



**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Türk liny. doğ. sıv. iliş. bir örn.

Yüksek Lisans Tezi

Gülseren Yalın

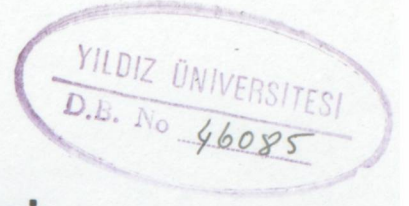


YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
KÜTÜPHANE DOKÜMANTASYON  
DAİRE BAŞKANLIĞI

Kot R 361  
:.....103.....  
Alındığı Yer :.....Fen Bil. Enstitüsü.....  
Tarih :.....25/3/1992.....  
Fatura :.....-.....  
Fiyatı :.....20.000 TL.....  
Ayniyat No :.....1/1.....  
Kayıt No :.....48245.....  
UDC :.....  
Ek :.....

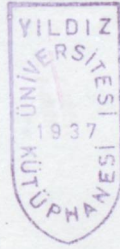
✶

Y. T. O.  
KÜTÜPHANE DOK. DAL. BAŞKANLIĞI



# YILDIZ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

## TÜRK LİNYİTLERİNİN DOĞRUDAN SIVILAŞTIRILMASINA İLİŞKİN BİR ÖRNEK



103

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİM. MÜH. GÜLSEREN YALIN

İSTANBUL 1990



**TÜRK LİNYİTLERİNİN  
DOĞRUDAN SIVILAŞTIRILMASINA  
İLİŞKİN BİR ÖRNEK**

Bu çalışmada bana çalışmalarımı yönlendiren değerli hocam Prof.Dr. Sahn DİNÇER'e içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca ilgi ve yardımlarını esirgemeyen Yard.Doç. Dr. Esen BOLAT ve Yard.Doç.Dr. Mualla ÖNER'e içten teşekkür ederim.

Bu çalışmaya mali destek sağlayan Volkswagen Stiftung'a (U/61 828) ve Yıldız Üniversitesi Araştırma Fonuna (YÜAF, 87-8-04-08-23) Volkswagen Stiftung'un mali desteğini sağlamakta yardımcı olan, Wintershall vakum artışı yapını sağlayan ve linyitlerin elemental analizlerinin yapılmasında yardımcı olan Clausthal Teknik Üniversitesi Kimya Teknolojisi ve Yakıt

Tez Savunma Tarihi :

Tez Yöneticisi :

Jüri Üyeleri :

Teknik Enstitüsü başkanı Prof.Dr. H.H. OELERT'e, yardımlarından dolayı Clausthal Teknik Üniversitesi Kimya Teknolojisi ve Yakıt Tekniği Enstitüsü Laboratuvar sorumlusu Regina BOSSE ve doktora öğrencisi Carsten BERTKE'ye linyit numunelerinin sağlanmasında yardım eden Balge Kömür İşletmeleri işletmesine ve Kreszoi yapını sağlayan Karabük Demir Çelik Fabrikaları yöneticilerine; çalışmalarım sırasında bana yardım eden tüm Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma; bana sürekli destekleyen ve moral sağlayan kardeşim Şehar'e ve yardımlarından dolayı Dönme AYOĞLU'na teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca her türlü yardımı yapan ve desteğini esirgemeyen ve gösterdikleri anlayışla başıma geleneği sağlayan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

---

Bu tez Yıldız Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir (Fon Proje No : 87-8-04-08-23).



## TEŞEKKÜR

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

Çalışmalarım boyunca ilgi ve yardımlarını esirgemeyen Yard.Doç. Dr. Esen BOLAT ve Yard.Doç.Dr. Mualla ÖNER'e içten teşekkür ederim.

Bu çalışmaya mali destek sağlayan Volkswagen Stiftung'a (I/6I 628) ve Yıldız Üniversitesi Araştırma Fonuna (YÜAF, 87-8-04-08-23); Volkswagen Stiftung'un mali desteğini sağlamakta yardımcı olan, Wintershall vakum artığı yağını sağlayan ve linyitlerin elementel analizlerinin yapılmasında yardımcı olan Clausthal Teknik Üniversitesi Kimya Teknolojisi ve Yakıt Tekniği Enstitüsü başkanı Prof.Dr. H.H. OELERT'e; yardımlarından dolayı Clausthal Teknik Üniversitesi Kimya Teknolojisi ve Yakıt Tekniği Enstitüsü Laboratuvar sorumlusu Regina BOSSE ve doktora öğrencisi Carsten BETKE'ye; linyit numunelerinin sağlanmasında yardım eden Bölge Kömür İşletmeleri ilgililerine ve kreozot yağını sağlayan Karabük Demir Çelik Fabrikaları yöneticilerine; çalışmalarım süresince bana yardım eden tüm Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma; beni sürekli destekleyen ve moral sağlayan kardeşim Seher'e ve yardımlarından dolayı Damla AYOĞLU'na teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca her türlü yardımı yapan ve desteğini esirgemeyen ve gösterdikleri anlayışla bugüne gelmemi sağlayan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



## İ Ç İ N D E K İ L E R

|                                                            | Sayfa No |
|------------------------------------------------------------|----------|
| ÖZET .....                                                 | vi       |
| SUMMARY .....                                              | vii      |
| TABLO LİSTESİ .....                                        | ix       |
| ŞEKİL LİSTESİ .....                                        | x        |
| ŞEMBOLLER .....                                            | xii      |
| <b>BÖLÜM 1</b> .....                                       | 1        |
| GİRİŞ .....                                                | 2        |
| <b>BÖLÜM 2</b> .....                                       | 5        |
| KAYNAK TARAMASI .....                                      | 6        |
| 2.1. KÖMÜRÜN TANIMI ve YAPISI .....                        | 6        |
| 2.1.1. Kömürün Tanımı .....                                | 6        |
| 2.1.2. Kömürün Yapısı .....                                | 6        |
| 2.2. KÖMÜRÜN SIVILAŞMASININ MEKANİZMASI .....              | 8        |
| 2.3. KÖMÜRÜN SIVILAŞTIRILMASINDA ELDE EDİLEN SIVILAR ..... | 10       |
| 2.4. SIVILAŞTIRMA YÖNTEMLERİ .....                         | 10       |
| 2.4.1. Piroliz .....                                       | 11       |
| 2.4.2. Doğrudan Hidrojen İle Sıvılaştırma .....            | 11       |
| 2.4.3. Dolaylı Sıvılaştırma .....                          | 12       |
| 2.4.4. Süperkritik Ekstraksiyon .....                      | 13       |
| <b>BÖLÜM 3</b> .....                                       | 15       |
| DENEYSEL ÇALIŞMA .....                                     | 16       |
| 3.1. KULLANILAN MADDELER .....                             | 16       |
| 3.1.1. Linyit Numuneleri .....                             | 16       |



|                                                                                                 | Sayfa No |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| 3.2.2. Çözücüler .....                                                                          | 17       |
| 3.2.3. Katalizörler .....                                                                       | 17       |
| 3.2. KULLANILAN CİHAZLAR .....                                                                  | 21       |
| 3.2.1. Otoklav .....                                                                            | 21       |
| 3.2.2. Gaz Kromatograf Sistemi .....                                                            | 21       |
| 3.3. DENEYLERİN YAPILIŞI .....                                                                  | 24       |
| <b>BÖLÜM 4</b> .....                                                                            | 32       |
| DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA .....                                                             | 33       |
| 4.1. DENEYSEL SONUÇLARIN HESAPLANMASI ve<br>ÜRÜN DAĞILIMLARI .....                              | 33       |
| 4.2. ÜRÜN DAĞILIMI ve TOPLAM DÖNÜŞÜM ÜZERİNE<br>DENEY KOŞULLARININ ETKİSİ .....                 | 41       |
| 4.2.1. Sıcaklık Etkisi .....                                                                    | 41       |
| 4.2.2. Basınç Etkisi .....                                                                      | 47       |
| 4.2.3. Katalizör Etkisi .....                                                                   | 50       |
| 4.2.4. Katalizörlü Ortamda Ortam Gazının<br>Etkisi .....                                        | 53       |
| 4.2.5. Vakum Artığı Yağı İle Yapılan<br>Deneylere İlişkin Sonuçların<br>Değerlendirilmesi ..... | 53       |
| <b>BÖLÜM 5</b> .....                                                                            | 58       |
| SONUÇLAR ve ÖNERİLER .....                                                                      | 59       |
| KAYNAKLAR .....                                                                                 | 60       |



## Ö Z E T

Bu çalışmada, nemli Elbistan ve Yatağan linyitleri ile  $3\text{CO}/1\text{H}_2$  gaz karışımı ortamında, kreozot yağı kullanılarak çeşitli sıcaklık ve basınçlarda deneyler yapılmıştır. Ayrıca 11 linyit numunesi (Beypazarı, Çan, Elbistan, Ilgın, Kangal, Karlıova, Saray, Seyitömer, Soma, Tunçbilek, Yatağan) ile Wintershall vakum artığı yağı kullanılarak  $\text{H}_2$  gazı ortamında deneyler yapılmıştır.

Nemli Elbistan ve Yatağan linyitleri ile  $400-460^\circ\text{C}$  ve  $40-80$  bar'da (oda sıcaklığında ilk basınç) sıcaklığın ve basıncın sıvılaştırma verimleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu deneylerde ortam gazı olarak  $3\text{CO}/1\text{H}_2$  karışımı çözücü olarak kreozot yağı kullanılmıştır. Deneylerde çözücü/linyit oranı kuru temelde 2, reaksiyon süresi ise 1 saat olarak alınmıştır. Her iki linyitte en yüksek yağ verimi  $440^\circ\text{C}$  sıcaklık ve  $80$  bar basınçta elde edilmiştir. Aynı koşullarda kırmızı çamur katalizörü kullanılarak her linyit için deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde yağ veriminde düşüş, ancak astalten ve toplam dönüşümde artış gözlenmiştir. Aynı deney koşullarında her iki linyit ile ortam gazı olarak  $\text{H}_2$  gazı kullanılarak, Co-Mo ve kırmızı çamur katalizörleri varlığında deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde her iki linyit için verimler Co-Mo katalizörü ile artış göstermiştir.

Çözücü olarak Wintershall vakum artığı yağı alınarak,  $440^\circ\text{C}$  sıcaklık ve  $80$  bar basınçta,  $\text{H}_2$  gazı ortamında, Beypazarı, Çan, Elbistan, Ilgın, Kangal, Karlıova, Saray, Seyitömer, Soma, Tunçbilek ve Yatağan linyitleri ile yapılan deneylerde, en yüksek yağ verimi Seyitömer linyiti ile en yüksek toplam dönüşüm ise Karlıova linyiti ile elde edilmiştir.



In the experiments done with Elbistan, Ilgın, Kangal, Karlıova, Saray, Seyitömer, Soma, Tunçbilek and Yatağan lignites in hydrogen atmosphere, at 440°C temperature

## S U M M A R Y

In this study, experiments were done with moist Elbistan and Yatağan lignites at different temperatures and pressures in  $3\text{CO}/1\text{H}_2$  gas mixture atmosphere and using creosote oil as solvent. Experiments were also done with 11 different lignite samples (Beypazarı, Çan, Elbistan, Ilgın, Kangal, Karlıova, Saray, Seyitömer, Soma, Tunçbilek, Yatağan) in hydrogen atmosphere and using Wintershall vacuum residue oil.

The effects of temperature (400-460°C) and pressure (40-80 bar; initial pressure at room temperature) on the liquefaction yields were investigated with moist Elbistan and Yatağan lignites. In these experiments  $3\text{CO}/1\text{H}_2$  gas mixture was used as gas medium, and creosote oil was used as solvent. Solvent/lignite ratio was taken as 2 (dry base) and reaction time was taken as 1 hour throughout the experiments. The highest oil yields were obtained at around 440°C and 80 bar for Elbistan and Yatağan lignites. At the same experimental conditions additional experiments were done with red mud. Decrease in oil yields, and increase in asphaltene yields and total conversion were observed. In additional experiments,  $\text{H}_2$  gas was used as gas medium, and Co-Mo and red mud were used as catalysts at the same experimental conditions. In these experiments increase in the yields of both lignite samples was observed with Co-Mo catalyst.



In the experiments done with Beypazarı, Çan, Elbistan, Ilgın, Kangal, Karlıova, Saray, Seyitömer, Soma, Tunçbilek and Yatağan lignites in hydrogen atmosphere, at 440°C temperature and 80 bar pressure, using Wintershall vacuum residue oil as solvent, the highest oil yields were obtained with Seyitömer lignite, and the highest total conversion was obtained with Karlıova lignite.

Tablo 3.3. : Krezot Yağının ve Wintershall Vakum Artığı Yağının Bazı Özellikleri

Tablo 3.4. : Linyit Numuneleri Kullanılmadan Yapılan Deneylerin Çözüm Koşulları

Tablo 3.5 : Linyitlerle Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Çözüm Koşulları

Tablo 4.1. : Linyit Numuneleri Kullanılmadan Yapılan Deneylerin Gaz Analizi Sonuçları

Tablo 4.2. : Linyit Numuneleri Kullanılarak Yapılan Deneylerin Gaz Analizi Sonuçları

Tablo 4.3. : Linyit Numuneleri Kullanılmadan Sadece Çözücü ile Yapılan Deneylerin Bulguları

Tablo 4.4. : Linyit Numuneleri Kullanılarak Yapılan Deneylerin Bulguları



## TABLO LİSTESİ

- Tablo 3.1. : Linyit Numunelerinin Kısa Analizi ve Kükürt Analizi Sonuçları
- Tablo 3.2. : Linyit Numunelerinin Elementel Analiz Sonuçları
- Tablo 3.3. : Kreozot Yağının ve Wintershall Vakum Artığı Yağının Bazı Özellikleri
- Tablo 3.4. : Linyit Numunesi Kullanılmadan Yapılan Boş Deneylerin Çalışma Koşulları
- Tablo 3.5. : Linyitlerle Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Çalışma Koşulları
- Tablo 4.1. : Linyit Numunesi Kullanılmadan Yapılan Deneylerin Gaz Analizi Sonuçları
- Tablo 4.2. : Linyit Numunesi Kullanılarak Yapılan Deneylerin Gaz Analizi Sonuçları
- Tablo 4.3. : Linyit Numunesi Kullanılmadan Sadece Çözücü İle Yapılan Deneylerin Bulguları
- Tablo 4.4. : Linyit Numunesi Kullanılarak Yapılan Deneylerin Bulguları





## ŞEKİL LİSTESİ

- Şekil 2.1. : Kömürün Molekülü İçin Önerilen Bir Yapı  
Örneği
- Şekil 3.1. : Deneylerde Kullanılan Otoklav
- Şekil 3.2. : Gaz Kromatograf Sistemi
- Şekil 3.3. : Otoklav İçin Sıcaklık-Zaman ve Basınç-Zaman  
Eğrileri
- Şekil 3.4. : Ürünlere Uygulanan Ayırma İşlemi
- Şekil 4.1. : Elbistan Linyiti ve Kreozot Yağı Kullanılarak,  
40 bar'da,  $3\text{CO}/1\text{H}_2$  Gaz Karışımında Yapılan  
Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları;  
 $\text{S/L} = 2$  ve  $t = 1$  saat
- Şekil 4.2. : Yatağan Linyiti ve Kreozot Yağı Kullanılarak  
40 bar'da,  $3\text{CO}/1\text{H}_2$  Gaz Karışımında Yapılan  
Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları,  $\text{S/L} = 2$   
ve  $t = 1$  saat
- Şekil 4.3. : Elbistan Linyiti ve Kreozot Yağı Kullanılarak,  
440°C'da,  $3\text{CO}/1\text{H}_2$  Gaz Karışımında Yapılan  
Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları;  
 $\text{S/L} = 2$  ve  $t = 1$  saat
- Şekil 4.4. : Yatağan Linyiti ve Kreozot Yağı Kullanılarak,  
440°C'da,  $3\text{CO}/1\text{H}_2$  Gaz Karışımında Yapılan  
Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları,  
 $\text{S/L} = 2$  ve  $t = 1$  saat



Şekil 4.5. : Elbistan Linyiti ve Kreozot Yağı Kullanılarak, Katalizör Etkisini Saptamak Üzere, 440°C ve 80 bar'da, 3CO/1H<sub>2</sub> Gaz Karışımında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları, S/L = 2 ve t = 1 saat

Şekil 4.6. : Yatağan Linyiti ve Kreozot Yağı Kullanılarak, Katalizör Etkisini Saptamak Üzere, 440°C ve 80 bar'da, 3CO/1H<sub>2</sub> Gaz Karışımında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; S/L = 2 ve t = 1 saat

Şekil 4.7. : Elbistan Linyiti ve Kreozot Yağı Kullanılarak, 440°C, 80 bar'da, Kırmızı Çamur Katalizörü İle Çeşitli Gaz Ortamlarında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; S/L = 2 ve t = 1 saat

Şekil 4.8. : Yatağan Linyiti ve Kreozot Yağı Kullanılarak, 440°C, 80 bar'da, Kırmızı Çamur Katalizörü İle Çeşitli Gaz Ortamlarında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; S/L = 2 ve t = 1 saat

Şekil 4.9. : Vakum Artığı Yağ Kullanılarak, 440°C'da, 80 bar'da, H<sub>2</sub> Gazı Ortamında, Çeşitli Linyitler İle Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; S/L = 2 ve t = 1 saat



## SEMBOLLER

|                |                                                            |     |                                        |
|----------------|------------------------------------------------------------|-----|----------------------------------------|
| A              | : Asfalten                                                 | SC  | : Sabit karbon                         |
| BE             | : Beypazarı                                                | SE  | : Seyitömer                            |
| COT            | : Karbonmonoksit tüketimi                                  | SF  | : Su farkı                             |
| ÇA             | : Çan                                                      | S/L | : Çözücü/Linyit oranı                  |
| EL             | : Elbistan                                                 | t   | : İlgili koşullardaki reaksiyon süresi |
| G              | : Gaz                                                      | TD  | : Toplam dönüşüm                       |
| HT             | : Hidrojen tüketimi                                        | TU  | : Tunçbilek                            |
| IL             | : Ilgın                                                    | UM  | : Uşucu madde                          |
| Kat            | : Katalizör                                                | VR  | : Wintershall, Vakum artığı yağı       |
| K.Ç.           | : Kırmızı çamur                                            | Y   | : Yağ                                  |
| kkt            | : Kuru külsüz temel                                        | YA  | : Yatağan                              |
| KN             | : Kangal                                                   |     |                                        |
| KR             | : Karlıova                                                 |     |                                        |
| kt             | : Kuru temel                                               |     |                                        |
| KY             | : Kreozot yağı                                             |     |                                        |
| L              | : Linyit                                                   |     |                                        |
| PA             | : Preasfalten                                              |     |                                        |
| P <sub>b</sub> | : İlk soğuk basınç                                         |     |                                        |
| P <sub>i</sub> | : İlgili reaksiyon sıcaklığında ilk basınç                 |     |                                        |
| P <sub>o</sub> | : İlgili koşullardaki reaksiyon süresinin sonundaki basınç |     |                                        |
| P <sub>s</sub> | : Son soğuk basınç                                         |     |                                        |
| R              | : Artık                                                    |     |                                        |
| S <sub>o</sub> | : Organik kükürt                                           |     |                                        |
| S <sub>p</sub> | : Piritik kükürt                                           |     |                                        |
| S <sub>s</sub> | : Sülfat kükürdü                                           |     |                                        |
| S <sub>t</sub> | : Toplam kükürt                                            |     |                                        |
| SA             | : Saray                                                    |     |                                        |







Anonim Şirketi tarafından işletiliyordu (SASOL) ve yerel düşük kaliteli ve düşük fiyatlı kömürlerden sıvı ürünler, kimyasal maddeler, parafin ve yakma amaçlı gaz elde ediliyordu (1).

