

662.642.094.25  
T 939 1

TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

Temel Bilimler Araştırma Grubu

Proje No : 575/B

1947-1951

TÜRK LİNYİTLERİNİN  
SIVILAŞMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar :

Prof. Dr. Güniz GÜRÜZ

Prof. Dr. Aral OLCAY

Prof. Dr. Yuda YÜRÜM

Doç. Dr. Nurcan BAÇ

Y. Doç. Dr. Hasan ORBEY

Y. Doç. Dr. Taner TOĞRUL

Y. Doç. Dr. Akif ŞENELT

Ofis : Ankara  
Kıbrıs  
1947-1951

162 sayı

Şubat 1987, Ankara

662.642.094.25

T 939 l

TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

Temel Bilimler Araştırma Grubu

Proje No : 575/B

TÜRK LİNYİTLERİNİN SIVILAŞMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar :

Prof.Dr. Güniz Gürüz

Prof.Dr. Aral Olcay

Prof.Dr. Yuda Yürüm

Doç.Dr. Nurcan Baç

Y.Doç.Dr. Hasan Orbey

Y.Doç.Dr. Taner Toğrul

Y.Doç.Dr. Akif Şenelt

Bu proje Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumunun Desteği ile Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara Üniversitesi ve Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümlerinde yürütülmüştür.

Şubat 1987, Ankara

15803

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEŞEKKÜR .....	i
TABLO LİSTESİ .....	ii
ŞEKİL LİSTESİ .....	iv
SİMGELER .....	ix
ÖZET .....	x
SUMMARY .....	xi
BÖLÜM 1 GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2 DENEYSEL ÇALIŞMA .....	8
2.1. Giriş .....	8
2.2. Numunelerin Alınması, İletilmesi Hazırlanması ve Saklanması .....	8
2.3. Linyit Tanımlama Analizleri .....	15
2.3.1. Kısa ve Elemental Analiz .....	15
2.3.2. Petrografik Analiz .....	16
2.3.3. Rasyonel Analiz .....	17
2.3.4. Kükürt Analizi .....	17
2.3.5. Kül Analizleri .....	18
2.3.6. Katran Verimi Tayini .....	18
2.3.7. Özütleme Verimleri Tayini Analizi ..	19
2.3.8. Kreozot Yağı Tanımlama Analizleri ..	20
2.4. Bomba Tipi Reaktör Deneyleri .....	21
2.4.1. Deney Düzenegi .....	21
2.4.2. Ön Deneyler .....	23
2.4.2.1. Kum Banyosu - Bomba Sisteminde Sıcaklık Kalibrasyonu .....	23
2.4.2.2. Sallama Etkisinin Ölçülmesi .....	25
2.4.2.3. Bomba Deneyleri .....	25

	Sayfa
2.5. Kesikli Reaktör Deneyler .....	28
2.5.1. Kesikli Reaktör Deneyleri İçin	
Numune Seçimi .....	28
2.5.2. Kesikli Reaktör Sistemi İçin Deney	
Dizaynı Yöntemi .....	28
2.5.3. Deney Düzeneği .....	30
2.5.4. Deney Yöntemi .....	30
2.5.4.1. Ön Deneyler .....	30
2.5.4.2. Otoklav Deneyleri .....	33
2.6. Ürün Analizleri .....	34
2.6.1. Bomba Tipi Reaktör Ürün Analizleri ..	34
2.6.2. Kesikli Reaktör Ürün Analizi .....	38
2.6.2.1. Ürün Fraksiyonlama Yöntemi.	38
2.6.2.2. Kolon Kromatografisi .....	41
2.6.2.3. Gaz Kromatografisi/Kütle	
Spektrofotometresi	
2.6.2.4. Sıvı Ürün Alt Fraksiyonla-	
rının Infrared Spectrum	
2.6.2.4. Sıvı Ürün Alt Fraksiyonla-	43
Analizleri .....	
BÖLÜM 3 DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA .....	44
3.1. Linyit Tanımları .....	44
3.1.1. Kısa ve Elemental Analiz Sonuçları ..	44
3.1.2. Petrografik Analiz Sonuçları .....	44
3.1.3. Rasyonel Analiz Sonuçları .....	55
3.1.4. Toplam Kükürt ve Kükürt Türleri	
Analiz Sonuçları .....	55
3.1.5. Kül Analizi Sonuçları .....	60
3.1.6. Katran Verimi Analiz Sonuçları .....	60
3.1.7. Özütleme Verimi Sonuçları .....	61
3.1.8. Kreozot Yağı Analiz Sonuçları .....	61

3.2.	Bomba Tipi Reaktör Deneyleri Ürün Analiz Sonuçları .....	71
3.2.1.	Ürün Analiz Sonuçları .....	71
3.2.2.	Ürün Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi .....	74
3.3.	Kesikli Reaktör Ürün Analiz Sonuçları .....	85
3.3.1.	Fraksiyonlama Analiz Sonuçları .....	85
3.3.2.	Ürün Analiz Dağılımına İşlem Parametrelerinin Etkisi .....	88
3.3.2.1.	Basınç Etkisi .....	88
3.3.2.2.	Sıcaklık Etkisi .....	91
3.3.2.3.	Sıvılaştırma Süresinin Etkisi .....	93
3.3.2.4.	Kömür/Çözücü Oranının Etkisi .....	97
3.3.2.5.	Katalist Etkisi .....	101
3.3.3.	Ürün Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi .....	104
3.4.	Sıvı Ürünlerin Infrared Analiz Sonuçları .....	104
3.5.	Sıvı Ürünlerin GC/MS Analiz Sonuçları .....	117
BÖLÜM 4	MATEMATİKSEL MODELLEME .....	125
BÖLÜM 5	SONUÇLAR.....	141
KAYNAKLAR	.....	142

## TEŞEKKÜR

Çeşitli kuruluşların ortak katkısı ile yürütülen bu araştırmanın ilk basamağında deneylerin yürütülmesindeki yardımlarından dolayı Maden Tetkik ve Araştırma Enstitüsünden Dr. Kılıçaslan Bayraktar ve Olcay Özkaplan'a ; linyit numunelerinin petrografik analizlerini Hacettepe Üniversitesindeki görevi sırasında titizlikle yürüten Yrd.Doç.Dr. Rezzan Doğru'ya ; ürün analizlerinin değişik basamaklarında görev alan Kimya Mühendisleri Süleyman Ali Tuncel, Tülay Dörter, Ayla Yalçınkaya ve Ghasem Delirendeh'e ; Orta Doğu Teknik Üniversitesindeki deneylerin yapılması ve ürün analizlerinin yürütülmesindeki yoğun çabalarından dolayı Sacit Erdem'e teşekkürlerimizi sunarız.

Ayrıca Proje Raporunun yazılmasında göstermiş olduğu titiz çalışmalardan dolayı Fazilet Yücel'e, çizimlerini aynı titizlikle yapan Ali Akgüneş'e teşekkür ederiz.

Bu araştırmaya sağladığı mali destek için TÜBİTAK, Temel Bilimler Araştırma Grubuna şükranlarımızı sunarız.

## TABLO LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Numunelerin Toplam Rezerv ve Jeolojik Yaşları .....	9
Tablo 2.2. Ana Linyit Numuneleri .....	10
Tablo 2.3. Linyit Numune Fraksiyonları .....	12
Tablo 2.4. -200 µm Fraksiyonlarının Elek Analizleri .....	14
Tablo 2.5. Sallama Hızının Sıvılaştırma Dönüşümüne Etkisi .....	25
Tablo 2.6. Bomba Tipi Reaktör Deney Şartları .....	27
Tablo 2.7. Box-Wilson Deney Dizaynı Çalışma Koşulları .....	32
Tablo 3.1. Kısa Analiz .....	46
Tablo 3.2. Elemental Analiz .....	47
Tablo 3.3. Linyitlerin Maserale Grup Analizleri .....	48
Tablo 3.4. Pirit Dağılımları .....	49
Tablo 3.5. Linyitlerin Yansıtma Yüzdelerine Göre Sınıflandırılması .....	50
Tablo 3.6. Linyitlerin Yansıtma, Kuru-Külsüz Temele Göre, Karbon, Hidrojen, Uçucu Madde, Teorik Uçucu Madde ve H/C (Atomik) Değerlerinin Belirlenmesi .....	51
Tablo 3.7. Rasyonel Analiz .....	57
Tablo 3.8. Kükürt Analizleri .....	58
Tablo 3.9. Kül Analizi .....	59
Tablo 3.10. Katran Analizi .....	60
Tablo 3.11. Özütleme Verimi .....	61
Tablo 3.12. Kreozot Yağının Elemental Analiz Sonuçları .....	62
Tablo 3.13. Kreozot Yağında Yağ, Asfaltin ve Preasfaltin Dağılımı .....	62
Tablo 3.14. Yağ Fraksiyonu Dağılımı .....	62
Tablo 3.15. Yağ Birinci Alt Fraksiyonu Tanımlanabilen Maddeleri .....	64

Tablo 3.16.	Yağ - THF ile Yıkananlar Fraksiyonu Tanımlanabilen Maddeleri .....	65
Tablo 3.17.	Krezot Yağı Asfaltınler Fraksiyonundaki Tanımlanabilen Maddeler .....	66
Tablo 3.18.	Bomba Tipi Reaktör Deney Sonuçları .....	72
Tablo 3.19.	Bingöl - Karlıova Analiz Sonuçları .....	85
Tablo 3.20.	Beypazarı Analiz Sonuçları .....	86
Tablo 3.21.	Mengen Ürün Analiz Sonuçları .....	87
Tablo 3.22.	Fonksiyonel Grup Bağlı Şiddetlerinin Sıcaklık ile Değişimi .....	106
Tablo 3.23.	Fonksiyonel Grup Bağlı Şiddetlerinin Basınç ile Değişimi .....	108
Tablo 3.24.	Fonksiyonel Grup Bağlı Şiddetlerinin Zaman ile Değişimi .....	109
Tablo 3.25.	Fonksiyonel Grup Bağlı Şiddetlerinin Kömür/Çözücü Oranı ile Değişimi .....	110
Tablo 3.26.	Fonksiyonel Grup Bağlı Şiddetlerinin Katalist Yüzdesi ile Değişimi .....	111
Tablo 3.27.	Yağlar n-heksan Eluatı .....	119
Tablo 3.28.	Yağlar Toluen Eluatı .....	120
Tablo 3.29.	Yağlar Metanol Eluatı .....	120
Tablo 3.30.	Asfaltınler Toluen Eluatı .....	121
Tablo 4.1.	Karlıova, Standard Hata Sapma Değerlerinin Karşılaştırılması .....	127
Tablo 4.2.	Beypazarı, Standard Hata Sapma Değerleri .....	130
Tablo 4.3.	Karlıova, Beypazarı, Mengen; Standard Hata Sapma Değerleri .....	134
Tablo 4.4.	.....	.....
Tablo 4.5.	.....	.....



