



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Doğu ve orta anadolu
liny. sıv. çalışm.

Esen Bolat

01
38 27

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kimya

361
88

75

DOĞU VE ORTA ANADOLU LİNYİTLERİNİN
SIVILAŞTIRMA ÇALIŞMALARI VE
SEÇİLEN PARAMETRELERİN
SIVILAŞTIRMA ÜRÜNLERİYLE ETKİLEŞMESİ

DOKTORA TEZİ

Y. MÜH. ESEN BOLAT

İSTANBUL 1989

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
GENEL KİTAPLIĞI

R 361

Kot : 88
Alındığı Yer : Fen Bilimleri Enst.
Tarih : 12/12/1990
Fatura :
Fiatı : 24000 TL
Ayniyat No : 1/28
Kayıt No :
UDC : 47411
Ek : 54 378.242

+

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
45070

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Çalışmalarını boyunca bence etkili destekleyen ve yönlendiren değerli hocam Prof.Dr. Mahir MİNGER'e içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarına başlatılan bence değerli hocam Prof.Dr. Mahir ARINDI ve Prof.Dr. Ergun DEMİR'e ayrıca, çalışmalarım boyunca bilgilerini ve tecrübelerini Prof.Dr. Abdülkadir KÖYÜLU ve Y.Doç.Dr. Behriye SİĞİRCİ'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez için yardımcı olan Yildiz Üniwersitesi (YÜ) Bilimsel Araştırma (YÜBA) ve Yildiz Üniversitesi Öğrenciler Derneği (YÜÖD) ile Yildiz Üniversitesi Öğrenciler Derneği (YÜÖD) teşekkür ederim.

Bu çalışmamın bir kısmını İstanbul Kültür Üniversitesi'nde görev yaptığım Zeynep Çelebi'ye teşekkür ederim. Ayrıca bu çalışmamın bir kısmını İstanbul Kültür Üniversitesi'nde görev yaptığım Zeynep Çelebi'ye teşekkür ederim.

DOĞU VE ORTA ANADOLU LİNYİTLERİNİN
SİVİLAŞTIRMA ÇALIŞMALARI VE
SEÇİLEN PARAMETRELERİN
SİVİLAŞTIRMA ÜRÜNLERİYLE ETKİLEŞMESİ

88

Yıldırım ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmaları ve sonuçları hakkında bilgi edinmek için Prof.Dr. Mahir MİNGER'e teşekkür ederim. Ayrıca bu çalışmamın bir kısmını İstanbul Kültür Üniversitesi'nde görev yaptığım Zeynep Çelebi'ye teşekkür ederim.

Bu çalışmamın bir kısmını İstanbul Kültür Üniversitesi'nde görev yaptığım Zeynep Çelebi'ye teşekkür ederim. Ayrıca bu çalışmamın bir kısmını İstanbul Kültür Üniversitesi'nde görev yaptığım Zeynep Çelebi'ye teşekkür ederim.

DOKTORA TEZİ

Y.MÜH. ESEN BOLAT

İSTANBUL 1989



TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca beni sürekli destekleyen ve yönlendiren değerli hocam Prof.Dr. Salih DİNÇER'e içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarıma başlarken beni teşvik eden Prof.Dr.Mahir ARIKOL ve Prof.Dr. Doğan ÖZGÜR'e, ayrıca, çalışmalarım boyunca ilgisini esirgemeyen Prof.Dr. Abdülkadir KUYULU ve Y.Doç.Dr. Sabriye PİŞKİN'e teşekkürü borç bilirim.

Mali destek sağlayan Volkswagen Stiftung'a (I/61 628), TÜBİTAK'a (MAG 717) ve Yıldız Üniversitesi Araştırma Fon Müdürlüğüne (YÜAF, 87-E-04-08-23) teşekkür ederim.

Gaz analizlerinin bir kısmının Boğaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Enstitüsü Laboratuvarlarında bulunan Gaz Kromatografında yapılmasına izin veren Enstitü başkanı Prof.Dr. Yüksek İNEL'e, ayrıca, gaz analizlerinin yapılmasında yardımcı olan Y.Doç. Dr. Orhan YENİGÜN'e teşekkür ederim.

Volkswagen Stiftung'un mali desteğinin sağlanmasında yardımcı olan, antrasen ile kreozot yağlarının ve bazı ürünlerin IR ve ¹H NMR spektrumlarının Clausthal Teknik Üniversitesi Kimya Teknolojisi ve Yakıt Tekniği Enstitüsü Laboratuvarlarında çekilmesini sağlayan Enstitü başkanı Prof.Dr. H.H. Oelert'e teşekkür ederim.

Linyit numunelerinin kalorifik değerlerini saptayan Sheffield Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde görevli Mr.J.Simpson'a ve linyit numunelerinin termogravimetrik analizlerini yapan aynı Üniversitenin Malzeme Bilimleri Fakültesinde görevli Volkan GÜNAY'a teşekkür ederim.

Linyit numunelerinin sağlanmasında yardımcı olan Bölge Kömür İşletmeleri ilgililerine, ayrıca Y.Müh. Ali İhsan KARACAOĞLU'nun şahsında, antrasen ile kreozot yağlarına sağlayan Karabük Demir Çelik Fabrikaları yöneticilerine teşekkür ederim.

Çalışmalarımda değerli yardımlarını gördüğüm Y.Doç.Dr. Keriman GÜNAYDIN ve Y.Doç.Dr. Gürses ÖNER'e ayrıca teşekkür ederim.



Deneysel çalışmalarında yardımcı olan Arş.Gör. Melike CEMALOĞLU, Arş.Gör. Vahdet YILMAZ ve özellikle Arş.Gör. Mualla ÖNER'e teşekkürü borç bilirim. Ayrıca, çalışmalarım süresince çeşitli şekilde yardımları dokunan Yıldız Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü çalışanlarına teşekkür ederim.

Tüm çalışmalarım süresince her çeşit desteğini benden esirgemeni aileme içten teşekkür ederim.

ÖZET	ix
KISALTMALAR	xiii
İÇİNDEKİLER	xv
1. GİRİŞ	1
2. DENEYSEL KISIM	1
2.1. DENEYSEL KISIMIN AMAÇLARI	1
2.2. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.1. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.2. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.3. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.4. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.5. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.6. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.7. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.8. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.9. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.10. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.11. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.12. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.13. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.14. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.15. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.16. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.17. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.18. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.19. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.20. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.21. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.22. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.23. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.24. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.25. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.26. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.27. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.28. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.29. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.30. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.31. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.32. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.33. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.34. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.35. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.36. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.37. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.38. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.39. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.40. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.41. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.42. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.43. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.44. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.45. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.46. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.47. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.48. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.49. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1
2.2.50. DENEYSEL KISIMIN YAPISI	1



İÇİNDEKİLER

	SAYFA NO
TEŞEKKÜR	ii
İÇİNDEKİLER	iv
ÖZET	vii
SUMMARY	viii
TABLO LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	x
SİMGELER	xv
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
BÖLÜM 2 KAYNAK TARAMASI	4
2.1. Kömürün Özellikleri	4
2.1.1. Kömürün Sınıflandırılması	4
2.1.2. Kömürün Yapısı	5
2.1.2.1. Kömürün Fiziksel Yapısı	5
2.1.2.2. Kömürün Organik Yapısı	5
2.1.2.3. Kömürün İnorganik Yapısı	7
2.1.3. Türk Kömürleri	8
2.2. Kömürün Dönüştürülmesi	9
2.2.1. Kömürün Sıvılaştırılması ve	
Sıvılaştırma Proseslerinin Türleri	10
2.2.1.1. Piroliz	10
2.2.1.2. Ekstraksiyon	11
2.2.1.3. Hidrojenle Doğrudan	
Sıvılaştırma	13
2.2.1.4. Dolaylı Sıvılaştırma	14
2.2.2. Çözücü Varlığında Hidrojen ile	
Doğrudan Sıvılaştırma	14
2.2.3. Türk Linyitleri Kullanılarak	
Yapılmış Sıvılaştırma Çalışmalarından	
Örnekler	19



	<u>SAYFA NO</u>
BÖLÜM 3 MATERYAL, YÖNTEM VE DENEYSEL ÇALIŞMA	22
3.1. Kullanılan Maddeler	22
3.1.1. Linyit Numuneleri	22
3.1.2. Çözücüler	31
3.1.3. Katalizörler	34
3.2. Kullanılan Cihazlar ve Düzenekler	34
3.2.1. Otoklav	34
3.2.2. Gaz Kromatografik Sistem	36
3.2.3. Kolon Kromatografisi Sistemi	39
3.3. Deneylerin Yapılışı	39
BÖLÜM 4 BULGULAR VE TARTIŞMA	48
4.1. Ürünlerin Genel Dağılımı ve Toplam Dönüşüm	48
4.1.1. Deneysel Koşulların Ürün Dağılımına ve Toplam Dönüşüme Etkisi	60
4.1.1.1. Sıcaklık Etkisi	60
4.1.1.2. Basınç Etkisi	64
4.1.1.3. Ortam Gazı Etkisi	68
4.1.1.4. İlgili Koşullardaki Reaksiyon Süresi ve S/L Oranı Etkisi	73
4.1.1.5. Çözücü Etkisi	74
4.1.1.6. Katalizör Etkisi	84
4.1.1.7. Linyit Numunelerinin Özelliklerinin Etkisi	86
4.1.2. Türk Linyitleriyle Başkaları Tarafından Yapılan Sıvılaştırma Çalışmalarıyla Karşılaştırma	97
4.2. Ürünlerin Ayrı Ayrı İncelenmesi	97
4.2.1. CO ₂ ve CO Gazları	97
4.2.2. Yağ ve Asfaltınlar	101
4.2.2.1. Kromatografik Fraksiyonların IR Spektroskopisi	102
4.2.2.2. Kromatografik Fraksiyonların ¹ H NMR Spektroskopisi	105



4.2.3. Artıklar	109
4.2.3.1. KUl Dengesinden Toplam Dönüşüm	117
BÖLÜM 5 SONUÇLAR VE ÖNERİLER	123
5.1. Sonuçlar	123
5.2. Öneriler	126
EK KURUTMA EĞRİLERİNİN ÇİZİLMESİ	127
KAYNAKLAR	128
ÖZGEÇMİŞ	



ÖZET

Bu çalışmada, Beypazarı, Elbistan, Ilgın, Kangal ve Karlıova linyit numunelerinin değişik gaz ortamlarında ve çeşitli çözücüler kullanılarak sıvılaştırılması sırasında, bazı katalizörlerin ve çeşitli deneysel parametrelerin verimler üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Sıcaklık (400-460°C), basınç (40-80 bar ; oda sıcaklığında ilk soğuk basınç) ve çözücü türü (antrasen yağı, kreozot yağı ve tetralin) etkileri ayrıntılı olarak incelenen parametrelerdir. Ayrıca, bazı deneylerde ortam gazının (H_2 , N_2 ve $CO + H_2$), katalizörün (CoMo ve kırmızı çamur) ve kullanılan linyit numunesindeki nemin etkisi incelenmiştir. Deneylerde; çözücü/linyit oranı 2, ilgili koşullardaki reaksiyon süresi ise, 1 saat olarak alınmıştır. Ayrıca, bazı linyit numunelerinin ve çözücülerin harmanlanarak kullanılmalari halinde verimlerde meydana gelen değişiklikler incelenmiştir.

Elbistan linyit numunesi ile antrasen yağı veya tetralin, Karlıova linyit numunesi ile antrasen yağı kullanılarak, hidrojen atmosferinde yapılan çalışmalarda, en iyi yağ verimleri 440°C ve 80 bar'da sağlanmış ve bu koşullar diğer çalışmalarda sabit tutulmuştur.

Kurutulmuş linyit numuneleri kullanıldığında en yüksek yağ verimleri hidrojen gazı ortamında elde edilmiştir. Kullanılan linyit numunelerinin nemli olması durumunda ise, karbon monoksit veya sentez gazı ortamında, hidrojen gazı ile elde edilenden daha yüksek yağ verimi sağlanmıştır.

Tüm linyit numuneleri için en yüksek yağ verimi tetralin kullanılarak elde edilmiş, ayrıca, antrasen yağının yüksek yağ verimi sağlama bakımından kreozot yağından daha etkili olduğu gözlemlenmiştir.

Kobalt molibden katalizörünün kullanılmasının yağ verimlerini artırdığı kaydedilmiştir. Ancak kırmızı çamur'un yağ verimini tüm linyit numuneleri için aynı şekilde etkilemediği saptanmıştır.

SUMMARY

In this work, the effects of some catalysts and various experimental parameters on the liquefaction yields of Beypezari, Elbistan, Ilgin, Kangal and Karliova lignite samples were investigated using different solvents and gases.

Temperature (400-460°C), pressure (40-80 bar; initial cold pressure at room temperature) and solvent type (anthracene oil, creosote oil and tetralin) were the parameters studied in detail. Also, the effects of gas medium (H_2 , N_2 and mixtures of CO and H_2), catalyst type (CoMo and red mud) and moisture in lignite samples were also studied in some experiments. Solvent/lignite ratio was taken as 2 and reaction time at constant temperature was taken as 1 hour throughout the experiments. The effects of blending of some lignite samples and also of solvents were also separately observed.

The detailed liquefaction studies carried out under hydrogen pressure with Elbistan lignite samples using anthracene oil or tetralin, and with Karliova lignite samples using anthracene oil only, gave highest oil yields at around 440°C and 80 bar. This temperature and pressure were used for all the other experiments done during this work.

The highest oil yields were obtained in hydrogen atmosphere when vacuum dried lignite samples were used. But higher oil yields were obtained in carbon monoxide or in synthesis gas than in hydrogen gas atmosphere, when lignite samples containing some moisture were used.

The highest oil yields were obtained for all lignite samples when tetralin was used as solvent; also, it was observed that anthracene oil was more efficient than creosote oil in obtaining higher oil yields.

It was also observed that use of CoMo catalyst increased the oil yields but use of red mud was not as effective for all lignite samples used.

TABLO LİSTESİ

	<u>SAYFA NO</u>
3.1. Çalışmada Kullanılan Linyitlerin Toplam Rezervleri	22
3.2. Linyit Numunelerinin Kısa Analizi ile Kükürt Analizi Sonuçları	24
3.3. Linyit Numunelerinin Elementel Analiz Sonuçları, H/C ile O/C Oranlarının Değerleri ve Kalorifik Değerleri	25
3.4. Antrasen ve Kreozot Yağlarının Özellikleri	32
3.5. Linyit Numunesi Kullanılmadan Yapılan Boş Deneylerin Çalışma Koşulları	42
3.6. Çeşitli Linyitlerle Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Çalışma Koşulları	43
4.1. Yapılan Deneylerin Gaz Analizi Sonuçları	50
4.2. Linyit Numunesi Kullanılmadan Yapılan Boş Deneylerin Bulguları	55
4.3. Çeşitli Linyitlerle Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Bulguları	56
4.4. Çeşitli Linyitlerle Benzer Koşullarda Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Yağ Verimleri ve Toplam Dönüşüm Değerleri	91
4.5. Kaynaklardan Alınmış Linyit Sıvılaştırma Sonuçları	98
4.6. Sıvılaştırma Deneylerinin CO ve CO ₂ Verimleri	100
4.7. Kolon Kromatografisi Analizi Sonuçları	102
4.8. ¹ H NMR ile Elde Edilen Hidrojen Dağılımı Sonuçları	108
4.9. Sıvılaştırma Deneylerinde Elde Edilen Artakların Bir Kısmının Kısa Analizi ile Toplam Kükürt Analizi Sonuçları	
4.10. Karşılaştırmalı Toplam Dönüşüm Sonuçları	



ŞEKİL LİSTESİ

SAYFA NO

2.1. Kömür İçin Önerilen Temsili Yapılar	6
2.2. Tetralin İçin Önerilen Hidrojen Verme Reaksiyonları	13
2.3. Hidrojen Akterımı İçin Önerilen Reaksiyon Tipleri	16
3.1. Linyit Numunelerinin TGA Eğrileri (Azot Gazı Ortamında)	27
3.2. Linyit Numunelerinin TGA Eğrileri (Hava Ortamında)	29
3.3. Linyit Numunelerinin DTA Eğrileri (Hava Ortamında)	30
3.4. Antrasen Yağı ve Kreozot Yağı IR Spektrumları	33
3.5. Sıvılaştırma Deneylerinde Kullanılan Otoklav	35
3.6. Gaz Kromatografik Sistem	37
3.7. Otoklav İçin Sıcaklık - Zaman ve Basınç - Zaman Eğrileri	41
3.8. Ürünlere Uygulanan Ayırma İşlemleri	46
4.1. Elbistan Linyiti ve Antrasen Yağı Kullanılarak, 40 bar'da, H ₂ Gazı Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; S/L = 2 ve t = 1 saat	61
4.2. Elbistan Linyiti ve Tetralin Kullanılarak, 40 bar'da, H ₂ Gazı Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları ; S/L = 2 ve t = 1 saat	62
4.3. Karlova Linyiti ve Antrasen Yağı Kullanılarak, 40 bar'da, H ₂ Gazı Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; S/L = 2 ve t = 1 saat	63
4.4. Elbistan Linyiti ve Antrasen Yağı Kullanılarak, 440°C'da, H ₂ Gazı Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; S/L = 2 ve t = 1 saat	65
4.5. Elbistan Linyiti ve Tetralin Kullanılarak, 440°C'da, H ₂ Gazı Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; S/L = 2 ve t = 1 saat	66

- 4.6. Karlıova Linyiti ve Antrasen Yağı Kullanılarak, 440°C'da, H₂ Gazı Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; S/L = 2 ve t = 1 saat 67
- 4.7. Elbistan Linyiti ve Antrasen Yağı Kullanılarak, 440°C ve 80 bar'da, Çeşitli Gaz Ortamlarında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları ; S/L = 2 ve t = 1 saat 69
- 4.8. Elbistan Linyiti ve Tetralin Kullanılarak, 440°C ve 80 bar'da, Çeşitli Gaz Ortamlarında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları ; S/L = 2 ve t = 1 saat 70
- 4.9. % 14,8 (ağ.) Nem İçeren Elbistan Linyit Numuneleri ve Antrasen Yağı Kullanılarak, 440°C ve 80 bar'da, Çeşitli Oranlarda Karıştırılan CO ve H₂ Gazı Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; S/L = 2 ve t = 1 saat 72
- 4.10. Elbistan Linyiti ve Tetralin Kullanılarak, 440°C ve 80 bar'da, H₂ Gazı Ortamında, İki Farklı Reaksiyon Süresinde Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; S/L = 2 75
- 4.11. Elbistan Linyiti ve Tetralin Kullanılarak, 440°C ve 80 bar'da, H₂ Gazı Ortamında, İki Farklı S/L Oranı İçin Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; t = 1 saat 76
- 4.12. Beypezarı Linyiti Kullanılarak Yapılan Tüm Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; T = 440°C, P = 80 bar, Gaz = H₂, S/L = 2 ve t = 1 saat 78
- 4.13. Elbistan Linyiti Kullanılarak, Çözücü ve Katalizör Etkisini Saptamak Üzere, 440°C ve 80 bar'da, H₂ Gazı Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; S/L = 2 ve t = 1 saat 79



- 4.14. Ilgın Linyiti Kullanılarak Yapılan Tüm Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; $T = 440^{\circ}\text{C}$, $P = 80$ bar, Gaz = H_2 , $S/L = 2$ ve $t = 1$ saat 80
- 4.15. Kangal Linyiti Kullanılarak Yapılan Tüm Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; $T = 440^{\circ}\text{C}$, $P = 80$ bar, Gaz = H_2 , $S/L = 2$ ve $t = 1$ saat 81
- 4.16. Karlıova Linyiti Kullanılarak, Çözücü ve Katalizör Etkisini Saptamak Üzere, 440°C ve 80 bar'da, H_2 Gazı Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; $S/L = 2$ ve $t = 1$ saat 82
- 4.17. Karlıova Linyitinin Antrasen Yağı veya Kreozot Yağı ile ve Bu Yağların Çeşitli Oranlarda Karıştırılarak, 440°C ve 80 bar'da, H_2 Gazı Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; $S/L = 2$ ve $t = 1$ saat 83
- 4.18. % 14,8 (ağ.) Nem İçeren Elbistan Linyit Numuneleri Kullanılarak, 440°C ve 80 bar'da, Sentez Gazı Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; $S/L = 2$ ve $t = 1$ saat 85
- 4.19. Kuru veya % 14,8 (ağ.) Nem İçeren Elbistan Linyit Numuneleri ve Tetralin Kullanılarak, 440°C ve İki Farklı H_2 Gazı Basıncında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; $S/L = 2$ ve $t = 1$ saat 87
- 4.20. Kuru veya % 14,8 (ağ.) Nem İçeren Elbistan Linyit Numuneleri ve Antrasen Yağı Kullanılarak, 440°C ve 80 bar'da, Sentez Gazı Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; $S/L = 2$ ve $t = 1$ saat 20
- 4.21. Beypazarı veya Elbistan Linyitleriyle ve Bu linyitlerin Eşit Oranlarındaki Bir Karışımının, Antrasen Yağı Kullanılarak, 440°C ve 80 bar'da, H_2 Gazı Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları;



S/L = 2 ve t = 1 saat

93

- 4.22. Beypazarı veya Karlıova Linyitleriyle ve Bu Linyitlerin Eşit Oranlarındaki Bir Karışımının, Kreozot Yağı Kullanılarak, 440°C ve 80 bar'da, H₂ Gazı Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; S/L = 2 ve t = 1 saat 94
- 4.23. Kangal veya Karlıova Linyitleriyle ve Bu Linyitlerin Eşit Oranlarındaki Bir Karışımının, Kreozot Yağı Kullanılarak, 440°C ve 80 bar'da, H₂ Gazı Ortamında ve Kırmızı Çamur Varlığında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; S/L = 2 ve t = 1 saat 95
- 4.24. Kangal veya Karlıova Linyitleriyle ve Bu Linyitlerin Eşit Oranlarındaki Bir Karışımının, Kreozot Yağı Kullanılarak, 440°C ve 80 bar'da, H₂ Gazı Ortamında ve CoMo Katalizörü Varlığında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; S/L = 2 ve T = 1 saat 96
- 4.25. Hekzan, Toluen ve Metanol'da Çözünen Yağ Fraksiyonlarının IR Spektrumları 103
- 4.26. Toluen ve Metanol'da Çözünen Asfaltin Fraksiyonlarının IR Spektrumları 104
- 4.27. Hekzan, Toluen ve Metanol'da Çözünen Yağ Fraksiyonlarının ¹H NMR Spektrumları 106
- 4.28. Toluen ve Metanol'da Çözünen Asfaltin Fraksiyonlarının ¹H NMR Spektrumları 107
- 4.29. Elbistan Linyiti ve Antrasen Yağı veya Tetralin Kullanılarak, 40 bar'da, H₂ Gazı Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinde Elde Edilen Artıkların Kısa Analiz Sonuçları 111
- 4.30. Elbistan Linyiti ve Antrasen Yağı veya Tetralin Kullanılarak, 40 bar'da, H₂ Gazı Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinde Elde Edilen Artıkların Kısa Analiz Sonuçları 111



- laştırma Deneylerinde Elde Edilen Artıkların Toplam Kükürt Analizi Sonuçları 113
- 4.31. Elbistan Linyiti ve Antrasen Yağı veya Tetralin Kullanılarak, 440°C'da, H₂ Gazı Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinde Elde Edilen Artıkların Kısa Analiz Sonuçları 114
- 4.32. Elbistan Linyiti ve Antrasen Yağı veya Tetralin Kullanılarak, 440°C'da, H₂ Gazı Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinde Elde Edilen Artıkların Toplam Kükürt Analizi Sonuçları 115
- 4.33. Elbistan Linyiti ve Antrasen Yağı Kullanılarak, H₂, N₂ veya CO + H₂ Gazı Ortamında; Tetralin Kullanılarak, H₂ veya N₂ Gazı Ortamında, 440°C ve 80 bar'da Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinde Elde Edilen Artıkların Kısa Analiz Sonuçları 116
- 4.34. Elbistan Linyiti ve Antrasen Yağı Kullanılarak, H₂, N₂ veya CO + H₂ Gazı Ortamında; Tetralin Kullanılarak, H₂ veya N₂ Gazı Ortamında; 440°C ve 80 bar'da Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinde Elde Edilen Artıkların Toplam Kükürt Analizi Sonuçları 118
- 4.35. Beypazarı, Elbistan veya Kangal Linyiti ve Antrasen Yağı, Tetralin veya Kreozot Yağı Kullanılarak, 440°C ve 80 bar'da, H₂ Gazı Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinde Elde Edilen Artıkların Kısa Analiz Sonuçları 119
- 4.36. Beypazarı, Elbistan veya Kangal Linyiti ve Antrasen Yağı, Tetralin veya Kreozot Yağı Kullanılarak, 440°C ve 80 bar'da, H₂ Gazı Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinde Elde Edilen Artıkların Toplam Kükürt Analizi Sonuçları 120
- E.1. Linyit Numunelerinin Kurutma Eğrileri 127

SİMGELER

- A - Asfalten
AY - Antrasen yağı
BE - Beypezeri
COT - Karbon monoksit tüketimi
EL - Elbistan
G - Gaz
HT - Hidrojen tüketimi
IL - Ilgan
K - Katalizör
kç - Kırmızı Çamur
kkt - Kuru külsüz temel
KN - Kengel
KR - Karlıova
kt - Kuru temel
KY - Kreozot yağı
nt - Nemli temel
PA - Pressfalten
P_b - İlk soğuk basınç
P_i - İlgili reaksiyon sıcaklığındaki ilk basınç
P_o - İlgili koşullardaki reaksiyon süresinin sonundaki basınç
P_s - Son soğuk basınç
R - Artık
S_k - Külde kalan kükürt
S_o - Organik kükürt
S_p - Piritik kükürt
S_s - Sülfat kükürdü
S_t - Toplam kükürt
SC - Sabit Karbon
ST - Su tüketimi
S/L - Çözücü / Linyit oranı
t - İlgili koşullardaki reaksiyon süresi
TD - Toplam dönüşüm
TET - Tetralin
UM - Uçucu madde
Y - Yağ



... 1942 yılında ilk olarak ...

... 1942 yılında ilk olarak ...

... 1942 yılında ilk olarak ...

... 1942 yılında ilk olarak ...

BÖLÜM 1

... 1942 yılında ilk olarak ...



GİRİŞ

Kömür, ısı eldesi için doğrudan yakılan veya yakılabilen gaz veya sıvı ürünlere dönüştürülebilir bir enerji kaynağıdır.

Teknik devrimin başlangıç yıllarında kömür, petrol tarafından yeri alınmaya kadar, en önemli fosil yakıt olmuştur. Ayrıca, o dönemde çok gelişen çelik endüstrisinde gerekli olan kok'un elde edilmesi sırasında yan ürün olarak elde edilen kömür sıvıları, büyüyen kimya sanayinde önemli bir hammadde olarak görülmüştür (1).

Petrolün 1859'da ilk olarak A.B.D.'de Pennsylvania eyaletinde bulunmasından sonra kömürün önemi azalır gibi olmuşsa da, 1920'lerin başında petrol rezervlerinin azalmaya başlaması şüpheleri üzerine, sivilleştirme çalışmaları tekrar gelişmeye başlamıştır (2, 3, 4). Yakıt dağıtım ağlarının ve kimyasal proseslerin gaz ve sıvı tipi yakıtlara göre düzenlenmiş olması sebebiyle, ayrıca kullanım kolaylığı ve çevrenin korunması amacıyla, kömürün, kükürdü ve külü az olan yakıtlara dönüştürülmesi gerekli görülmüştür.

İlk defa Berthelot 1869'da (1) kömürlerin hidrojenasyon yöntemiyle sıvılara dönüştürülebileceğini bildirmiştir. 50 yıl sonra Bergius (1), yüksek basınç, yüksek sıcaklık hidroekstraksiyon prosesinin patentini almıştır. 2. Dünya Savaşı sırasında, katalitik prosesler de geliştirilmiştir. Daha sonra gittikçe gelişen kömürün dönüştürülmesi çalışmalarında, Alman teknolojisi, özellikle Bergius hidrojen donör prosesi (1913), Pott - Broche çözücü ekstraksiyon prosesi (1927) ve Fischer - Tropsch gazlaştırılan kömürden hidrokarbon sentezi prosesi (1925) örnek alınmıştır (1).

1940'ların ortasında Orta Doğu'da petrol rezervlerinin keşfedilmesi üzerine, kömürün sivilleştirilmesi ekonomik olmaktan çıkmış, bu teknolojiye duyulan ilgi bir süre için azalmıştır (5). Ancak, 1970'lerde ortaya çıkan enerji bunalımı sırasında petrolün politik olarak kullanılması, kömür dönüşüm proseslerini tekrar ön plana çıkarmıştır. Ayrıca, dünyamızdaki taşkömür ve linyit rezervlerinin yaklaşık 1000 milyar ton (530 milyar ton petrol'e eşdeğer), petrol,

rezervlerinin ise sadece 95 milyar ton olduğu bilinmektedir (6). Doğal gaz enerji rezervi de 1987 yılı rakamlarına göre, petrol rezervinin % 97'si kadardır (6). Doğal gaz için rezerv / üretim oranı 57 yıl olarak verilirken, 1987 yılında ulaşılan 2907,3 milyon ton'luk üretim değeri (6) karşısında, petrol rezervlerinin en iyi tahminlerle ancak 40 yıllık bir kullanım süresinin kaldığı düşünölmektedir. Bu durumda, petrol fiyatlarının politik koşullar ne olursa olsun düşük tutulmasının zaman geçtikçe zorlaşacağı (6) ve buna bağlı olarak da kömürün sıvı ürönlere dönüştürölmesinin daha ekonomik olacağı tahmin edilmektedir. Bu sebeple, kömürün sıvı ürönlere dönüştürölmesi yeniden güncellik kazanmıştır.

Büyük bir akaryakıt ve kimyasal hammadde ihtiyacı hissedilen ölkemizde, petrol üretiminin düşük olması sebebiyle, ithal petrole olan bağımlılık devam etmektedir. Buna karşın, öлке sınırları içinde yaklaşık 8,1 milyar ton linyit (7), 1,4 milyar ton taşkömür (8) rezervi bulunduğu tahmin edilmektedir. 1986'da ölkemizde kömür üretiminin 36,8 milyon ton'a ulaştığı ve bunun % 90'ını, linyitlerin oluşturduğu bilinmektedir (1). Elektrik üretimindeki kömür talebinin önümüzdeki yıllarda 16 milyon ton/yıl daha artacağı öngörülmektedir. 1990 yılı için planlanan toplam üretim 65 milyon ton/yıl olup, bunun 50 milyon ton/yıl kadarının elektrik üretiminde kullanılacağı öngörülmektedir (1). Halen taşkömürler daha çok metalurji alanında değerlendirilirken, yüksek nem (%10-40), kül (%10-30) ve kükürt (%1-5) içerdiği bilinen (7) linyitlerimiz, termik santrallerde, elektrik üretiminde çevreyi kirletme pahasına, çoğunlukla hiçbir önışleme tabi tutulmadan kullanılmaktadır. Linyitlerimiz termik santrallerde yakılarak elektrik üretmek için kullanılmalarının yanında, petrolün yerini alabilecek temiz sıvı yakıta dönüştürölerek kullanılmalarının da düşünölmesi gerekmektedir. Linyitler üzerinde yoğunlaştırılması gereken (9,10) dönüştürme işlemleri sırasında linyitler, aynı zamanda, kirleticilerinden de ayrılmaktadır. Ancak, dönüştürme çalışmalarının uygun olarak yapılabilmesi için, linyitlerin davranış biçimleri ve dönüştürme parametrelerinin belirlenmesi gereklidir.



Bu çalışmada, Doğu ve Orta Anadolu'daki linyit yataklarından alınan numuneler üzerinde, sıvılaştırma teknolojisine ışık tutabilecek parametrik bir çalışma yapılmıştır.



KAYNAK KİTAPÇIĞI

1.1. Kaynak Kitapları

1.1.1. Kaynak Kitapları

1.1.1.1. Kaynak Kitapları, bilimsel araştırma, inceleme, inceleme ve araştırma gibi bir dizi ve diziye ait bilgileri sistematik olarak toplama ve düzenleme işidir (1). Kaynaklar veya kaynaklar, araştırma ve inceleme faaliyetlerinin (yani) bir kısmını oluşturur ve bu nedenle bilimsel araştırma ve inceleme faaliyetlerinden ayrılmaz bir parçasıdır (2,3).

1.1.1.2. Kaynaklar, bilimsel araştırma, inceleme, inceleme ve araştırma gibi bir dizi ve diziye ait bilgileri sistematik olarak toplama ve düzenleme işidir (4).

1.1.1.3. Kaynaklar, bilimsel araştırma, inceleme, inceleme ve araştırma gibi bir dizi ve diziye ait bilgileri sistematik olarak toplama ve düzenleme işidir (5).

1.1.1.4. Kaynaklar, bilimsel araştırma, inceleme, inceleme ve araştırma gibi bir dizi ve diziye ait bilgileri sistematik olarak toplama ve düzenleme işidir (6).

1.1.1.5. Kaynaklar, bilimsel araştırma, inceleme, inceleme ve araştırma gibi bir dizi ve diziye ait bilgileri sistematik olarak toplama ve düzenleme işidir (7).

BÖLÜM 2

2.1. Kaynaklar, bilimsel araştırma, inceleme, inceleme ve araştırma gibi bir dizi ve diziye ait bilgileri sistematik olarak toplama ve düzenleme işidir (8).

2.2. Kaynaklar, bilimsel araştırma, inceleme, inceleme ve araştırma gibi bir dizi ve diziye ait bilgileri sistematik olarak toplama ve düzenleme işidir (9).

2.3. Kaynaklar, bilimsel araştırma, inceleme, inceleme ve araştırma gibi bir dizi ve diziye ait bilgileri sistematik olarak toplama ve düzenleme işidir (10).

2.4. Kaynaklar, bilimsel araştırma, inceleme, inceleme ve araştırma gibi bir dizi ve diziye ait bilgileri sistematik olarak toplama ve düzenleme işidir (11).

2.5. Kaynaklar, bilimsel araştırma, inceleme, inceleme ve araştırma gibi bir dizi ve diziye ait bilgileri sistematik olarak toplama ve düzenleme işidir (12).

2.6. Kaynaklar, bilimsel araştırma, inceleme, inceleme ve araştırma gibi bir dizi ve diziye ait bilgileri sistematik olarak toplama ve düzenleme işidir (13).

2.7. Kaynaklar, bilimsel araştırma, inceleme, inceleme ve araştırma gibi bir dizi ve diziye ait bilgileri sistematik olarak toplama ve düzenleme işidir (14).

2.8. Kaynaklar, bilimsel araştırma, inceleme, inceleme ve araştırma gibi bir dizi ve diziye ait bilgileri sistematik olarak toplama ve düzenleme işidir (15).

2.9. Kaynaklar, bilimsel araştırma, inceleme, inceleme ve araştırma gibi bir dizi ve diziye ait bilgileri sistematik olarak toplama ve düzenleme işidir (16).

2.10. Kaynaklar, bilimsel araştırma, inceleme, inceleme ve araştırma gibi bir dizi ve diziye ait bilgileri sistematik olarak toplama ve düzenleme işidir (17).

2.11. Kaynaklar, bilimsel araştırma, inceleme, inceleme ve araştırma gibi bir dizi ve diziye ait bilgileri sistematik olarak toplama ve düzenleme işidir (18).

2.12. Kaynaklar, bilimsel araştırma, inceleme, inceleme ve araştırma gibi bir dizi ve diziye ait bilgileri sistematik olarak toplama ve düzenleme işidir (19).

2.13. Kaynaklar, bilimsel araştırma, inceleme, inceleme ve araştırma gibi bir dizi ve diziye ait bilgileri sistematik olarak toplama ve düzenleme işidir (20).

2.14. Kaynaklar, bilimsel araştırma, inceleme, inceleme ve araştırma gibi bir dizi ve diziye ait bilgileri sistematik olarak toplama ve düzenleme işidir (21).

2.15. Kaynaklar, bilimsel araştırma, inceleme, inceleme ve araştırma gibi bir dizi ve diziye ait bilgileri sistematik olarak toplama ve düzenleme işidir (22).

2.16. Kaynaklar, bilimsel araştırma, inceleme, inceleme ve araştırma gibi bir dizi ve diziye ait bilgileri sistematik olarak toplama ve düzenleme işidir (23).

2.17. Kaynaklar, bilimsel araştırma, inceleme, inceleme ve araştırma gibi bir dizi ve diziye ait bilgileri sistematik olarak toplama ve düzenleme işidir (24).

2.18. Kaynaklar, bilimsel araştırma, inceleme, inceleme ve araştırma gibi bir dizi ve diziye ait bilgileri sistematik olarak toplama ve düzenleme işidir (25).

2.19. Kaynaklar, bilimsel araştırma, inceleme, inceleme ve araştırma gibi bir dizi ve diziye ait bilgileri sistematik olarak toplama ve düzenleme işidir (26).

2.20. Kaynaklar, bilimsel araştırma, inceleme, inceleme ve araştırma gibi bir dizi ve diziye ait bilgileri sistematik olarak toplama ve düzenleme işidir (27).



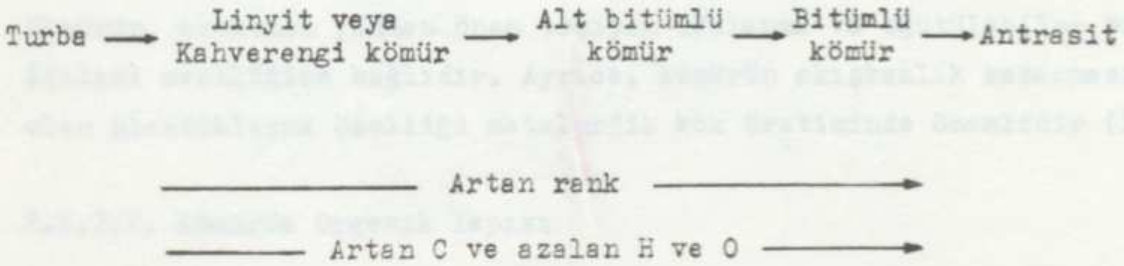
KAYNAK TARAMASI

2.1. Kömürün Özellikleri

2.1.1. Kömürün Sınıflandırılması

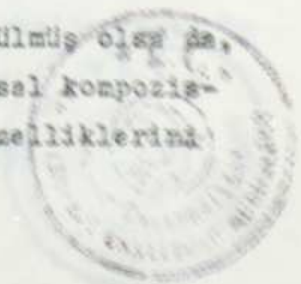
Kömür, bitkisel artıkların oksidasyon, indirgeme, hidroliz ve kondensasyon gibi bazı fiziksel ve kimyasal olayların etkisinde kalmaları sonucu meydana gelmiştir (11). Kömürleşme veya karbonca zenginleşme ve oksijen fakirleşmenin (evrim) turba fazından başlayıp linyit, taş kömürü ve antrasit safhalarından geçerek grafitte en fazla olduğu kabul edilmiştir (11,12).

Karbon veya oksijen içeriği, bir kömür "rank" ölçütü olarak eskiden beri kullanılmaktadır. Buna göre, sınıflandırma şu şekilde yapılabilir (2) :



Böylece, karbon içeriğinin düşük veya oksijen ve hidrojen içeriğinin yüksek olması rank'ın düşük olduğunu göstermektedir (2, 13, 14). Hidrojenin yanısıra uçucu madde yüzdesinin de rank arttıkça düştüğü bilinmektedir (14). Petrakis (15) bitümlü kömürlerden daha düşük rank'teki kömürlerde nem yüzdesinin rank arttıkça düştüğünü belirtmiştir. Ayrıca, H/C oranı da rank ölçütü olarak kullanılmıştır (16).

Her ne kadar böyle bir sınıflandırma uygun görülmesi olsa da, aynı "rank" olarak bilinen kömürlerde farklı kimyasal kompozisyonlar görülebileceğinden, "rank", kömürün gerçek özelliklerini



vermemektedir (17).

2.1.2. Kömürün Yapısı

Kömür, fosilleşmiş bitkisel madde içinde tutulmuş inorganik maddelerden meydana gelmiş organik birikim kayalarıdır. Uygun şartlar altında birikmiş bitki artıklarından türemiş olan kömürün özellikleri, orijinal bitkisel malzemeyi ve birikim sırasındaki şartları yansıtır.

2.1.2.1. Kömürün Fiziksel Yapısı

Kömürün fiziksel yapısı gözenekli makromoleküler jel olarak tarif edilmiştir (13). Kömürün kimyasal aktivitesi ile yüzey alanları arasındaki, özellikle gazların ve sıvıların gözeneklerin iç kısımlarına girmesi ile ilgili bağıntıların kurulabilmesi açısından, yüzey alanlarının ve gözenek hacimlerinin bilinmesi önemlidir (13). Kömürün, ekonomik yönden önem taşıyan ufalanma ve öğütülebilme özellikleri sertliğine bağlıdır. Ayrıca, kömürün akışkanlık kazanması olan plastikleşme özelliği metalurjik kok üretiminde önemlidir (18).

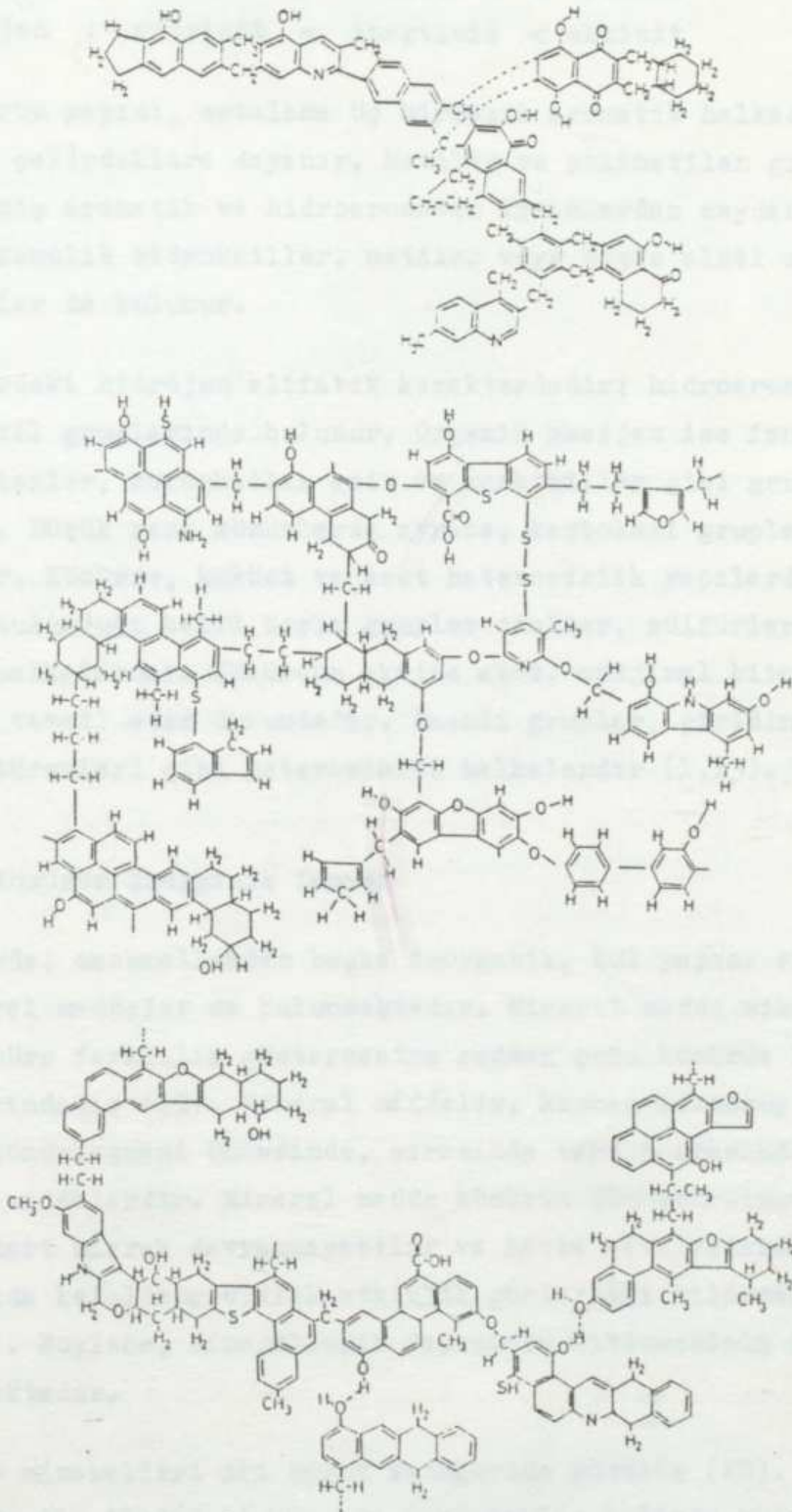
2.1.2.2. Kömürün Organik Yapısı

Kömürdeki organik materyali temsil eden pek çok molekül yapısı önerilmiştir. Bunlardan bazıları Şekil 2.1.'de verilmiştir. Kömürün çok heterojen olması ve yapısının milimetreden milimetreye değişmesi ayrıca çeşitli sıcaklık ve basınç şartlarından farklı "rank" kömürlerin oluşması dolayısıyla, "gerçek" yapının hiçbir zaman bulunamayacağı düşünülmektedir (1,13).

Kömür homojen bir organik katı madde değildir; mikroskopla görülebilen üç ayrı maseral grubu vardır: vitrinit, ekzinit ve inertinit. Bunlardan vitrinit, odundan türemiş ve sıvılaştırmada rol oynayan en önemli gruptur (19). Karbon, hidrojen ve oksijenin bu üç maserale dağılımları şu şekilde özetlenmiştir (19):

Karbon : ekzinit < vitrinit < inertinit





Şekil 2.1. Kömür İçin Önerilen Temsili Yapılar (13)



Hidrojen : ekzinit \leq inertinit < vitrinit
Oksijen : vitrinit = inertinit < ekzinit

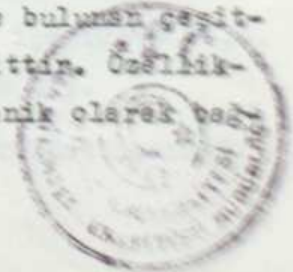
Kömürün yapısı, ortalama üç birleşik aromatik halkadan meydana gelmiş çekirdeklere dayanır. Metilen ve polimetilen gibi bağlarla birleşmiş aromatik ve hidroaromatik kısımlardan meydana gelen kömürde, fenolik hidroksiller, metilen veya başka alkil zincirler gibi gruplar da bulunur.

Kömürdeki hidrojen alifatik karakterdedir; hidroaromatik gruplarda, metil gruplarında bulunur. Organik oksijen ise fenoller, alkoller, eterler, karboksilik asit ve karboniller gibi gruplarda bulunur (1). Düşük rank kömürlerde ayrıca, karboksil gruplar (-COOH) da bulunur. Kömürde, kükürt ve azot heterosiklik yapılarda bulunur. Kükürdün bulunduğu belli başlı gruplar tioller, sülfürler ve heterosiklik halkalardır. Kükürdün aksine azot, orijinal bitkideki azot türlerini temsil eder durumdadır. Önemli gruplar, piridin, pirol veya indol türevleri gibi heterosiklik halkalardır (1,13).

2.1.2.3. Kömürün İnorganik Yapısı

Kömürde, maserallerden başka inorganik, kül yapıcı elemanlar olan mineral maddeler de bulunmaktadır. Mineral madde miktarları kömürden kömüre farklılık göstermesine rağmen çoğu kömürde bu değer, % 10 civarındadır (13). Mineral maddeler, kısmen bozunmuş biyolojik kütlenin kömürleşmesi öncesinde, sırasında veya sonrasında çöken inorganik maddelerdir. Mineral madde kömürün dönüştürülmesi proseslerinde inert olarak davranmayabilir ve hatta sıvılaştırma işlemleri sırasında katalizör olarak etkinlik gösterdiği bilinmektedir (20,21,22). Böylece, minerallerin yapısının bilinmesinin önemi ortaya çıkmaktadır.

Kömür mineralleri iki büyük kategoride görülür (20). Biri, organik madde ile ilgili olmayan ve parçacıklar halinde bulunan çapıtlı kil mineraller : demir pirit, kuarz, jips ve kalsittir. Özellikle pirit çok bulunur. İkinci büyük kategori olan organik olarak



lı kül iki kısma ayrılır : kömürde bulunan organik asitlerin inorganik tuzları ile TiO_2 , Al_2O_3 ve SiO_2 gibi oksitlerin organik bileşikleri.

2.1.3. Türk Kömürleri

Genellikle % 10-40 su, % 10-30 kül ve % 1-5 kükürt içeren ve ısıl değerleri 1100-4500 kcal/kg değişen linyitlerimiz ülkemizin hemen hemen her yöresinde bulunmaktadır.

Türkiye toplam linyit rezervinin yaklaşık % 50'si Orta Anadolu Bölgesinde (Elbistan havzası dahil) bulunmaktadır. Ortalama % 3 kükürt, % 25 kül ve % 50 nem'i bulunan bu bölgedeki linyitler, Türk linyitleri arasında ortalama 1100 kcal/kg ısıl değer ile son sırada bulunmaktadır. Kuzey-Batı Anadolu Bölgesi (Balıkesir, Bursa, Çanakkale, Manisa), linyit rezervi zenginliği bakımından 1,3 milyar ton toplam rezervi ile ikinci sırada, linyitlerin ısıl değeri bakımından ise 3400 kcal/kg ile birinci sıradadır. Bu bölgede bulunan linyitlerin kül içerikleri % 11,5 - 52, kükürt içerikleri ise % 1 - 6 aralığında değişmektedir. Kuzey-Orta Anadolu Bölgesinde (Amasya, Ankara, Çorum, Kastamonu, Konya, Samsun) bulunan linyit rezervi Türkiye toplam linyit rezervinin % 16'sını oluşturmaktadır. Bu bölge linyitlerinin ortalama kül içeriği % 21,1, kükürt içeriği % 2,7, ısıl değeri ise 2261 kcal/kg'dır. Güney-Batı Anadolu Bölgesi (Aydın, Burdur, Denizli, Isparta, Muğla) toplam linyit rezervinin % 7,9'unu teşkil ederek büyüklük bakımından dördüncüdür. % 11-53 su, % 10,7 - 27,5 kül, % 1-6 kükürt içeren bu bölgedeki linyitlerin ısıl değerleri 1700-4000 kcal/kg arasında değişmektedir. Türkiye toplam linyit rezervinin % 4,5'i Trakya Bölgesinde (Ağaçlı, Saray, Şile) bulunmaktadır. Bu bölgede bulunan linyitlerin ortalama kül içeriği % 17, kükürt içeriği ise % 1,94'tür. Isıl değerinin bölge ortalaması 2626 kcal/kg'dır. Doğu Anadolu Bölgesindeki (Bingöl, Erzincan, Erzurum, Van, Yozgat) toplam linyit rezervi 276 milyon ton olarak bildirilmektedir. Bu bölgede bulunan linyitlerin ortalama kül içeriği % 26,8, kükürt içeriği % 1,6, ısıl değeri ise 2145 kcal/kg'dır (7).

Türkiye'de bulunan linyit rezervinin % 66'sının kükürt içeriği



% 2'den, % 85'inin kül içeriği % 20'den daha yüksektir. Kullanım-
da büyük problemler çıkarabilen bu kötü özelliklere rağmen linyit-
lerimiz, yıkama ve hazırlama tesislerinin yok denecek kadar az ol-
maları sebebiyle tüvenan olarak piyasaya verilmektedir (7).

