edilen alanlar ile gazların kromatogramdeki yüzdesi hesaplanmıştır.

$$\bar{F}_i = ((F_{1i} + F_{2i}) / V_{op}) \times 100$$

$$F_{1i} = İlkten elde edilen faktör,$$

$$F_{2i} = İkinci elde edilen faktör,$$

$$V_{op} = Verilen örnek hacmi,$$

$$\bar{F}_i = Gazın hacim yüzdesi.$$

## DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA

### 4.1. DENEYSEL SONUÇLARIN HESAPLANMASI ve ÜRÜN DAĞILIMLARI

Deneylerde çözücü olarak tetralin, antrasen yağı, kreozot yağı ve TÜPRAŞ vakum artığı yağları kullanılmıştır. Vakum artığı yağı oda sıcaklığında katı olmasından dolayı doğrudan kullanılmamıştır. İçine ağırlıkça % 20 oranında toluen karıştırılarak oda sıcaklığında akıcı halde kalması sağlanmıştır. Alınan vakum artığı yağı şu şekilde bulunmuştur (10):

$$VR = \text{Ç.M.} \times \% VR,$$

$$VR = \text{Hesaplanan vakum artığı yağı miktarı (g),}$$

$$\text{Ç.M.} = \text{Alınan çözücü miktarı (g),}$$

$$\% VR = \text{Vakum artığının çözücüye oranının yüzdesi.}$$

Gaz kromatografında, deneyler sonucu elde edilen gaz ürünlerin analizi yapılmadan önce, standart saf gazlar kullanılarak kalibrasyon yapılmış ve mutlak kalibrasyon yöntemi kullanılmıştır (26). Kromatografa çeşitli miktarlarda standart gazlar ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_6$ ) verilmiş ve elde edilen alanlar ile miktarlar arasında grafikler çizilmiştir. Çizilen doğruların birinci dereceden denklemleri bulunmuş ve aşağıdaki genel bağıntı ile gazların karışım içindeki yüzdeleri hesaplanmıştır.

$$\Phi_i = ((F_{1i} \times A_i + F_{2i}) / V_{sp}) \times 100$$

$$F_{1i} = \text{Eğimden elde edilen faktör,}$$

$$A_i = \text{Pik alanı,}$$

$$F_{2i} = \text{Sabit terimden elde edilen faktör,}$$

$$V_{sp} = \text{Verilen örnek hacmi,}$$

$$\Phi_i = \text{Gazın hacim kesri.}$$

Kromatografte analiz yapılırken kolonlara 1 cc'lik gaz verildiği için bulunan değerler aynı zamanda hacim kesirlerine eşittir.

Karışım içindeki her bir gazın gram cinsinden miktarı ( $G_i$ ) aşağıdaki eşitlik kullanılarak bulunmuştur :

$$G_i = \frac{P_s \times \phi_i \times V \times M_i \times 273}{T \times 22,4}$$

$P_s$  = Otoklavın soğuk basıncı (bar),

$V$  = Toplam gaz hacmi (l),

$M_i$  = Gazın mol ağırlığı (g),

$T$  = Ortam sıcaklığı (K).

Gaz verimi, toplam gaz miktarı kuru külsüz temelde linyit miktarına bölünerek elde edilmiştir:

$$\% G = \frac{G}{L} \times 100 \text{ (kkt)}$$

Deneylerde reaktif gaz olarak kullanılan hidrojen çıkan gaz ürünlerde de bulunmaktadır. Deney sırasında kullanılan hidrojen miktarını bulmak için deney başlangıcındaki miktar ile deney sonundaki miktar arasındaki fark alınmış ve hidrojen tüketim %'si şu şekilde hesaplanmıştır:

$$\% HT = \left( \frac{(P_{H1} - P_{H2}) \times V \times M_H \times 273}{T \times 22,4} \right) / L \times 100 \text{ (kkt)}$$

$P_{H1}$  = Hidrojenin ilk soğuk kısmi basıncı (bar),

$P_{H2}$  = Hidrojenin son soğuk kısmi basıncı (bar),

$M_H$  = Hidrojenin mol ağırlığı (g).

Tablo 4.2 Linyit ve Asfaltit Numunesi Kullanılmadan Sadece

Gaz kromatografında  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  ve  $C_2H_6$  gazlarının bileşimleri bulunmuştur. Bu sonuçlar Tablo 4.1 ve Tablo 4.2'de verilmiştir. Tespit edilemeyen düşük yüzdeye sahip diğer gazlar için ortalama bir molekül ağırlığı ( $\sim 34$ ) alınmış ve hesaplamalara katılmıştır (3,25).

Tablo 4.1. Linyit ve Asfaltit Numunesi Kullanılmadan Sadece Çözücü ile Yapılan Deneylerin Gaz Analiz Sonuçları

Çözücü	$H_2$ (%)	$CH_4$ (%)	$CO$ (%)	$CO_2$ (%)	$C_2H_6$ (%)
A.Y.	89.7	0,2	2.3	0.0	0.1
K.Y.	84.3	0.2	0.9	0.0	0.1
VRT	78.6	0.8	0.0	0,2	0.4

Soxhlet ekstraksiyonunun sonunda ağırlık farkından asfaltten, preasfaltten ve artık miktarları bulunmuştur ve verimleri ise aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

Asfaltten yüzdesi:

$$\% A = \frac{A}{L} \times 100 \text{ (kkt)}$$

Tablo 4.2 Linyit ve Asfaltit Numunesi Kullanılarak Yapılan Deneylerin

Tablo 4. Gaz Analiz Sonuçları

LİNYİT veya ASFALTİT	ÇÖZÜCÜ	H <sub>2</sub> (%)	CH <sub>4</sub> (%)	CO (%)	CO <sub>2</sub> (%)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (%)
BŞ	TET	83.3	0.3	4.6	3.1	0.2
ÇH	"	85.0	0.3	4.5	2.5	0.2
GÖ	"	76.7	0.5	11.4	6.6	0.3
KE	"	81.9	0.4	9.6	5.2	0.3
OR	"	78.9	0.5	12.3	5.0	0.3
SL	"	83.0	0.4	6.9	0.2	0.3
ŞR	"	85.9	0.3	6.9	0.13	0.2
BŞ	VRT	72.8	0.9	-	5.4	0.4
ÇH	"	69.8	1.0	-	4.9	0.5
GÖ	"	60.0	1.3	-	9.8	0.5
KE	"	63.7	1.3	-	8.3	0.5
OR	"	66.3	1.2	-	7.6	0.5
SL	"	72.6	0.9	-	0.3	0.5
ŞR	"	74.8	1.0	-	0.2	0.5

Freze falan yüzdesi :

$$\% PA = \frac{PA}{L} \times 100 (\%)$$

Tablo 4.2'nin Devamı

LİNYİT veya ASFALTİT	ÇÖZÜCÜ	H <sub>2</sub> (%)	CH <sub>4</sub> (%)	CO (%)	CO <sub>2</sub> (%)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (%)
BŞ	K.Y	77.2	0.5	10.5	6.2	0.3
ÇH	"	76.8	0.5	11.0	6.1	0.3
GÖ	"	72.8	0,6	14.4	10.4	0.3
KE	"	72.1	0.8	13.1	10.4	0.4
OR	"	73.8	0.8	12.1	8.9	0.4
SL	"	74.5	0.7	9.5	8.8	0.5
ŞR	"	75.0	0.6	11.4	7.1	0.3
BŞ	A.Y	76.5	0.6	12.2	5.8	0.3
ÇH	"	77.8	0.7	15.7	4.5	0.4
GÖ	"	74.9	0.8	16.1	6.6	0.4
KE	"	73.9	0.9	16.9	5.4	0.4
OR	"	74.4	1.0	13.2	6.1	0.4
SL	"	76.7	0.9	13.7	3.6	0.6
ŞR	"	72.5	0.9	12.5	3.1	0.5

Preasfalten yüzdesi :

$$\% PA = \frac{PA}{L} \times 100 \text{ (kkt)}$$

Toplam dönüşüm yüzdesi:

$$\% TD = \frac{L-R}{L} \times 100 \text{ (kkt) veya;}$$

$$\% TD = 100 - R$$

Yağ verimi ölçülerek değil, kütle denkliği kurularak hesaplanmıştır. Bunun nedeni ise, döner buharlaştırıcıda hekzan tamamen geri kazanılamayıp bir kısmının yağda kalmış olmasıdır.

Yağ yüzdesi:

$$\% Y = ((L+HT-A-PA-R-\sum G)/L) \times 100 \text{ (kkt)}$$

Bu sonuçlara göre (%) verimler toplandığında HT (hidrojen tüketimi) kadar 100 değerini geçmektedir. Yapılan deneylerde çözücülerden gelen asfalten, preasfalten, artık, gaz ve yağ miktarlarını bulmak için ilgili koşullarda sadece çözücü ile deneyler yapılmıştır. Bu değerler linyit veya asfaltite yapılan deneylerde elde edilen sonuçlardan çıkartılarak gerekli düzeltme yapılmıştır (3,25). Deneysel bulguların verildiği tablolarda düzeltmeler yapıldıktan sonraki değerler yer almıştır. Sadece çözücü ile elde edilen deney sonuçları Tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.3. Linyit ve Asfaltit Numunesi Kullanılmadan Sadece Çözücü  
ile Yapılan Deneylemlerin Sonuçları<sup>+</sup>

ÇÖZÜCÜ	P <sub>i</sub> ; P <sub>o</sub> (bar)	P <sub>s</sub> (bar)	G (% kkt)	Y (% kkt)	A (% kkt)	PA (% kkt)	R (% kkt)	HT (% kkt)	TD (% kkt)
VRT	172;185	77	6.8	84.7	6.9	0.02	2.0	0.4	98
K.Y	250;270	75	4.5	94.7	0.9	0.1	0.2	0.4	99.8
A.Y	145;145	70	2.3	96.4	1.7	0.05	0.0	0.4	100

<sup>+</sup> : % Değerler çözücünün girdi ağırlığı üzerinden hesaplanmıştır.