## ŞEKİL LİSTESİ

		Sayfa
Şekil 2.1.	Kırma/Öğütme Akım Şeması .....	13
Şekil 2.2.	TECHNE SBL - 2 Kum Banyosu .....	22
Şekil 2.3.	4740 Parr Bombası .....	24
Şekil 2.4.	.....	31
Şekil 2.5.	Kromatografi Kalibrasyon Eğrisi .....	36
Şekil 2.6.	Ürün Analiz Şeması .....	42
Şekil 3.1.	Maseral Grup Dağılımları .....	45
Şekil 3.2.	Linyitlerin H/C Ortalama Yansıtma Grafiği .....	52
Şekil 3.3.	Linyitlerin H/C - Uçucu Madde (kkt) Grafiği .....	52
Şekil 3.4.	Linyitlerin Kuru-Külsüz Temele Göre Uçucu Madde Miktarlarının Yansıtma Yüzdesine göre Bulunan Teorik Uçucu Madde Miktarlarıyla Karşılaştırma Grafiği .....	53
Şekil 3.5.	Linyitlerin Külsüz Nem Miktarlarının Yansıtma Yüzdelerine Göre Değişimi .....	54
Şekil 3.6.	Kreozot Yağının ASTM Damıtma Eğrisi .....	63
Şekil 3.7.	Kreozot Yağı Fraksiyonlarının Gaz Kromatogramları	67
Şekil 3.8.	Kreozot Yağı Fraksiyonlarının IR Spectrumları ...	70
Şekil 3.9.	Linyitlerin Toplam Dönüşüm, Sıvı ve Yağ Verimi Değerleri .....	73
Şekil 3.10.	Karbona Karşı Dönüşüm .....	74
Şekil 3.11.	H/C'ye Karşı Dönüşüm .....	75
Şekil 3.12.	O/C'ye Karşı Dönüşüm .....	76
Şekil 3.13.	R <sub>o</sub> 'a Karşı Dönüşüm .....	77
Şekil 3.14.	Hüminit'e Karşı Dönüşüm .....	78
Şekil 3.15.	Lignin Türü Maddelere Karşı Dönüşüm .....	78

	Sayfa
Şekil 3.16. Toplam Kükürt'e Karşı Dönüşüm .....	79
Şekil 3.17. Piritik Kükürt/Toplam Kükürt'e .....	80
Şekil 3.18. $Fe_2O_3$ 'e Karşı Dönüşüm .....	81
Şekil 3.19. Karbon'a Karşı PA, A, O Dönüşümü .....	82
Şekil 3.20. H/C'a Karşı PA, A, O Dönüşümü .....	82
Şekil 3.21. Linyitlerin Toplam ve Sıvı Dönüşüm Karşılaştırması .....	83
Şekil 3.22. Linyitlerin Sıvı Ürün Dağılımı Karşılaştırması .	84
Şekil 3.23. Karlıova Linyitinde Toplam ve Sıvı Dönüşümün Basınçla Değişimi .....	88
Şekil 3.24. Karlıova Linyitinde Basıncın Sıvı Ürün Dağılımına Etkisi .....	89
Şekil 3.25. Beypazarı Linyitinde Toplam ve Sıvı Dönüşümün Basınçla Değişimi .....	89
Şekil 3.26. Beypazarı Linyitinde Basıncın Sıvı Ürün Dağılımına Etkisi .....	90
Şekil 3.27. Mengen Linyitinde Toplam ve Sıvı Dönüşümün Basınç ile Değişimi .....	90
Şekil 3.28. Mengen Linyitinde Basıncın Sıvı Ürün Dağılımına Etkisi .....	91
Şekil 3.29. Karlıova Linyitinde Toplam ve Sıvı Dönüşümün Sıcaklıkla Değişimi .....	92
Şekil 3.30. Karlıova Linyitinde Sıcaklığın Sıvı Ürün Dağılımına Etkisi .....	92
Şekil 3.31. Mengen Linyitinde Toplam ve Sıvı Dönüşümün Sıcaklıkla Değişimi .....	93
Şekil 3.32. Mengen Linyitinde Sıcaklığın Sıvı Ürün Dağılımına Etkisi .....	94
Şekil 3.33. Karlıova Linyitinde Toplam ve Sıvı Dönüşümün Zamanla Değişimi .....	94

Şekil 3.34.	Karlıova Linyitinde Zamanın Sıvı Ürün Dağılımına Etkisi .....	95
Şekil 3.35.	Beypazarı Linyitinde Toplam ve Sıvı Dönüşümün Zamanla Değişimi .....	96
Şekil 3.36.	Beypazarı Linyitinde Zamanın Sıvı Ürün Dağılımına Etkisi .....	96
Şekil 3.37.	Mengen Linyitinde Toplam ve Sıvı Dönüşümün Zamanla Değişimi .....	97
Şekil 3.38.	Mengen Linyitinde Zamanın Sıvı Ürün Dağılımına Etkisi .....	98
Şekil 3.39.	Beypazarı Linyitinde Toplam ve Sıvı Dönüşümün Kömür Çözücü Oranı ile Değişimi .....	98
Şekil 3.40.	Beypazarı Linyitinde Kömür Çözücü Oranının Sıvı Ürün Dağılımına Etkisi .....	99
Şekil 3.41.	Mengen Linyitinde Toplam ve Sıvı Dönüşümün Kömür Çözücü Oranı ile Değişimi .....	100
Şekil 3.42.	Mengen Linyitinde Kömür Çözücü Oranının Sıvı Ürün Dağılımına Etkisi .....	100
Şekil 3.43.	Beypazarı Linyitinde Toplam ve Sıvı Dönüşümün Katalist Miktarı ile Değişimi .....	101
Şekil 3.44.	Beypazarı Linyitinde Katalist Miktarının Sıvı Ürün Dağılımına Etkisi .....	102
Şekil 3.45.	Mengen Linyitinde Toplam ve Sıvı Dönüşümün Katalist Miktarı ile Değişimi .....	103
Şekil 3.46.	Mengen Linyitinde Katalist Miktarının Sıvı Ürün Dağılımına Etkisi .....	103
Şekil 3.47.	Deney No: 4 Aromatik 2 Fraksiyonu IR Spectrumu .	112
Şekil 3.48.	Deney No: 8 Alifatik Fraksiyonu IR Spectrumu ...	113
Şekil 3.49.	Deney No: 8 Polar 2 Fraksiyonu IR Spectrumu ....	114

Şekil 3.50.	Deney No : 8 Polar 1 Fraksiyonu IR Spectrumu .....	115
Şekil 3.51.	Deney No :27 Aromatik 1 Fraksiyonu IR Spectrumu .....	116
Şekil 3.52.	Yağ, n-heksan Eluatı Gas Kromatogramı .....	122
Şekil 3.53.	Yağ, Toluen Eluatı Gas Kromatogramı .....	122
Şekil 3.54.	Yağ, Metanol Eluatı Gas Kromatogramı .....	123
Şekil 3.55.	Asfaltenler, Toluen Eluatı Gas Kromatogramı .....	124
Şekil 4.1.	Karlıova ; Sıcaklığın Toplam Dönüşüm, Sıvı Verimi ve Sıvı Ürün Dağılımına Etki Modeli .....	129
Şekil 4.2.	Beypazarı ; Toplam Dönüşüm, Sıvı Verimi ve Sıvı Ürün Dağılımının Sıcaklıkla Değişim Modeli .....	131
Şekil 4.3.	Karlıova ; Toplam ve Sıvı Dönüşümünün Basınçla Değişim Modeli .....	135
Şekil 4.4.	Karlıova ; Toplam ve Sıvı Dönüşümünün Sıcaklıkla Değişim Modeli .....	135
Şekil 4.5.	Karlıova ; Toplam ve Sıvı Dönüşümünün Zaman ile Değişim Modeli .....	136
Şekil 4.6.	Beypazarı ; Toplam ve Sıvı Dönüşümünün Basınçla Değişim Modeli .....	136
Şekil 4.7.	Beypazarı ; Toplam ve Sıvı Dönüşümünün Kömür Çözücü Oranı ile Değişim Modeli .....	137
Şekil 4.8.	Beypazarı ; Toplam ve Sıvı Dönüşümünün Katalist Miktarı ile Değişim Modeli .....	137
Şekil 4.9.	Beypazarı ; Toplam ve Sıvı Dönüşümünün Zaman ile Değişim Modeli .....	138
Şekil 4.10.	Mengen ; Toplam ve Sıvı Dönüşümünün Basınç ile Değişim Modeli .....	138

Şekil 4.11.	Mengen ; Toplam ve Sıvı Dönüşümünün Sıcaklık ile Değişim Modeli .....	139
Şekil 4.12.	Mengen ; Toplam ve Sıvı Dönüşümünün Kömür Çözücü Oranı ile Değişim Modeli .....	139
Şekil 4.13.	Mengen ; Toplam ve Sıvı Dönüşümünün Katalist Miktarı ile Değişim Modeli .....	140
Şekil 4.14.	Mengen ; Toplam ve Sıvı Dönüşümünün Zaman ile Değişim Modeli .....	140

## SİMGELER

- A : Kömür Sıvısındaki asfaltın miktarı, %
- a : Kömür kül kesri (k.t.)
- B : Toluen presipitasyonu için alınan konsantre çözelti ağırlığı (gr)
- b : Artık kül kesri (k.t.)
- C/S : Kömür/Çözücü oranı
- $C_c$  : Katalist miktarı (% kömür)
- $C_L$  : Sıvı verimi (k.k.t.), %
- $C_t$  : Toplam dönüşüm (k.k.t.), %
- H : Heksan presipitasyonu için alınan konsantre çözelti ağırlığı (gr)
- h : Heksan presipitasyonunda oluşan çökelek ağırlığı (gr)
- M : Kömür nem kesri, %
- O : Kömür sıvısındaki yağ miktarı, %
- P : Kömür sıvısındaki preasfaltın miktarı, %
- $W_A$  : Kömür sıvısındaki asfaltın ağırlığı, (gr.)
- $W_C$  : Reaktöre yüklenen kömür ağırlığı, (gr.)
- $W_L$  : Kömür sıvısı ağırlığı, (gr.)
- $W_O$  : Kömür sıvısındaki yağ ağırlığı, (gr.)
- $W_P$  : Kömür sıvısındaki preasfaltın ağırlığı, (gr.)
- $W_R$  : Dönüşmeyen kömür ağırlığı, (gr.)
- $W_{TET}$  : Reaktöre yüklenen çözücü (=tetralin) ağırlığı (gr).

## Ö Z E T

Bu çalışmada Türk linyitlerinin katalitik ortamda sıvılaştırma özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. İlk aşamada Türk linyitlerinin rezerv durumları ve özellikleri göz önünde tutularak onbir numune seçilmiş ve bu linyit numunelerinin özellikleri, kısa, elemental, petrografik, rasyonel, toplam kükürt ve kükürt türleri, kül, katran verimi ve özütleme verimi tayinleri yapılarak belirlenmiştir. Bunu izleyerek, söz konusu onbir numune arasından çeşitli parametrelerin inceleneceği kesikli reaktör sistemlerinde kullanılacak az sayıda linyit numunesini seçmek amacıyla, bomba tipi reaktör deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde, önceden belirlenmiş deney şartlarında, hidrojen gazı ortamında, taşıyıcı yağ olarak tetralin kullanılarak onbir linyit numunesi bomba reaktörde sıvılaştırılmış ve toplam dönüşüm, sıvı verimi ve sıvı ürün dağılımları saptanmıştır. Bomba tipi reaktör deneylerinin sonuçları ışığında Beypazarı, Mengen ve Karlıova linyit numuneleri kesikli reaktör deneylerinde çalışılmak üzere seçilmiştir. Bu numuneler, sallamalı bir reaktörde hidrojen basıncı altında, taşıyıcı yağ olarak kreozot yada toluen kullanılarak çalışılmıştır. Kesikli reaktör deneylerinde, reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı, ortamdaki katalist miktarı, reaksiyon basıncı, kömür/çözücü oranı parametrelerinin linyitlerin sıvılaştırma özelliklerine etkileri çalışılmıştır. Elde edilen sıvı ürün preasfalten, asfalten ve yağ alt fraksiyonlarına ayrılmış ve asfalten ve yağların GC/MS ve IR spektrumları ürün tanımlama amacıyla elde edilmiştir.

Söz konusu çalışma Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara Üniversitesi ve Hacettepe Üniversitesi'nden yedi araştırmacının ortak katkıları ile gerçekleştirilmiştir.

## SUMMARY

The catalytic liquefaction characteristics of Turkish lignites are investigated. Eleven lignites from different areas are selected regarding their reserves and coalification levels.

Proximate, ultimate, petrographic, rational, sulfur, ash, tar and extraction yield analyses are applied on each sample for their classification.

The samples are liquefied at preselected conditions in a bomb reactor under hydrogen pressure in which tetralin is used as a solvent and total conversion, liquid yield and liquid product distribution of each sample is obtained. Beypazarı, Mengen and Karllova lignites are found eligible for further research with respect to the results of these experiments.

The effects of operation parameters on the conversion which taken as the system pressure, temperature of the reaction medium, coal/solvent ratio, catalyst loading and reaction time are investigated using a batch reactor on the three selected samples using creosote oil or toluene as the solvent.

The liquid products are divided into subfractions by liquid column chromatography and studied through GC/MS, IR analyses for further identification of the different liquid products.

This work has been completed under the collaboration of seven researchers from the Middle East Technical University, Ankara University and Hacettepe University.