Türkiye'deki toplam taşkömür rezervinin yaklaşık % 35'i Kara-
don bölgesinde, % 40'ı Kozlu ve Amasra bölgelerinde, geri kalan
% 25'i ise Armutçuk ve Üzülmaz bölgelerinde bulunmaktadır. Ortala-
ma % 8 su, % 11 kül ve % 1 kükürt içeren taşkömürü büyük oranda
(yaklaşık %71) sanayide, kok üretiminde kullanılmaktadır. Taşkömü-
rü tüketiminin çok az bir kısmı (yaklaşık %3) ulaştırmada, geri ka-
lanı ise hemen hemen eşit olarak konut (%11) ve enerji sektöründe
(%15) yer almaktadır. Koklaşabilir taşkömürünün özellikle demir çe-
lik sektöründeki gittikçe artan gereksinimi ve havzelerde azalan
üretimi karşısında, dışalım yoluna başvurulmaktadır (8).

Kömürün oluşumunda ilk aşama sayılan turbanın karbon içeriği
yaklaşık % 56, ısıl değeri ise kurutulmuş halde, 4000-5800 kcal/kg
bilinmektedir. Dünyada gübre yapımında ve briket üretiminde kulla-
nılan turba ülkemizde tam manasıyla değerlendirilmemektedir. Kayse-
ri Anbarlı ve Hakkari-Yüksekova bölgelerinde bulunan yaklaşık % 65
su içeren ve ısıl değeri 500-1000 kcal/kg olan iki turba yatağında
üretim yapılmamaktadır (23).

Linyit ve taşkömürü yanısıra ülkemizde, toplam rezervi yakla-
şık 75 milyon ton olan ve ısıtmada kullanılan asfaltit, ayrıca, 5,3
milyar ton kadar da bitümlü şistler de bulunmaktadır (23).

2.2. Kömürün Dönüştürülmesi

Kömür, petrol ve doğal gaz'ın yerine geçebilecek en önemli
enerji kaynağıdır. Yapı bakımından, kömür ile petrol arasında bir
karşılaştırma yapılacak olursa, en belirgin fark, kömürde büyük mik-
tarda bulunan fakat petrolde bulunmayan kül'dür. Ayrıca, önemli bir
farklılık H/C oranının kömürde daha düşük seviyede, 0,8 düzeyinde
olmasıdır; sıvı hale dönüşmesi için bu oranın 1,8-2'ye yükseltilme-
si gerekmektedir (3,5,24,25).



Amaçları, kömürü petrol ürünlerinin yerine rahatça kullanılabilecek gaz ve/veya sıvı ürünlere dönüştürmek olan tüm prosesler, gazlaştırma ve sıvılaştırma prosesleri olarak iki grupta toplanabilirler.

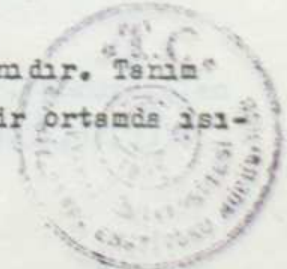
"Gazlaştırma"nın amacı gaz ürünler elde etmektir. "Sıvılaştırma" terimi ise, başlıca ürünün "sıvı" olduğu dönüştürme işlemi için kullanılır. Burada kömür sıvılarının yanısıra gazlar da elde edilir. Bu ürünlerin miktarları sıvılaştırma şartlarına bağlı olarak değişir.

2.2.1. Kömürün Sıvılaştırılması ve Sıvılaştırma Proseslerinin Türleri

Çapraz bağlara sahip amorf bir polimer olan kömürün sıvıya dönüştürülebilmesi için önce zayıf bağlarla bağlanmış yapı birimlerinin birbirlerinden ayrılması gerekir. Sıvılaştırma işlemleri, bu birimler arasındaki ısı bağ kopmalarının meydana geldiği 375-500°C sıcaklık aralığında sürdürülmektedir. Isıl parçalanma ile serbest radikaller meydana gelir; ancak, radikallerin bu sıcaklık aralığında çok kısa bir süre var olma süreleri olduğundan, hidrojen atomu gibi küçük bir birim tarafından tutularak dengelendirilmezlerse, kondensasyon reaksiyonları ile tekrar birleşirler ve aralarında gazı alınmış kömür (char) veya kok oluştururlar. Bağların parçalanması bütün sıvılaştırma proseslerinde aynı şekilde meydana gelir. Prosesler arasındaki farklılıklar radikallerin kararlı hale getirilmesi ve sıvı yapıcı küçük moleküllerin oluşturulması için kullanılan yöntemlerde kendilerini gösterirler. Bu farklılıklara dayanılarak, sıvılaştırma prosesleri dört büyük grupta toplanabilirler (26,27,28): 1) Piroliz, 2) Ekstraksiyon, 3) Hidrojenle Doğrudan Sıvılaştırma ve 4) Dolaylı Sıvılaştırma.

2.2.1.1. Piroliz

Sıvılaştırma prosesleri arasında, en basit olanıdır. Temel olarak, piroliz, kömürün reaktif olmayan herhangi bir ortamda ısı-



tilmesidir (29). Uygulanan sıcaklık aralığında, radikallerin kararlı hale gelmesinde ısı bağ kopmaları ve birleşmeler sonucu ortaya çıkan hidrojen kullanılır. Doğrudan pirolizde, kullanılacak hidrojen miktarının sınırlı olması sebebiyle, toplam sıvı ve gaz verimi kömürün ancak % 40'ı kadar olabilir. Piroliz sonunda, kömürün % 60 kadarı gazı alınmış kömür (char) halinde kalır (29). Gazı alınmış kömür (char), buhar veya buhar-hava karışımı kullanılarak sentez gazı ($CO+H_2$) elde etmek üzere gazlaştırılabilir (27,30). Patenti alınmış birçok piroliz prosesi arasında, COED prosesi piroliz alanında, CoGAS prosesi ise "char"ın gazlaştırılmasında, pilot tesis seviyesinde sürdürülmüş olan iki önemli proses olarak bilinirler (29).

2.2.1.2. Ekstraksiyon

Çözücü ekstraksiyonu sırasında kömür, bir çözücüde, genellikle bir hidrojen veren çözücüde katalizör katılmadan çözündürülür. Çözücünün katılmasının sebepleri şunlardır (29):

- 1- kömürün prostedeki basınçlı birimlere pompalanmasını kolaylaştırmak,
- 2- parçacıkların topeklanmasını veya reaktördeki malzemelerin reaktör duvarlarına yapışarak birikmesini önlemek,
- 3- ısı parçalanma sonucu oluşan radikallerin dengelenmesi için, hidrojen sağlamak.

Bünyesinde var olan hidrojenin yanı sıra, kömüre ayrıca çözücü yoluyla hidrojen verilmesiyle, organik kısmının hemen hemen tamamı sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülebilir. Kullanılabilen çözücüler bir sınıflandırmaya göre şöyle gruplandırılabilir (17):

- 1- kömürün az bir kısmını çözebilenler,
- 2- hidrojen vererek kömürün yapısının parçalanmasını sağlayanlar,
- 3- kömürden türemiş olup, hidrojenin tekrar dağılımını sağlayanlar.

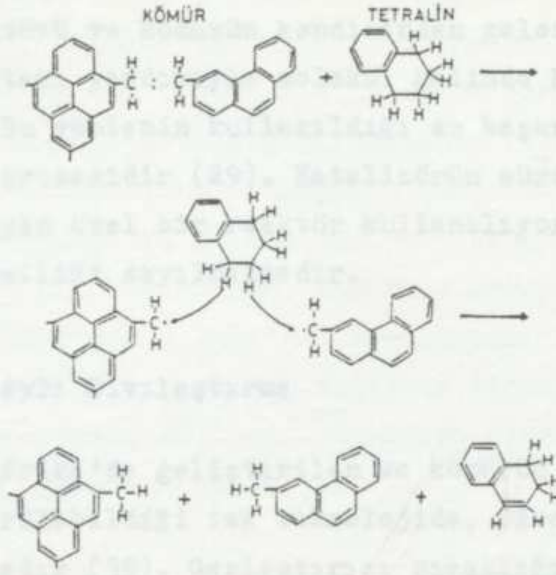
Ekstraksiyon çalışmalarında kullanılabilen çözücüler, kömüre olan etkilerine göre beş ayrı grupta toplanabilirler (2,3,31,32,33):



- 1- spesifik olmayan çözücüler - 150°C'a kadar az miktarda madde çözenler, örneğin etil alkol;
- 2- spesifik çözücüler - 250°C'ın altında fiziksel çözme yoluyla zayıf bağları koparanlar, örneğin piridin;
- 3- bozunduruucu çözücüler - 350 - 450°C sıcaklık aralığında, ısıl bozunma sıcaklıklarında kullanılanlar; bozunduruucu çözücüler ısıl bozunma ile oluşan ürünleri dağıtar, yeniden birleşmelerini engeller ve hidrojen gazı ve kömürün kendisi gibi, başka kaynaklardan aktarılan hidrojenin radikallere bağlanması yoluyla kararlı hale gelmelerini sağlar; çeşitli kimyasal bileşikler içeren kömür türevi kesimler, örneğin antrasen yağı ve krezot yağı, bu çözücülere örnek sayılabilir;
- 4- reaktif çözücüler - kömürle kimyasal reaksiyona girerek çözünmeyi sağlayanlar; ekstrakt ve artıkların toplam ağırlıkları kömürden daha ağır olabilir ve bu, ekstraksiyon sürecinde kimyasal değişimlerin meydana geldiğini gösterir; bu tür çözücülerden olan hidrojen veren çözücüler, hidrojenlerini ısıl parçalanma sonucu meydana gelen kararsız parçacıklara verir ve kararlı hale gelmelerini sağlarlar (2). Hidrojen gazı bu tip çözücülerde kolayca çözüldüğü ve aktarımı kolayca meydana gelebildiği için, çözücünün aktivitesi hidrojen basıncında tekrar sağlanabilir (3). Tetralin, hidrojen veren çözücüler için tipik bir örnektir (Bzk. Şekil 2.2).
- 5- yüksek reaktif çözücüler - kömürün daha küçük moleküllere parçalanmasını sağlayanlar.

Süperkritik gazlarla yapılan ekstraksiyon işleminde piroliz sıcaklıkları altındaki sıcaklıklarda az uçucu olan bileşikler gaz fazına alınabilir. Bu yöntem, sıkıştırılmış süperkritik gazın, kendisiyle temas getirilen maddelerin uçuculuğunu artırma özelliğine dayanır (34,35). Süperkritik gazlarla ekstraksiyon tekniği kömüre uygulandığında, kömür sıvıları fazla polimerizasyona uğramadan alınabilirler (36). "Çözücü ekstraksiyonu ile sıvılaştırma" proseslerinden en gelişmişleri SRC II ve EDS prosesleridir (29).



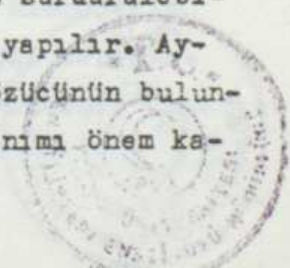


Şekil 2.2. Tetralin İçin Önerilen Hidrojen Verme Reaksiyonları (13)

2.2.1.3. Hidrojenle Doğrudan Sıvılaştırma

Hidrojenleme iki türlü yapılabilir (37):

- 1- Çözücü kullanılmadan, yüksek sıcaklıktaki hidrojen gazı türbülans akışıyla gönderilerek, kömür parçacıklarının kısa zamanda istenilen yüksek sıcaklığa gelmeleri sağlanır. Akışkanlığı fazla olan bir katalizör kullanılarak sıvılaştırma reaksiyonları hızlandırılabilir. Katı parçacıkların sıcak reaktörde kalma süreleri saniye mertebesinde. % 75 (ağ.) civarında dönüşümün sağlandığı böyle bir proses Utah Üniversitesinde geliştirilmiştir (29).
- 2- Kömür, çözücü içinde bulamaç halinde hazırlanarak, yüksek sıcaklık ve basınçta hidrojen içeren gaz ortamında reaksiyona sokulur. İşlem katalizörlü veya katalizörsüz sürdürülebilir (27). Proseslerin çoğu 450-500°C dolayında yapılır. Ayrıca, reaksiyon başlangıcında hidrojen veren çözücünün bulunması şarttır (38). Son yıllarda katalizör kullanımı önem ka-



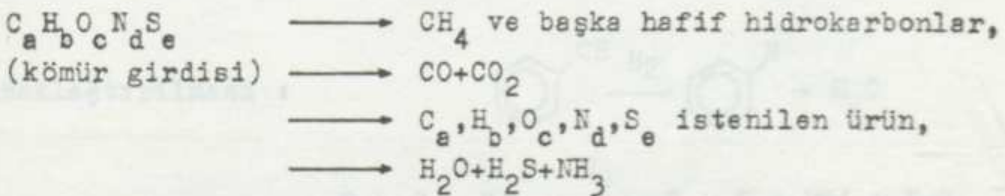
zanmıştır. Bu şekilde, radikallerin kararlı hale gelmeleri, hidrojen veren çözücü ve kömürün kendisinden gelen hidrojenden başka, katalizör ortamı yardımıyla molekül halinde hidrojenle de mümkün olmaktadır. Bu yöntemin kullanıldığı en başarılı proseslerden birisi H-Coal prosesidir (29). Katalizörün sürekli rejenerasyonuna olanak sağlayan özel bir reaktör kullanılıyor olması bu prosesin en önemli özelliği sayılmaktadır.

2.2.1.4. Dolaylı Sıvılaştırma

Güney Afrika'da geliştirilen ve kömürün ticari boyutta sıvılara dönüştürülebildiği tek teknolojiye, Fischer-Tropsch yöntemi kullanılmaktadır (39). Gazlaştırıcı sıcaklığı 950°C üzerinde olduğundan (29) hemen hemen tüm bağlar kopar ve ortama verilen molekül halindeki oksijen ve buhar varlığında, çoğunlukla hidrojen ve karbon monoksit elde edilir. Karbon monoksit ile hidrojenin 430°C dolayında katalizör varlığında reaksiyonu sonucu, sıvı hidrokarbonlar elde edilir (37).

2.2.2. Çözücü Varlığında Hidrojen ile Doğrudan Sıvılaştırma

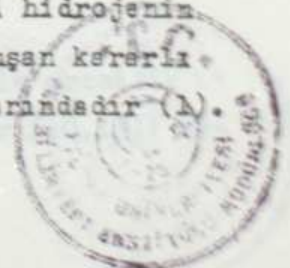
Kömürün dönüştürülmesi şu şekilde ifade edilebilir (1,40):



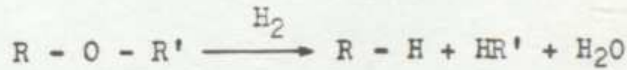
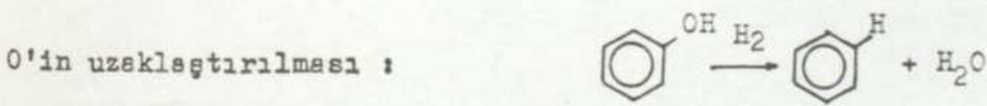
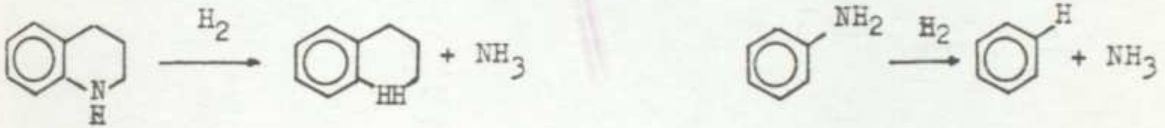
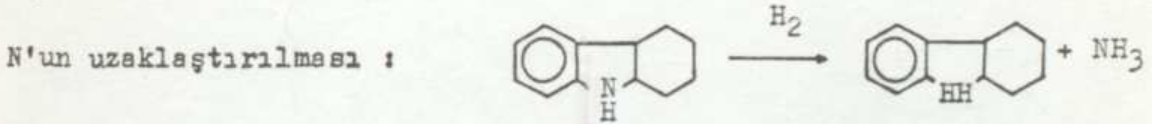
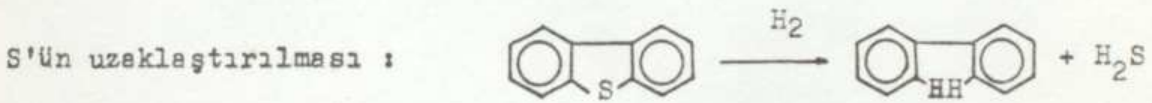
Dönüşmenin üç kademedan oluştuğu düşünülmektedir (1,20):

- kömürün çözünür hale gelmesi,
- kömürün parçalanmasının sona ermesi ve hidrojen aktarımı,
- çözücünün tekrar hidrojenasyonu.

Kömür, dönüşmesinin ilk kademesinde, düşük sıcaklıklarda, iç düzenlenmeye uğrar ve birleşmeler sonucu içindeki hidrojenin az bir kısmı açığa çıkar (41). Bu kademe sonunda oluşan kararlı radikallerin molekül ağırlıkları 300-1000 g/mol civarındadır (1).



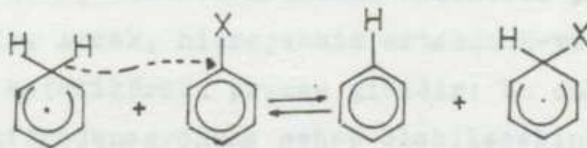
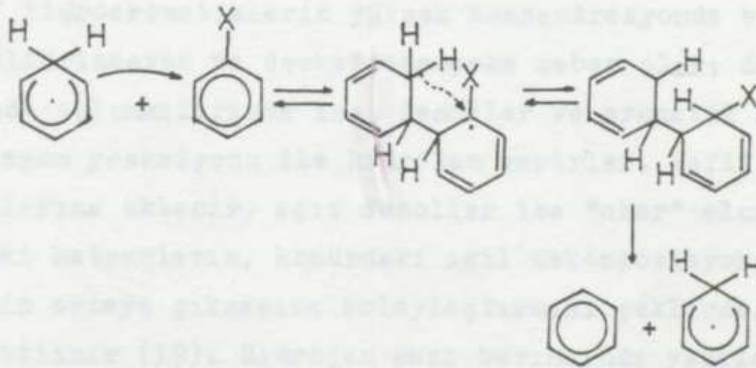
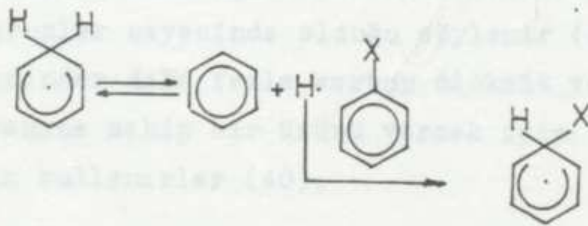
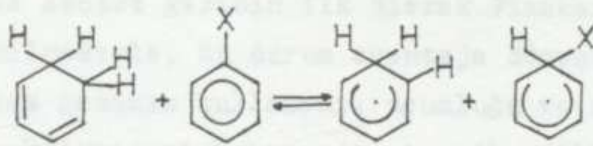
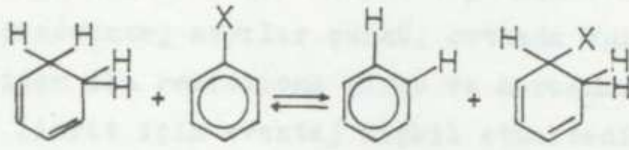
Sıcaklık arttıkça, kömür içindeki bağ kopmaları ve hidrojen kullanımı artar (41). Oluşan radikallerin reaksiyon şartlarında molekül halindeki hidrojen ile doğrudan etkileşime girmesi, ortamdaki hidrojen gazının önemini ortaya çıkarmaktadır (1). Ancak bu kademedeki en önemli reaksiyonunun hidrojenin çözücünden kömüre aktarımı olduğu kabul edilmiştir. En muhtemel olarak görülen (42) kömür yapısındaki güçlü C-C bağlarının kopmasına sebep olabilen beş hidrojen aktarım tipi Şekil 2.3.'te verilmiştir. Aktarım sonucunda meydana gelen radikaller, 400°C sıcaklık değerlerinde, süstitüanı hızla uzaklaştırırlar. Böylece, kömürdeki kükürt, oksijen ve azot, H₂S, H₂O ve NH₃ şeklinde çıkarılırlar (3,41):



Temiz yakıt eldesinin önemli bir amacı, kükürt ve azot'un kömürden uzaklaştırılmasıdır. Kömürdeki azotun hemen hemen tamamı artıkta kalır; kükürt ise sıvı ve gaz ürünlere de geçer (20).

Hidrojenasyon için tercih edilen kömür türü, izole aromatik halkalardan oluşan ve yapısı daha basit olan linyittir (10,19); ay-





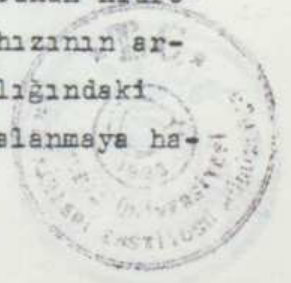
Şekil 2.3. Hidrojen Aktarımı İçin Önerilen Reaksiyon Tipleri (42)



rıca, sıvı üretimi için, vitrinit ve ekzinit %'si fazla olan linyitler tercih edilir (19). Linyitte yüksek oranda oksijenin bulunması bir dezavantaj sayılır çünkü, ortamda bulunan hidrojenin bir kısmı oksijen ile reaksiyona girer ve harcanmış olur; ancak düşük azot %'si linyit için avantaj teşkil etmektedir (19). Kullanılan kömürün fazla nemli olması bir dezavantaj olmasına rağmen, ortam gazı olarak sentez gazının ilk olarak Fischer ve Schröder tarafından kullanılmasıyla, bu durum avantaja dönüştürülebilmiştir. Böylece, sentez gazının kullanımı, ucuzluğu ve kömürün ısıl kurutulmasını gerektirmemesi bakımından tercih edilmektedir (43). Düşük rank kömürlerin sentez gazı ile reaktiviteleri, içlerinde bulunan karbonil gruplar sayesinde olduğu söylenir (43). Düşük rank kömürler öbürlerinden daha fazla karbon dioksit verirler ve belli bir H/C mol oranına sahip bir ürünü vermek için tahmin edilenden daha az hidrojen kullanırlar (40).

Kömürün yapısı dönüşüm hızını ve hidrojen tüketimini belirler. Aktif hidroaromatiklerin yüksek konsantrasyonda bulunmaları hızlı desülfürizasyon ve deoksijenasyona sebep olur; düşük konsantrasyonda bulunmalarında ise, fenoller ve aromatik metil gruplar alkilasyon reaksiyonu ile hidrojen verirler. Hafif fenoller kömür sıvılarına eklenir, ağır fenoller ise "char" oluştururlar (1). Küldeki katyonların, kömürdeki ısıl dekompozisyonu sırasında oksijenin ortaya çıkmasını kolaylaştırması şeklinde bir etkisi olduğu bilinir (19). Hidrojen gazı basıncında yapılan sıvılaştırma sırasında, mineral maddenin özellikle piritin katalitik etkisi görülür. Ancak, hidrojen ortamında H-veren çözücü ile yapılan işlem, katalizörsüz proses gibidir; bu durumda, çözücünün katalitik dehidrojenasyonuna sebep olabileceğinden, mineral maddenin olumsuz etkisi görülebilir (44).

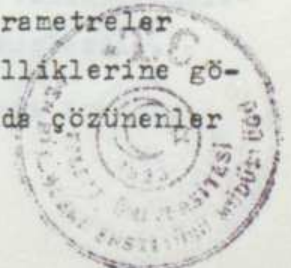
Son yıllarda sıvılaştırmada katalizör kullanımına ağırlık verilmiştir. Katalizörler sıvılaştırma reaksiyonunda, kömürdeki heteroatomların (S,N,O) giderilmesi, kullanılan çözücünün hidrojenlenmesi, H/C oranının yükseltilmesi ve reaksiyon hızının artırılması amacıyla kullanılırlar. Ayrıca, katalizör varlığındaki hidrojenasyon ile, ilk ürün moleküllerinde ısıl parçalanmaya ha-



zır yeni bölgeler yaratma amacı güdülmektedir (20,45). Katalizör kullanılmadığında, ayrılmış kömür parçacıkları kararlı hale gelebilmek için aralarında birleşir ve daha büyük parçacıklar meydana getirirler (46). Katalizörler özel olarak hazırlanmış olabilir; fakat kırmızı çamur gibi endüstriyel metelik artıklar da aynı amaçla kullanılabilir. 2.Dünya Savaşı sırasında ilk defa kullanılan kırmızı çamur'un dönüşümü, yağ ve gaz üretimi artardığı bildirilir (47). Ancak, kükürt ile birlikte kullanıldığında bitümlü ve alt bitümlü kömürlerde yağ verimini yükseltmesine rağmen, lin-yitlerle aynı etkiyi göstermeyebilir (48). Co, Mo, Ni, Fe ve diğer başka aktif metaller içeren cevherler ve cevher konsantreleri, katalizör olarak kullanılabilir ve elde edilen sıvıların verimlerinin yüksek ve viskozitelerinin düşük olduğu bilinir (49). Aynı amaçla NiMo katalizörü ve en önemlisi olan CoMo katalizörü (HT-400; %3 CaO; %15,1 MoO₃) de kullanılır (45).

Hidrosıvılaştırmanın başlıca amacı sıvı ürünler elde etmektir ancak, proses sırasında ayrıca büyük miktarda gaz ürünler de meydana gelmektedir (2). Oluşan ürünlerin tipi eklenen hidrojen miktarıyla doğrudan ilgilidir. Kömüre eklenen hidrojenin çoğu hidrojen veren çözücüden gelir. Yüksek basınçta hidrojenin kullanılmasıyla çözücüye etkinliğinin geri kazandırılması amaçlanır. Gaz ürünler hafif hidrokarbonlar, hidrojen sülfürler, karbon oksitler ve su buharından ibarettir. Kömür sıvıları polinükleer hidrokarbonlar karışımıdır; kükürt, azot ve oksijen ihtiva eden organik bileşiklerdir. Ayrıca, kömür parçacıkların çökmesi için çekirdek oluşturan (50) kül ve mineral maddeler, çözünmemiş kömür ve mineral madde olarak katı artığı teşkil ederler (2).

Kömür sıvıları yüksek sıcaklık ve basınçta kömürden elde edilen ve belirli çözücülerde çözünebilen ürünlerdir. Kömür sıvılarının bileşiminin araştırılması, özellikle kükürt ve diğer heteroatomların uzaklaştırılma çalışmaları için gereklidir. Araştırma sırasında, sıvıların kimyasal yapısı ve bu yapının sıcaklık, basınç, reaksiyon süresi ve kullanılan katalizör türü gibi parametreler ile değişimi incelenir. Kömür sıvıları çözünürlük özelliklerine göre şöyle sınıflandırılabilir: a) heksanda veya pentanda çözünenler



(yağlar); b) toluen veya benzende çözünenler (asfaltenler); c) tetrahidrofuran veya piridinde çözünenler (preasfaltenler). Bu sınıflandırma bu sıvıların kimyasal yapısı hakkında kısıtlı bilgi vermektedir; çünkü bir maddenin çözünürlüğü, sadece onun karbon hidrojen iskeletinin, molekül ağırlığı ve kimyasal yapısının fonksiyonu olmayıp, aynı zamanda ortamdaki çözünebilen başka maddelerle olan etkileşmesine de bağlıdır. Buna göre, kömür sıvılarında bazı maddelerin varlığına veya yokluğuna bağlı olarak aynı bileşik, yağ veya asfalten olarak tanımlanabilir (51). Heteroatom özelliklerinin, oksijen ve C/H oranının yağ'dan preasfaltene doğru arttığı bilinir. Ayrıca, molekül ağırlığı aralıkları ve içerilen gruplar şu şekilde verilir (1):

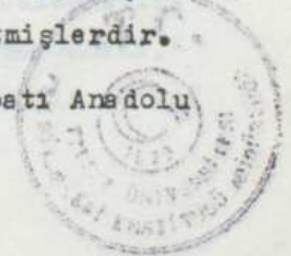
Yağ	: 200-300 g/mol (naften, eter, tiyoeterler),
Asfalten	: 300-700 g/mol (eter, fenol, azotlu bileşikler),
Preasfalten	: 400-2000 g/mol (polifenol, azotlu bileşikler)

Daha ayrıntılı inceleme amacıyla Farcasiu ve diğerleri (1,51) tarafından tüm kömür sıvıları için geliştirilen doğrudan kesimleme yöntemiyle değişik çözücüler uygulanarak ardışık ayırlama elde edilebilir. Bunun yanı sıra, hekzan (pentan) ve toluen (benzen)'de çözünen kısmın ayrıntılı olarak incelenmesi amacıyla silika jel kullanılarak kolon kromatografisi yöntemi uygulanabilir (52). Bu yöntemde yağlar hekzan, toluen ve metanol, asfaltenler ise toluen ve metanol kullanılarak ayırılabilir.

2.2.3. Türk Linyitleri Kullanılarak Yapılmış Sıvılaştırma Çalışmalarından Örnekler

Bayraktar ve Özkaplan (9) Beypazarı, Elbistan ve Kangan linyit numuneleri ile bomba tipi reaktörde, tetralin kullanarak ve katalizörsüz, 395°C ve 7MPa hidrojen basıncında, 17 dakika süreyle hidrojenleme çalışmaları yapmışlardır. Bu çalışmada dönüşümü, sıvı verimini ve yağı asfalten ve preasfalten dağılımını saptamışlardır. Beypazarı linyit numunesiyle daha yüksek dönüşüm ve sıvı verimi, Elbistan linyit numunesiyle ise daha hafif sıvılar elde etmişlerdir.

Şenatalar ve Kırkköprü (53) Orta, Batı ve Kuzeybatı Anadolu



linyit numuneleri (Beypazarı, Çan, Malkara, Mengen, Soma, Sorgun, Tunçbilek) kullanarak, tetralin ekstraksiyonu ile linyitlerin özelliklerinin dönüşüm ve verime olan etkileri incelemişlerdir. Kükürt ve uçucu madde içeriğinin sıvılaşmayı olumlu yönde etkilediğini saptamışlardır. En yüksek dönüşümü ve verimi Mengen, sonra Beypazarı ve Çan linyit numuneleri ile elde etmişlerdir. Ayrıca, Kırköprü (54) Mengen linyit numunesinin sıvılaşma potansiyelini tetralin kullanarak incelemiştir (bulunan uygun şartlar daha sonraki deneylere temel teşkil etmiştir); Çan, Karakaya, Mengen, Soma, Sorgun ve Tunçbilek linyit numuneleriyle yaptığı çalışmada sıcaklık yükseldikçe asfaltten ve preasfaltten verimlerinin azaldığını yağ verimlerinin ise arttığını gözlemiştir; çözücü/linyit (kt) oranının 5'in üzerinde olması gaz ve preasfaltten verimini % 3 düşürdüğünü, yağ verimini % 6 ve asfaltten verimini % 2 artırdığını tespit etmiştir; genelde yağ veriminin, linyitlerin uçucu madde içeriği ile arttığını gözlemiştir.

Oelert ve Ercengiz Yıldırım (55) 90 bar H_2 gazı ortamında yaptıkları sıvılaştırma çalışmalarında çözücü olarak kömür türevi bir yağ ve katalizör olarak kırmızı çamur + Na_2S kullanmışlardır. Batı Almanya (Frechen ve Schneppenhain), Yeni Zelanda (Waimumu) ve Türkiye (Çan, Elbistan ve Seyitömer)'den altı farklı linyit numunesi kullanmışlardır. Değişik sıcaklıkların ve reaksiyon sürelerinin dönüşüm ve ürün dağılımına olan etkilerini incelemişlerdir. Sıcaklığın birinci, reaksiyon süresinin ise ikinci dereceden önemli bir parametre olduğunu saptamış ve yüksek dönüşüm için uygun sıcaklığın Schneppenhain, Waimumu, Çan, Elbistan ve Seyitömer linyit numuneleri için $435^{\circ}C$ olduğunu tespit etmişlerdir. Katalizörsüz deneylerde, dönüşümün linyitin kül içeriği ile doğru orantılı olarak değiştiğini saptamışlar, ancak dönüşüm, sıvı verimi ve gaz verimi ile çalışılan linyitlerin özellikleri arasında bir ilişki kuramamışlardır.

Urkan (56), 2 atm azot ortamında ve tetralin kullanarak Beypazarı linyit numunesinin sıvılaşma potansiyelini incelemiştir. Sıcaklığın $350-425^{\circ}C$ aralığında artmasıyla toplam dönüşümdeki, ayrıca çözücü/linyit oranının 3'ten 5'e ve 7'e artmasıyla da yağ



verimindeki artışı gözlemiştir. Linyit numunesini nemli olarak kullandığında daha yüksek toplam dönüşümler elde etmiştir.

Aslan (57), Beypazarı linyit numunesiyle tetralin veya tetralin-fenol karışımı ve Co - Mo - Al₂O₃ katalizörü kullanarak, 64 - 115 atm hidrojen veya % 50 N₂ + % 50 H₂ gaz karışımında, 380 - 450°C sıcaklık aralığında yaptığı çalışmada % 30-69 aralığında değişen dönüşümler elde etmiştir.

Gürüz ve çalışma grubu (58) önceden belirlenen şartlarda (T = 420°C, P = 70 atm, reaksiyon süresi 15 dak.), H₂ gazı ortamında, tetralin kullanarak, Beypazarı, Beyşehir, Çan, Elbistan Kangal, Karlıova, Mengen, Seyitömer, Soma, Tunçbilek ve Yatağan linyit numunelerini bomba reaktörde sıvılaştırmış ve toplam dönüşümleri, sıvı verimlerini ve sıvı ürünlerin dağılımlarını septamıştır. Alınan sonuçlar ışığında seçilen Beypazarı, Mengen ve Karlıova linyit numuneleriyle yapılan kesikli reaktör deneylerinde, H₂ gazı ortamında ve çözücü olarak krezot yağı kullanarak, reaksiyon süresi, sıcaklık, basınç, katalizör miktarı ve linyit/ çözücü oranı gibi parametrelerin linyitlerin sıvılaştırma özelliklerine olan etkilerini incelemişlerdir.



MATERYAL, YÖNTEM VE DENEYSSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmada, Beypazarı, Elbistan, Ilgın, Kangal ve Karlıova linyit numuneleri, tetralin, antresen yağı veya kreozot yağı gibi çözücüler kullanılarak hidrojen, azot veya sentez gazı basıncı altında ve bazı deneyler sırasında CoMo veya kırmızı çamur gibi katalizörler varlığında, sıvılaştırma işlemine tabi tutulmuştur.

3.1. Kullanılan Maddeler

3.1.1. Linyit Numuneleri

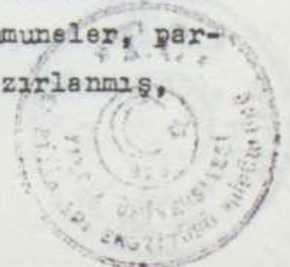
Bu çalışma sırasında kullanılan Doğu ve Orta Anadolu linyitlerinin (58) toplam rezervleri Tablo 3.1.'de verilmiştir. Deney-

Tablo 3.1. Çalışmada Kullanılan Linyitlerin Toplam Rezervleri(59)

Linyit	Rezerv (milyon ton)
Beypazarı (Ankara)	221,9
Elbistan (K.Maraş)	3539
Ilgın (Konya)	11,3
Kangal (Sivas)	176
Karlıova (Bingöl)	88,8

lerde kullanılmak üzere numuneleri hazırlanmış olan bu beş değişik linyit türü, Türkiye'deki linyitlerin rezerv durumları ve özellikleri gözönüne alınarak seçilmiştir (59).

Bu çalışmada, bölge kömür işletmelerinin isteğimiz üzerine göndermiş oldukları numuneler kullanılmıştır. Bu numuneler, parçacık boyutu 0,2 mm ve daha küçük olacak şekilde hazırlanmış,



105°C'da 72 saat boyunca vakumda kurutulmuştur.

Orijinal, kurutulmuş ve içinde bir miktar nem bırakılmış numunelerin nem içeriği hem kurutma eğrilerinden (18,60) (Bzk. Ek 1), hem de 1 g örneğin 105 - 110°C'da vakumda, 2 saat süresindeki ağırlık kaybından (9) bulunmuştur (Bkz. Tablo 3.2.). Her iki yöntemle de uyumlu sonuçlar alınmıştır. Uçucu madde (UM) tayinleri ASTM D 3175 - 77 (61) yöntemine uygun olarak yapılmıştır. Kül tayinleri ise TS 1042 (62) ve ASTM D 3174 - 73 (63)'e göre yapılmıştır. Numunelerin sabit karbon yüzdeleri, nem, kül ve uçucu madde yüzdelerinin toplamının 100'den çıkarılmasıyla hesaplanmıştır. Kısa analiz sonuçları Tablo 3.2.'de verilmiştir.

Toplam kükürt tayini TS 363 (64) ve ASTM D 3177 - 75 (65) standartlarından faydalanılarak Eschka yöntemiyle yapılmıştır. Külde kükürt ISO/TC (66), kükürt türleri ise ASTM D 2492-80 (67) standardına göre tayin edilmiştir. Bu şekilde elde edilen sülfat ve pirit kükürdü yüzdelerinin toplamının toplam kükürt yüzdesinden çıkarılmasıyla organik kükürt yüzdesi hesaplanmıştır. Kükürt analizlerinin sonuçları Tablo 3.2.'de verilmiştir.

Linyit numunelerinin karbon, hidrojen ve azot yüzdeleri Federal Almanya'da Beller Mikroanaliz Laboratuvarında, kalorifik değerleri ise Sheffield Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde tayin edilmiştir. Kükürt yüzdelerinin kuru külsüz temelde verilmiş şeklinde kaynaklarda farklılıklar gözlenmektedir. Örneğin, kükürt yüzdesi (kkt) olarak, doğrudan toplam kükürt yüzdesi (kt) (56,68,69), organik kükürt yüzdesi (kt) (9,20,58,70,71) veya toplam kükürt yüzdesinden külde kalan kükürt yüzdesinin çıkarılmasıyla hesaplanan kükürt yüzdesi (72) verilmektedir. Bu çalışmada, karşılaştırma amacıyla, her üç şekilde hesaplanan kükürt yüzdeleri ve bu değerlerden faydalanılarak farktan bulunan oksijen yüzdeleri verilmektedir. Elementel analiz sonuçları ve H/C, O/C atomik oranları ve kalorifik değerler Tablo 3.3.'te verilmiştir.

Sıvılaştırmada, çözücünün hidrojen vermesi ile serbest radikallerin oluşumu arasındaki uyumluluğun sağlanması açısından linyit numunelerinin termik özelliklerinin bilinmesi önemlidir (73).



Tablo 3.2. Linyit Numunelerinin Kısa Analizi ile Kükürt Analizi Sonuçları

Linyit	Kısa Analiz					Kükürt Analizleri				
	Nem (Original numune) (%)	Nem (Kurutulmuş numune) (%)	UM (%)	SC (%)	KÜL (%)	S _t (%)	S _s (%)	S _p (%)	S _o (%)	S _k (%)
BE	18,20	1,49	17,85	32,27	49,88	5,69	0,48	2,88	2,33	3,39
EL	47,76	1,12	39,34	32,47	28,19	5,82	0,27	3,33	2,22	3,65
IL	34,67	1,83	26,77	39,62	33,61	2,95	0,38	1,12	1,45	1,59
KN	41,94	1,60	38,70	22,80	38,50	5,63	0,55	3,15	1,93	3,78
KR	45,23	1,68	25,11	25,69	49,20	0,79	0,09	0,40	0,30	0,52



Tablo 3.3. Linyit Numunelerinin Elementel Analiz Sonuçları, H/C ile O/C Oranlarının Değerleri ve Kalorifik Değerleri

Linyit	C ^a (%,kkt)	H ^a (%,kkt)	N ^a (%,kkt)	S _t (%,kkt)	O ^b (%,kkt)	S _o (%,kkt)	O ^c (%,kkt)	S _t -S _k (%,kkt)	O ^d (%,kkt)	H/C (molar)	O ^c /C (molar)	Kalorifik Değere (cal/g,kt)
BE	64,90	5,61	2,19	11,35	15,95	4,65	22,65	4,59	22,71	1,04	0,26	3190
EL	65,95	4,97	2,48	8,10	18,50	3,09	23,51	3,02	23,58	0,90	0,27	3975
IL	68,19	5,11	1,27	4,44	20,99	2,18	23,25	2,05	23,38	0,90	0,26	4010
KN	67,66	4,52	2,78	9,15	15,89	3,14	21,90	3,01	22,03	0,80	0,24	3660
KR	66,97	5,55	2,09	1,56	23,83	0,59	24,80	0,53	24,86	0,99	0,28	3020

^a Federal Almanya'daki Beller Mikroanaliz Laboratuvarında yapılmıştır

^b Toplam kükürt değerleri kullanılarak hesaplanan oksijen değerleri

^c Organik kükürt değerleri kullanılarak hesaplanan oksijen değerleri

^d Toplam kükürt değerlerinden, kütle kalan kükürt değerleri çıkarılarak bulunan kükürt değerleri
(% S_t - % S_k, kkt) ile hesaplanan oksijen değerleri

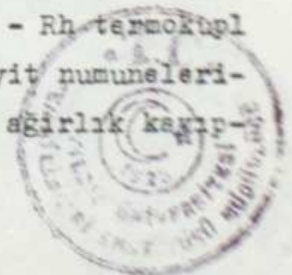
^e Sheffield Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde yapılmıştır

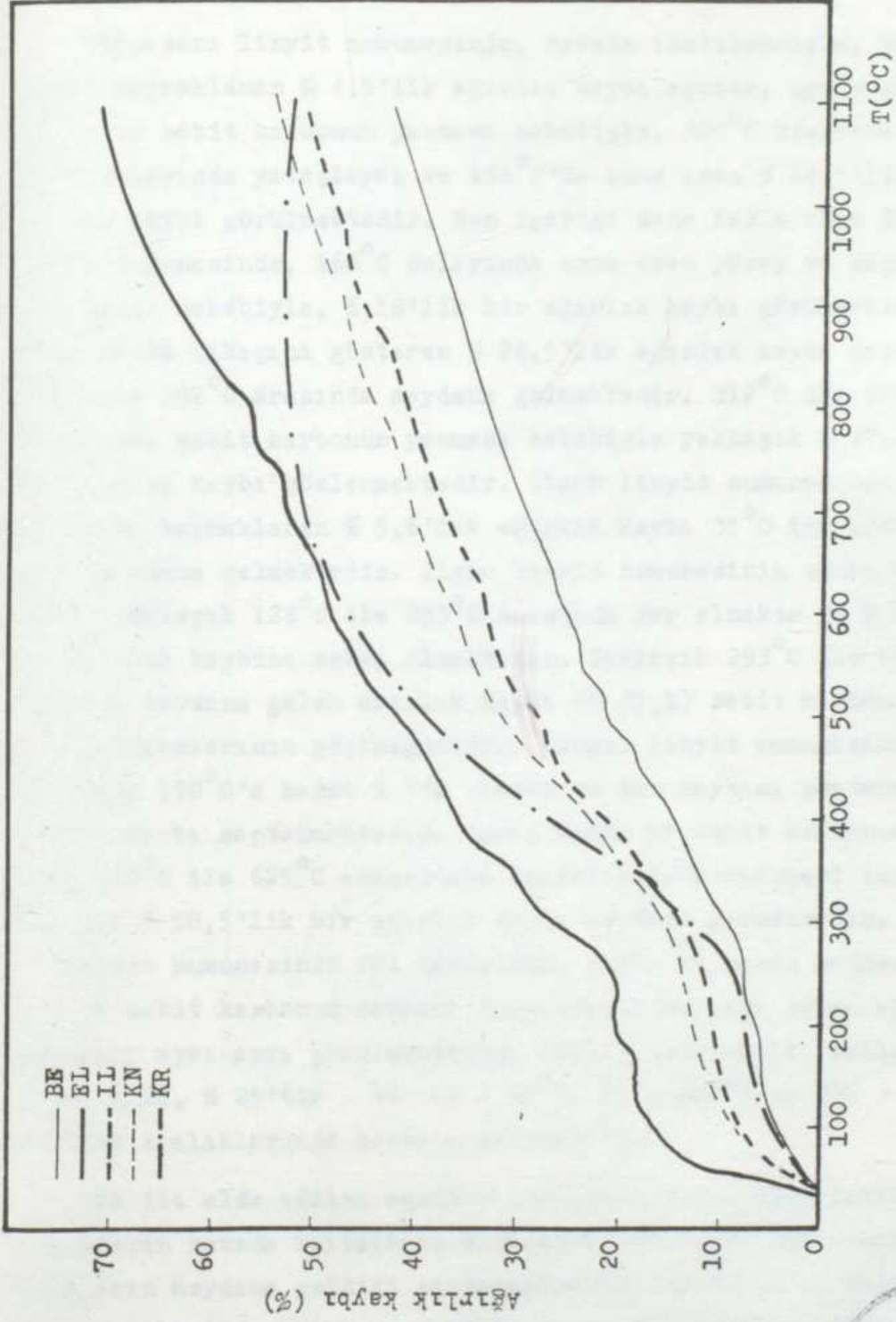
Bu çalışmada kullanılan linyit numunelerinin termik özellikleri, Diferansiyel Termik Analiz (DTA) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) yöntemleri ile incelenmiştir.

Linyit numunelerinin azot gazı altında yapılan termogravimetrik analizleri, Sheffield Üniversitesi Malzeme Bilimleri Fakültesi laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Linyit numunelerinde gözlenen ağırlık kaybı, sabit ısıtma hızında ($10^{\circ}\text{C}/\text{dak}$), sıcaklığın bir fonksiyonu olarak saptanmıştır. Sıcaklık ölçümü için % 13 Pt / Pt - Rh termokupl kullanılmıştır. Azot gazı $24 \text{ ml}/\text{dak}$ hızla gönderilmiştir. mV cinsinden elde edilen sıcaklık değerleri termokupl'un kalibrasyon tablosundan (74) faydalanılarak $^{\circ}\text{C}$ cinsinden bulunmuş ve bunlara karşılık gelen ağırlık kayıpları tespit edilmiştir. Bu şekilde elde edilen TGA eğrileri Şekil 3.1.'de verilmiştir.

100°C dolayına kadar hızla devam eden ağırlık kayıpları, linyit numunelerinin nem içeriklerini yansıtmaktadır. Ağırlık kaybı, tüm linyit numunelerinde, 100°C üzerinde yavaşlamakta, muhtemelen CO , CO_2 ve bazı düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonların oluşması ile birincil uçucu madde çıkışının meydana geldiği 250°C dolayında tekrar hızlanmaktadır. Özellikle, Karlova linyit numunesinin ağırlık kaybı, hızla artmakta ve 650°C dolayında linyit numuneleri arasında en büyük ağırlık kaybı gösteren Elbistan linyit numunesinin ulaştığı değere yaklaşmaktadır. Bu sıcaklık seviyesinden sonra, Elbistan linyit numunesi ağırlık kaybetmeğe devam etmekte, ancak Karlova linyit numunesinin ağırlık kaybı hemen hemen sona ermektedir. İlginç, Beypazarı ve Kangal linyit numunelerinin benzer olan TGA eğrileri, bu linyit numunelerinin inert gaz ortamında benzer ısıl davranışlar gösterdiğini yansıtmaktadır.

Linyit numunelerinin $10^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ 'lık sabit ısıtma hızında, sıcaklığa bağımlı olarak hava ortamında yapılan termik analizleri, İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Analizler sırasında % 10 Pt / Pt - Rh termokupl kullanılmıştır. Termogravimetrik analizler ile, linyit numunelerinin sıcaklığa bağlı olarak oksijen içeren ortamdaki ağırlık kaybı-





Şekil 3.1. Linyit Numunelerinin TGA Eğrileri (Azot Gazı Ortamında)

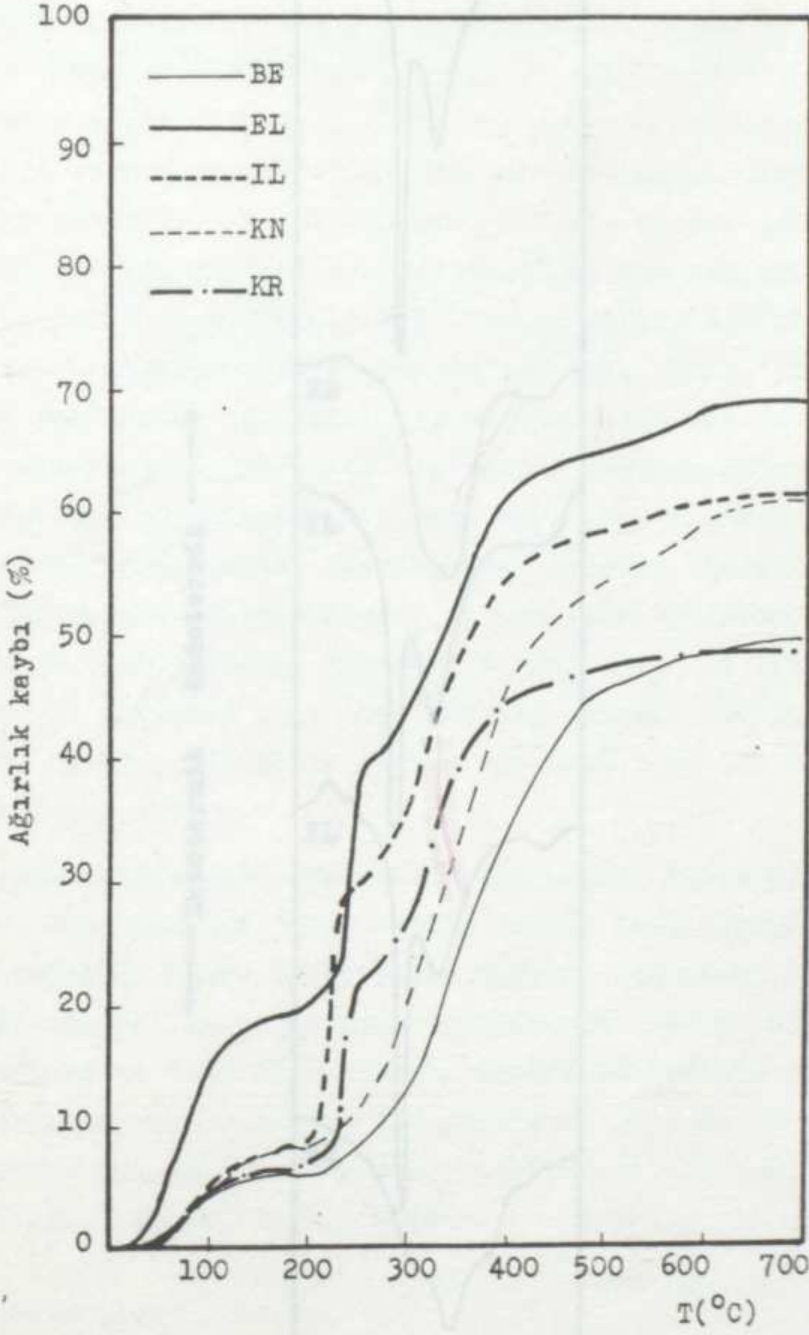


ları incelenmiş, diferansiyel termik analizlerle ise, sıcaklığın etkisiyle oksijenli ortamda linyit numunelerinde meydana gelen dehidratasyon ve oksidatif bozunmalar hakkında bilgi edinilmiştir. Elde edilen TGA ve DTA eğrileri Şekil 3.2. ve 3.3.'de verilmiştir.