## G İ R İ Ş

Sanayide kömürden sıvı eldesi, çelik endüstrisinde kok fırınlarında 150 yıldır denenmektedir. Kok fırınlarından elde edilen sıvıların asıl amacı, kimya endüstrisine hammadde sağlamaktır. Bu örnekten de görüleceği gibi kömürden sıvı elde etmek yıllardır bilinmekte ve denenmektedir (1).

Kömürün sıvılaştırılmasında en önemli gelişme, 20. yüzyıl başlarında 1913'te Bergius'un kömürü doğrudan hidrojenlemesi ve 1923'te Franz Fisher ile Hans Tropsch'un kömürü hidrojen ve karbonmonoksit ile reaksiyona sokarak sıvı ürünler elde etmeleridir (1).

Bundan sonra bu alanda, pek çok çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucu, Almanya'da 2. Dünya Savaşı sırasında 12 adet doğrudan hidrojenleme ve 9 adet Fischer-Tropsch tipi tesis kurulmuş ve işletilmiştir. Bergius tipi (doğrudan hidrojenleme) tesislerinden elde edilen sıvılar, Alman hava gücü uçaklarına yakıt sağlamakta kullanılmış, Fischer-Tropsch tipi tesislerden elde edilen ürünler ise deterjan ve sabun endüstrisinde hammadde olarak kullanılmıştır. Bu tesislerin kapasiteleri düşük olsa da, gerekli olan sıvıyı kömürden elde etmeleri açısından önemlidir (1).

Bu konudaki diğer önemli bir gelişme ise Fischer-Tropsch tesislerinin 1955'de Güney Afrika'da Sasalbourg'ta üretime başlamalarıdır. Bu tesisler Güney Afrika Petrol ve Gaz



Anonim Şirketi tarafından işletiliyordu (SASOL) ve yerel düşük kaliteli ve düşük fiyatlı kömürlerden sıvı ürünler, kimyasal maddeler, parafin ve yakma amaçlı gaz elde ediliyordu (1).

Dünya petrol rezervlerinin bulunuşuyla beraber, kömürün sıvılaştırılması ekonomik olmaktan çıkmıştır. Bununla beraber, 1950'li yıllardan sonra kömür sıvılaştırma işletmeleri petrol işletmelerine dönüştürülmüştür. Kömür sıvılaştırma üzerindeki araştırmalar önemli ölçüde azalmıştır. 1970'li yıllarda yaşanan petrol krizi ve tükenmekte olan petrol ve doğal gaz kaynakları nedeniyle kömür sıvılaştırma tekrar gündeme gelmiş ve bu konu üzerine çalışmalar yoğunlaşmış, çalışmalar pilot tesis seviyesine gelmiştir (2).

Gelişmekte olan ülkemizde dışa bağımlı olan enerjinin pahalılaşması, geçmiş yıllarda enerji politikamızda bazı değişiklikler yapılmasını gerektirmiş, linyite ayrı bir önem ve boyut kazandırmıştır. Bu dönemde enerji politikamızın ana prensibi, enerji talebimizin mümkün olduğu kadar yerli kaynaklardan karşılanması olmuştur (3). Özellikle, halen sürmekte olan Irak bunalımından da görüleceği gibi, petrolün büyük bölümünü yurt dışından ithal eden ülkemiz, petrol fiyatlarının tırmanmasıyla ekonomik zorluklar içerisine girmiştir.

Ülkemizde Trakya ve Anadolu'nun hemen hemen her yöresinde linyit kömürüne rastlanmaktadır. Genellikle % 10-40 su, % 10-30 kül ve % 1-5 kükürt içeren linyitlerimizin ısı değeri ise 1100-4500 kcal/kg arasında değişmektedir (3).



Bu çalışmada Bolat (4) ve Öner'in (5) seçmiş oldukları 11 adet linyit üzerinde çalışılmıştır. Öncelikle Elbistan ve Yatağan linyitleriyle  $3\text{CO}/1\text{H}_2$  gaz karışımı ile,  $\text{H}_2\text{O}$  ortamında kreozot yağı kullanılarak sıvılaştırma parametreleri üzerinde çalışılmıştır. Bununla beraber daha önce seçilmiş olan 11 linyit numunesi ile vakum artığı yağı ile sıvılaştırma deneyleri yapılmıştır.



## Y A N I Ş K I

### 2.1. KÖMÜRÜN TANIMI VE KİMLİK

#### 2.1.1. Kömürün Tanımı

Kömür: geoteknik, jeolojik açıdan bakıldığında ve kimyasal bileşim açısından belirli bir sınıfta bulunan, yüksek kalorili, karbonlu ve hidrokarbonlu organik maddelerdir. Kömürün oluşumu, jeolojik süreçlerin sonucudur. Kömürün kullanımı, enerji ve sanayi için önemlidir.

## B Ö L Ü M 2

#### 2.1.2. Kömürün Tanımı

Kömürün tanımı, jeolojik ve kimyasal özelliklerine dayanır. Kömür, organik maddelerin uzun süreli jeolojik süreçlerin sonucunda oluştuğu bir maddedir. Kömürün kullanımı, enerji ve sanayi için önemlidir. Kömürün tanımı, jeolojik ve kimyasal özelliklerine dayanır.

Kömürün tanımı, jeolojik ve kimyasal özelliklerine dayanır. Kömür, organik maddelerin uzun süreli jeolojik süreçlerin sonucunda oluştuğu bir maddedir. Kömürün kullanımı, enerji ve sanayi için önemlidir. Kömürün tanımı, jeolojik ve kimyasal özelliklerine dayanır. Kömürün tanımı, jeolojik ve kimyasal özelliklerine dayanır.



## K A Y N A K   T A R A M A S I

### 2.1. KÖMÜRÜN TANIMI ve YAPISI

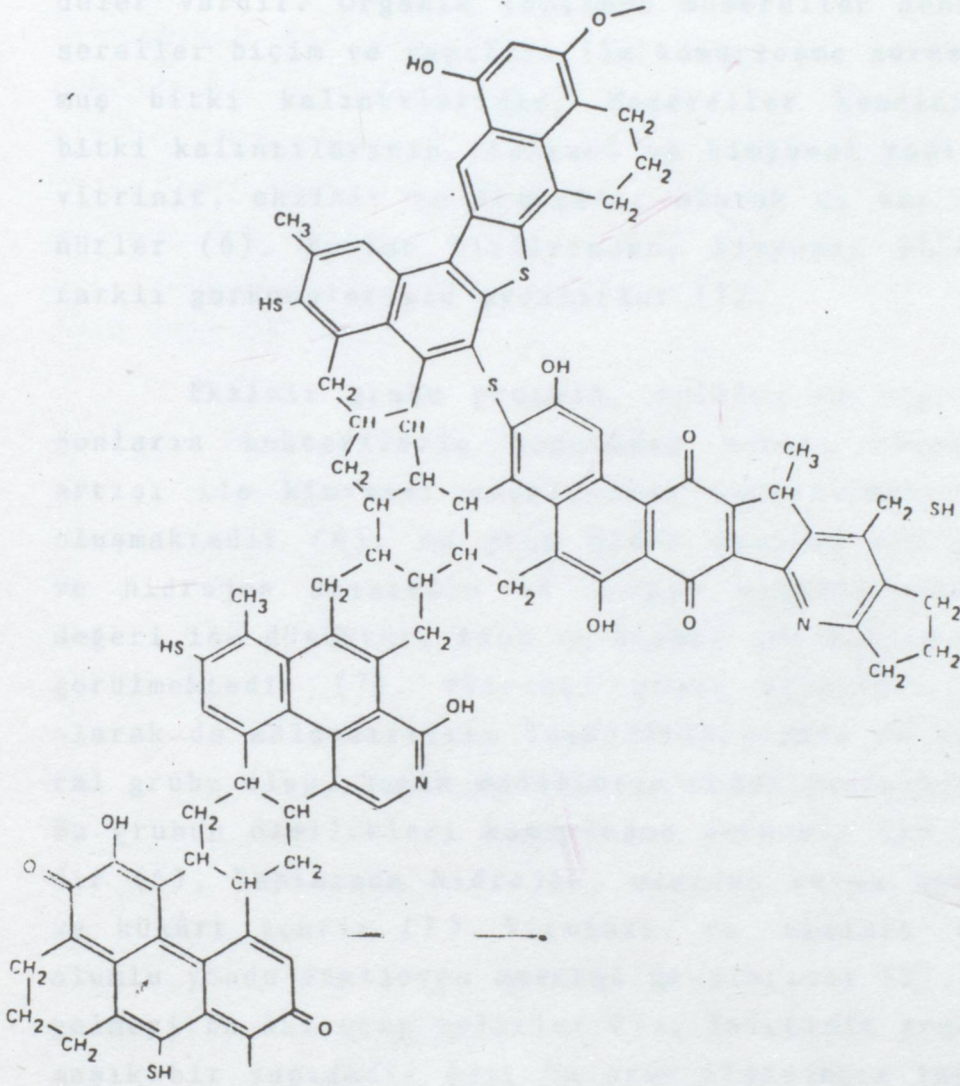
#### 2.1.1. Kömürün Tanımı

Kömür gerçekte, değişik oranlarda organik ve inorganik bileşenler içeren bir maddedir. Doğada yapı, doku, bileşenler ve köken açısından birbiri ile aynı olan iki kömüre rastlamak hemen hemen olanaksızdır (6).

#### 2.1.2. Kömürün Yapısı

Kömür kimyasal olarak çok karmaşıktır. Organik yapısında hakim olan elementin karbon olmasına karşın hidrojen, kükürt, azot ve oksijen içerir. Bütün kömürler biraz su ve kül olarak adlandırılan inorganik bileşikler de içerir (1).

Kömürün molekülüne önerilen bir yapı örneği Şekil 2.1.'de gösterilmiştir. Kömür molekülünün yapısında da görüleceği üzere molekülde halka yapısı vardır. Halka olmayan alifatik karbon atomları da halka yapıya bağlanmıştır. Halka yapının bir kısmı homojendir ve sadece karbon içerir. Diğer kısmı ise heterojendir ve azot, kükürt, oksijen atomlarının molekül olarak birleşmesi ile oluşmuştur (1).



Şekil 2.1. Kömürün Molekülü İçin Önerilen  
Bir Yapı Örneği (1)



Kömür yapısında hem organik, hem de inorganik maddeler vardır. Organik yapılara maseraller denir (6). Maseraller biçim ve yapıları ile kömürleşme süresinde korunmuş bitki kalıntılarıdır. Maseraller kendini oluşturan bitki kalıntıları, fiziksel ve kimyasal yapılarına göre vitrinit, ekzinit ve inertinit olarak üç ana gruba bölünürler (6). Bunlar birbirinden, kimyasal bileşimleri ve farklı görünüşleriyle ayrılırlar (7).

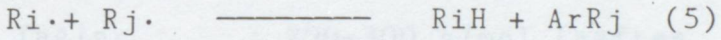
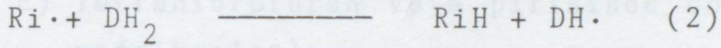
Ekzinit grubu protein, selüloz ve diğer hidrokarbonların bakterilerle bozunması sonucu oluşmuştur. Isı artışı ile kimyasal yapılarında parçalanmalar çok hızlı olmaktadır (6). Bu grup diğer maserallere göre karbon ve hidrojen açısından en zengin maserallerdir. Oksijen değeri ise düşüktür. Azot ve kükürt ise çok az miktarlarda görülmektedir (7). Vitrinit grubu linyitler de huminit olarak da adlandırılır. Taşkömürlerinin en önemli maseral grubu olup, humik maddelerin kömürleşmesinin ürünüdür. Bu grubun özellikleri kömürleşme derecesi ile değişmektedir (6). Yapısında hidrojen, oksijen ve az miktarda azot ve kükürt içerir (7). Vitrinit ve ekzinit sıvılaşmayı olumlu yönde etkileyen maseral gruplarıdır (2). Aktif hale gelmeyi bu iki grup belirler (7). İnertinit grubu ise karmaşık bir yapıdadır (7). Bu grup hidrojen fakir, karbon içeriği açısından zengindir (6).

## 2.2. KÖMÜRÜN SIVILAŞMASININ MEKANİZMASI

Kömürün sıvılaştırılmasının ana amacı, aromatik halkalar arasındaki zincirler kırılarak, kömürün küçük molekülü bileşiklere dönüştürülmesidir. Bu olay ise, sıcaklık ve basınç altında, hidrojen veya hidrojen veren çözücülerle olur (1).

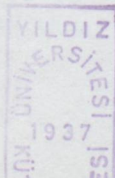


Kömürün sıvılaştırılması daima aromatik serbest radikal prosesi gibi olmaktadır. Bu kavramın çıkışına Curran yardım etmiştir (8). Curran, kömür moleküllerindeki homojen karbon-karbon bağları ile beş basamaklı seri reaksiyon önermiştir. Bu reaksiyonlardaki ilk radikal ürün  $Ri\cdot$ , diğer kömür molekülleri veya hidrojen veren çözücü molekülleri  $DH_2$  ile reaksiyona girmekte, çeşitli radikaller oluşmakta ve radikallerin birleşmesiyle son ürünler elde edilmektedir;



İlk reaksiyon basamağı kritik basamaktır (8). Madde ilaveleriyle H-veren molekül ile hidrojen verme reaksiyonu hızla oluşmaktadır. Buna 2 nolu reaksiyon örnektir. Bu reaksiyonda, yeni bir kömür molekülü hareketli bir radikalle beraber üretilmiştir. Bu radikaller yeni kömür molekülleri ile kullanılırlar. Buna 3 nolu reaksiyon örnektir. Kömür radikalleri benzer karbon-karbon bağlarından gelen hidrojen atomlarını alırlar (8). Seri reaksiyonlardaki 4. reaksiyon H-veren çözücü moleküllerinin davranışlarını açıklar. 5. reaksiyon ise, kömürün sıvılaştırılması sırasında hidrojen atomlarındaki azalma ve artma ile kömür molekülleri arasındaki geçişe ışık tutmaktadır (8).

Bu reaksiyonların serbest radikalle oluştuğunu gösteren çalışmalardan birisi de Sprecher ve Retcotsky'nın bitümlü kömürün silikata sıcaklıkla bozunmasını incelemeleridir (8).





### 2.3. KÖMÜRÜN SIVILAŞTIRILMASINDA ELDE EDİLEN SIVILAR

Kömür sıvıları yüksek sıcaklık ve basınçta kömürden elde edilen ve belirli çözücülerde çözünebilen ürünlerdir (4). Kömür sıvıları çözünürlük özelliklerine göre şöyle sınıflandırılabilirler :

- a) Hekzan veya pentanda çözünenler (yağlar);
- b) Toluende veya benzende çözünenler (asfaltenler);
- c) Tetrahidrofuran veya piridinde çözünenler (pre-asfaltenler);

Bunlar, molekül ağırlıklarına göre şöyle verilirler;

Yağlar : 200-300 g/mol (naften, eter, tiyoeter);

Asfaltenler : 300-700 g/mol (eter, fenol, azotlu bileşikler);

Preasfaltenler: 400-2000 g/mol (polifenol, azotlu bileşikler);

Bunların kesin olarak birbirlerinden ayrılıp tanımlanması pek mümkün değildir (4).

### 2.4. SIVILAŞTIRMA YÖNTEMLERİ

Kömür, hidrojen yönünden fakir, karbon yönünden zengin, yoğun aromatik yapıdadır. kömürü sıvılaştırmak için bu yapıyı parçalamak ve hidrojenle zenginleştirmek veya karbon miktarını azaltmak gerekir (2).

Sıvılaştırma yöntemleri aşağıda görüldüğü gibi sınıflandırılabilir (1) :



- 1- Piroliz,
- 2- Doğrudan Hidrojen ile Sıvılaştırma,
- 3- Dolaylı Sıvılaştırma,
- 4- Süperkritik Ekstraksiyon.

#### 2.4.1. Piroliz

Bu yöntemde kömür, havasız bir ortamda ısıtılır ve kömürün bozunması sağlanır (1). Piroliz olayı sırasında metan, etan gibi zengin hidrojen içeren bileşikler elde edilir. Ortamdan hidrojen uzaklaştığı için geriye karbon yönünden zengin bir ürün yani kok kalır (1). 450-700°C düşük sıcaklık koku, 700-900°C orta sıcaklık koku, 900°C'ın üzerinde yüksek sıcaklık koku elde edilir (2).

Sıvılaştırma önem kazanınca bununla ilgili prosesler geliştirilmiştir ancak, bu proseslerin ortak özelliği karbon atımı nedeniyle sıvı verimlerinin düşüklüğüdür. Dolayısıyla, sadece sıvı üretimi için birinci derecede seçenek olmaları olası değildir. Ama ürün olan yarı kokun ve önemli miktarda açığa çıkan gazın en yararlı şekilde değerlendirilmesi proseslerin ekonomilerini etkiler (2).

#### 2.4.2. Doğrudan Hidrojen ile Sıvılaştırma

Karbonizasyon sırasında, sıvı ürün veriminin yüksekliğini sağlamak için ortama dışarıdan, basınçlı gaz şeklinde hidrojen verilmesi hidrokarbonizasyon teknolojisini doğurmuştur (2). Hidrojenleme iki şekilde yapılabilir (4) :

- 1- Çözücü kullanılmadan, yüksek sıcaklıktaki hidrojen gazı türbülanslı akış ile gönderilerek, kömür parçacıklarının kısa zamanda istenilen sıcaklığa gelmesi



sağlanır. Akışkanlığı fazla olan bir katalizör kullanılarak sıvılaştırma reaksiyonları hızlandırılabilir. Katı parçacıkların reaktörde kalma süreleri saniye mertebesinde (4).

2- Kömür, çözücü içinde, bulamaç halinde hazırlanarak, yüksek sıcaklık ve basınçta hidrojen içeren gaz ortamında reaksiyona sokulur. İşlem katalizörlü veya katalizörsüz sürdürülebilir. Proseslerin çoğu 400-500°C sıcaklıklar arasında yapılır (4). Çözücü olarak kömür türevi olan antrasen ve kreozot yağı gibi çözücüler kullanılır. Bunun yanında hidrojen verme özelliğine sahip tetralin gibi çözücüler de kullanılır (5). Antrasen ve kreozot yağı gibi çözücüler, sıvılaştırma sonucunda oluşan ürünlerin birleşip daha büyük molükellerin oluşmasını engeller (5). Tetralin gibi çözücüler ise, sıvılaştırma reaksiyonları sırasında hidrojenini, oluşan radikallere verme özelliğine sahiptirler (5).