## I. GİRİŞ

Günümüzde ham petrol fiyatları oldukça düşük düzeyde seyretmekte olduğundan kömürden sıvı yakıt üretimi halen çok pahalı bir yöntem olup, üretim açısından uygulanması çok kısıtlı durumdadır. Ancak, enerji konusunda uzun vadeli bir ekonomik değerlendirme yapılması güç ve dünyada toplam petrol rezervleri kısıtlı olduğundan, gerekli bilgi birikimini oluşturmak üzere son senelerde bütün dünyada kömürlerin ve linyitlerin sıvılaştırılması ile ilgili araştırmalar yoğunluk kazanmıştır. Ana amaç petrol yerine geçebilecek veya en azından petrol kullanımını azaltacak sıvı yakıtların kömürden üretilmesi için gerekli teknolojilerin geliştirilmesidir. Elde edilen ürünler çevre kirliliğini azaltacak temiz bir yakıt olarak ısıtma amacıyla, santrallarda ve taşımacılıkta kullanılacağı gibi çeşitli kimyasal maddelerin üretimi için hammadde olarak da kullanılabilir.

Türkiye'nin petrol ve kömür kaynaklarıyla, petrolün uluslararası piyasalardaki arz-talep dengesi göz önüne alındığında ülkemizde "temiz" yakıt kaynağı ile ilgili yapılacak çalışmaların kömür üzerinde yoğunlaştırılmasının gerektiği ortaya çıkmaktadır. Türkiye'de başlıca iki tür kömür bulunmaktadır. Bunlardan birincisi toplam rezervi 1.2 milyar ton civarında olan taşkömürleri, ikincisi ise toplam rezervi 5.5 milyar ton civarında olan linyitlerdir. Taşkömürü demir-çelik endüstrisinin ana girdilerinden biri olan metalurjik kokun yegane hammaddesidir. Dolayısıyla bu tür kömürlerin öncelikle metalurjik kok üretiminde kullanılması gereklidir.

Türk linyitlerinden temiz yakıt üretimi yapılacak çalışmalarda ise sıvı yakıtlara dönüştürme, incelenmesi gerekli önemli bir konudur.

Kömür ve linyitlerden sıvı yakıt üretimi için kullanılabilir işlemler dört grupta toplanabilir ;

1. Piroliz ve hidrokarbonizasyon
2. Çözücü ile özütleme (ekstraksiyon)
3. Katalitik ortamda sıvılaştırma
4. Fisher-Tropsch sentezi ile indirekt olarak sıvılaştırma

Kömür sıvılaştırma işlemi prensip olarak petrole oranla hidrojen fakir ve yoğun bir aromatik matrikse sahip kömüre hidrojen eklenmesi ve büyük moleküllerin küçük moleküllere parçalanması şeklinde düşünülebilir. Amaç yapıyı hidrojen zenginleştirmek ve parçalamak olduğundan işlem hidrojen atmosferinde ve çözücü ortamında gerçekleştirilmekte, ayrıca katalist de kullanılabilir.

Bu araştırmada çeşitli yörelerden alınan linyit numunelerinde tanımlama analizleri yapılmış ve linyitlerin katalitik ortamda sıvılaştırma özellikleri incelenmiştir.

Linyitlerin sıvılaştırılmasına etki edebilecek en önemli faktörler ; linyit türleri, taşıyıcı yağ, katalist, gaz fazı, basınç, sıcaklık, deney süresi ve reaktör çeşitleri olarak belirlenmiştir.

Genel olarak amaç tüm bu değişkenlerin ürün verimi ve dağılımına olan etkisini ayrıntılı olarak inceleyebilmektir.

Kömürlerin katalitik ortamda sıvılaştırılması ile ilgili çalışmalar son senelerde büyük yoğunluk kazanmıştır. Hammadde olarak çeşitli kömürleşme derecesindeki kömürler kullanılmaktadır. Given ve arkadaşları (Given et al., 1975, 1978, 1980), bitümlü kömürlerle yapmış oldukları çalışmalar sonucunda kömürleşme derecesi ile sıvılaştırma özellikleri arasında tam bir bağımlılık olmadığı sonucuna

varmışlardır. Kullanılan kömürleri karakterize etmek açısından kısa ve elemental analizlerin yanı sıra petrografik (Given et al., 1975), ve rasyonel analizlerden (Krenlen, 1962), yararlanılmıştır. Sıvılaştırma sırasında kömürün oksijeninden suyun oluşması harcanan hidrojen miktarını arttırdığı gibi oksijen miktarı yüksek olan kömürlerin sıvılaştırma verimlerinin de düşük olduğu belirtilmiştir (Elliott, 1981).

Sıvılaştırma işleminin ana amaçlarından biri çevre kirlenmesini azaltacak yakıtların eldesi olduğundan kömürün inorganik yapısında bulunan kükürt ve azotun değişimleri incelenmektedir. Uzaklaştırılan kükürt miktarı ile harcanan hidrojen miktarı arasında bir bağıntı olduğu bilinmektedir (Wolk, et al., 1975). Kömürde inorganik halde bulunan piritik kükürdün tamamının metalik demire indirgenmediği ve bir miktar  $FeS$ 'ün dengede olduğu belirtilmektedir. Kömürün organik kükürdü ise oldukça kolay reaksiyona girmekte ve hidrojen sülfüre dönüşmektedir. Azot ise oksijen ve kükürt ile mukayese edildiğinde daha zor uzaklaşmaktadır. Kömür içindeki azotun ancak bir kısmının amonyağa dönüştüğü belirlenmiştir (Elliott, 1981). Ayrıca kömürde bulunan mineral maddelerin ve özellikle demir sülfürlerin katalitik etkilerinin olduğu daha önceki çalışmaların sonucunda saptanmıştır (Elliott, 1981). Katalitik etkileri nedeniyle (Elliott, 1981), inorganik yapıda bulunan alkali metalleri de incelenmektedir.

Genelde sıvılaştırma işlemleri hidrojen basıncı altında yürütülmektedir. Hidrojenin pahalı olması ve özellikle oksijen miktarları yüksek olan düşük kaliteli kömürlerde harcanan hidrojen miktarının yüksek olması nedeniyle daha ucuz gaz karışımlarının kullanımı düşünülmektedir (Fisher, 1925). Appell ve arkadaşları (Appell,

1968, 1969), linyitlerde 1:1 -naftanol-fenantren çözücü ile birlikte CO-H<sub>2</sub>O karışımını kullanarak, saf hidrojene oranla sıvı ürünlere daha yüksek dönüşüm elde ettiklerini belirtmişlerdir. H<sub>2</sub>'e göre CO-H<sub>2</sub>O karışımının yararlarının, kömürleşme derecesi ve çalışma sıcaklığı yükseldikçe, azaldığı belirtilmiştir (Appell, 1969). CO-H<sub>2</sub>O karışımının etkinliği açısından, kullanılan çözücü özelliklerinin önemli olduğu ve ayrıca linyitlerde doğal olarak bulunan Na, Ca gibi metallerin katalitik etkilerinin olduğu saptanmıştır (Appell et al., 1969). Gaz karışımındaki CO'nin koklaşma reaksiyonlarını önlediği ve suyun ise; CO'in de etkisi ile kömür yapısına eklenen hidrojenin bir kısmını sağladığı belirtilmektedir.

Sıvılaştırma işlemlerinde saf CO ve CO-H<sub>2</sub> karışımların kullanılması da incelenmektedir. Saf hidrojen kullanımına oranla çalışma şartlarında ve veriminde sağlanacak yararların yanı sıra sentez gazının daha ucuz olması avantajlı görülmektedir. Sentez gazı kullanarak North Dakota linyiti ile yapılan çalışmalar (Appell, et al., 1975), saf CO veya saf H<sub>2</sub> kullanılan duruma oranla daha yüksek sıcaklıklarda çalışılabileceğini ve elde edilen sıvı yağ ürünün vizkositesinin daha düşük olduğunu göstermiştir. Bu iki etki de hidrokrakingi arttırması açısından arzu edilmektedir.

Sıvılaştırma işlemi sırasında çözücüye hidrojen eklenmesi reaksiyonuna kömürün mineral maddesinin katalitik etkisi olduğu bilinmektedir (Elliott, 1981). Demir sülfürlerin katalitik etkilerini incelemek amacıyla kömürün demir (III) klorür veya demir (II) sülfat çözeltileri ile ön işlemlerden geçirip ve ortama serbest halde kükürdün eklenmesi ile çalışmalar yapılmıştır (Mukherjee, Choudbury, 1972). Katalitik etkinin bilinen hidrojenasyon katalizleri oranında

olduğu ve bu etkinin  $FeS_{(1+x)}$  (0.04 x 0.10) tipi ferromanyetik sülfürlerin oluşması ile meydana geldiği açıklanmıştır.

Sıvılaştırılma işleminde belli çalışma şartları altında elde edilen ürün verim yapısı çözücünün hidrojen verme özelliklerine bağlıdır. Doğal çözücülerin hidrojen verme kapasitesini belirlemek kütle spektrometresi ile parafin, naften ve aromatiklerin saptandığı PONA analizi ile mümkündür (Agel, 1972). Saf tetralin yerine metilnaftalin içeren çözücülerin kullanılması ile daha yüksek kömür dönüşümlerinin elde edilmesi çözücüdeki aromatikliğin artması ile açıklanmıştır (Elliott, 1981). Yüksek kaynama noktalı çözücülerin (IBP 240°C) kullanılması ile de daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Kullanılan çözücünün proton dağılımını ( $H_{ar}$ ,  $H$ ,  $H$  ve  $H$ ) belirlemek H-NMR ile mümkündür (Anderson, 1974). Bu incelemeler petrol kökenli bir çözücü kullanıldığında çözücünün geri kullanım sayısı arttıkça  $H_{ar}$ 'ın arttığını,  $H$ 'nın ise azaldığını göstermiştir. Antrasen yağı gibi başlangıçta oldukça aromatik bir çözücü kullanıldığında ise yukarıdaki aksine yönde bir değişim söz konusudur. Çözücünün hidrojen verme özelliğinin ise  $H$  miktarına bağlı olduğu belirtilmektedir (Kang, et al., 1976).

Sıvılaştırma reaktörünün koklaşma meydana gelmeden çalışabilirliği ve ayrıca elde edilen ürünlerin dağılımı ve verimi açısından sıcaklık önemli bir parametredir (Elliott, 1981). Genel olarak çözücü/kömür oranının, çözücünün hidrojen verme kapasitesinin ve hidrojen basıncının artması ve ayrıca kömür mineral maddelerinin katalitik etkisi ile koklaşma meydana gelmeden kullanılabilen maksimum çalışma sıcaklığı artmaktadır. Kömüre aktarılan hidrojen miktarı sabit olarak çalışma sıcaklığının azalması ile elde edilen sıvı

ürün veriminin azaldığı bilinmektedir (Elliott, 1981). Ayrıca ısıtma hızı da önemli bir değişken olup hızlı ısıtma hızlarında sıvı ürüne dönüşüm azalmaktadır (Elliott, 1981).

Sıvılaştırma sistemlerinde elde edilen sıvılaştırma veya toplam dönüşümü tanımlamak üzere önceleri benzen çözücü olarak kullanılmakta olup (Wu, Storch, 1968), daha sonraları kserol (Curran et al., 1967) tetrahidrofuran, kinolin (Klopper, et al., 1965) ve piridin (Whitehurst, Mitchell, 1976), ile de çalışmalar yapılmıştır.

Elde edilen sıvı ürün dağılımını en kabaca tanımlamak üzere değişik çözücüler ile ürünü fraksiyonlara ayırma tekniği kullanılmaktadır. Genelde ürün; yağlar, asfaltenler ve preasfaltenler şeklinde üç fraksiyona ayrılmaktadır. Bu amaçla kullanılan çözücüler grubuna bir örnek (Mima, et al., 1978) aşağıda verilmiştir.

Yağlar = n-pentan da çözünenler,  
Asfaltenler = n-pentan da çözünmeyip, toluen de çözünenler,  
Preasfaltenler = toluen de çözünmeyip, tetrahidrofuranda çözünenler,  
Çözünmeyen artık = tetrahidrofuran da çözünmeyenler, toluen yerine benzen, n-pentan yerine heksan da kullanılmaktadır. Genel olarak molekül ağırlığı, oksijen miktarı ve C/H oranı sırasıyla yağ, asfalten ve preasfalten fraksiyonlarında artmaktadır.