Beypezarı linyit numunesinin, havada ısıtılmasıyla, nem kaybindan kaynaklanan % 4,5'lik ağırlık kaybı ayrıca, uçucu maddenin çıkışı ve sabit karbonun yanması sebebiyle, 300°C üzerinde artan, 470°C dolayında yavaşlayan ve 656°C'da sona eren % 44,5'lik bir ağırlık kaybı görülmektedir. Nem içeriği daha fazla olan Elbistan linyit numunesinde, 160°C dolayında sona eren yüzey ve kapiler nemin çıkışı sebebiyle, % 18'lik bir ağırlık kaybı görülmektedir. Uçucu madde çıkışını gösteren % 24,5'lik ağırlık kaybı yaklaşık 166°C ile 282°C arasında meydana gelmektedir. 312°C ile 671°C arasında ise, sabit karbonun yanması sebebiyle yaklaşık % 27,1'lik bir ağırlık kaybı gözlenmektedir. Ilgın linyit numunesinin nem kaybindan kaynaklanan % 5,6'lık ağırlık kaybı 35°C ile 128°C arasında meydana gelmektedir. Ilgın linyit numunesinin uçucu madde çıkışı yaklaşık 128°C ile 293°C arasında yer almakta ve % 25,4'lük bir ağırlık kaybına sebep olmaktadır. Yaklaşık 293°C ile 688°C arasında meydana gelen ağırlık kaybı (% 25,1) sabit karbonun yanma reaksiyonlarının göstergesidir. Kangal linyit numunesinin TGA eğrisinde 150°C'a kadar % 7'e ulaşan ve nem kaybını gösteren bir ağırlık kaybı saptanmaktadır. Uçucu madde ve sabit karbonun yaklaşık 150°C ile 625°C arasındaki sıcaklıklarda numuneyi terk etmesi ile % 58,5'lik bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. Karlıova linyit numunesinin TGA eğrisinde, nemin ve uçucu maddenin çıkışı ve sabit karbonun yanması dolayısıyla meydana gelen ağırlık kayıpları ayrı ayrı görülmektedir. Bunlar, sırasıyla, yaklaşık % 2,5, % 21, % 25'tir ve 22 - 80°C, 80 - 276°C ve 276 - 642°C sıcaklık aralıklarında meydana gelmektedir.

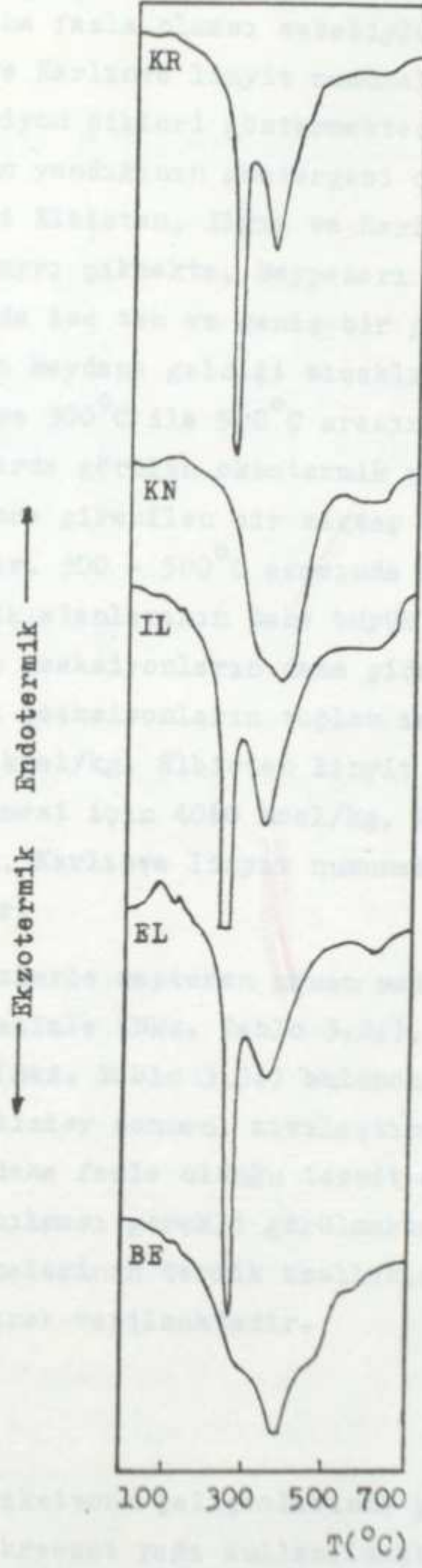
DTA ile elde edilen eğriler incelendiğinde (Bkz. Şekil 3.3.) linyitlerin havada ısıtılması sırasında özellikle ekzotermik reaksiyonların meydana geldiği saptanmaktadır. Elbistan ve Kangal linyit numunelerinde yüzey ve kapiler nemin giderilmesi esnasında endotermik reaksiyonlar meydana gelmektedir. Oksitlenme reaksiyonla-





Şekil 3.2. Linyit Numunelerinin TGA Eğrileri
(Hava Ortamında)





Şekil 3.3. Linyit Numunelerinin DTA Eğrileri (Hava Ortamında)



rı sırasında açığa çıkan ısının, nemlerinin kurutulması sırasında alınan ısıdan daha fazla olması sebebiyle, düşük nem içeriğine sahip olan Ilgın ve Karlıova linyit numuneleri düşük sıcaklıklarda ekzotermik reaksiyon pikleri göstermektedir. Uçucu madde çıkışının ve sabit karbonun yandığının göstergesi olan birincil ekzotermik reaksiyon pikleri Elbistan, Ilgın ve Karlıova linyit numunelerinin analizinde ayrı ayrı çıkmakta, Beypazarı ve Kangal linyit numunelerinin analizinde ise tek ve geniş bir pik olarak görülmektedir. Bu reaksiyonların meydana geldiği sıcaklık aralıkları, genelde, 200°C ile 300°C ve 300°C ile 500°C arasındadır. 500°C'dan daha yüksek sıcaklıklarda görülen ekzotermik pik, ancak, yüksek sıcaklıklarda reaksiyona girebilen bir miktar sabit karbon sebebiyle ortaya çıkmaktadır. 300 - 500°C arasında meydana gelen ekzotermik reaksiyonların pik alanlarının daha büyük olması sebebiyle bu sıcaklık aralığında reaksiyonların daha şiddetli olduğunu göstermektedir. Ekzotermik reaksiyonların toplam ısısı Beypazarı linyit numunesi için 3517 kcal/kg, Elbistan linyit numunesi için 3565 kcal/kg, Ilgın linyit numunesi için 4060 kcal/kg, Kangal linyit numunesi için 3664 kcal/kg, Karlıova linyit numunesi için ise 3076 kcal/kg olarak bulunmuştur.

Termik analizlerle septanan uçucu madde, sabit karbon ve kül yüzdeleri kısa analizle (Bkz. Tablo 3.2.), ısı değerleri ise bomba kalorimetresinde (Bkz. Tablo 3.3.) bulunan değerler ile uyum içindedir. Termik analizler sonucu, sıvılaştırma reaksiyonlarının ısı bağ kopmalarının daha fazla olduğu tespit edilen 350 - 500°C sıcaklık aralığında yapılması gerekli görülmektedir. Bu çalışmada kullanılan linyit numunelerinin termik özellikleri bir başka çalışmada (75) ayrıntılı olarak verilmektedir.

3.1.2. Çözücüler

Otoklav ekstraksiyonu çalışmalarında çözücü olarak antrasen yağı, tetralin ve kreozot yağı kullanılmıştır. Tetralin Merck marka olup, antrasen yağı ve kreozot yağı ise Karabük Demir Çelik İşletmesi Kok Fabrikası ürünleri olarak sağlanmıştır. Numunelerle birlikte ilgililerce gönderilmiş olan antrasen yağı ve kreozot yağı



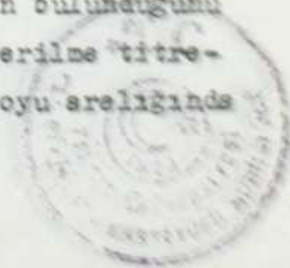
analiz değerleri Tablo 3.4.'te verilmiştir. Numunelerin F.Almanya'da

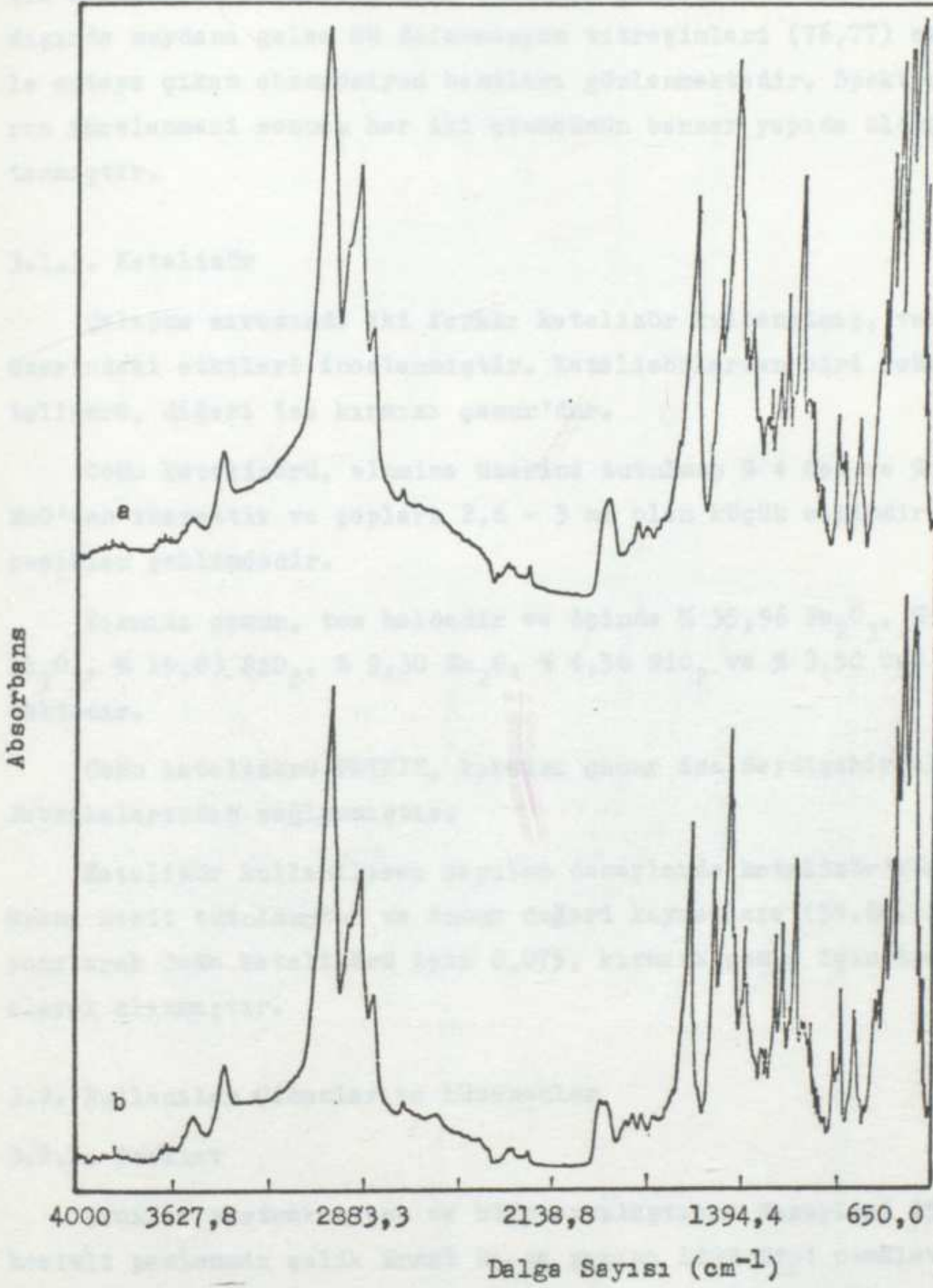
Tablo 3.4. Antrasen ve Kreozot Yağlarının Özellikleri^a

Antrasen Yağı	Kreozot Yağı
Damlama : 250°C	Yoğunluk : 1,14 kg/lt
Kaynama : 290°C % 17	Kaynama : 205°C % 3
310°C % 34	230°C % 12
340°C % 66	315°C % 56
360°C % 83	355°C % 82

^aKarabük Demir Çelik Fabrikalarınınca bildirilen analiz sonuçları

Clausthal Teknik Üniversitesi Laboratuvarlarında çekilmiş olan IR spektrumları Şekil 3.4.'te verilmiştir. IR spektrumlarının incelenmesiyle, çözücülerin alifatik ve aromatik bileşiklerin bir karışımı olduğu anlaşılmaktadır. 3080 cm⁻¹, 2930 cm⁻¹ ve 2870 cm⁻¹ dalga boylarında -CH, CH₃- ve -CH₂- gruplarının gerilme titreşimlerinden (76) kaynaklanan üç önemli bant bulunmaktadır. Çok şiddetli olmayan iki bant 3440 cm⁻¹ ve 3430 cm⁻¹ dalga boyunda çıkmakta ve fenol OH grubunun gerilme titreşimlerini yansıtmaktadır. Aromatik C=O ve C=C gerilme titreşimleri absorpsiyon bantları 1770 cm⁻¹ ve 1620 cm⁻¹ dalga boyunda görülmektedir. Aromatik CH bükülme titreşimlerinden kaynaklanan önemli bir bant 1480 cm⁻¹ de bulunmaktadır. 1200 cm⁻¹ dalga boyu civarında çıkan sivri pikler aromatik eter, alkol C-O gerilme titreşimlerinin bulunduğunu bildirmektedir. Çok şiddetli olmayan aromatik C-C gerilme titreşimleri absorpsiyon bantları 960 - 1050 cm⁻¹ dalga boyu aralığında





Şekil 3.4. Antrasen Yağı (a) ve Kreozot Yağı (b) IR Spektrumları



görülmektedir. 650 cm^{-1} ile 850 cm^{-1} dalga boyu aralığında, aromatik halkaların süstitüe olma durumunu yansıtan ve halka düzlemi dışında meydana gelen CH deformasyon titreşimleri (76,77) sebebiyle ortaya çıkan absorpsiyon bantları gözlenmektedir. Spektrumların incelenmesi sonucu her iki çözücünün benzer yapıda olduğu saptanmıştır.

3.1.3. Katalizör

Çalışma sırasında iki farklı katalizör kullanılmış, verimler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Katalizörlerden biri CoMo katalizörü, diğeri ise kırmızı çamur'dur.

CoMo katalizörü, alumina üzerine tutulmuş % 4 CaO ve % 10 MoO'ten ibarettir ve çapları 2,6 - 3 mm olan küçük silindirik parçacıklar şeklindedir.

Kırmızı çamur, toz haldedir ve içinde % 35,96 Fe_2O_3 , % 21,04 Al_2O_3 , % 15,03 SiO_2 , % 9,30 Na_2O , % 4,56 TiO_2 ve % 3,50 CaO bulunmaktadır.

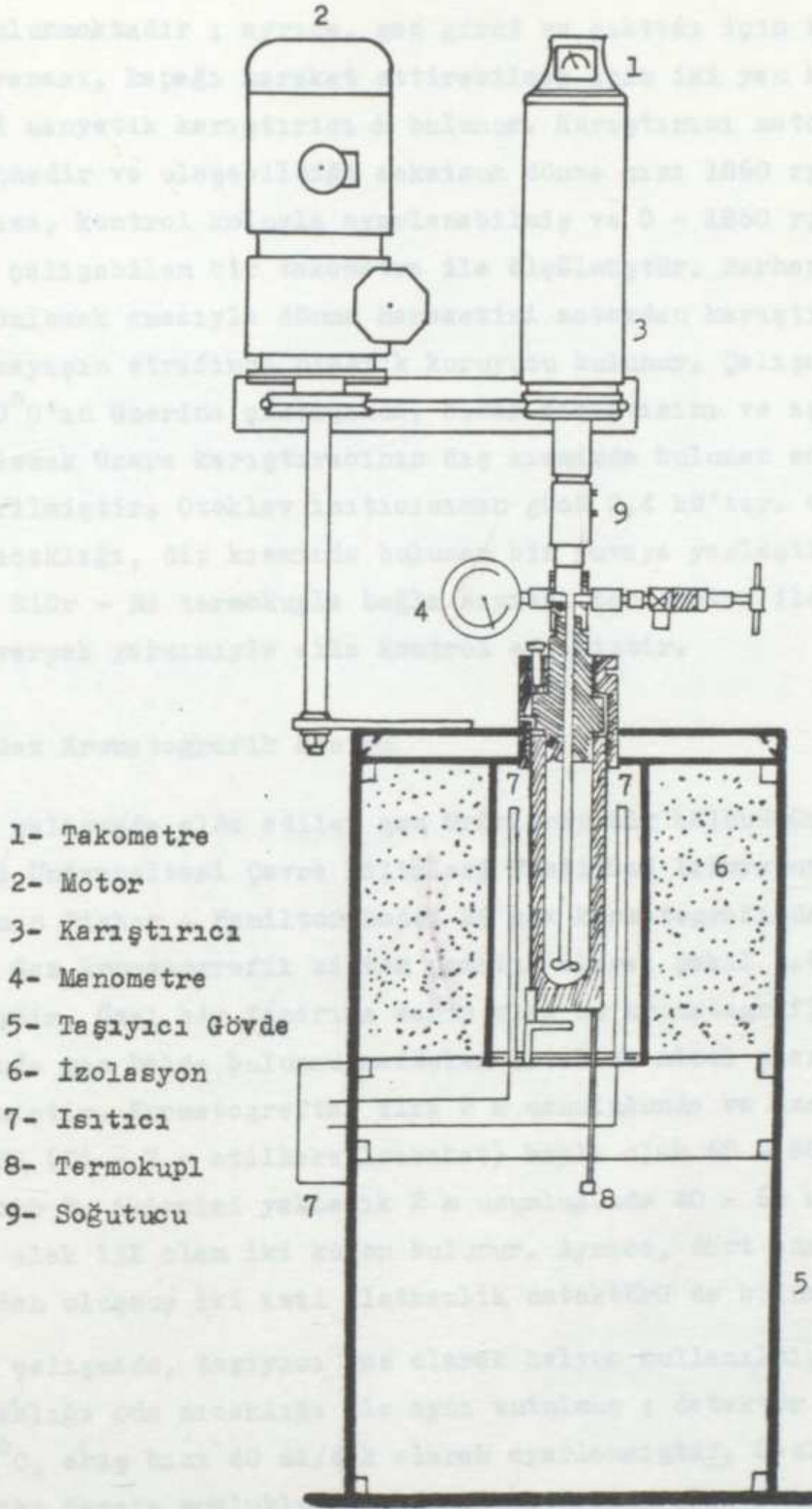
CoMo katalizörü PETKİM, kırmızı çamur ise Seydişehir Alumina Fabrikalarından sağlanmıştır.

Katalizör kullanılarak yapılan deneylerde katalizör/kömür (kt) oranı sabit tutulmuştur ve bunun değeri kaynaklara (55,68,78,79) dayanılarak CoMo katalizörü için 0,075, kırmızı çamur için ise 0,030 olarak alınmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar ve Düzenekler

3.2.1. Otoklav

Otoklav ekstraksiyonu ve hidrosıvılaştırma deneyleri 250 ml hacimli paslanmaz çelik Ernst Haage yapımı 1220 Tipi otoklavda yapılmıştır. Bu cihazın diyagramı Şekil 3.5.'te verilmiştir. Otoklavın maksimum çalışma şartları 300 bar ve 500°C 'dir. İç çapı 4 cm ve derinliği 21 cm olan kabın ağız kısmı koniktir. Sıkıştırma, kapakın üstünde bulunan dört vida ile sağlanmıştır. İç basıncı okuyabilmek için kapakta, 0-400 bar okuma aralığına sahip bir manometre



- 1- Takometre
- 2- Motor
- 3- Karıştırıcı
- 4- Manometre
- 5- Taşıyıcı Gövde
- 6- İzolasyon
- 7- Isıtıcı
- 8- Termokupl
- 9- Soğutucu

Şekil 3.5. Sıvılaştırma Deneylerinde Kullanılan Otoklav



metre bulunmaktadır ; ayrıca, gaz girdi ve çıktısı için hassas iğne gaz vanası, kapağı hareket ettirebilmek için iki yan kol ve PDR tipi manyetik karıştırıcı da bulunur. Karıştırıcı motoru 0,37 kW gücündedir ve ulaşabildiği maksimum dönme hızı 1860 rpm'dir. Dönme hızı, kontrol koluyla ayarlanabilmiş ve 0 - 1860 rpm aralığında çalışabilen bir takometre ile ölçülmüştür. Herhangi bir kazayı önlemek amacıyla dönme hareketini motordan karıştırıcıya ileten kayışın etrafında plastik koruyucu bulunur. Çalışma sıcaklığı 300°C 'ın üzerine çıktığında, buhar sızıntısını ve aşırı ısınmayı önlemek üzere karıştırıcının dış kısmında bulunan soğutucudan su geçirilmiştir. Otoklav ısıtıcısının gücü 2,4 kW'tır. Otoklavın duvar sıcaklığı, dip kısmında bulunan bir yuvaya yerleştirilebilen bir NiCr - Ni termokupla bağlı sayısal termometre ile okunmuş ve bir varyak yardımıyla elle kontrol edilmiştir.

3.2.2. Gaz Kromatografik Sistem

Bu çalışmada elde edilen gaz ürünlerin bir bölümünün analizi Boğaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Enstitüsü Laboratuvarlarında bulunan Fisher - Hamilton Model 29 gaz kromatografında yapılmıştır. Gaz kromatografik sistem şematik olarak Şekil 3.6.'da gösterilmiştir. Özel bir tasarıma sahip olan bu kromatografda oda sıcaklığında gaz halde bulunan maddeler nitel ve nicel olarak saptanabilmiştir. Kromatografda, ilki 2 m uzunluğunda ve üzerinde % 30 DEHS (Di - 2 - etilhekzilsebakat) kaplı olan 60 - 80 mesh Chromosorb P, ikincisi yaklaşık 2 m uzunluğunda 40 - 60 mesh moleküler elek 13X olan iki kolon bulunur. Ayrıca, dört adet tungsten filamandan oluşmuş iki ısı iletkenlik detektörü de bulunur.

Bu çalışmada, taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmıştır. Kolon sıcaklığı oda sıcaklığı ile aynı tutulmuş ; detektör sıcaklığı 70°C , akış hızı 40 ml/dak olarak ayarlanmıştır. Gazlar otoklavdan iki tarafı musluklu cam numune kaplarına alındıktan sonra, basınca dayanıklı şırınga kullanılarak kromatografa verilmiştir. Gönderilen gazlar iki değişik kolonda analiz edilmiştir. CO_2 ve C_2H_6 birinci kolonda, CH_4 , CO , H_2 , O_2 ve N_2 ise ikinci kolonda ayrılmıştır.



Çalışma sırasında elde edilen gazların bir kısmının analizi, Yıldız Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümüne sonradan alınmış olan Shimadzu marka GC-9A gaz kromatografında yapılmıştır. Kromatografda bulunan ve analiz için kullanılan ısı iletkenlik detektörü, dört adet tungsten rhenium filemandan oluşur. Analiz için iki ayrı kolon kullanılmıştır. Bunlardan biri 4 mm iç çapında, 2 m uzunluğunda 80 - 100 mesh Porapak Q, diğeri ise 3 mm iç çapında ve 2 m uzunluğunda 60 - 80 mesh moleküler elek 13X tipindedir. Taşıyıcı gaz olarak argon kullanılmıştır. Kolon sıcaklığı 50°C, detektör sıcaklığı 80°C, taşıyıcı gaz besleme basıncı 7 kg/cm², akış hızı 50 ml/dak olarak ayarlanmıştır.

Cam numune keplerinde tutulmuş olan gaz ürün örneğinden şırınga yardımıyla 1 cc gaz numunesi alınmış ve kolonlardan birine gönderilmiştir. Piklerin tümü görülüp sonuçlar alındıktan sonra, aynı gaz örneğinden bir başka 1 cc'lik numune alınmış ve diğer kolona gönderilmiştir. İkinci kolon sonuçları alındıktan sonra, her iki kolondan alınan sonuçlar karşılaştırılıp ürün örneğinin gaz bileşimi hakkında bilgi edinilmiştir.

Kolonlardan Porapak Q kullanıldığında H₂, CH₄, CO₂ ve C₂H₆ pikleri elde edilmektedir. Moleküler elek 13X kolonunda ise H₂, CH₄ ve CO ayrılmaktadır. Her iki kolonla septanan hidrojen değerlerinin birbirleriyle uyumlu olduğu görülmüştür.

Her iki gaz kromatografında da gaz ürünleri oluşturan her bileşenin karışımdaki gerçek miktarını belirlemek amacıyla standart gazlar kullanılarak kalibrasyon yapılmıştır. Bu çalışmada "Mutlak Kalibrasyon" yöntemi (80) kullanılmıştır. Saf gaz değişik miktarlarda kromatografa verilmiş, elde edilen alan ile verilen gaz miktarı arasında bir bağlantı kurulmuş ve böylece her gaz için faktörler bulunmuştur. Elde edilen faktörler yardımıyla miktarlar şu ifadede hesaplanmıştır :

$$\text{Miktar} = \left[(F_{1i} A_i + F_{2i}) / V_{sp} \right] \times 100$$

Burada, F_{1i} = Eğimden elde edilen faktör,



- F_{21} = Sabit terimden elde edilen faktör,
 A_1 = Pik alanı,
 V_{sp} = Sıkılan örnek hacmi

3.2.3. Kolon Kromatografisi Sistemi

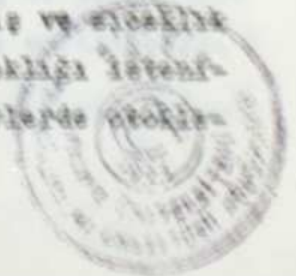
Yağ ve asfaltın ürünlerinin daha ayrıntılı olarak incelenilmeleri için önce, kolon kromatografisi ile alt fraksiyonlara ayrılmaları gerekir.

Bu çalışmada birer numune üzerinde denenen ayırlama, silikajel adsorpsiyon kromatografisi yöntemi ile yapılmıştır.

40 cm boyunda ve 2 cm çapında cam kolonlar kullanılmıştır. 70 - 230 mesh ASTM (0,063 - 0,2 mm) elek aralığındaki Merck silikajel 60, önce, 180°C'da aktive edilmiş sonra, tabakalaşmayı önleyecek şekilde kolona sürekli sarsıntı uygulanarak ve kesintisiz bir akış sağlanarak doldurulmuştur. Numune uygulanmadan önce, dolu kolonlar saf çözücü ile yıkanarak ıslatılmıştır.

3.3. Deneylerin Yapılışı

Linyit numunesi ve çözücü kararlaştırılan oranda otoklava konmuş ve otoklav kapatılmıştır. Kapakta ve otoklavın ağız kısmında bulunan konik yüzeylerin düzgün bir temasta olmalarını sağlamak amacıyla civatalar karşılıklı sıkılmıştır. Karıştırıcı kısa bir süre (0,5 dak) çalıştırılmıştır. Otoklav içindeki havanın boşaltılması için 4 - 5 bar'a kadar 4 - 5 defa azot gazı basılıp boşaltılmıştır. Otoklava çalışılacak gaz'dan ise 3 - 4 defa 4 - 5 bar'a kadar basılmış ve boşaltılmıştır. Bu şekilde, azot otoklavdan alınmaya çalışılmıştır. Otoklav basıncı, çalışılacak gaz ile istenilen çalışma basıncına yükseltilmiş ve kaçak kontrolü amacıyla bir süre beklenmiştir. Karıştırıcı dönme hızı 820 rpm'e ayarlanmış ve karıştırıcı çalıştırılmıştır. Karıştırıcının soğutucusu çalıştırılmış, ısıtma başlatılmıştır. Isıtıcı kontrolü elle sağlanmış ve sıcaklık $\pm 2^\circ\text{C}$ aralığında kontrol edilebilmiştir. Otoklav sıcaklığı istenilen değere yaklaşık 40 dakikada ulaşmıştır. Tüm deneylerde otoklav

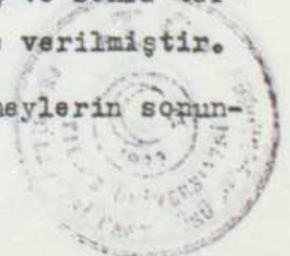


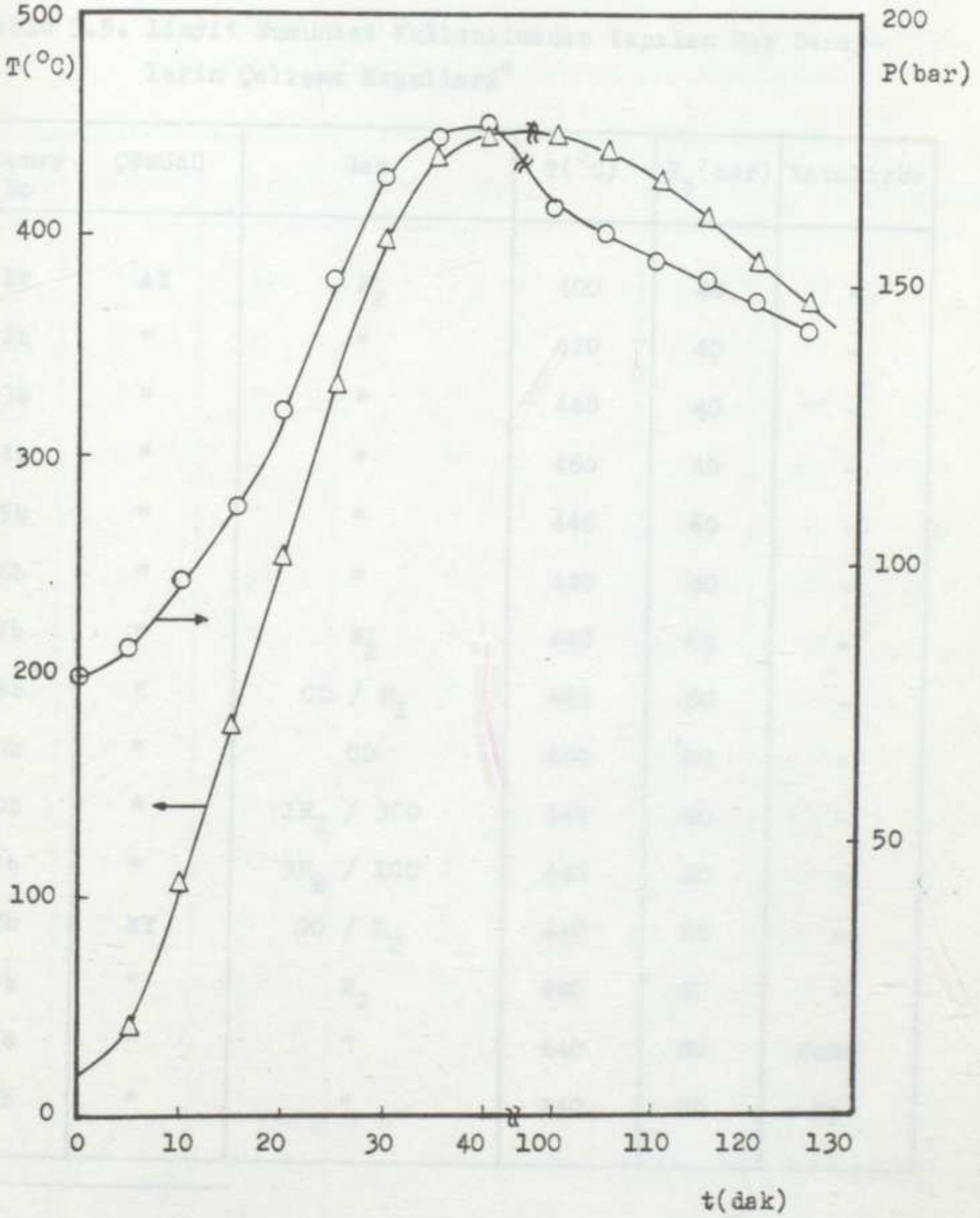
vin ısınması benzer olduğundan, Şekil 3.7.'de örnek olarak sadece bir deneyin otoklav sıcaklığının ve basıncının zamanla değişimi verilmiştir.

Otoklav, istenilen çalışma sıcaklığında önceden tespit edilen süre boyunca çalıştırılmıştır. Bu çalışmada, ilgili koşullardaki reaksiyon süresi, otoklav istenilen sıcaklığa geldikten sonra bir saat olarak alınmıştır. Bu reaksiyon süresi dolduğunda ısıtma durdurulmuş ve otoklav gece boyunca soğumaya bırakılmıştır. Soğumanın ilk 30 dakikası boyunca çıkartılan otoklavın soğuma eğrilerine bir örnek Şekil 3.7.'de verilmiştir. Yapılan tüm deneylerin çalışma koşulları Tablo 3.5. ve 3.6.'da verilmiştir.

Soğuk otoklavın son basıncı okunmuş ve analiz için gaz numuneleri toplanmıştır. Gaz analizi sonunda otoklav kapağı açılmış sıvı ve katı ürünler toluenle alınmış ve otoklav toluenle iyice yıkanmıştır. Katı - sıvı karışımı Soxhlet kartuşundan armudi bir belona süzülmüştür. Soxhlet kartuşunda kalan katılar, renksiz ekstraksiyon sıvısı elde edilinceye kadar toluenle ekstrakte edilmiştir. Kartuş, vakumda 105°C'da sabit tartıma getirilmiştir. Kartuşta kalan katılar toluende çözünmeyen ürünlerdir (preasfalten + artık). Toluende çözünenleri (asfalten + yağ) toluenden ayırmak amacıyla, sıvı karışım döner buharlaştırıcıda işleme tabi tutulmuş ve toluen geri kazanılmıştır. Toluenden ayrılmış asfalten - yağ karışımına hacminin yaklaşık 30 katı kadar n-hekzan katılmış ve n-hekzanda çözünmeyenler (asfaltenler) çöktürülmüştür. Karışım Soxhlet kartuşundan süzölmüş ve kartuşta kalanlar Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Kartuş ve içindekiler (asfaltenler) vakumda kurutulup tartılmıştır. Hekzanda çözünenler (yağlar) döner buharlaştırıcıda hekzandan ayrılmış ve numune olarak saklanmıştır. İşlemin başında toluende çözünmeyenler (preasfalten + artık) olarak kartuşta kalanlar etüvde kurutulup ağırlıkları tespit edildikten sonra THF ile ekstraksiyona tabi tutulmuştur. THF'da çözünenler (preasfaltenler) döner buharlaştırıcıda THF'dan kurtarılmıştır. Kartuşta kalanlar (artık) vakumda 105°C'da kurutulmuş ve sonra tartılmıştır. Uygulanan ürün ayırma şeması Şekil 3.8.'de verilmiştir.

Daha ayrıntılı bir ürün incelemesi amacıyla, deneylerin sonun-





Şekil 3.7. Otoklev İçin Sıcaklık-Zaman ve Basınç-Zaman Eğrileri; Linyit=Elbistan, Çözücü=Antresen Yağı, Gaz= H_2 , S/L=2, katalizör=-



Tablo 3.5. Çeşitli Linyitlerle Yapılan Havaoksidasyon Deneylerinin Çalışma Koşulları (Ayrıntılı Bilgiler İçin Tablo 3.4'e Bakınız)

Tablo 3.5. Linyit Numunesi Kullanılmadan Yapılan Boş Deneylerin Çalışma Koşulları^a

Deney No	Çözücü	Gaz	T(°C)	P _b (bar)	Katalizör
1b	AY	H ₂	400	40	-
2b	"	"	420	40	-
3b	"	"	440	40	-
4b	"	"	460	40	-
5b	"	"	440	60	-
6b	"	"	440	80	-
7b	"	N ₂	440	80	-
8b	"	CO / H ₂	440	80	-
9b	"	CO	440	80	-
10b	"	1H ₂ / 3CO	440	80	-
11b	"	3H ₂ / 1CO	440	80	-
12b	KY	CO / H ₂	440	80	-
13b	"	H ₂	440	80	-
14b	"	"	440	80	CoMo
15b	"	"	440	80	Kg

^a Tüm deneylere, ilgili koşullarda 1 saatlik reaksiyon süresi uygulanmıştır



Tablo 3.6. Çeşitli Linyitlerle Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Çalışma Koşulları (Ayrıca belirtilenlerin dışında, tüm deneyler $S/L=2(kt)$ ve ilgili koşullardaki 1 saatlik reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir)

Deney No	Linyit	Çözücü	Ortam Gazı	T(°C)	P _b (bar)	Katalizör
1	BE	AY	H ₂	440	80	-
2	"	TET	"	440	80	-
3	"	KY	"	440	80	-
4	"	"	"	440	80	CoMo
5	"	"	"	440	80	kç
6	EL	AY	"	400	40	-
7	"	"	"	420	40	-
8	"	"	"	440	40	-
9	"	"	"	460	40	-
10	"	"	"	440	60	-
11	"	"	"	440	80	-
12	"	"	N ₂	440	80	-
13	"	TET	H ₂	400	40	-
14	"	"	"	420	40	-
15	"	"	"	440	40	-
16	"	"	"	460	40	-
17	"	"	"	440	60	-
18	"	"	"	440	80	-
19	"	"	N ₂	440	80	-



Tablo 3.6 (devam)

Deney No	Linyit	Çözücü	Ortam Gazı	T(°C)	P _b (bar)	Katalizör
20	EL ^a	TET	H ₂	440	80	-
21	EL ^b	"	"	440	80	-
22	EL	AY	CO / H ₂	440	80	-
23	EL ^c	TET	H ₂	440	80	-
24	"	"	"	440	100	-
25	"	AY	CO / H ₂	440	80	-
26	"	KY	"	440	80	-
27	EL	"	H ₂	440	80	-
28	"	"	"	440	80	CoMo
29	"	"	"	440	80	kç
30	EL ^c	AY	"	440	80	-
31	"	"	CO	440	80	-
32	"	"	1H ₂ / 3CO	440	80	-
33	"	"	3H ₂ / 1CO	440	80	-
34	IL	"	H ₂	440	80	-
35	"	TET	"	440	80	-
36	"	KY	"	440	80	-
37	"	"	"	440	80	CoMo
38	"	"	"	440	80	kç

^a S/L = 4 (kt) kullanılmaktadır

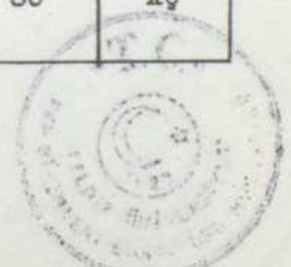
^b İlgili koşullardaki reaksiyon süresi 4 saat alınmıştır

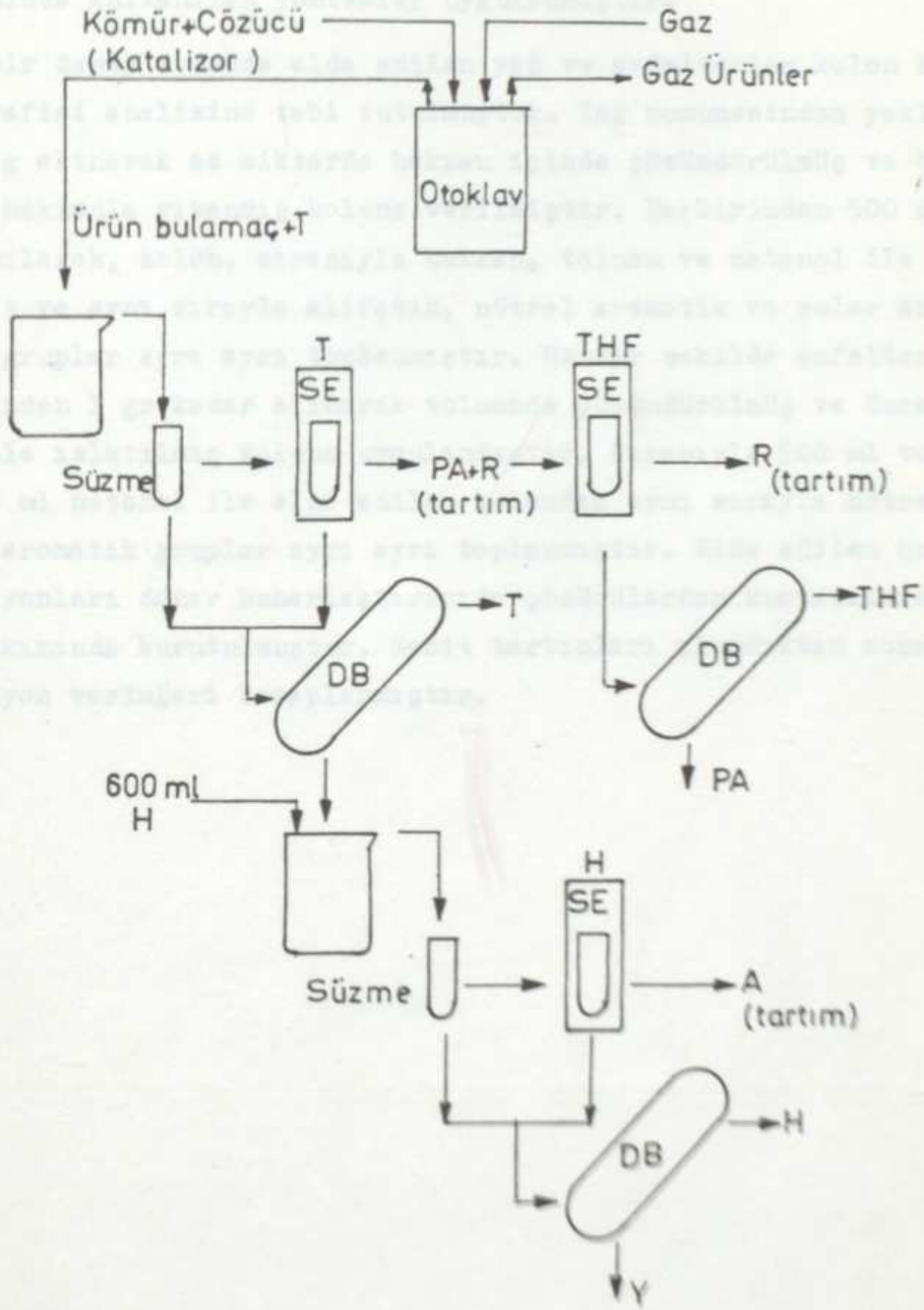
^c % 14,8 (ağ.) nem içeren linyit numunesi kullanılmaktadır



Tablo 3.6. (devam)

Deney No	Linyit	Çözücü	Ortam Gazı	T(°C)	P _b (bar)	Katalizör
39	KN	AY	H ₂	440	80	kç
40	"	TET	"	440	80	-
41	"	KY	"	440	80	-
42	"	"	"	440	80	CoMo
43	"	"	"	440	80	kç
44	KR	AY	"	400	40	-
45	"	"	"	420	40	-
46	"	"	"	440	40	-
47	"	"	"	460	40	-
48	"	"	"	440	60	-
49	"	"	"	440	80	-
50	"	TET	"	440	80	-
51	"	KY	"	440	80	-
52	"	"	"	440	80	CoMo
53	"	"	"	440	80	kç
54	"	AY / KY	"	440	80	-
55	"	3AY/1KY	"	440	80	-
56	"	1AY/3KY	"	440	80	-
57	EL + BE	AY	"	440	80	-
58	BE + KR	KY	"	440	80	-
59	KN + KR	"	"	440	80	CoMo
60	"	"	"	440	80	kç





Şekil 3.8. Ürünler Uygulanan Ayırma İşlemleri



da arda kalan artıkların bir kısmının kısa analizleri ve toplam kükürt analizleri yapılmıştır. Analiz için, linyit numunelerinin analizinde kullanılan yöntemler uygulanmıştır.

Bir deney sonunda elde edilen yağ ve asfaltenler kolon kromatografisi analizine tabi tutulmuştur. Yağ numunesinden yaklaşık 1 g alınarak az miktarda hekzan içinde çözündürülmüş ve önceden hekzanla yıkanmış kolona verilmiştir. Herbirinden 500 ml kullanılarak, kolon, sırasıyla hekzan, toluen ve metanol ile elue edilmiş ve aynı sırayla alifatik, nötral aromatik ve polar aromatik gruplar ayrı ayrı toplanmıştır. Benzer şekilde asfalten numunesinden 1 gr kadar alınarak toluende çözündürülmüş ve önceden toluenle ıslatılmış kolona uygulanmıştır. Sırasıyla 500 ml toluen ve 500 ml metanol ile elue edilen kolondan aynı sırayla nötral ve polar aromatik gruplar ayrı ayrı toplanmıştır. Elde edilen ürün fraksiyonları döner buharlaştırıcıda çözücülerden kurularak N_2 gazı akımında kurutulmuştur. Sabit tartımları alındıktan sonra fraksiyon verimleri hesaplanmıştır.



BÖLÜM 4

4.1. Ürünün Genel Değeri ve Toplam Maliyeti

Bu bölümde, alınan malın maliyetinin hesaplanması ve satış fiyatının belirlenmesi için aşağıdaki veriler kullanılmıştır:

$$\text{Genel Değer (A)} = (2/3) \times 300 = 200 \text{ TL} \quad (4.1)$$

(4.2) mali hesapları kullanılarak aşağıdaki maliyetler hesaplanmıştır. Bu maliyetler, satış fiyatının belirlenmesi için kullanılmıştır.

$$M_1 = \frac{F_1 \times 0,2 + Y \times K_1 + Z_1}{2 \times 11,4}$$

- F_1 = ciroların son değeri (TL),
- Y = genel maliyetler (TL),
- Z_1 = toplam maliyetler (TL),
- K_1 = genel maliyetler,
- Z = genel maliyetler (TL).

Malın (A) maliyeti = $(2/3) \times 300 = 200$ TL (4.1)

Malın (B) maliyeti = $(2/3) \times 300 = 200$ TL (4.2)

Malın (C) maliyeti = $(2/3) \times 300 = 200$ TL (4.3)

Malın (D) maliyeti = $(2/3) \times 300 = 200$ TL (4.4)

BÖLÜM 4

(4.1) mali hesapları kullanılarak aşağıdaki maliyetler hesaplanmıştır. Bu maliyetler, satış fiyatının belirlenmesi için kullanılmıştır.

Malın (A) maliyeti = $(2/3) \times 300 = 200$ TL

$$M_1 = \frac{(F_1 \times 0,2 + Y \times K_1 + Z_1)}{2 \times 11,4} \times 100 = 100 \text{ TL} \quad (4.5)$$



BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Ürünlerin Genel Dağılımı ve Toplam Dönüşüm

Bu çalışmada, alınan sonuçların hesaplanmasında şu bağıntılardan yararlanılmıştır :

$$\text{Gaz (G) \% 'si} = (\sum G_i / L) \times 100 \quad ; \text{ (kkt)} \quad (4.1)$$

(4.1) nolu bağıntıda görülen $\sum G_i$ ifadesi ürün gazların toplam miktarını göstermek için kullanılmıştır. Her gazın g cinsinden miktarı (G_i) ise, aşağıdaki ifade kullanılarak hesaplanmıştır:

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

Burada, P_s = otoklevin son soğuk basıncı (bar),

ϕ_i = gazın hacim kesri (gaz analizlerinden bulunur),

V = toplam gaz hacmi (l),

M_i = gazın mol ağırlığı,

T = ortam sıcaklığı (K)'dır.

$$\text{Asfalten (A) \% 'si} = (A/L) \times 100 \quad ; \text{ (kkt)} \quad (4.2)$$

$$\text{Preasfalten (PA) \% 'si} = (PA/L) \times 100 \quad ; \text{ (kkt)} \quad (4.3)$$

$$\text{Artık (R) \% 'si} = (R/L) \times 100 \quad ; \text{ (kkt)} \quad (4.4)$$

$$\text{Toplam dönüşüm (TD) \% 'si} = 100 - R \% 'si; \text{ (kkt)} \quad (4.5)$$

(4.2) nolu bağıntıda kullanılan asfalten (A) miktarı, (4.3) nolu bağıntıda kullanılan preasfalten (PA) miktarı, (4.4) ve (4.5) nolu bağıntılarda kullanılan artık (R) miktarı, Soxhlet ekstraksiyonu sonunda kartuşta tespit edilen ağırlık farkından hesaplanmıştır.

Tüketilen hidrojen gazı (HT) \% 'si =

$$= \left[\frac{(P_{H1} - P_{H2}) \times V \times M_H \times 273}{T \times 22,4} / L \right] \times 100; \text{ (kkt)} \quad (4.6)$$



Tüketilen karbon monoksit (COT) %'si =

$$= \left[\frac{(P_{CO1} - P_{CO2}) \times V \times M_{CO} \times 273}{T \times 22,4} / L \right] \times 100 ; \text{ (kkt) } (4.7)$$

Burada, P_{H1} = H_2 'in ilk soğuk kısmi basıncı (bar),

P_{H2} = H_2 'in son soğuk kısmi basıncı (bar),

P_{CO1} = CO'in ilk soğuk kısmi basıncı (bar),

P_{CO2} = CO'in son soğuk kısmi basıncı (bar),

V = toplam gaz hacmi (l),

M_H = H_2 'in mol ağırlığı,

M_{CO} = CO'in mol ağırlığı,

H_2 'in bir kısmının oluşan ürünlerin bünyesine katılması sebebiyle kütlede artış meydana gelmektedir. Dolayısıyla yapılan kütle denkliği sonucunda verim yüzdeleri tüketilen H_2 yüzdesi kadar 100 değerini geçmektedir. Aynı durum, CO için de geçerlidir.

$$\text{Yağ (Y) \%'si} = \left\{ \left[L + S + (\text{HT veya COT}) - A - PA - R - G \right] / L \right\} \times 100$$

; (kkt) (4.8)

Yağ verimi hesabı için kütle denkliği yapılarak bulunan (4.8) no-lu bağıntı, elde edilen yağda döner buharlaştırıcıda tamamıyla alınamayan bir miktar hekzanın kalması sebebiyle kullanılmıştır.

Gazların H_2 , CO_2 , CO, CH_4 ve C_2H_6 cinsinden bileşimlerinin tespiti gaz kromatografında yapılmıştır (Bkz. Bölüm 3.2.2.). İlgili sonuçlar Tablo 4.1.'de verilmiştir. Düşük bir yüzdeye sahip olan ve tespit edilemeyen gazlar ise, kaynaklardaki (81,82) veriler gözönünde bulundurularak ortalama bir molekül ağırlığı kullanılmak suretiyle hesaplara dahil edilmiştir.