#### 2.4.3. Dolaylı Sıvılaştırma

Fischer-Tropsch yöntemi, dolaylı kömür sıvılaştırma yöntemlerinden biridir. Bu yöndemde, kömür önce sentez gazına ( $nH_2 + mCO$ ), sentez gazı da uygun katalizör ile sıvı yakıt ve kimyasal maddelere dönüştürülür (2). İlk ticari uygulaması 1936'da yapılmıştır. Bu yöntemle kömür kısmen oksijen ile yakılır ve böylece istenilen sıcaklığa ulaşılır. Sisteme beslenen su buharı ile kömürün gazlaşması sağlanır (9). Gazlaştırmada ara ürün olarak elde edilen ve uygun  $CO/H_2$  oranında olan sentez gazı, katalizör ve sıcaklık etkisinde sentetik sıvı yakıta dönüştürülür (2).



#### 2.4.4. Süperkritik Ekstraksiyon

Bu yöntemde, genelde akışkanların kritik sıcaklıklarının hemen üzerinde ve basınç altında çözme güçlerinin artmasından faydalanılır (2). Bir çözücünün çözme gücü moleküller arası kuvvetlerin büyüklüğüne ve dolayısıyla yoğunluğuna bağlıdır. Kritik sıcaklığın hemen üzerinde bir gaz sıkıştırıldığında yoğunluğunda ve dolayısıyla çözme gücünde büyük bir artış gözlenir. İyi bir çözme için kritik sıcaklığın hemen üzerinde çalışılmalıdır (2). Süperkritik çözücünün, yoğunluğu daha fazla olan sıvı çözücülere göre daha yüksek yayılım özelliğine ve düşük viskoziteye sahip olması istenir. Bunlar çözme gücünü arttırmaları. İşlem sırasında çözücü hemen hemen hiçbir kimyasal değişikliğe uğramaz. Ekstraksiyon sonunda basınç düşürülünce süperkritik çözücü yoğunluğu çok azalacağı için çözme gücü de azalır. Böylece ürün çözücüden kolayca ayrılabilir (2).

Kömürün süperkritik ekstraksiyonu için işlem sıcaklığı, kömürün ısıl bozunma sıcaklığı olan 400°C civarında olmalıdır. Buna bağlı olarak seçilen çözücünün süperkritik sıcaklığı da 400°C'da olmalıdır. Çözücünün kararlılığı ve kömür türevlerine olan çözme yatkınlığı aranan önemli özelliklerdir (2). Kömürün süperkritik gaz tarafından ekstraksiyonu,

- 1) Gazın mikrogözenek yapısına sızmasına,
- 2) Kömür yapısı içinde zayıf bağların kırılması,
- 3) Yaygın moleküler örgünün bozunması ve oluşan ürünlerin gaz içinde çözünmesi,
- 4) Ürünlerle yüklü çözücünün kömür mikrogözenek yapısından dışarı sızması,



5) Basıncın düşürülmesi sonucu ürünün çözücünden ya da yoğunlaşık olarak kazanılması, aşamalarından oluşur (2).

Kömürün bozunma hızı, ekstrakte edilen maddenin süperkritik faza aktarım hızı ve ekstrakte edilen maddenin geri-polimerleşme hızı, ekstraksiyon hızını denetler. Süperkritik ekstraksiyonun şu yararları vardır :

1) Kömürün hidrojenle daha zengin kısmının seçici olarak alınması, dolayısıyla sonraki hidroparçalanmada daha az hidrojen tüketiminin sağlanması,

2) Çözücü-ekstrat-katı ayırımının kolaylığı,

3) Çözücünün yaklaşık olarak bütünüyle geri kazanılabilmesi,

4) Ekstraksiyon düzeyinin, işlem koşullarının ayarlanması ile esnek olarak denetlenebilmesidir (2).



## DENEYSEL ÇALIŞMA

### 3.1. KULLANILAN MADDELER

#### 3.1.1. Linyit Numuneleri

Linyit numuneleri tane boyutu 0,2 mm ve daha küçük olacak şekilde hazırlanmıştır. Kurutma işlemi ise 105°C'da 72 saat süreyle vakum altında yapılmıştır. Linyit numunelerinin bir kısmı kurutulmuş, bir kısmında ise organik nem muhafaza edilmiştir. BÖ L Ü M 3 1 gr. kömür alınarak 105°C'da vakum altında 2 saat kurutulularak ağırlık kaybından bulunmuştur (10). Çalışmalar boyunca bu taya 2-3 ayda bir yenilenerek, nem, sürekli kontrol edilmektedir.

Üçüncü madde tayini ASTM D 3174-77 (11) standardına uygun olarak yapılmıştır. Kül tayini ise TS 1042 (12) ve ASTM D 3174-73 (13) standartlarına uygun olarak yapılmıştır. Sabit karbon yüzdesi ise bulunan nem, kül ve üçüncü madde yüzdelerinin 100'den çıkarılması ile hesaplanmıştır. Toplam kükürt tayini TS 363 (14) ve ASTM D 3177-75 (15) standartlarına uygun olarak Eschka yöntemi ile yapılmıştır. Kükürt kurları ise ASTM D 2492-80 (16) standardına göre yapılmıştır. Çırağdan elde edilen saflık ve pürüzlülük kükürt yüzdeleri toplamı, toplam kükürt yüzdesinden çıkarılarak organik kükürt yüzdesi bulunmuştur.

Linyitlerin karbon, hidrojen, oksijen ve azot yüzdelerinin tayini ise Federal Almanya Gießhübel Teknik Üniversitesi Konya Teknolojisi ve Yakıt Tekniği Enstitüsü Laboratuvarlarına yapılmıştır. Beyazarı, Çan. İlgin,



Kangal, Karlıova, Saray, Seyitömer, Sosa ve Tuncbilek linyitlerine ait elemental ve kısa analiz değerleri daha önce yapılan çalışmalardan alınmıştır (4,5). Linyitlerin nem tayinleri yerli ve yabancı literatürde yapılmadığı bulunmuştur. Tüm analiz sonuçları Tablo 3.1 ve Tablo 3.2'de verilmiştir.

## DENEYSEL ÇALIŞMA

### 3.1. KULLANILAN MADDELER

#### 3.1.1. Linyit Numuneleri

Linyit numuneleri tane boyutu 0,2 mm ve daha küçük olacak şekilde hazırlanmıştır. Kurutma işlemi ise 105°C'da, 72 saat süreyle vakum altında yapılmıştır. Linyit numunelerinin bir kısmı kurutulmuş, bir kısmında ise orjinal nem muhafaza edilmiştir. Nem içeriği, 1 gr. kömür alınarak 105°C'da vakum altında 2 saat kurutularak ağırlık kaybından bulunmuştur (10). Çalışmalar boyunca bu tayin 2-3 ayda bir yinelenerek, nem, sürekli kontrol edilmiştir.

Uçucu madde tayini ASTM D 3174-77 (11) standardına uygun olarak yapılmıştır. Kül tayini ise TS 1042 (12) ve ASTM D 3174-73 (13) standartlarına uygun olarak yapılmıştır. Sabit karbon yüzdesi ise bulunan nem, kül ve uçucu madde yüzdelерinin 100'den çıkarılması ile hesaplanmıştır. toplam kükürt tayini TS 363 (14) ve ASTM D 3177-75 (15) standartlarına uygun olarak Eschka yöntemi ile yapılmıştır. Kükürt türleri ise ASTM D 2492-80 (16) standartına göre yapılmıştır. Buradan elde edilen sülfat ve piritik kükürt yüzdeleri toplamı, toplam kükürt yüzdesinden çıkarılarak organik kükürt yüzdesi bulunmuştur.

Linyitlerin karbon, hidrojen, oksijen ve azot yüzdelерinin tayini ise Federal Almanya Clausthal Teknik Üniversitesi Kimya Teknolojisi ve Yakıt Tekniği Enstitüsü Laboratuvarlarınca yapılmıştır. Beypazarı, Çan, Ilgın,



Kangal, Karlıova, Saray, Seyitömer, Soma ve Tunçbilek linyitlerine ait elementel ve kısa analiz değerleri daha önce yapılan çalışmalardan alınmıştır (4,5). Linyitlerin nem tayinleri yeniden yapılmış ve değişiklik olmadığı bulunmuştur. Tüm analiz sonuçları Tablo 3.1 ve Tablo 3.2'de verilmiştir.

### 3.1.2. Çözücüler

Deneylerde çözücü olarak kreozot yağı ve Wintershall vakum artığı yağı kullanılmıştır. Kreozot Yağı Karabük Demir Çelik İşletmesi Kok Fabrikalarından, vakum artığı ise Clausthal Teknik Üniversitesince sağlanmıştır.

Her iki çözücünün özelliklerinin belirlenmesine ilişkin analizler Clausthal Teknik Üniversitesinde yapılmıştır. Bunlara ait sonuçlar Tablo 3.3'de verilmiştir.

### 3.1.3. Katalizörler

Bu çalışmada iki değişik katalizör kullanılmıştır. Bunlar Co-Mo ve kırmızı çamurdur. Co-Mo katalizörü, alumina üzerine alınmış % 4 CaO ve % 10 MoO<sub>3</sub>'ten oluşmuştur. Çapları 2,6-3 mm olan küçük silindirik parçacıklar halindedir. Kırmızı çamur ise toz halindedir ve % 35,96 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, % 21,04 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, % 15,03 SiO<sub>2</sub>, % 9,30 Na<sub>2</sub>O, % 4,56 TiO<sub>2</sub> ve % 3,50 CaO içermektedir.

Co-Mo katalizörü PETKİM, kırmızı çamur ise Seydişehir Alumina Fabrikalarından sağlanmıştır.



**Tablo 3.1.** Linyit Numunelerinin Kısa Analizi ve Kükürt Analizi Sonuçları

| Linyit <sup>+</sup> | KISA ANALİZ                     |                                 |              |              |               | KÜKÜRT ANALİZİ |              |              |              |
|---------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------|--------------|---------------|----------------|--------------|--------------|--------------|
|                     | Nem<br>(Orjinal<br>%<br>Numune) | Nem<br>(Orjinal<br>%<br>Numune) | UM<br>(% kt) | SC<br>(% kt) | KÜL<br>(% kt) | St<br>(% kt)   | Ss<br>(% kt) | Sp<br>(% kt) | So<br>(% kt) |
| EL                  | 17,51                           | 2,56                            | 45,27        | 30,54        | 24,19         | 3,30           | 0,2          | 2,3          | 0,8          |
| BE                  | 18,20                           | 1,49                            | 17,85        | 32,27        | 49,88         | 5,69           | 0,48         | 2,88         | 2,33         |
| ÇA                  | 20,38                           | 1,70                            | 27,34        | 45,51        | 27,15         | 4,23           | 0,89         | 0,9          | 2,44         |
| IL                  | 34,67                           | 1,83                            | 26,77        | 39,62        | 33,61         | 2,95           | 0,38         | 1,12         | 1,45         |
| KN                  | 41,94                           | 1,60                            | 38,70        | 22,80        | 38,50         | 5,63           | 0,55         | 3,15         | 1,93         |
| KR                  | 45,23                           | 1,68                            | 25,11        | 25,69        | 49,20         | 0,79           | 0,09         | 0,40         | 0,30         |
| SA                  | 19,00                           | 5,58                            | 19,29        | 20,72        | 59,99         | 4,97           | 3,57         | 0,15         | 1,25         |
| SE                  | 34,52                           | 6,22                            | 36,55        | 38,58        | 24,87         | 1,45           | 0,17         | 0,26         | 1,02         |
| SO                  | 14,01                           | 2,75                            | 17,66        | 26,83        | 55,51         | 0,8            | 0,05         | 0,41         | 0,34         |
| TU                  | 12,50                           | 2,41                            | 25,72        | 55,69        | 18,59         | 1,37           | 0,06         | 0,64         | 0,67         |
| YA                  | 27,37                           | 5,63                            | 47,17        | 31,12        | 21,71         | 3,36           | 0,3          | 1,3          | 1,76         |

+ EL ve YA linyitlerinin analizleri bu çalışmada yapılmıştır. BE, ÇA, IL, KN, KR, SA, SE, SO ve TU linyitlerinin analiz değerleri ise daha önce yapılan çalışmalardan (4,5) alınmıştır.

**Tablo 3.2.** Linyit Numunelerinin Elementel Analiz Sonuçları

| Linyit <sup>+</sup> | C<br>(% kkt) | H<br>(% kkt) | N<br>(% kkt) | St<br>(% kkt) | O<br>(% kkt) |
|---------------------|--------------|--------------|--------------|---------------|--------------|
| EL                  | 62,10        | 5,47         | 1,62         | 3,30          | 27,51        |
| BE                  | 64,90        | 5,61         | 2,19         | 11,35         | 15,95        |
| ÇA                  | 66,38        | 4,82         | 1,67         | 5,53          | 21,60        |
| IL                  | 68,19        | 5,11         | 1,27         | 4,44          | 20,99        |
| KN                  | 67,66        | 4,52         | 2,78         | 9,15          | 15,89        |
| KR                  | 66,97        | 5,55         | 2,09         | 1,56          | 23,83        |
| SA                  | 61,32        | 4,73         | 1,60         | 12,96         | 19,39        |
| SE                  | 71,97        | 4,70         | 2,32         | 1,94          | 19,07        |
| SO                  | 64,10        | 5,62         | 1,47         | 1,94          | 26,87        |
| TU                  | 78,30        | 5,65         | 3,03         | 1,70          | 11,32        |
| YA                  | 61,30        | 5,72         | 1,31         | 3,36          | 28,24        |

+ EL ve YA linyitlerinin elementel analizleri bu çalışmada yapılmıştır. BE, ÇA, IL, KN, KR, SA, SE, SO ve TU linyitlerinin elementel analiz değerleri daha önce yapılan çalışmalardan (4,5) alınmıştır.



**Tablo 3.3.** Kreozot Yağının ve Wintershall Vakum Artığı Yağının Bazı Özellikleri

| Elementel Analiz | Kreozot Yağı | Wintershall (Vakum Artığı Yağ) |
|------------------|--------------|--------------------------------|
| C                | 90,78        | 85,3                           |
| H                | 6,12         | 11,27                          |
| N                | 0,7          | 0,10                           |
| S                | -            | 2,76                           |
| O                | -            | 0,56                           |
| H/C (atomik)     | 1,24         | 1,59                           |
| Yoğunluk (kg/lt) | 1,24         | 0,96                           |
| Kaynama Aralığı  | 205-355°C    | -                              |

### 3.2. KULLANILAN CİHAZLAR

#### 3.2.1. Otoklav

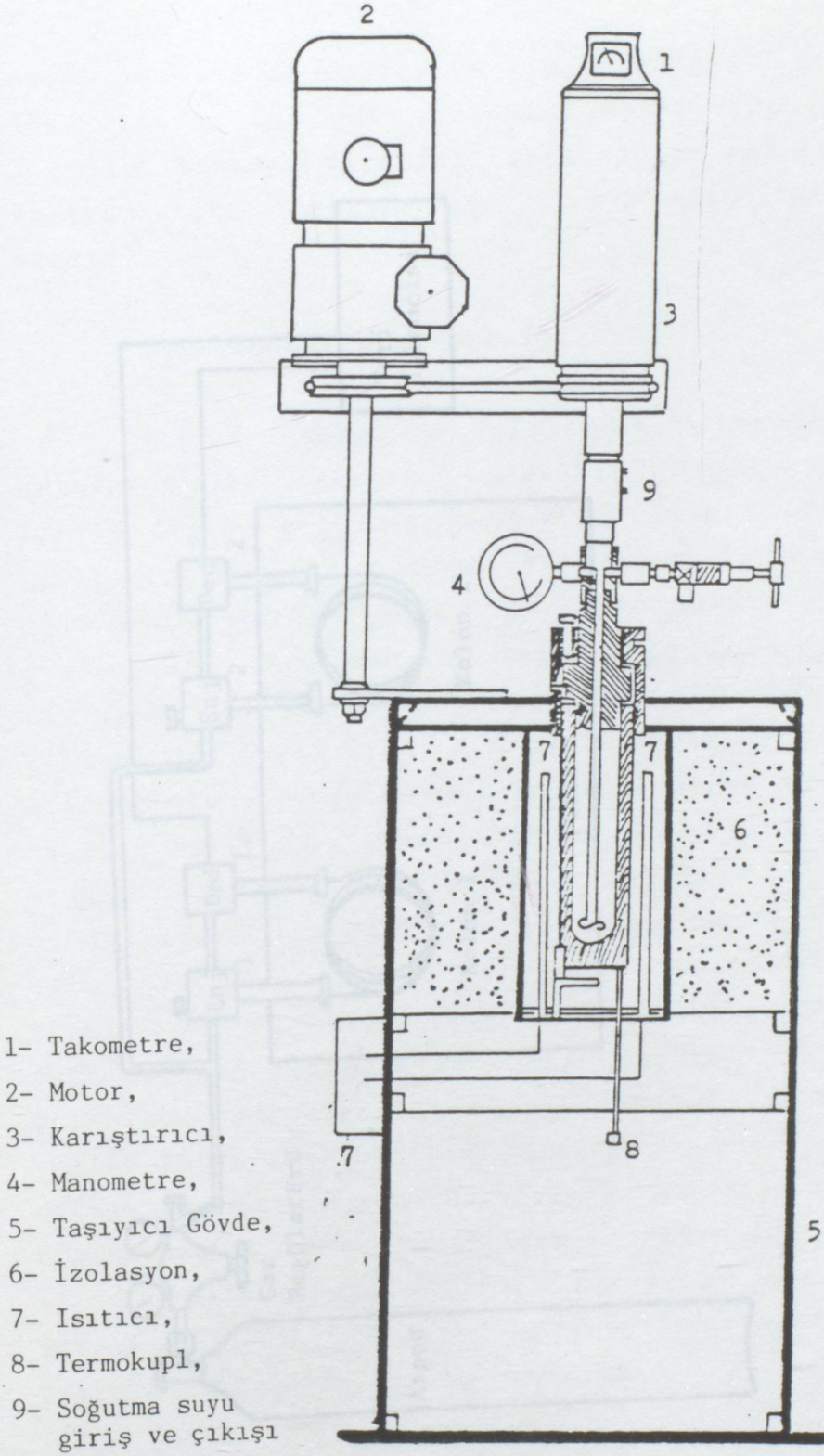
Linyitin sıvılaştırılması için gerekli olan yüksek basınç, sıcaklık ve homojenliğin sağlanmasında karıştırmanın ve kontrolünün kolaylıkla yapılabilirdiği bir otoklav kullanılmıştır. Otoklav ayrıntılı olarak Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Otoklav 250 ml hacimli, paslanmaz çelikten yapılmış ve Ernst-Haage yapımı 1220 tipi otoklavdır. Otoklav en yüksek 300 bar basınca ve 500°C sıcaklığa dayanıklıdır. İç çapı 4 cm, derinliği 21 cm ve dip kısmı yarı küreseldir.