Yağlar, asfaltenler ve preasfaltenler şeklinde tanımlanan bu üç fraksiyon ayrıca kendi aralarında da tekrar fraksiyonlara ayrılabilir (Schwagere, Yen, 1976). Toluen de çözünmeyenler yani preasfaltenler  $CS_2$  kullanarak karboid fraksiyonuna ( $CS_2$ 'de çözünmeyen) ve karben fraksiyonuna ( $CS_2$ 'de çözünen) ayrılabilir. n-pentan da çözünenler ise propan da çözünmeyenler (reçine) ve propan da çözünenler (yağ) şeklinde iki alt gruba ayrılabilir.

Sıvı ürün tanımlanması ile ilgili diğer bir ayırma yönteminde ise (Ruberto, et al., 1973), n-pentan da çözünen ve yağlar olarak adlandırılan ana fraksiyon; sıvı kromatografı kullanarak; reçineler, monoaromatikler, di- ve triaromatikler, poliaromatikler ve n-parafinler şeklinde alt fraksiyonlara ayrılmıştır. Bu şekilde elde edilen çeşitli aromatik fraksiyonlara ait yapı analizleri ise IR, UV, H-NMR ve kütle spektrometresi kullanarak yapılabilir.

Sıvı ürünler benzer fonksiyonel gruplar içeren fraksiyonlara ayırmak amacıyla, dolgu maddesi olarak silika jel kullanarak sıvı kromatografı ile bir yöntem geliştirilmiştir (Farcasiu, Mitchell, Whitehurst, 1976). n-Heksan'dan piridine kadar çeşitli polaritede 10 değişik eluent kullanılarak fraksiyonlar elde edilmiş ve yapı analizi açısından her fraksiyonun H ve <sup>13</sup>C-NMR ile analizleri yapılmıştır.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMA

### 2.1. Giriş

Araştırmanın ilk basamağında değişik linyit numunelerinin, alınması, hazırlanması ve tanımlanması hedeflenmiş, daha sonra seçilen linyitler sırasıyla bomba ve sallamalı reaktörlerde sıvılaştırılmıştır. Son aşamada ise ürün analizlerine ağırlık verilmiştir.

### 2.2. Numunelerin Alınması, İletilmesi, Hazırlanması ve Saklanması

Türk linyitlerinin rezerve durumlarını ve özelliklerini gözönüne alarak, bomba tipi reaktörde ön tarama deneylerinde kullanılmak üzere onbir numunenin kullanılması uygun görülmüştür. Bu numunelerin, toplam rezervleri ve jeolojik yaşları sırası ile Tablo 2.1.'de verilmiştir.

Tüm yatağı temsil eden numune alımı Türkiye'de bugünkü teknolojiyle mümkün olmadığından, deneylerde kullanılacak numuneler o sırada işletmenin sürdürüldüğü damarlardan temsili olarak alınmıştır. Ana numunelere ilişkin bilgiler Tablo 2.2'de sunulmuştur.



TABLO 2.1 Numunelerin Toplam Rezerv ve Jeolojik Yapıları

LİNYİT	TOPLAM REZERV	JEOLojİK YAŞI
Tunçbilek	250 x 10 <sup>6</sup>	Alt-Orta Miosen
Beypazarı-Çayırhan	400 x 10 <sup>6</sup>	Miosen
Seyitömer	220 x 10 <sup>6</sup>	Orta-Üst Miosen
Soma-Merkez Ocak	180 x 10 <sup>6</sup>	Alt Miosen
Afşin-Elbistan-Kışlaköy	3500 x 10 <sup>6</sup>	Pleisto-Pliosen
Çanakkale-Çan	130 x 10 <sup>6</sup>	Orta-Miosen
Yatağan-Eskişehir	130 x 10 <sup>6</sup>	Üst-Miosen
Bingöl-Karlıova	89 x 10 <sup>6</sup>	Neojen
Sivas-Kangal	200 x 10 <sup>6</sup>	Pliosen
Konya-Beyşehir	108 x 10 <sup>6</sup>	Pleisto-Pliosen
Bolu-Mengen	73 x 10 <sup>6</sup>	Miosen

TABLO 2.2. Ana Linyit Numuneleri

LİNYİT	ALINIŞ TARİHİ	SAHA-DAMAR-DERİNLİK-İŞLETME YÖNTEMİ	DİĞER BİLGİLER	NUMUNE MİKTARI	HAZIRLAMA TARİHİ
ÇANAKKALE	8/4/1981	Orta kaliteli ÇAN-II panosunu oluşturan 16m kalınlığındaki damarın üst 9 m'lik temiz bölümü 40m derinlik Açık işletme	Kamyonla iletildi.	1.5 ton	3-15/6/1981
SEYİTÖMER	5/1981	Açık işletme	TKİ'yle yapılan yazışmalar sonucu, işletme bölgesinden orada görevli bir eleman tarafından usulüne uygun alındı.	1.5 ton	1-13/6/1981
SOMA MERKEZ OCAK	6/1981	Açık işletme	"	3 ton	7/1981
BEYPAZARI ÇAYIRHAN	15/9/1982	İR-389 no'lu saha-Tecrübe panosu-175,000 ton üretilebilir rezerv-Taban kömürü-4,5 m kalınlık-160 m derinlik-Kapalı işletme	Kamyonla iletildi.	1 ton	16-23/9/1982
AFŞİN ELBİSTAN KIŞKAKÖY	1/1/1981	1091.11 zemin kodlu deneme panosu-1. damar - 1.3 m kalınlık - 82 m derinlik - Kapalı işletme	Kamyonla iletildi. Numune su altında saklandı.	3 ton	18/10/- 3/11/1982

TABLO 2.2. Devamı

TUNÇBİLEK	11/11/1982	842 kömür kodlu Bake-8(Ömerler) panosu -10 m kalınlık-numune ara kesme ile tavan taşı arasındaki 4,5 m'lik kısım- dan -40 m derinlik - Açık işletme	Kamyonla iletildi.	7 ton	22/11- '8/12/1982
YATAĞAN ESKİHİSAR	10/11/1982	Eskihisar 2 no'lu pano-Alan çapı 500m -18m kalınlık -30m derinlik - Açık işletme	"	1.6 ton	22/11/- 13/12/1982
SİVAS KANGAL	16/10/1983	Açık işletme	Varıldığı kömür ayna- sı henüz açılmamış,kömür elle üretilmekteymiş.Kep- çe kiralanıp ayna açılmış numune görevliler tara- findan alınmış.	6 ton	14-25/11/ 1983
BİNGÖL KARLIOVA	14/10/1983	Halifan ocağı -20m kalınlık- Açık işletme	Kamyonla iletildi.	7 ton	14-25/11/ 1983
KONYA BEYŞEHİR KARADİKEN	27/12/1983	Açık işletme	Kepçe ile yapılan üretim den numune alınıp,polie- tilen torbalarına taşın- mıştır.	400 kg.	
BOLU MENGEN SALIPAZARI	22/11/1983	Ödek ocağı (kapalı işletme)-alt damar, damar kalınlığı 9m - 200m derinlik	Numune günlük üretimden her çıkan arabadan bir- kaç kürek alınarak,top- lanıp polietilen torba- larda taşınmıştır.	200 kg.	26/11/- 8/12/1983

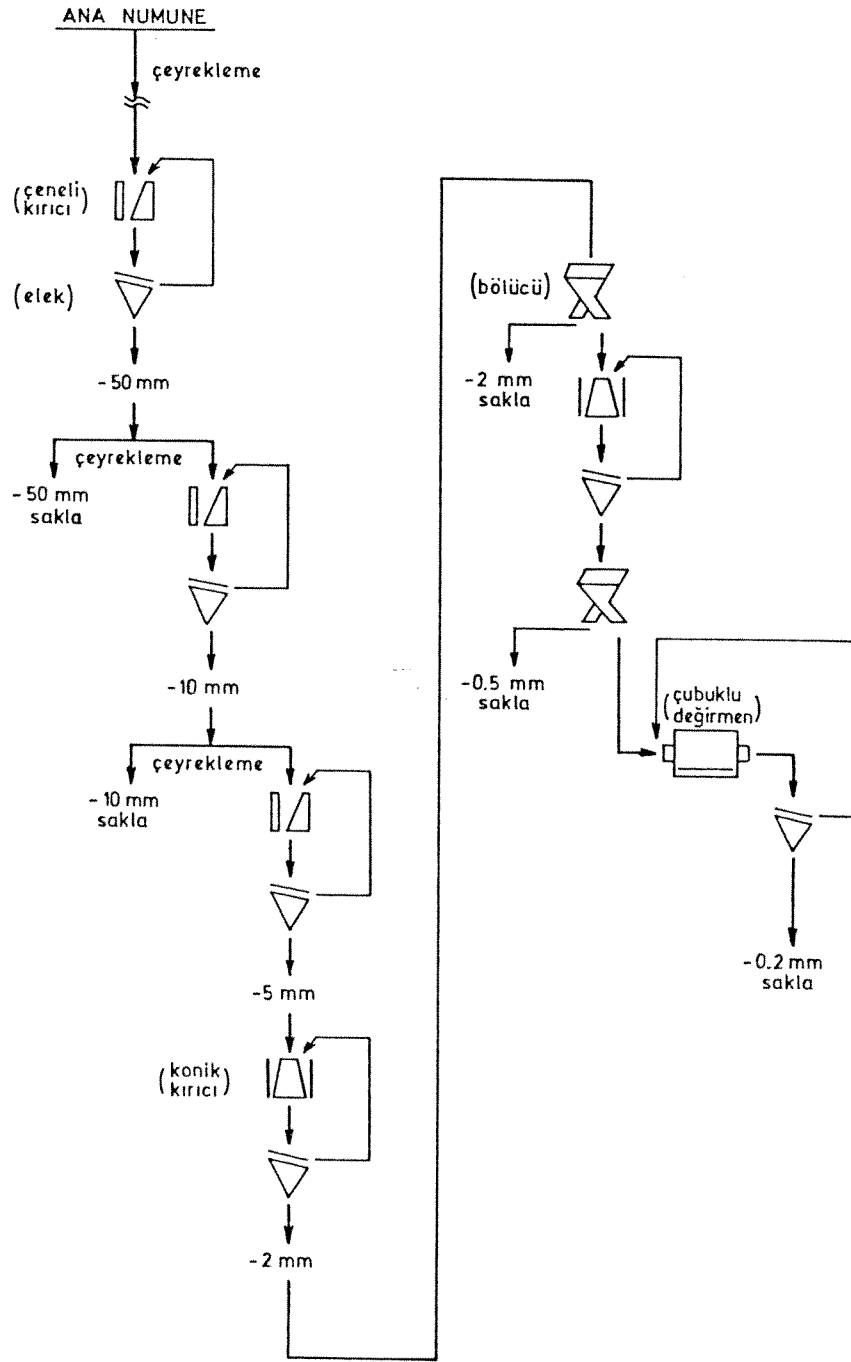
Ana numuneler standart kırma/ögütme ve bölme yöntemleriyle işlenmiş ve çeşitli temsili tane iriliği fraksiyonları hazırlanmıştır. Uygulanan hazırlama işlemi şematik olarak Şekil 2.1.'de gösterilmiştir. Numunenin miktarına ve özelliğine göre, belirtilen akım şemasında bazı ufak değişiklikler yapılmıştır. -0.2 mm, fraksiyonlar bölücülerle bölünerek kapaklı, plastik kavanozlara konulmuş olup; daha iri fraksiyonlar ise içiçe iki polietilen torba içinde saklanmıştır. -0.2 mm fraksiyonlar, her 15 günde bir azotla süpürülerek oksitlenmeden korunmuştur.

Elde edilen fraksiyonlar ve miktarları Tablo 2.3'de gösterilmiştir.