Keles linyiti ve Şırnak asfaltiti ile yapılan deneylerden elde edilen ürünlerde su tayinleri yapılmıştır (27). Tüm deneyler için, deneysel güçlükler nedeniyle su tayini yapılamadığından yağ verimlerinin hesaplanmasında su yüzdeleri göz önünde bulundurulmamıştır. Su farkının (-) değer aldığı durumda ürün olarak su oluştuğundan, yağ verimleri azalacaktır. Su farkı %'si şöyle hesaplanmaktadır:

$$\% SF = \frac{\text{Giren su miktarı} - \text{Çıkan su miktarı}}{L} \times 100 \text{ (kkt)}$$

Linyit ve asfaltit numuneleri ile yapılan sıvılaştırma deneylerinin sonuçları Tablo 4.4'de verilmiştir.

Tablo 4.4. Linyit ve Asfaltit Numuneleri Kullanılarak Yapılan Deneylelerin Sonuçları

LİNYİT veya ASFALTİT	ÇÖZÜCÜ	P <sub>i</sub> ; P <sub>o</sub> (bar)	P <sub>s</sub> (bar)	G (% kkt)	Y (% kkt)	A (% kkt)	PA (% kkt)	R (% kkt)	HT (% kkt)	TD (% kkt)	Y/A (% kkt)	SF (% kkt)
BŞ	TET	158;164	64	26.0	46.2	15.8	1.6	14.4	4.0	85.6	8.9	-
ÇH	"	155;165	65	22.1	42.9	18.7	1.0	18.6	3.3	81.4	2.3	-
GÖ	"	178;192	69	23.5	44.3	25.9	1.3	7.4	2.4	92.6	1.7	-
KE	"	169;188	71	19.9	47.4	25.0	1.2	8.6	2.1	91.4	1.9	-15.4
OR	"	166;191	69	19.4	49.5	24.5	1.7	6.8	1.9	93.2	2.0	-
SL	"	149;158	65	18.2	62.5	12.6	0.8	8.7	2.8	91.3	4.9	-
ŞR	"	149;159	68	18.8	40.6	34.2	2.4	6.9	2.9	93.1	0.8	- 8.3
BŞ	VRT	175;204	61	16.7	17.3	40.8	0.4	28.3	3.5	71.7	0.4	-
ÇH	"	152;137	45	11.5	57.5	16.7	0.7	19.2	5.6	80.8	3.9	-
GÖ	"	168;210	50	15.4	24.7	9.8	0.4	52.7	3.0	47.3	2.5	-
KE	"	182;175	51	13.4	11.9	17.7	0.4	59.7	3.1	40.3	0.7	- 2.1
OR	"	178;188	65	15.2	12.9	13.4	0.6	59.7	1.8	40.3	0.9	-
SL	"	150;130	47	3.9	54.5	36.3	0.7	7.9	3.3	92.1	1.5	-
ŞR	"	151;138	51	5.9	47.6	36.0	0.8	13.3	3.6	86.7	1.3	- 0.9

Tablo 4.4'ün Devamı

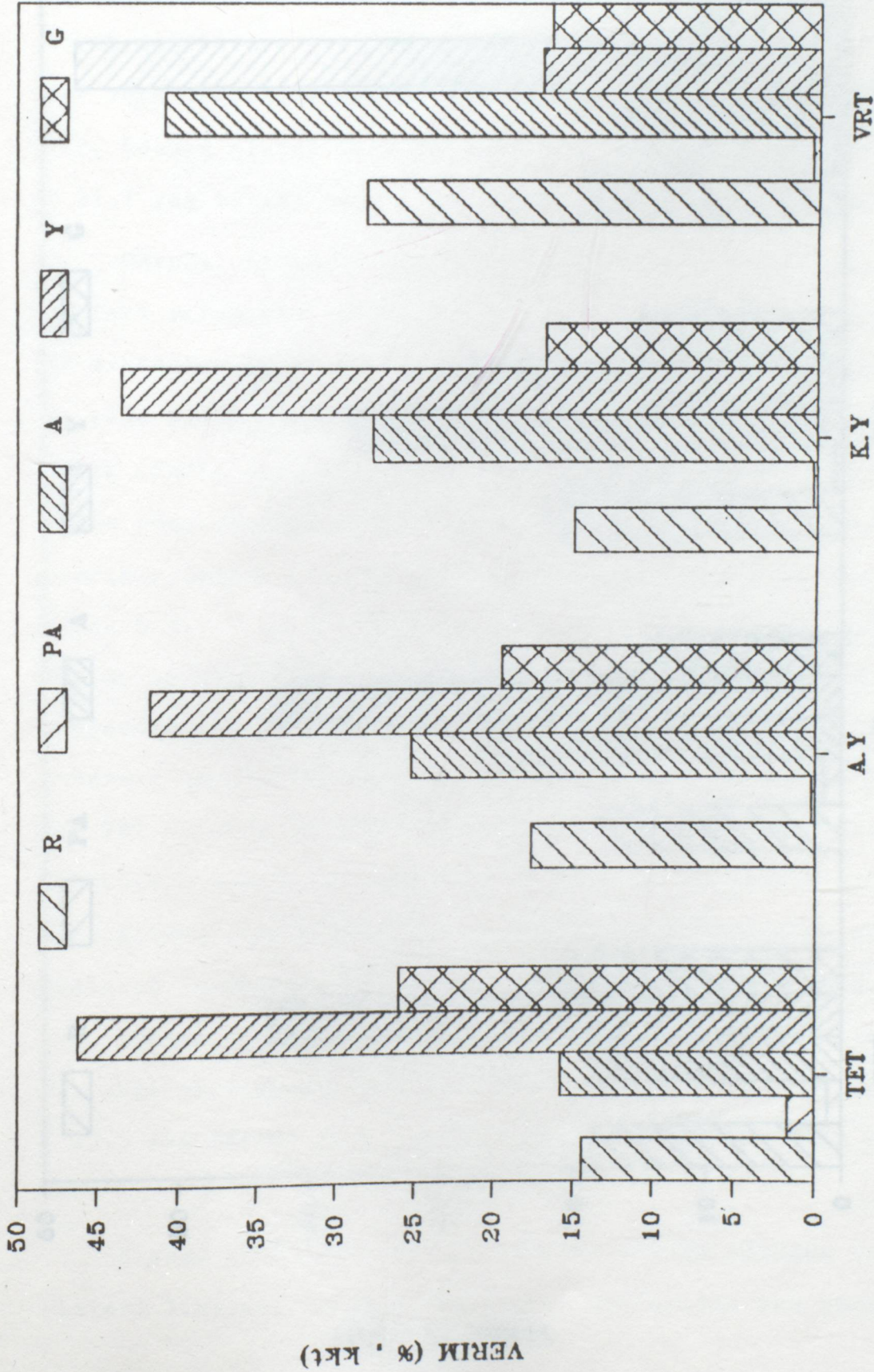
LİNYİT veya ASFALTİT	ÇÖZÜCÜ	$P_i ; P_o$ (bar)	$P_s$ (bar)	G (% kkt)	Y (% kkt)	A (% kkt)	PA (% kkt)	R (% kkt)	HT (% kkt)	TD (% kkt)	Y/A (% kkt)	SF (% kkt)
BŞ	K.Y	174;171	60	17.0	43.5	27.8	0.2	15.1	3.6	84.9	1.6	-
ÇH	"	178;175	60	15.6	27.7	37.0	0.5	22.4	3.2	77.6	0.7	-
GÖ	"	208;218	71	17.9	10.2	22.9	2.5	48.1	1.6	51.9	0.5	-
KE	"	195;195	64	15.4	14.8	36.7	3.6	31.4	1.9	68.6	0.4	- 3.2
OR	"	203;228	74	15.1	10.7	28.2	3.7	43.3	1.0	56.7	0.4	-
SL	"	150;127	49	8.6	53.2	23.7	0.2	17.4	3.1	82.6	2.2	-
ŞR	"	185;180	58	15.3	41.1	30.9	1.3	14.5	3.1	85.5	1.3	- 2.7
BŞ	A.Y	146;130	50	19.6	41.7	25.3	0.2	17.7	4.5	82.3	1.6	-
ÇH	"	135;125	50	14.9	42.7	27.0	1.3	17.9	3.8	82.1	1.5	-
GÖ	"	164;149	58	14.8	16.2	36.0	0.2	34.9	2.1	65.1	0.5	-
KE	"	158;145	58	16.9	20.4	38.9	1.0	25.1	2.3	74.9	0.5	- 6.2
OR	"	165;160	63	15.3	11.1	23.6	4.0	47.3	1.3	52.7	0.5	-
SL	"	133;108	43	9.4	63.8	19.1	0.5	10.7	3.5	89.3	3.3	-
ŞR	"	135;109	44	16.2	40.8	39.9	0.7	6.9	4.5	93.1	1.0	- 3.4

#### 4.2. ÜRÜN DAĞILIMI ve ÇÖZÜCÜLERİN TOPLAM DÖNÜŞÜM ÜZERİNE ETKİSİ

Bu çalışmada, seçilen linyit ve asfaltit numuneleri daha önceki çalışmalardan (3,10,25) elde edilen optimum reaksiyon koşulları altında doğrudan hidrojenleme yöntemi ile sıvı ürünlere dönüştürülmüştür. Optimum reaksiyon koşulları; 440°C sıcaklık ve 80 atm (oda sıcaklığında ilk soğuk basınç) H<sub>2</sub> gazı ortamında, reaksiyon süresi 1 saat ve S/L (çözücü/linyit) oranı kuru temelde 2 olarak saptanmıştır.