Antresen yağı ve kreozot yağı kullanılarak yapılan deneylerin sonuçları, linyit numunesi kullanılmadan sadece çözücü ve gerektiğinde katalizör kullanılarak yapılan boş deneylerden alınan sonuçlardan faydalanılarak düzeltilmiştir. Boş deneylerden alınan sonuç-



Tablo 4.1. Yapılan Deneylerin Gaz Analizi Sonuçları
(%, hacim)

Deney No	H ₂ ; (N ₂)	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆
1	93,2	0,6	1,3	1,8	0,2
2	95,1	0,3	1,3	1,8	0,1
3	84,7	0,6	1,4	4,6	0,3
4	83,0	0,8	1,7	5,0	0,3
5	89,2	0,4	1,1	3,8	0,2
6	84,7	0,7	1,2	10,2	0,1
7	75,2	0,8	2,0	15,9	0,2
8	70,4	1,8	5,3	20,1	0,6
9	67,0	3,0	4,9	21,0	1,0
10	87,3	0,7	1,2	8,5	0,2
11	89,8	0,6	1,2	5,3	0,2
12	(91,9)	0,3	0	7,0	0,1
13	86,1	0,3	1,3	9,3	0,1
14	84,3	0,5	1,9	10,6	0,1
15	81,5	0,7	2,3	12,1	0,2
16	75,6	1,5	3,5	15,1	0,5
17	87,9	0,3	1,0	8,8	0,2
18	88,5	0,6	2,5	6,6	0,1
19	(89,8)	0,3	0,8	4,2	0,1
20	82,7	0,5	2,7	7,2	0,1



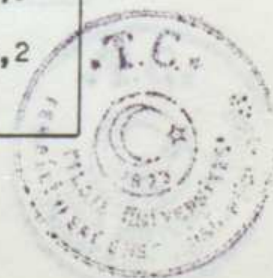
Tablo 4.1. (devam)

Deney No	H ₂ ; (N ₂)	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆
21	87,1	0,9	3,2	6,2	0,2
22	8,0	0,7	52,8	35,1	0,2
23	87,5	0,4	1,3	6,5	0,1
24	89,4	0,4	1,5	4,9	0,1
25	24,6	0,6	40,1	31,7	0,2
26	25,6	0,6	38,1	32,7	0,2
27	78,0	3,3	1,9	12,9	0,3
28	79,2	0,7	0,7	10,4	0,3
29	79,3	0,5	2,1	8,7	0,1
30	84,3	0,4	0,9	8,6	0,2
31	4,3	0,4	42,1	39,8	0,2
32	20,4	0,4	34,3	37,0	0,2
33	55,8	0,4	10,1	31,9	0,2
34	90,8	0,6	1,2	5,8	0,2
35	91,8	0,4	2,0	4,3	0,1
36	80,6	0,9	1,8	8,9	0,3
37	72,3	1,5	1,6	13,8	0,4
38	86,7	0,4	1,2	6,7	0,2
39	86,3	0,6	2,4	7,8	0,3
40	93,9	0,2	1,7	2,5	0,1



Tablo 4.1. (devam)

Deney No	H ₂ ;(N ₂)	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆
41	67,2	0,8	2,1	11,0	0,3
42	77,2	1,1	1,0	11,7	0,3
43	85,6	0,3	1,5	6,6	0,2
44	90,2	0,2	1,3	6,5	0,1
45	89,5	0,3	1,2	7,3	0,1
46	85,7	0,9	2,3	9,7	0,2
47	80,8	2,4	2,3	10,9	0,7
48	89,1	0,6	1,7	4,9	0,2
49	90,9	0,4	1,6	2,8	0,1
50	94,1	0,3	1,4	2,8	0,1
51	88,3	0,5	2,2	5,8	0,2
52	80,7	1,0	3,1	7,9	0,3
53	89,2	0,3	1,3	4,6	0,2
54	91,3	0,3	1,3	5,1	0,2
55	92,5	0,3	1,4	5,0	0,1
56	92,1	0,3	1,2	4,3	0,2
57	88,6	0,4	1,6	5,0	0,2
58	90,8	0,3	1,3	4,2	0,2
59	85,5	0,5	1,5	6,1	0,3
60	89,4	0,3	1,7	5,6	0,2



Tablo 4.1. (devam)

Deney No	H ₂ ;(N ₂)	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆
1b	100	0	0	0	0
2b	100	0	0	0	0
3b	97,40	0,10	0	0	0,10
4b	96,10	1,40	0	0	0,20
5b	98,35	0,30	0	0	0,05
6b	99,0	0,30	0	0	0,04
7b	93,10	0,30	0	0	0,10
8b	41,20	0,30	0	0,80	0,04
9b	0,80	0,20	0	1,30	0,10
10b	18,10	0,20	0	0,90	0,10
11b	62,40	1,90	0	0,30	0,10
12b	45,40	0,20	0	0,90	0,20
13b	98,50	0,20	0	0	0,03
14b	98,50	0,20	0	0	0,01
15b	99,90	0,10	0	0	0



lar Tablo 4.2.'de verilmiştir. Bu düzeltmelerde çözücülerden gelen gaz, yağ, asfalten, preasfalten ve artık miktarları, linyitli deneylerde elde edilen miktarlardan çıkarılmış ve böylece sadece linyit numunesinden gelen ürün miktarları tespit edilerek, verim yüzdeleri hesaplanmıştır. Birçok çalışmada araştırmacılar, boş deneyleri gerekli görmemişlerdir (83,84,85,86,87), ancak çalışmada, böyle bir düzeltmenin, linyit numunelerine dayanan doğru verim değerlerine yaklaşma açısından, faydalı olacağı düşünülmüştür.

Tetralin kullanılarak yapılan deneylerde, tetralinin % 1 gibi az bir kısmının 400°C'da naftalin ve 1-metilinden'a dönüştüğü (88) ve ancak 500°C'a yakın sıcaklıklarda (88,89,90) ve uzun reaksiyon sürelerinde (91) belirgin dönüşme gösterdiğini belirten kaynaklara dayanılarak, elde edilen ürün %'lerinde düzeltmeler gerekli görülmemiştir. Dolayısıyla, tetralin ile boş deneyler yapılmamıştır.

H₂ ve N₂ gazı ortamında, kurutulmuş linyit numunesi kullanılarak yapılan bazı deneylerde ürünlerin su tayini (92) yapılmış ve elde edilen su verimlerinin % 2 dolayında değiştiği saptanmıştır. Düşük su verimleri hesaplamalarda ihmal edilmiştir. Ancak, nemli linyit numunesi kullanılarak sentez gazı ortamında yapılan çalışmalarda, su tayini yapılmış, giren su ile çıkan su arasındaki fark, su tüketimi olarak değerlendirilmiştir. Bu deneylerde, verim yüzdelerinin toplamı, tüketilen toplam H₂O, CO ve H₂ yüzdesi kadar 100 değerini geçmektedir.

Linyit numuneleri kullanılarak yapılan tüm deneylerde saptanan gaz (G), yağ (Y), asfalten (A), preasfalten (PA), artık (R), tüketilen H₂, CO veya H₂O (HT, COT, ST) ve toplam dönüşüm (TD) yüzde değerleri Tablo 4.3.'de verilmiştir. Tablolarda verilen otoklavın ilk ile son basınca arasındaki fark, tüketilen ile üretilen gazlar arasındaki farkın bir göstergesidir. Alınan sonuçların tekrarlanabilirliğinin tespiti amacıyla yapılan çalışmalarda, gaz verimlerinin \pm % 5, asfalten verimlerinin \pm % 6, preasfalten verimlerinin \pm % 3 ve toplam dönüşümün \pm % 2 aralığında değiştiği saptanmıştır. Verilen sonuçlar ortalama sonuçlardır.



Tablo 4.2. Linyit Numunesi Kullanılmadan Yapılan Boş Deneylelerin Bulguları^a

Denei No	P ₁ ; P ₀ (bar)	P _g (bar)	G, %	Y, %	A, %	PA, %	R, %	HT; (COT) %	TD, %
1b	75 ; 78	39	0	92,56	7,47	0	0	0,03	100
2b	79 ; 83	39	0	94,08	5,94	0	0	0,02	100
3b	80 ; 80	37	0,38	90,02	9,70	0	0	0,10	100
4b	83 ; 83	35	0,34	90,56	9,26	0	0	0,16	100
5b	123 ; 123	57	0,35	90,47	9,27	0	0	0,09	100
6b	152 ; 150	76	0,27	91,81	8,04	0	0	0,12	100
7b	170 ; 184	81	0,32	90,56	7,85	0,16	1,11	-	98,89
8b	150 ; 158	73	1,01	90,93	8,48	0	0	0,26;(0,16)	100
9b	163 ; 179	82	0,98	88,07	9,87	0,10	1,21	(0,23)	98,79
10b	164 ; 173	77	1,46	88,98	9,31	0,06	0,43	0,15;(0,09)	99,57
11b	150 ; 154	74	1,47	92,24	6,55	0,03	0,18	0,25;(0,22)	99,82
12b	161 ; 161	74	0,86	98,73	1,09	0	0	0,15;(0,53)	100
13b	154 ; 152	71	0,42	99,25	0,62	0	0	0,29	100
14b	140 ; 97	35	0,20	100,88	0,01	0	0	1,09	100
15b	152 ; 121	40	0,01	100,10	0,31	0	0	0,42	100

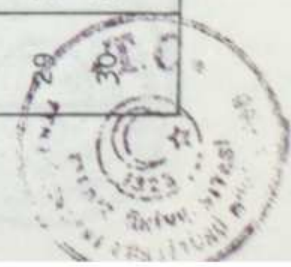
^aVeriler, kullanılan çözeltinin girdi ağırlığı üzerinden hesaplanmıştır

Tablo 4.3. Çeşitli Linyitlerle Yapılan Sivilleştirme Deneylelerinin Bulguları

Deney No	P ₁ ; P ₀ (bar)	P _g (bar)	G (%, kkt)	Y (%, kkt)	A (%, kkt)	PA (%, kkt)	R (%, kkt)	HT (%, kkt)	TD (%, kkt)	Y/A	Y/(G+Y+A+PA)
1	142 ; 132	48	7,3	61,2	24,7	1,5	10,3	5,0	89,7	2,5	0,6
2	162 ; 174	66	8,5	67,3	17,8	0,6	8,4	2,6	91,6	3,8	0,7
3	138 ; 123	43	14,3	48,7	25,5	1,1	15,3	4,9	84,7	1,9	0,5
4	134 ; 115	38	15,3	54,7	18,9	1,2	12,2	2,3	87,8	2,9	0,6
5	148 ; 137	44	12,3	43,1	30,1	1,4	14,4	1,3	85,6	1,4	0,5
6	98 ; 98	32	9,9	9,1	29,8	10,4	42,1	1,3	57,9	0,3	0,2
7	102 ; 102	32	16,9	20,7	21,1	7,5	36,0	1,5	64,0	1,0	0,3
8	102 ; 105	32	17,5	27,1	15,0	6,7	35,2	1,5	64,8	1,8	0,4
9	109 ; 110	30	16,5	22,8	13,4	5,5	43,3	1,5	56,7	1,7	0,4
10	139 ; 133	41	9,6	34,6	26,1	5,9	26,0	2,2	74,0	1,3	0,4
11	178 ; 164	54	9,0	36,2	40,3	1,3	16,1	2,9	83,9	0,9	0,4
12	210 ; 240	87	14,1	2,3	3,6	6,2	73,8	-	26,2	0,6	0,1
13	102 ; 111	39	10,8	44,2	12,4	9,0	24,2	0,6	75,8	3,6	0,6
14	110 ; 120	39	12,2	50,5	16,4	8,9	12,7	0,7	87,3	3,1	0,6
15	115 ; 132	40	14,3	53,0	21,4	6,5	5,6	0,8	94,4	2,5	0,6

Tablo 4.3. (devam)

Deneş No	P ₁ ; P ₀ (bar)	P _s (bar)	G (%, kkt)	Y (%, kkt)	A (%, kkt)	PA (%, kkt)	R (%, kkt)	HT; (COT); [ST] (%, kkt)	TD (%, kkt)	Y/A	Y/(G+Y+A+PA)
16	120 ; 150	40	18,9	45,8	25,0	2,7	8,5	0,9	91,5	1,8	0,5
17	150 ; 162	54	13,6	65,4	17,2	1,7	3,4	1,3	96,6	3,8	0,7
18	185 ; 199	68	13,2	75,7	11,0	0,4	1,7	2,0	98,3	6,9	0,8
19	208 ; 252	89	17,2	45,0	9,9	9,3	18,6	-	81,4	4,5	0,6
20	185 ; 191	68	21,6	48,9	15,2	4,8	11,8	2,3	88,2	3,2	0,5
21	178 ; 188	63	15,0	72,3	6,9	0,4	7,9	2,5	92,1	10,5	0,8
22	173 ; 163	67	54,5	23,7	11,1	3,2	16,5	2,8 ; (6,2)	83,5	2,1	0,3
23	200 ; 219	80	18,5	55,0	16,0	1,0	10,5	1,0	89,5	3,4	0,6
24	233 ; 252	96	18,1	59,2	15,1	0,3	8,7	1,4	91,3	3,9	0,6
25	206 ; 200	72	52,6	42,4	10,9	1,3	17,6	1,6 ; (15,5) ; [7,7]	82,4	3,2	0,4
26	220 ; 218	77	42,7	29,2	20,6	1,3	22,3	1,1 ; (10,0) ; [5,0]	77,7	1,2	0,3
27	163 ; 149	52	18,4	32,4	32,8	1,4	17,9	2,9	82,1	1,0	0,4
28	150 ; 131	44	13,9	48,1	26,0	2,7	10,7	1,4	89,3	1,9	0,5
29	162 ; 146	49	18,9	35,6	29,0	2,1	17,4	3,0	82,6	1,2	0,4
30	214 ; 200	64	20,6	23,8	35,1	4,4	18,6	2,5	81,4	0,7	0,3



Deneý No	P ₁ ; P ₀ (bar)	P _s (bar)	G (%, kkt)	Y (%, kkt)	A (%, kkt)	PA (%, kkt)	R (%, kkt)	HT; (COT); [ST] (%, kkt)	TD (%, kkt)	Y/A	Y/(G+Y+A+PA)
31	210 ; 210	80	92,9	56,8	16,2	1,8	12,9	(69,1); [11,5]	87,1	2,8	0,3
32	211 ; 208	78	75,2	57,3	10,9	0,8	15,2	(49,4); [10,0]	84,8	4,3	0,4
33	210 ; 198	68	48,4	35,5	18,5	3,7	17,6	1,6;(18,6); [3,5]	82,4	1,7	0,3
34	162 ; 153	52	9,5	45,7	31,7	3,3	13,1	3,3	86,9	1,4	0,5
35	178 ; 188	67	11,0	60,9	21,7	1,1	7,3	2,0	92,7	2,8	0,6
36	158 ; 145	52	18,4	35,1	31,3	2,9	15,5	3,2	84,5	1,1	0,4
37	151 ; 131	40	19,6	41,8	27,4	0,8	12,2	1,8	87,8	1,5	0,5
38	171 ; 159	51	14,7	38,5	35,6	3,3	10,8	2,9	89,2	1,1	0,4
39	159 ; 141	45	13,1	50,5	19,7	2,9	18,4	4,6	81,6	2,6	0,6
40	172 ; 180	63	7,8	66,1	10,7	1,2	16,6	2,4	83,4	6,2	0,8
41	142 ; 124	41	24,2	39,6	20,0	2,3	18,5	4,6	81,5	2,0	0,5
42	149 ; 123	39	17,8	65,7	13,0	0,1	5,5	2,1	94,5	5,1	0,7
43	165 ; 148	47	14,8	49,3	21,9	0,5	16,9	3,4	83,1	2,3	0,6
44	90 ; 98	32	9,4	10,8	25,8	17,6	38,0	1,6	62,0	0,4	0,2
45	95 ; 99	32	10,4	21,6	22,5	14,1	33,1	1,7	66,9	1,0	0,3



Tablo 4.3. (devam)

Deneý No	P ₁ ; P ₀ (bar)	P _g (bar)	G (%, kkt)	Y (%, kkt)	A (%, kkt)	PA (%, kkt)	R (%, kkt)	HT (%, kkt)	TD (%, kkt)	Y/A	Y/(G+Y+A+PA)
46	100 ; 101	31	11,8	31,2	18,9	10,1	29,7	1,7	70,3	1,7	0,4
47	103 ; 103	31	14,4	29,3	18,5	7,1	32,3	1,6	67,7	1,6	0,4
48	136 ; 131	44	12,0	35,3	26,7	10,0	18,8	2,8	81,2	1,3	0,4
49	169 ; 165	61	12,0	37,5	32,0	9,6	12,2	3,3	87,8	1,2	0,4
50	175 ; 192	78	13,0	62,0	17,1	1,3	7,6	1,0	92,4	3,6	0,7
51	163 ; 156	62	17,2	30,1	28,7	7,9	19,0	2,9	81,0	1,0	0,4
52	160 ; 142	51	23,9	37,9	26,3	2,0	10,9	1,0	89,1	1,4	0,4
53	176 ; 170	61	18,2	24,6	37,5	6,8	15,0	2,1	85,0	0,7	0,3
54	172 ; 163	41	9,5	53,2	29,7	9,5	4,0	5,9	96,0	1,8	0,5
55	174 ; 168	61	12,3	43,8	30,1	9,5	7,2	2,9	92,8	1,5	0,5
56	175 ; 167	61	13,2	33,9	35,5	8,3	12,0	2,9	88,0	1,0	0,4
57	158 ; 142	51	13,9	56,4	20,2	0,4	13,5	4,4	86,5	2,8	0,6
58	156 ; 142	49	15,1	44,8	26,1	1,6	16,6	4,2	83,4	1,7	0,5
59	154 ; 131	41	13,8	58,2	19,4	1,8	9,0	2,2	91,0	3,0	0,6
60	171 ; 150	52	16,2	46,1	22,8	1,3	16,7	3,1	83,3	2,0	0,5



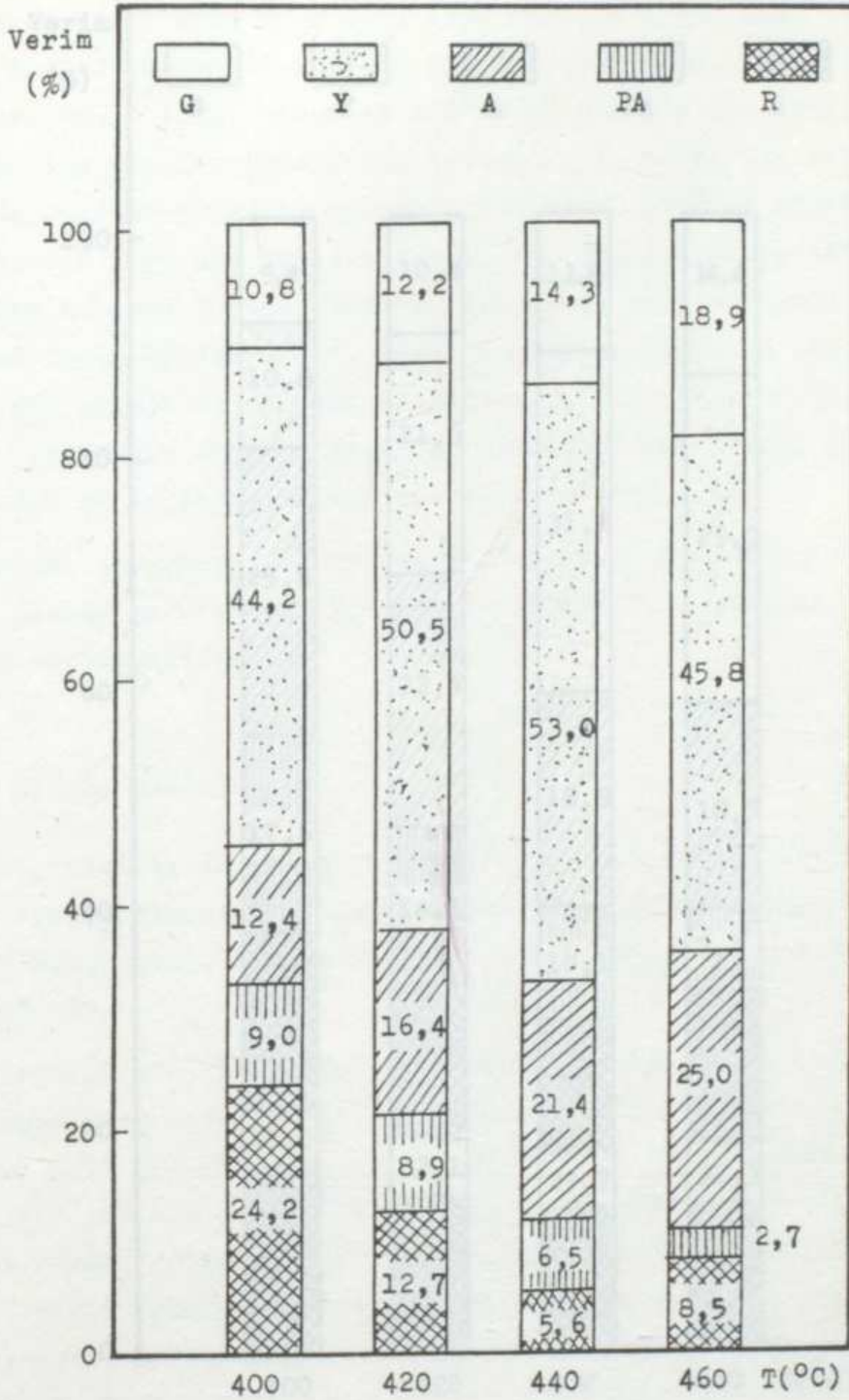
4.1.1. Deneysel Koşulların Ürün Dağılımına ve Toplam Dönüşüme Etkisi

4.1.1.1. Sıcaklık Etkisi

Birçok çalışmada saptandığı gibi (1,20,55,93) sıvılaştırma çalışmalarında önemli bir parametre, sıcaklıktır. Sıcaklık etkisini saptamak üzere bu çalışmada, sıcaklığın 400°C ile 460°C arasında değiştirildiği ve öteki tüm reaksiyon parametrelerinin sabit tutulduğu bir dizi deney yapılmıştır. Elbistan linyitiyle yapılan deneylerde çözücü olarak entrasen yağı ve tetralin, Karlıova linyitiyle ise, entrasen yağı kullanılmıştır. Sıcaklığın verimler üzerindeki etkisi Şekil 4.1., 4.2. ve 4.3.'de görülmektedir.

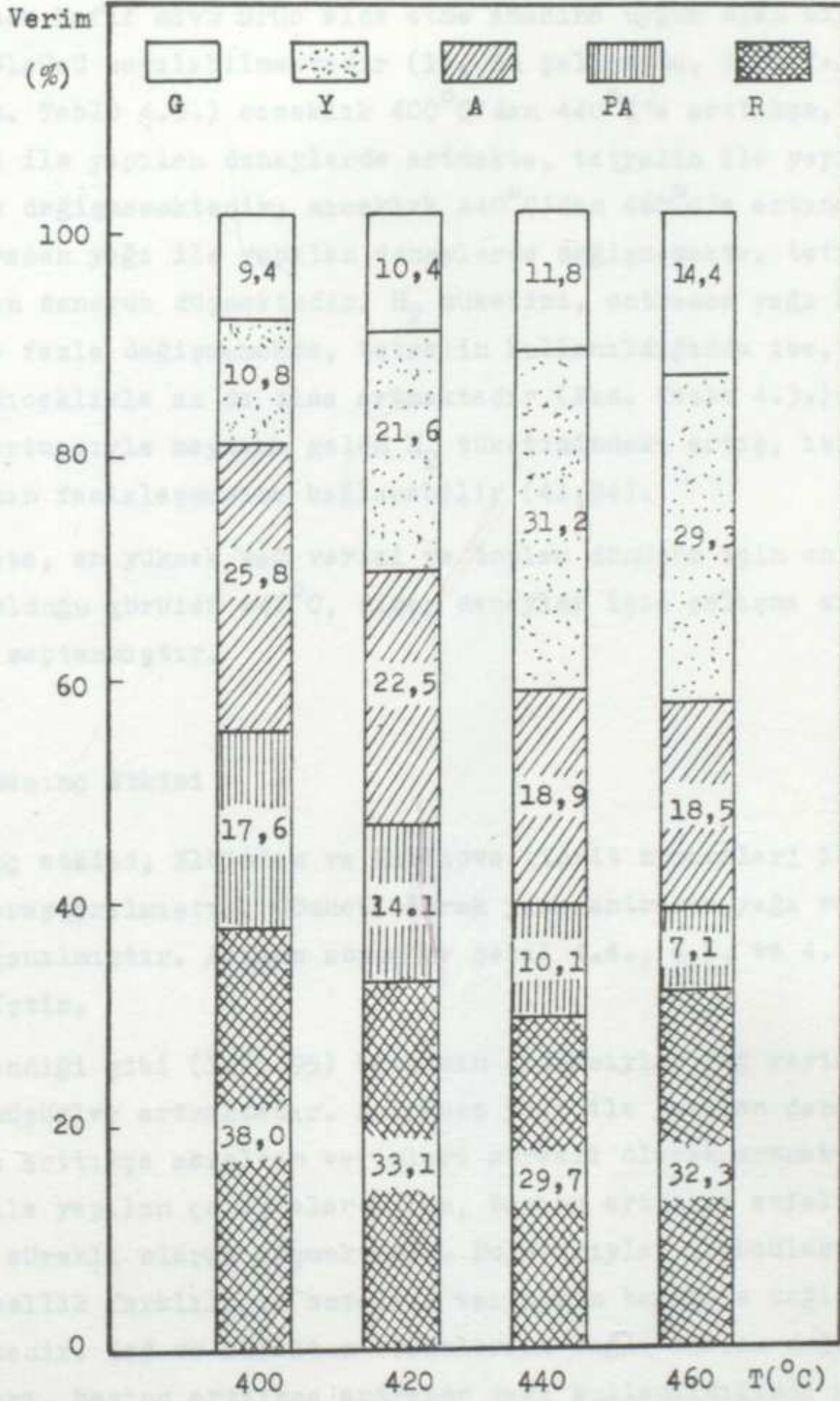
Sıcaklığın gaz verimini artırdığını ve artan gaz oluşumunun daha çok sıvı ürünün oluşmasını engellediğini belirten kaynaklarla (1,83) genelde, uyum içinde olan sonuçlar elde edilmiştir. Yağ verimleri 440°C'da en üst seviyeye ulaştıktan sonra, 460°C'da düşmektedir. En iyi yağ veriminin genelde, 435-440°C'da elde edildiği (1,20,89) ayrıca, 440°C'ın üzerine çıkıldığında koklaşmanın meydana geldiği ve dönüşümün düştüğü (1,78,87) bilinmektedir. Yaptığımız çalışmada da 440°C üzerine çıkıldığında toplam dönüşümde azalma görülmektedir. Sıcaklık arttıkça ısıl bağ kopmaları fazlalaşmakta; radikallerin kömür hidrojeni ve moleküler hidrojen ile kararlı hale geldiği entrasen yağında, asfalten verimi düşmekte; tetralinde ise, 40 bar'da H₂ basıncının yağ oluşumu için yetersiz olması sebebiyle, asfalten verimi artmaktadır. Asfaltenler yağ oluşumunun aracıları olarak kabul edildiğinde, yağ/asfalten oranı (Y/A) kömürün sıvılaştırılmasında elde edilen kömür sıvıları için bir nitelik ölçüsü sayılabilmektedir (72). Yağ ve asfalten verimlerine bağlı olarak, entrasen yağı kullanılarak yapılan çalışmalarda Y/A oranı 440°C'da bir tepe değer almakta, tetralin ile yapılan deneylerde ise, sıcaklık arttıkça düşme eğilimi göstermektedir (Bkz. Tablo 4.3.). Sıcaklık ve dolayısıyla ısıl bozunma arttıkça preasfalten verimleri de düşmektedir. Gaz, yağ, asfalten ve preasfalten verimlerine bağlı olarak değişen yağ/(kömür sıvıları + gaz ürünleri) oranı da (Y/(G+Y+A+PA)) dönüştürme işleminin kömürden mümkün olduğu kadar





Şekil 4.2. Elbistan Linyiti ve Tetralin Kullanılarak, 40 bar'da, H₂ Gazı Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; S/L= 2 ve t= 1 saat





Şekil 4.3. Karlıova Linyiti ve Antrasen Yağı
Kullanılarak, 40 bar'da, H₂ Gazı Ortamında
Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları,
S/L=2 ve t=1 saat



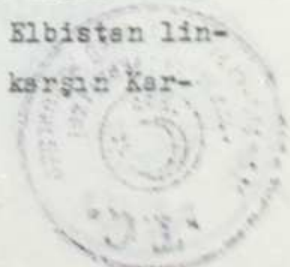
fazla oranda hafif sıvı ürün elde etme amacına uygun olan bir dönüşürme ölçüsü sayılabilmektedir (1). Bu çalışmada, $Y/(G+Y+A+PA)$ oranı (Bkz. Tablo 4.3.) sıcaklık 400°C 'dan 440°C 'e arttıkça, antrasen yağı ile yapılan deneylerde artmakta, tetralin ile yapılan deneylerde değişmemektedir; sıcaklık 440°C 'dan 460°C 'e artınca bu oran, antrasen yağı ile yapılan deneylerde değişmemekte, tetralin ile yapılan deneyde düşmektedir. H_2 tüketimi, antrasen yağı kullanıldığında fazla değişmemekte, tetralin kullanıldığında ise, daha az olup, sıcaklıkla az da olsa artmaktadır (Bkz. Tablo 4.3.). Sıcaklığın artmasıyla meydana gelen H_2 tüketimindeki artış, ısıl bağ kopmalarının fazlalaşmasına bağlanabilir (41,94).

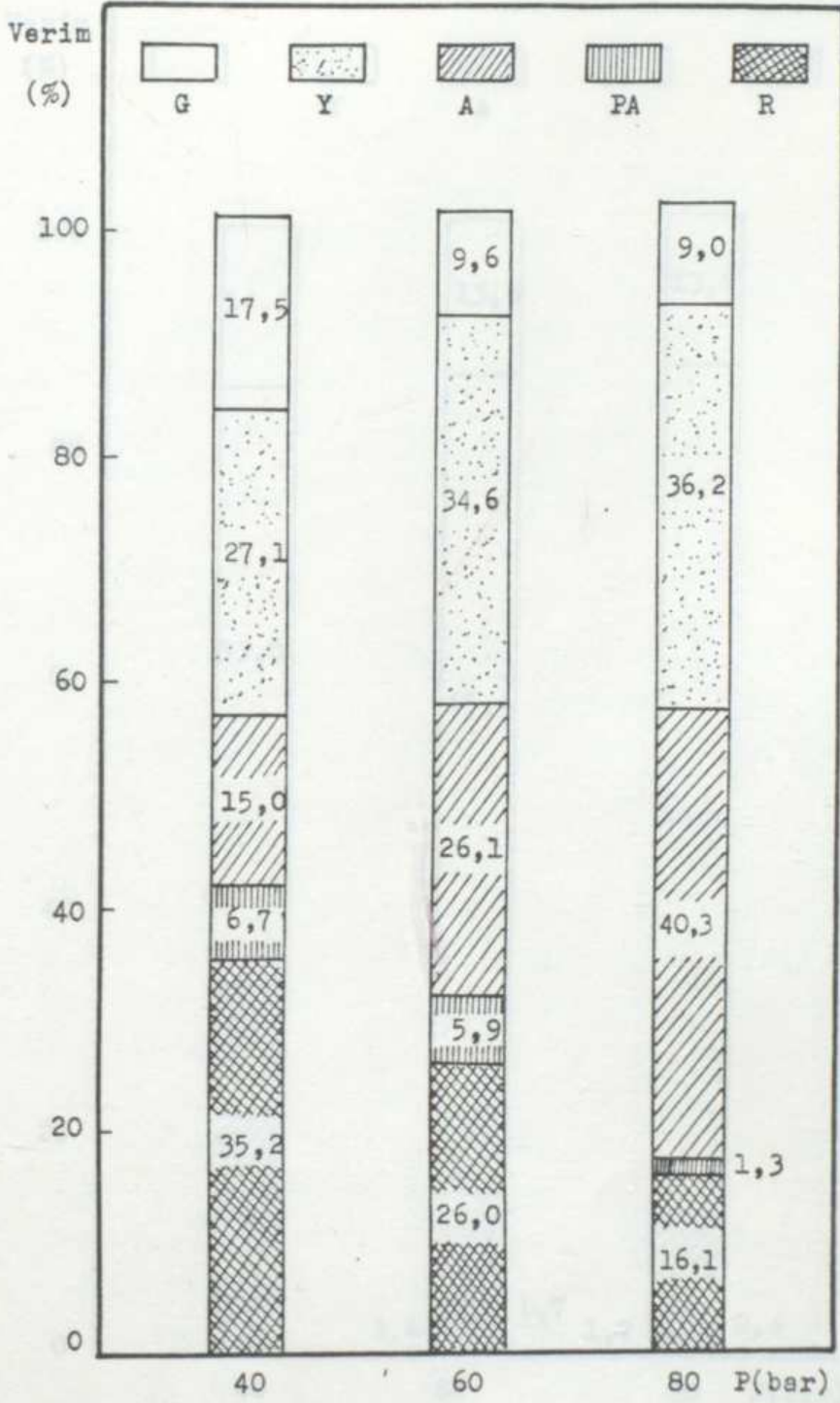
Sonuçta, en yüksek yağ verimi ve toplam dönüşüm için en uygun sıcaklık olduğu görülen 440°C , diğer deneyler için çalışma sıcaklığı olarak seçilmiştir.

4.1.1.2. Basınç Etkisi

Basınç etkisi, Elbistan ve Karlıova linyit numuneleri ile 440°C 'da araştırılmıştır. Çözücü olarak yine antrasen yağı ve tetralin kullanılmıştır. Alınan sonuçlar Şekil 4.4., 4.5. ve 4.6.'da gösterilmiştir.

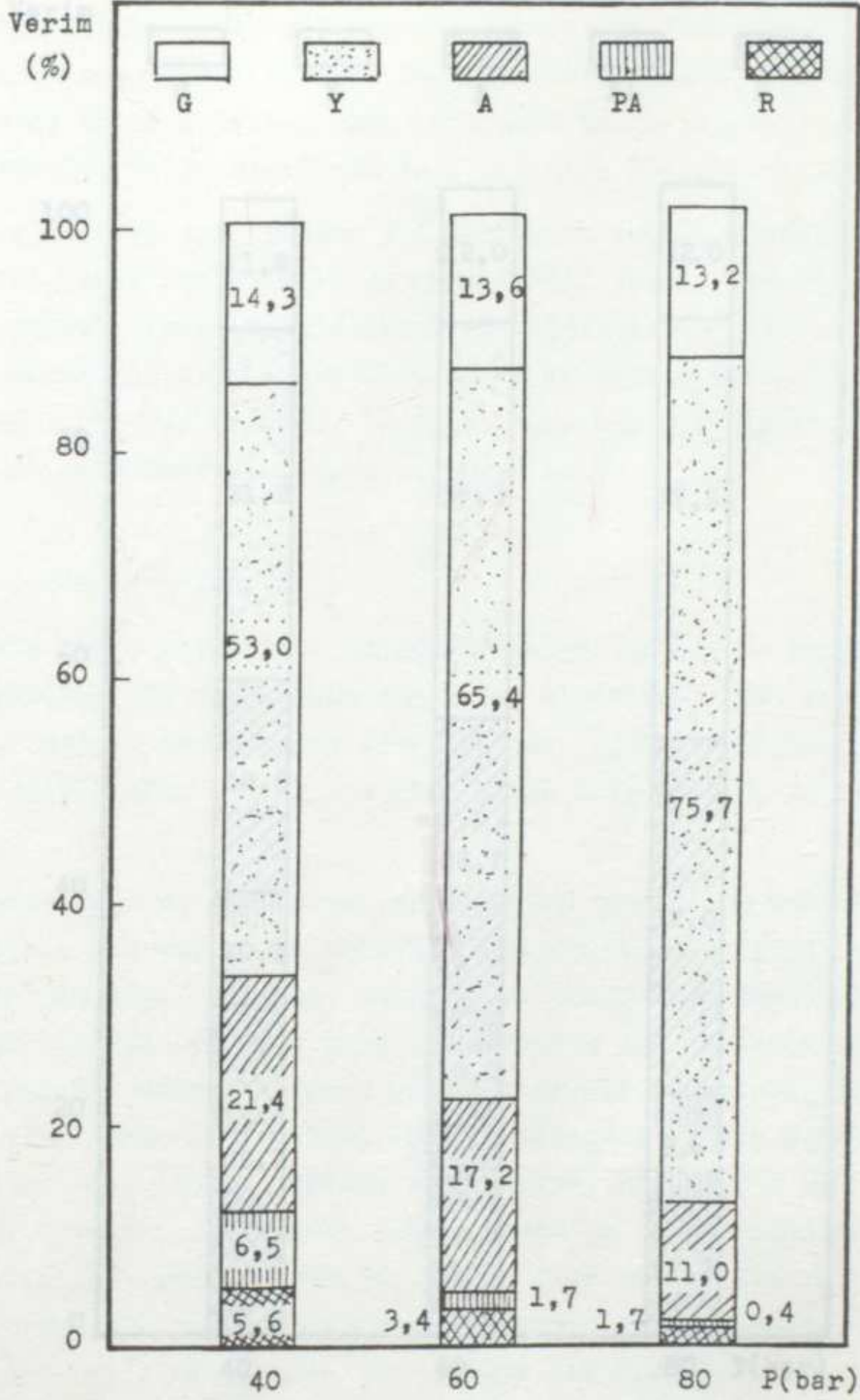
Beklendiği gibi (1,20,95) basıncın artmasıyla, yağ verimi ve toplam dönüşümler artmaktadır. Antrasen yağı ile yapılan deneylerde, basınç arttıkça asfaltan verimleri sürekli olarak artmakta, tetralin ile yapılan çalışmalarda ise, basınç arttıkça asfaltan verimleri sürekli olarak düşmektedir. Dolayısıyla, çözücüler arasındaki özellik farklılığı, asfaltan veriminin basınçla değişimini etkilemektedir. Yağ ve asfaltan verimlerine bağlı olarak değişen Y/A oranları, basınç arttıkça antrasen yağı kullanıldığında azalmakta, tetralin kullanıldığında ise daha yüksek değerlerde olup, artmaktadır (Bkz. Tablo 4.3.). Preasfaltan verimleri, bir başka çalışmada (71) alınan sonuçlara benzer olarak çözücüye bağlı olmaksızın, basınç arttıkça azalma eğilimi göstermektedir. Elbistan linyit numunesinin gaz verimleri basınçla düşmekte, buna karşın Kar-





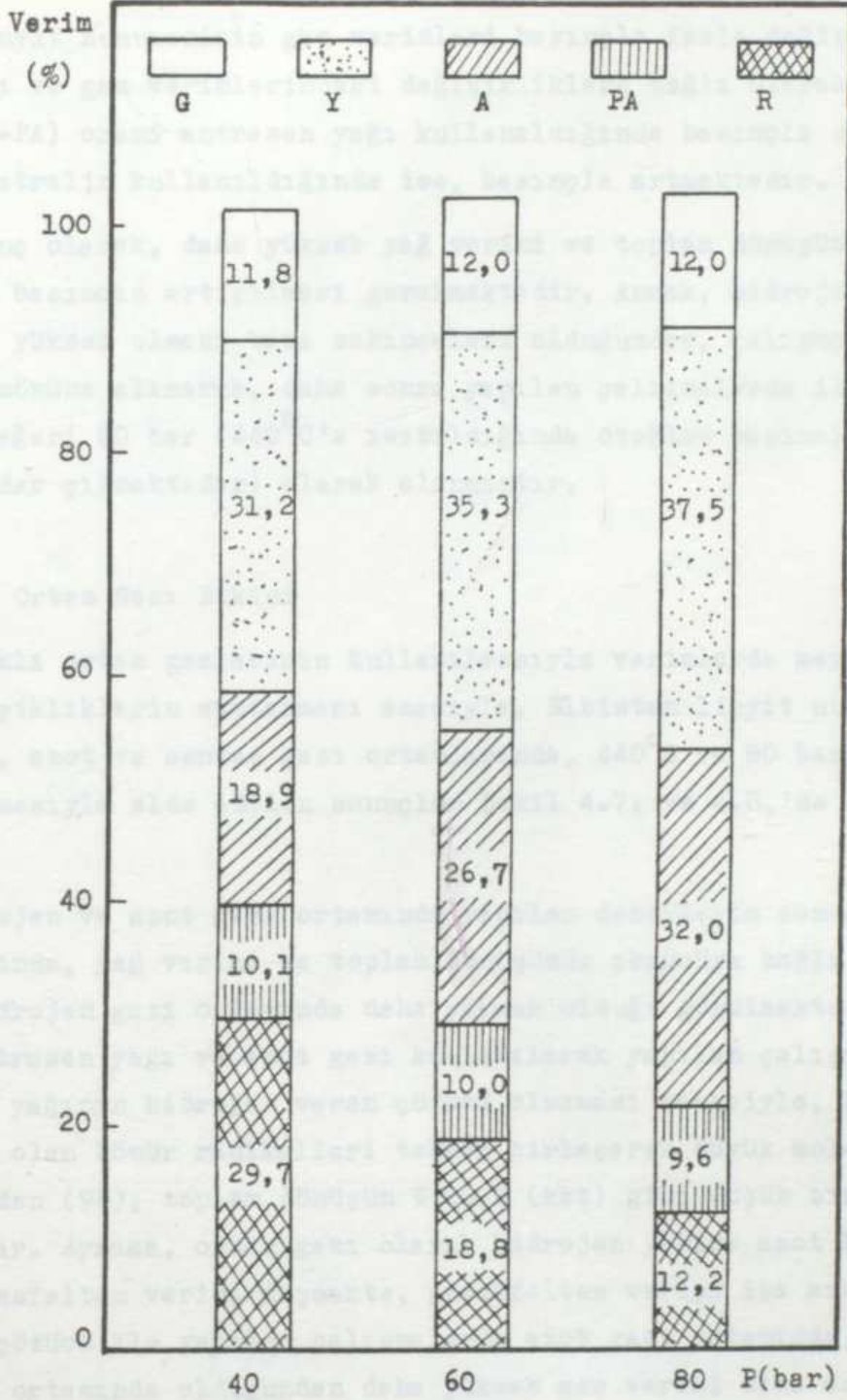
Şekil 4.4. Elbistan Linyiti ve Antrasen Yağı Kullanılarak, 440°C'da, H₂ Gazı Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; S/l= 2 ve t= 1 saat





Şekil 4.5. Elbistan Linyiti ve Tetralin Kullanılarak, 440°C'da, H₂ Gazı Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; S/L=2 ve t=1 saat





Şekil 4.6. Karlıova Linyiti ve Antrasen Yağı Kullanılarak, 440°C'da, H₂ Gazı Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; S/L= 2 ve t=1 saat



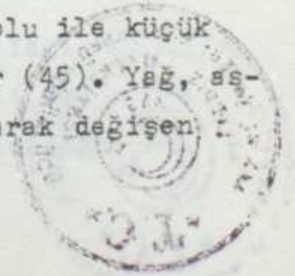
liova linyit numunesinin gaz verimleri basınçla fazla değişmemektedir. Sıvı ve gaz verimlerindeki değişikliklere bağlı olarak, $Y/(G+Y+A+PA)$ oranı antrasen yağı kullanıldığında basınçla değişmemekte, tetralin kullanıldığında ise, basınçla artmaktadır.

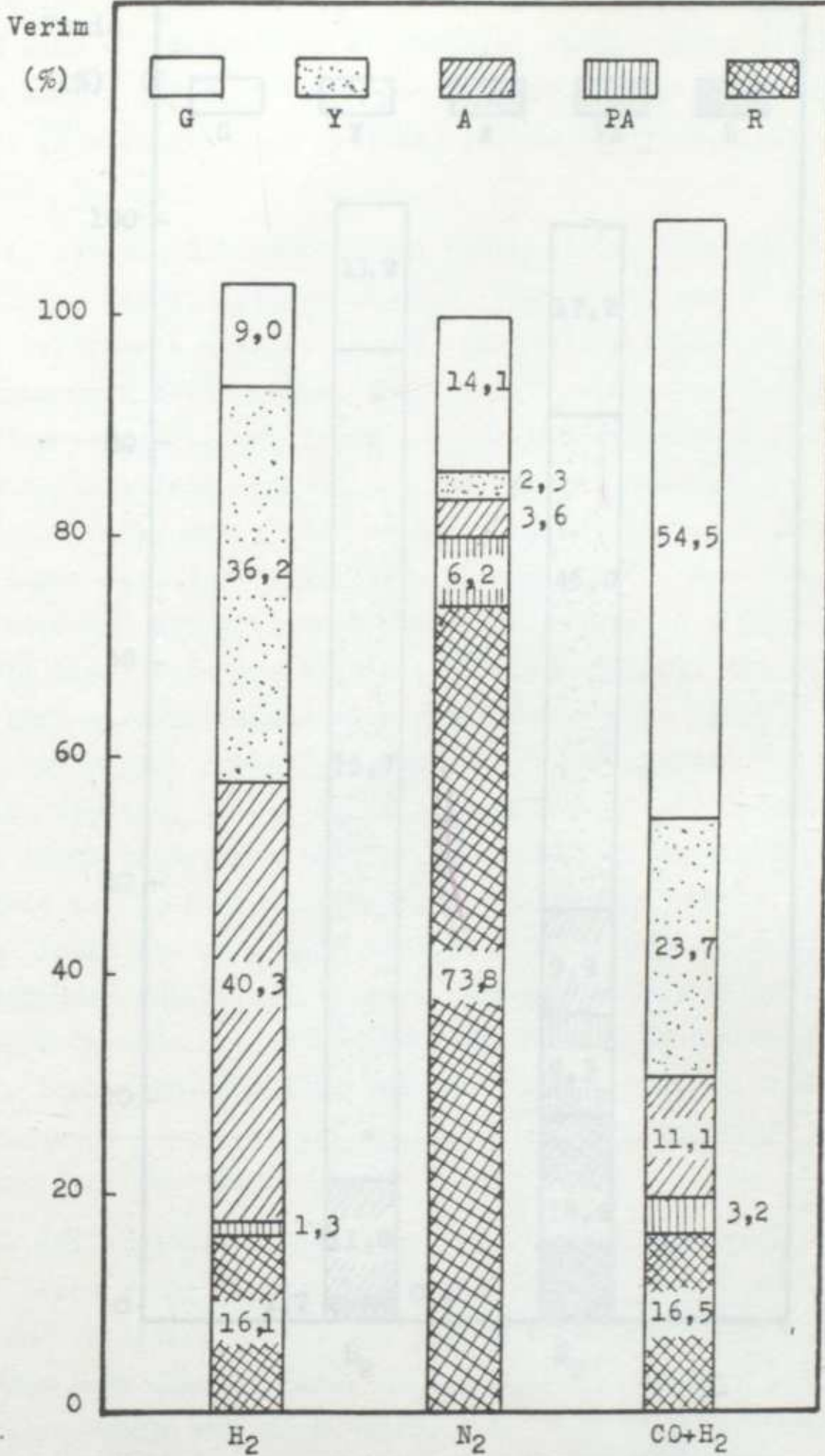
Sonuç olarak, daha yüksek yağ verimi ve toplam dönüşüm sağlamak için basıncın artırılması gerekmektedir. Ancak, hidrojen basıncının yüksek olması bazı sakıncaları olduğundan, çalışma şartları da gözönüne alınarak, daha sonra yapılan çalışmalarda ilk soğuk basınç değeri 80 bar (440°C 'a ısıtıldığında otoklav basıncı 250 bar'a kadar çıkmaktadır) olarak alınmıştır.

4.1.1.3. Ortam Gazı Etkisi

Farklı ortam gazlarının kullanılmasıyla verimlerde meydana gelen değişikliklerin saptanması amacıyla, Elbistan linyit numunesinin hidrojen, azot ve sentez gazı ortamlarında, 440°C ve 80 bar'da sıvılaştırılmasıyla elde edilen sonuçlar Şekil 4.7. ve 4.8.'de verilmiştir.