**TABLO 2.3 Linyit Numune Fraksiyonları**

	FRAKSİYON MİKTARI (kg)					
	-50mm	-10mm	-5mm	-2mm	-0.5mm	-0.2mm
ÇANAKKALE-ÇAN	-	-	33	16	-	7
SEYİTÖMER	-	75	33	13	7	7
SOMA-MERKEZ OCAK	-	60	25	12	6	5
BEYPAZARI-ÇAYIRHAN	86	50	-	23	19	6
AFŞİN-ELBİSTAN-KIŞLAKÖY	-	50	-	27	5	5
TUNÇBİLEK	184	130	-	20	9	9
YATAĞAN-ESKİHİSAR	176	110	-	22	10	9
SİVAS-KANGAL	-	43	-	27	-	8
BİNGÖL-KARLIOVA	-	35	-	26	-	5
KONYA-BEYŞEHİR-KARADİKEN	-	50	-	30	-	8
BOLU-MENGEN SALİPAZARI	-	30	-	15	-	5

Analizlerde ve deneylerin çoğunda kullanılacak olan -200µm fraksiyonları üzerinde ASTM D 410 - 38 ve D 197-30'a göre paralel elek analizleri yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 2.4'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Kırma/Öğütme Akım Şeması

TABLO 2.4. -200 µm Fraksiyonlarının Elek Analizleri (\*)

ELEK AÇIKLIĞI (m)	ELEKTE ALIKONAN (%)										KAZANIM (%)
	ÇANAKKALE- ÇAN (14.7)	SEYİTÖMER (15.5)	SOMA- MERKEZ OCAK (8.9)	BEYPAZARI- ÇAYIRHAN (14.0)	AŞİN-ELBİS. KIŞLAKÖY (26.0)	TUNÇBİLİK (3.8)	YATAĞAN- ESKİHİSAR (28.9)	SİVAS- KANGAL (12.4)	BİNGÖL- KARLIOVA (15.9)	KONYA-BEYŞ. KARADİKEN (15.9)	
212	8.2 <sup>±</sup> 0.2	3.6 <sup>±</sup> 0.1	14.0 <sup>±</sup> 0.0	4.2 <sup>±</sup> 0.5	2.7 <sup>±</sup> 0.3	0.1 <sup>±</sup> 0.0	0.8 <sup>±</sup> 0.1	8.4 <sup>±</sup> 0.0	4.6 <sup>±</sup> 0.1	1.9 <sup>±</sup> 0.2	9.7 <sup>±</sup> 0.1
150	27.8 <sup>±</sup> 0.2	30.2 <sup>±</sup> 0.0	26.5 <sup>±</sup> 0.0	20.3 <sup>±</sup> 0.5	20.7 <sup>±</sup> 0.1	12.4 <sup>±</sup> 0.0	15.0 <sup>±</sup> 1.9	8.6 <sup>±</sup> 0.4	8.7 <sup>±</sup> 0.1	18.1 <sup>±</sup> 0.6	18.5 <sup>±</sup> 0.0
106	17.1 <sup>±</sup> 0.2	23.7 <sup>±</sup> 0.2	15.3 <sup>±</sup> 0.0	14.2 <sup>±</sup> 0.5	15.7 <sup>±</sup> 0.2	20.8 <sup>±</sup> 0.4	22.4 <sup>±</sup> 0.6	18.2 <sup>±</sup> 0.4	20.0 <sup>±</sup> 0.1	20.9 <sup>±</sup> 0.5	19.0 <sup>±</sup> 0.2
75	13.7 <sup>±</sup> 0.1	15.7 <sup>±</sup> 0.4	12.9 <sup>±</sup> 0.1	18.7 <sup>±</sup> 0.4	13.3 <sup>±</sup> 0.4	17.2 <sup>±</sup> 0.4	16.0 <sup>±</sup> 0.1	13.9 <sup>±</sup> 0.2	15.7 <sup>±</sup> 0.2	14.3 <sup>±</sup> 0.8	13.5 <sup>±</sup> 0.3
63	6.7 <sup>±</sup> 0.1	6.9 <sup>±</sup> 0.2	6.1 <sup>±</sup> 0.2	8.4 <sup>±</sup> 0.1	7.4 <sup>±</sup> 0.1	8.1 <sup>±</sup> 0.1	7.7 <sup>±</sup> 0.8	6.8 <sup>±</sup> 0.3	7.9 <sup>±</sup> 0.2	7.0 <sup>±</sup> 0.3	6.9 <sup>±</sup> 0.1
53	26.5 <sup>±</sup> 0.4	19.9 <sup>±</sup> 0.5	25.2 <sup>±</sup> 0.1	34.2 <sup>±</sup> 0.1	40.2 <sup>±</sup> 0.3	41.4 <sup>±</sup> 0.8	38.1 <sup>±</sup> 0.6	4.9 <sup>±</sup> 0.1	4.9 <sup>±</sup> 0.4	4.7 <sup>±</sup> 0.0	4.4 <sup>±</sup> 0.2
								39.2 <sup>±</sup> 0.6	38.2 <sup>±</sup> 0.4	33.1 <sup>±</sup> 0.3	28.0 <sup>±</sup> 0.5
	99	99	99	99	96	99	93	99	98	99	99

(\*) Kömür isimlerinin hemen altındaki rakamlar analiz numunesinin nem yüzdesini, alıkonna yüzdelерinin yanındaki ise çiftlerin sınımasını göstermektedir. Alıkonna yüzdeleri % 100'e normalize edilmiştir.

### 2.3. Linyit Tanımlama Analizleri

Araştırmada kullanılan linyit numunelerini çeşitli analizlere dayanarak tanımlamak mümkündür. Tablo 2.1.'de belirtilmiş bulunan onbir numunenin geniş kapsamlı tanımlama deneyleri aşağıda belirtilen metodlara göre yapılmıştır.

#### 2.3.1. Kısa ve Elemental Analiz

Linyit numunelerinin kısa analizi Orta Doğu Teknik Üniversitesi ve Hacettepe Üniversitesinde yapılmıştır. Nem, kül ve uçucu madde miktarları ASTM D-3173, D-3174 ve D-3175 yöntemlerine uygun olarak deneysel olarak bulunmuş olup, bu yüzdelerin toplamının 100'den çıkarılması ile numunelerin sabit karbon miktarları belirlenmiştir.

Linyit numunelerinin karbon ve hidrojen miktarları Orta Doğu Teknik Üniversitesi'nde Heraus semimikro elemental analiz cihazında bulunmuştur. 110°C'ta kurutulmuş numunelerden yaklaşık 1 g. alınarak 1200°C sıcaklıkta yakılarak, yanma ürünleri (CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O) adsorban tuzaklar tarafından tutulmuştur. Kullanılan bu cihazda CO<sub>2</sub> tuzağı soda-amyant karışımı, H<sub>2</sub>O tuzağı ise potasyum perklorat'tır. Elde edilen CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O miktarlarından linyitlerin karbon ve hidrojen yüzdeleri hesaplanmaktadır. (ASTM D-3178)

Linyit numunelerinin azot miktarları MTA Enstitüsünde Kjeldahl aleti ile tayin edilmiştir. Elemental analiz sonuçlarında kükürt yüzdesi olarak organik kükürt değerleri kullanılmaktadır. Ayrıca her kömür numunesinin külünde de kükürt analizleri yapılmakta olup, yanar kükürt yüzdeleri de hesaplanmaktadır. Bu durumda linyit numunelerinin C, H, S<sub>(org)</sub>, ve kül yüzdeleri bilinmekte ve bunların toplamının yüzden çıkartılması ile O değerleri bulunmaktadır.

### 2.3.2. Petrografik Analiz

Linyit numunelerinin petrografik analizi Hacettepe Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliğinde bulunan "Leitz MPV 2 Orthoplan Mikroskopfotometre" mikroskopu kullanılarak yapılmıştır.

Kömür maseralleri; şekil, doğa, renk ve ışığı yansıtma özelliklerine göre vitrinit/huminit, eksinit/liptinit ve inertinit olmak üzere üç ana grupta toplanırlar. Maserale grup analizi için tane büyüklüğü 0.5 mm'nin altında olacak şekilde öğütülmüş linyit numunesi yapay reçine içinde kalıplanmış ve daha sonra uygun parlatma tozları kullanılarak parlatılmıştır. Bu işlemler MTA Enstitüsü tarafından yapılmıştır. Numune 50 x yağ immersiyon objektifi ve 10 x haçlı okülerle donatılmış yansıyan ışık mikroskopunda incelenmiştir. Mikroskop nokta sayıcıya bağlanarak parlatma numunesi üzerinde linyitte en az 500 nokta içeren 1500-1600 nokta sayılmıştır. Sayım yüzey üzerinde yapıldığı için, elde edilen noktalar maserale grupları ve mineraller için hacımsal oranları vermektedir (Stach et al., 1975).

Linyitlerin liptinit grubu maserallerinin UV/mavi ışıkta floresans özellikleri vardır. Bu özellik, maserallerin içerdikleri CH<sub>2</sub> grupları ve konjuge çift bağlardan dolayı oluşur (Stach et al., 1975). Bu nedenle kullanılan mikroskop mavi ışık kaynağı ile donatılmış olup, gerektiğinde bu ışık kaynağına geçiş yapılabilmekte ve liptinit grubu kesin olarak belirlenmektedir.

Yansıtma ölçümünde, maserale grup analizinde olduğu gibi, parlatma örneği kullanılmaktadır. Mikroskop, monokromatik ışık kaynağı ( $\lambda = 546$  nm), 50 x yağ immersiyon objektifi ve 10 x oküler ile donatılmıştır. Yansıtma ölçümü yapılırken linyit üzerinde 50 adet hümo-kollinit noktasında ölçüm yapılmış ve asimetric ortalama alınmıştır.



### 2.3.3. Rasyonel Analiz

Kömürleşme derecesi düşük kömürlerin yapısını incelemek amacıyla kullanılan diğer bir metod ise rasyonel analizdir. Bu analiz metoduna göre linyit; lignin, selülozik maddeler, hümik asitler ve bitümler şeklinde dört ana grup altında tanımlanabilmektedir.

Linyit numunelerinin rasyonel analizleri Hacettepe Üniversitesinde yapılmıştır. HCl ile ön işlem görmüş numune 1:1, benzen, alkol karışımı ile modifiye edilmiş Soxhelet cihazında özütlenerek bitüm miktarı belirlenmektedir. Geriye kalan linyit numunesinin NaOH ile özütlenmesi ile de hümik asitler bulunmaktadır. Lignin türü maddelerin belirlenmesinde ise önce alkol ve sonra eter çözücü olarak kullanılmaktadır. Selüloz türü maddeler ise farktan hesaplanmaktadır. (Kreulen, 1962).

### 2.3.4. Kükürt Analizi

Linyit numunelerinin toplam kükürt ve kükürt türleri analizleri, sırasıyla TS 363 ve TS 329'a uygun olarak, Hacettepe Üniversitesinde yapılmıştır. Toplam kükürt analizleri ayrıca Orta Doğu Teknik Üniversitesinde tekrarlanmış ve uyumlu sonuçlar elde edilmiştir.

Toplam kükürt tayininde, linyit numuneleri Eschka karışımı (ağırlıkça iki kısım kalsine magnezyum oksid ile bir kısım sodyum karbonat) ile karıştırıldıktan sonra, oksitleyici bir ortamda yakılarak bütün yanıcı maddeler uzaklaştırılır ve kükürdün tamamının sülfat haline dönüştürülmesi sağlanır. Meydana gelen sülfat gravimetrik olarak tayin edilir.

Linyitlerde toplam kükürdün; organik, piritik ve sülfat hallerinde

bulunduğu ve sülfür bileşikleri halindeki kükürdün ihmal edilebilir miktarda olduğu kabul edilmiştir (Thiessen, 1945). Sülfat halinde bulunan kükürt miktarının tayininde, linyit numuneleri seyreltik HCl ile özütlenmekte ve özütün kükürt miktarı gravimetrik olarak bulunmaktadır (TSE 329). Piritik halde bulunan kükürt miktarının tayininde; seyreltik nitrik asid ile özütlenmiş linyit numunelerinde toplam demir miktarı, sülfat kükürdünün tayini sırasında elde edilen çökelekte ise piritik halde bulunmayan demir miktarı spektrofotometrik olarak belirlenmiştir (TSE 329). Toplam demir ile pirit halde bulunmayan demir miktarları arasındaki farktan numunenin piritik kükürt miktarı hesaplanmaktadır. Organik halde bulunan kükürt miktarı ise toplam kükürt değeri farkından bulunmaktadır.