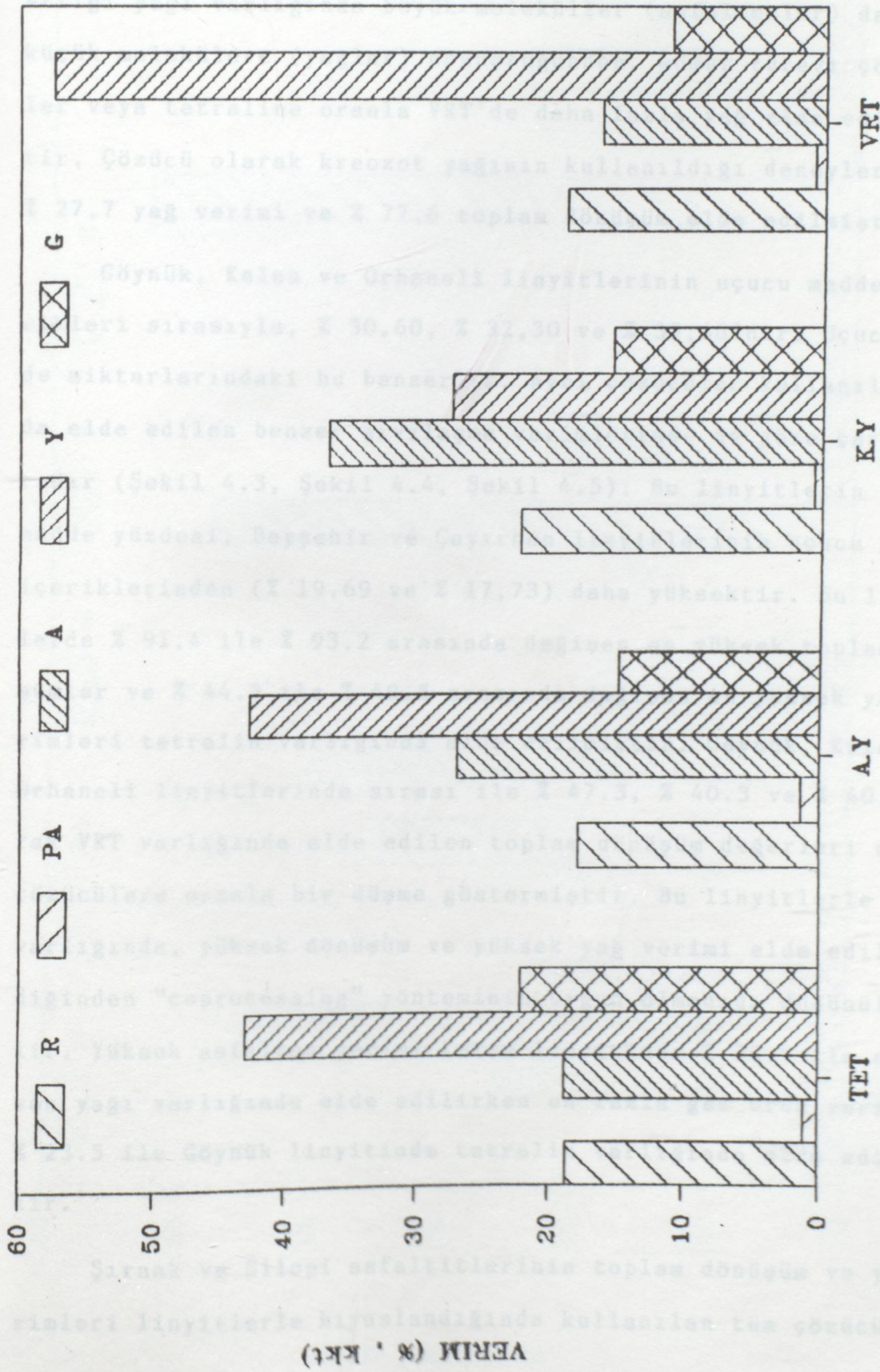
Beyşehir linyiti ile (Şekil 4.1) model çözücü olan tetralin varlığında % 46.2 ile en yüksek yağ verimi ve VRT (TÜPRAŞ vakum artığı yağı) varlığında da % 17.3 ile en düşük yağ verimi elde edilmiştir. Ayrıca % 40.8 asfaltin verimi ile de tüm linyit ve asfaltitlerle elde edilebilen en yüksek değere VRT varlığında ulaşılmıştır. Antrasen ve kreozot yağında yağ verimleri yaklaşık aynıdır; sırasıyla % 41.7 ve % 43.5 yağ verimi elde edilmiştir. Beyşehir linyitinin toplam dönüşümü VRT varlığında % 71.7 iken diğer üç çözücüde % 82.3 'ün üzerindedir.

Çayırhan linyiti ile (Şekil 4.2), çözücü olarak TÜPRAŞ vakum artığı yağının kullanıldığı denemelerde en yüksek yağ verimi % 57.5 olarak elde edilmiştir. Bu sonuç bize Çayırhan linyitinin vakum artığı yağı ile birlikte-işleme (coprocessing) yöntemine yatkın olduğunu göstermiştir. Toplam dönüşüm VRT varlığında % 80.8 ile yaklaşık olarak tetralin varlığındaki değere (% 81.4) ulaşmıştır. Bir karşılaştırma yapıldığında hidrojen tüketimi tetraline oranla VRT varlığında daha fazla iken, gaz % 10.6 ve asfaltin % 2 daha az, buna karşın yağ üretimi % 14.6 daha fazladır. Çayırhan linyitinin toplam dönüşümü çözücüye



ŞEKİL 4.1. BEYŞEHİR LİNYİTİNİN SIVILAŞMA VERİMİ

(T=440 °C; P=80 atm; S/L=2; t=80 dak)



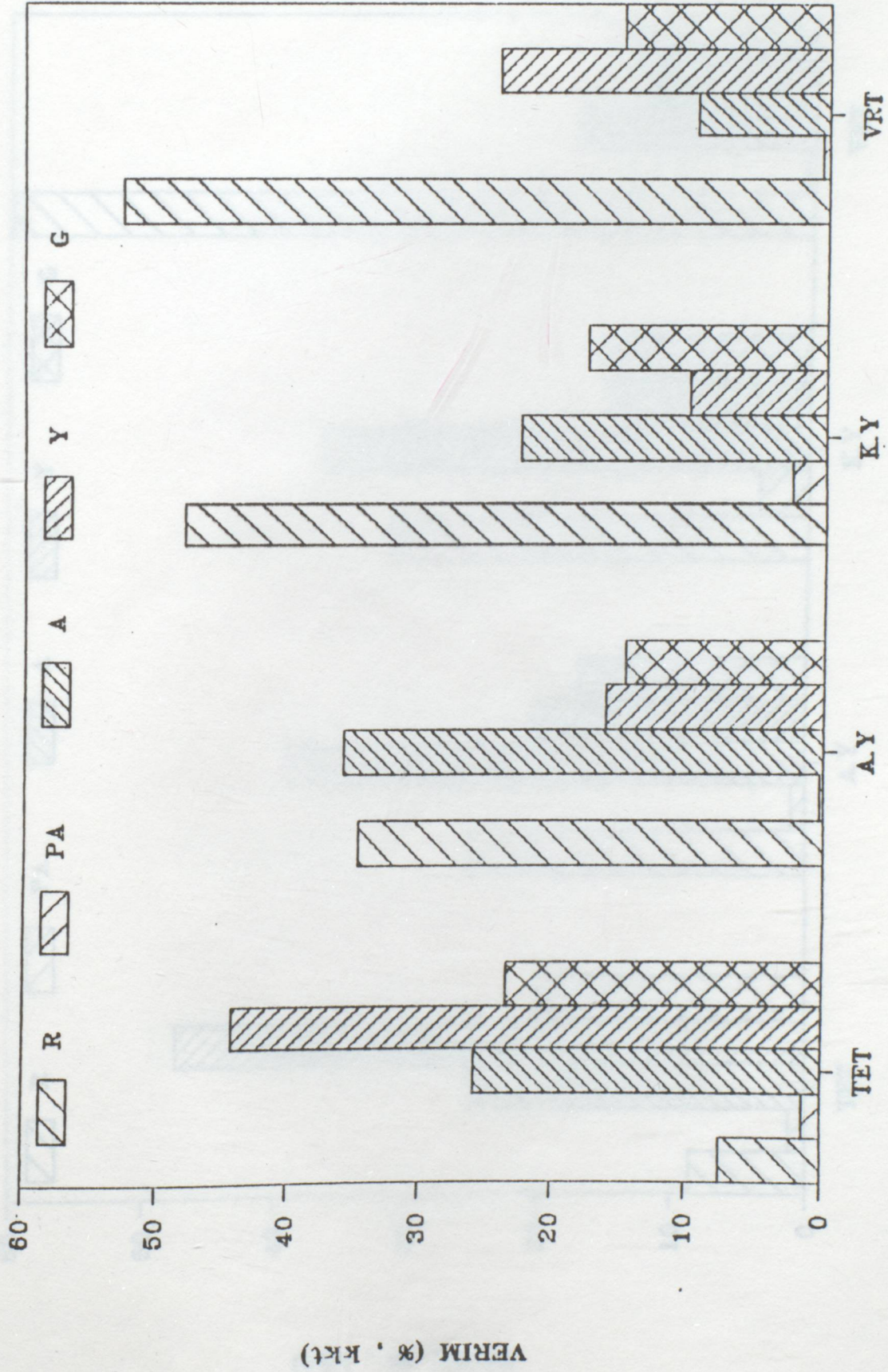
ŞEKİL 4.2. ÇAYIRHAN LİNYİTİNİN SIVILAŞMA VERİMİ

(T=440 °C; P=80 atm; S/L=2; t=60 dak)

bağlı olmaksızın % 77 ile % 82 arasında değişmektedir. Vakum artığı yağı varlığında büyük moleküller (asfaltenler) daha küçük moleküllere (yağlar) dönüştüğünden, kömür türevi çözücüler veya tetraline oranla VRT'de daha fazla yağ elde edilmiştir. Çözücü olarak kreozot yağının kullanıldığı deneylerde % 27,7 yağ verimi ve % 77,6 toplam dönüşüm elde edilmiştir.