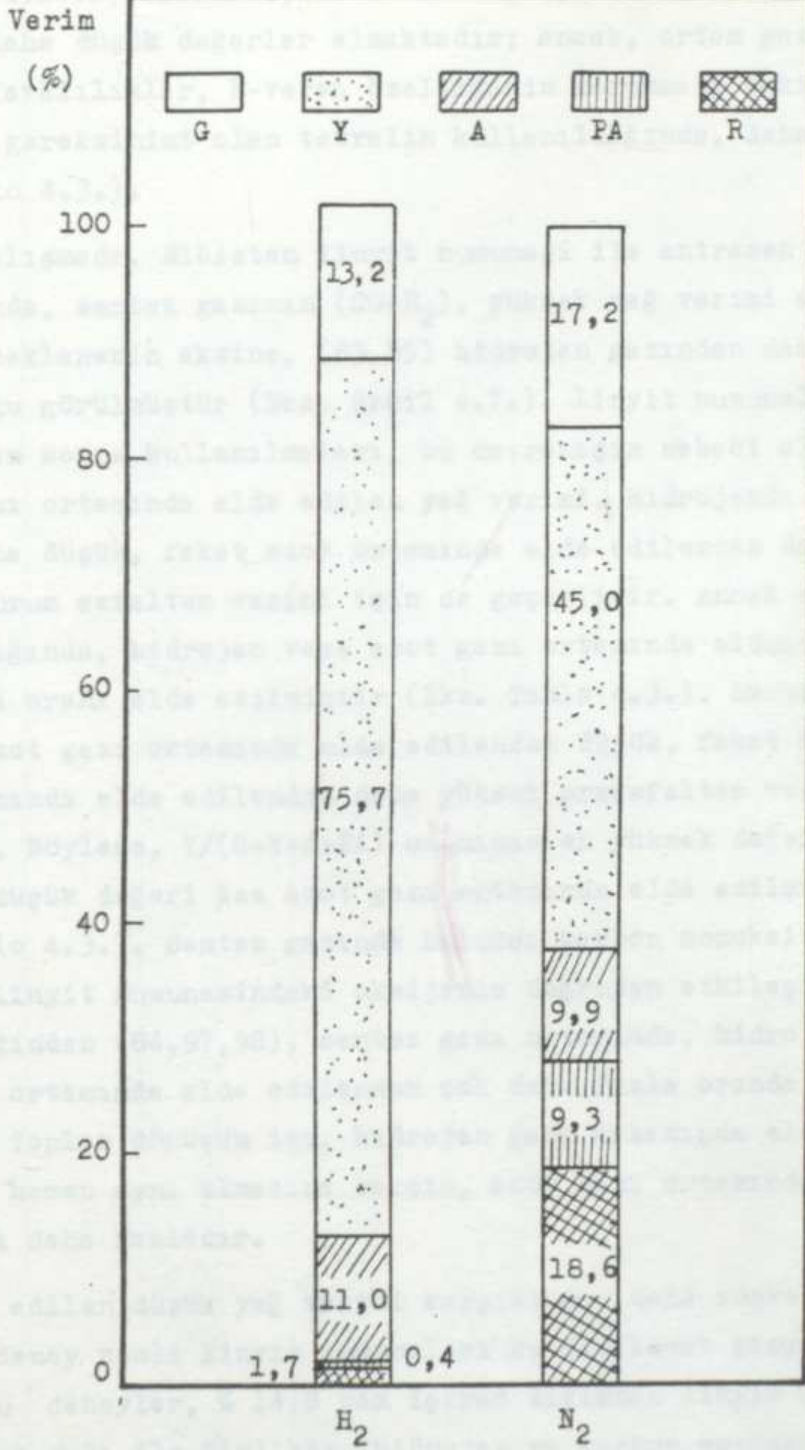
Hidrojen ve azot gazı ortamında yapılan deneylerin sonuçları incelendiğinde, yağ verimi ve toplam dönüşümün çözücüye bağlı olmaksızın hidrojen gazı ortamında daha yüksek olduğu görülmektedir. Özellikle antrasen yağı ve azot gazı kullanılarak yapılan çalışmada, antrasen yağının hidrojen veren çözücü olmaması sebebiyle, hidrojen-ce fakir olan kömür radikelleri tekrar birleşerek büyük moleküller verdiği için (96), toplam dönüşüm % 26,2 (kkt) gibi düşük bir değer almaktadır. Ayrıca, ortam gazı olarak hidrojen yerine azot kullanıldığında asfaltten verimi düşmekte, preasfaltten verimi ise artmaktadır. Her iki çözücü ile yapılan çalışmalarda azot gazı ortamında, hidrojen gazı ortamında olduğundan daha yüksek gaz verimi elde edilmiştir. Aynı ilk soğuk basınç olan 80 bar ile başlanılmasına rağmen, 440°C 'da azot gazı kullanıldığında, hidrojen gazının kullanıldığı durumlara oranla çok daha yüksek basınçlara ulaşılmıştır (Bkz. Tablo 4.3.). Bunun sebebi olarak azot varlığında ısıl parçalanma yolu ile küçük moleküllü ürünlerin daha fazla oluşması gösterilebilir (45). Yağ, asfaltten, preasfaltten ve gaz verimleriyle bağlantılı olarak değişen :





Şekil 4.7. Elbisten Linyiti ve Antrasen Yağı Kullanılarak, 440°C ve 80 bar'da, Çeşitli Gaz Ortamlarında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; S/L= 2 ve t= 1 saat





Şekil 4.8. Elbistan Linyiti ve Tetralin Kullanılarak, 440°C ve 80 bar'da, Çeşitli Gaz Ortamlarında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; S/L=2 ve t= 1 saat



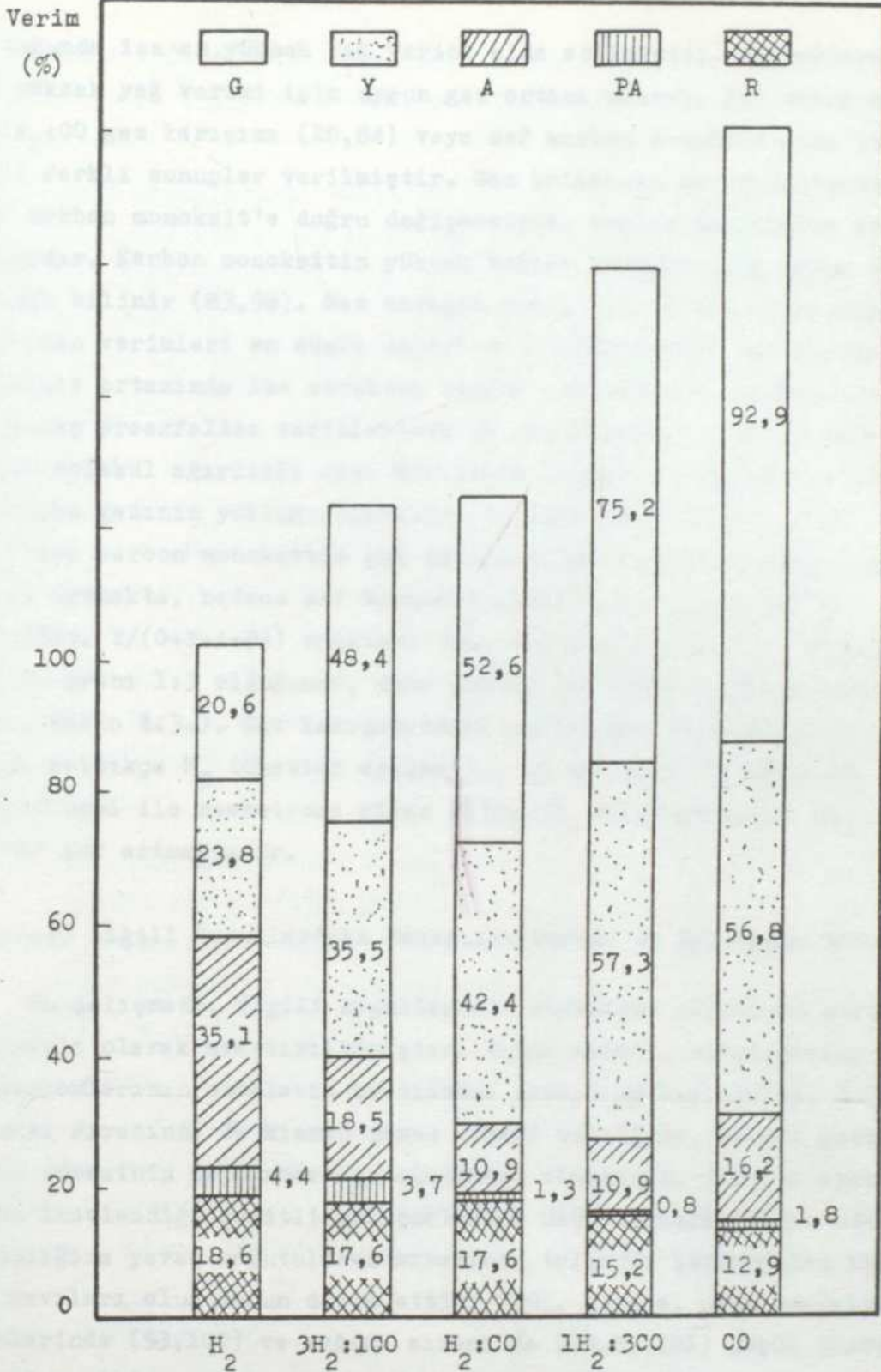
Y/A, Y/(G+Y+A+PA) oranları, azot ortamında, hidrojen ortamında olduğundan daha düşük değerler almaktadır; ancak, ortam gazından kaynaklanan farklılıklar, H-veren özelliğinin korunması bakımından hidrojene gereksinimi olan tetralin kullanıldığında, daha fazladır (Bkz. Tablo 4.3.).

Bu çalışmada, Elbistan linyit numunesi ile antrasen yağı kullanıldığında, sentez gazının ($CO+H_2$), yüksek yağ verimi sağlama bakımından beklenenin aksine, (83,85) hidrojen gazından daha az etkili olduğu görülmüştür (Bkz. Şekil 4.7.). Linyit numunelerinin kurutulduktan sonra kullanılmaları, bu davranışın sebebi olabilir. Sentez gazı ortamında elde edilen yağ verimi, hidrojende elde edilenden daha düşük, fakat azot ortamında elde edilenden daha yüksektir. Bu durum asfaltten verimi için de geçerlidir. Ancak sentez gazı kullanıldığında, hidrojen veya azot gazı ortamında olduğundan daha yüksek Y/A oranı elde edilmiştir (Bkz. Tablo 4.3.). Sentez gazı ortamında azot gazı ortamında elde edilenden düşük, fakat hidrojen gazı ortamında elde edilenden daha yüksek preasfaltten verimi sağlanmıştır. Böylece, Y/(G+Y+A+PA) oranının en yüksek değeri hidrojen gazı, en düşük değeri ise azot gazı ortamında elde edilmiştir (Bkz. Tablo 4.3.). Sentez gazında bulunan karbon monoksit'in bir kısmının linyit numunesindeki oksijenle doğrudan etkileşime girerek CO_2 verdiğinden (84,97,98), sentez gazı ortamında, hidrojen veya azot gazı ortamında elde edilenden çok daha fazla oranda gaz oluşmaktadır. Toplam dönüşüm ise, hidrojen gazı ortamında elde edilen ile hemen hemen aynı olmasına karşın, azot gazı ortamında elde edilenden çok daha fazladır.

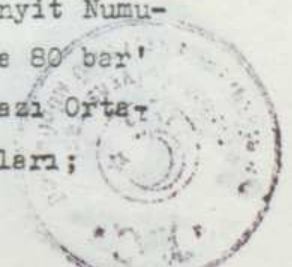
Elde edilen düşük yağ verimi karşısında, daha sonra yapılan bir dizi deney nemli linyit numuneleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler, % 14,8 nem içeren Elbistan linyit numuneleri ve antrasen yağı ile birlikte, hidrojen ve karbon monoksit gaz karışımlarının farklı oranlarda (1:3, 1:1, 3:1) kullanılmasının verimleri üzerindeki etkisini incelemek amacıyla yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.9.'da gösterilmiştir.

Şekilden de görüldüğü gibi, H_2+CO gaz karışımındaki karbon monoksit oranı arttıkça, yağ verimi artmaktadır. $H_2:CO$ oranı 1:3





Şekil 4.9. % 14,8(ağ.) Nem İçeren Elbistan Linyit Numuneleri ve Antrasen Yağı Kullanılarak, 440°C ve 80 bar'da, Çeşitli Oranlarda Karıştırılan CO ve H₂ Gazı Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneylelerinin Sonuçları; S/L= 2 ve t= 1 saat



olduğunda ise en yüksek yağ verimi elde edilmiştir. Kaynaklarda, en yüksek yağ verimi için uygun gaz ortamı olarak, 1:3 oranındaki $H_2:CO$ gaz karışımı (20,84) veya saf karbon monoksit gazı (43) gibi farklı sonuçlar verilmiştir. Gaz ortamının saf hidrojenden, saf karbon monoksit'e doğru değişmesiyle, toplam dönüşümler artmaktadır. Karbon monoksitin yüksek toplam dönüşüm için uygun gaz olduğu bilinir (83,98). Gaz karışım oranı 1:1 ve 1:3 olduğunda asfalten verimleri en düşük değerlerini almaktadır; saf karbon monoksit ortamında ise asfalten verimi artmaktadır. Benzer bir davranış preasfalten verimlerinde de görülmektedir. Bunun sebebi küçük molekül ağırlıklı sıvı ürünlerin oluşumu için gerekli olan hidrojen gazının yokluğu olabilir. Bunlara bağlı olarak, Y/A oranları karbon monoksitin gaz karışımındaki oranı arttıkça sürekli artmakta, sadece saf karbon monoksit gazı ortamında düşmektedir. $Y/(G+Y+A+PA)$ oranları ise, fazla değişmemekte, sadece $H_2:CO$ oranı 1:3 olduğunda, daha yüksek bir değer görülmektedir (Bkz. Tablo 4.3.). Gaz karışımındaki karbon monoksit gazının oranı arttıkça H_2 tüketimi azalmakta, CO tüketimi artmakta ve linyit nemi ile reaksiyona giren CO'in CO_2 oluşturmasıyla gaz verimi çok artmaktadır.

4.1.1.4. İlgili Koşullardaki Reaksiyon Süresi ve S/L Oranı Etkisi

Bu çalışmada, ilgili koşullardaki reaksiyon süresinin etkisi ayrıntılı olarak araştırılmamıştır. Bunun nedeni, sıvılaştırma reaksiyonlarının otoklevin ısıtılması sırasında başlayarak, soğutulması sırasında da kısmen devam etmesi sebebiyle, gerçek reaksiyon süresinin saptanmasının olanaksız olmasıdır. Sürenin etkisinin incelendiği çeşitli çalışmalarda, ürün karışımlarının oda sıcaklığına yavaş soğutulması sırasında toluende çözünebilen kömür sıvıları oluşumunun devam ettiği (99), ayrıca, uzun reaksiyon sürelerinde (93,100) ve soğuma sırasında (78,93,101) düşük dönüşüm ve yağ verimine sebep olan kondensasyon polimerizasyon reaksiyonlarının arttığı şeklinde, farklı sonuçlar alınmıştır. Sürenin gerçek etkisinin tespitinin, hızla ısıtılabilen ve soğutulabilen yer ya numune alımının mümkün olduğu sistemlerde yapılması



rılmaktadır (99,102,103,104). Ancak, bu tip çalışmalarda da kömüre ve çözücüye (86,87) ve sıcaklığa (105) göre değişen sonuçlar alınmıştır.

İlgili koşullardaki reaksiyon süresi bu çalışmada 1 saat olarak seçilmiştir (95,106). Ancak karşılaştırma amacıyla, ürün dağılımı hakkında bir fikir vermesi açısından, bir deneyde Elbistan linyit numunesinin tetralin ve hidrojen gazı kullanılarak dört saat süreyle sıvılaştırılması incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 4.10.'da gösterilmiştir.

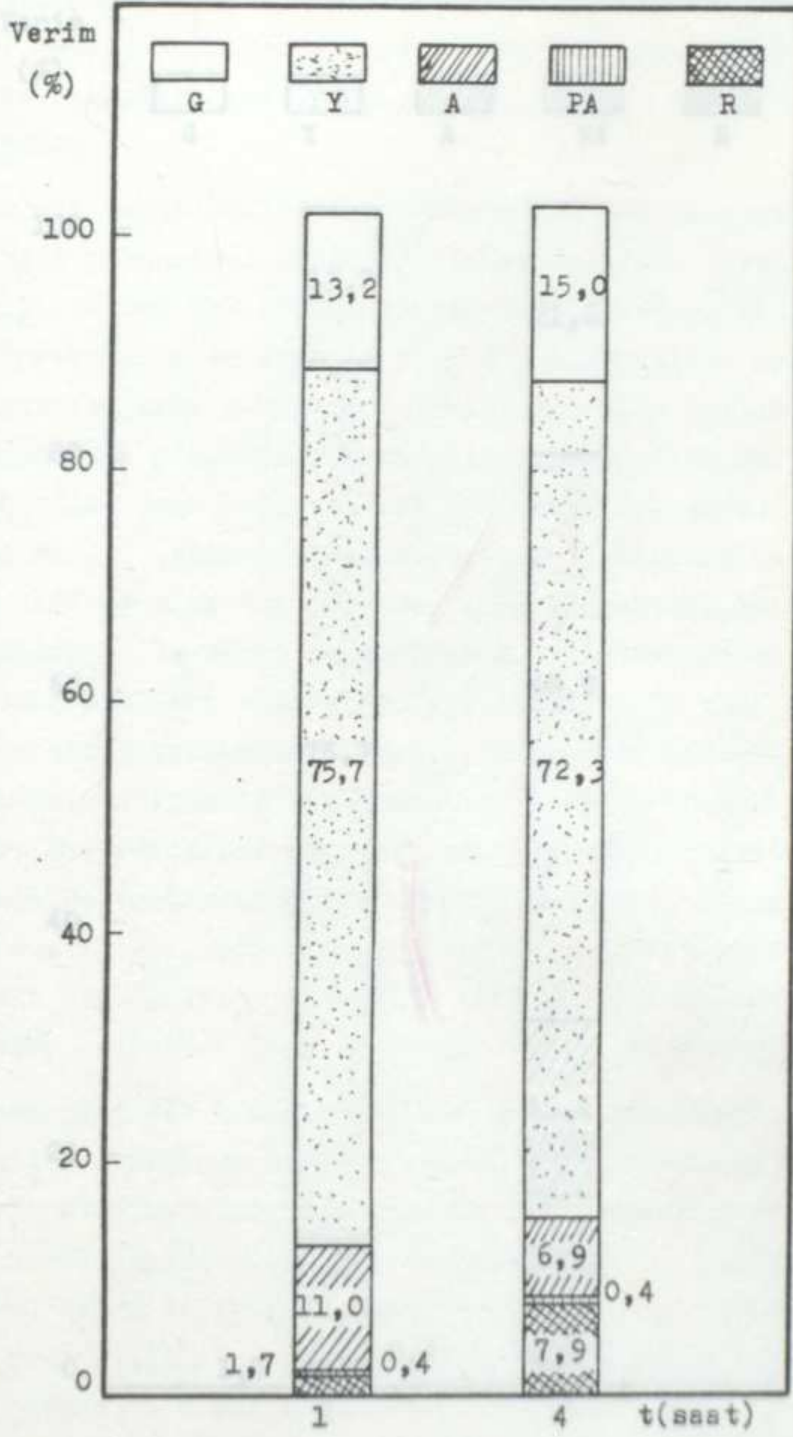
Reaksiyon süresinin dört kat artırılmasıyla yağ verimi ve toplam dönüşüm düşmektedir. Bunun nedeni, polimerizasyon reaksiyonlarının sebep olduğu, küçük parçaların birleşerek büyük molekül ağırlıklı gruplar meydana getirmeleridir. Uzun reaksiyon süresinde asfalten verimi düşmekte ve buna bağlı olarak Y/A oranı çok artmaktadır (Bkz. Tablo 4.3.). Preasfalten verimi ve $Y/(G+Y+A+PA)$ oranı (Bkz. Tablo 4.3.) sürenin artmasıyla değişmemektedir. 4 saatlik reaksiyon süresinde H_2 tüketimi daha fazla olup, gaz verimi de daha yüksektir.

Bu çalışmada, S/L (kt) oranı kaynaklara (107,108,109) dayanılarak 2 olarak seçilmiştir. Sadece karşılaştırma amacıyla, Elbistan linyit numunesi ve tetralin kullanılarak, hidrojen gazı ortamında, S/L=4 alınarak, bir çalışma yapılmıştır. Alınan sonuçlar Şekil 4.11.'de gösterilmiştir.

S/L oranı artırıldığında, kaynaklarda (49,98,107) belirtilemin aksine, yağ verimi ve toplam dönüşüm düşmüştür. Asfalten ve preasfalten verimlerindeki artışlara bağlı olarak Y/A ve $Y/(G+Y+A+PA)$ oranları da düşmüştür (Bkz. Tablo 4.3.). Buna karşın, H_2 tüketimi ve gaz verimi artmıştır.

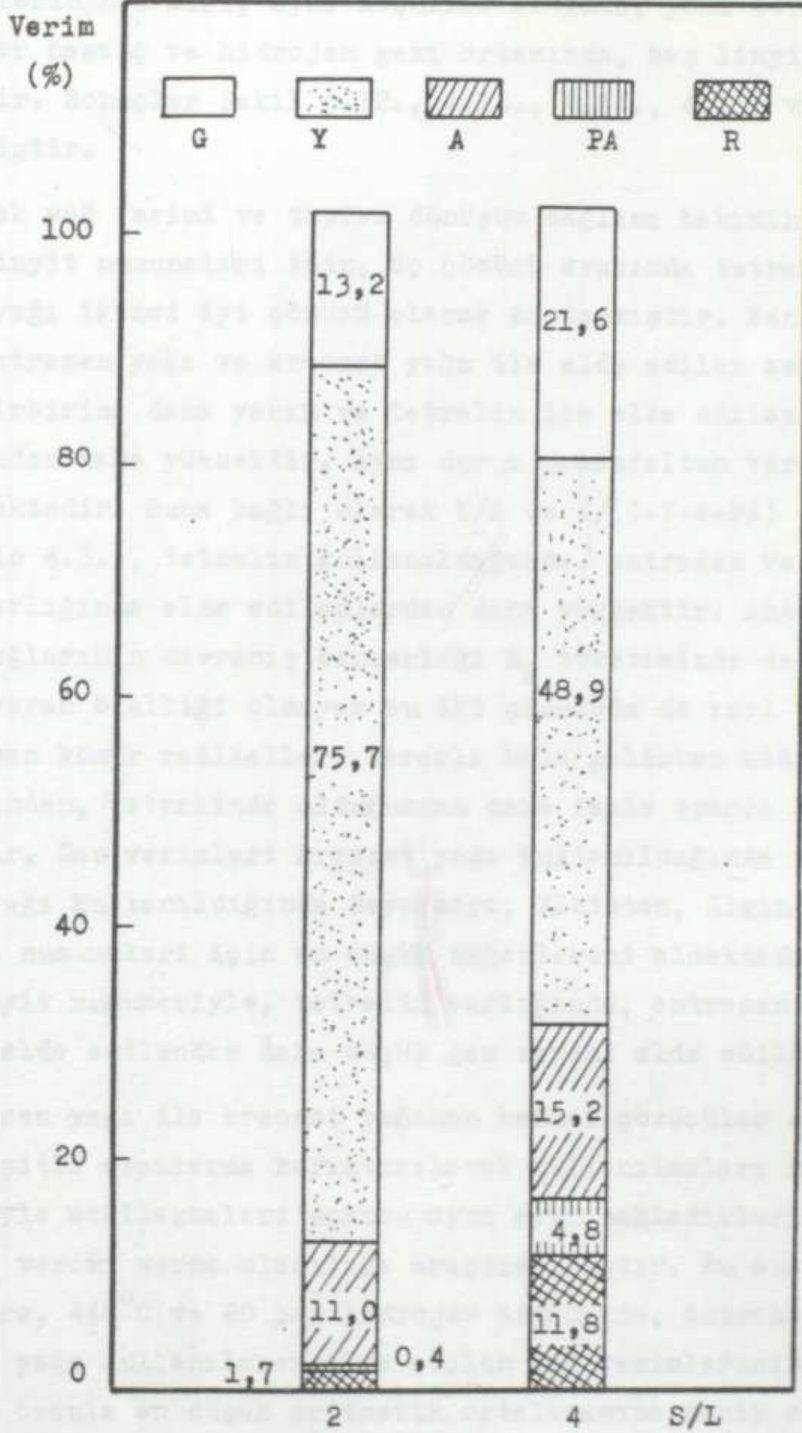
4.1.1.5. Çözücü Etkisi

Bir kömür için iyi olarak nitelendirilen bir çözücünün bir başka kömür için çok iyi olmayabileceği bilindiğinden (110), bu çalışmada, örnek çözücü olan tetralin ile ucuz ve sağlanması kolay olan antrasen ve kreozot yağları çözücü olarak seçilmiştir.



Şekil 4.10. Elbistan Linyiti ve Tetralin Kullanılarak, 440°C ve 80 bar'da, H₂ Gazı Ortamında, İki Farklı Reaksiyon Süresinde Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; S/L=2





Şekil 4.11. Elbistan Linyiti ve Tetralin Kullanılarak, 440°C ve 80 bar'da, H₂ Gazı Ortamında, İki Farklı S/L Oranı İçin Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; t=1 saat

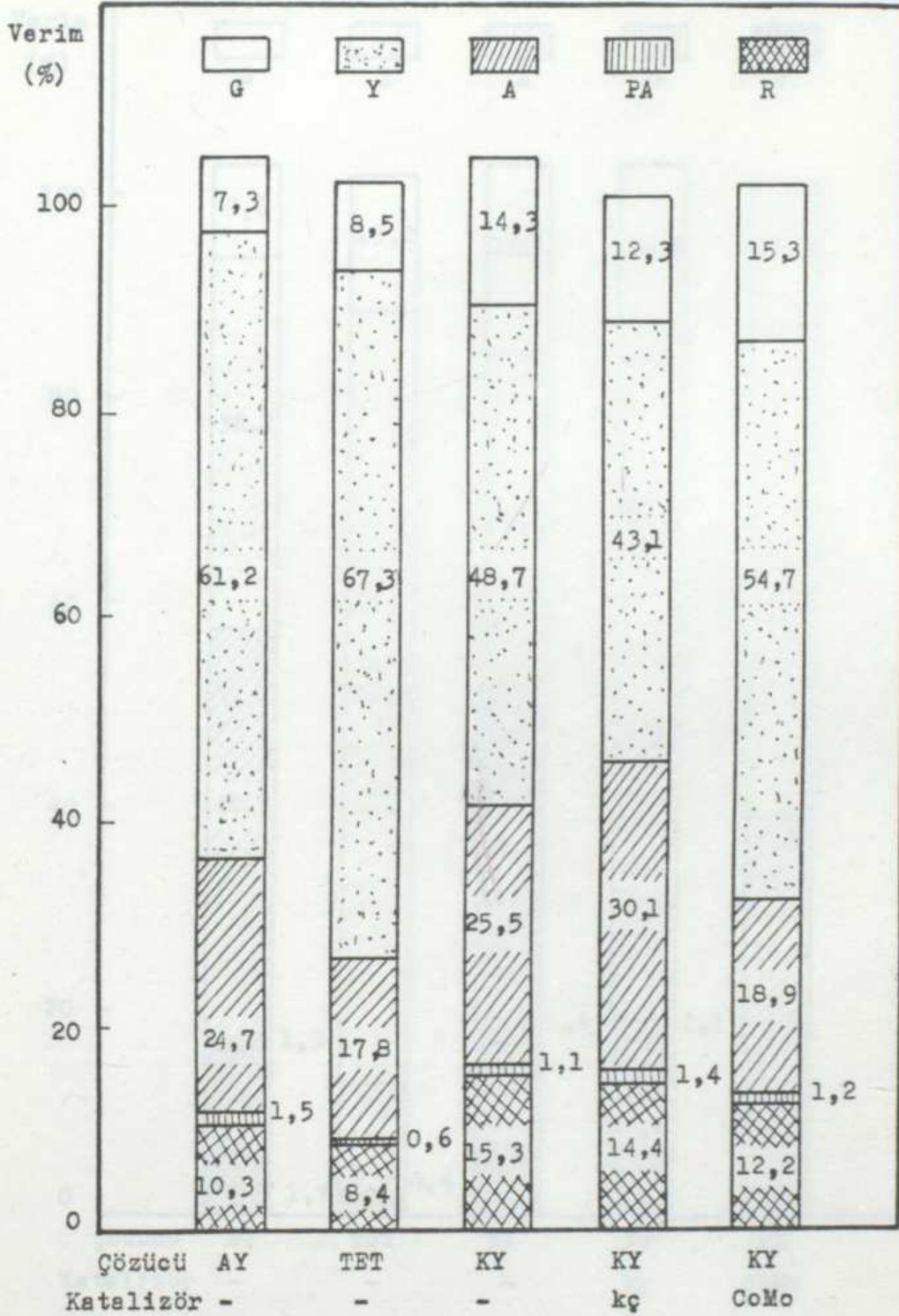


Bu çözücülerin her biri, aynı koşullar altında, yani 440°C sıcaklık, 80 bar basınç ve hidrojen gazı ortamında, beş linyitle de denenmiştir. Sonuçlar Şekil 4.12., 4.13., 4.14., 4.15. ve 4.16.'da gösterilmiştir.

Yüksek yağ verimi ve toplam dönüşüm sağlama bakımından, kullanılan linyit numuneleri için, üç çözücü arasında tetralin en iyi, antrasen yağı ikinci iyi çözücü olarak saptanmıştır. Benzer yapıda olan antrasen yağı ve kreozot yağı ile elde edilen asfaltten verimleri birbirine daha yakın ve tetralin ile elde edilen asfaltten verimlerinden daha yüksektir. Aynı durum preasfaltten verimlerinde de görülmektedir. Buna bağlı olarak Y/A ve Y/(G+Y+A+PA) oranları (Bkz. Tablo 4.3.), tetralin kullanıldığında, antrasen ve kreozot yağları varlığında elde edilenlerden daha yüksektir. Antrasen ve kreozot yağlarının davranış benzerliği H₂ tüketiminde de görülmektedir. H-veren özelliği olmayan bu iki çözücüde de asıl parçalanmayla oluşan kömür radikalleri kararlı hale gelirken hidrojen gazı kullandığından, tetralinde olduğundan daha fazla oranda H₂ tüketimi yer alır. Gaz verimleri kreozot yağı kullanıldığında en yüksek, antrasen yağı kullanıldığında Beypezarı, Elbistan, Ilgın ve Karlıova linyit numuneleri için en düşük değerlerini almaktadır. Sadece Kangal linyit numunesiyle, tetralin varlığında, antrasen yağı kullanılarak elde edilenden daha düşük gaz verimi elde edilmiştir.

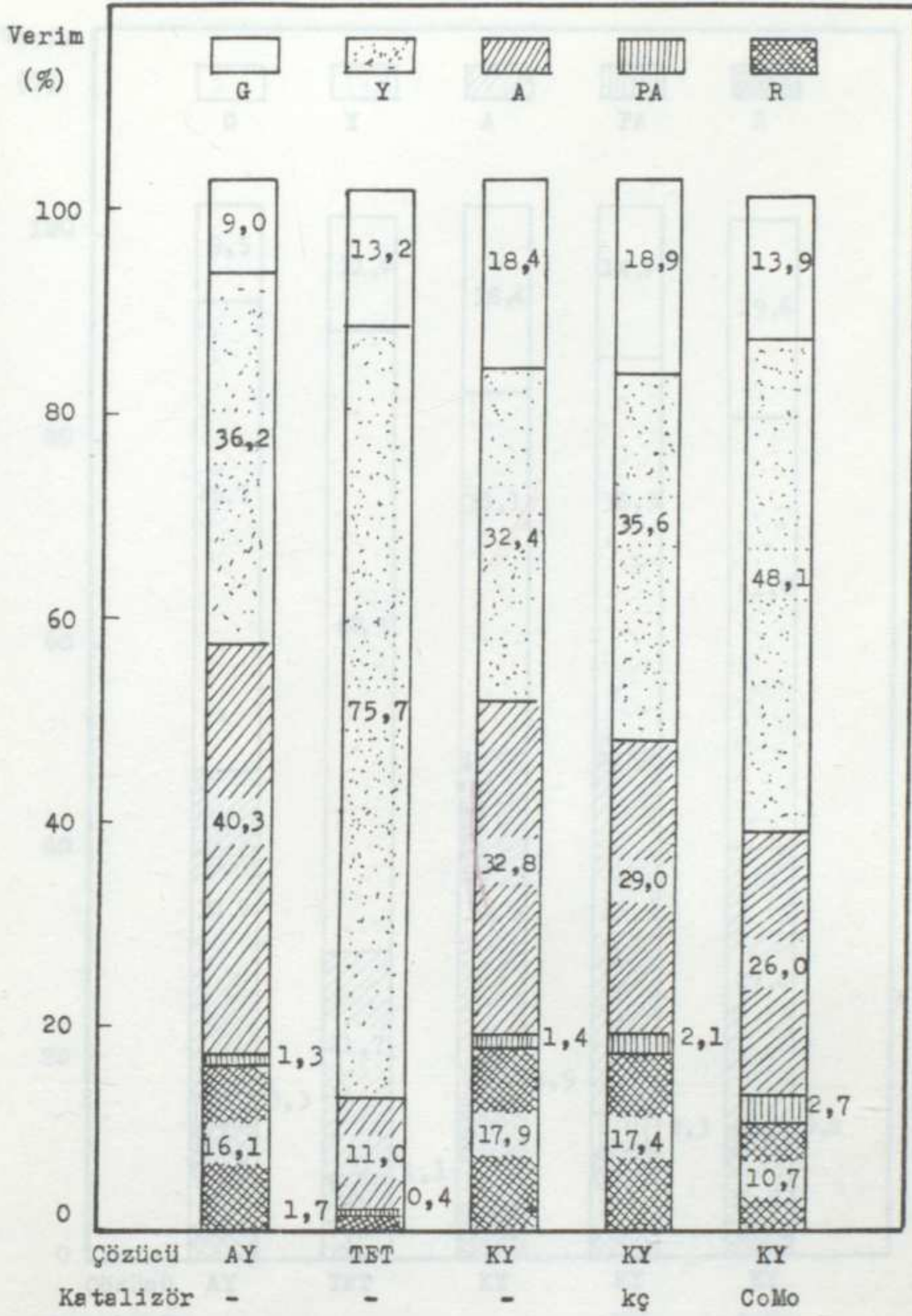
Antrasen yağı ile kreozot yağının benzer çözücüler olmalarına rağmen, çeşitli oranlarda karıştırılarak kullanılmaları halinde, birbirleriyle etkileşmeleri sonucu ayrı ayrı sağladıklarından daha yüksek yağ verimi verme olasılığı araştırılmıştır. Bu amaçla kullanılmak üzere, 440°C ve 80 bar hidrojen ortamında, antrasen yağı ve kreozot yağı kullanılarak elde edilen yağ verimlerinin diğer linyitlere oranla en düşük aritmetik ortalamasına sahip olan Karlıova linyit numunesi seçilmiştir. Antrasen yağı ve kreozot yağı, oranları 3:1, 1:1, 1:3 olacak şekilde karıştırılmış ve Karlıova linyit numunesinin sıvılaştırılmasında kullanılmıştır. Sonuçlar, karşılaştırma amacıyla sadece antrasen yağı ve sadece kreozot yağının aynı koşullarda kullanılmasıyla elde edilen sonuçlarla birlikte, Şekil 4.17.'de gösterilmiştir.



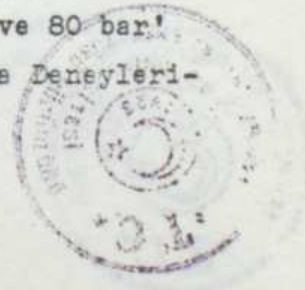


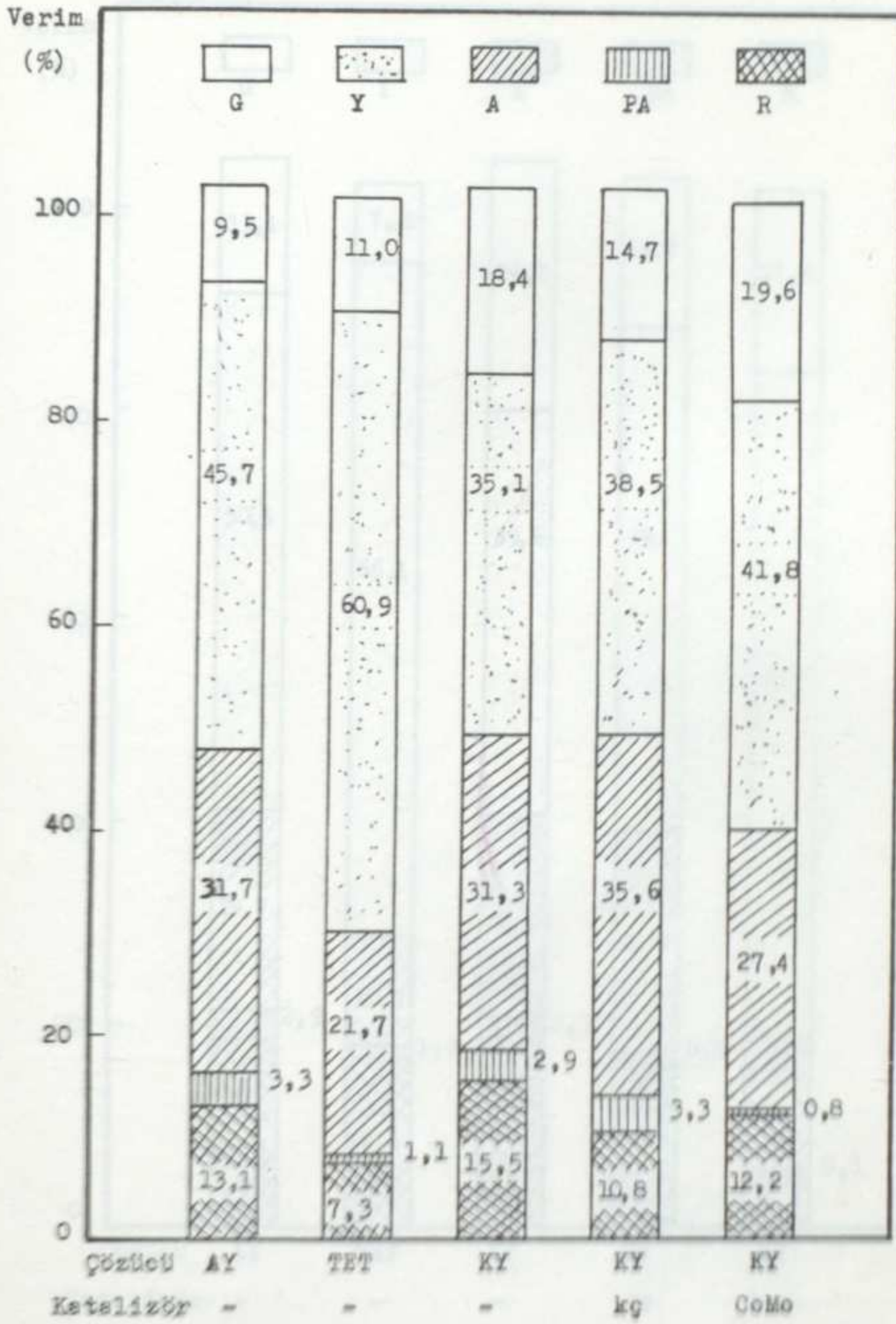
Şekil 4.12. Beypazarı Linyiti Kullanılarak Yapılan Tüm Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; T= 440°C, P= 80 bar, Gaz= H₂, S/L= 2 ve t= 1 saat





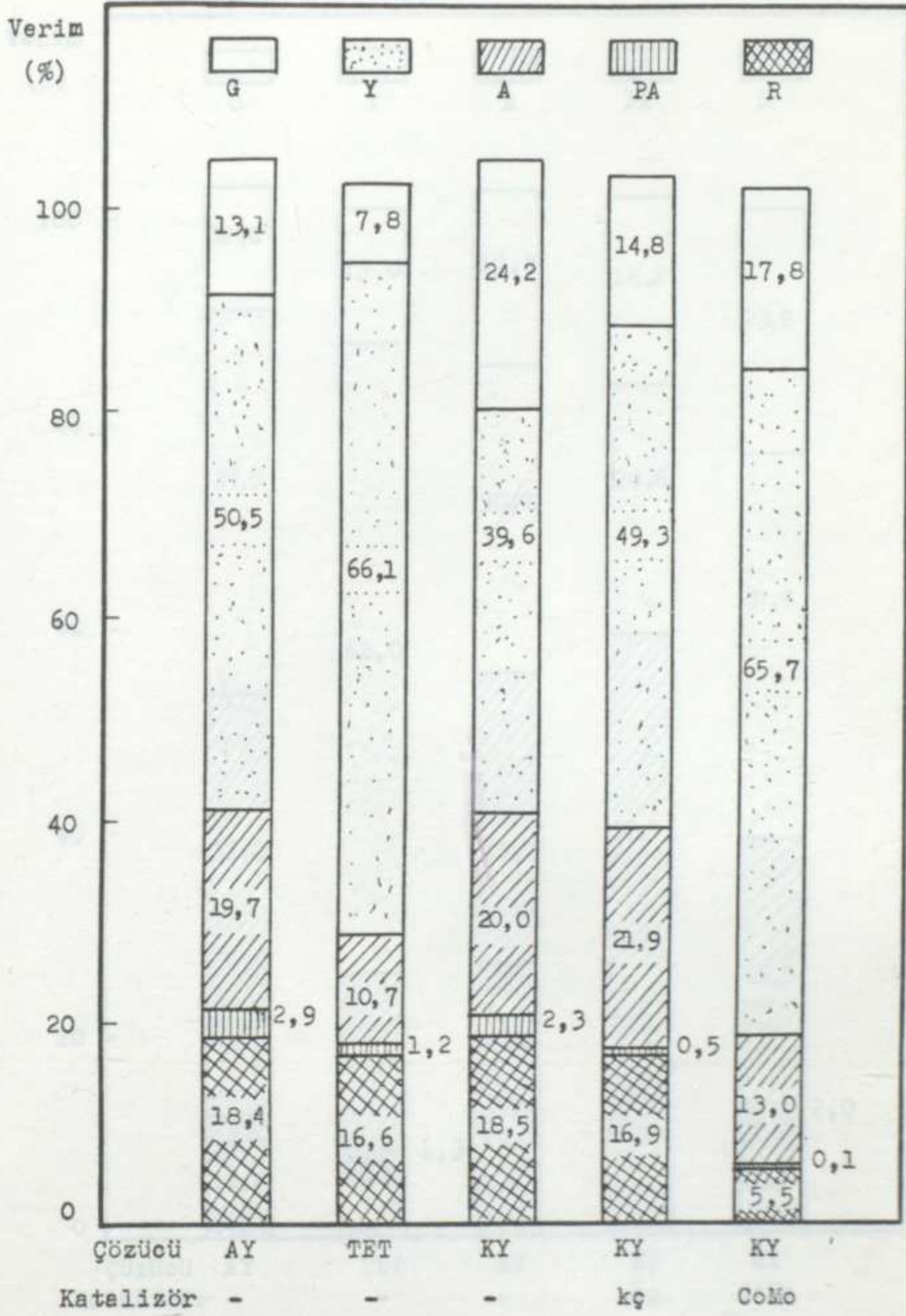
Şekil 4.13. Elbistan Linyiti Kullanılarak, Çözücü ve Katalizör Etkisini Saptamak Üzere, 440°C ve 80 bar'da, H₂ Gazı Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; S/L= 2 ve t= 1 saat





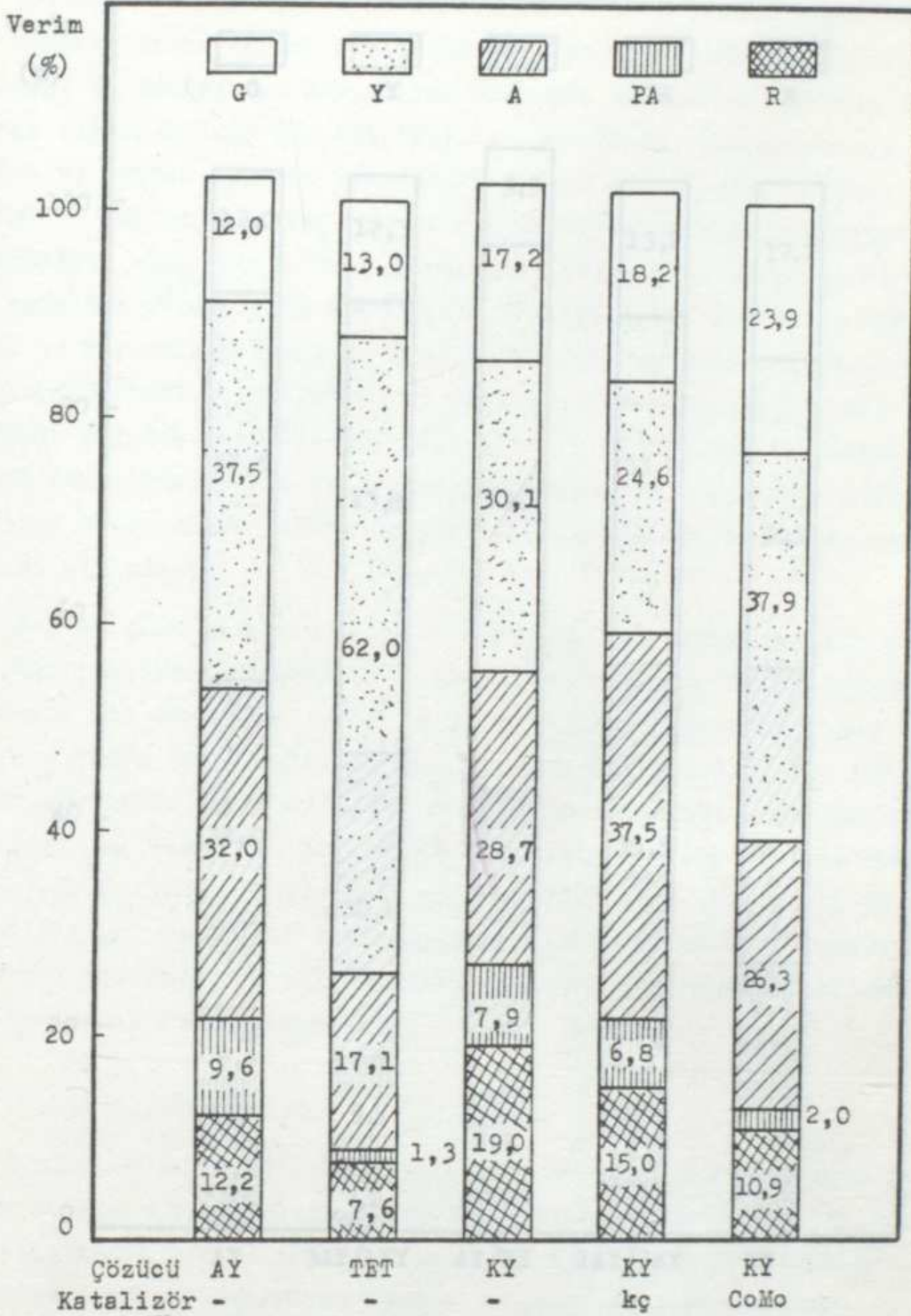
Şekil 4.14. Ilgın Linyiti Kullanılarak Yapılan Tüm Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; $T = 440^{\circ}\text{C}$, $P = 80 \text{ bar}$, Gaz H_2 , $S/L = 2$ ve $t = 1$ saat



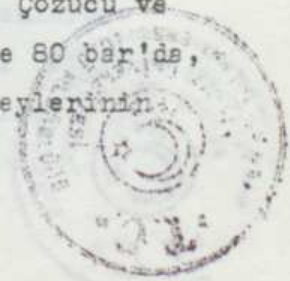


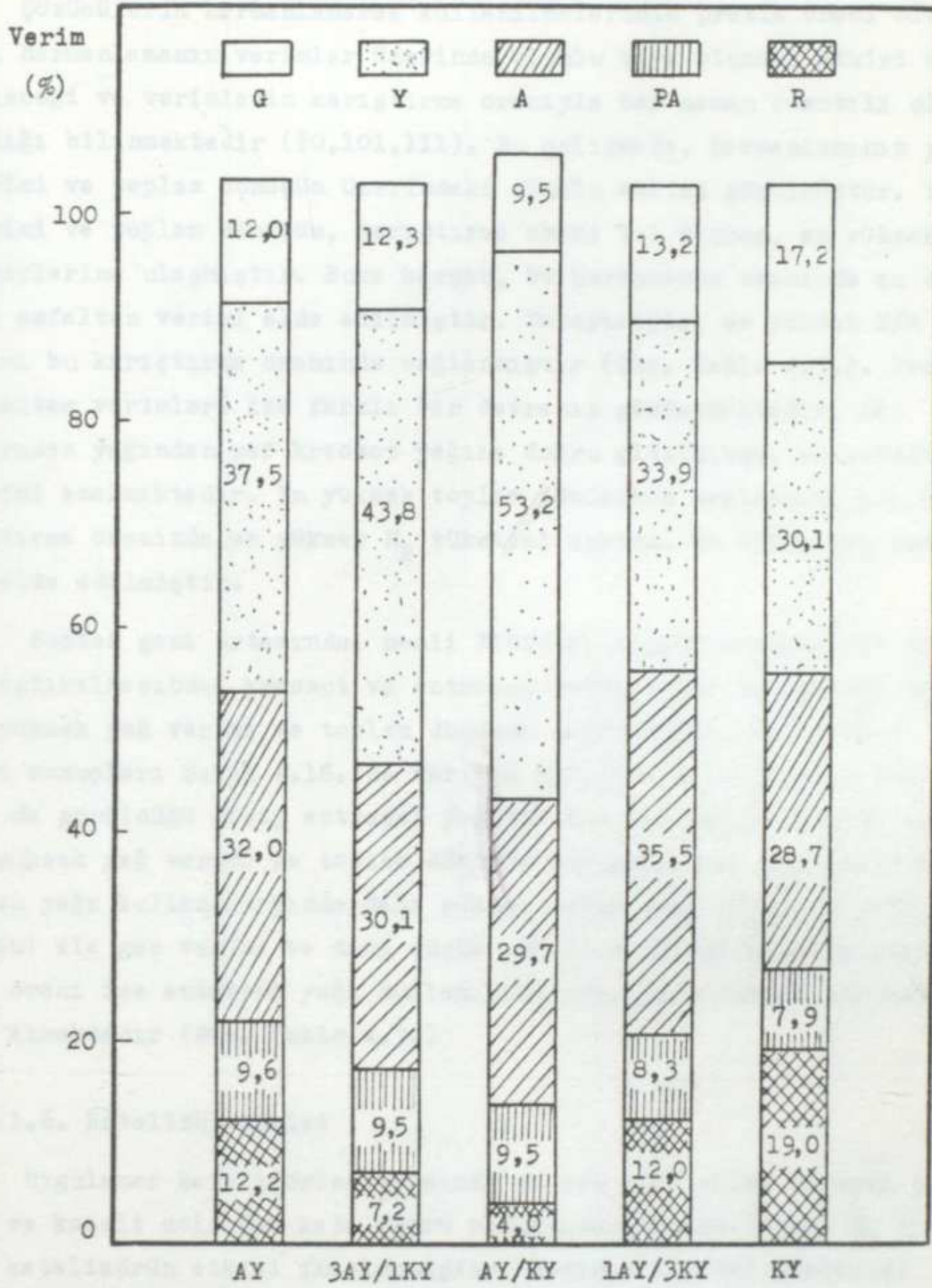
Şekil 4.15. Kengal Linyiti Kullanılarak Yapılan Tüm Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; T= 440°C, P= 80 bar, Gaz= H₂, S/L = 2 ve t= 1 saat





Şekil 4.16. Karlova Linyiti Kullanılarak, Çözücü ve Katalizör Etkisini Saptamak Üzere, 440°C ve 80 bar'da, H₂ Gazı Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; S/L= 2 ve t= 1 saat





Şekil 4.17. Karlıova Linyitinin Antrasen Yağı veya Kreozot Yağı ile ve Bu Yağların Çeşitli Oranlarda Karıştırılarak, 440°C ve 80 bar'da, H₂ Gazı Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları: S/L= 2 ve t= 1 saat



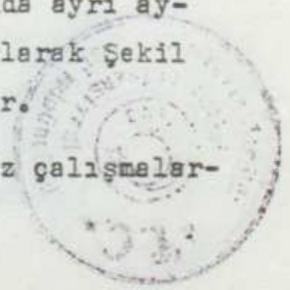
Çözücülerin harmanlanarak kullanılmalarının pratik önemi olduğu, harmanlamanın verimler üzerinde olumlu veya olumsuz etkisi olabileceği ve verimlerin karıştırma oranıyla her zaman orantılı olmadığı bilinmektedir (20,101,111). Bu çalışmada, harmanlamanın yağ verimi ve toplam dönüşüm üzerindeki olumlu etkisi görülmüştür. Yağ verimi ve toplam dönüşüm, karıştırma oranı 1:1 olunca, en yüksek değerlerine ulaşmıştır. Buna karşın, bu karıştırma oranında en düşük asfalten verimi elde edilmiştir. Dolayısıyla, en yüksek Y/A oranı bu karıştırma oranında sağlanmıştır (Bkz. Tablo 4.3.). Pre-asfalten verimleri ise farklı bir davranış göstermektedir: Saf antrasen yağından saf kreozot yağına doğru gidildikçe, preasfalten verimi azalmaktadır. En yüksek toplam dönüşümün sağlandığı 1:1 karıştırma oranında en yüksek H₂ tüketimi ayrıca, en düşük gaz verimi elde edilmiştir.