#### 2.3.5. Kül Analizleri

Linyit numunelerinin kül analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesinde kısa analiz yöntemine göre elde edilen kül numunelerinden yaş yöntemle yapılmıştır. Kükürt dışındaki bileşikler 0.5 g külün  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ile eritiş e alınması ve  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{MgO}$ 'in çöktürülmeleriyle tayin edilmişlerdir. CaO titrasyonla, sodyum ve potasyum miktarları ise alev fotometresiyle analiz edilmiştir. (ASTM D-2795) Kül içindeki  $\text{SO}_3$  ise, 1 gr numunenin seyreltik HCl ile çözülmesi ve kükürdün  $\text{BaSO}_4$  olarak çöktürülmesi ile bulunmuştur.

#### 2.3.6. Katran Verimi Tayini

Linyit numunelerinin düşük sıcaklıkta yapılan damıtma işleminde meydana gelen katran, su, gaz ve kok verimleri tayini TS 729'a uygun olarak Ankara Üniversitesinde yapılmıştır.

Ögütülmüş 50 gr linyit numunesi alüminyumdan yapılmış bir imbik içerisine konulup, 520°C'ta ısıtılmıştır. Isıtma hızı başlangıçta daha hızlı olmak üzere ortalama 7.4°C/dak. olarak ayarlanmış ve 520°C'ta 10 dakika bekletildikten sonra işleme son verilmiştir. Isıtma sırasında oluşan katran ve su, damıtma imbiğinin çıkışında bulunan soğutulmuş balon içinde tutulmuş ve toplam ağırlığı bulunmuştur. Su miktarı toluen ile damıtılarak (TS 1051) belirlenmiş ve tartım farkından katran miktarı bulunmuştur. Düşük sıcaklık damıtma işlemi sonucunda oluşan kok ise imbik içinden alınarak, tartılmıştır. Kok, katran ve su miktarları belirlendikten sonra toplamları başlangıçtaki numune miktarından çıkartılarak gaz miktarı bulunmuştur.

### 2.3.7. Özütleme Verimleri Tayini Analizi

Çözücü olarak tetralin kullanılarak ham linyit örneklerinin Soxhelet cihazında özütleme analizleri Hacettepe Üniversitesinde yapılmıştır.

Analiz edilecek yaklaşık 10 gr. kömür numunesi hassas bir şekilde tartılarak çözücü ile karıştırılır ve 18-24 saat Soxhelet cihazında özütlenir. Artığı içeren kartuş kurutulduktan sonra tartılarak, aşağıda belirtilen şekilde özütleme verimi değerleri elde edilmektedir

$$L = \frac{W_c - W_R}{W_c(1-a)} \quad (100)$$

$W_c$  : Özütlemeye önceki kömür ağırlığı (gr, k.t.)

$W_R$  : Özütlemeye sonraki artık ağırlığı (gr, k.t.)

$a$  : Kömürün kül kesri (k.t.)

$L$  : Özütleme verimi (% , k.k.t.)

### 2.3.8. Kreozot Yağı Tanımlama Deneyleri

Araştırmanın ileriki basamaklarda çözücü olarak kullanılması planlanan kreozot yağının damıtma eğrisi analizi O.D.T.Ü.'de ASTM damıtma aleti ile ASTM D-86 yöntemine göre yapılmıştır. Elemental analiz ise O.D.T.Ü.'de "Heraus Combustion Apparatus, Type Standard for Microanalytical Determination" aletinde yapılmıştır.

Çözücüde bulunan parafin, naften ve aromatiklerin belirlendiği PONA analizi; Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesinde, Packard 427 gaz kromatografisi ve onun kapiler cam jet seperatör ile bağlandığı Finnagan 3000 E quadropole kütle spektrofotometresinden oluşan GC/MS sisteminde yapılmıştır.

PONA analizinden önce, daha detaylı inceleme imkanı vermesi nedeni ile kreozot yağının çözücü ekstraksiyonu ile üç ayrı fraksiyona ayrılması düşünülmüştür. Belirli miktarda kreozot yağı üzerine yaklaşık on katı benzen ilave edilerek geri soğutucu altında 1/2 saat kaynatılmış, daha sonra ısıtıcı kapatılarak kalan ve içeriği soğumaya ve durulmaya bırakılmıştır. Benzende çözünen ve çözünmeyen fazların birbirinden ayrılması için süzme işlemi yapılmış, neticede kreozot yağının tamamının benzende çözüldüğü saptanmıştır. Benzeni, döner buharlaştırıcıda buharlaştırılarak tartılan balon üzerine daha sonra, yine yaklaşık on katı n-pentan konularak, yukarıdaki işlemler tekrarlanmış; böylece benzende çözünüp, n-pentan da çözünmeyen kesim ile benzende ve n-pentanda çözünen kesim süzülerek ayrılmışlardır. Her iki fraksiyon çözücüler döner buharlaştırıcıda buharlaştırıldıktan sonra, tartılmıştır.

Yukarıda anlatıldığı şekilde elde edilen yağlarda varlıkları düşünülen parafinik ve naftenik maddelerin aromatiklerden ayrılması

için silikagel (80-120 Mesh) üzerinden kolon kromatografisi yapılmıştır. Bunun için belirli miktarda yağ kolona yüklendikten sonra önce n-pentan ile elue edilmiş, daha sonra kolon THF ile yıkanmıştır. Böylece yağlardan elde edilen iki alt fraksiyonun ve asfaltlenleri içeren üçüncü fraksiyonun PONA analizi GC/MS sistemi ile yapılmıştır. Fraksiyonlarda bulunan çeşitli tür maddelerin varlıklarını belirlemek amacı ile, her bir fraksiyonun PYE UNICAM SP 1200 IR spektrofotometresi ile KBr diskler arasında spektrumları alınmıştır.

#### 2.4. Bomba Tipi Reaktör Deneyleri

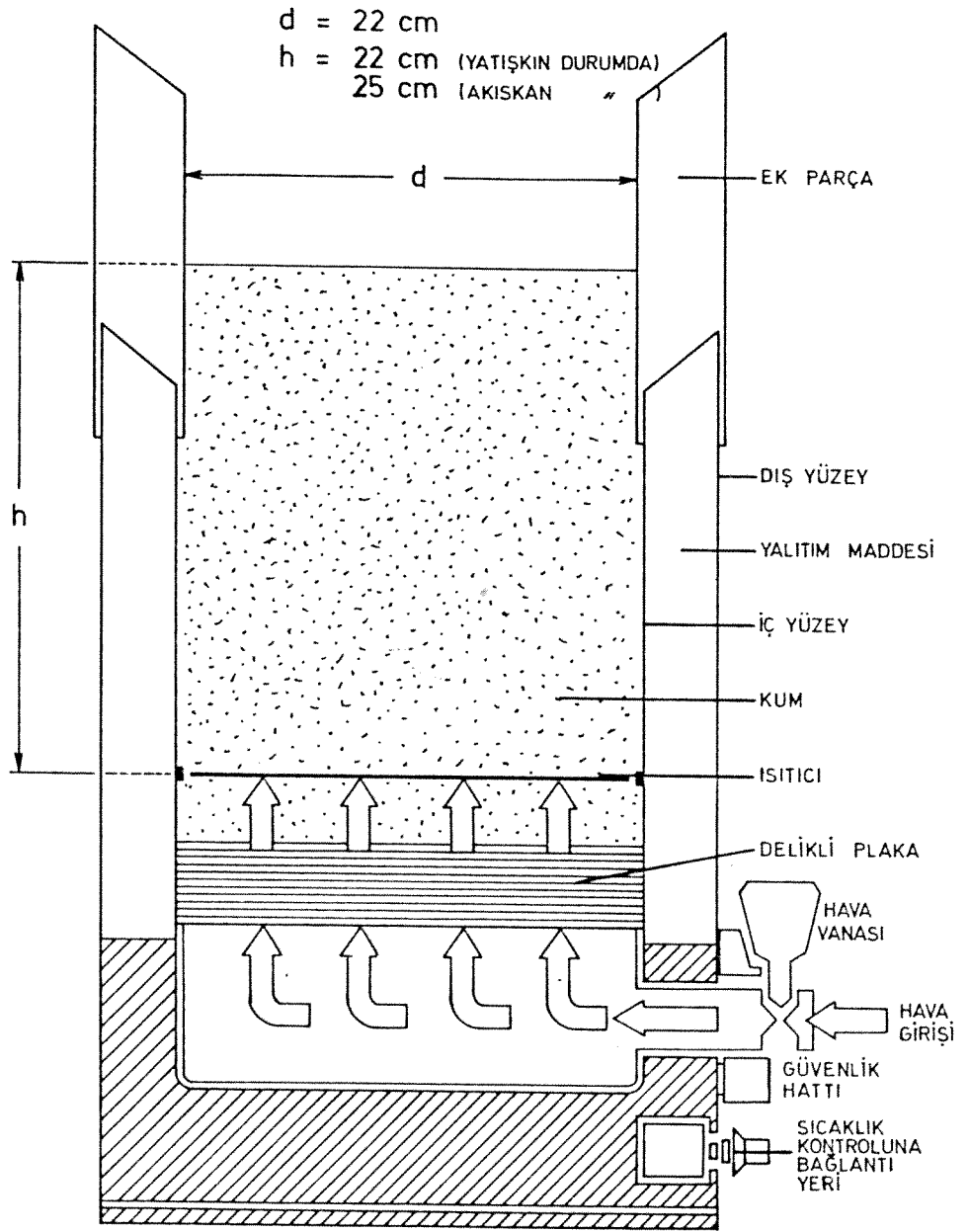
Ön tarama işleminde kullanılacak onbir linyit numunesinin sıvılaştırma deneyleri MTA Enstitüsü'nce bomba tipi reaktörde yürütülmüştür. Elde edilen ürün analizi ise Hacettepe Üniversitesi'nde yapılmıştır.

##### 2.4.1. Deney Düzeneği

Sıvılaştırma deneyleri akışkan yataklı bir kum banyosunun içinde ısıtılan bomba tipi reaktörde gerçekleştirilmiştir.

Sonradan üzerine eklenen parçayla birlikte akışkan kum yüksekliği 25 cm'ye çıkartılan banyonun (Techne SBL-2) kesit resmi Şekil 2.2 de görülmektedir. Isıtma ortamını oluşturan kum ortalama 0.13 mm boyutundaki ergitilmiş alimüna partiküllerinden oluşmaktadır. Hava kompresöründen gelen hava delikli plakanın üstündeki kumu akışkanlaştırmaktadır. Sıcaklık kontrolörü ile ısıtıcı plakaya akım gelmesi düzenlenerek yatağın ayarlanan biçimde ısınmasını sağlamaktadır.

Kum banyosu aşağı-yukarı hareket edebilen tekerlekli bir masanın üstüne monte edilmiştir. Aynı masa üstünde tepkime sonrası bombanın



Şekil 2.2. TECHNE SBL-2 Kum Banyosu

soğutulmak için daldırıldığı bir su kabı da bulunmaktadır.

Bomba, kum havuzunun içine, dikey olarak aşağı-yukarı hareket veren bir sallayıcıya takılarak daldırılır. Sallayıcı 5 cm genlikte, dakikada 250 ve 400 sallama yapabilecek şekilde iki devire ayarlanabilmektedir.