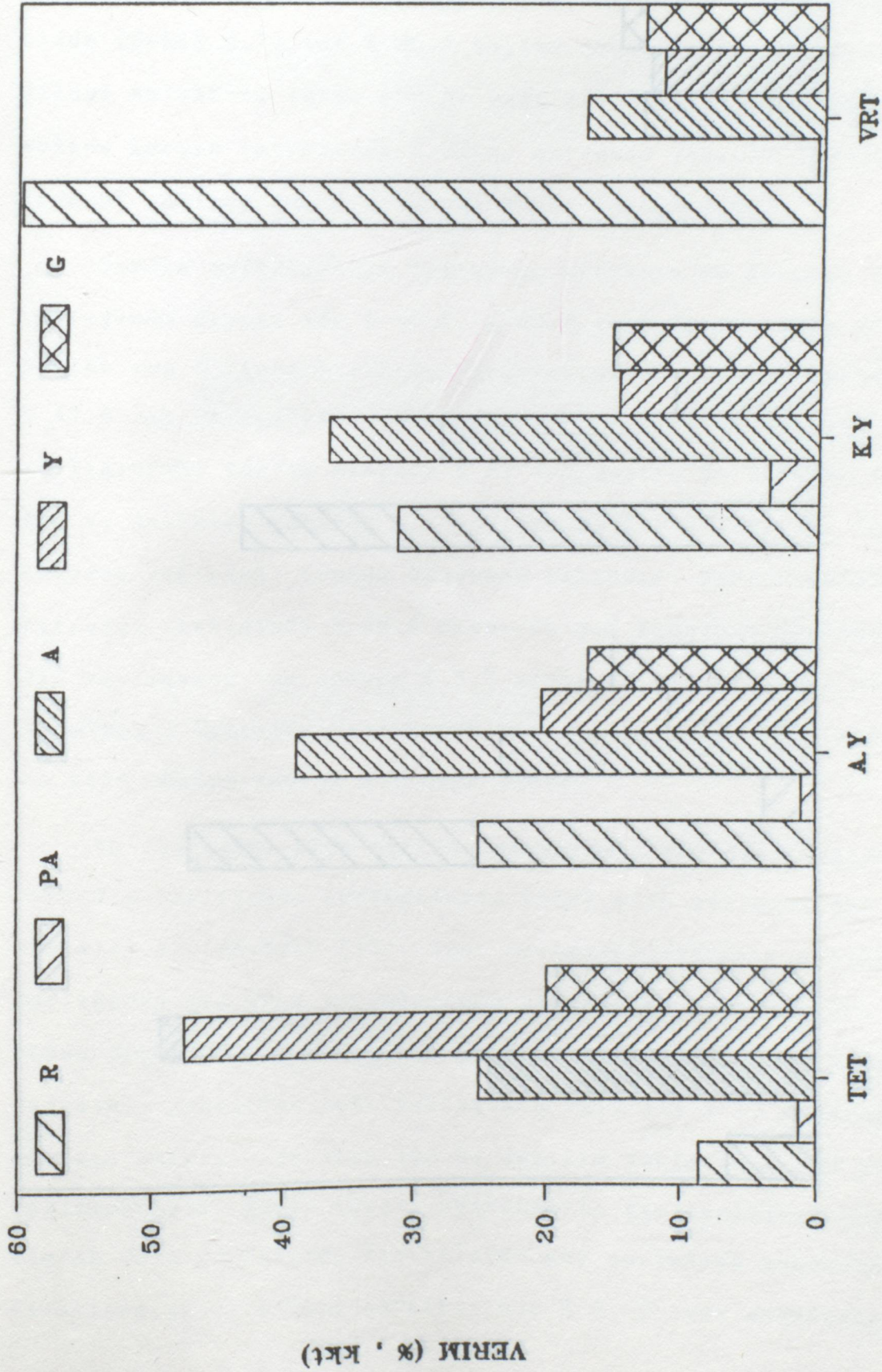
Göynük, Keles ve Orhaneli linyitlerinin uçucu madde içerikleri sırasıyla, % 30,60, % 32,30 ve % 33,66'dır. Uçucu madde miktarlarındaki bu benzerlik, aynı çözücüler kullanıldığında elde edilen benzer sıvılaşma verimlerinde de göze çarpmaktadır (Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5). Bu linyitlerin uçucu madde yüzdesi, Beyşehir ve Çayırhan linyitlerinin uçucu madde içeriklerinden (% 19,69 ve % 17,73) daha yüksektir. Bu linyitlerde % 91,4 ile % 93,2 arasında değişen en yüksek toplam dönüşümler ve % 44,3 ile % 49,5 arasında değişen en yüksek yağ verimleri tetralin varlığında elde edilmiştir. Göynük, Keles ve Orhaneli linyitlerinde sırası ile % 47,3, % 40,3 ve % 40,3 olarak VRT varlığında elde edilen toplam dönüşüm değerleri diğer çözücülere oranla bir düşme göstermiştir. Bu linyitlerle VRT varlığında, yüksek dönüşüm ve yüksek yağ verimi elde edilemediğinden "coprocessing" yönteminin uygun olmadığı düşünülebilir. Yüksek asfalten verimi Keles linyitinde % 38,9 ile antrasen yağı varlığında elde edilirken en fazla gaz ürün verimi ise % 23,5 ile Göynük linyitinde tetralin varlığında elde edilmiştir.

Şırnak ve Silopi asfaltitlerinin toplam dönüşüm ve yağ verimleri linyitlerle kıyaslandığında kullanılan tüm çözücülerin



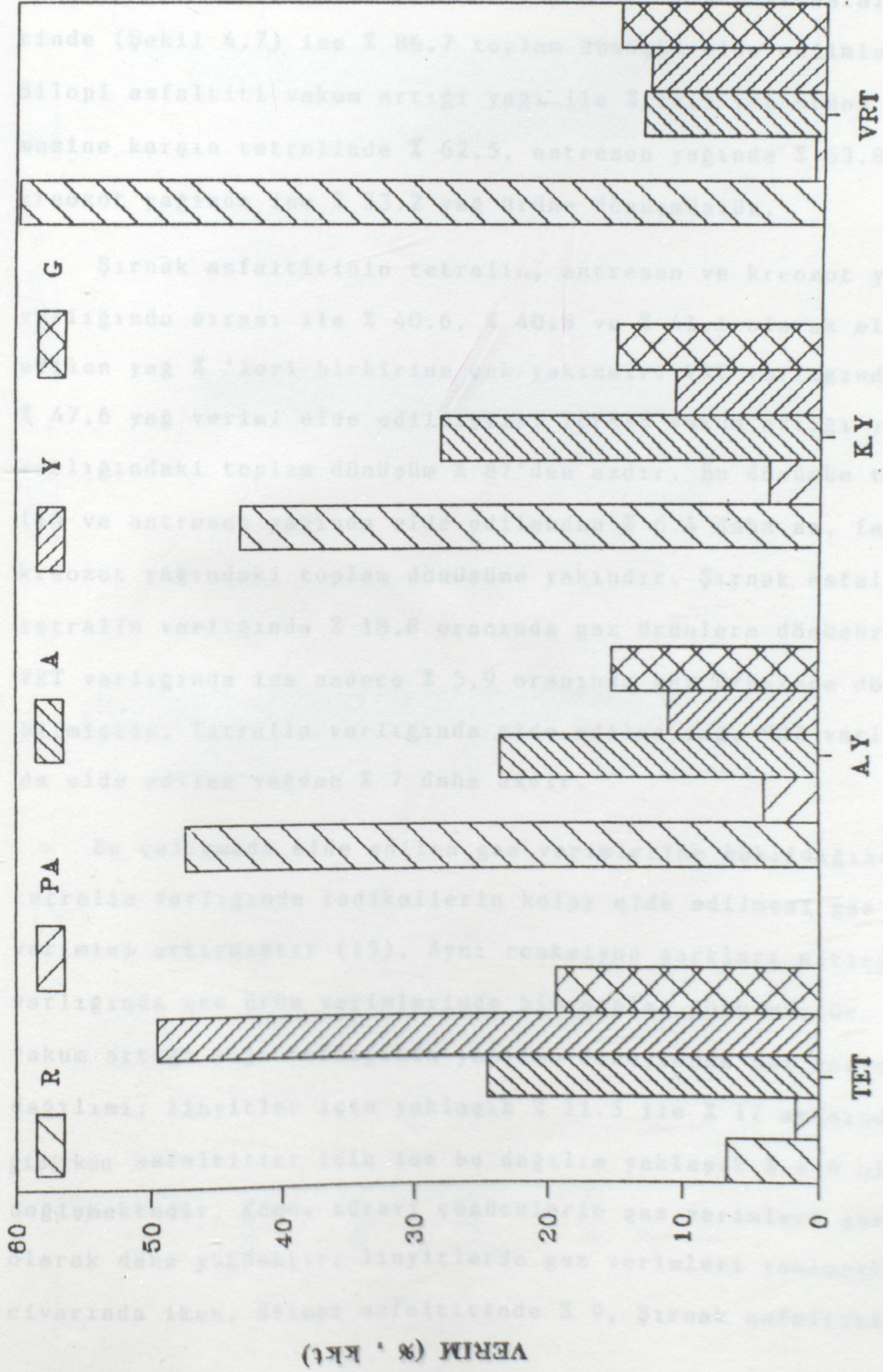
ŞEKİL 4.3. GÖYNÜK LİNYİTİNİN SIVILAŞMA VERİMİ

(T=440 °C; P=80 atm; S/L=2; t=60 dak)



ŞEKİL 4.4. KELES LİNYİTİNİN SIVILAŞMA VERİMİ

(T=440 °C; P=80 atm; S/L=2; t=60 dak)