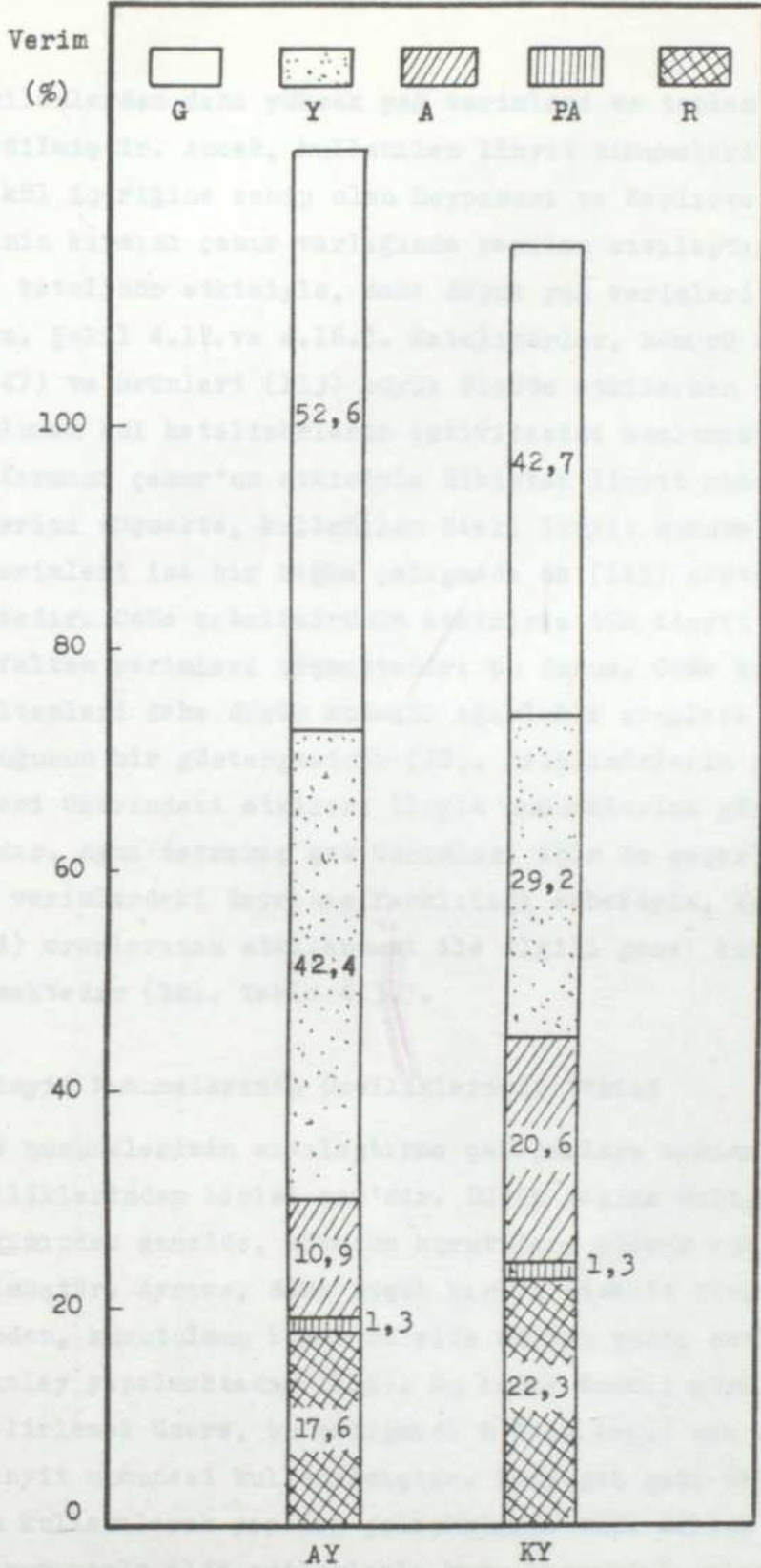
Sentez gazı ortamında, nemli Elbistan linyit numunesinin sıvılaştırılmasında, kreozot ve antrasen yağlarından hangisinin daha yüksek yağ verimi ve toplam dönüşüm sağlandığını belirlemek için sonuçları Şekil 4.18.'de verilen deneyler yapılmıştır. Şekilden de görüldüğü gibi, antrasen yağında kreozot yağına oranla daha yüksek yağ verimi ve toplam dönüşüm sağlanmıştır. Ayrıca, antrasen yağı kullanıldığında daha yüksek ortam gazı (H₂ ve CO) tüketimi ile gaz verimi ve daha düşük asfalten verimi sağlanmıştır. Y/A oranı ise antrasen yağı kullanıldığında, daha yüksek bir değer almaktadır (Bkz. Tablo 4.3.)

4.1.1.6. Katalizör Etkisi

Uygulanan katalizörler arasında en çok kullanılan kırmızı çamur ve kobalt molibden katalizörü olduğundan, bu çalışmada da bu iki katalizörün etkisi incelenmiştir. H-veren olmayan çözücüler kullanıldığında, katalizörün etkisi belirgin hale gelmektedir (112). Bu çalışmada daha önce kreozot yağı kullanılarak ancak katalizörsüz yapılan deneyler, bu katalizörler varlığında ayrı ayrı tekrarlanmıştır. Alınan sonuçlar karşılaştırmalı olarak Şekil 4.12., 4.13., 4.14., 4.15., ve 4.16.'da gösterilmiştir.

Katalizörlerin katılmasıyla genelde, katalizörsüz çalışmalar-





Şekil 4.18. % 14,8 (ağ.) Nem İçeren Elbis-
tan Linyit Numuneleri Kullanılarak, 440°C
ve 80 bar'da, Sentez Gazı Ortamında Yapı-
lan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları;
S/L= 2 ve t= 1 saat



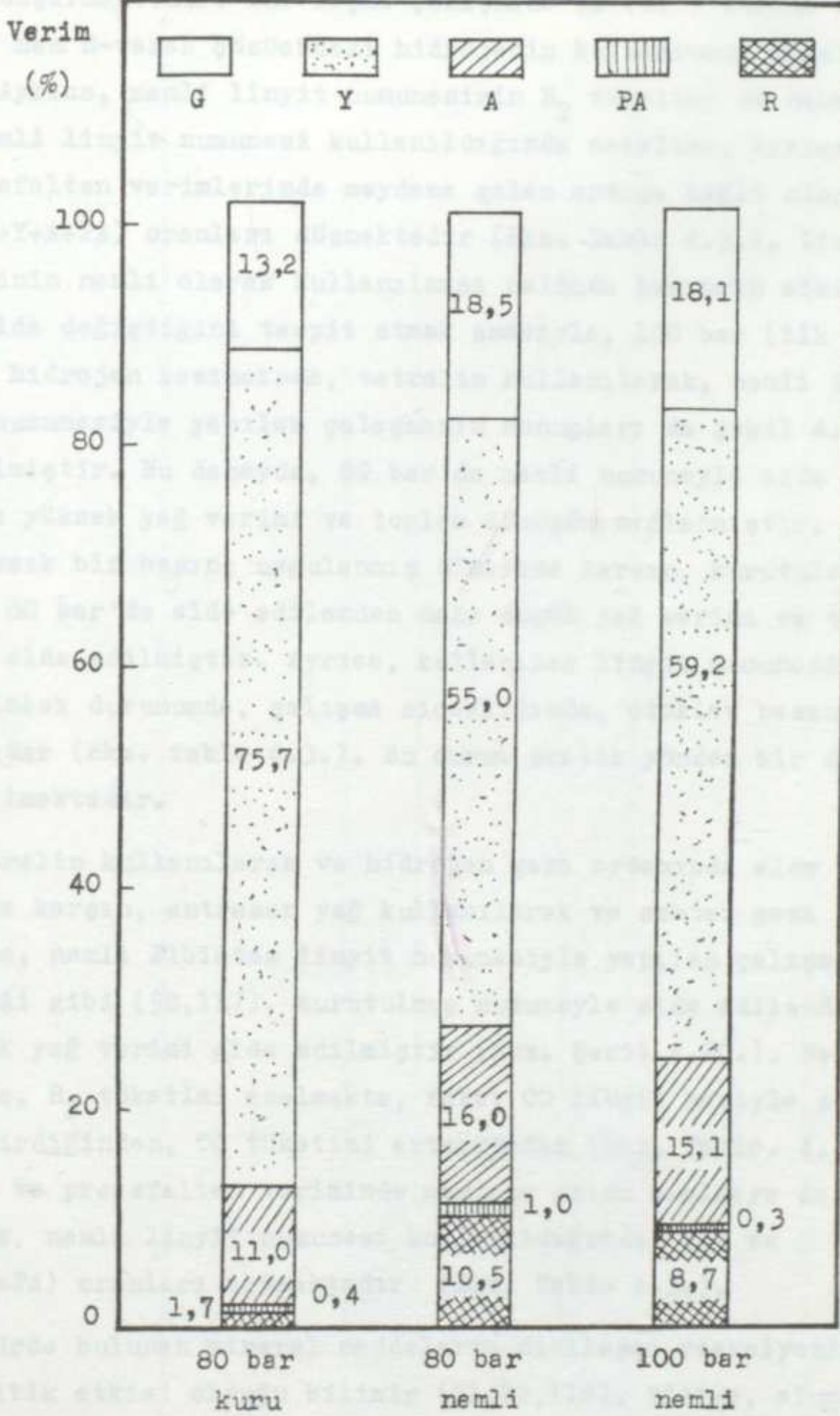
da elde edilenlerden daha yüksek yağ verimleri ve toplam dönüşümler elde edilmiştir. Ancak, kullanılan linyit numuneleri arasında en yüksek kül içeriğine sahip olan Beypazarı ve Karlıova linyit numunelerinin kırmızı çamur varlığında yapılan sıvılaştırma çalışmalarında, katalizör etkisiyle, daha düşük yağ verimleri elde edilmiştir (Bkz. Şekil 4.12. ve 4.16.). Katalizörler, kömürü değil de, çözücüyü (47) ve ürünleri (113) büyük ölçüde etkilerken (20,114), kömürde bulunan kül katalizörlerin aktivitesini azaltmaktadır (20,115). Kırmızı çamur'un etkisiyle Elbistan linyit numunesinin asfalten verimi düşmekte, kullanılan öteki linyit numunelerinin asfalten verimleri ise bir başka çalışmada da (113) saptandığı gibi, artmaktadır. CoMo katalizörünün etkisiyle tüm linyit numunelerinin asfalten verimleri düşmektedir; bu durum, CoMo katalizörünün asfaltenleri daha düşük molekül ağırlıklı gruplara ayırmada etkili olduğunun bir göstergesidir (20). Katalizörlerin pressfalten verimleri üzerindeki etkileri linyit numunelerine göre farklılaşmaktadır. Aynı davranış gaz verimleri için de geçerlidir. Dolayısıyla, verimlerdeki davranış farklılığı sebebiyle, Y/A ve Y/(G+Y+A+PA) oranlarının etkilenmesi ile ilgili genel bir sonuç çıkarılamamaktadır (Bkz. Tablo 4.3.).

4.1.1.7. Linyit Numunelerinin Özelliklerinin Etkisi

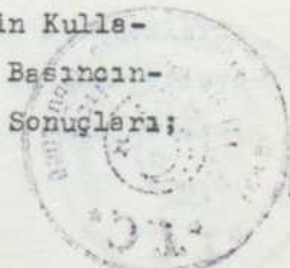
Linyit numunelerinin sıvılaştırma çalışmaları bakımından en önemli özelliklerinden birisi nem'dir. Düşük taşıma maliyeti sağlanması bakımından genelde, kömürün kurutulmuş olarak kullanılması uygun görülmüştür. Ayrıca, daha düşük karbon dioksit oluşumu meydana geldiğinden, kurutulmuş kömürden elde edilen gazın saflaştırılması daha kolay yapılmaktadır (116). Bu kadar önemli görülen nemin etkisini belirlemek üzere, bu çalışmada % 14,4 (ağ.) nem içeren Elbistan linyit numunesi kullanılmıştır. Hidrojen gazı ortamında ve tetralin kullanılarak yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar, kurutulmuş numuneyle elde edilenlerle karşılaştırmalı olarak Şekil 4.19.'da gösterilmiştir.

Tetralin kullanılarak 80 bar hidrojen gazı ortamında yapılan deneyde, linyit numunesinin nemli olması yağ verimini ve toplam dö-





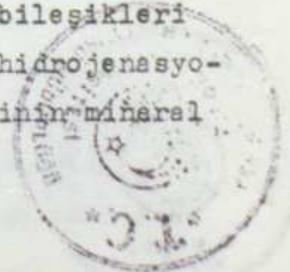
Şekil 4.19. Kuru veya % 14,8 (ağ.) Nem İçeren Elbisten Linyit Numuneleri ve Tetralin Kullanılarak, 440°C ve İki farklı H₂ Gazı Basıncında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; S/L= 2 ve t= 1 saat

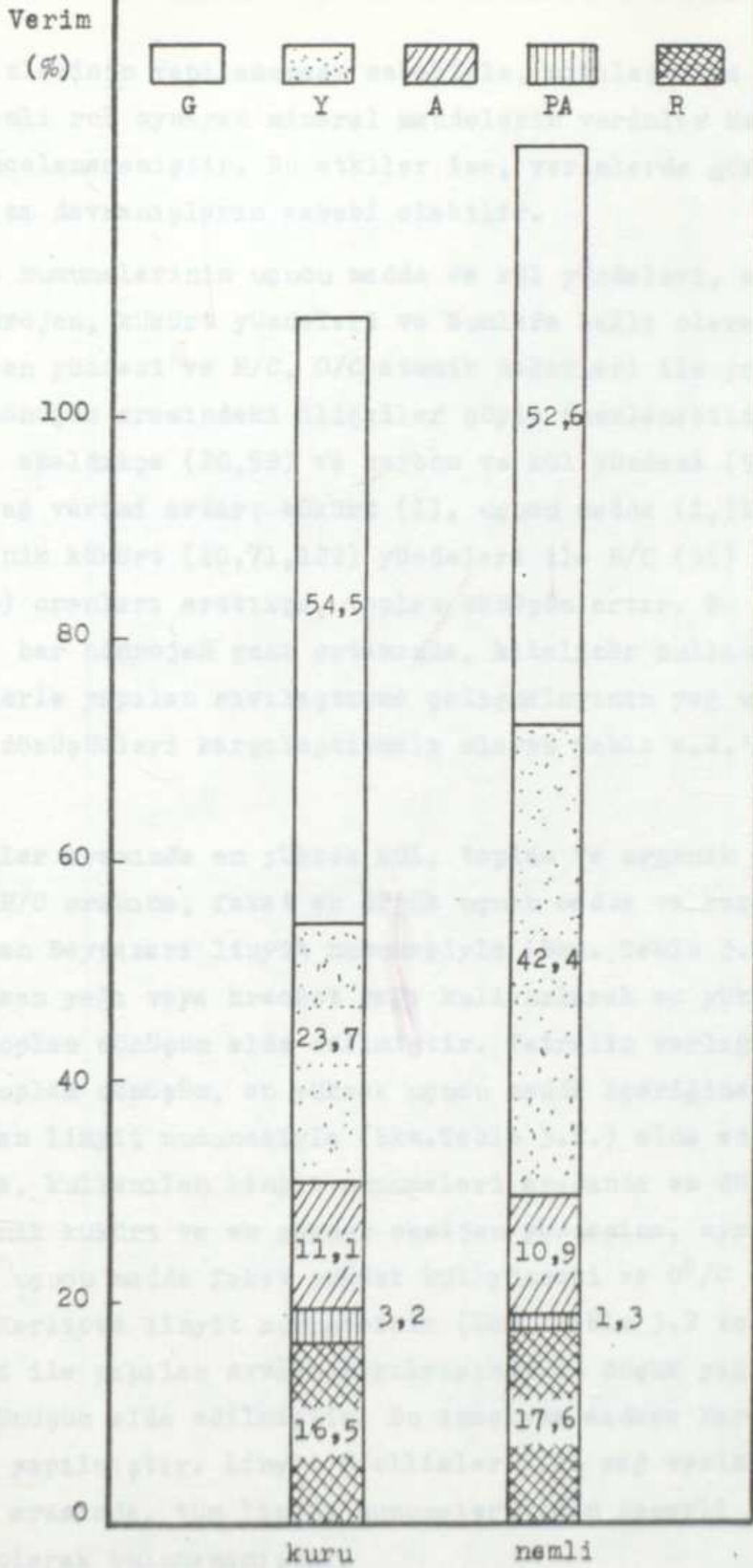


nüşümü düşürmektedir. Bir başka çalışmada da (115) tespit edildiği gibi nem H-veren çözücüdeki hidrojenin kullanımını engellemektedir. Ayrıca, nemli linyit numunesinin H_2 tüketimi de daha düşüktür. Nemli linyit numunesi kullanıldığında asfaltten, ayrıca, gaz ve preasfaltten verimlerinde meydana gelen artışa bağlı olarak Y/A ve $Y/(G+Y+A+PA)$ oranları düşmektedir (Bkz. Tablo 4.3.). Linyit numunesinin nemli olarak kullanılması halinde basıncın etkisinin ne şekilde değiştiğini tespit etmek amacıyla, 100 bar (ilk soğuk basınç) hidrojen basıncında, tetralin kullanılarak, nemli Elbistan linyit numunesiyle yapılan çalışmanın sonuçları da Şekil 4.19.'da gösterilmiştir. Bu deneyde, 80 bar'da nemli numuneyle elde edilenden daha yüksek yağ verimi ve toplam dönüşüm sağlanmıştır. Ancak, daha yüksek bir basınç uygulanmış olmasına karşın, kurutulmuş numuneyle 80 bar'da elde edilenden daha düşük yağ verimi ve toplam dönüşüm elde edilmiştir. Ayrıca, kullanılan linyit numunesinin nemli olması durumunda, çalışma sıcaklığında, otoklav basıncı çok artmaktadır (Bkz. Tablo 4.3.). Bu durum pratik yönden bir dezavantaj sayılmaktadır.

Tetralin kullanılarak ve hidrojen gazı ortamında elde edilen sonuçlara karşın, antrasen yağ kullanılarak ve sentez gazı ($CO:H_2$) ortamında, nemli Elbistan linyit numunesiyle yapılan çalışmada, beklendiği gibi (98,117), kurutulmuş numuneyle elde edilenden daha yüksek yağ verimi elde edilmiştir (Bkz. Şekil 4.20.). Nemin etkisiyle, H_2 tüketimi azalmakta, fakat CO linyit nemiyle de reaksiyona girdiğinden, CO tüketimi artmaktadır (Bkz. Tablo. 4.3.). Asfaltten ve preasfaltten veriminde meydana gelen azalmaya da bağlı olarak, nemli linyit numunesi kullanıldığında, Y/A ve $Y/(G+Y+A+PA)$ oranları artmaktadır (Bkz. Tablo 4.3.).

Kömürde bulunan mineral maddelerin sıvılaşma reaksiyonlarında katalitik etkisi olduğu bilinir (21,22,118). Silika, alumina, pirit, alkali veya toprak alkali gibi maddelerden ibaret olan kömürdeki mineral maddelerin asidik bileşikler, bozunma hızını artırarak kömürün sıvılaşma hızını artırır (119). Demir bileşikler ise tetralin (120) ve kömür türevi çözücülerin (21) dehidrojenasyonu artırır. Bu çalışmada, kullanılan kömür numunelerinin mineral





Şekil 4.20. Kuru veya % 14,8 (sğ.) Nem İçeren Elbistan Linyit Numuneleri ve Ant-rasen Yağı Kullanılarak, 440°C ve 80 bar'da, Sentez Gazı Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; S/L-2 ve t=1 saat

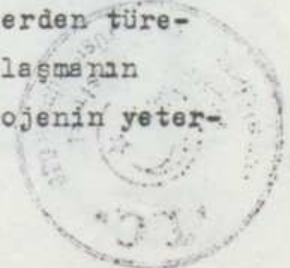


madde analizlerinin yapılamaması sebebiyle, sıvılaştırma reaksiyonlarında önemli rol oynayan mineral maddelerin verimler üzerindeki etkileri incelenememiştir. Bu etkiler ise, verimlerde görülen beklenmeyen bazı davranışların sebebi olabilir.

Linyit numunelerinin uçucu madde ve kül yüzdeleri, ayrıca, karbon, hidrojen, kükürt yüzdeleri ve bunlara bağlı olarak hesaplanan oksijen yüzdesi ve H/C, O/C atomik değerleri ile yağ verimi ve toplam dönüşüm arasındaki ilişkiler şöyle özetlenebilir: oksijen yüzdesi azaldıkça (20,58) ve karbon ve kül yüzdesi (9,121) arttıkça, yağ verimi artar; kükürt (1), uçucu madde (1,118), kül (1) ve organik kükürt (20,71,122) yüzdeleri ile H/C (55) ve O/C (38,116,123) oranları arttıkça, toplam dönüşüm artar. Bu çalışmada 440°C ve 80 bar hidrojen gazı ortamında, katalizör kullanılmadan tüm linyitlerle yapılan sıvılaştırma çalışmalarının yağ verimleri ile toplam dönüşümleri karşılaştırmalı olarak Tablo 4.4.'te özetlenmiştir.

Linyitler arasında en yüksek kül, toplam ve organik kükürt içeriği ve H/C oranına, fakat en düşük uçucu madde ve karbon %'sine sahip olan Beypazarı linyit numunesiyle (Bkz. Tablo 3.2. ve 3.3.) antrasen yağı veya kreozot yağı kullanılarak en yüksek yağ verimi ve toplam dönüşüm elde edilmiştir. Tetralin varlığında ise, en yüksek toplam dönüşüm, en yüksek uçucu madde içeriğine sahip olan Elbistan linyit numunesiyle (Bkz. Tablo 3.2.) elde edilmiştir. Bu çalışmada, kullanılan linyit numuneleri arasında en düşük toplam ve organik kükürt ve en yüksek oksijen yüzdesine, ayrıca oldukça düşük uçucu madde fakat yüksek kül yüzdesi ve O/C oranına sahip olan Karlıova linyit numunesinin (Bkz. Tablo 3.2 ve 3.3.) kreozot yağı ile yapılan sıvılaştırılmasında en düşük yağ verimi ve toplam dönüşüm elde edilmiştir. Bu inceleme sadece karşılaştırma amacıyla yapılmıştır. Linyit özellikleri ile yağ verimi ve toplam dönüşüm arasında, tüm linyit numuneleri için geçerli olan bir ilişki tam olarak bulunamamıştır.

Harmanlamanın pratik önemi olduğu, farklı kömürlerden türemiş moleküller arasındaki etkileşme dolayısıyla, sıvılaştırmanın arttığı belirtilmektedir (111,124). Buna karşın, hidrojenin yeter-



Tablo 4.4. Çeşitli Linyitlerle Benzer Koşullarda* Yapılan Sıvılaştırma Deneylelerinin Yağ Verimleri ve Toplam Dönüşüm Değerleri

Çözücü	Y (% , kkt)			TD (% , kkt)			
AY	(1)**	(39)	(34)	(49)	(34)	(11)	(39)
	BE	KN	IL	KR	IL	EL	KN
	61,2	50,5	45,7	37,5	86,9	83,9	81,6
TET	(18)	(2)	(40)	(50)	(50)	(2)	(40)
	EL	BE	KN	KR	KR	BE	KN
	75,7	67,3	66,1	62,0	92,4	91,6	83,4
KY	(3)	-(41)	(36)	(27)	(27)	(41)	(51)
	BE	KN	IL	EL	IL	KN	KR
	48,7	39,6	35,1	32,4	84,5	81,5	81,0

* $T_s = 440^{\circ}\text{C}$, $P = 80$ bar, Ortam gazı = H_2 , $S/L = 2$, $t = 1$ saat

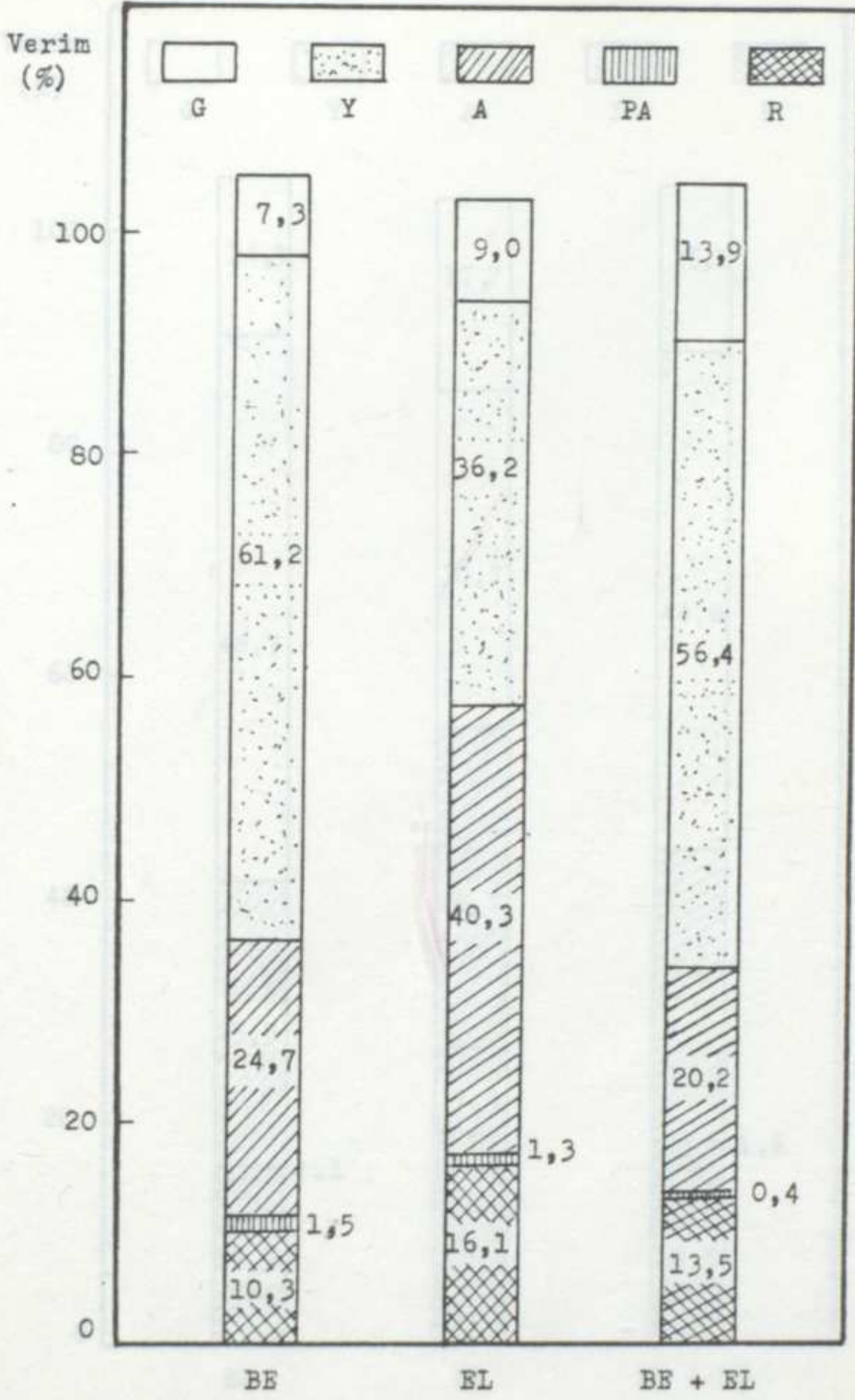
**Parantezli değerler deney no'sunu göstermektedir



li miktarda olduğu durumlarda, karışımındaki her kömürün bağımsız olarak reaksiyona girdiği ve oluşan radikallerin aralarında reaksiyona girmeden, hidrojen kullanarak kararlı hale geldikleri de belirtilmektedir (125). Buna göre linyit numunelerinin verimlere katkı oranları, karışımındaki oranları kadardır. Farklı iki linyit numunesinin harmanlanması sonucu verimlerde meydana gelen değişikliklerin saptanması amacıyla bu çalışmada yapılan deneylerin sonuçları, karşılaştırmalı olarak Şekil 4.21., 4.22., 4.23. ve 4.24.'te gösterilmiştir.

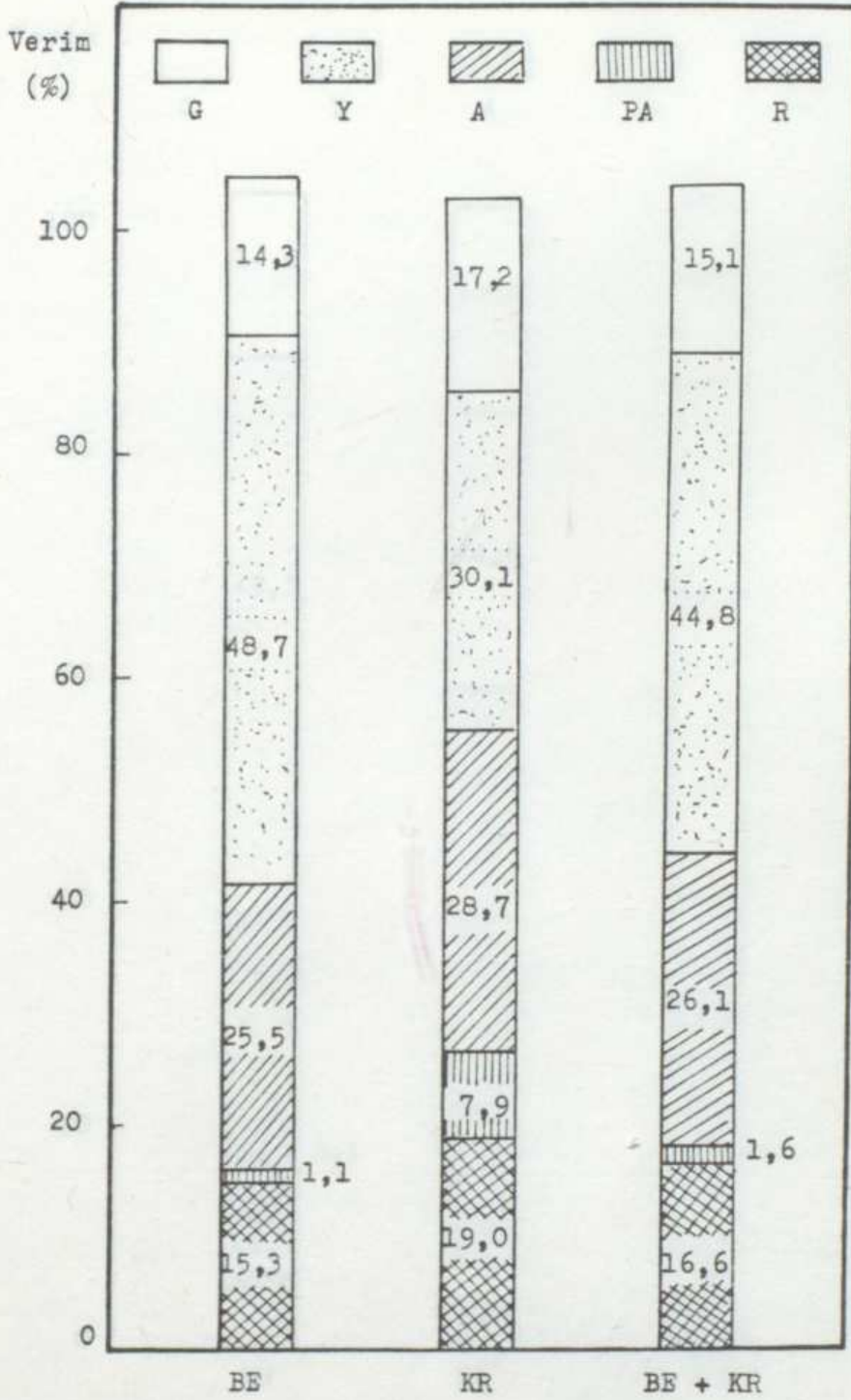
Antrasen yağı kullanılarak yapılan ve linyit türünün değişken olduğu bir dizi deneyde (Bkz. Tablo 4.3.), en yüksek ve en düşük yağ verimini veren Beypazarı ve Elbistan linyit numunelerinden eşit miktarlar alınarak elde edilen numunenin sıvılaştırılması incelenmiştir. Benzer olarak, kreozot yağının kullanıldığı ve linyit numunelerinin değişken olduğu deneylerde en yüksek yağ verimini veren Beypazarı linyit numunesiyle, en düşük yağ verimini veren Karlıova linyit numunesinden eşit miktarlarda alınarak elde edilen numunenin sıvılaştırılması incelenmiştir. Kreozot yağı kullanılarak, kırmızı çamur veya CoMo katalizörleri varlığında yapılan çalışmalarda en yüksek yağ verimi Kangal; en düşük yağ verimi ise Karlıova linyit numunesiyle elde edilmiştir (Bkz. Tablo 4.3.). Bu iki linyit numunesinden de eşit miktarlar alınarak hazırlanan numunelerin daha önce her iki linyit numunesi ile ayrı ayrı çalışıldığı şartlarda sıvılaştırılması incelenmiştir. Harmanlanarak hazırlanan linyit numunelerinin yağ verimleri, çözücüye ve katalizöre bağlı olmaksızın, linyit numuneleriyle ayrı ayrı kullanılarak elde edilen yağ verimlerinin aritmetik ortalamalarından biraz daha yüksek değerler almaktadır. Toplam dönüşümler ise, aritmetik ortalamaya yakın; fakst altında veya üstünde değerler almaktadır. Dolayısıyla, bu çalışmada da, harmanlanmış linyit numunelerinin, ayrı ayrı reaksiyona girerek küçük molekül ağırlıklı ürünlere birbirini etkilemeden dönüştüğü anlaşılmaktadır.





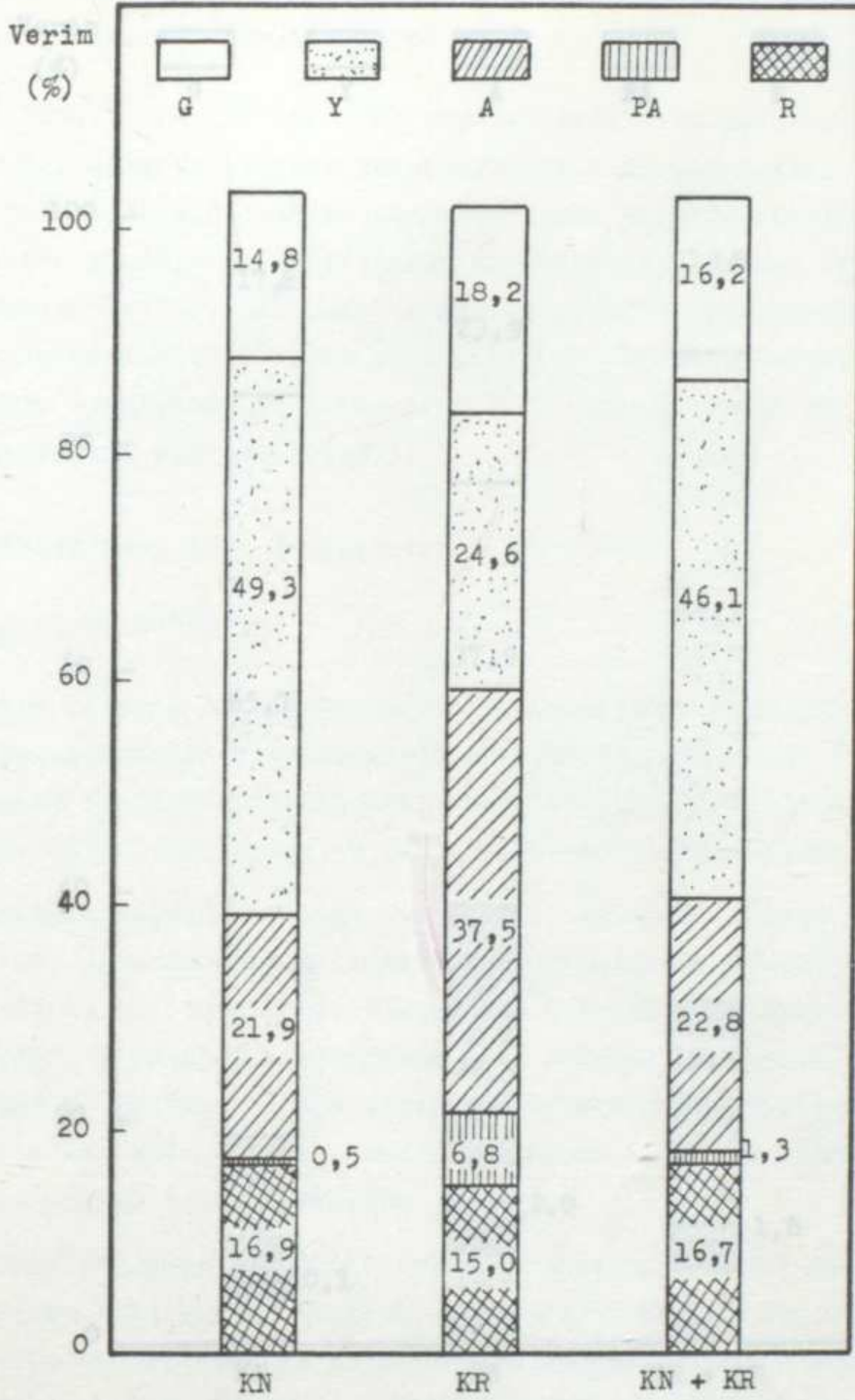
Şekil 4.21. Beypazarı veya Elbistan Linyitleri ve Bu Linyitlerin Eşit Oranlarındaki Bir Karışımının, Antresen Yağı Kullanılarak, 440°C ve 80 bar'da, H₂ Gazı Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; S/L= 2 ve t= 1 saat





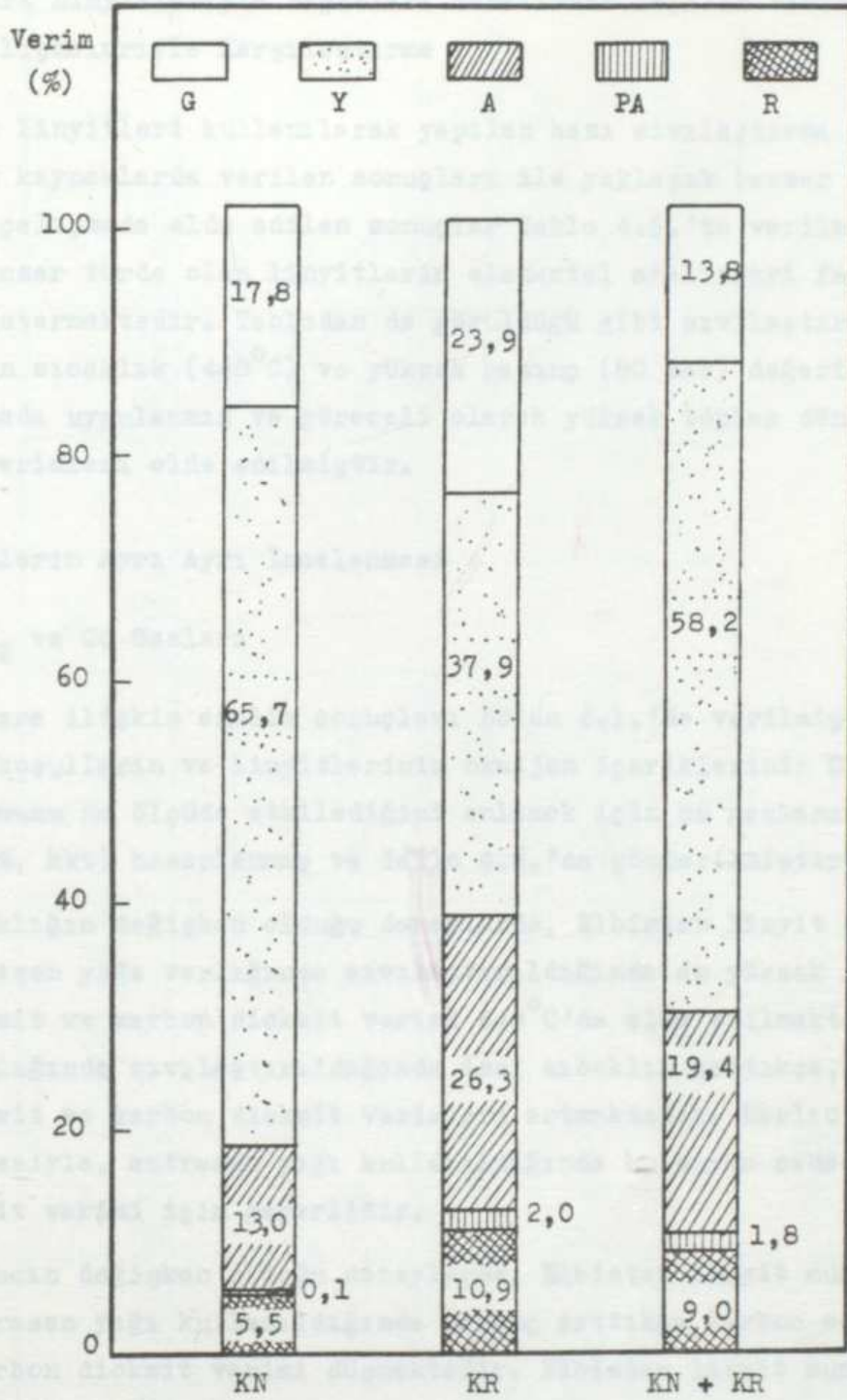
Şekil 4.22. Beypezarı veya Karlıova Linyitleriyle ve Bu linyitlerin Eşit Oranlarındaki Bir Karışımının, Krezot Yağı Kullanılarak, 440°C ve 80 bar'da, H₂ Gazı Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; S/L= 2 ve t= 1 saat





Şekil 4.23. Kangal veya Karlıova Linyitleriyle ve Bu Linyitlerin Eşit Oranlarındaki Bir Karışımın, Krezot Yağı Kullanılarak, 440°C ve 80 bar'da, H₂ Gazı Ortamında ve Kırmızı Çamur Varlığında Yapılan Sıvılaştırma Denejlerinin Sonuçları; S/L= 2 ve t= 1 saat





Şekil 4.24. Kangal veya Karlıova Linyitleriyle ve Bu Linyitlerin Eşit Oranlarındaki Bir Karışımının, Krezot Yağı Kullanılarak, 440°C ve 80 bar'da, H₂ Gazı Ortamında ve CoMo Katalizörü Varlığında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Sonuçları; S/L= 2 ve t= 1 saat



4.1.2. Türk Linyitleriyle Başkaları Tarafından Yapılan Sıvılaştırma Çalışmalarıyla Karşılaştırma

Türk linyitleri kullanılarak yapılan bazı sıvılaştırma çalışmalarının kaynaklarda verilen sonuçları ile yaklaşık benzer koşullarda bu çalışmada elde edilen sonuçlar Tablo 4.5.'te verilmiştir. Ancak, benzer türde olan linyitlerin elementel analizleri farklılıklar göstermektedir. Tablodan da görüldüğü gibi sıvılaştırma için uygun olan sıcaklık (440°C) ve yüksek basınç (80 bar) değeri sadece bu çalışmada uygulanmış ve göreceli olarak yüksek toplam dönüşüm ile yağ verimleri elde edilmiştir.

4.2. Ürünlerin Ayrı Ayrı İncelenmesi

4.2.1. CO_2 ve CO Gazları

Gazlara ilişkin analiz sonuçları Bölüm 4.1.'de verilmiştir. Deneysel koşulların ve linyitlerinin oksijen içeriklerinin CO ve CO_2 oluşumunu ne ölçüde etkilediğini anlamak için bu gazların verimleri (% kkt) hesaplanmış ve Tablo 4.6.'da gösterilmiştir.

Sıcaklığın değişken olduğu deneylerde, Elbistan linyit numunesi antrasen yağı varlığında sıvılaştırıldığında en yüksek karbon monoksit ve karbon dioksit verimi 440°C 'da elde edilmekte, tetralin varlığında sıvılaştırıldığında ise, sıcaklık arttıkça, karbon monoksit ve karbon dioksit verimleri artmaktadır. Karlova linyit numunesiyle, antrasen yağı kullanıldığında bu durum sadece karbon dioksit verimi için geçerlidir.

Basıncın değişken olduğu deneylerde, Elbistan linyit numunesiyle antrasen yağı kullanıldığında basınç arttıkça karbon monoksit ve karbon dioksit verimi düşmektedir. Elbistan linyit numunesiyle tetralin kullanıldığında, en yüksek karbon monoksit ve en düşük karbon dioksit verimi 80 bar'da elde edilmiştir.

Ortam gazı olarak hidrojen veya azot, gözücü olarak da antrasen yağı kullanıldığında, en yüksek karbon dioksit verimi azot gazı ortamında, gözücü tetralin olduğunda ise, en yüksek karbon dioksit verimi hidrojen gazı ortamında görülmektedir. Nemli Elbistan Linyit



Tablo 4.5. Kaynaklardan Alınmış Linyit Sıvılaştırma Sonuçları

L	C (%, kkt)	H (%, kkt)	N (%, kkt)	S _o (%, kkt)	Çözücü	Gaz	T (°C)	P _o (atm)	S/L (kt)	t (dak)	TD (%, kkt)	Y (%, kkt)	Kaynak
BE ⁺	-	-	-	-	TET	N ₂	370	2	5	60	49,5	30,6	56
"	55,85	4,69	-	(8,76)	"	N ₂	400	1	5	120	87,3	51,2	53
"	62,4	5,0	1,9	5,0	"	H ₂	420	70	2	15	94,4	11,0	58
"	69,31	5,23	1,93	3,66	"	"	395	6,9(MPa)	2	17	90,6+1,4	23+4	9
"	64,90	5,61	2,19	4,65	"	"	440	80(bar)	2	60	91,6	67,3	Bu çalışma
EL	55,3	6,0	1,5	3,7	"	"	420	70	2	15	91,1	13,0	58
"	61,86	4,08	1,65	(3,68)	"	"	395	6,9(MPa)	2	17	81,5+4,6	52+3	9
" ⁺⁺	57,9	5,5	3,1	(3,3)	Geril dön- gü yağı	"	435	90(bar)	1,6	60	74,4	48,1	55



Elementel analiz sonuçları bildirilmemektedir

Elementel analiz sonuçları kuru mineral maddesiz temeldir

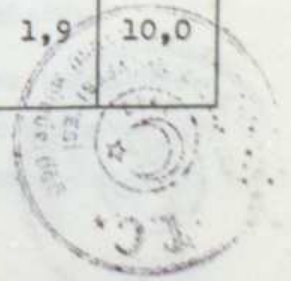
Tablo 4.5. (devam)

L	C (%, kkt)	H (%, kkt)	N (%, kkt)	S ₀ (%, kkt)	Çözünü Gaz	T(°C)	P _b (atm)	S/L (kt)	t (dak)	TD (%, kkt)	Y (%, kkt)	Kaynak
EL	65,95	4,97	2,48	3,09	TBT	400	40(bar)	2	60	75,8	44,2	Bu çalışma
"	"	"	"	"	"	440	80(bar)	2	60	98,3	75,7	"
"	"	"	"	"	AY	440	80(bar)	2	60	83,9	35,4	"
EN	64,75	5,27	1,67	(0,45)	TBT	395	6,9(MBa)	2	17	83,3+3,2	25+13	9
"	35,9	4,9	1,4	0,40	"	420	70	2	15	88,9	25,0	58
"	67,66	4,52	2,78	3,14	"	440	80	2	60	83,4	66,1	Bu çalışma
ER	37,0	4,4	1,5	5,6	"	420	70	2	15	90,4	32,5	58
"	66,97	5,55	2,09	0,59	"	440	80	2	60	92,4	62,0	Bu çalışma

() Parantezli değerler S₊ (% kkt).

Tablo 4.6. Sıvılaştırma Deneylerinin CO ve CO₂ Verimleri (% ,kkt)

Deney No	CO	CO ₂	Deney No	CO	CO ₂	Deney No	CO	CO ₂
1	1,3	2,9	21	2,9	8,8	41	1,3	10,3
2	1,8	3,9	22	-	52,0	42	0,6	11,0
3	1,1	5,9	23	1,4	11,1	43	1,2	8,0
4	1,3	5,9	24	1,9	9,9	44	0,9	7,0
5	1,0	5,3	25	-	50,3	45	0,8	8,0
6	0,6	7,4	26	-	40,7	46	1,4	10,2
7	0,9	11,6	27	1,3	13,8	47	1,5	11,1
8	2,4	14,4	28	0,4	8,4	48	1,6	7,3
9	2,0	13,4	29	1,4	9,4	49	1,8	5,0
10	0,7	7,9	30	0,9	13,3	50	2,4	7,5
11	0,8	5,8	31	-	73,7	51	3,1	12,9
12	0	13,8	32	-	66,7	52	3,1	12,3
13	0,7	8,0	33	-	46,2	53	1,7	9,3
14	1,0	9,2	34	1,0	7,5	54	1,2	7,3
15	1,3	10,5	35	2,0	6,9	55	1,8	10,3
16	2,0	13,5	36	1,4	10,7	56	1,7	9,3
17	0,8	10,8	37	0,9	11,8	57	1,6	7,8
18	2,2	9,3	38	1,0	8,6	58	1,8	9,3
19	1,0	8,4	39	1,8	9,2	59	1,1	7,3
20	2,6	10,8	40	1,7	3,9	60	1,9	10,0



numunesiyle kullanılan hidrojen/karbon monoksit karışımındaki karbon monoksit oranı arttıkça, karbon dioksit verimi artmaktadır. En yüksek karbon dioksit verimi ise saf karbon monoksit gazının kullanıldığı ortamda elde edilmiştir.

Çözücünün değişken olduğu deneylerin verimleri incelendiğinde, en yüksek karbon dioksit veriminin tüm linyit numuneleri için, kreozot yağında olduğu görülmektedir. Karbon monoksit verimleri için bir genel davranış gözlenmemektedir.

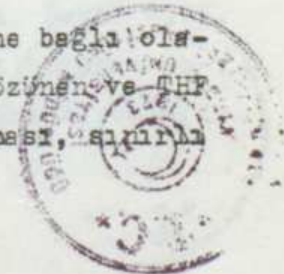
Kırmızı çamur'un etkisiyle karbon dioksit verimleri düşmektedir. Kobalt molibden katalizörünün karbon dioksit ve karbon monoksit verimleri üzerindeki etkisi, kullanılan linyite bağlı olarak değişmektedir.

Kaynaklara göre (103,126,127,128,129) linyit numunesinin oksijen içeriği arttıkça karbon dioksit veriminin de artması gerekmektedir. Ancak bu çalışmada, karbon monoksit ve karbon dioksit verimleri ile linyit numunelerinin oksijen içerikleri arasında bir ilişki bulunamamıştır.

4.2.2. Yağ ve Asfaltenler

Yağ ve asfaltenlerin analizi için kolon kromatografisi düzenlenmiş ancak, sadece birer numunenin analizi yapılabilmektedir. Bu amaçla, Elbistan linyitiyle tetralin kullanılarak, 440°C ve 60 bar'da, H₂ gazı ortamında yapılan sıvılaştırma deneyinin sonunda elde edilen yağ ve asfalten numuneleri (Bkz. Tablo 4.3., 17 No'lu deney) seçilmiştir. Seçim, deneyde elde edilen yüksek yağ verimi ve elde edilen numunenin miktarı gözönünde tutularak yapılmıştır. Kolon kromatografisi ile elde edilen sonuçlar Tablo 4.7.'de verilmiştir. Geri kazanım, yağ için % 54, asfaltenler için ise % 18,5 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen düşük geri kazanım karşısında, analiz sisteminin iyileştirilip geliştirilmesi sağlanmadan bu tür analizlerin devamının faydalı olmayacağı düşünülmüştür.

Kömür sıvılarının sadece çözünürlük özelliklerine bağlı olarak hekzan (pentan)'da çözünen, toluen (benzen)'de çözünen ve THF (piridin)'de çözünen fraksiyonları şeklinde ayrılması,



Tablo 4.7. Kolon Kromatografisi Analizi Sonuçları

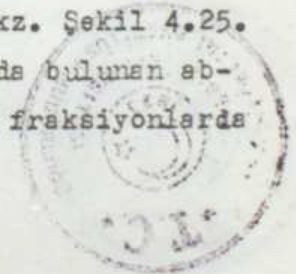
Yağ Ürünü			Asfalten Ürünü	
Alifatik	Nötral Aromatik	Polar Aromatik	Nötral Aromatik	Polar Aromatik
% 39,8	% 4,9	% 9,3	% 8,7	% 9,8

bir kimyasal veri sağlar. Dolayısıyla, ayrılan fraksiyonların daha ayrıntılı olarak incelenmesi amacıyla IR ve NMR analizleri yapılmıştır. Bu analizler Clausthal Teknik Üniversitesi, Kimya Teknolojisi ve Yakıt Tekniği Enstitüsü Laboratuvarlarında yapılmıştır.