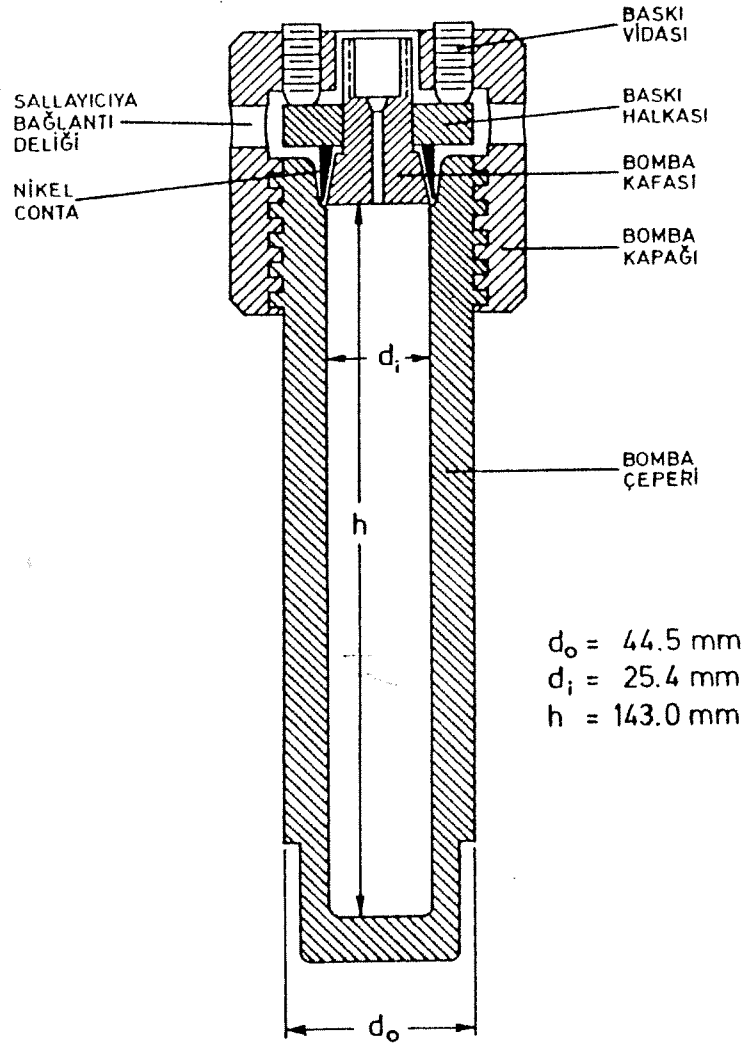
Parr 4740 yüksek basınç bombasının kesit görünümü Şekil 2.3'de verilmiştir. 71 ml kapasiteli, iç çapı 2.54 cm, derinliği 14.3 cm olan T-316 paslanmaz çelikten yapılmış bomba 600°C'ta 6000 psig (400 atm)'e dayanacak şekilde imal edilmiştir. Bombada sızdırmazlık, vidalı kapağın üstünde yer alan sıkıştırma vidalarının sıkıştırdığı baskı halkasının, bomba kafası çevresinde bulunan nikel contayı deforme etmesiyle sağlanır. Sistemin basınçlanması bomba kafasına vidalanan bir vana sistemi aracılığı ile yapılmaktadır. Basınç ölçümü ise hidrojen tüpü hattı ile bağlantısı kurulmuş bombanın orijinal göstergesi ile yapılmıştır.

#### 2.4.2. Ön Deneyler

##### 2.4.2.1. Kum Banyosu - Bomba Sisteminde Sıcaklık Kalibrasyonu

Bombanın içi ısı kapasitesi bakımından tepkime ortamını temsil edebilecek miktarda alümina ile doldurulmuş, alüminanın içine termokapıl daldırılmıştır. İkinci bir termokapıl ise bombanın dış duvarına bağlanmış ve degen kumun sıcaklığını ölçmekte kullanılmıştır. Kum havuzu çeşitli rejimlerde ısıtılarak her iki termokapıldan sıcaklıklar zamana karşı alınmıştır. Yürütülen yirmibeşi aşkın deneyle; 420°C, 400°C ve 380°C tepkime sıcaklıkları için:

- Arzulanan tepkime sıcaklığına ulaşmak için gerekli ön ısıtma zamanı,



Şekil 2.3. 4740 Parr Bombası



- Tepkime süresince sıcaklığı belirli bir düzeyde tutmak için izlenecek ısıtma düzeni,
- Kum havuzu sıcaklığı ile bomba içindeki sıcaklıklar arasındaki bağıntı bulunmuştur.

#### 2.4.2.2. Sallama Etkisinin Ölçülmesi

Bomba boyutlarında bir cam kabın içinde deneylerde kullanılacak miktarlarda kömür ve tetralin konularak sallayıcıya takılmış; 400 devir/dak. hızında her defasında, 250 devir/dak. hızında ise her üç vuruşta bir şarj bulamacının gaz boşluğunu tümüyle süpürdüğü gözlenmiştir. 400 devir/dak. düzeyindeki sallama hızı, görsel olarak yeterli bulunmuştur. Sallamanın dönüşüme etkisi Çan linyiti üzerinde yapılan ve sonuçları Tablo 2.5'de gösterilen deneylerle incelenmiştir.

Tablo 2.5. Sallama Hızının Sıvılaştırma Dönüşümüne Etkisi (Çan linyiti, tetralin: kömür = 2:1, 417-419°C, 70 atm ilk basınç)

Sallama hızı (devir/dak.)	0	250	400
Dönüşüm (% kkt)	62.2	85.7	90.6

Görüldüğü gibi sallama hızının tepkimeye etkisi önemli düzeydedir 250 ile 400 devir/dak arasındaki farka bakılarak, sallama hızının dönüşüme etkisinin 400 devir/dak'dan sonra çok azalacağı düşünülmüştür.

#### 2.4.2.3. Bomba Deneyleri

Bombanın içine çözücü/kömür oranı 2 olacak şekilde 15 gr tetralin ve kuru temelde 7.5 gr kömür konulur. Bomba kapağı kapatılır, vidaları sıkılır, bomba kafasına vana sistemi takılır. Gösterge aracılığıyla hidrojen tüpü hattına bağlanan bombanın içi iki kez yaklaşık 100 psi (6.8 atm)'ye kadar hidrojen ile doldurulup, boşaltılarak içindeki

hava süpürülür. Daha sonra bomba 1030 psi (70 atm) dolayında hidrojen ile doldurularak gösterge bağlı olarak basınç testi için 3 saat bırakılır. Kaçak olmadığı belirlenince ilk basınç ve sıcaklık kaydedilerek bomba, aksamına kum girmesini önleyecek şekilde cam yünü ve alüminyum kağıtla sarılır.

Kum banyosunun istenilen sıcaklığı kontrol edildikten sonra bomba sallayıcıya takılır ve kum sıcaklığını ölçmek için bir Chromel-Alumel termokapıl bağlanır. Kum havuzu hızla yükseltilerek, bomba dibi kum yüzeyine değdiği andan itibaren sallamaya ve zaman tutmaya başlanır. Zamana karşı kum sıcaklığı değerleri sürekli kaydedilir. Deneylerde tepkime sıcaklığı 420°C, ön ısıtma zamanı 12' 20" ve tepkime süresi 15' olarak seçilmiştir. Deney süresi sonunda kum havuzu hızla indirilir, su banyosu yukarı kaldırılarak bomba içine daldırılır Bomba ve içeriği 10 dakikada oda sıcaklığına ulaşmaktadır. Sallayıcıdan sökülen bomba göstergeye takılarak son basınç ve sıcaklık değerleri kaydedilir. Deney şartları Tablo 2.6.'de etraflıca verilmiştir.

Bomba içinde oluşan gaz atmosfere atıldıktan sonra bomba açılır. İçindeki sıvı ve katı artık tetrahidrofuranla yıkanarak bir şişeye aktarılır. Şişenin içi azotla süpürülerek kapağı sıkıca kapatılır ve ürün analizine hazır duruma getirilir.

Tablo 2.6. Bomba Tipi Reaktör Deney Şartları

KÖMÜR CİNSİ	GİRDİLER		KÜL YÜZDESİ* (k.t.)	İŞLETME KOŞULLARI		
	KÖMÜR MİKTARI (k.t.),gr.	ÇÖZÜCÜ MİKTARI gr		SICAKLIK (°C) T <sub>tepkime</sub>	BASINÇ (psig) P <sub>ilk</sub>	P <sub>son</sub> (Soğuk)
BEYPAZARI	7.50	15.01	40.44	419	1007	793
	7.49	15.00		420	1010	803
BEYŞEHİR	7.50	14.98	40.83	419	1017	931
	7.50	15.01		418	1013	824
	7.52	15.02		419	1027	973
ÇAN	7.50	15.00	20.77	420	1018	935
	7.50	15.00		419	1026	-
	7.56	15.02		419	1020	954
ELBİSTAN	7.50	15.02	39.86	417	1027	-
	7.54	14.99		419	1027	1011
KANGAL	7.33	15.01	45.21	419	1000	997
	7.49	15.00		420	1012	1033
KARLIOVA	7.53	15.01	44.41	420	1035	925
	7.52	15.02		419	1018	795
	7.53	14.99		419	999	774
	7.53	15.00		419	1043	-
MENGEN	7.50	15.01	20.56	419	1020	745
	7.56	15.00		420	1007	788
	7.67	15.00		420	1010	961
SEYİTÖMER	7.50	14.99	17.13	421	1007	915
	7.50	15.00		421	1018	930
	7.50	15.00		423	1029	896
	7.52	15.02		417	1015	939
SOMA	7.50	15.02	29.26	419	1025	1011
	7.50	15.02		419	1010	954
TUNÇBİLEK	7.57	15.00	37.17	420	998	810
	7.50	15.01		420	1032	839
YATAĞAN	7.49	15.00	22.50	420	1014	1055
	7.50	14.98		419	1038	929
	7.57	15.02		4.9	1022	911

\* Kül yüzdesi değerleri 520°C'de elde edilen değerlerdir.

## 2.5. Kesikli Reaktör Deneyleri

### 2.5.1. Kesikli Reaktör Deneyleri İçin Numune Seçimi

Türk linyitlerinin rezerv durumları ve özellikleri gözönüne alınarak onbir linyit numunesi ile yapılan ön tarama deneyleri sonuçlarının ışığı altında kesikli reaktör sisteminde öncelikle üç linyit numunesi ile deneylerin yapılması uygun görülmüştür. Bu numuneler, toplam rezervleri ve jeolojik yaşları olarak; Beyyazarı-Çayırhan ( $400 \times 10^6$  ton, Miosen), Bingöl-Karlıova ( $89 \times 10^6$ , Neojen) ve Bolu-Mengen ( $73 \times 10^6$ , Miosen) dir. Tarama deneyleri sonucunda Beypazarı linyiti ile toplam sıvı verimi açısından yüksek değerlere ulaşılmış olup, ayrıca bu numune yaşlı linyitlere örnek olarak ve daha önce yapılan çalışmalarda da kullanıldığı için mukayese edilebilecek veri fazlalığı nedeni ile seçilmiştir. Karlıova ve Mengen linyitleri ile de hem sıvı verimi hem de yağ ürün açısından yüksek değerler elde edilmiş olduğu için daha ayrıntılı çalışmaya uygun görülmüştür.

### 2.5.2. Kesikli Reaktör Sistemi İçin Deney Dizaynı Yöntemi

Laboratuvar ölçeğinde yapılan çalışmalarda yaygın olarak kullanılan deney dizayn yöntemleri; faktöryel dizayn, kısmi faktöryel dizayn ve Box-Wilson dizayn yöntemi olmak üzere üç grupta toplanabilir. (Murphy, 1977; Chilton, Perry 1979; Himmelblau, 1970).

Faktöryel dizayn belirlenen düzeylerde incelenecek değişkenlerin mümkün bütün kombinasyonlarını içermektedir. Bu yönüme göre,

$$\text{Deney sayısı} = (\text{Düzey sayısı})^{(\text{Değişken sayısı})}$$

şeklinde belirlenmekte olup, özellikle yüksek değişken ve düzey sayılarında deney sayısının çok fazla olmasından dolayı pratik değildir.

Kısmi faktöryel dizayn yönteminde ise klasik faktöryel dizayn yöntemiyle bulunan deney sayısı simetrik noktaların ortadan kaldırılması için belli bir faktörle çarpılarak belirlenir.

Box-Wilson yöntemi ise, bu projede olduğu gibi, özellikle yüksek değişken ve düzey sayılarının inceleneyeceği durum için uygun görülmüştür. Diğer iki yöntem ile mukayese edildiğinde daha az deney sayısı ile daha fazla düzeyde değişkenlerin incelenmesine imkan verilmektedir. Bu yöntemde her bir değişken beş düzeyde değiştirilmektedir.

Bu çalışmada, kesikli reaktör sisteminde yapılacak deneyler için aşağıda çalışma aralıkları belirtilen değişkenlerin incelenmesi uygun görülmüştür.