Kapak konik olarak otoklava oturmaktadır ve üstten 4 vida ile sıkıştırılmaktadır. Kapakta, iç basıncı okumak için manometre, gaz giriş-çıkışını sağlayan iğne gaz vanası ve üzerinde magnetik karıştırıcı bulunmaktadır. Karıştırıcının etrafından soğuk su geçirilmektedir. Otoklavin ısıtılması 2,4 kW'lık elektrikli ısıtıcı ile yapılmakta, sıcaklığı ise otoklavin dip kısmında bulunan bir yuvaya yerleştirilen Ni-Cr-Ni termokupla bağlı sayısal termometre ile okunmaktadır. Isıtma varyak ile elle kontrol edilmiştir.

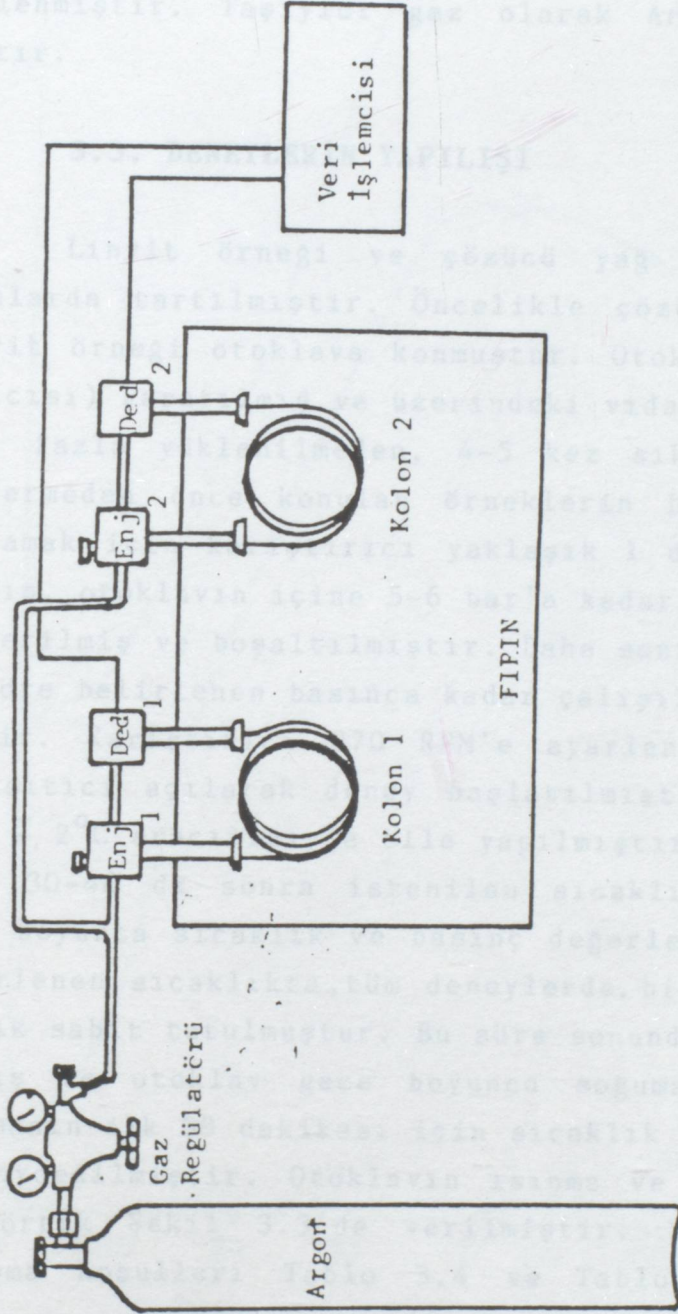
#### 3.2.2. Gaz Kromatograf Sistemi

Sıvılaştırmanın ürünü olan gazların analizi Shimadzu marka, GC-9A gaz kromatografında yapılmıştır. Gaz kromatografı sistemi ayrıntılı olarak Şekil 3.2.'de gösterilmiştir. Kromatografda TCD (ısı iletkenlik detektörü) ve FID (alev iyonizasyon detektörü) olmak üzere 2 adet detektör vardır. Gazların analizi yapılırken TCD detektör ve 80-100 mesh, 4 mm iç çap ve 2 m uzunluğunda Porapak Q ile





Şekil 3.1. Deneylerde Kullanılan Otoklav (4)



Şekil 3.2. Gaz Kromatograf Sistemi (5)

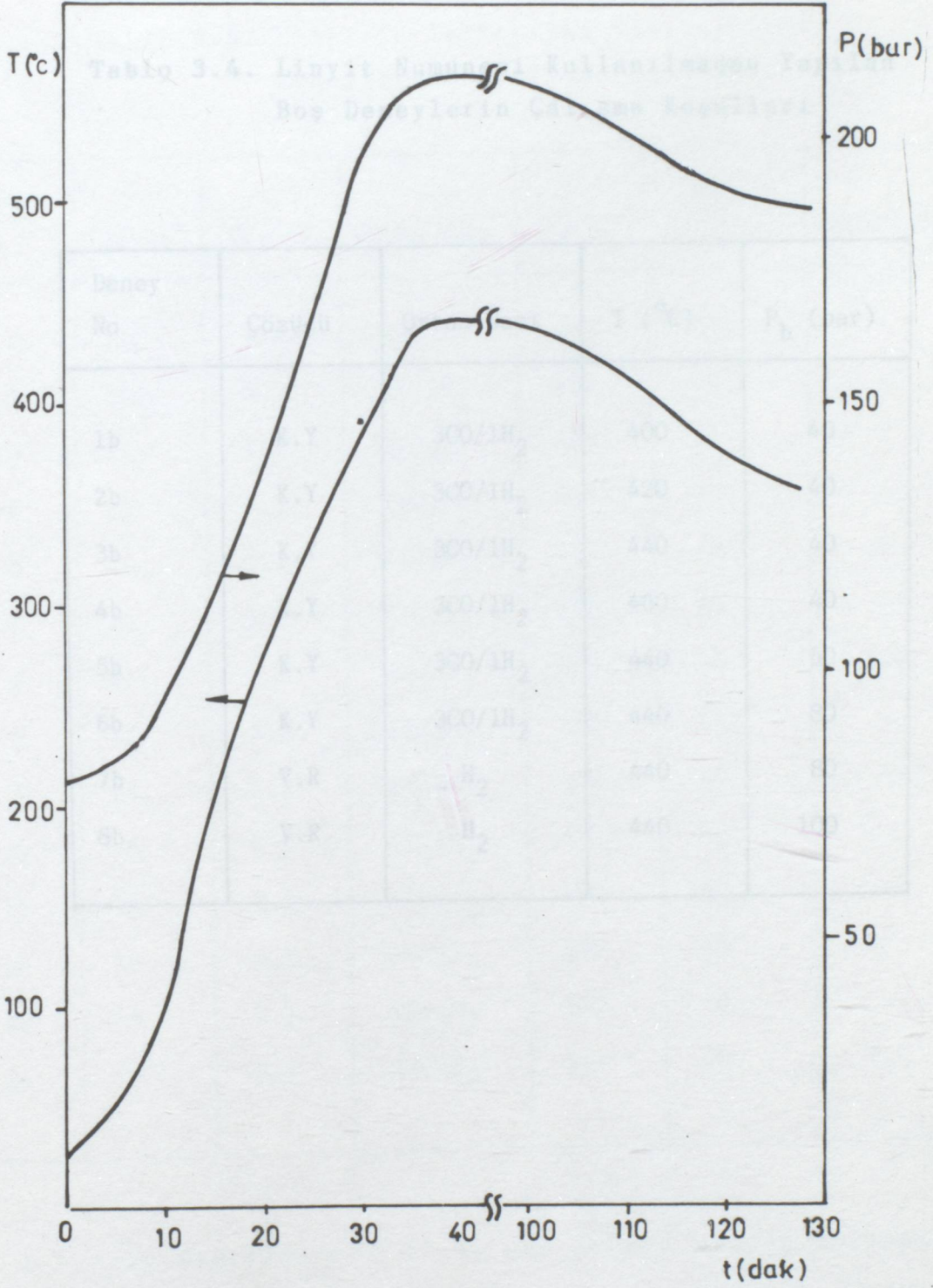


60-80 mesh, 3 mm iç çap ve 2 m uzunluğunda Moleküler elek 13X içeren iki ayrı kolonla yapılmıştır. Gaz numunesi 1 cc'lik basınca dayanıklı şırınga ile gaz kromatografına beslenmiştir. Taşıyıcı gaz olarak Argon gazı kullanılmıştır.

### 3.3. DENEYLERİN YAPILIŞI

Linyit örneği ve çözücü yağ önceden belirlenen oranlarda tartılmıştır. Öncelikle çözücü yağ daha sonra linyit örneği otoklava konmuştur. Otoklav kapağı (karıştırıcısı) kapatılmış ve üzerindeki vidalar karşılıklı olarak, fazla yüklenilmeden, 4-5 kez sıkıştırılmıştır. Gaz göndermeden önce konulan örneklerin homojen karışmasını sağlamak için karıştırıcı yaklaşık 1 dk süreyle çalıştırılmış, otoklavın içine 5-6 bar'a kadar çalışılacak gazdan gönderilmiş ve boşaltılmıştır. Daha sonra deney koşullarına göre belirlenen basınca kadar çalışılacak gaz gönderilmiştir. Karıştırıcı 870 RPM'e ayarlanarak çalıştırılmış ve ısıtıcı açılarak deney başlatılmıştır. Sıcaklık kontrolü  $\pm 2^{\circ}\text{C}$  aracılığıyla elle yapılmıştır. Otoklavın sıcaklığı 30-40 dk sonra istenilen sıcaklığa ulaşmıştır. Bu süre boyunca sıcaklık ve basınç değerleri kaydedilmiştir. Belirlenen sıcaklıkta, tüm deneylerde, bir saat boyunca sıcaklık sabit tutulmuştur. Bu süre sonunda ısıtıcılar kapatılmış ve otoklav gece boyunca soğumaya bırakılmıştır. Soğumanın ilk 30 dakikası için sıcaklık ve basınç değerleri kaydedilmiştir. Otoklavın ısınma ve soğuma eğrilerine bir örnek Şekil 3.3'de verilmiştir. Yapılan deneylerin çalışma koşulları Tablo 3.4 ve Tablo 3.5'de verilmiştir.

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



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



**Tablo 3.4.** Linyit Numunesi Kullanılmadan Yapılan Boş Deneylerin Çalışma Koşulları

| Deney No | Çözücü | Ortam Gazı          | T (°C) | P <sub>b</sub> (bar) |
|----------|--------|---------------------|--------|----------------------|
| 1b       | K.Y    | 3CO/1H <sub>2</sub> | 400    | 40                   |
| 2b       | K.Y    | 3CO/1H <sub>2</sub> | 420    | 40                   |
| 3b       | K.Y    | 3CO/1H <sub>2</sub> | 440    | 40                   |
| 4b       | K.Y    | 3CO/1H <sub>2</sub> | 460    | 40                   |
| 5b       | K.Y    | 3CO/1H <sub>2</sub> | 440    | 60                   |
| 6b       | K.Y    | 3CO/1H <sub>2</sub> | 440    | 80                   |
| 7b       | V.R    | H <sub>2</sub>      | 440    | 80                   |
| 8b       | V.R    | H <sub>2</sub>      | 440    | 100                  |

1-7 nolu deneylerde 17,55 nem içeren numune kullanılmıştır.

8-14 nolu deneylerde 27,4 nem içeren numune kullanılmıştır.

**Tablo 3.5.** Linyitlerle Yapılan Sıvılaştırma  
Deneylerinin Çalışma Koşulları

| Deney<br>No | Linyit <sup>+</sup> | Çözücü | Ortam Gazı          | T (°C) | P <sub>b</sub> (bar) | Katalizör |
|-------------|---------------------|--------|---------------------|--------|----------------------|-----------|
| 1           | EL                  | K.Y    | 3CO/1H <sub>2</sub> | 400    | 40                   | -         |
| 2           | EL                  | K.Y    | 3CO/1H <sub>2</sub> | 420    | 40                   | -         |
| 3           | EL                  | K.Y    | 3CO/1H <sub>2</sub> | 440    | 40                   | -         |
| 4           | EL                  | K.Y    | 3CO/1H <sub>2</sub> | 460    | 40                   | -         |
| 5           | EL                  | K.Y    | 3CO/1H <sub>2</sub> | 440    | 60                   | -         |
| 6           | EL                  | K.Y    | 3CO/1H <sub>2</sub> | 440    | 80                   | -         |
| 7           | EL                  | K.Y    | 3CO/1H <sub>2</sub> | 440    | 80                   | K.Ç       |
| 8           | YA                  | K.Y    | 3CO/1H <sub>2</sub> | 400    | 40                   | -         |
| 9           | YA                  | K.Y    | 3CO/1H <sub>2</sub> | 420    | 40                   | -         |
| 10          | YA                  | K.Y    | 3CO/1H <sub>2</sub> | 440    | 40                   | -         |
| 11          | YA                  | K.Y    | 3CO/1H <sub>2</sub> | 460    | 40                   | -         |
| 12          | YA                  | K.Y    | 3CO/1H <sub>2</sub> | 440    | 60                   | -         |
| 13          | YA                  | K.Y    | 3CO/1H <sub>2</sub> | 440    | 80                   | -         |
| 14          | YA                  | K.Y    | 3CO/1H <sub>2</sub> | 440    | 80                   | K.Ç       |

+ 1-7 nolu deneylerde % 17,51 nem içeren numune kullanılmıştır.

8-14 nolu deneylerde % 27,4 nem içeren numune kullanılmıştır.



Tablo 3.5'in Devamı...

| Deney No | Linyit <sup>+</sup> | Çözücü | Ortam Gazı     | T(°C) | P <sub>b</sub> (bar) | Katalizör |
|----------|---------------------|--------|----------------|-------|----------------------|-----------|
| 15       | EL                  | K.Y    | H <sub>2</sub> | 440   | 80                   | Co-Mo     |
| 16       | EL                  | K.Y    | H <sub>2</sub> | 440   | 80                   | K.Ç.      |
| 17       | YA                  | K.Y    | H <sub>2</sub> | 440   | 80                   | Co-Mo     |
| 18       | YA                  | K.Y    | H <sub>2</sub> | 440   | 80                   | K.Ç.      |
| 19       | BE                  | V.R    | H <sub>2</sub> | 440   | 80                   | -         |
| 20       | ÇA                  | V.R    | H <sub>2</sub> | 440   | 80                   | -         |
| 21       | EL                  | V.R    | H <sub>2</sub> | 440   | 80                   | -         |
| 22       | EL                  | V.R    | H <sub>2</sub> | 440   | 80                   | -         |
| 23       | IL                  | V.R    | H <sub>2</sub> | 440   | 80                   | -         |
| 24       | KN                  | V.R    | H <sub>2</sub> | 440   | 80                   | -         |
| 25       | KR                  | V.R    | H <sub>2</sub> | 440   | 80                   | -         |
| 26       | SA                  | V.R    | H <sub>2</sub> | 440   | 80                   | -         |
| 27       | SE                  | V.R    | H <sub>2</sub> | 440   | 80                   | -         |
| 28       | SO                  | V.R    | H <sub>2</sub> | 440   | 80                   | -         |
| 29       | TU                  | V.R    | H <sub>2</sub> | 440   | 80                   | -         |
| 30       | YA                  | V.R    | H <sub>2</sub> | 440   | 80                   | -         |
| 31       | YA                  | V.R    | H <sub>2</sub> | 440   | 80                   | -         |

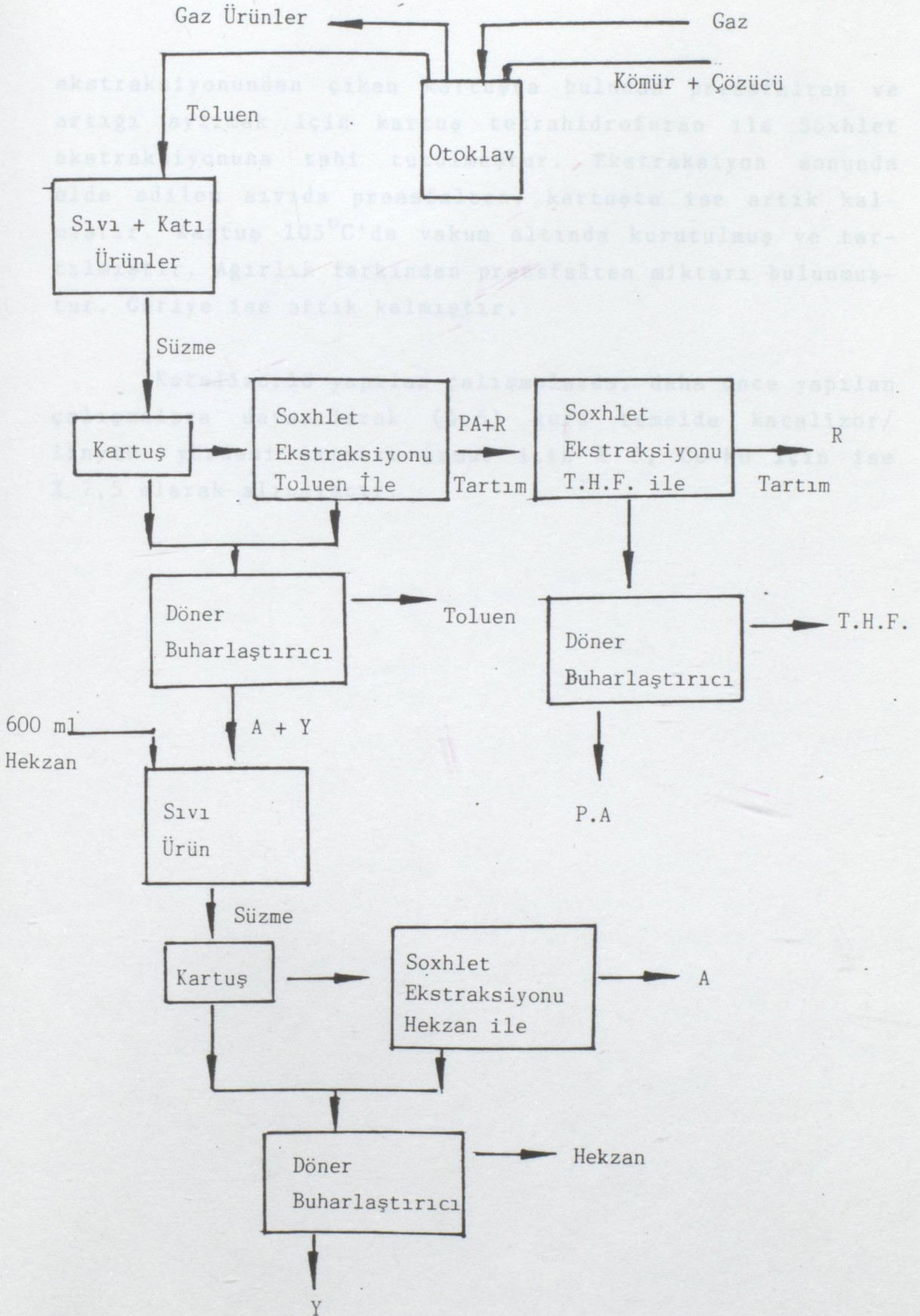
+ 15-31 nolu deneylerde linyit numuneleri kurutulmuştur.