4.2.2.1. Kromatografik Fraksiyonların IR Spektroskopisi

Fraksiyonların IR spektrumları incelendiğinde, kolon kromatografisi uygulanarak yapılan ayırmanın iyi sonuçlar verdiği görülmektedir. Hekzanda çözünen fraksiyonların spektrumunda (Bkz. Şekil 4.25.) görülen absorpsiyon bantlarının tümünün alifatik CH titreşimleri sebebiyle ortaya çıkmış olması bunun bir göstergesidir. 2960 cm^{-1} , 2930 cm^{-1} ve 2860 cm^{-1} dalga boylarında görülen üç önemli bant CH_3 - ve $-\text{CH}_2$ - gruplarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (76). Metil ve metilen gruplarının bükülme titreşimleri sebebiyle, 1470 cm^{-1} dalga boyunda metilenin, 1380 cm^{-1} 'de metilin absorpsiyon bantları bulunmaktadır. 1740 cm^{-1} dalga boyunda karbonil (C=O) gruplarının gerilme titreşimlerinden, 1200 cm^{-1} dalga boyunda ise C-O gerilme titreşimlerinden kaynaklanan zayıf bantlar görülmektedir. Aromatik ve fonksiyonel gruplu yapılar alifatik yapılara oranla yok denecek kadar azdır.

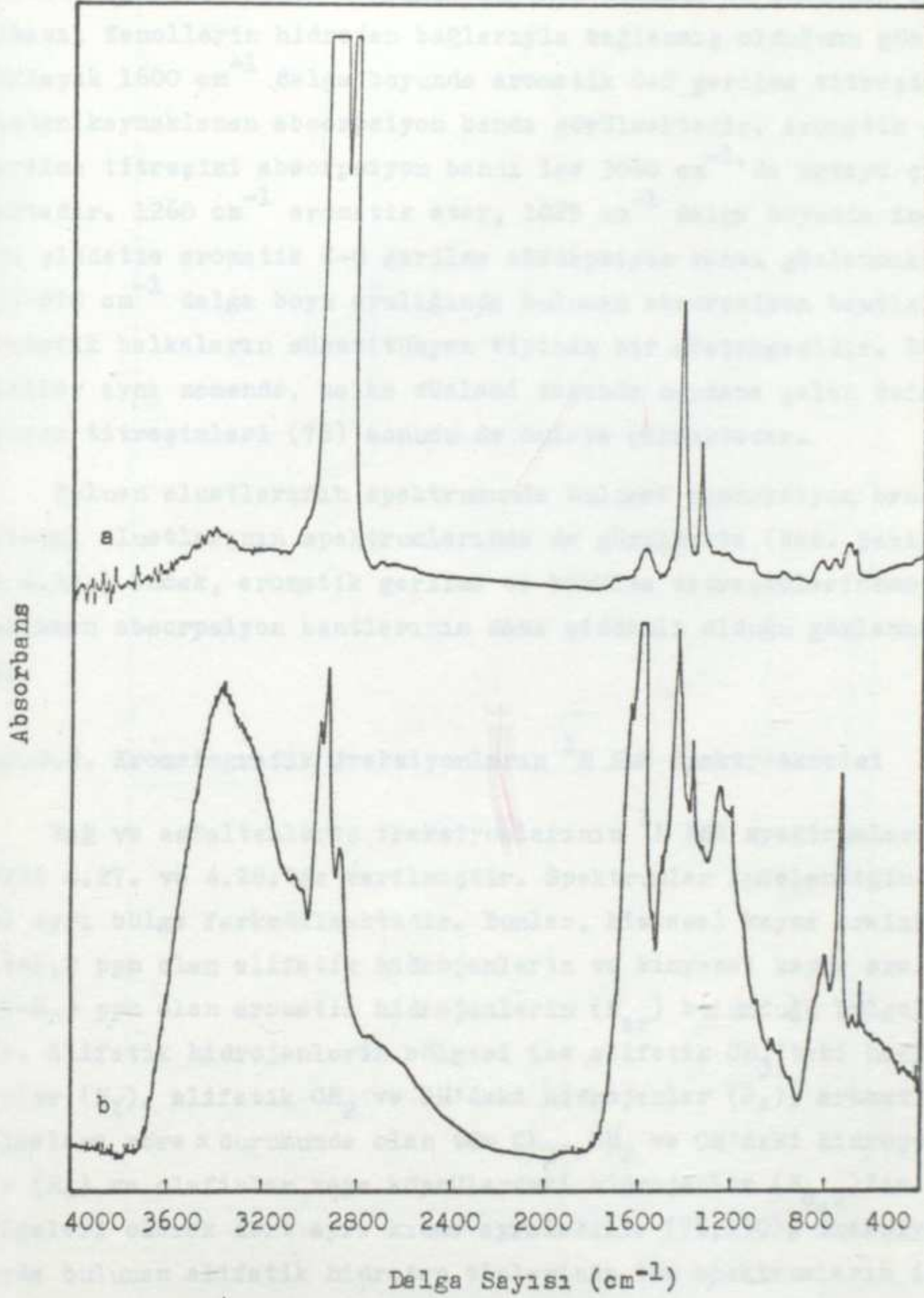
Toluende çözünen fraksiyonların spektrumunda (Bkz. Şekil 4.25. ve 4.26.) hekzanda çözünen fraksiyonların spektrumunda bulunan absorpsiyon bantlarının tümü bulunmaktadır. Ayrıca, bu fraksiyonlarda





Şekil 4.25. Hekzan(a), Toluen(b), Metanol (c)'de Çözünen Yağ Fraksiyonlarının IR Spektrumları





Şekil 4.26. Toluene(a) ve Metanol(b)'da Çözünen Asfaltın Fraksiyonlarının IR Spektrumları



aromatik grupların da bulunduğunu gösteren bantlar görülmektedir. Merkezi 3340 cm^{-1} dalga boyunda bulunan fenolik OH bandının geniş olması, fenollerin hidrojen bağlarıyla bağlanmış olduğunu gösterir. Yaklaşık 1600 cm^{-1} dalga boyunda aromatik C=C gerilme titreşimlerinden kaynaklanan absorpsiyon bandı görülmektedir. Aromatik CH gerilme titreşimi absorpsiyon bandı ise 3060 cm^{-1} 'de ortaya çıkmaktadır. 1260 cm^{-1} aromatik eter, 1025 cm^{-1} dalga boyunda ise düşük şiddette aromatik C-O gerilme absorpsiyon bantı gözlenmektedir. $750-870 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında bulunan absorpsiyon bantları aromatik halkaların sübstitüsyon tipinin bir göstergesidir. Bu bantlar aynı zamanda, halka düzlemi dışında meydana gelen deformasyon titreşimleri (76) sonucu da ortaya çıkmaktadır.

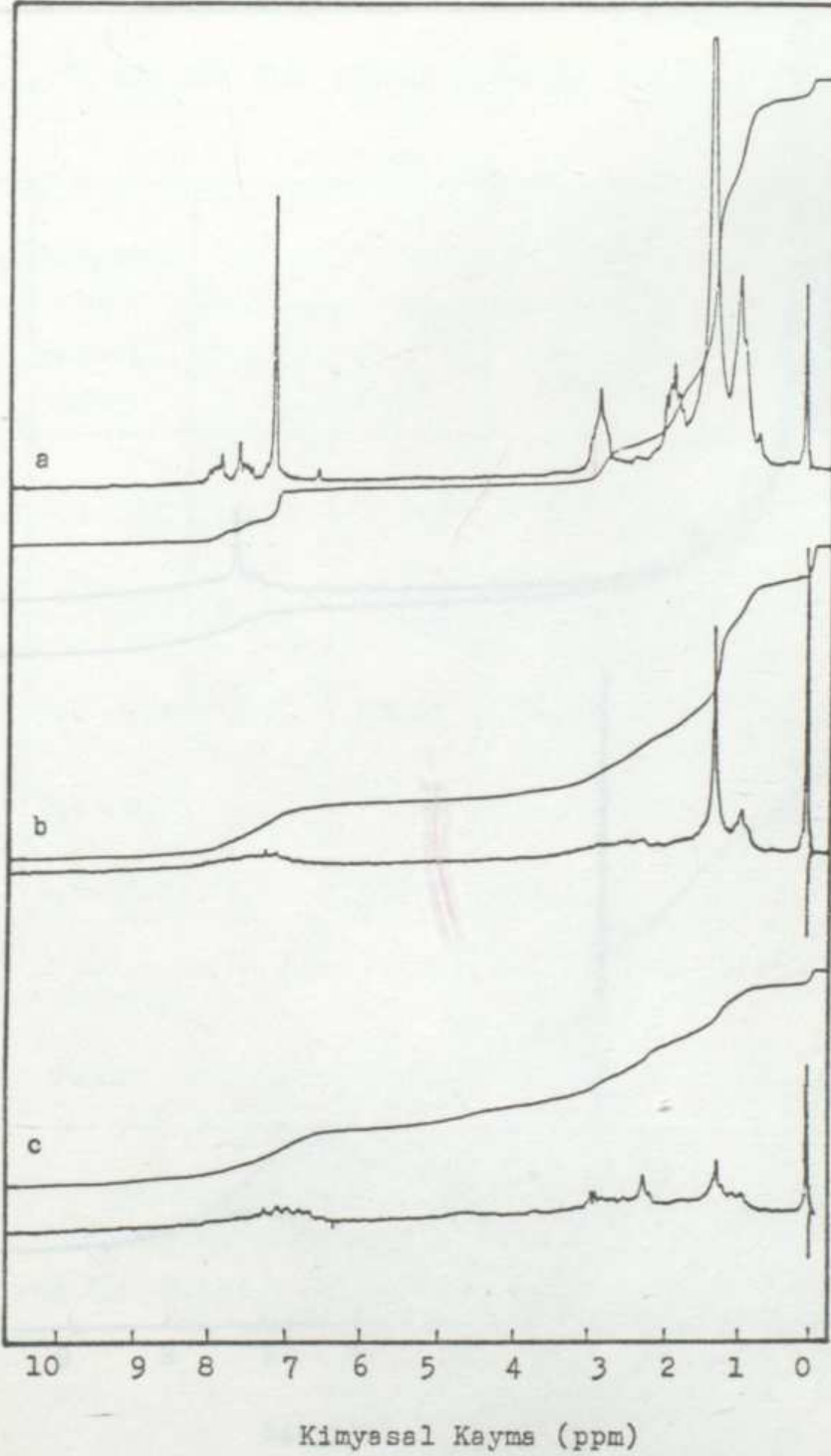
Toluen eluatlarının spektrumunda bulunan absorpsiyon bantları metanol eluatlarının spektrumlarında da görülmekte (Bkz. Şekil 4.25. ve 4.26.) ancak, aromatik gerilme ve bükülme titreşimlerinden kaynaklanan absorpsiyon bantlarının daha şiddetli olduğu gözlenmektedir.

4.2.2.2. Kromatografik Fraksiyonların ^1H NMR Spektroskopisi

Yağ ve asfaltenlerin fraksiyonlarının ^1H NMR spektrumları Şekil 4.27. ve 4.28.'de verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde iki ayrı bölge farkedilmektedir. Bunlar, kimyasal kayma aralığı $0,4-5,2$ ppm olan alifatik hidrojenlerin ve kimyasal kayma aralığı $6,5-8,3$ ppm olan aromatik hidrojenlerin (H_{ar}) bulunduğu bölgelerdir. Alifatik hidrojenlerin bölgesi ise alifatik CH_3 'teki hidrojenler (H_{γ}), alifatik CH_2 ve CH 'deki hidrojenler (H_{β}), aromatik halkalara göre α durumunda olan tüm CH_3 , CH_2 ve CH 'deki hidrojenler (H_{α}) ve olefinler veya köprülerdeki hidrojenler ($\text{H}_{\alpha,2}$)'in bölgeleri olarak dört ayrı kısma ayrılabilir (76,130). Fraksiyonlarda bulunan alifatik hidrojen tiplerinin tüm spektrumların incelenmesi sonucu saptanan ortalama kimyasal kayma aralıkları sırasıyla şöyledir : $0,4-1,1$ ppm, $1,1-1,7$ ppm, $1,7-3,4$ ppm, $3,4-5,2$ ppm.

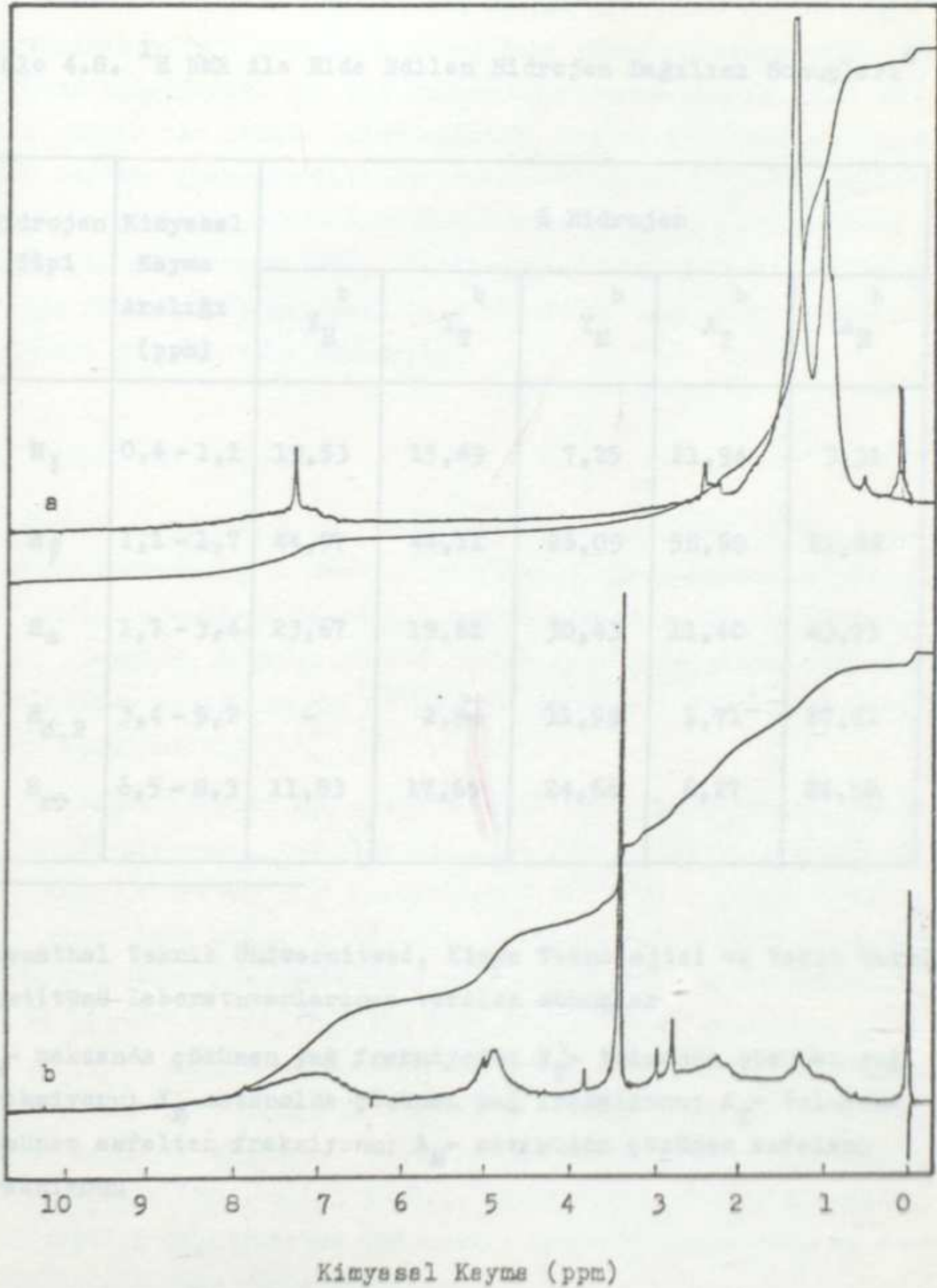
Spektrumlardaki absorpsiyon alanlarının entegrasyon değerle-





Şekil 4.27. Hekzan(a), Toluen(b) ve Metanol(c)'de Çözünen Yağ Freksiyonlarının ^1H NMR Spektrumları





Şekil 4.28. Toluene(a) ve Metanol(b)'de Çözünen Asfaltın Fraksiyonlarının ¹H NMR Spektrumları



rinden faydalanılarak, fraksiyonlardaki hidrojen tiplerinin yüz-
deleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 4.8'de verilmiştir. Yağ nu-

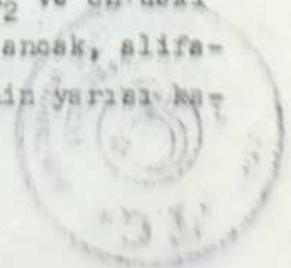
Tablo 4.8. ¹H NMR ile Elde Edilen Hidrojen Dağılımı Sonuçları^a

Hidrojen Tipi	Kimyasal Kayna Aralığı (ppm)	% Hidrojen				
		^b Y _H	^b Y _T	^b Y _M	^b A _T	^b A _M
H _γ	0,4 - 1,1	19,53	15,69	7,25	21,94	3,31
H _β	1,1 - 1,7	44,97	44,11	26,09	58,68	11,26
H _α	1,7 - 3,4	23,67	19,61	30,43	11,40	43,71
H _{α,2}	3,4 - 5,2	-	2,94	11,59	1,71	17,22
H _{ar}	6,5 - 8,3	11,83	17,65	24,64	6,27	24,50

^a Clausthal Teknik Üniversitesi, Kimya Teknolojisi ve Yakıt Tekniği
Enstitüsü Laboratuvarlarında verilen sonuçlar

^b Y_H- hekzanda çözünen yağ fraksiyonu; Y_T- toluende çözünen yağ
fraksiyonu; Y_M-metanolda çözünen yağ fraksiyonu; A_T- toluende
çözünen asfalten fraksiyonu; A_M- metanolda çözünen asfalten
fraksiyonu

munesinin hekzanda çözünen fraksiyonunda alifatik CH₂ ve CH'deki
hidrojenlerin (H_β) çoğunlukta olduğu görülmektedir; ancak, alifa-
tik CH₂'teki hidrojenlerin (H_α) H_β'lerinin yüzdesinin yarısı ka-
dar bir yüzdeye sahip olduğu gözlenmektedir.



Yağ ve asfaltın numunelerinin tolüen eluatlarında alifatik CH_2 ve CH 'deki hidrojenlerin en yüksek yüzdeye sahip olduğu görülmektedir. Asfaltın numunesinin tolüen eluatında düşük, yağ numunesinin tolüen eluatında biraz daha yüksek yüzdeye sahip olan aromatik hidrojenler her iki numunenin metanol eluatlarında oldukça yüksek bir oranda bulunmaktadır. Yağ ve asfaltın metanolde çözünen fraksiyonlarında bulunan alifatik CH_3 , CH_2 ve CH 'deki hidrojenlerin yüzdeleri tolüen eluatında bulunanlarına oranla çok daha düşük iken, olefinlerdeki hidrojenlerin yüzdeleri oldukça yüksek, α durumundaki CH_3 , CH_2 ve CH 'deki hidrojenlerin yüzdeleri ise çok daha yüksektir.

4.2.3. Artıklar

Artık olarak elde edilen sıvılaştırma ürünlerinin bir kısmının kısa analizleri ve toplam kükürt analizleri ayrıca yapılmıştır. Analiz sonuçları Tablo 4.9.'da verilmiştir. Bu analizlerin amacı, sıcaklık, basınç, çözücü, ortam gazı gibi parametrelerin sıvılaştırma artığının kül ve kükürt içerikleri üzerindeki etkilerini incelemektir.

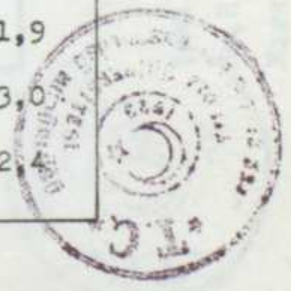
Elbistan linyiti ile antrasen yağı veya tetralin kullanılarak yapılan sıvılaştırma deneylerinde elde edilen artıkların kül %'leri genelde (antrasen yağı kullanılarak $460^{\circ}C$ 'da yapılan deney hariç), sıcaklıkla artmaktadır (Bkz. Şekil 4.29.). Artış, ısıl parçalanmanın etkisiyle sabit karbonun ve özellikle uçucu maddenin sıvı ve gaz ürünlere geçişinin daha fazla olması sebebiyle olabilir. Antrasen yağında külün artıktaki kalan %'si sıcaklıkla değişmemekte, fakat tetralin kullanıldığında, sıcaklığın $440^{\circ}C$ 'a artmasıyla bu değer düşmekte, $460^{\circ}C$ 'da ise koklaşma sebebiyle tekrar yükselmektedir (Bkz. Şekil 4.29.). Dolayısıyla, tetralin kullanılarak yapılan çalışmalarda külün sıvı ürünlere geçişinin en fazla $440^{\circ}C$ 'da olduğu söylenebilir.

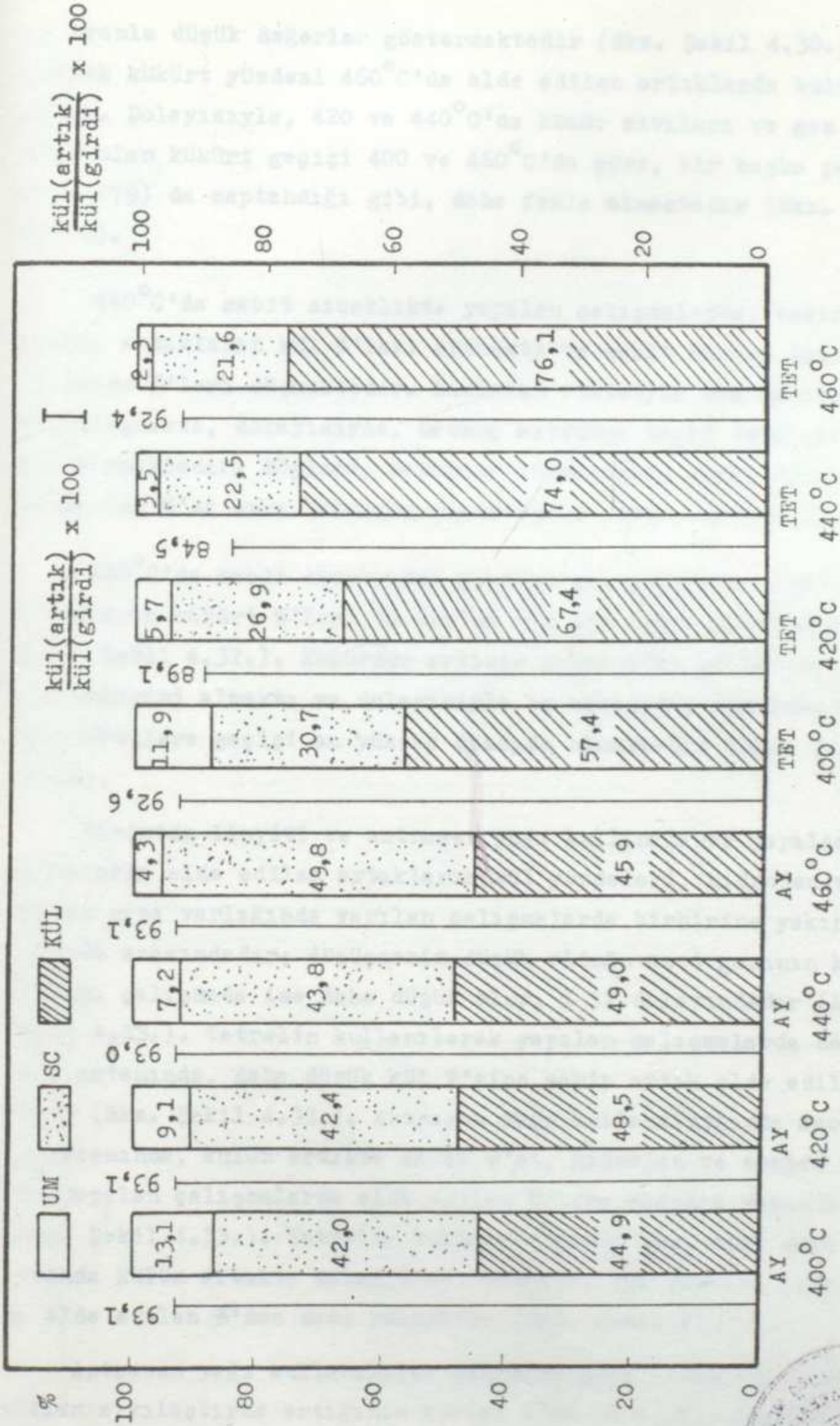
Elbistan linyiti ile antrasen yağı ve tetralin kullanılarak 420 ve $440^{\circ}C$ 'da yapılan sıvılaştırma deneylerinde elde edilen artıkların kükürt %'leri, 400 ve $460^{\circ}C$ 'da elde edilen artıklarinkine



Tablo 4.9. Sıvılaştırma Deneylerinde Elde Edilen Artıkların Bir Kısımının Kısa Analizi ile Toplam Kükürt Analizi Sonuçları

Deney No	Kısa Analiz				S _t (%, kt)
	Nem (%)	UM (% kt)	SC (% kt)	KÜL (% kt)	
1	1,7	3,6	7,3	89,1	6,8
2	1,8	1,9	6,1	92,0	8,0
3	4,0	5,3	3,2	91,5	4,4
6	2,8	13,1	42,0	44,9	6,6
7	2,9	9,1	42,4	48,5	4,0
8	2,3	7,2	43,8	49,0	4,3
9	2,6	4,3	49,8	45,9	8,4
10	2,0	7,0	33,1	59,9	1,6
11	2,1	6,2	27,9	65,9	4,9
12	1,9	4,5	63,8	31,7	6,6
13	2,2	11,9	30,7	57,4	7,4
14	2,5	5,7	26,9	67,4	5,5
15	1,5	3,5	22,5	74,0	6,3
16	1,5	2,3	21,6	76,1	8,3
17	1,2	3,5	22,1	74,4	4,3
18	0,9	3,3	21,0	75,7	7,3
19	1,5	5,1	31,1	63,8	5,4
22	1,8	5,3	29,1	65,6	7,0
27	1,0	15,2	17,6	67,2	7,3
39	1,2	7,8	20,5	71,7	1,9
40	1,1	6,1	18,7	75,2	3,0
41	1,0	14,5	12,7	72,8	2,4





Şekil 4.29. Elbistan Linyiti ve Antrasen Yağı veya Tetralin Kullanılarak 40 bar, da, H₂ Gazı Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinde Elde Edilen Artıkların Kısa Analiz Sonuçları



ne oranla düşük değerler göstermektedir (Bkz. Şekil 4.30.). En yüksek kükürt yüzdesi 460°C'da elde edilen artıklarda bulunmaktadır. Dolayısıyla, 420 ve 440°C'da kömür sıvıları ve gaz ürünlere olan kükürt geçişi 400 ve 460°C'da göre, bir başka çalışmada (79) da saptandığı gibi, daha fazla olmaktadır (Bkz. Şekil 4.30.).

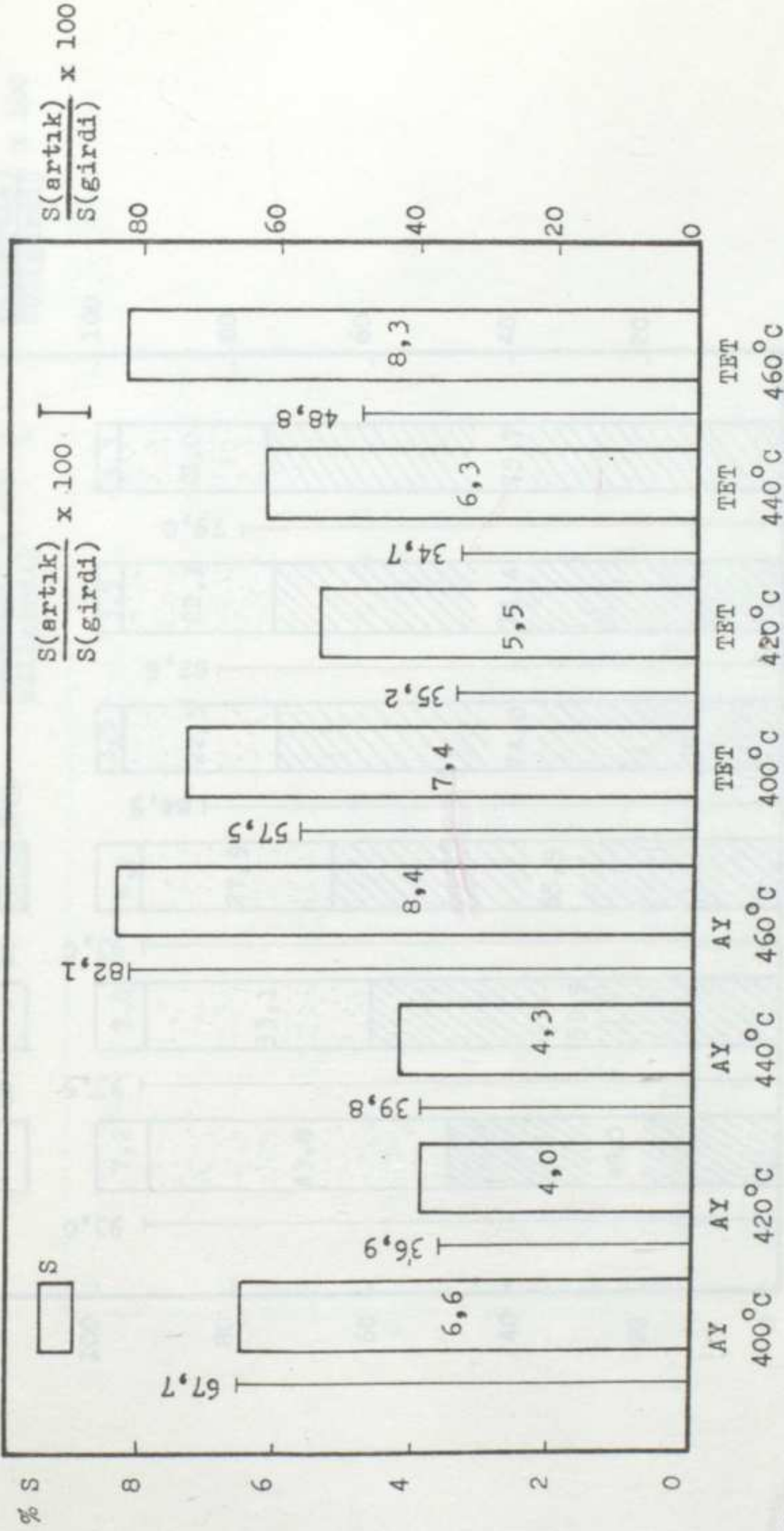
440°C'da sabit sıcaklıkta yapılan çalışmalarda, basınç arttıkça, artıkların kül %'leri artmakta ve sabit karbon için uçucu madde %'leri düşmektedir. Basıncın etkisiyle bağ kırılmaları fazlalaşmakta, dolayısıyla, basınç arttıkça hafif ürünlere dönüşüm artmaktadır. Böylece, basıncın artmasıyla, giren külün daha büyük bir %'si sıvı ürünlere geçmektedir (Bkz. Şekil 4.31.).

440°C'da sabit sıcaklıkta yapılan çalışmalarda elde edilen artıkların kükürt %'leri 60 bar'da bir alt değer göstermektedir (Bkz. Şekil 4.32.). Kükürdün artıktaki kalan %'si 60 bar'da en düşük değerini almakta ve dolayısıyla bu basınçta, kükürdün gaz ve sıvı ürünlere geçişi en yüksek düzeyde olmaktadır (Bkz. Şekil 4.32.).

Elbistan linyiti ve antrasen yağı kullanılarak yapılan çalışmalarda elde edilen artıkların kül yüzdeleri, hidrojen veya sentez gazı varlığında yapılan çalışmalarda birbirine yakın ve % 65-66 arasındadır; dönüşmenin düşük olduğu azot gazının kullanıldığı çalışmada ise daha düşük olup, % 32 dolayındadır (Bkz. Şekil 4.33.). Tetralin kullanılarak yapılan çalışmalarda da azot gazı ortamında, daha düşük kül %'sine sahip artık elde edilmektedir (Bkz. Şekil 4.33.). Antrasen yağı kullanıldığında azot gazı ortamında, külün artıktaki kalan %'si, hidrojen ve sentez gazı ile yapılan çalışmalarda elde edilen %'lere oldukça yakındır (Bkz. Şekil 4.33.). Tetralin kullanıldığında ise, azot gazı ortamında külün artıktaki kalan %'si, hidrojen ile yapılan çalışmada elde edilen %'den daha yüksektir (Bkz. Şekil 4.33.).

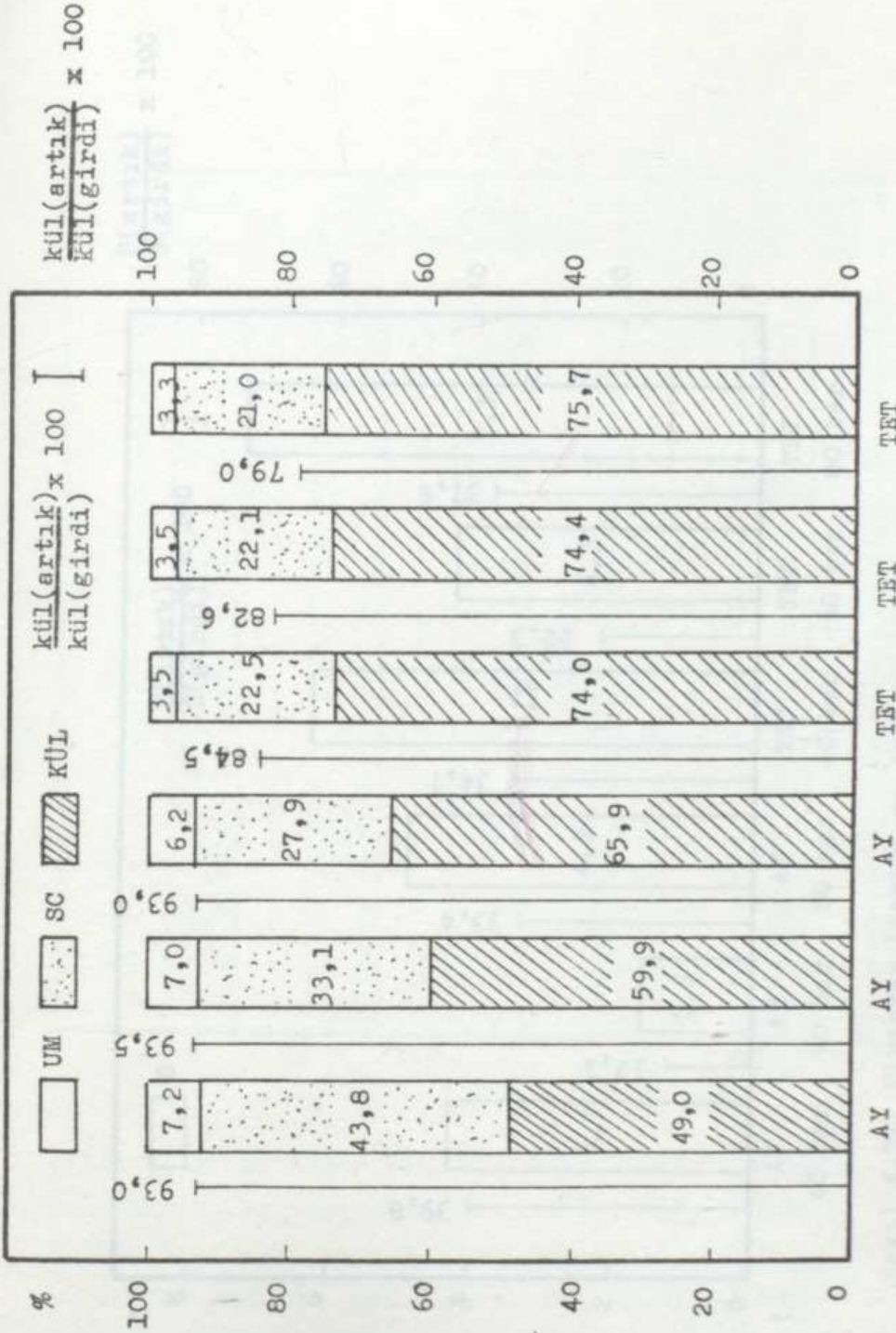
Antrasen yağı kullanılarak hidrojen gazı ortamında elde edilen sıvılaştırma artığının kükürt %'si (% 4,88), azot veya sentez gazıyla yapılan sıvılaştırma çalışmalarında elde edilen





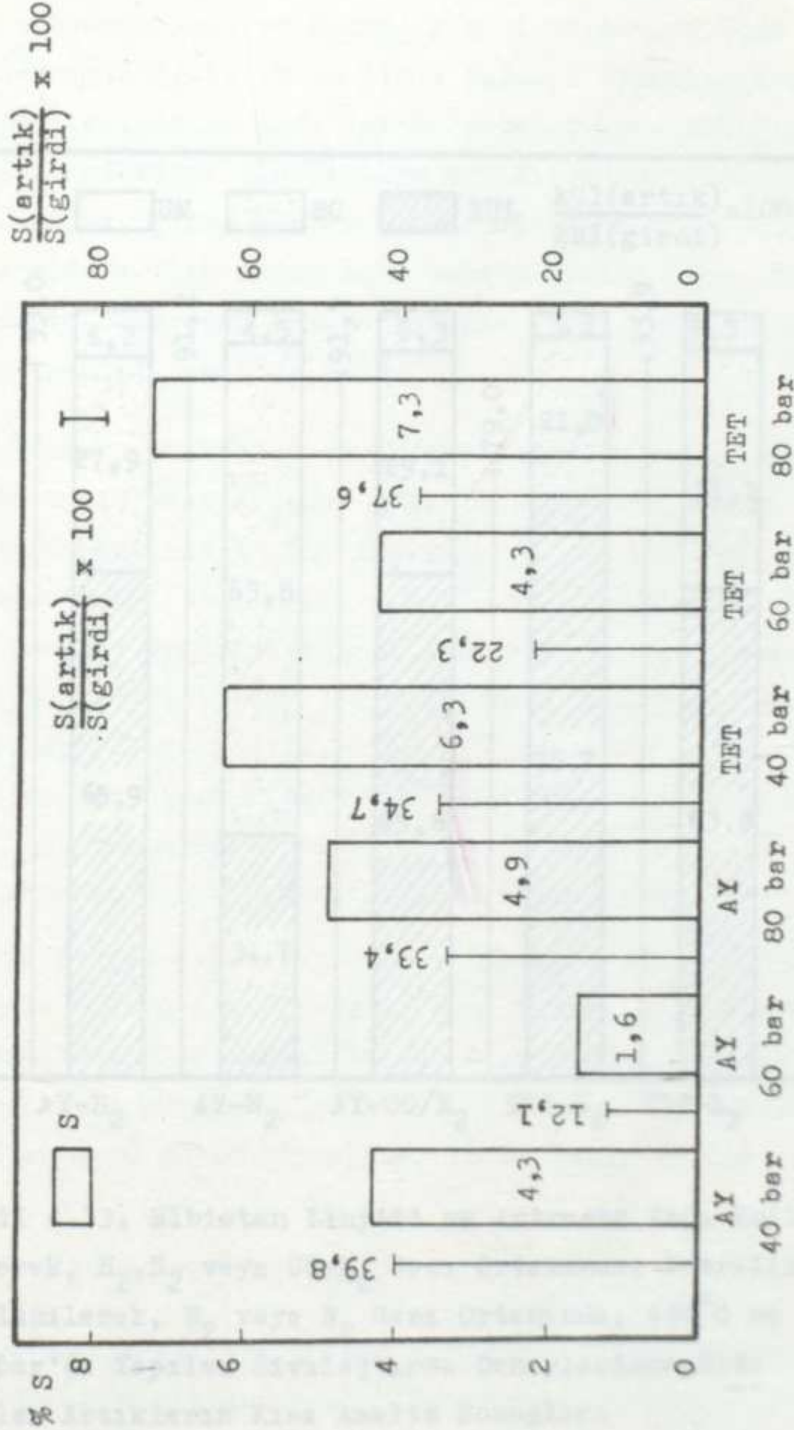
Şekil 4.30. Elbistan Linyiti ve Antrasen Yağı veya Tetralin Kullanılarak, 40 bar, H₂ Gazı Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinde Elde Edilen Artıkların Toplam Kükürt Analizi Sonuçları





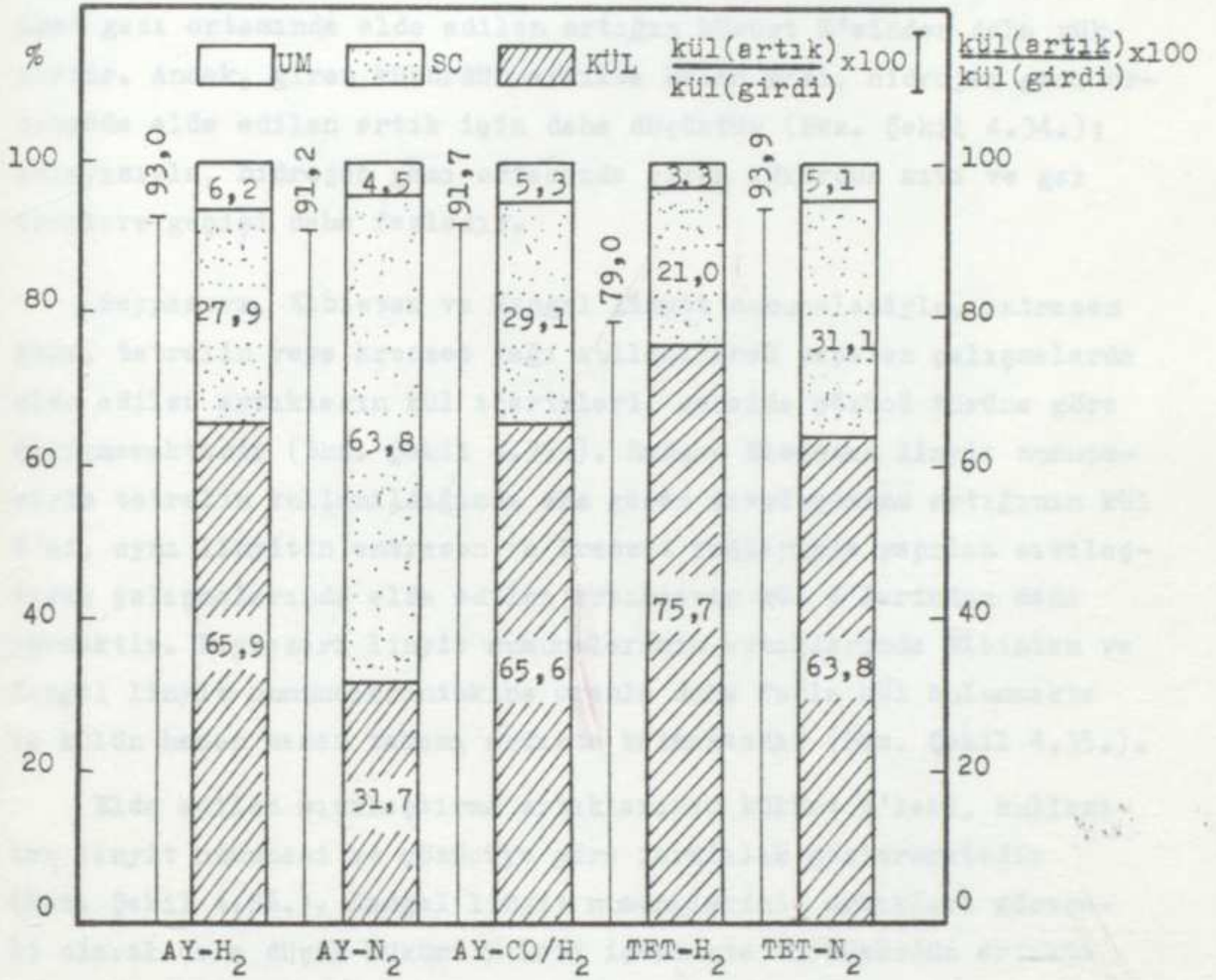
Şekil 4.31. Elbistan Linyiti ve Antrasen Yağı veya Tetralin Külleri ile, 440°C'de, H₂ Gazı Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinde Elde Edilen Artıkların Kısa Analiz Sonuçları





Şekil 4.32. Elbisten Linyitli ve Antrasen Yağı veya Tetralin Kullanılarak, 440°C'de, H₂ Gazı Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinde Elde Edilen Artıkların Toplam Kükürt Analizi Sonuçları





Şekil 4.33. Elbisten Linyiti ve Antrasen Yağı Kullanılarak, H₂, N₂ veya CO+H₂ Gazı Ortamında; Tetralin Kullanılarak, H₂ veya N₂ Gazı Ortamında, 440°C ve 80 bar'da Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinde Elde Edilen Artıkların Kısa Analiz Sonuçları



artıkların kükürt %'lerine oranla daha düşüktür (Bkz. Şekil 4.34.). Giren kükürdün artıktaki kalan %'sinin en yüksek değeri dönüşmenin düşük olduğu antrasen yağı ve azot gazı ortamında, en düşük değeri ise antrasen yağı ve hidrojen gazı ortamında elde edilen artıktaki için elde edilmiştir (Bkz. Şekil 4.34.). Tetralin kullanılarak hidrojen gazı ortamında elde edilen sıvılaştırma artığının kükürt %'si, azot gazı ortamında elde edilen artıktaki kükürt %'sinden daha yüksektir. Ancak, giren kükürdün artıktaki kalan %'si, hidrojen gazı ortamında elde edilen artıktaki için daha düşüktür (Bkz. Şekil 4.34.); dolayısıyla, hidrojen gazı ortamında giren kükürdün sıvı ve gaz ürünlere geçişi daha fazladır.

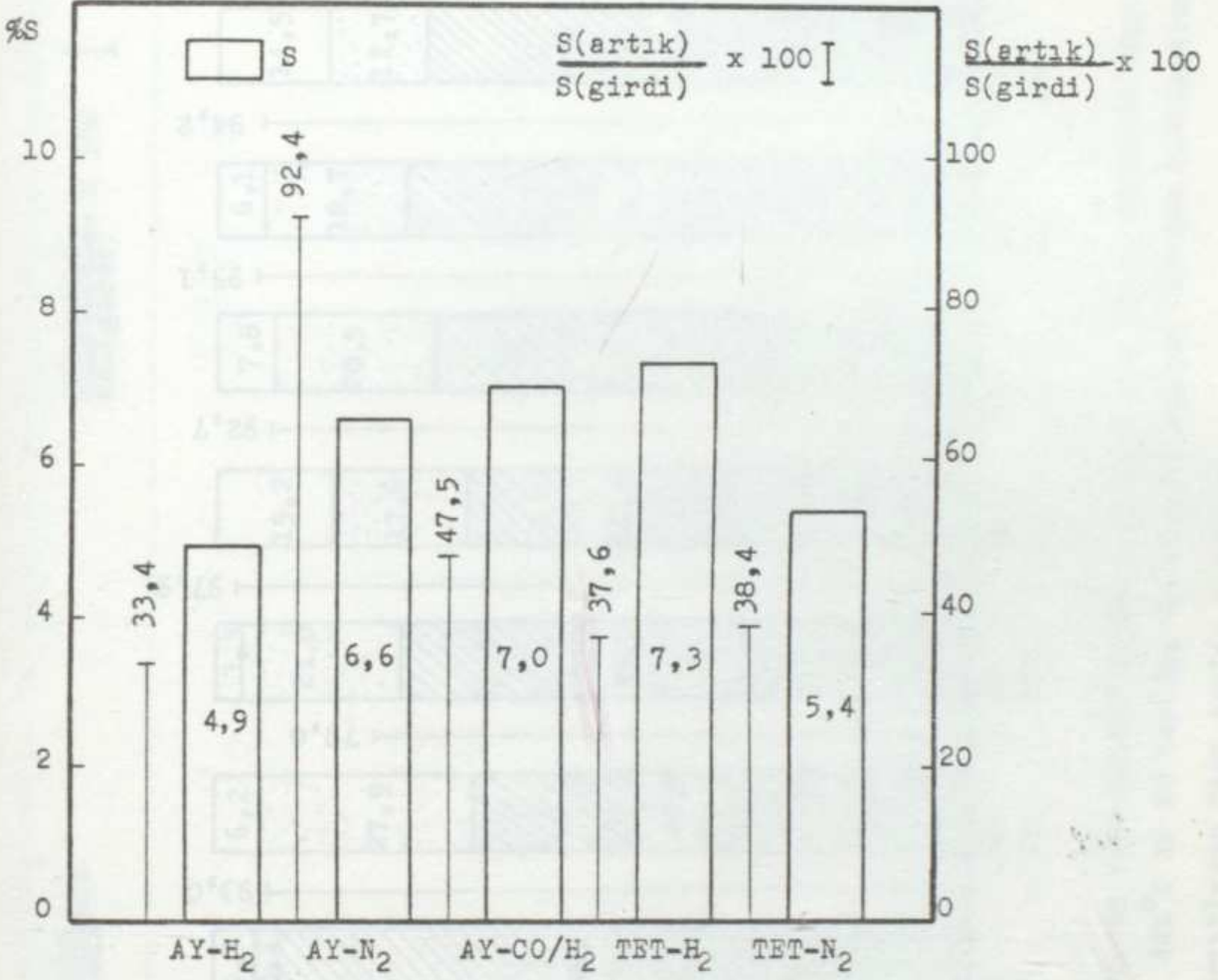
Beypazarı, Elbistan ve Kangal linyit numuneleriyle, antrasen yağı, tetralin veya kreozot yağı kullanılarak yapılan çalışmalarda elde edilen artıkların kül içerikleri, genelde çözücü türüne göre değişmemektedir (Bkz. Şekil 4.35.). Sadece Elbistan linyit numunesiyle tetralin kullanıldığında ele geçen sıvılaştırma artığının kül %'si, aynı linyitin antrasen ve kreozot yağlarıyla yapılan sıvılaştırma çalışmalarında elde edilen artıkların kül %'lerinden daha yüksektir. Beypazarı linyit numunelerinin artıklarında Elbistan ve Kangal linyit numunelerinkine oranla daha fazla kül bulunmakta ve külün hemen hemen tamamı artıktaki kalmaktadır (Bkz. Şekil 4.35.).

Elde edilen sıvılaştırma artıklarının kükürt %'leri, kullanılan linyit numunesi ve çözücüye göre farklılık göstermektedir (Bkz. Şekil 4.36.). Kangal linyit numunelerinin artıklarına göreceği olarak daha düşük kükürt %'leri içermekte ve kükürdün artıktaki kalan %'si daha düşük olmaktadır (Bkz. Şekil 4.36.)