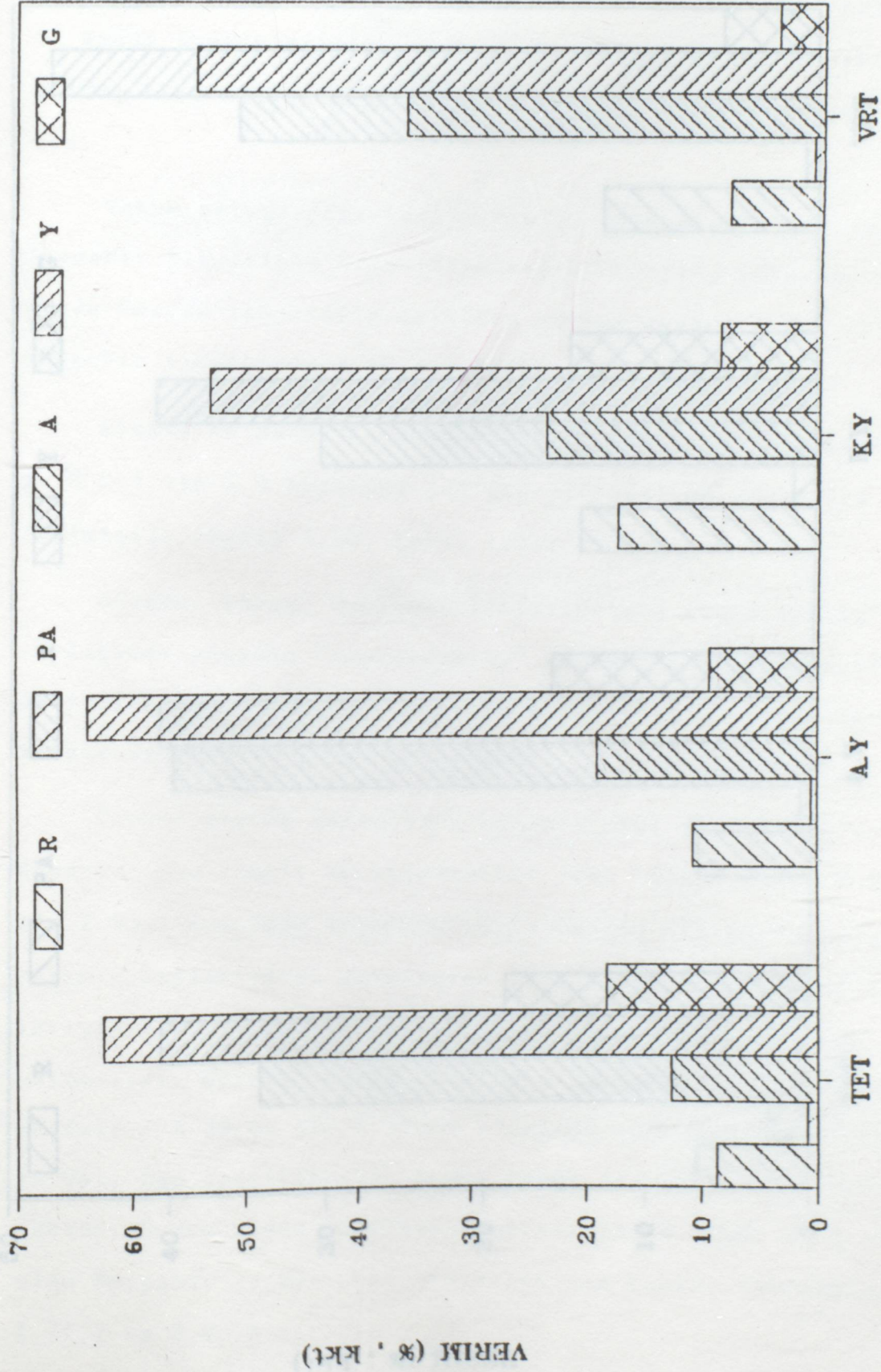
ŞEKİL 4.5. ORHANELİ LİNYİTİNİN SIVILAŞMA VERİMİ

(T=440 °C; P=80 atm; S/L=2; t=60 dak)

varlığında daha yüksektir. TÜPRAŞ vakum artığı yağı varlığında; Silopi asfaltitinde (Şekil 4.6) % 92.1, Şırnak asfaltitinde (Şekil 4.7) ise % 86.7 toplam dönüşüm elde edilmiştir. Silopi asfaltiti vakum artığı yağı ile % 54.5 yağ ürüne dönüşmesine karşın tetralinde % 62.5, antresen yağında % 63.8 ve kreozot yağında ise % 53.2 yağ ürüne dönüşmüştür.

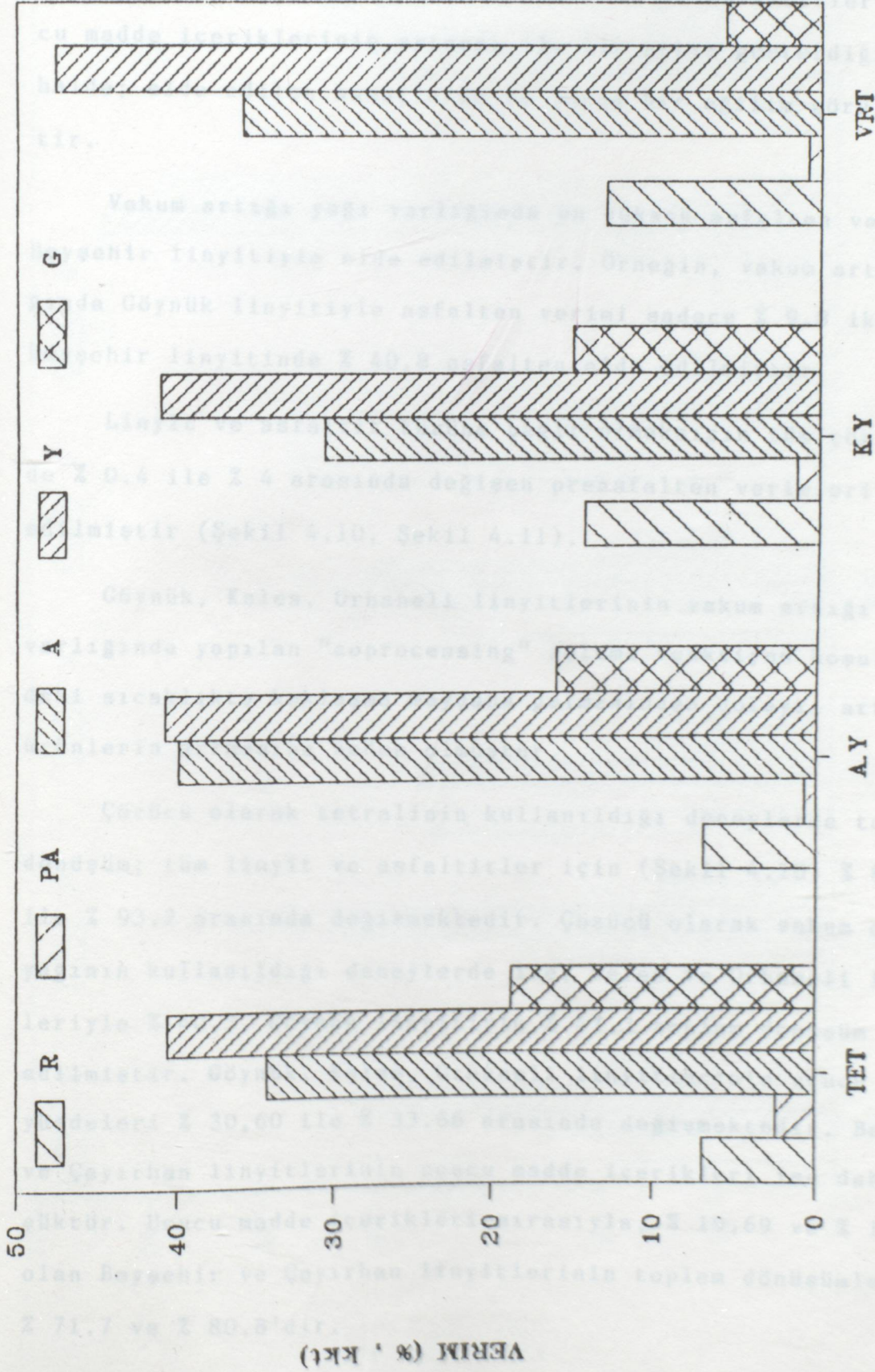
Şırnak asfaltitinin tetralin, antresen ve kreozot yağları varlığında sırası ile % 40.6, % 40.8 ve % 41.1 olarak elde edilen yağ % 'leri birbirine çok yakındır. VRT varlığında ise % 47.6 yağ verimi elde edilmiştir. TÜPRAŞ vakum artığı yağı varlığındaki toplam dönüşüm % 87'den azdır. Bu dönüşüm tetralin ve antresen yağında elde edilenden % 6.4 daha az, fakat kreozot yağındaki toplam dönüşüme yakındır. Şırnak asfaltiti tetralin varlığında % 18.8 oranında gaz ürünlere dönüşürken, VRT varlığında ise sadece % 5.9 oranında gaz ürünlere dönüşebilmiştir. Tetralin varlığında elde edilen yağ, VRT varlığında elde edilen yağdan % 7 daha azdır.

Bu çalışmada elde edilen gaz verimlerine bakıldığında, tetralin varlığında radikallerin kolay elde edilmesi gaz ürün verimini artırmıştır (15). Aynı reaksiyon şartları altında VRT varlığında gaz ürün verimlerinde bir azalma görülmüştür. TÜPRAŞ vakum artığı yağı varlığında yapılan deneylerde gaz verimlerinin dağılımı; linyitler için yaklaşık % 11.5 ile % 17 arasında değişirken asfaltitler için ise bu dağılım yaklaşık % 4-6 olarak değişmektedir. Kömür türevi çözücülerle gaz verimleri göreceli olarak daha yüksektir; linyitlerde gaz verimleri yaklaşık % 20 civarında iken, Silopi asfaltitinde % 9, Şırnak asfaltitinde



ŞEKİL 4.6. SİLOPİ ASFALTİNİN SIVILAŞMA VERİMİ

(T=440 °C; P=80 atm; S/L=2; t=60 dak)



ŞEKİL 4.7. ŞIRNAK ASFALTİNİN SIVILAŞMA VERİMİ

(T=440 °C; P=80 atm; S/L=2; t=60 dak)