Otoklavın soğuk basıncı okunmuştur. Otoklavdan gaz ürünleri iki taraflı muslukla cam numune kaplarına alınmış, buradan da 1 cc'lik gaz şiringalarına alınarak kromatografa verilmiştir. Gaz kromatografında kolon sıcaklığı 50°C, enjektör ve dedektör sıcaklığı 80°C'a, akış hızı ise 30 ml/dk olarak ayarlanmıştır. Poropak Q kolonunda sıra ile H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> ve C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> gazları, moleküler elek 13 X' de ise sıra ile H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve CO gazları birbirinden ayrılmıştır. Çıkan diğer gazlar için ortalama bir moleköl ağırlığı alınarak hesap yapılmıştır.

Otoklavın gazı alınıp analizleri yapıldıktan sonra kapağı açılmıştır. Uygulanan ayırma yöntemi şematik olarak Şekil 3.4'de verilmiştir. Sıvı ve katı ürünler toluen ile alınmış ve otoklav toluen ile iyice temizlenmiştir. Alınan sıvı-katı karışımı, daha önceden hazırlanan ve 105°C vakum altında sabit tartıma getirilen Soxhlet kartuşlarından balonlara süzölmüştür. Kartuş toluen ile Soxhlet ekstraksiyonuna konmuştur. Ekstraksiyona, kartuşun bulunduğu kısımda toplanan çözelti renksiz olana kadar devam edilmiştir. Ekstraksiyondan elde edilen sıvı ile balondaki sıvı birleştirilmiştir. Kartuşta toluende çözünmeyen preasfalten ve artık kalmıştır. Kartuş 105°C'da vakum altında kurutulmuş ve tartılmıştır. Balonda toplanan karışımdan toluen, döner buharlaştırıcı yardımıyla ayrılmıştır. Geriye kalan kısma ise yaklaşık hacminin 30 katı kadar n-hekzan eklenmiş ve asfaltenler çöktürölmüştür. Karışım önceden hazırlanmış yeni bir Soxhlet kartuşundan süzölmüş ve n-hekzan ile ekstraksiyona konmuştur. Sıvı kısım bekletilmiş ve ekstraksiyon sonunda elde edilen sıvı ile birleştirilmiştir. Döner buharlaştırıcıda n-hekzan uzaklaştırılarak yağlar elde edilmiştir. Kartuş ise 105°C'da vakum altında kurutulmuş ve tartılmıştır. Ağırlık farkından asfalten miktarı bulunmuştur. İşlemin başında toluen





Şekil 3.4. Ürünlere Uygulanan Ayırma İşlemi

ekstraksiyonundan çıkan kartuşta bulunan preasfalten ve artığı ayırmak için kartuş tetrahidrofuran ile Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Ekstraksiyon sonunda elde edilen sıvıda preasfalten, kartuşta ise artık kalmıştır. Kartuş 105°C'da vakum altında kurutulmuş ve tartılmıştır. Ağırlık farkından preasfalten miktarı bulunmuştur. Geriye ise artık kalmıştır.

Katalizörlü yapılan çalışmalarda, daha önce yapılan çalışmalara dayanılarak (4,5) kuru temelde katalizör/liniyit yüzdesi kırmızı çamur için % 3, Co-Mo için ise % 7,5 olarak alınmıştır.



## DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA

### 4.1. DENEYSEL SONUÇLARIN HESAPLANMASI ve ÜRÜN DAĞILIMLARI

Çözücü olarak vakum artığı yağı kullanıldığı deneylerde, oda sıcaklığında katı olmasından dolayı, vakum artığı yağı doğrudan alınamamıştır. İçine ağırlıkça 2/20 oranında toluen karıştırılarak oda sıcaklığında akıcı halde kalması sağlanmıştır. Alınan vakum artığı miktarı şu şekilde hesaplanmıştır:

#### B Ö L Ü M 4

$$VR = C.M. \times \frac{1}{\%VR}$$

$$VR = \text{Hesaplanan vakum artığı miktarı (gr)}$$

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

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

Gaz kromatografında elde edilen gaz analizlerinden gazların gerçek miktarlarını görmek için, öncelikle standart saf gazlar kullanılarak kalibrasyon yapılır ve mutlak kalibrasyon yöntemi kullanılmaktadır (17). Saf gazlar farklı miktarlarda kromatografa verilebilir ve elde edilen alanlar ile miktarlar arasında her bir gaz için ayrı ayrı bulunmuştur. Bu faktörler kullanılarak aşağıdaki bağıntı ile gazların miktarları bulunabilir:

$$C_i = \left[ \frac{(F_{11} \times A_i + F_{21})}{V_{sp}} \right] \times 100$$

$$F_{11} : \text{Eginden elde edilen faktör,}$$

$$A_i : \text{Pik alanı,}$$

$F_{2i}$  : Sabit terimden elde edilen faktör,

$V_{sp}$  : Verilen örnek hacmi,

$\phi_i$  : Gazın hacim kesri,

#### DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA

##### 4.1. DENEYSEL SONUÇLARIN HESAPLANMASI ve

##### ÜRÜN DAĞILIMLARI

Çözücü olarak vakum artığı yağı kullanıldığı deneylerde, oda sıcaklığında katı olmasından dolayı, vakum artığı yağı doğrudan alınamamıştır. İçine ağırlıkça % 20 oranında toluen karıştırılarak oda sıcaklığında akıcı halde kalması sağlanmıştır. Alınan vakum artığı miktarı şu şekilde hesaplanmıştır :

$$VR = \text{Ç.M.} \times \% VR$$

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

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

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

Gaz kromatografında elde edilen gaz analizlerinden gazların gerçek miktarlarına geçmek için, öncelikle standart saf gazlar kullanılarak kalibrasyon yapılmış ve mutlak kalibrasyon yöntemi kullanılmıştır (17). Saf gazlar farklı miktarlarda kromatografa verilmiş ve elde edilen alanlar ile miktarlar arasında herbir gaz için ayrı ayrı bulunmuştur. Bu faktörler kullanılarak aşağıdaki bağıntı ile gazların miktarları bulunmuştur :

$$\phi_i : [(F_{1i} \times A_i + F_{2i}) / V_{sp}] \times 100$$

$F_{1i}$  : Eğimden elde edilen faktör,

$A_i$  : Pik alanı,



$F_{2i}$  : Sabit terimden elde edilen faktör,

$V_{sp}$  : Verilen örnek hacmi,

$\phi_i$  : Gazın hacim kesri,

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)

$G_i$  : Gazın miktarı (g)

Gaz verimi hesabı için toplam gaz miktarı, kuru külsüz temelde linyite bölünerek elde edilmiştir :

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

Hidrojen ve karbonmonoksit gazları reaksiyon koşullarına göre; reaksiyon başında ortama verilmiştir ve çıkan gaz ürünlerde de her iki gaz vardır. Deney sırasında kullanılan hidrojen ve karbonmonsidin yüzdesini bulmak için deney başlangıcındaki miktar ile deney sonundaki miktar arasındaki fark alınmış ve şu şekilde hesaplamalar yapılmıştır;

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

$$\% COT = \left[ \left\{ \frac{(P_{CO1} - P_{CO2}) \times V \times M_{CO} \times 273}{T \times 22,4} \right\} / L \right] \times 100 \text{ (kkt)}$$

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

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

$P_{CO1}$  : Karbonmonoksidin ilk soğuk kısmi basıncı (bar),

$P_{CO2}$  : Karbonmonoksidin son soğuk kısmi basıncı (bar),

$M_{H2}$  : Hidrojenin molekül ağırlığı (g),

$M_{CO}$  : Karbonmonoksidin molekül ağırlığı (g).

Gazların  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  ve  $C_2H_6$  olarak bileşimleri gaz kromatografında bulunmuştur (bkz. Bölüm 3.2). Bu sonuçlar Tablo 4.1 ve Tablo 4.2'de verilmiştir. tespit edilemeyen düşük yüzdeye sahip gazlar için ortalama molekül ağırlığı alınarak hesaplara katılmıştır (4,5).

Soxhlet ekstraksiyonunun sonunda ağırlık farkından hesaplanan asfalten, preasfalten ve artıkların verimleri ise aşağıdaki gibi hesaplanmıştır :

Asfalten yüzdesi :

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

Preasfalten yüzdesi :

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



**Tablo 4.1.** Linyit Numunesi Kullanılmadan Yapılan  
Deneylerin Gaz Analizi Sonuçları

| Deney<br>No | H <sub>2</sub> | CO   | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> |
|-------------|----------------|------|-----------------|-----------------|-------------------------------|
| 1b          | 12,0           | 31,4 | 0,1             | -               | -                             |
| 2b          | 20,1           | 69,5 | 0,9             | 0,1             | 0,1                           |
| 3b          | 15,7           | 61,6 | 0,7             | 0,2             | 0,1                           |
| 4b          | 22,5           | 76,0 | 1,2             | 0,5             | 1,2                           |
| 5b          | 17,8           | 81,4 | 0,8             | 0,2             | 0,1                           |
| 6b          | 19,0           | 77,4 | 1,2             | 0,2             | 0,1                           |
| 7b          | 78,1           | -    | 0,2             | 1               | 0,4                           |
| 8b          | 83,6           | -    | 0,2             | 0,5             | 0,3                           |

**Tablo 4.2** Linyit Numunesi Kullanılarak Yapılan  
Deneylerin Gaz Analizi Sonuçları

| Deney<br>No | H <sub>2</sub> | CO   | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> |
|-------------|----------------|------|-----------------|-----------------|-------------------------------|
| 1           | 16,5           | 50,1 | 32,0            | 0,4             | 0,2                           |
| 2           | 17,0           | 36,3 | 33,5            | 0,4             | 0,2                           |
| 3           | 16,2           | 31,4 | 32,4            | 0,6             | 0,3                           |
| 4           | 19,6           | 23,8 | 40,6            | 1,1             | 0,4                           |
| 5           | 21,1           | 30,5 | 37,0            | 0,6             | 0,3                           |
| 6           | 19,6           | 29,0 | 39,0            | 0,9             | 0,4                           |
| 7           | 26,0           | 26,7 | 37,0            | 0,8             | 0,3                           |
| 8           | 21,2           | 40,0 | 31,4            | 0,4             | 0,2                           |
| 9           | 21,0           | 41,4 | 35,5            | 0,6             | 0,2                           |
| 10          | 21,6           | 29,4 | 37,2            | 0,7             | 0,3                           |
| 11          | 20,4           | 28,6 | 37,4            | 1,0             | 0,4                           |
| 12          | 19,2           | 31,2 | 33,0            | 0,6             | 0,2                           |
| 13          | 24,0           | 42,0 | 33,0            | 0,7             | 0,3                           |
| 14          | 36,5           | 33,5 | 27,5            | 0,7             | 0,3                           |



Tablo 4.2'nin Devamı ...

| Deney<br>No | H <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> |
|-------------|----------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|
| 15          | 73,7           | 10,6            | 0,7             | 0,3                           |
| 16          | 74,5           | 9,7             | 0,7             | 0,3                           |
| 17          | 71,2           | 11,7            | 0,7             | 0,3                           |
| 18          | 73,6           | 10,5            | 0,6             | 0,3                           |
| 19          | 79,6           | 3,3             | 0,7             | 0,4                           |
| 20          | 74,0           | 1,2             | 6,4             | 0,5                           |
| 21          | 73,7           | 7,7             | 1,1             | 0,5                           |
| 22          | 76,9           | 5,4             | 0,6             | 0,3                           |
| 23          | 69,8           | 10,8            | 1,4             | 0,6                           |
| 24          | 74,1           | 10,4            | 1,1             | 0,5                           |
| 25          | 75,4           | 6,5             | 0,9             | 0,5                           |
| 26          | 78,9           | 3,1             | 0,6             | 0,3                           |
| 27          | 63,8           | 12,6            | 1,2             | 0,6                           |
| 28          | 75,8           | 3,8             | 0,9             | 0,4                           |
| 29          | 75,8           | 2,4             | 1,1             | 0,5                           |
| 30          | 74,7           | 8,3             | 1,0             | 0,5                           |
| 31          | 72,5           | 6,6             | 0,7             | 0,3                           |

Toplam dönüşüm yüzdesi :

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

$$\% TD = (100 - \% R)$$

Yağ verimi için kütle denkliği kurulmuştur. Bunun nedeni ise döner buharlaştırıcıda hekzan tamamen geri kazanılamamış ve bir kısmının yağda kalmış olmasıdır.

Yağ yüzdesi :

$$\% Y = \{ [L + (HT \text{ veya } COT) - A - PA - R - \Sigma G] / L \} \times 100 \quad (\text{kkt})$$

Tüm bu sonuçlara göre % verim miktarları toplanıldığı zaman HT (hidrojen tüketimi) veya COT (Karbonmonoksit 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. Linyitle yapılan deneylerden bu değer çıkartılarak düzeltme yapılmıştır (4,5). Yukarıdaki ifadelerde verilen gaz, asfalten, preasfalten ve artık değerleri bu düzeltmeler yapıldıktan sonraki değerleri göstermektedir. Boş deneylerin bulguları Tablo 4.3'de verilmiştir.

Sentez gazı ortamında nemli linyit numuneleri ile çalışılmıştır. Bu deneylerin bir kısmında ürünlerin su tayinleri yapılmıştır (18). Giren su miktarı ile çıkan su miktarı arasında su farkı (SF) bulunmuştur. Çözücü olarak



**Tablo 4.3.** Linyit Numunesi Kullanılmadan Sadece Çözücü İle Yapılan Deneylerin Bulguları<sup>+</sup>

| Deney No | P <sub>i</sub> ; P <sub>o</sub> | Ps (bar) | G (%) | Y (%) | A (%) | PA (%) | R (%) | HT (%) | COT (%) | TD (%) |
|----------|---------------------------------|----------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|---------|--------|
| 1b       | 81 ; 90                         | 40       | 10,3  | 95,6  | 0,6   | 0,1    | 0,1   | 0,1    | 6,6     | 99,9   |
| 2b       | 85 ; 94                         | 40       | 1,8   | 95,4  | 3,2   | 0,01   | 0,4   | 0,005  | 0,8     | 99,6   |
| 3b       | 90 ; 92                         | 40       | 4,1   | 95,4  | 1,7   | 0,4    | 0,5   | 0,1    | 2,0     | 99,5   |
| 4b       | 79 ; 97                         | 39       | 0,6   | 96,2  | 2,7   | 0,4    | 0,2   | 0,03   | 0,1     | 99,8   |
| 5b       | 122 ; 130                       | 54       | 0,3   | 98,0  | 1,7   | 0,1    | 0,3   | 0,1    | 0,3     | 99,7   |
| 6b       | 162 ; 169                       | 76       | 1,2   | 96,9  | 1,9   | 0,1    | 0,4   | 0,1    | 0,4     | 99,6   |
| 7b       | 155 ; 189                       | 73       | 6,1   | 78,2  | 4,8   | 0,2    | 11,2  | 0,5    | -       | 88,8   |
| 8b       | 200 ; 220                       | 90       | 6,2   | 90,3  | 3,3   | 0,1    | 0,7   | 0,6    | -       | 99,3   |

+ : % Değerler çözücünün girdi ağırlığı üzerinden hesaplanmıştır.

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

(kkt)

vakum artığı kullanılarak yapılan deneylerin ikisinde su tayini yapılmış, ancak vakum artığının özelliklerinin çalışma koşullarına pek uygun olmaması nedeniyle diğer deneyler için su tayini yapılamamıştır. Tüm deneyler için su tayini yapılamadığı için yağ verimlerinin hesaplanmasında göz önünde bulundurulmamıştır. Dolayısıyla, % Y ifadesinde SF terimi görülmemektedir. Ancak, su farkı değeri (+) değer ise yağ verimi artar, su farkı değeri (-) değer ise yağ verimi azalır.