4.2.3.1. Kül Dengesinden Toplam Dönüşüm

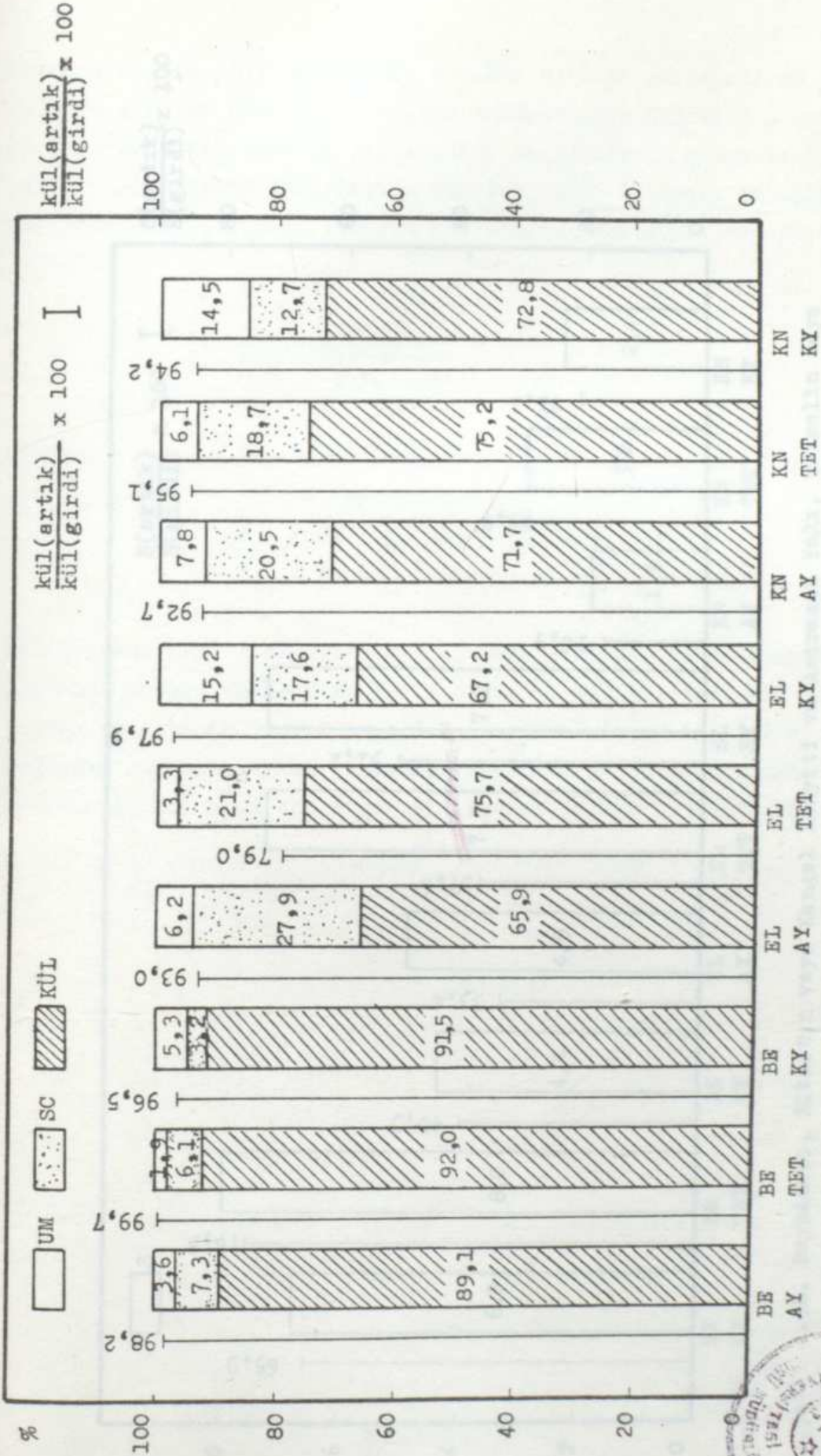
Deneysel tartım değerleri kullanılarak hesaplanan toplam dönüşümler (100-R %'si) deneysel hataların yapıldığı yöne bağlı olarak, gerçek dönüşümlerden daha yüksek ya da daha düşük bulunabilir.

Toplam dönüşümler ayrıca, kül dengesinden de hesaplanabilir. Kül dengesi, linyit numunelerindeki mineral maddelerin sıvılaştırma sı-



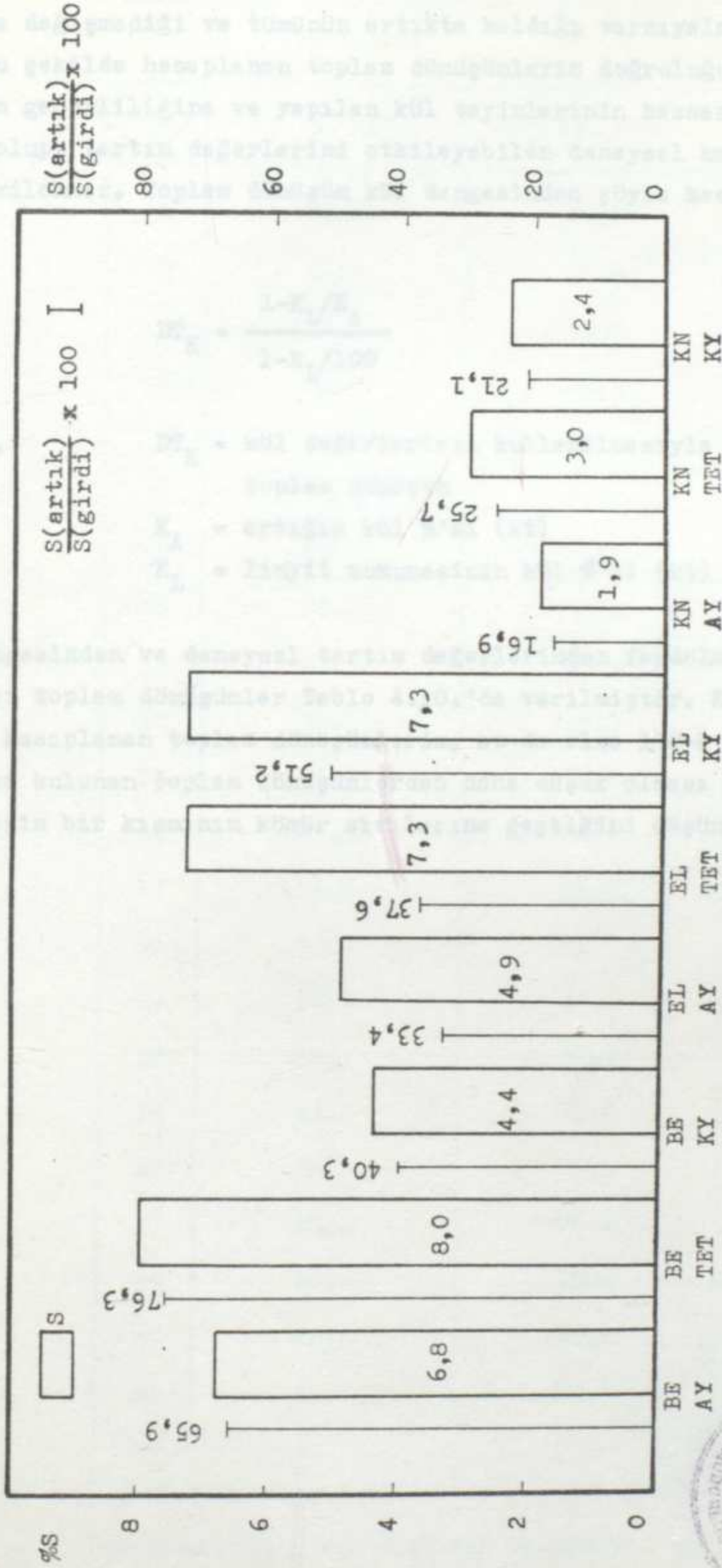
Şekil 4.34 Elbistan Linyiti ve Antrasen Yağı Kullanılarak, H₂, N₂ veya CO+H₂ Gazı Ortamında; Tetralin Kullanılarak, H₂ veya N₂ Gazı Ortamında; 440°C ve 80 bar'da Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinde Elde Edilen Artıkların Toplam Kükürt Analizi Sonuçları





Şekil 4.35. Beypazarı, Elbistan veya Kangal Linyiti ve Antrasen Yağı, Tetralin veya Kreozot Yağı Kullanılarak, 440°C ve 80 bar'da, H₂ Gazı Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinde Elde Edilen Artıkların Kısa Analiz Sonuçları





Şekil 4.36. Beypazarı, Elbistan veya Kangal Linyiti ve Antrasen Yağı, Tetralin veya Krezot Yağı Kullanılarak, 440°C ve 80 bar'da, H₂ Gazı Ortamında Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinde Elde Edilen Artıkların Toplam Kükürt Analizi Sonuçları



Tablo 4.10. Karayollarında Toplam Dönüşüm

rasında değişmediği ve tümünün artıktaki kaldığı varsayılarak yapılır. Bu şekilde hesaplanan toplam dönüşümlerin doğruluğu, bu varsayımın geçerliliğine ve yapılan kül tayinlerinin hassasiyetine bağlı olup, tartım değerlerini etkileyebilen deneysel kayıplardan etkilenmez. Toplam dönüşüm kül dengesinden şöyle hesaplanır (107):

$$DT_K = \frac{1 - K_L / K_A}{1 - K_L / 100}$$

Burada,

DT_K = kül değerlerinin kullanılmasıyla hesaplanan toplam dönüşüm

K_A = artığın kül %'si (kt)

K_L = linyit numunesinin kül %'si (kt).

Kül dengesinden ve deneysel tartım değerlerinden faydalanılarak hesaplanan toplam dönüşümler Tablo 4.10.'da verilmiştir. Kül dengesinden hesaplanan toplam dönüşümlerin, az da olsa 100-R %'si ifadesinden bulunan toplam dönüşümlerden daha düşük olması mineral maddelerin bir kısmının kömür sıvılarına geçtiğini düşündürmektedir.

15	94,4	86,2
16	91,3	81,7
17	96,6	88,9
18	92,3	85,4
19	91,4	83,1
22	84,3	73,6
27	84,1	72,7
30	81,6	70,9
40	83,4	76,2
43	81,7	74,5



* (100-R %) hesaplanarak bulunmuştur.
* Kül dengeleri kullanılarak bulunmuştur.

Tablo 4.10. Karşılaştırmalı Toplam Dönüşüm Sonuçları

Deney No	TD ^a (% kkt)	TD _k ^b (% kkt)
1	89,7	87,8
2	91,6	91,3
3	94,7	90,8
6	57,9	51,9
7	64,0	58,4
8	64,8	59,2
9	59,7	53,7
10	78,0	73,7
11	83,9	79,7
12	26,2	15,3
13	75,8	70,8
14	87,3	80,9
15	94,4	86,2
16	91,5	87,7
17	96,6	86,5
18	98,3	87,4
19	81,4	77,7
22	84,5	79,4
27	82,1	80,8
39	81,6	75,2
40	83,4	79,3
41	81,5	76,6

^a (100-R %) bağıntısından hesaplanan toplam dönüşüm

^b KUL dengeleri kullanılarak hesaplanan toplam dönüşüm



SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

- 1- Ülkemizde araştırmacılar için standart linyit numuneleri sağlayan bir kuruluşun bulunmaması nedeniyle, bu çalışmada kullanılan linyit numuneleri, isteğimiz üzerine işletmelerce sağlanmıştır. Ancak işletmelerden gönderilen numunelerin özellikleri genelde, o yöre için belirlenen ortalama değerlerden sapmalar göstermektedir. Bu çalışmada verilen sonuçlar, yöre linyitleri için bir genelleme yapılmadan, kullanılan linyit numuneleri ile alınan sonuçlar olarak yorumlanmalıdır.
- 2- Antrasen yağı veya tetralin varlığında ve 40 bar hidrojen basıncında 400-440°C sıcaklık aralığında, Elbistan ve Karlıova linyitlerinin toplam dönüşümleri ve yağ verimleri, ısıl bağ kırılmalarının fazlaşmasıyla sıcaklıkla artmaktadır. 440°C üzerindeki sıcaklıklarda meydana gelen koklaşma nedeniyle toplam dönüşümler ve yağ verimleri düşmektedir. Sıcaklık 400°C'dan 460°C'a arttıkça, ısıl bağ kopmalarının fazlaşmasıyla, gaz verimleri artmakta ve daha fazla oranda asfalten ve yağa dönüşen pressfaltenlerin oluşumu ise azalmaktadır. Isıl bozunma ile oluşan radikaller, antrasen yağında kömür hidrojeni ve moleküler hidrojen ile kararlı hale gelmekte; dolayısıyla, sıcaklık arttıkça asfaltenler daha küçük molekül ağırlıklı gruplara ayrılıp, verimleri düşmektedir. Tetralinde ise, sıcaklık arttıkça daha fazla oranda oluşan radikallerin hidrojenle doyurulmaları 40 bar'da yetersiz kalmakta ve asfalten verimi artmaktadır.

Artıklarda yapılan analizler sonucunda, ısıl bozunmanın fazla olduğu 420-440°C'da, hem antrasen yağı hem de tetralin varlığında kükürdün sıvı ve gaz ürünlere geçişinin daha fazla olduğu anlaşılmaktadır. Ancak 460°C'da koklaşmanın meydana gelmesi sebebiyle, ayrılan parçacıklar tekrar bir araya gelmekte ve böylece kükürdün sıvı ve gaz ürünlere geçişi azalmaktadır.

- 3- Elbistan ve Karlıova linyitlerinin antrasen yağı veya tetralin

varlığında ve H_2 gazı ortamında $440^\circ C$ 'deki H_2 tüketimi ve dolayısıyla toplam dönüşümleri, basıncın etkisiyle artmaktadır. Basınçla bağ kırılmalarının fazlaşması dolayısıyla preasfaltenlerin asfalten ve yağa dönüşmeleri artmaktadır. Sonuçta, yağ verimleri de artmaktadır. Artan basınç, gaz oluşumunu engellemekte ve dolayısıyla basınç arttıkça gaz verimleri düşmektedir. Antrasen yağında basıncın etkisiyle yağ verimleri az, asfalten verimleri ise çok artmaktadır. Tetralinde ise, hidrojen basıncı arttıkça, radikaller doyurulmakta ve asfalten verimleri düştükçe yağ verimleri artmaktadır.

Artıklarda yapılan analizler sonucunda, basınç 40 bar'dan 60 bar'a yükseldikçe, hem antrasen yağı hem de tetralin varlığında bağ kırılmalarının fazlaşmasıyla kükürdün sıvı ve gaz ürünlere geçişinin arttığı anlaşılmaktadır. Ancak basınç 80 Bar'a yükseldikçe, kükürdün sıvı ve gaz ürünlere geçişinin azaldığı anlaşılmaktadır.

4- Tetralin, H_2 gazı ortamında, sıvılaştırılan linyitin özelliklerine bağlı olmaksızın H-veren özelliği sayesinde, yüksek yağ verimi ve toplam dönüşüm sağlama bakımından, bozundurucu çözücüler olan antrasen ve kreozot yağlarından daha etkindir. Bu etkinlik farklılığı, yaptığımız çalışmada, özellikle düşük basınç ve sıcaklıkta daha belirgin olarak ortaya çıkmaktadır. 40 bar'da, Elbistan linyitinin yağ verimleri $400^\circ C$ 'de, antrasen yağı hidroekstraksiyonunda yaklaşık % 9 (kkt); tetralinde sıvılaştırmada ise yaklaşık % 44 (kkt) iken; bu verimler $440^\circ C$ 'de sırasıyla % 27 (kkt) ve % 53 (kkt); $440^\circ C$ ve 80 bar'da ise sırasıyla % 36 (kkt) ve % 76 (kkt) kadar olmaktadır.

5- Kurutulmuş Elbistan linyitinin 80 bar ve $440^\circ C$ 'de antrasen yağı veya tetralin kullanılarak sıvılaştırılmasında, beklendiği gibi H_2 gazı ile N_2 gazı ile olduğundan daha yüksek toplam dönüşüm elde edilmiştir. N_2 gazı ortamında, antrasen yağında yaklaşık % 26 (kkt), tetralinde yaklaşık % 81 (kkt) olan toplam dönüşüm, H_2 gazı ortamında sırasıyla % 84 (kkt) ve % 98 (kkt) kadardır. Isıl bozunma sebebiyle azot ortamında daha düşük molekül ağırlıklı gruplar fazla miktarda olduğundan gaz verimi % 4-5 (kkt) ka-

dar fazladır.

Kurutulmuş Elbisten linyitinin 440°C ve 80 bar'da sentez gazı ($\text{CO}:\text{H}_2$ oranı 1:1), ortamındaki antrasen yağı hidroekstraksiyonunda, ortam gazındaki CO'nin linyit oksijeni ile CO_2 oluşturmada sonucunda gaz verimi yaklaşık % 55'e (kkt) ulaşmaktadır. Aynı sıcaklık ve basınçta ve sentez gazı ortamında; fakat nemli Elbisten linyitinin sıvılaştırılmasında, CO gazı ortamdaki su ile reaksiyona girerek CO_2 ve H_2 oluşturduğundan oluşan H_2 gazının etkisiyle yağ verimi artmaktadır.

Buna karşın, nemli Elbisten linyitinin tetralin varlığında, H_2 gazı ortamında 440°C ve 80 bar'da sıvılaştırılmasında, tetralinin H-veren özelliği nemli ortamda azaldığından (115), toplam dönüşüm ve yağ verimi nemsiz ortama göre düşmektedir.

Nemli Elbisten linyitinin antrasen yağı varlığında $\text{H}_2:\text{CO}$ gaz karışımı ortamında sıvılaştırılmasında en yüksek yağ verimi $\text{H}_2:\text{CO}$ oranı 1:3 olduğunda sağlanmıştır. Karışımdaki CO'nin oranı arttıkça yağ verimi yükselmekte ancak, ortam gazı saf CO olduğunda toplam dönüşümdeki artışa karşın, ortam gazındaki hidrojen yetersizliğinden dolayı, preasfalten ve asfalten verimleri artmaktayken, yağ verimi düşmektedir.

- 6- İki farklı linyitin eşit oranlarda karıştırılarak, katalizörlü veya katalizörsüz olarak sıvılaştırılmasında, iki linyitin ayrı ayrı yağ verimlerinin ortalamalarına yakın yağ verimleri sağlanmıştır.

Antrasen yağı ve kreozot yağı karışım halinde kullanıldıklarında yağ verimi ve toplam dönüşüm artmıştır. Karlıova linyitinin hidroekstraksiyonunda yağ verimleri ve toplam dönüşümler, antrasen yağında sırasıyla, % 38 (kkt) ve % 88 (kkt), kreozot yağında ise % 30 (kkt) ve % 81 (kkt) kadar iken; iki çözücüden eşit miktarlarda alınarak hazırlanan çözücü karışımı varlığında bu değerler sırasıyla, yaklaşık % 53 (kkt) ve % 96 (kkt) olmuştur.

- 7- Yaptığımız çalışmada, genelde kırmızı çamur ve Colma katalizörleri yağ verimlerini ve toplam dönüşümleri yükseltmektedir. An-



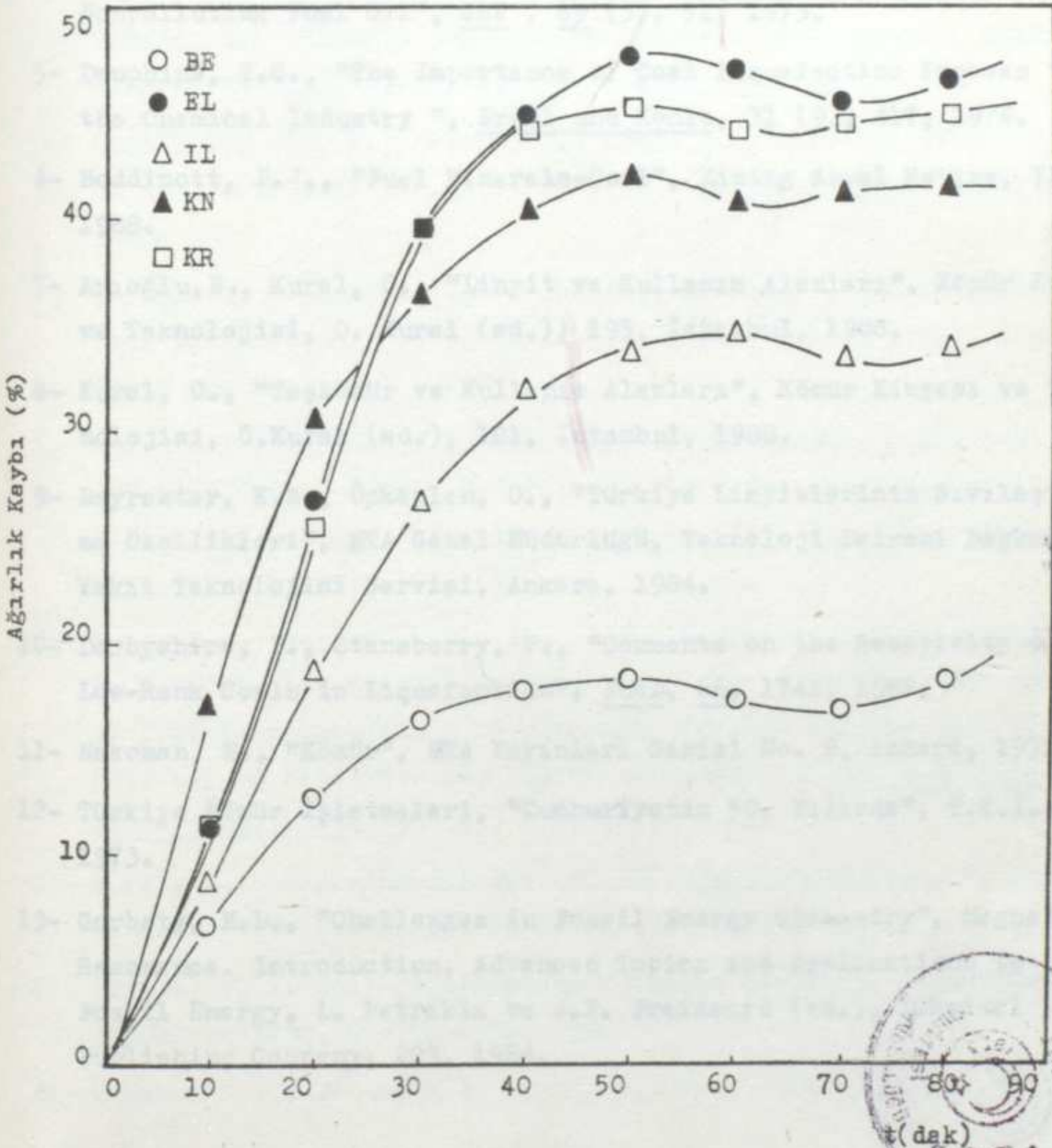
çak, kullanılan linyitin özellikleri, örneğin kül içeriği, katalizör etkinliğini etkileyebilmektedir. Kül içeriği % 38,5 (kt) olan Kangal linyitinin yağ verimi kırmızı çamur etkisiyle yaklaşık % 10 (kkt) artmışken, kullanılan linyit numuneleri arasında en yüksek kül içeriğine (%49,9 (kt)) sahip olan Beypazarı linyitinin yağ verimi, aynı katalizörün etkisiyle, yaklaşık % 5,5 (kkt) düşmüştür.

5.2. Öneriler

- 1- Aynı yöre linyitleri ile benzer şartlarda çalışılarak farklı sonuçların alınmaması için standart olarak hazırlanmış linyit numuneleri ilgili kurumlarca sağlanmalıdır.
- 2- Linyit numunelerinin özellikleri ile verimler arasındaki ilişkiler linyit numunelerinin petrografik yapıları ve mineral madde içeriklerine de dayandırılmalıdır.
- 3- Sürenin gerçek etkisinin belirlenebilmesi ve kinetik çalışmaların yapılabilmesi için, ısıtma ve soğutma hızları yükseltilmelidir.
- 4- Değişik linyitlerin veya değişik çözücülerin karıştırılarak kullanılmaları daha kapsamlı olarak incelenmelidir.
- 5- Elde edilen kömür sıvılarının daha ayrıntılı olarak tanınması için, IR ve ^1H NMR spektroskopilerinin yanı sıra, ^{13}C NMR spektroskopisinden de yararlanılmalıdır. Ayrıca, ürünlerdeki elementel analiz sonuçlarından faydalanılarak heteroatomların (N,S,O) ürünlere dağılımlarının tespitinin yapılması gereklidir.
- 6- Kömür sıvılarını (örneğin, asfaltenler) değişik katalitik hidrojensasyon yöntemleri ile daha hafif ürünlere dönüştürme çalışmaları yapılmalıdır.
- 7- Katalizörlerin verimler üzerindeki etkileri incelenirken, pirit, piritin Co, Mo, Ni veya Fe gibi metal filizleriyle kombinasyonları, H_2S gazı ve hatta mineral madde bakımından zengin olan kömürlerin külleri katalizörler olarak denenebilir. Ayrıca, katalizörlerin etkinliğini azaltan çözünebilir külün asitlerle giderilmesi gibi, linyitin temizlenerek sıvılaştırılması da incelenebilir.

KURUTMA EĞRİLERİNİN ÇİZİLMESİ

Linyit numunelerinin ağırlığı, 105°C'de kurutulduğunda, nem kaybından dolayı zamanla değişir. Kurutulmakta olan linyit havadaki oksijenle reaksiyona girmeye başlayınca numunenin ağırlık kaybı azalır. Oksitlenme ürünleri numuneyi terk ettiğinde ağırlık kaybı artar. Tüm nemin giderilmesinin sağlanması için gerekli olan sürenin, kurutma eğrisindeki ilk tepe noktasına karşılık gelen zaman değeridir. Tepe noktasındaki ağırlık kaybı %'si linyit numunesinin nem %'si olarak alınır (60).



Şekil E.1. Linyit Numunelerinin Kurutma Eğrileri

KAYNAKLAR

- 1- Whitehurst, D.D., Mitchell, T.O., Farcasiu, M., "Coal Liquefaction", Academic Press, N.Y., 1980.
- 2- Seapan, M., "Chemistry of Coal Liquefaction", AICHE, New Orleans, 1981.
- 3- Wise, W.S., "Solvent Treatment of Coal", Mills and Boon Limited, Londra, 1971.
- 4- Yavorsky, P.M., Akhtar, S., Freidman, S., "Conversion of Coal into Nonpolluting Fuel Oil", CEP, 69 (3), 51, 1973.
- 5- Dauphiné, T.C., "The Importance of Coal Liquefaction Process to the Chemical Industry", Erdöl und Kohle, 31 (9), 417, 1978.
- 6- Hoddinott, P.J., "Fuel Minerals-Coal", Mining Annual Review, 73, 1988.
- 7- Arıoğlu, E., Kural, O., "Linyit ve Kullanım Alanları", Kömür Kimyası ve Teknolojisi, O. Kural (ed.), 195, İstanbul, 1988.
- 8- Kural, O., "Taşkömür ve Kullanım Alanları", Kömür Kimyası ve Teknolojisi, O.Kural (ed.), 181, İstanbul, 1988.
- 9- Bayraktar, K.N., Özkaplan, O., "Türkiye Linyitlerinin Sıvılaştırılma Özellikleri", MTA Genel Müdürlüğü, Teknoloji Dairesi Başkanlığı, Yakıt Teknolojisi Servisi, Ankara, 1984.
- 10- Derbyshire, F., Stansberry, P., "Comments on the Reactivity of Low-Rank Coals in Liquefaction", Fuel, 66, 1741, 1987.
- 11- Nakoman, E., "Kömür", MTA Yayınları Serisi No. 8, Ankara, 1971.
- 12- Türkiye Kömür İşletmeleri, "Cumhuriyetin 50. Yılında", T.K.İ., 1973.
- 13- Gorbaty, M.L., "Challenges in Fossil Energy Chemistry", Magnetic Resonance. Introduction, Advanced Topics and Applications to Fossil Energy, L. Petrakis ve J.P. Fraissard (ed.), D.Reidel Publishing Company, 203, 1984.



- 14- Taupitz, K.C., "Making Liquids from Solid Fuels", Hydrocarbon Processing, 56 (9), 219, 1977.
- 15- Petrakis, L., Grandy, D.W., "Coal Analysis, Characterization and Petrography", Journal of Chemical Education, 57 (10), 689, 1980.
- 16- Karr, C.Jr., "Analytical Methods for Coal and Coal Products", Academic Press, N.Y., 1978.
- 17- Ward, C.H., Dinius, R.H., "Expected Composition of Coal Liquids", A Workshop on the Analytical Needs of the Future as Applied to Coal Liquefaction, Ashland, 21, 1974.
- 18- Pişkin, S., "Kömürün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri", Kömür Kimyası ve Teknolojisi, O. Kural (ed.), 59, 1988.
- 19- Ouchi, K., Ohe, S., Makabe, M., Itoh, H., "Reaction Mechanism of Coal Hydrogenation, 3. Effect of Coal Type", Fuel, 64, 1391, 1985.
- 20- Gorin, E., "Fundamentals of Coal Liquefaction", Chemistry of Coal Utilization, Second Suppl. Vol., M.A. Elliot (ed.), John Wiley and Sons, N.Y., 1981.
- 21- Guin, J.A., Tarrer, A.R., Prather, J.W., Johnson, D.R., Lee, J.M., "Effects of Coal Minerals on the Hydrogenation, Desulfurization and Solvent Extraction of Coal", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 17 (2), 118, 1978.
- 22- Guin, J.A., Tarrer, A.R., Lee, J.M., VanBrackie, H.F., Curtis, C. W., "Further Studies of Catalytic Activity of Coal Minerals in Coal Liquefaction. 2. Performance of Iron and SRC Mineral Residue, as Catalysts and Sulfur Scavengers", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 18 (4), 631, 1979.
- 23- Kural, O., "Diğer Önemli Karbonlu Ürünlerin Tanıtılması", Kömür Kimyası ve Teknolojisi, O. Kural (ed.), 247, 1988.
- 24- Crynes, B.L., Coal Liquefaction Tutorial Sessions, AICHE 1981 Annual Meeting, New Orleans, 1981
- 25- O'Hara, J.B., Jentz, N.E., Bels, A., "Coal Liquefaction: The

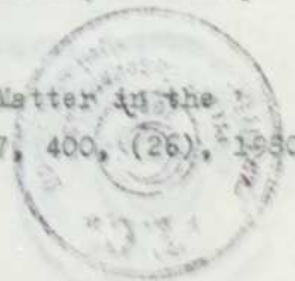
- Impact of Product Composition on Relative Economics", The Can. J. of Chem. Eng., 58 (6), 682, 1980.
- 26- Fossil Energy Research Program of the Energy Research and Development Administration, 1976.
- 27- O'Hara, J.B., "Coal Liquefaction", Hydrocarbon Processing, 55 (11), 221, 1976.
- 28- O'Hara, J.B., Lockmann, W.J., Jentz, N.E., "Materials Challenges of Coal Liquefaction", Chem. Eng., 84 (8), 147, 1977.
- 29- Wisler, W.H., "Conversion of Bituminous Coal to Liquids and Gases: Chemistry and Representative Processes", Magnetic Resonance. Introduction, Advanced Topics and Applications to Fossil Energy, L.Petrakis ve J.P. Fraissard (ed.), D.Reidel Publishing Company, 325, 1984.
- 30- Simeons, C., "Coal, its Role in Tomorrows Technology", Pergamon Press, N.Y., 1978.
- 31- Durie, R.A., "Coal Properties and Their Importance in the Production of Liquid Fuels-An Overview", Fuel, 61, 883, 1982.
- 32- Dryden, I.G.C., "Action of Solvents on Coal at Lower Temperatures -A Qualitative Survey of the Effects of Liquids upon Coals of Low Rank", Fuel, 30, 39, 1951.
- 33- van Krevelen, D.W., "Coal", Elsevier, Amsterdam, 1961.
- 34- Williams, D.F., "Gas Extraction - A New Technique in the Liquefaction of Coal", Applied Energy (1), 215, 1975.
- 35- Blessing, J.E., Ross, D.S., "Supercritical Solvents and the Dissolution of Coal and Lignite", ACS Div. Fuel. Chem., 22 (5) 118, 1977.
- 36- Williams, D.F., "Extraction with Supercritical Gases", Chemical Engineering Science, 36 (11), 1769, 1981.
- 37- Lurgi Express Information, Ö 1275/3, 1978.
- 38- Whitehurst, D.D., Mitchell, T.O., "Short Contact Time Coal Liquefaction", Liquid Fuels from Coal, Ellington, Academic Press, N.Y., 1977.



- 39- Swabb, L.E.Jr., "Liquid Fuels from Coal : From R & D to an Industry", Science, 199, 619, 1978.
- 40- Whitehurst, D.D., "Modeling Two-Step Coal Liquefaction Processes" Fuel Processing Technology, 12, 299, 1986.
41. Finseth, D.H., Cillo, D.L., Sprecher, R.F., Retcofsky, H.L., Lett, R.G., "Changes in Hydrogen Utilization with Temperature During Direct Coal Liquefaction", Fuel, 64, 1718, 1985.
- 42- McMillen, D.F., Malhotra, R., Chang, S., Ogier, W.C., Nigenda, S., Fleming, R.H., "Mechanisms of Hydrogen Transfer and Bond Scission of Strongly Bonded Coal Structures in Donor-Solvent Systems", Fuel, 66, 1611, 1987.
- 43- Appell, H.R., Moroni, E.C., Miller, R.D., "CO Steam Liquefaction of Lignite", Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., 20 (1), 58, 1975.
- 44- Curran, G.P., Struck, R.T., Gorin, E., "Mechanism of the Hydrogen-Transfer Process to Coal and Coal Extract", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 6 (2), 166, 1967.
- 45- Hirschon, A.S., Wilson, R.B., Leine, R.M., "New Catalysts for Hydrotreating Coal Liquids", ACS Div. Fuel Chem., 31 (1), 310, 1986.
- 46- Chavarria, P., Martines, M.T., Miranda, J.L., Osácar, J., "Liquids from Coal. Catalytic Hydrogenation of Two Spanish Subbituminous Coals", Fuel Processing Technology, 13, 205, 1986.
- 47- Garg, D., Givens, E.N., "Coal Liquefaction Catalysis by Industrial Metallic Wastes", Ind. Eng. Chem. Process, Des. Dev., 24 (1), 66, 1985.
- 48- Kelvin, N.V.P., Staker, R., "Hydroliquefaction of Australian Coals with Recycled Slurry Oil in a 1 kg h^{-1} Continuous Reactor", Fuel, 62, 295, 1983.
- 49- Mathur, V.K., Fakoukakis, E.P., Ruether, J.A., "Coal Liquefaction Using Ore Catalysts", Fuel, 63, 1700, 1984.



- 50- Kang, C.C., Nongbri, G., Stewart, N., "The Role of Solvent in the Solvent Refined Coal Process", Liquid Fuels from Coal, Ellington, Academic Press, N.Y., 1977.
- 51- Farcasiu, M., "Fractionation and Structural Characterization of Coal Liquids", Fuel, 56, 9, 1977.
- 52- Bartle, K.D., Çalamlı, A., Jones, D.W., Mattheus, R.S., Olcay, A., Pakdel, H., Tuğrul, T., "Aromatic Products of 340°C Supercritical Toluene Extraction of Two Turkish Lignites : an NMR Study", Fuel, 58, 423, 1979.
- 53- Erdem-Şenateler, A., Kırkköprü, A., "Türkiye'deki Linyitlerin Sıvılaştırma Potansiyellerinin İncelenmesi", Isı Bilim ve Tekniği Dergisi, 7 (3), 33, 1985.
- 54- Kırkköprü, A., "Türkiye'deki Linyitlerin" Hidrojen-donör Çözücü Ekstraksiyonu" Yöntemi ile Sıvılaştırma Potansiyellerinin İncelenmesi", İTÜ, Y.Lisans Tezi, 1984.
- 55- Oelert, H.H., Yıldırım, E.M., "Linyitin Sıvılaştırılması Özellikleri ve Deneyimleri", Uluslararası Kömür Teknolojisi Semineri, 1983.
- 56- Urkan, K., "Beyazırma-Çayırhan Linyitinin Sıvılaştırma Potansiyelinin İncelenmesi", İTÜ, Y.Lisans Tezi, 1985.
- 57- Aslan, S., "Catalytic Liquefaction and Hydrodesulfurization of Beyazırma Lignite", ODTÜ, Y.Lisans Tezi, 1982.
- 58- Gürüz, G., ve diğerleri, TÜBİTAK Temel Bilimler Araştırma Grubu, Proje No. 575/B, "Türk Linyitlerinin Sıvılaştırma Özelliklerinin İncelenmesi", Ankara, 1987.
- 59- Birön, C., "Türkiye Kömürlerinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri ve Rezervleri", Uluslararası Kömür Teknolojisi Semineri, İTÜ, İstanbul, 1983.
- 60- Serdaroğlu, N., "Türk Kömürlerini Sınıflama Esasları", Kutulmuş Matbaası, İstanbul, 1956.
- 61- Ann. Book of ASTM Standards, "Test for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke", ASTM D 3175-77, 400, (26), 1980.

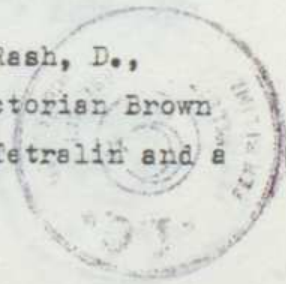


- 62- TSE, "Turb ve Linyitlerde Kül Tayini", TS 1042, 1971.
- 63- Ann. Book of ASTM Standards, "Test for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal", ASTM D 3174-73, 396, (26), 1980.
- 64- TSE "Eschka Metodu ile Maden Kömüründe Toplam Kükürt Tayini", TS 363, 1979.
- 65- Ann. Book of ASTM Standards, "Test for Total Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke", ASTM D 3177-75, 408, (26), 1980.
- 66- ISO/TC 27 WG 13, Japan-6, Sec. 17.
- 67- Ann. Book of ASTM Standards, "Test for Forms of Sulfur in Coal", ASTM D 2492-80, 345, (26), 1980.
- 68- Conti, L., Botteghi, C., Mansani, R., "Hydroliquefaction of Sulcis Low-Rank Coal", Fuel, 63, 1414, 1984.
- 69- Mathur, V.K., Reddy Karri, S.B., "Ore Catalysts in Two-Stage Coal Liquefaction", Fuel, 65, 790, 1986.
- 70- Mastral, A.M., Derbyshire, P.J., "Catalytic Hydrogenation of Coal Extracts", Fuel, 67, 1477, 1988.
- 71- Shadle, L.J., Neill, P.H., Given, P.H., "Dependence of Liquefaction Behaviour on Coal Characteristics", Fuel, 67, 1465, 1988.
- 72- Jones, D.G., Rottendorf, H., Wilson, M.A., Collin, P.J., "Hydrogenation of Liddell Coal, Yields and Mean Chemical Structures of the Products", Fuel, 59, 19, 1980.
- 73- Yanikowski, S., Stenberg, V.I., "Thermal Analysis of Coals using Differential Scanning Calorimetry and Thermogravimetry", Fuel, 68, 95, 1989.
- 74- BS Int. Thermocouple Reference Tables, BS 4937, (2), 1970.
- 75- Pişkin, S., Kuyulu, A., Bolat, E., Öner, M., Dincer, S., "Study of the Chemical and Thermal Properties of the Lignites of Beypazara, Elbistan, Ilgın, Soma, Kangal and Yatağan Districts".



Chimica Acta Turcica, yayınlanacak.

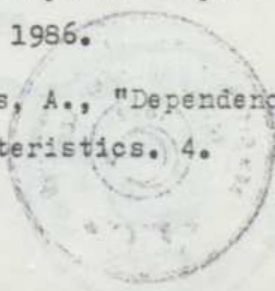
- 76- Mager, S., "Analiză Structurală Organică", Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1979.
- 77- Pekel, T., "Kırmızı Ötesi Spektroskopisi", Genel Organik Kimya, E.Erdik (ed.), 779, Ankara, 1981
- 78- Tsuchida, Y., Makabe, M., Itoh, H., Ouchi, K., "Low-Temperature Long Time, High - Temperature - Short-Time Liquefaction of Coal", Fuel, 66, 649, 1987.
- 79- Kelvin, N.V.P., Oliver, M.J., "Composition of Natural Recycle Solvent in the Hydrogenation of Australian Coals", ACS Div. Fuel Chem., 27 (3-4), 145, 1982.
- 80- McNair, H.M., Bonelli, E.J., "Basic Gas Chromatographic Handbook", Varian Aerograph, 1969.
- 81- Philip, C.V., Anthony, R.G., "Chemistry of Texas Lignite Liquefaction in a Hydrogen-Donor Solvent System", Fuel, 61, 351, 1982.
- 82- Philip, C.V., Bullin, J.A., Anthony, R.G., "Analysis of Lignite-Derived Gases by Automated Gas Chromatography", J.Chromatographic Science, 17, 524, 1979.
- 83- Candeloro, V., Lambert, J.D., Mauger, D., Perry, G.J., "Liquefaction of Morwell Brown Coal using Synthesis Gas and Hydrogenated Anthracene Oil", Fuel, 64, 716, 1985.
- 84- Fonseca, R., Chornet, E., Roy, C., Grandbois, M., Kelly, J.F., "Statistical Study on the Batch Conversion of Estevan Lignite Into Oils using Carbon Monoxide and Hydrogen Mixtures", The Can. J. of Chem. Eng., 58, 458, 1980.
- 85- Given, P.H., Cronauer, D.C., Speckman, W., Lovell, H.L., Davis, A., Biswas, B., "Dependence of Coal Liquefaction Behaviour on Coal Characteristics", Fuel, 54, 34, 1975.
86. Chua, K., Goz, J., Grigor, B.M., Jackson, W.R., Rash, D., Sridhan, T., White, R., "Hydroliquefaction of Victorian Brown Coal in a Continuous Reactor, 2. Comparison of Tetralin and a



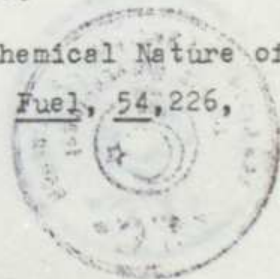
- Coal-Derived Oil as Hydrogen Donor Solvents", Fuel, 66, 1680, 1987.
- 87- Souby, A.M., Owens, T.C., Severson, D.E., "Laboratory Batch Liquefaction of Low Rank Coals", ACS Div. Fuel Chem., 25 (1), 233, 1980.
- 88- Benjamin, B.H., Hagaman, E.W., Rassen, V.F., Collins, C.J., "Pyrolysis of Tetralin", Fuel, 58, 386, 1979.
- 89- Hooper, R.J., Battaerd, H.A.J., Evans, D.G., "Thermal Dissociation of Tetralin between 300 and 450°C", Fuel, 58, 132, 1979.
- 90- McPherson, W.P., Foster, N.R., Hastings, D.W., Kalman, J.R., Gilbert, T.D., "Tetralin Decomposition in Short Contact Time Coal Liquefaction", Fuel, 64, 457, 1985.
- 91- de Vlieger, J.J., Kieboom, A.P.G., van Bekkum, H., "Behaviour of Tetralin in Coal Liquefaction", Fuel, 63, 334, 1984.
- 92- TSE, "Turb ve Linyitlerde Volumetrik Metodla Rutubet Tayini", TS 1051, 1972.
- 93- Miranda, J.L., Palomar, V., Martinez, M.T., Osácar, J., "Catalytic Hydrogenation of a Spanish Coal : A Study of the Operation Variables", Fuel, 66, 119, 1987.
- 94- Finseth, D.H., Bockrath, B.C., Cillo, D.L., Illig, E.G., Sprecher, R.F., Retcofsky, H.L., Lett, L.G., "Changes in Hydrogen Utilization with Temperature during Direct Coal Liquefaction", ACS Div. Fuel Chem., 28 (5), 17, 1983.
- 95- Bolat, E., "Extraction of Lignites from Çan, Soma and Tunçbilek with Donor and Non-Donor Solvents in Soxhlet Extractor and Autoclave", Boğaziçi Üniversitesi, Y.Lisans Tezi, 1983.
- 96- Mochida, I., Takarabe, A., Takeshita, K., "Solvolytic Liquefaction of Coals with a Series of Solvents", Fuel, 58, 17, 1979.
- 97- Coulombe, S., Rahimi, P., Foude, S., Ikura, M., Sawatzky, H., "Influence of Reducing Gas in the Coprocessing of Coal and

- Bitumen", ACS Div. Fuel Chem., 30 (4), 366, 1985.
- 98- "Lignite Liquefaction", Lignite Technology, P. Nowacki (ed.), Noyes Data Corporation, 178, N.J., 1980.
- 99- Berkowitz, N., Calderon, J., Liron, A., "Some Observations Respecting Reaction Paths in Coal Liquefaction", Fuel, 67, 626, 1988.
- 100- Derbyshire, F.J., Varghese, P., Whitehurst, D.D., "Two Stage Liquefaction of a Subbituminous Coal", Fuel, 62, 491, 1983.
- 101- Fabregat, A., Giralt, J., Giralt, F., "Solvolysis of a Catalan Lignite with Solvents of Low Hydrogen Donor Capacity", Fuel, 66, 835, 1987.
- 102- Mochida, I., Yufu, A., Sakanishi, K., Korai, Y., "Influence of Donor Amount in the Hydrogen-Transfer Liquefaction of Australian Brown Coal", Fuel, 67, 114, 1988.
- 103- Cassidy, P.J., Jackson, W.R., Larkins, F.P., Louey, M.B., Watkins, I.D., "The Structure and Reactivity of Brown Coal. 13. Residence Time Study of the Liquefaction of Brown Coal", Fuel, 68, 40, 1989.
- 104- Strachan, M.G., Foster, N.R., Johns, R.B., Yost, R.S., "The Effect of Short Reaction Time on the Liquefaction of an Australian Brown Coal", ACS Div. Fuel Chem., 29 (5), 147, 1984.
- 105- Ouchi, K., Chicada, T., Itoh, H., "Pressure and Temperature Effect on the Mean Chemical Structure of Coal Hydrogenolysis Product", Fuel, 58, 37, 1979.
- 106- Dinger, S., Bolat, E., "Extraction Study of Turkish Lignites: Çan, Some and Tunçbilek", Magnetic Resonans. Introduction, Advanced Topics and Applications to Fossil Energy, L. Petrakis ve J.P. Fraissard (ed.), D. Reidel Publishing Company, 749, 1984.
- 107- Çalılımlı, A., "Kömürlerin Hidrojen Veren Çözücü ile Sıvılaştırılması", Ankara Üniversitesi, Doçentlik Teski, 1982.



- 108- Darlage, L.J., Bailey, M.E., "Solvent Effects in the Depolymerization of Coal", Fuel, 55, 205, 1976.
- 109- Neavel, R.C., "Liquefaction of Coal in Hydrogen-Donor and Non-Donor Vehicles", Fuel, 55, 237, 1976.
- 110- Sondreal, E.A., Wilson, W.G., Stenberg, V.I., "Mechanisms Leading to Process Improvements in Liquefaction Using CO-H₂S", Fuel, 61, 925, 1982.
- 111- Kawai, T., Esumi, K., Meguro, K., Honda, H., "Short Contact Time Liquefaction of Coal using Hydrogen Donor Solvent", Fuel, 63, 1615, 1984.
- 112- Tischer, R.E., Utz, B.R., "Comparison of Normal and Rapid Heat-up Modes in a Batch Screening Test for Coal Liquefaction Catalysts", Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 22, 229, 1983.
- 113- Besson, M., Becaud, R., Charcosset, H., Cebolla-Burillo, V., Oberson, M., "Catalytic Hydroliquefaction of Coal : About the Methodology in Batch Experiments", Fuel Processing Technology, 12, 91, 1986.
- 114- Derbyshire, F.J., Terrer, M-T., Davis, A., Lin, R., "Dry Catalytic Liquefaction of a Subbituminous Coal : Structural Inferences" , Fuel, 67, 1029, 1988.
- 115- Cassidy, P.J., Jackson, W.R., Larkins, F.P., Sakurovs, R.J., Sutton, J.F., "Hydrogenation of Brown Coal. 8. The Effect of Added Promoters and Water on the Liquefaction of Victorian Brown Coal using Hydrogen, Carbon Monoxide and Synthesis Gas", Fuel, 65, 374, 1986.
- 116- Neavel, R.C., "Exxon Donor Solvent Liquefaction Process", Phil. Trans. R.Soc., Lond. A 300, 141, 1981.
- 117- Yıldırım, M.E., Oslert, H.H., "Linyit Kömürünün Değişik Gazlerin Etkisi Altında Sıvılaştırılması", III. Kimya ve Kimye Mühendisliği Simpozyumu, Ankara Üniversitesi, 1986.
- 118- Yarzeb, R.F., Given, P.H., Speckman, W., Davis, A., "Dependence of Coal Liquefaction Behaviour on Coal Characteristics. 4.
- 

- Cluster Analyses for Characteristics of 104 Coals", Fuel, 59, 81, 1980.
- 119- Kamiya, Y., Nagae, S., Oikawa, S., "Effect of Coal Minerals on the Thermal Treatment of Aromatics Ethers and Karbonyl Compounds", Fuel, 62, 30, 1983.
- 120- Kamiya, Y., Yao, T., Nagae, S., "The Effect of Solvent on the Liquefaction of Coal as a Function of Coalification Grade", Int. Conf. on Coal Science, Düsseldorf, 1981.
- 121- Harrison, G., Cahill, P., "Coal Science Technology", 11. Int. Conf. Coal Science, 1987.
- 122- Trehwella, M.J., Grint, A., "The Role of Sulfur in Coal Hydro-liquefaction", Fuel, 66, 1315, 1987.
- 123- Oelert, H.H., Siekmann, R., "Liquefaction of Coal and Related Materials", Fuel, 55, 39, 1976.
- 124- Sato, Y., "Liquefaction of Blended Coal", Fuel, 61, 875, 1982.
- 125- Ouchi, K., Ibaraghi, S., Kobayashi, A., Tanimoto, K., Makabe, M., Itoh, H., Matsubara, K., Takekawa, T., "Effect of Blending on Liquefaction of Coals", Fuel, 63, 78, 1984.
- 126- Kershaw, J.R., "Extraction of Victorian Brown Coals with Supercritical Water", Fuel Processing Technology, 13, 111, 1986.
- 127- Mc Keough, P.J., "Oksijen Removal During the Direct Liquefaction of Low Rank Coal Materials", Fuel, 62, 445, 1983.
- 128- Cassidy, P.J., Hertan, P.A., Jackson, W.R., Larkins, F.P., Rash, D., "Hydrogenation of Brown Coal. 3. Roles of Hydrogen and Hydrogen-Donor Solvents in Systems Catalysed by Iron and Tin Compounds", Fuel, 61, 939, 1982.
- 129- Cronauer, D.C., Shah, Y.T., Ruberto, R.G., "Kinetics of Thermal Liquefaction of Belle Ayr Subbituminous Coal", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 17 (3), 281, 1978.
- 130- Bartle, K.D., Martin, T.G., Williams, D.F., "Chemical Nature of a Supercritical Gas Extract of Coal at 350°C", Fuel, 54, 226, 1975.



ÖZGEÇMİŞ

1956 yılında Romanya'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Romanya'da tamamladı. 1975 yılında Fenerbahçe Lisesinden mezun oldu. Yüksek öğrenimine Boğaziçi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde 1975 yılında başlayarak, 1980 yılında Kimya Mühendisi (BS ChE) derecesini, 1983 yılında ise Kimya Yüksek Mühendisi (MS ChE) derecesini aldı. 1985 yılında Yıldız Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde Doktora çalışmalarına başladı. 1980-85 yılları arasında Boğaziçi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde asistan olarak, 1985'ten günümüze değin de Yıldız Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde araştırma görevlisi olarak akademik hayatta görev aldı.