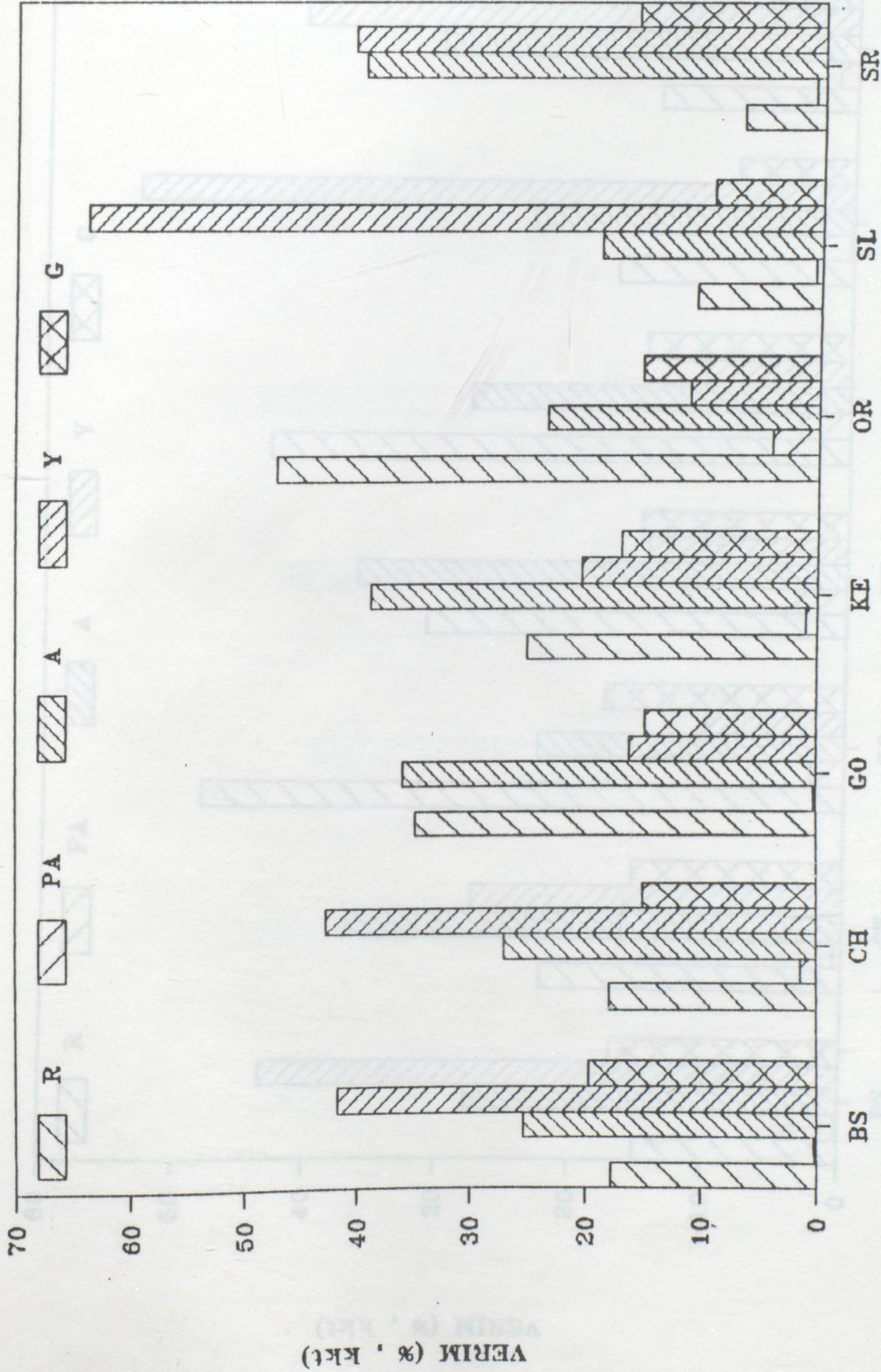
% 16 gaz verimi elde edilmiştir (Şekil 4.8, Şekil 4.9). Gaz ürünlerin verimi genellikle linyitlerin ve asfaltitlerin uçucu madde içeriklerinin artması ile bir artış gösterdiği (9) halde; elde edilen sonuçlarda bu yönde bir eğilim görülmemiştir.

Vakum artığı yağı varlığında en yüksek asfaltten verimleri Beyşehir linyitiyle elde edilmiştir. Örneğin, vakum artığı yağında Göynük linyitiyle asfaltten verimi sadece % 9.8 iken, Beyşehir linyitinde % 40,8 asfaltten elde edilmiştir.

Linyit ve asfaltit türüne bağlı olmaksızın tüm çözücülerde % 0.4 ile % 4 arasında değişen preasfaltten verimleri elde edilmiştir (Şekil 4.10, Şekil 4.11).

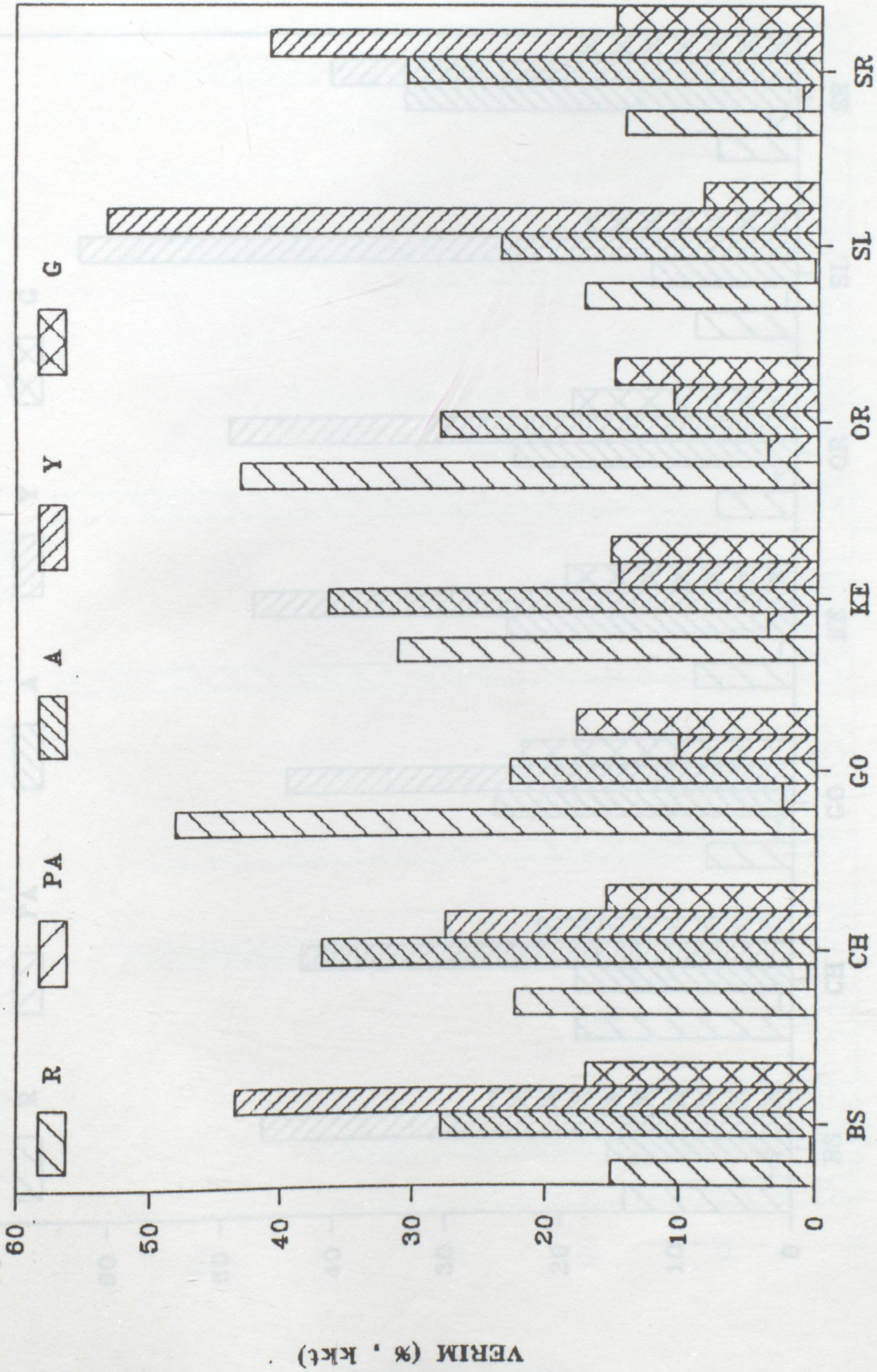
Göynük, Keles, Orhaneli linyitlerinin vakum artığı yağı varlığında yapılan "coprocessing" işlemi reaksiyon koşullarındaki sıcaklıkta koklaşma meydana gelmesinden dolayı, artık ürünlerin artmasına neden olmuştur.

Çözücü olarak tetralinin kullanıldığı deneylerde toplam dönüşüm; tüm linyit ve asfaltitler için (Şekil 4.10) % 81,4 ile % 93,2 arasında değişmektedir. Çözücü olarak vakum artığı yağının kullanıldığı deneylerde ise, Keles ve Orhaneli linyitleriyle % 40,3, Göynük linyitiyle % 47,3 toplam dönüşüm elde edilmiştir. Göynük, Keles, Orhaneli linyitlerinin uçucu madde yüzdeleri % 30,60 ile % 33,66 arasında değişmektedir. Beyşehir ve Çayırhan linyitlerinin uçucu madde içerikleri ise daha düşüktür. Uçucu madde içerikleri sırasıyla, % 19,69 ve % 17,73 olan Beyşehir ve Çayırhan linyitlerinin toplam dönüşümleri % 71,7 ve % 80,8'dir.