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

#### 4.2. ÜRÜN DAĞILIMI ve TOPLAM DÖNÜŞÜM ÜZERİNE DENEY KOŞULLARININ ETKİSİ

##### 4.2.1. Sıcaklık Etkisi

Elbistan ve Yatağan linyiti ile 400°C'dan başlayarak 20°C artımlar ile 460°C'a kadar, 40 bar basınç altında, çözücü olarak krezot yağı, ortam gazı 3CO/1H<sub>2</sub> karışımı ve çözücü/liniyit oranı kuru temelde 2 alınarak sıcaklığın verimler üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu deneylerde kullanılan Elbistan linyit numunesi % 17,51, Yatağan linyit numunesi ise % 27,37 nem içermektedir. Deneylerde elde edilen sonuçlar Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Tablo 4.4.. Linyit Numunesi Kullanılarak Yapılan Deneylerin Bulguları

| Deney No | P <sub>i</sub> ; P <sub>o</sub><br>(bar) | P <sub>s</sub><br>(bar) | G<br>(% kkt) | Y <sup>+</sup><br>(% kkt) | A<br>(% kkt) | PA<br>(% kkt) | R<br>(% kkt) | HT<br>(% kkt) | COT<br>(% kkt) | TD<br>(% kkt) | Y/A | SF<br>(% kkt) |
|----------|------------------------------------------|-------------------------|--------------|---------------------------|--------------|---------------|--------------|---------------|----------------|---------------|-----|---------------|
| 1        | 110 ; 130                                | 40                      | 29,5         | 11,7                      | 19,1         | 6,7           | 38,1         | 0,5           | 4,6            | 61,9          | 0,6 | -             |
| 2        | 130 ; 132                                | 41                      | 30,2         | 23,6                      | 28,2         | 4,7           | 30,7         | 0,08          | 17,3           | 69,3          | 1,8 | -             |
| 3        | 128 ; 140                                | 41                      | 32,6         | 29,3                      | 18,3         | 4,6           | 34,3         | 0,08          | 19,0           | 65,7          | 1,6 | -             |
| 4        | 142 ; 155                                | 44                      | 50,2         | 24,4                      | 16,1         | 3,1           | 33,4         | 0,06          | 27,1           | 66,6          | 1,5 | -             |
| 5        | 180 ; 180                                | 60                      | 57,7         | 37,1                      | 18,1         | 5,1           | 18,3         | 0,2           | 36,1           | 81,7          | 2,0 | 5,4           |
| 6        | 195 ; 195                                | 68                      | 55,6         | 44,5                      | 15,1         | 2,0           | 20,4         | 0,4           | 37,6           | 79,6          | 1,4 | -             |
| 7        | 182 ; 181                                | 67                      | 54,0         | 37,8                      | 19,2         | 3,0           | 9,8          | 0,2           | 23,6           | 90,2          | 1,5 | -             |
| 8        | 150 ; 163                                | 44                      | 32,5         | 15,0                      | 21,7         | 3,8           | 27,4         | 0,3           | 0,1            | 72,6          | 0,7 | -             |
| 9        | 162 ; 172                                | 42                      | 32,2         | 33,8                      | 27,2         | 1,5           | 21,0         | 0,04          | 15,7           | 79,0          | 1,2 | -             |
| 10       | 172 ; 181                                | 41                      | 36,4         | 36,6                      | 15,6         | 0,8           | 31,5         | 1,0           | 19,9           | 68,5          | 1,5 | 1,6           |
| 11       | 182 ; 192                                | 48                      | 51,9         | 23,4                      | 17,3         | 0,8           | 30,4         | 0,07          | 23,7           | 69,6          | 1,3 | 8,6           |
| 12       | 210 ; 215                                | 60                      | 59,8         | 38,2                      | 22,7         | 3,0           | 12,4         | 0,06          | 36,0           | 87,6          | 1,7 | 7,7           |
| 13       | 202 ; 202                                | 67                      | 56,5         | 47,3                      | 19,5         | 4,0           | 16,5         | 0,6           | 43,2           | 83,5          | 1,6 | -             |
| 14       | 217 ; 220                                | 73                      | 54,6         | 42,2                      | 23,4         | 3,2           | 9,8          | 0,4           | 32,8           | 90,2          | 1,9 | -             |



Tablo 4.4'ün Devamı ...

| Deney No | $P_i$ ; $P_o$<br>(bar) | $P_s$<br>(bar) | G<br>(% kkt) | $Y^+$<br>(% kkt) | A<br>(% kkt) | PA<br>(% kkt) | R<br>(% kkt) | HT<br>(% kkt) | TD<br>(% kkt) | Y/A  | SF<br>(% kkt) |
|----------|------------------------|----------------|--------------|------------------|--------------|---------------|--------------|---------------|---------------|------|---------------|
| 15       | 192 ; 191              | 61             | 18,5         | 46,0             | 22,6         | 4,0           | 9,3          | 0,4           | 90,7          | 1,7  | 1,6           |
| 16       | 192 ; 193              | 62             | 20,0         | 45,8             | 24,4         | 3,0           | 9,2          | 2,4           | 90,8          | 1,9  | 0,4           |
| 17       | 218 ; 212              | 58             | 18,6         | 46,8             | 21,0         | 4,2           | 10,4         | 1,0           | 89,6          | 1,6  | 1,4           |
| 18       | 218 ; 230              | 69             | 20,6         | 48,6             | 18,8         | 5,0           | 8,8          | 1,8           | 91,2          | 2,0  | 0,9           |
| 19       | 158 ; 152              | 51             | 8,3          | 61,9             | 20,8         | 2,3           | 11,0         | 4,3           | 89,0          | 2,9  | -             |
| 20       | 162 ; 156              | 45             | 6,4          | 65,3             | 19,6         | 7,3           | 6,3          | 4,9           | 93,6          | 3,3  | -             |
| 21       | 180 ; 185              | 57             | 18,6         | 66,3             | 8,4          | 4,7           | 4,9          | 2,9           | 95,1          | 2,6  | -16,7         |
| 22       | 213 ; 223              | 68             | 14,8         | 38,7             | 15,7         | 2,1           | 34,5         | 2,8           | 65,5          | 7,5  | -             |
| 23       | 175 ; 172              | 49             | 12,3         | 67,2             | 14,2         | 2,3           | 7,0          | 3,0           | 93,0          | 4,0  | -             |
| 24       | 168 ; 158              | 45             | 16,0         | 54,8             | 18,7         | 1,8           | 12,4         | 3,7           | 87,6          | 2,2  | -             |
| 25       | 165 ; 174              | 47             | 10,8         | 76,3             | 10,9         | 1,3           | 4,6          | 3,9           | 95,4          | 6,7  | -             |
| 26       | 162 ; 165              | 55             | 18,3         | 36,5             | 20,5         | 0,9           | 29,2         | 5,4           | 70,8          | 1,3  | -             |
| 27       | 165 ; 162              | 43             | 10,0         | 79,9             | 6,8          | 0,4           | 5,8          | 2,9           | 94,2          | 11,8 | -             |

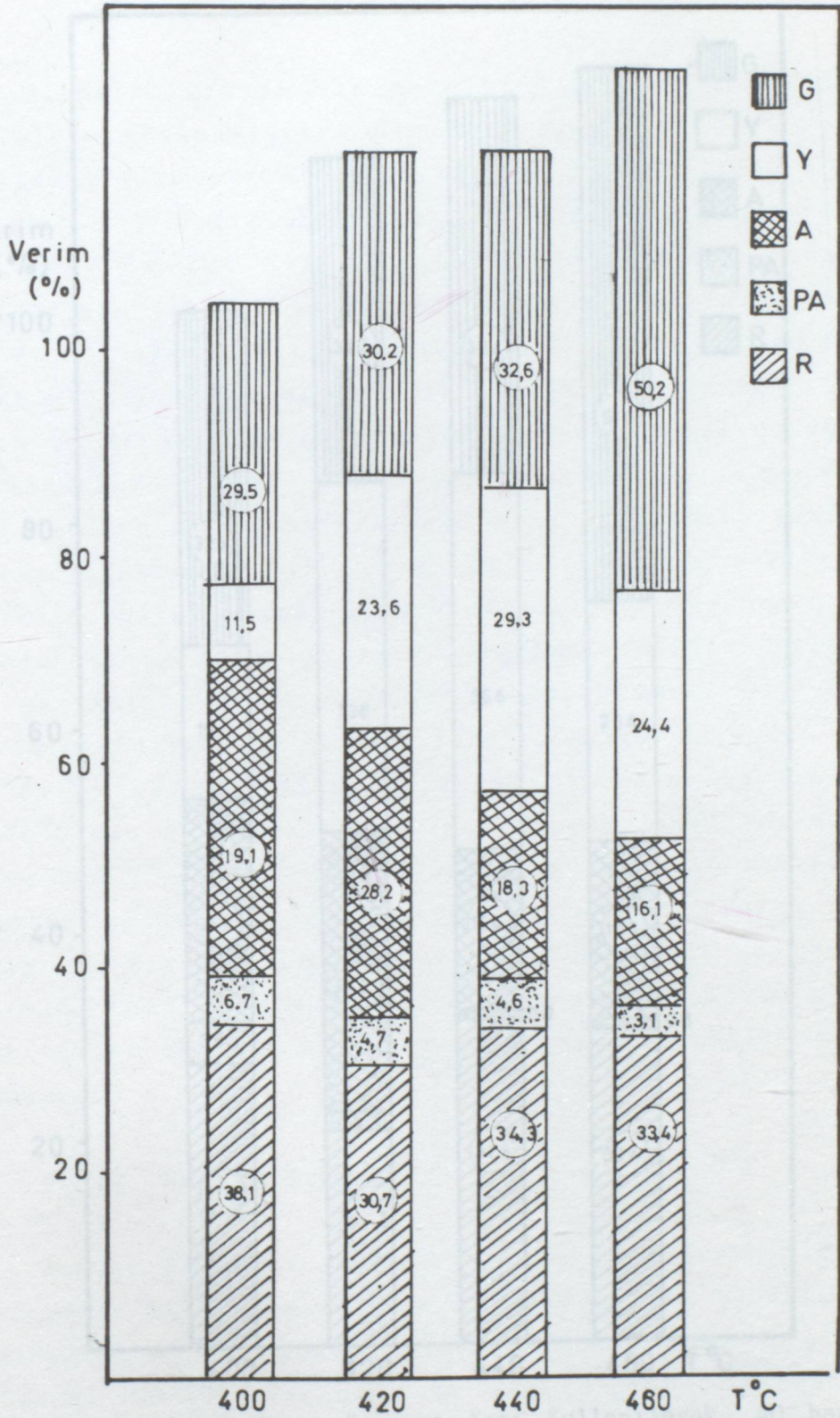


Tablo 4.4'ün Devamı ...

| Deney No | $P_i$ ; $P_o$ (bar) | $P_s$ (bar) | G (% kkt) | $Y^+$ (% kkt) | A (% kkt) | PA (% kkt) | R (% kkt) | HT (% kkt) | TD (% kkt) | Y/A | SF (% kkt) |
|----------|---------------------|-------------|-----------|---------------|-----------|------------|-----------|------------|------------|-----|------------|
| 28       | 145 ; 152           | 50          | 10,2      | 70,9          | 11,3      | 1,0        | 11,3      | 4,7        | 88,7       | 5,0 | -          |
| 29       | 152 ; 157           | 54          | 12,6      | 41,7          | 17,1      | 3,1        | 28,3      | 2,8        | 71,7       | 1,9 | -          |
| 30       | 175 ; 171           | 47          | 12,4      | 54,8          | 24,3      | 5,1        | 7,5       | 4,1        | 92,5       | 2,3 | -15,7      |
| 31       | 219 ; 210           | 65          | 18,8      | 43,1          | 12,3      | 2,6        | 26,5      | 3,4        | 73,5       | 3,7 | -          |

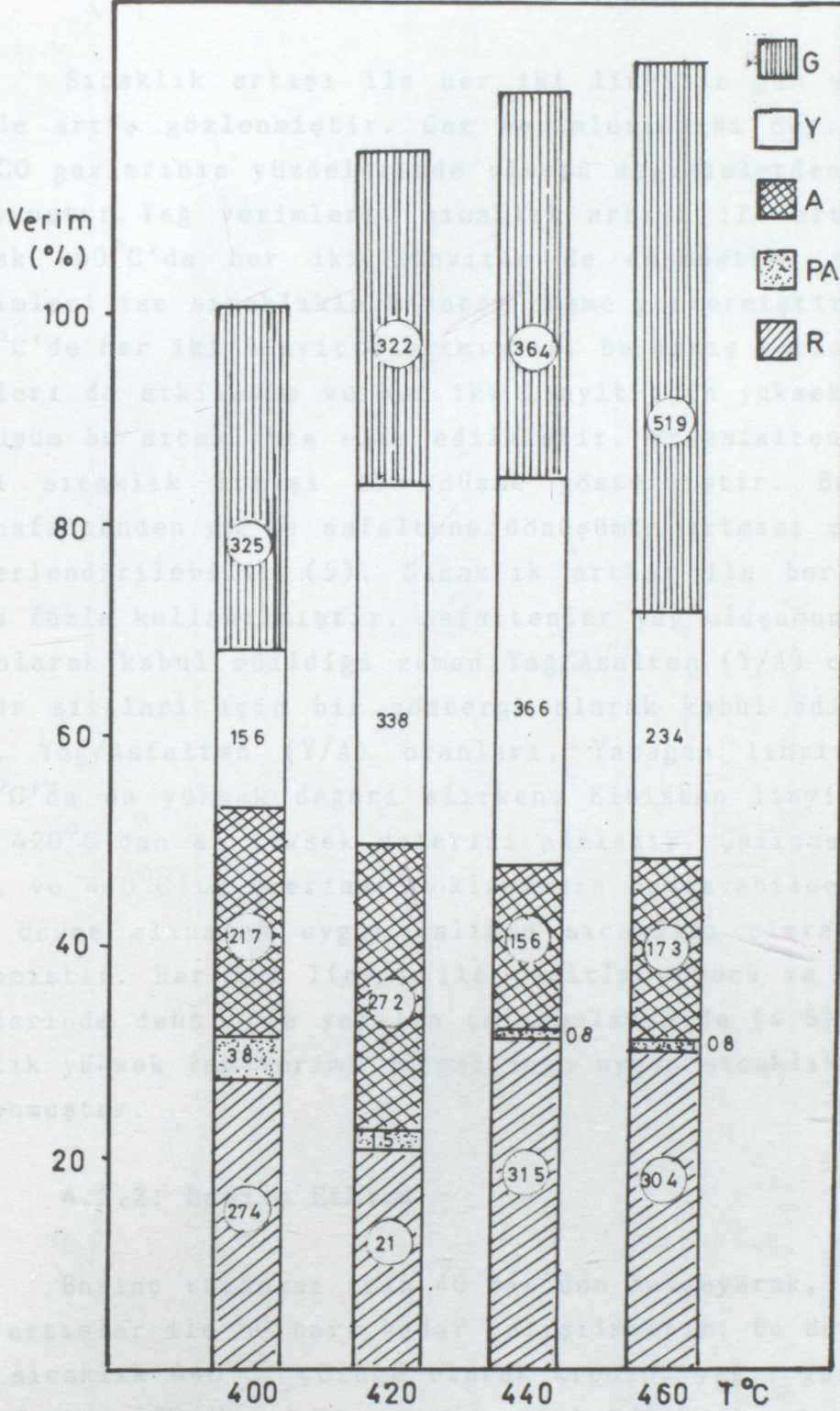
+ Yağ verimleri SF değerleri göz önüne alınmadan hesaplanmıştır.





Şekil 4.1. Elbistan Linyiti ve Kreozot Yağı Kullanılarak, 40 bar'da,  $3\text{CO}/1\text{H}_2$  Gaz Karışımında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; S/L = 2 ve t = 1 saat





Şekil 4.2. Yatağan Linyiti ve Kreozot Yağı Kullanılarak, 40 bar'da,  $3\text{CO}/1\text{H}_2$  Gaz Karışımında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; S/L = 2 ve t = 1 saat

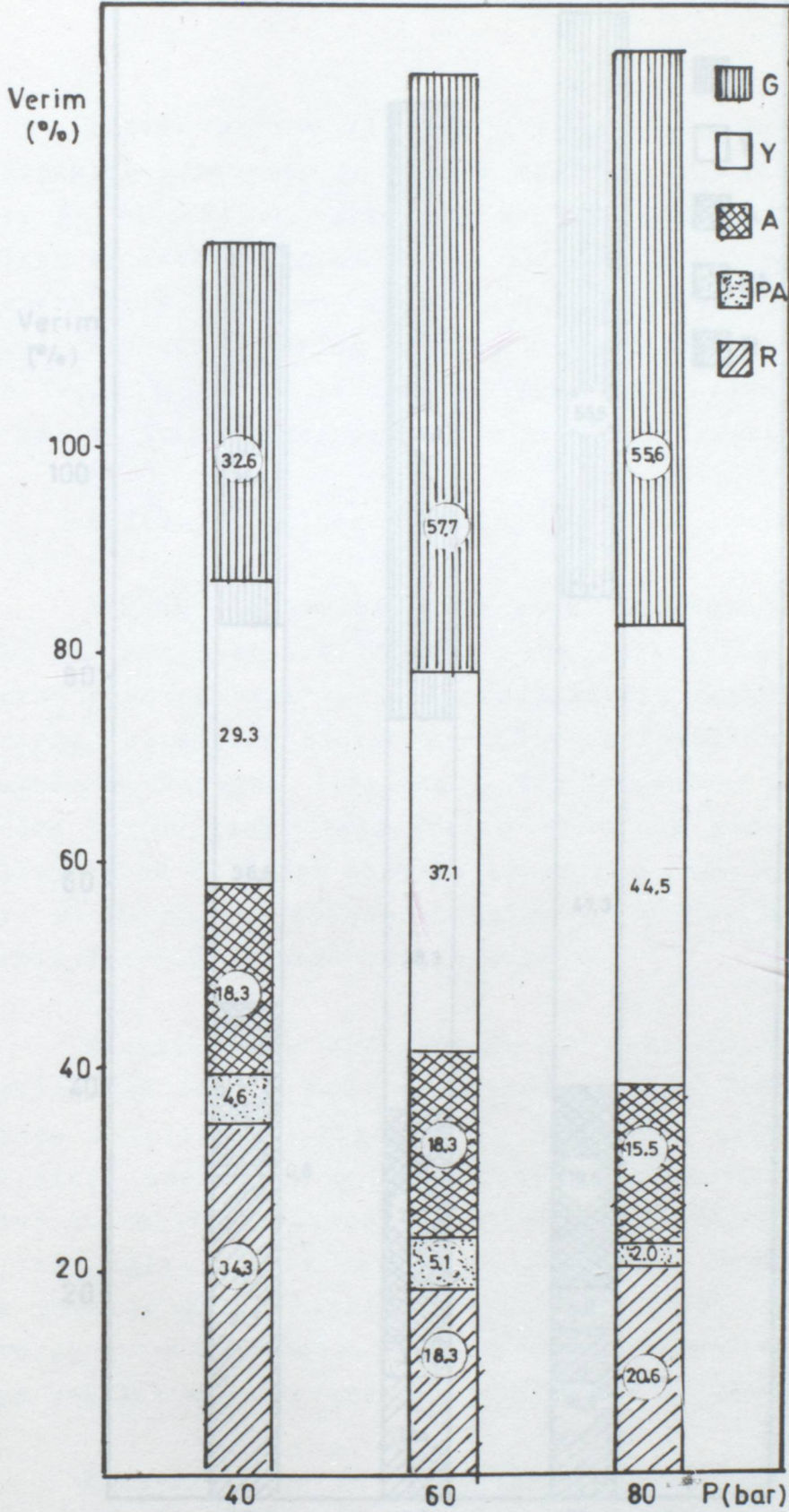


Sıcaklık artışı ile her iki linyitin gaz verimlerinde artış gözlenmiştir. Gaz verimlerindeki değişim  $\text{CO}_2$  ve CO gazlarının yüzdelerinde oluşan değişimlerden dolayı oluşmuştur. Yağ verimleri, sıcaklık artışı ile artmıştır, ancak  $460^\circ\text{C}$ 'da her iki linyitte de düşmüştür. Asfaltten verimleri ise sıcaklıkla beraber düşme göstermiştir; fakat  $420^\circ\text{C}$ 'de her iki linyitte artmıştır. Bu artış toplam dönüşümleri de etkilemiş ve her iki linyit için yüksek toplam dönüşüm bu sıcaklıkta elde edilmiştir. Preasfaltten verimleri sıcaklık artışı ile düşme göstermiştir. Bu düşme preasfaltenden yağ ve asfaltene dönüşümün artması şeklinde değerlendirilebilir (5). Sıcaklık artışı ile beraber CO daha fazla kullanılmıştır. Asfalttenler yağ oluşumunda aracı olarak kabul edildiği zaman Yağ/Asaltten (Y/A) oranları kömür sıvıları için bir gösterge olarak kabul edilebilir (4). Yağ/Asfaltten (Y/A) oranları, Yatağan linyiti için  $440^\circ\text{C}$ 'da en yüksek değeri alırken, Elbistan linyiti için ise  $420^\circ\text{C}$ 'dan en yüksek değerini almıştır. Çalışma sonuçları ve  $440^\circ\text{C}$ 'ın üzerinde koklaşmanın başlayabileceği (4) göz önüne alınarak uygun çalışma sıcaklığı olarak  $440^\circ\text{C}$  alınmıştır. Her iki linyit ile çeşitli çözücü ve gaz ortamlarında daha önce yapılan çalışmalarda da (4,5) bu sıcaklık yüksek yağ verimi eldesi için uygun sıcaklık olarak bulunmuştur.

#### 4.2.2. Basınç Etkisi

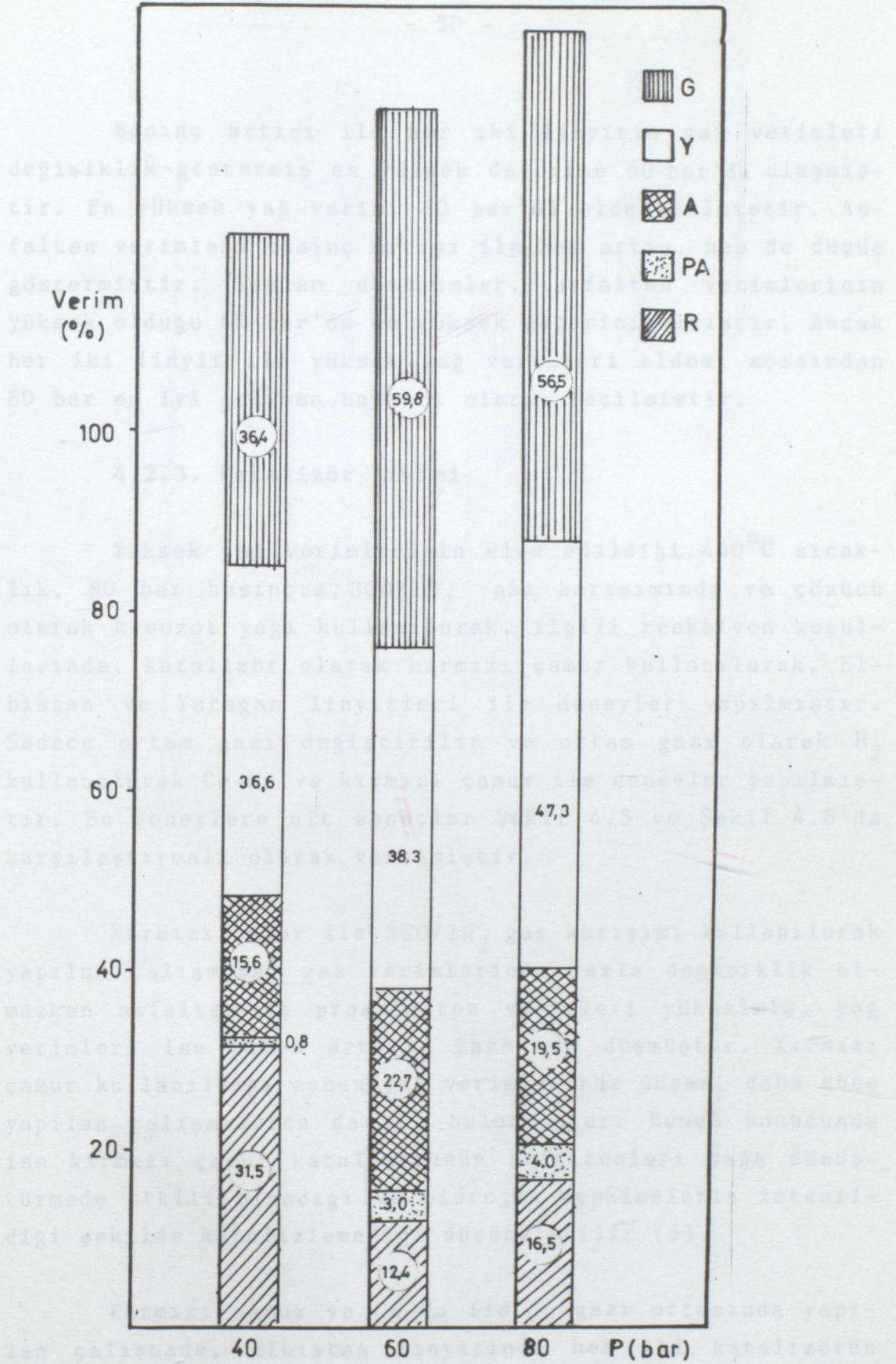
Basınç taraması için 40 bar'dan başlayarak, 20 bar'lık artışlar ile 80 bara kadar çalışılmıştır. Bu deneylerde, sıcaklık  $440^\circ\text{C}$ , çözücü olarak kreozot yağı, gaz ortamı olarak  $3\text{CO}/1\text{H}_2$  karışımı ve çözücü/linyit oranı kuru temelde 2 alınarak çalışılmıştır. Deneylerde kullanılan Elbistan linyiti % 17,51, Yatağan linyiti ise % 27,37 nem içermektedir. Deneylerde elde edilen sonuçlar Şekil 4.3 ve 4.4'de gösterilmiştir.





Şekil 4.3. Elbistan Linyiti ve Kreozot Yağı Kullanılarak, 440°C'da, 3CO/1H<sub>2</sub> Gaz Karışımında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; S/L = 2 ve t = 1 saat





Şekil 4.4. Yatağan Linyiti ve Kreozot Yağı Kullanılarak, 440°C'da, 3CO/1H<sub>2</sub> Gaz Karışımında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; S/L = 2 ve t = 1 saat



Basınç artışı ile her iki linyitin gaz verimleri değişiklik göstermiş en yüksek değerine 60 bar'da ulaşmıştır. En yüksek yağ verimi 80 bar'da elde edilmiştir. Asfaltten verimleri basınç artışı ile hem artış, hem de düşüş göstermiştir. Toplam dönüşümler, asfaltten verimlerinin yüksek olduğu 60 bar'da en yüksek değerini almıştır. Ancak her iki linyit ile yüksek yağ verimleri eldesi açısından 80 bar en iyi çalışma basıncı olarak seçilmiştir.

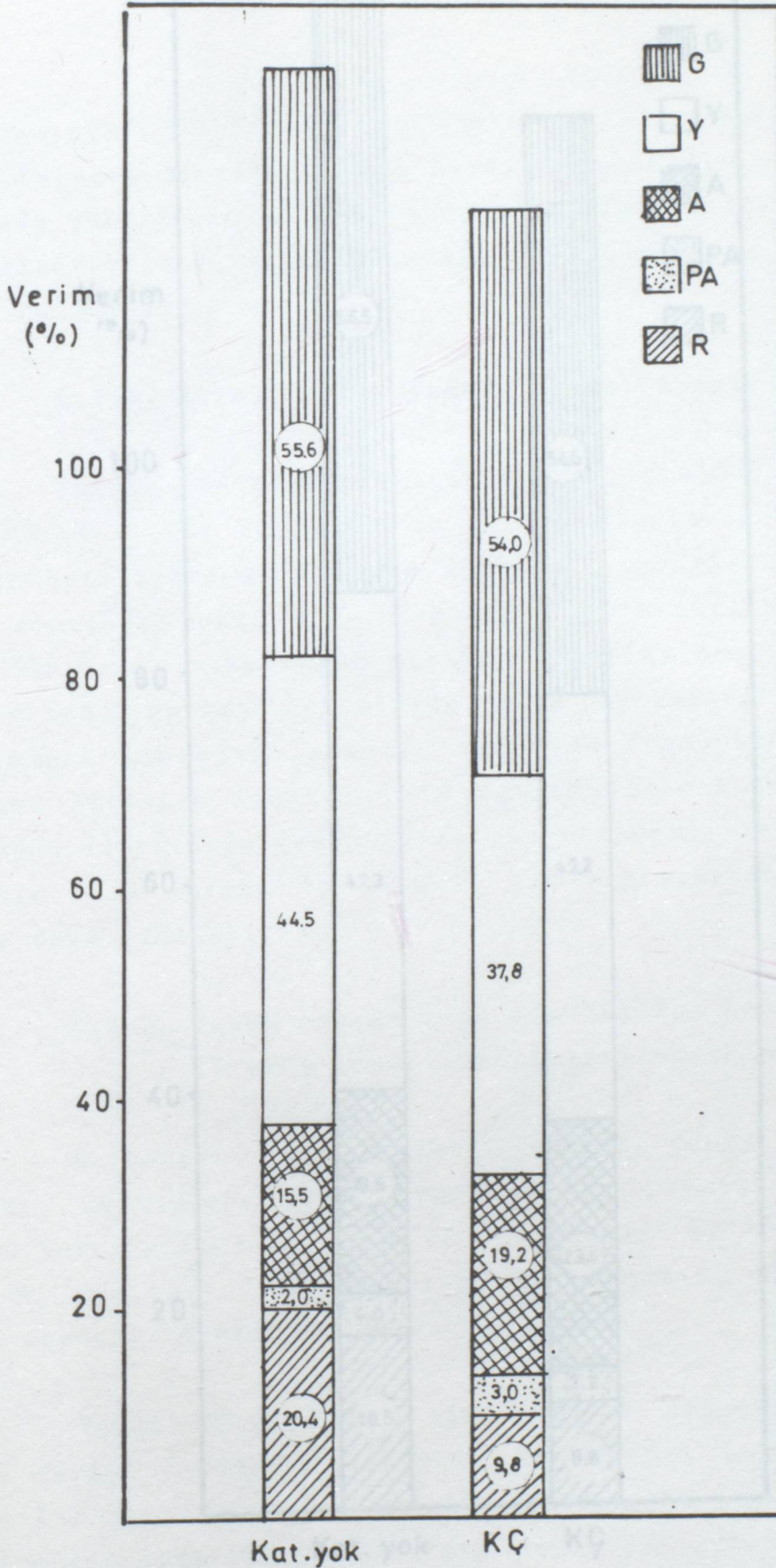
#### 4.2.3. Katalizör Etkisi

Yüksek yağ verimlerinin elde edildiği 440°C sıcaklık, 80 bar basınçta,  $3\text{CO}/1\text{H}_2$  gaz karışımında ve çözücü olarak kreozot yağı kullanılarak, ilgili reaksiyon koşullarında, katalizör olarak kırmızı çamur kullanılarak, Elbistan ve Yatağan linyitleri ile deneyler yapılmıştır. Sadece ortam gazı değiştirilip ve ortam gazı olarak  $\text{H}_2$  kullanılarak Co-Mo ve kırmızı çamur ile deneyler yapılmıştır. Bu deneylere ait sonuçlar Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Kırmızı çamur ile  $3\text{CO}/1\text{H}_2$  gaz karışımı kullanılarak yapılan çalışmada, gaz verimlerinde fazla değişiklik olmazken asfaltten ve preasfaltten verimleri yükselmiş, yağ verimleri ise bazen artmış, bazen de düşmüştür. Kırmızı çamur kullanıldığı zaman yağ verimlerinde düşme, daha önce yapılan çalışmalarda da (5) bulunmuştur. Bunun sonucunda ise kırmızı çamur katalizörünün asfalttenleri yağa dönüştürmede etkili olmadığı ve hidrojen tepkimelerin istenildiği şekilde katalizlemediği düşünülebilir (5).

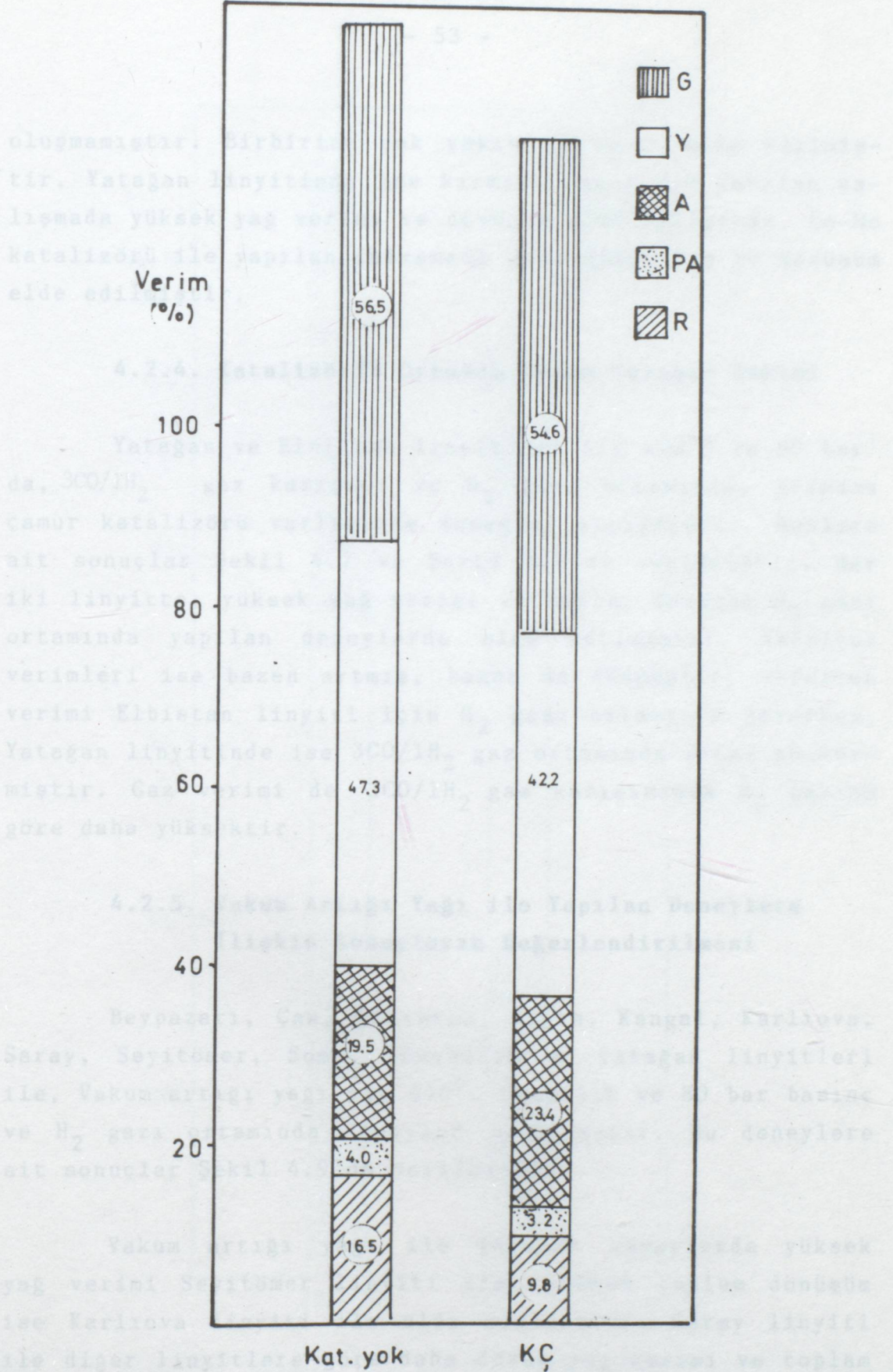
Kırmızı çamur ve Co-Mo ile  $\text{H}_2$  gazı ortamında yapılan çalışmada, Elbistan linyitinde her iki katalizörün varlığında elde edilen verimler arasında büyük fark





Şekil 4.5. Elbistan Linyiti ve Kreozot Yağı Kullanılarak, Katalizör Etkisini Saptamak Üzere, 440°C ve 80 bar'da 3CO/1H<sub>2</sub> Gaz Karışımında Yapılan Deneylerin Sonuçları; S/L = 2 ve t = 1 saat





Şekil 4.6. Yatağan Linyiti ve Kreozot Yağı Kullanılarak; Katalizör Etkisini Saptamak Üzere, 440°C ve 80 bar'da, 3CO/1H<sub>2</sub> Gaz Karışımında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; S/L = 2 ve t = 1 saat



oluşmamıştır. Birbirine çok yakın verimler elde edilmiştir. Yatağan linyitinde ise kırmızı çamur ile yapılan çalışmada yüksek yağ verimi ve dönüşüm elde edilirken, Co-Mo katalizörü ile yapılan çalışmada daha düşük yağ ve dönüşüm elde edilmiştir.

#### 4.2.4. Katalizörlü Ortamda Ortam Gazının Etkisi

Yatağan ve Elbistan linyitleri ile 440°C ve 80 bar'da,  $3CO/1H_2$  gaz karışımı ve  $H_2$  gazı ortamında, kırmızı çamur katalizörü varlığında deneyler yapılmıştır. Bunlara ait sonuçlar Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de verilmiştir. Her iki linyitte, yüksek yağ verimi ve toplam dönüşüm  $H_2$  gazı ortamında yapılan deneylerde elde edilmiştir. Asfaltin verimleri ise bazen artmış, bazen de düşmüştür. Asfaltin verimi Elbistan linyiti için  $H_2$  gazı ortamında artarken, Yatağan linyitinde ise  $3CO/1H_2$  gaz ortamında artma göstermiştir. Gaz verimi de  $3CO/1H_2$  gaz karışımında  $H_2$  gazına göre daha yüksektir.

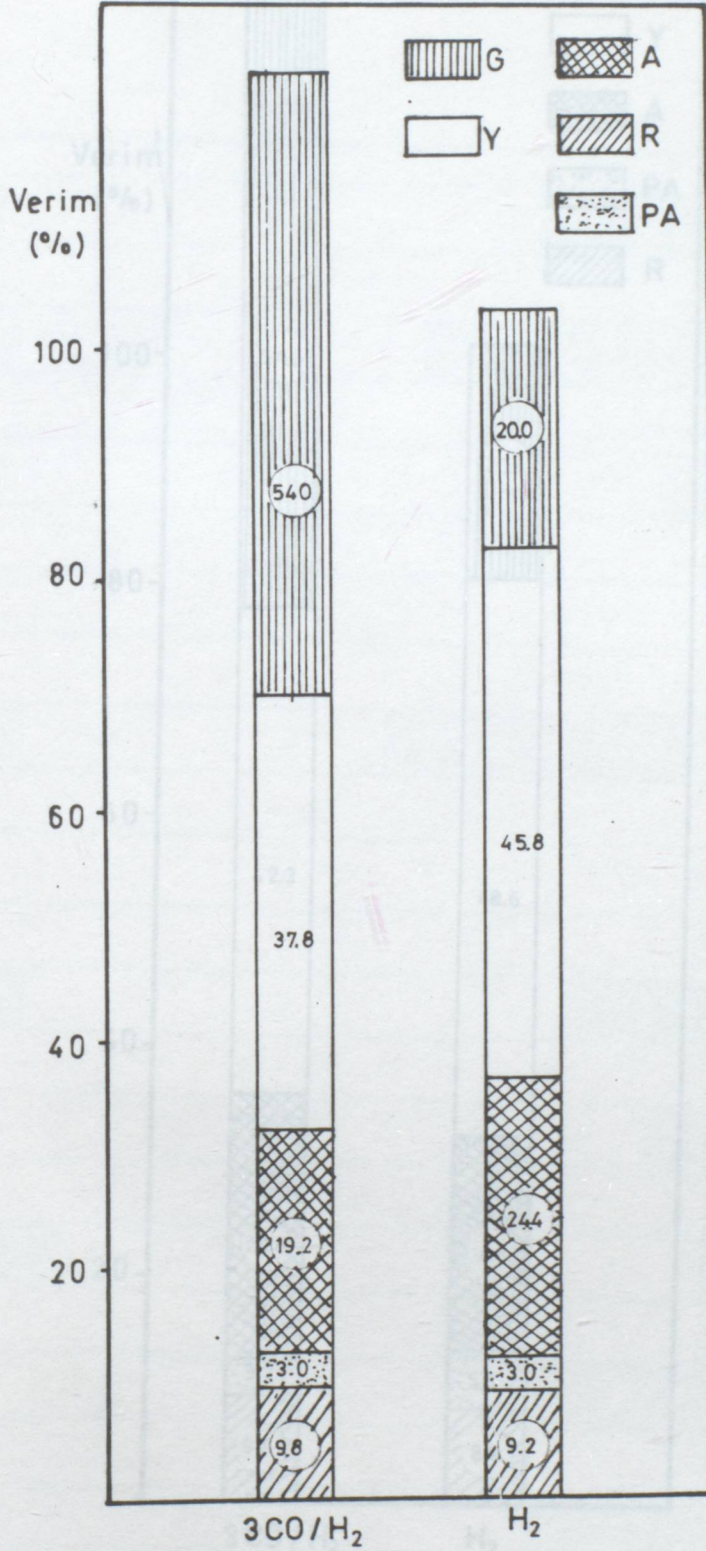
#### 4.2.5. Vakum Artığı Yağı ile Yapılan Deneylere İlişkin Sonuçların Değerlendirilmesi

Beypazarı, Çan, Elbistan, Ilgın, Kangal, Karlıova, Saray, Seyitömer, Soma, Tunçbilek ve Yatağan linyitleri ile, Vakum artığı yağı ile 440°C sıcaklık ve 80 bar basınç ve  $H_2$  gazı ortamında deneyler yapılmıştır. Bu deneylere ait sonuçlar Şekil 4.9'da verilmiştir.