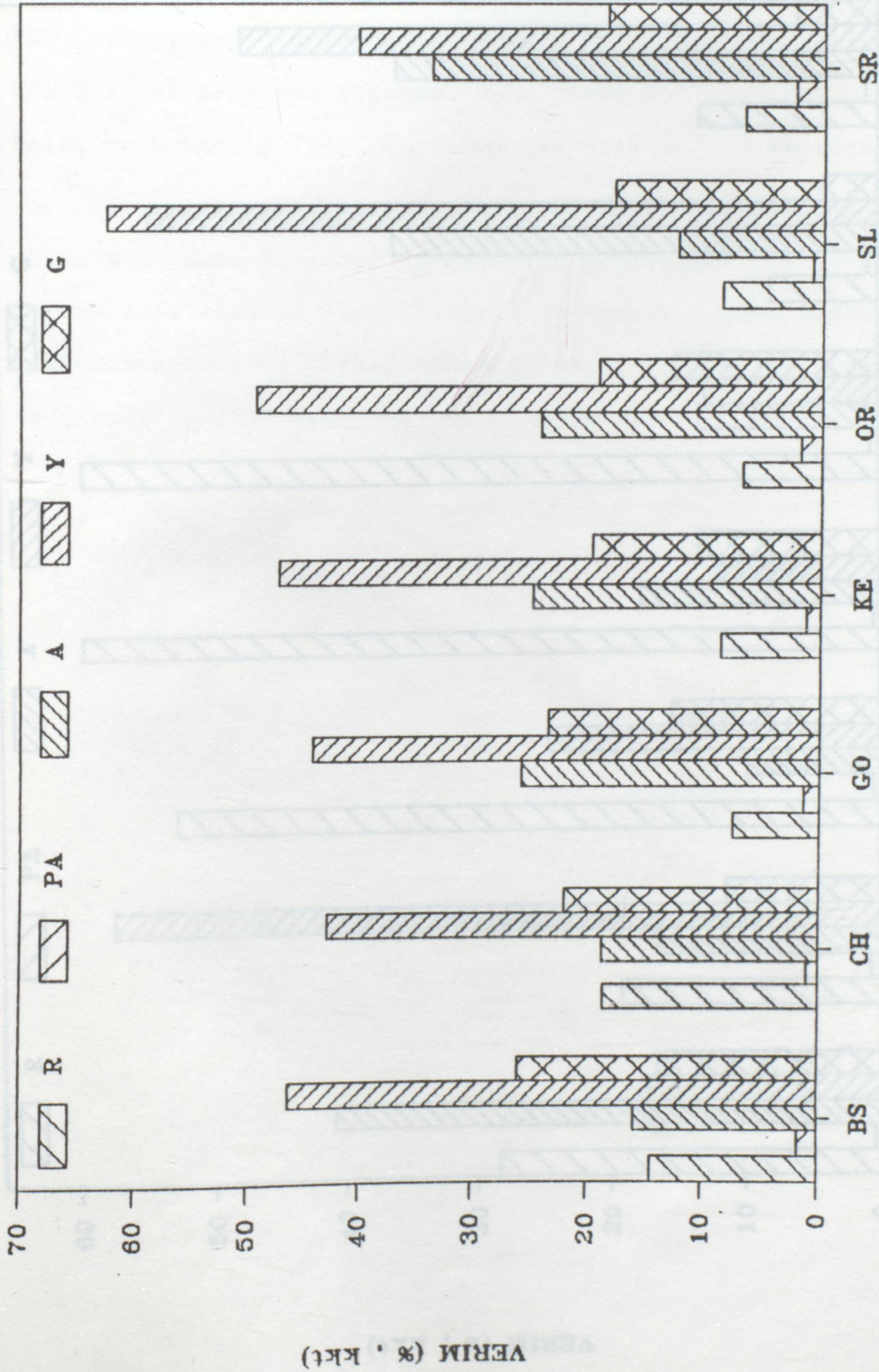
ŞEKİL 4.8. ANTRASEN YAĞINDA SIVILAŞMA VERİMİ

(T=440°C; P=80 atm; S/L=2; t=60 dak)



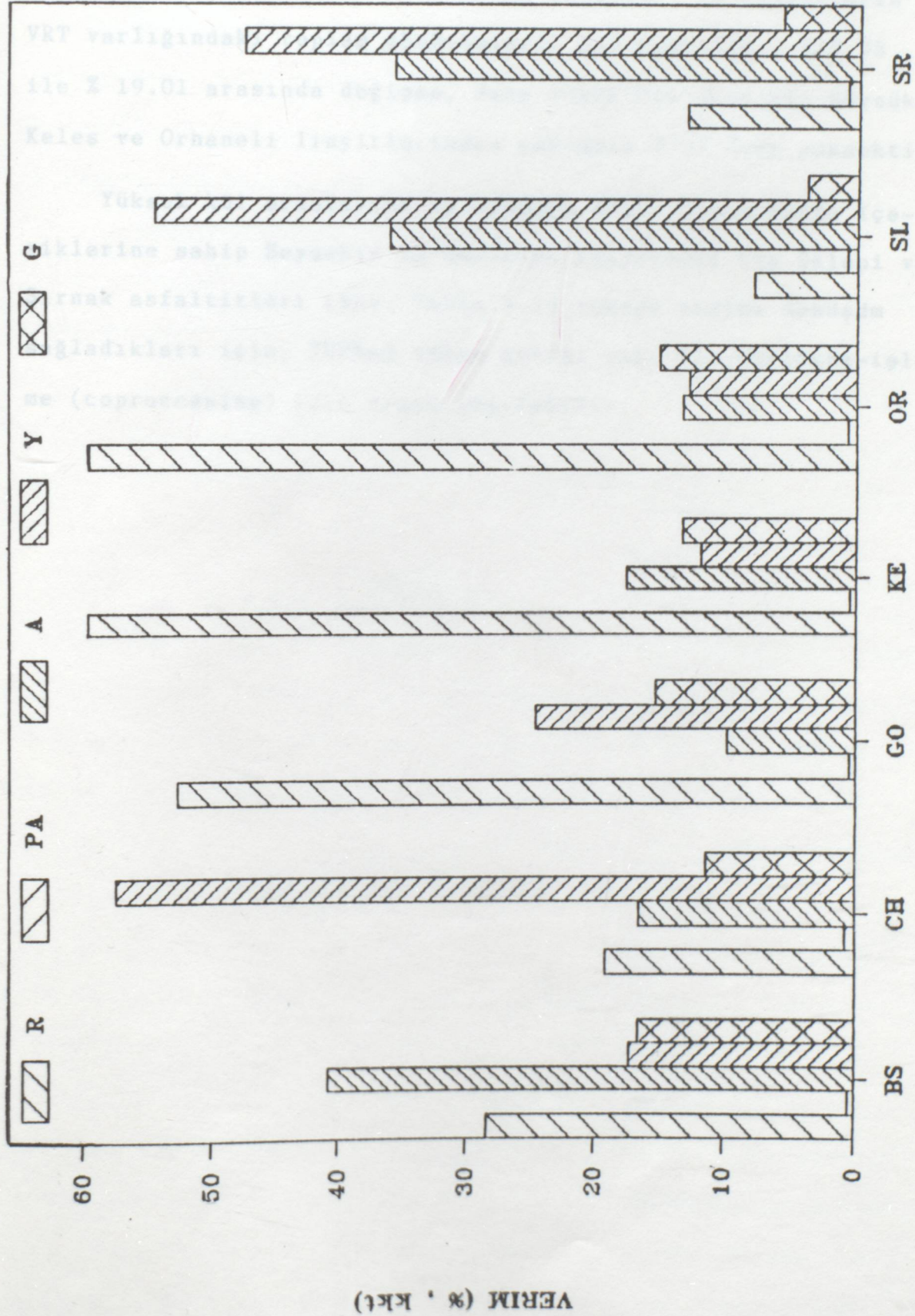
ŞEKİL 4.9. KREOZOT YAĞINDA SIVILAŞMA VERİMİ

(T=440 °C; P=80 atm; S/L=2; t=60 dak)



ŞEKİL 4.10. TETRALİNDE SIVILAŞMA VERİMİ

(T=440 °C; P=80 atm; S/L=2; t=60 dak)



ŞEKİL 4.11. VRT'DE SIVILAŞMA VERİMİ

(T=440 °C; P=80 atm; S/L=2; t=60 dak)

Beyşehir ve Çayırhan linyitleri sırasıyla, % 53,21 ve % 44,12 gibi yüksek kül oranlarına sahiptir. Bu linyitlerin VRT varlığındaki toplam dönüşümleri, kül içerikleri % 7,73 ile % 19,01 arasında değişen, daha düşük kül içerikli Göynük, Keles ve Orhaneli linyitlerinden yaklaşık % 25 daha yüksektir.

Yüksek kül oranlarına ve oldukça düşük uçucu madde içeriklerine sahip Beyşehir ve Çayırhan linyitleri ile Silopi ve Şırnak asfaltitleri (Bkz. Tablo 3.1) yüksek toplam dönüşüm sağladıkları için, TÜPRAŞ vakum artığı yağı ile birlikte-işleme (coprocessing) için uygun sayılabilir.

## SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Yüksek artığı yağıyla kömürlerin birlikte kullanıldığı "coprocessing" yönteminin, belirli bazı Türk lignitlerinin değerlendirilmesinde en düşük maliyetli sonuçlar sağlandığı görülmüştür. Beyşehir, Köyüklü, Erciyes ve Ormanlı lignitlerinin "coprocessing" ile, reaktifler ve diğer malzemelerin kullanılmasıyla elde edilen yüksek kaliteli yakıt ve elektrik enerjisi, bu yöntemle elde edilebilir. Bu yöntemle elde edilen yüksek kaliteli yakıt ve elektrik enerjisi, bu yöntemle elde edilebilir. Bu yöntemle elde edilen yüksek kaliteli yakıt ve elektrik enerjisi, bu yöntemle elde edilebilir.

### BÖLÜM 5

Şişirici ve Süzgeç malzemeleriyle, yüksek artığı yağ varlığında yüksek kaliteli yakıt elde edilebilir. Bu sonuçlar, yüksek kaliteli yakıt ve elektrik enerjisi, bu yöntemle elde edilebilir. Bu yöntemle elde edilen yüksek kaliteli yakıt ve elektrik enerjisi, bu yöntemle elde edilebilir.

Kullanılan lignit ve malzemelerin özelliklerindeki değişimlerin, yüksek kaliteli yakıt ve elektrik enerjisi, bu yöntemle elde edilebilir. Bu yöntemle elde edilen yüksek kaliteli yakıt ve elektrik enerjisi, bu yöntemle elde edilebilir.