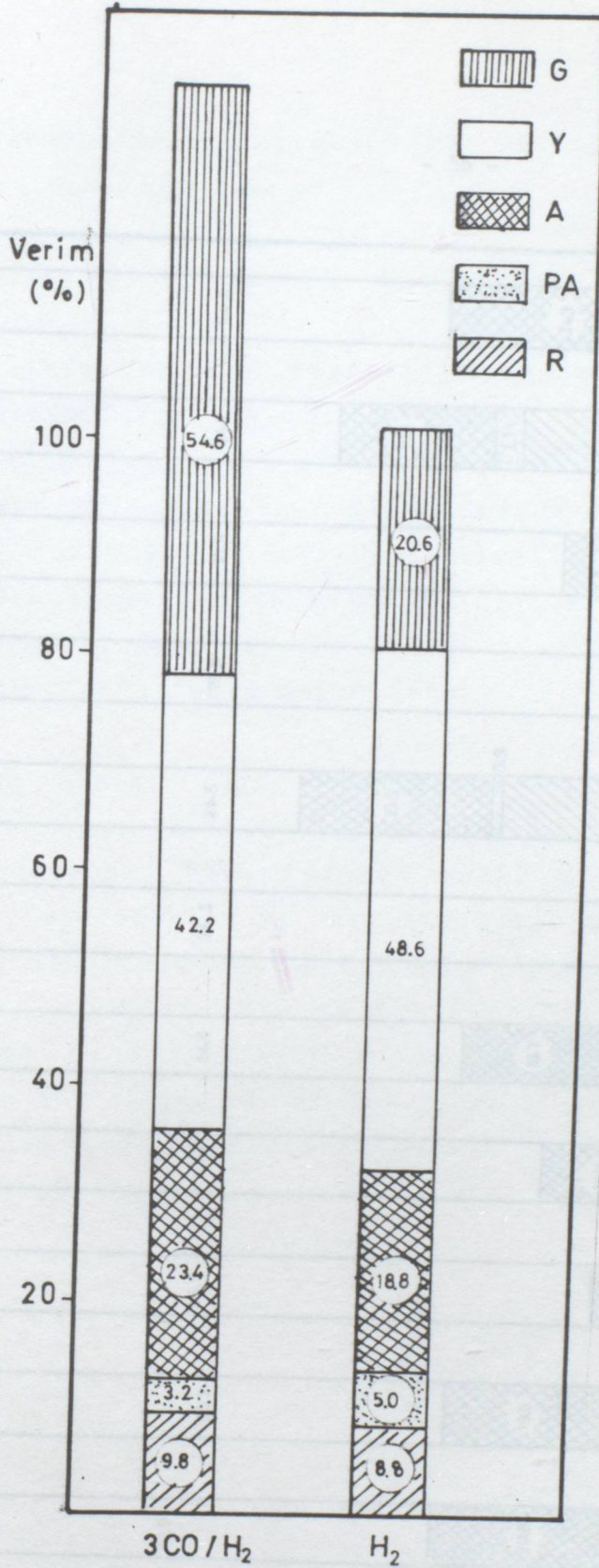
Vakum artığı yağı ile yapılan deneylerde yüksek yağ verimi Seyitömer linyiti ile, yüksek toplam dönüşüm ise Karlıova linyiti ile elde edilmiştir. Saray linyiti ile diğer linyitlere göre daha düşük yağ verimi ve toplam

80 bar'da, Kırmızı Çamur Katalizörü ile, Fesitil Gaz Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları, S/İ = 2 ve t = 1 saat





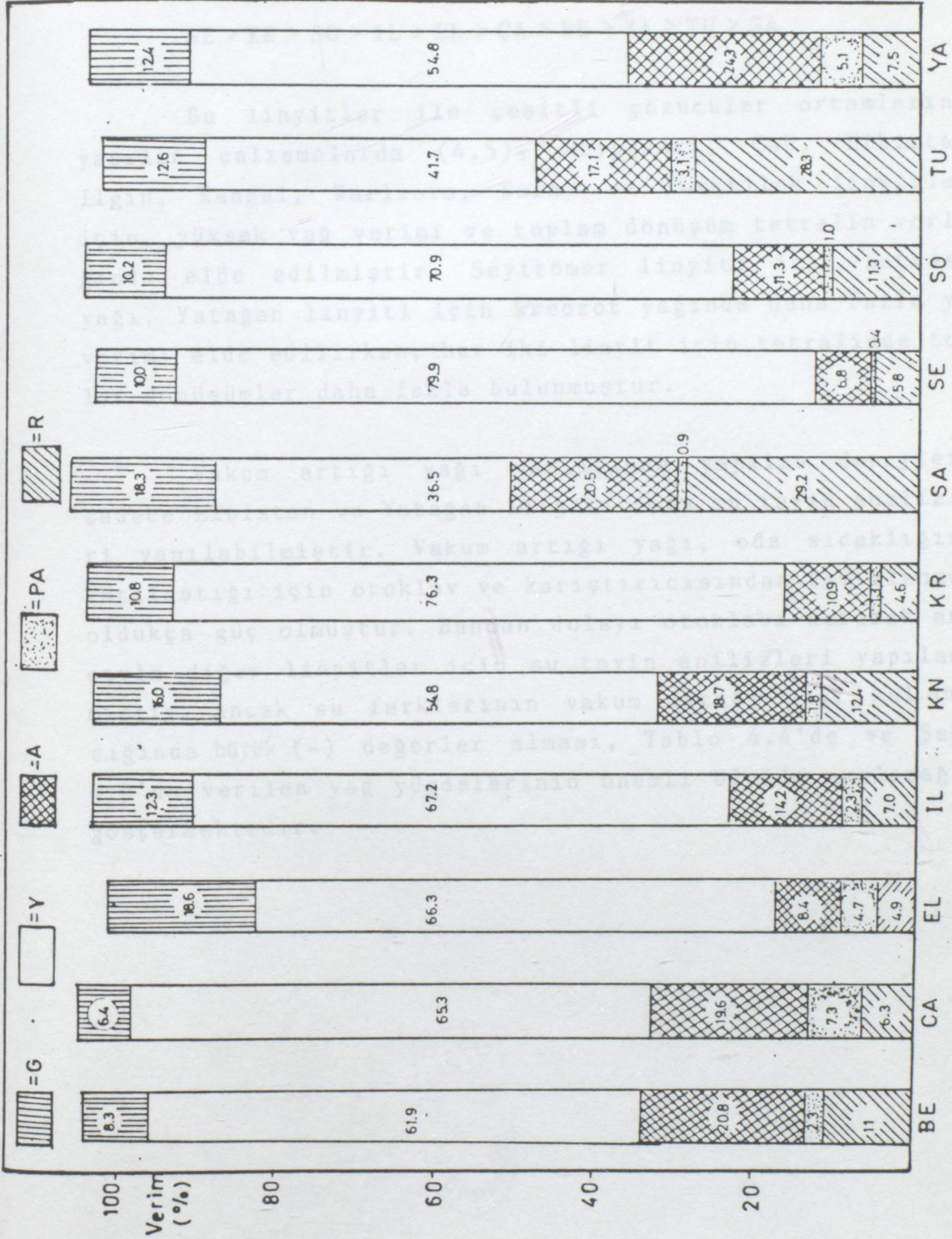
Şekil 4.7. Elbistan Linyiti ve Kreozot Yağı Kullanılarak, 440°C, 80 bar'da, Kırmızı Çamur Katalizörü ile, Çeşitli Gaz Ortamlarında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları, S/L = 2 ve t = 1 saat



Şekil 4.8. Yatağan Linyiti ve Kreozot Yağı Kullanılarak, 440°C'da, 80 bar'da, Kırmızı Çamur Katalizörü İle Çeşitli Gaz Ortamlarında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; S/L = 2 ve t = 1 saat



dönüşüm bulunmuştur. Linyitler yağ verimlerine göre şu şekilde sıralanmaktadır :



Şekil 4.9. Vakum Artığı Yağ Kullanılarak, 440°C'da, 80 bar'da, H<sub>2</sub> Gazı Ortamında, Çeşitli Linyitler ile Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; S/L = 2 ve t = 1 saat

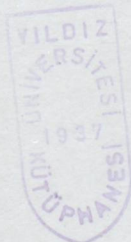


dönüşüm bulunmuştur. Linyitler yağ verimlerine göre şu şekilde sıralanmaktadırlar :

SE > KR > SO > IL > EL > ÇA > BE > YA > TU > SA

Bu linyitler ile çeşitli çözücüler ortamlarında yapılan çalışmalarda (4,5), Beypazarı, Çan, Elbistan, Ilgın, Kangal, Karlıova, Saray ve Tunçbilek linyitleri için, yüksek yağ verimi ve toplam dönüşüm tetralin varlığında elde edilmiştir. Seyitömer linyiti için antrasen yağı, Yatağan linyiti için kreozot yağında daha fazla yağ verimi elde edilirken, her iki linyit için tetralinde toplam dönüşümler daha fazla bulunmuştur.

Vakum artığı yağı varlığında yapılan deneylerde sadece Elbistan ve Yatağan linyiti için su tayin analizleri yapılabilmektedir. Vakum artığı yağı, oda sıcaklığında katılaştığı için otoklav ve karıştırıcısından temizlenmesi oldukça güç olmuştur. Bundan dolayı otoklavı korumak amacıyla diğer linyitler için su tayin analizleri yapılamamıştır. Ancak su farklarının vakum artığı yağı kullanıldığında büyük (-) değerler alması, Tablo 4.4'de ve Şekil 4.9'da verilen yağ yüzdelerinin önemli ölçüde azalacağını göstermektedir.





## S O N U Ç L A R v e Ö N E R İ L E R

Daha önceki çalışmalarda seçilmiş olan 11 deney numunesi ile, bu çalışmaları tamamlamak amacıyla değişik deneyler yapılmıştır.  $\text{CO}/\text{H}_2$  gaz karışımı ve nemli linier numuneleri ile yapılan sivilleştirme deneylerinde literatürde rastlanılan sonuçlara benzer sonuçlar elde edilmiştir; fakat bu farkı için yapılan deneylerin sonuçlarında, bazı tutarsızlıkların elde edilmesi nedeniyle, bu değerler ve sonuçlara dikkat edilmemiştir. **B Ö L Ü M 5** Bu çalışmada bir çalışma olarak vakum artığı yağı varlığında linier sivilleştirme deneyleri yapılmıştır. Vakum artığı yağı ile yapılan deneyler için su tazyik analizleri, deneyel güçlükler yüzünden tüm linierler için yapılmamıştır. Bu yüzden yağ verim yüzdelerini düzeltmede bu değerler kullanılmamıştır. Bu farkı değerleri beklenenden daha fazla farkta bulunmuştur. Ancak, vakum artığı ile yapılan deneylerin sivilleştirme hızları ile yağ verim yüzdeleri arasında bir ilişki bulunmuştur. Bu farkı değerleri beklenenden daha fazla farkta bulunmuştur. Ancak, vakum artığı ile yapılan deneylerin sivilleştirme hızları ile yağ verim yüzdeleri arasında bir ilişki bulunmuştur. Bu farkı değerleri beklenenden daha fazla farkta bulunmuştur.

Bundan sonraki çalışmalarda, değişik Türk literatürünün deneyleri, su farkı sonuçları, daha açıkla elde edilebilir ve bir modelleme çalışması yapılması önerilmektedir.

## S O N U Ç L A R ve Ö N E R İ L E R

Daha önceki çalışmalarda seçilmiş olan 11 linyit numunesi ile, bu çalışmaları tamamlamak amacıyla çeşitli deneyler yapılmıştır.  $3CO/1H_2$  gaz karışımı ve nemli linyit numuneleri ile yapılan sıvılaştırma deneylerinde literatürde rastlanan sonuçlara benzer sonuçlar elde edilmiştir; fakat su farkı için yapılan deneylerin sonuçlarında, bazı tutarsızlıkların elde edilmesi nedeniyle, bu değerler verimlere dahil edilmemiştir. Bunun yanında özgün bir çalışma olarak vakum artığı yağı varlığında linyit sıvılaştırma deneyleri yapılmıştır. Vakum artığı yağı ile yapılan deneyler için su tayin analizleri, deneysel güçlükler yüzünden tüm linyitler için yapılamamıştır. Bu yüzden yağ verim yüzdelerini düzeltmede bu değerler kullanılamamıştır. Su farkı değerleri beklenenden daha fazla miktarlarda bulunmuştur. Ancak, vakum artığı ile yapılan deneylerin dışındaki deneylerde su farkı değerleri fazla olmadığından, yağ verimi sonuçlarının fazla etkilenmeyeceği anlaşılmaktadır.

Bundan sonraki çalışmalarda, değişik Türk linyitlerinin denenmesi, su farkı sonuçlarının daha sağlıklı elde edilebilmesi ve bir modelleme çalışmasının yapılması düşünülmelidir.

(ed). 7. İstanbul, 1988.

7- Taubitz, R.C., "Making Liquids From Solid Coal", Hydrocarbon Processing, 56, 9, 219, 1977.



8- Stock, L.M. "Hydrogen Transfer Reactions", Chemistry of Coal Conversion, R.H. Schlosberg, (ed) 253, New York, 1985.

9- Pişkin, S., "KÖMÜR KAYNAKLARI", Kömür Kimyası ve Teknolojisi, O. Kural (ed), 411, İstanbul, 1988.

1- Elliot, M.A. (ed), "Chemistry of Coal Utilization" Second Suppl. Vol., New York, John Wiley and Sons, 1981.

2- Bayraktar, K.N., Özkaplan, O. "Kömür Sıvılaştırma", M.T.A. Genel Müdürlüğü, Teknoloji Dairesi Başkanlığı, Yakıt Teknolojisi Servisi, Ankara, 1982.

3- Arıoğlu, E., Kural, O., "Linyit Kullanım Alanları", Kömür Kimyası ve Teknolojisi, O. Kural (ed.) 195, İstanbul, 198.

4- Bolat, E. "Doğu ve Orta Anadolu Linyitlerinin Sıvılaştırma Çalışmaları ve Seçilen Parametrelerin Sıvılaştırma Ürünleri İle Etkileşmesi", Yıldız Üniversitesi, Doktora Tezi, 1989.

5- Öner, M., "Çeşitli Parametrelerin Marmara ve Ege Bölgesi Linyitlerin Sıvılaştırma Potansiyeline Etkisi", Yıldız Üniversitesi, Doktora Tezi, 1989.

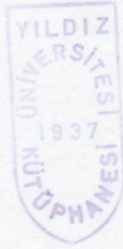
6- Özpeker, I., "Kömürün Oluşumu Petografisi ve Sınıflandırılması", Kömür Kimyası ve Teknolojisi, O. Kural (ed). 7, İstanbul, 1988.

7- Taupitz, K.C., "Making Liquids From Solid Coal", Hydrocarbon Processing, 56, 9, 219, 1977.

18- TSE, "Tuzla ve Linyitlerin Volumetrik Metotla Rutubet Tayinleri" TS-1051, 1972.

- 8- Stock, L.M. "Hydrojen Transfer Reactions", Chemistry of Coal Conversion, R.H. Schlosberg, (ed) 253, New York, 1985.
- 9- Pişkin, S., "Kömürün Sıvılaştırılması", Kömürün Kimyası ve Teknolojisi, O. Kural (ed), 411, İstanbul, 1988.
- 10- Bayraktar, K.N., Özkaplan, O., "Türk Linyitlerinin Sıvılaştırma Özellikleri", M.T.A. Genel Müdürlüğü, Yakıt Teknolojisi Servisi, Ankara, 1984.
- 11- Ann. Book of ASTM Standards, "Test For Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke", ASTM D 3175-77, 400, 26, 1980.
- 12- T.S.E. "Turba ve Linyitlerde Kül Tayini", TS 1042, 1971
- 13- Ann. Book of ASTM Standards, "Test For Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke", ASTM D 3174-73, 396, 26, 1980.
- 14- T.S.E. "Escha Metodu ile Maden Kömüründe Toplam Sülfür Tayini", TS 363, 1976.
- 15- Ann. Book of ASTM Standards, "Test For Total Sülfür in the Analysis Sample Coal and Coke "ASTM D 3177-75, 408, 26, 1980.
- 16- Ann. Book of ASTM Standards, "Test For Form of Sulfur in Coal" ASTM D 2492-80, 345, 26, 1990.
- 17- Mc Nair, H.M., Bonelli, E.J., "Basic Chromatographic Handbook" Varian Aerograph, 1969.
- 18- TSE, "Turba ve Linyitlerin Volumetrik Metotla Rutubet Tayinleri" TS 1051, 1972.





## Ö Z G E Ç M İ Ş

1964 yılında Antalya'da doğdu. İlkokulu Antalya'da, ortaokulu Aydın'da, liseyi Antalya'da okuduktan sonra 1981 yılında Gazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümüne girdi ve 1986 yılında mezun oldu. Bir yıl özel bir kuruluştaki çalıştıktan sonra 1988'de Yıldız Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümünde Yüksek Lisans yapmaya başladı. Aynı yıl bu bölüme Araştırma Görevlisi olarak girdi. Halen bu göreve devam etmektedir.