Erciyes ligniti ve Şişirici malzemesinin yüksek kaliteli yakıt ve elektrik enerjisi, bu yöntemle elde edilebilir. Bu yöntemle elde edilen yüksek kaliteli yakıt ve elektrik enerjisi, bu yöntemle elde edilebilir. Örnekler, yüksek kaliteli yakıt ve elektrik enerjisi, bu yöntemle elde edilebilir. Örnekler, yüksek kaliteli yakıt ve elektrik enerjisi, bu yöntemle elde edilebilir.

## SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Vakum artığı yağıyla kömürlerin birlikte kullanıldığı "coprocessing" yönteminin, seçilen bazı Türk linyitlerine uygulanması sonucunda en dikkat çekici sonuç, Çayırhan linyitinde yüksek yağ verimi ve toplam dönüşüm elde edilmesiyle görülmüştür. Beyşehir, Göynük, Keles ve Orhaneli linyitlerinin "coprocessing" işlemi, reaksiyon koşullarındaki sıcaklıkta kokuşma meydana gelmesinden dolayı yağ veriminin azalmasına, artık veriminin yükselmesine neden olmuştur. Bu linyitlerde daha iyi sonuçlar alınabilmesi için, ileriki çalışmalarda vakum artığı yağı ile birlikte, antrasen yağı gibi yardımcı çözücüler ve katalizör kullanılması uygun olacaktır.

Şırnak ve Silopi asfaltitleriyle, vakum artığı yağı varlığında yüksek yağ verimleri elde edilmiştir. Bu sonuçtan yola çıkarak; petrol kökenli bir pirobitüm olan ve ülkemizde önemli miktarda rezervi bulunan asfaltitlerin sıvılaştırma esnasında, linyit dönüşümünü kolaylaştırmasından yararlanarak, linyit-asfaltit karışımlarının vakum artığı yağları ile birlikte kullanılmasının iyi sonuçlar vereceği düşünülebilir.

Kullanılan linyit ve asfaltitlerin küllerindeki mineral maddelerin tayin edilerek, linyit ve asfaltitlerin sıvılaştırma verimlerinin yorumlanması daha net olarak yapılabilir.

Keles linyiti ve Şırnak asfaltitinin tüm çözücüler varlığında sıvılaştırılması sonucunda önemli sayılabilecek oranda su meydana geldiği görülmektedir. Örneğin, ürünlerdeki su miktarları (Bkz. Tablo 4.4.) Keles linyitinin yağ verimlerini tetralin için % 15,4, VRT için % 2,1, kreozot yağı için % 3,2,

antrasen yağı için % 6,2; Şırnak asfaltitinin yağ verimlerini ise tetralin için % 8,3, VRT için % 0,9, kreozot yağı için % 2,7, antrasen yağı için % 3,4 düşürdüğü görülmektedir. Üründeki su tayini deneyleri tüm linyit ve asfaltitlerde yapıldığından, bu değerler verimlere dahil edilmemiştir. Bu konunun aydınlatılması için seçilen tüm linyit ve asfaltitlerle su tayini deneyleri yapılması düşünülmelidir.

3. Boilat, N., "Büyük ve Orta Anadolu Linyitlerinin Sivilleştirme Çalışmaları ve Bazı Petrol Ürünlerinin Sivilleştirme Ürünleri Üzerine Çalışmalar", Yıldız Üniversitesi, Doktora Tezi, 1989.
4. Fikri, S., "Kömürün Sivilleştirilmesi", Kömür Kimyası ve Teknolojisi, O.Kural (ed.), 411, İstanbul, 1988.
5. Chen, F.G., Gao, J.S., Oelert, R.R., "Coproducting of Chinese Bituminous Coals", Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie, 41 (7-8), 500; (11), 449, 1988.
6. Casanova, S., Yehiel, P., Poada, S., Ikura, M., Savatky, N., "Influence of Reducing Gas in the Coprocessing of Coal and Bitumen", ACS, Div. Fuel Chem., 30 (4), 366, 1985.
7. Arslanoğlu, N., "Linyit ve Asfaltit Karışımlarının Düşük Sıcaklık Piritizasyonu", İktisadi Bilimler Tezi, İTÜ, İstanbul 1991.
8. Özpaker, I., "Kömürün Fiziksel Petrografik ve Sivilleştirilmesi", Kömür Kimyası ve Teknolojisi, O.Kural (ed.), İstanbul 1988.
9. Fikri, S., "Kömürün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri", Kömür Kimyası ve Teknolojisi, O.Kural (ed.), 59, İstanbul, 1988.

KAYNAKLAR

1. Durusoy, T., Gürüz, G., "Elbistan Linyitinin Co-Mo, FeS ve ZnCl<sub>2</sub> Katalizörleri ile Sıvılaştırılması", DOĞA TU Müh. ve Çev. D., 13, 3, 405, 1989.
2. Arıoğlu, E., Kural, O., "Linyit ve Kullanım Alanları", Kömür Kimyası ve Teknolojisi, O. Kural (ed.) 195, İstanbul, 1988.
3. Bolat, E., "Doğu ve Orta Anadolu Linyitlerinin Sıvılaştırma Çalışmaları ve Seçilen Parametrelerin Sıvılaştırma Ürünleri ile Etkileşmesi", Yıldız Üniversitesi, Doktora Tezi, 1989.
4. Pişkin, S., "Kömürün Sıvılaştırılması", Kömür Kimyası ve Teknolojisi, O.Kural (ed.), 411, İstanbul, 1988.
5. Chen, Y.G., Gao, J.S., Oelert, H.H., "Coproprocessing of Chinese Bituminous Coals", Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie, 41 (7-8), 300; (11), 449, 1988.
6. Coulombe, S., Rahimi, P., Fouda, S., Ikura, M., Sawatzky, H., "İnfluence of Reducing Gas in the Coprocessing of Coal and Bitumen", ACS, Div. Fuel Chem., 30 (4), 366, 1985.
7. Arabacıoğlu, B., "Linyit ve Asfaltit Karışımlarının Düşük Sıcaklık Pirolizi", Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, İstanbul 1991.
8. Özpeker, I., "Kömürün Oluşumu Petrografisi ve Sınıflandırılması", Kömür Kimyası ve Teknolojisi, O.Kural (ed.), 7, İstanbul, 1988.
9. Pişkin, S., "Kömürün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri", Kömür Kimyası ve Teknolojisi, O.Kural (ed.), 59, İstanbul, 1988.

10. Yalın, G., "Türk Linyitlerinin Doğrudan Sıvılaştırılmasına İlişkin Bir Örnek", Yıldız Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 1990.
11. Bayraktar, K.N., Özkaplan, O., "Kömür Sıvılaştırma", M.T.A. Genel Müdürlüğü, Teknoloji Dairesi Başkanlığı, Yakıt Teknolojisi Servisi, Ankara, 1982.
12. M.T.A. Enstitüsü Laboratuvar Dairesi Raporu, "Güneydoğu Anadolu Bölgesi Asfaltitlerinden Piroliz Yöntemi ile Sentetik Gaz, Sıvı ve Katı Yakıt Eldesi Olanaklarının Araştırılması", Ankara, (1976).
13. Erdem-Şenatalar, A., "Avgamasya Asfaltitinin Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu ve Yapısal Analiz Çalışması", Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, İstanbul, 1984.
14. Saraçoğlu, S., "Güneydoğu Anadolu Asfaltitlerinin Kimyasal Yapısı", H.Ü., Diploma Çalışması, Ankara, 1978.
15. Çalılımlı, A., "Kömürlerin Hidrojen Veren Çözücü ile Sıvılaştırılması", Ankara Üniversitesi, Doçentlik Tezi, 1982.
16. Wallace, S., Bartle, K.D., Burke, M.P., Egia, B., Lu, S., Taylor, N., Flynn, T., Kemp, W., Steedman, W., "Characterization of Petroleum Feedstocks for Coal-Oil Co-processing", Fuel, 68, 961, 1989.
17. Erdem-Şenatalar, A., "Kömürlerin Sıvılaştırılması", Kömür Kimyası, Kural, O., (ed.), Kurtiş Matbaası, 739, İstanbul, 1991.

18. Rincon, M.J., Ramirez, J., and Cruz, S., "Co-processing of some Colombian Coals Using Petroleum Heavy Oil as Hydrogen Donor and Anthracene Oil as Co-solvent", FUEL, 69, 1052, 1990.
19. Cemaloğlu, M., "Keles (Bursa), Seyitömer (Kütahya), Tunçbilek (Tavşanlı) Linyitlerinin Anorganik Artıklarının Giderilmesi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Üniversitesi, İstanbul, 1986.
20. Ann. Book of ASTM Standarts, "Test For Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke", ASTM D 3175-77, 400, 26, 1980.
21. T.S.E. "Turba ve Linyitlerde Kül Tayini", TS 1042, 1971.
22. Ann. Book of ASTM Standarts, "Test for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke", ASTM D 3174-73, 396,26, 1980.
23. T.S.E. "Escha Metodu ile Maden Kömüründe Toplam Sülfür Tayini", TS 363, 1976
24. Ann. Book of ASTM Standarts, "Test for Total Sülfür in the Analysis Sample Coal and Coke", ASTM D 3177-75, 408, 26, 1980.
25. Öner, M., "Çeşitli Parametrelerin Marmara ve Ege Bölgesi Linyitlerinin Sıvılaştırma Potansiyeline Etkisi", Yıldız Üniversitesi, Doktora Tezi, 1989.
26. Mc Nair, H.M., Bonelli, E.J., "Basic Chromatographic Handbook", Varian Aerograph, 1969.
27. T.S.E., "Turba ve Linyitlerin Volimetrik Metodla Rutubet Tayinleri", TS 1051, 1972.

## ÖZGEÇMİŞ

1966 yılında İstanbul'da doğdu. İlkokulu Halit Armay İlkokulunda, ortaokul ve liseyi 50.Yıl Küçükyalı Lisesinde okuduktan sonra 1984 yılında Yıldız Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümüne girdi ve 1988 yılında mezun oldu. 1989 yılında aynı üniversitenin Kimya Mühendisliği Bölümünde Yüksek Lisans yapmaya başladı. Aynı yıl bu bölüme Araştırma Görevlisi olarak girdi. Halen bu göreve devam etmektedir.