<u>Değişken</u>	<u>Çalışma Aralığı</u>
P, atm (Soğuk dolun basıncı)	30 - 60
T, °C (Reaksiyon sıcaklığı)	400 - 440
C/S, (Kömür/çözücü oranı)	1/3 - 1/1
C <sub>c</sub> , % (Katalizör yüzdesi)	0 - 10
t, dak.(Reaksiyon süresi)	5 - 65

Bu değişkenlerin beş düzeyde değiştirilmesi ile her bir kömür numunesi için 27 deney yapılması gerekmekte olup, deney dizaynı çalışma koşulları Tablo 2.7'de özetlenmiştir.

### 2.5.3. Deney Düzenegi

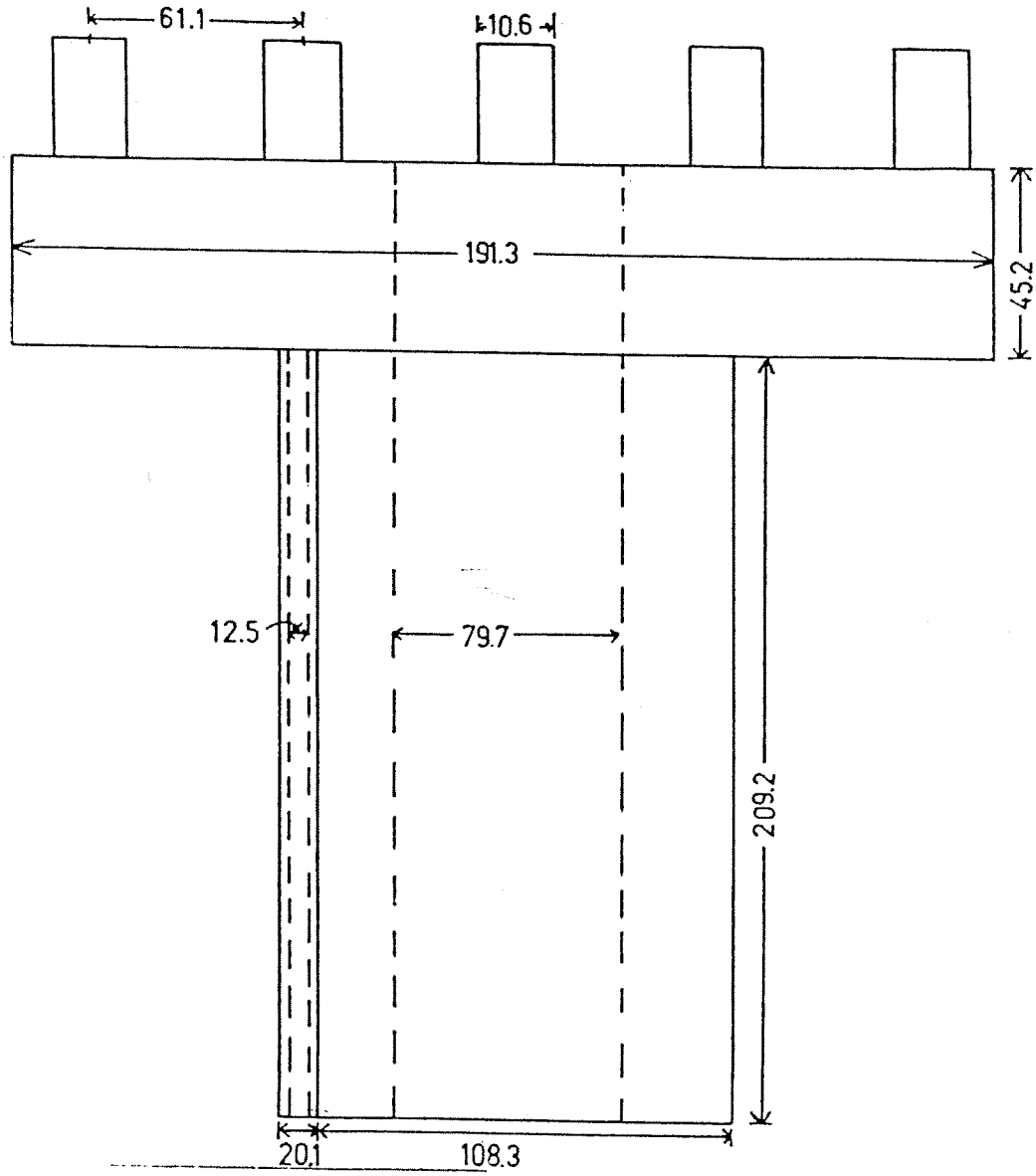
Çeşitli değişkenlerin linyitlerin sıvılaşmasına etkilerini incelemek amacıyla tasarlanan deneyler, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan sallamalı otoklav sisteminde (Karl Kolb Company, Seri No: 9319, 1000 ml kapasite,  $P_{max} = 200$  atm.  $T_{max} = 450^{\circ}\text{C}$ ) yürütülmektedir. Otoklavın şematik görünümü Şekil 2.4'de gösterilmektedir. Otoklav ostenik krom-nikel-molibden çeliğinden yapılmıştır ve dıştan 5 kW gücünde bir ısıtıcı vasıtası ile ısıtılmaktadır. Otoklavın ileri, geri hareketini sağlayabilen bir çalkalama sistemi bulunmaktadır. Çalkalama sistemi dakikada 90 devir yapabilecek şekilde ayarlanmıştır. Otoklav kapağı vidalı olup, kapağa bağlı bir basınç göstergesi bulunmaktadır.

### 2.5.4. Deney Yöntemi

#### 2.5.4.1. Ön Deneyler

Deney süresince otoklav iç sıcaklığını ölçmek mümkün olmadığı için öncelikle sıcaklık kalibrasyonu yapılmıştır. Otoklavın içi ısı kapasitesi bakımından tepkime ortamını temsil edebilecek miktarda kum ile doldurulmuş, kumun içine termokapıl daldırılmıştır. İkinci bir termokapıl ise otoklavın dış duvarında bulunan bir termovel içerişine yerleştirilmiştir. Çeşitli rejimlerde ısıtma uygulanarak her iki termokapılın gösterdiği sıcaklık değerleri zamana karşı kaydedilmiştir. Yürütülen deneyler sonucunda  $400^{\circ}\text{C}$ ,  $411^{\circ}\text{C}$ ,  $420^{\circ}\text{C}$ ,  $429^{\circ}\text{C}$  ve  $440^{\circ}\text{C}$  tepkime sıcaklıkları için:

- Arzulanan tepkime sıcaklığına ulaşmak için gerekli ön ısıtma zamanı,
- Tepkime süresince sıcaklığı belirli bir düzeyde tutmak için izlenecek ısıtma programı,
- Otoklavın iç ve dış sıcaklıkları arasındaki bağıntı bulunmuştur



Şekil 2.4. Otoklavın Şematik Görünümü  
(Boyutlar mm olarak verilmiştir.)

Tablo 2.7. Box-Wilson Deney Dizaynı Çalışma Koşulları  
(5 Değişken - 5 Düzey)

DENEY SAYISI	EKSENEL NOKTALAR				
	P, atm.	T, °C	C	C <sub>c</sub> (%)	t, dak.
1	30	420	2/3	5	35
2	60	420	2/3	5	35
3	45	400	2/3	5	35
4	45	440	2/3	5	35
5	45	420	1/3	5	35
6	45	420	1/1	5	35
7	45	420	2/3	0	35
8	45	420	2/3	10	35
9	45	420	2/3	5	5
10	45	420	2/3	5	65
	FAKTÖRYEL NOKTALAR				
11	52	429	0.82	7.3	48
12	52	411	0.52	2.8	22
13	52	411	0.82	7.3	48
14	38	411	0.82	2.8	22
15	52	429	0.82	2.8	48
16	38	411	0.52	2.8	48
17	38	411	0.82	7.3	48
18	52	411	0.82	2.8	22
19	38	429	0.82	2.8	48
20	52	411	0.52	2.8	48
21	52	411	0.52	7.3	48
22	38	429	0.52	7.3	22
23	52	411	0.82	7.3	22
24	38	411	0.82	7.3	22
25	52	429	0.52	7.3	22
26	38	411	0.52	7.3	48
	MERKEZ NOKTALAR				
27	45	420	2/3	5	35



#### 2.5.4.2. Otoklav Deneyleri

Deney programında belirtilen kömür/çözücü oranlarına göre; kömür miktarı kuru temelde 40 gr olacak şekilde kömür ve çözücü olarak kullanılan kreozot yağı, otoklavın içine yerleştirilen cam-kaba konulmaktadır. Kataliz ile yapılan deneylerde ise kataliz miktarı aynı temelde belirlenmektedir. Otoklavın kapağı kapatılıp, vidaları sıkıldıktan sonra azot tüpü hattına bağlanarak içindeki hava; yaklaşık 6-7 atm dolayında azot ile doldurulup, boşaltılarak süpürülmektedir. Daha sonra deney programında belirtilen dolun basıncında hidrojen ile doldurularak, basınç testi için 2-3 saat bırakılmaktadır. Basınç otoklav kapağına tespit edilmiş basınç göstergesi ile gözlenmektedir. Kaçak olmadığı belirlenen otoklav ısıtıcısının içine yerleştirilmekte, ilk sıcaklık ve basınç değeri kaydedilerek deneye başlanmaktadır. Sıcaklık, otoklav dış duvarında bulunan bir termovel içine yerleştirilen demir-konstantan termokapıl ile ölçülmekte ve zamana karşı sıcaklık değerleri sürekli kaydedilmektedir.

Deney programına uygun tepkime sıcaklığında yürütülen deney belirlenen deney süresi sonunda tamamlanmaktadır. Soğutma işlemi bir fan ile gerçekleştirilmektedir, oda sıcaklığına ulaşıldığında son basınç ve sıcaklık değerleri kaydedilmektedir. Otoklav içerisinde oluşan gaz 0.1 M çinko asetat çözeltisi içeren  $H_2S$  tuzaklarından geçirilerek, hacminin belirlenmesi için gazometrede toplanmaktadır.

Gaz boşaltma işleminin tamamlanmasından sonra otoklav kapağı açılarak içindeki sıvı ve katıdan oluşan karışım toluen ile yıkanmakta ve bir şişede toplanarak ürün analizine hazır duruma getirilmektedir.

## 2.6. Ürün Analizleri

İki ayrı reaktörden elde edilen ürünler değişik taşıyıcı yağ içerdiklerinden dolayı temelde aynı esasa dayanan fakat bazı noktalarda ayrılan yöntemlerle analiz edilmişlerdir.

### 2.6.1. Bomba Tipi Reaktör Ürün Analizi

Sıvılaştırma deneyleri sonucunda elde edilen ürünün analizi Hacettepe Üniversitesinde yapılmıştır. Kullanılan analiz metodu aşağıda özetlendiği gibi çeşitli basamaklardan meydana gelmiştir.

1. Reaktörden alınan karışım vakum ortamında süzülerek, sıvı ürün dönüşmeyen kömürden ayrılır. Süzme işlemi sırasında dönüşmeyen katıdan sıvı ürünün tam olarak ayrılmasını sağlamak amacıyla, çözücü olarak THF kullanılarak yıkama işlemi yapılır.

2. Süzüntü alınarak sodyum sülfat ile suyunun uzaklaştırılması sağlanır. İşlemden önce sıvı ürün karışımında bulunan su,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile kristal suyu oluşturur. Sodyum sülfatı uzaklaştırmak amacıyla, karışım vakum ortamında süzülür. İşlem sonrasında çözücü olarak THF kullanılarak, sodyum sülfat kömür sıvısından tamamen arınmaya kadar yıkanır.

3. Birinci basamakta elde edilen dönüşmeyen katı vakumlu etüvde  $105^\circ\text{C}$ 'de 1.5 saat süre ile kurutulur ve dönüşmeyen katı ağırlığı ( $W_R$ ) tartım yoluyla bulunur. Elde edilen verilerden toplam dönüşüm hesaplanır.

4. Yıkama işleminde çözücü olarak kullanılan THF'in kömür sıvısından uzaklaştırılması amacıyla, ikinci basamakta elde edilen süzüntü döner buharlaştırıcıda buharlaştırılır. Buharlaştırma sırasında aşağıda belirtilen sıcaklık programı uygulanmaktadır.

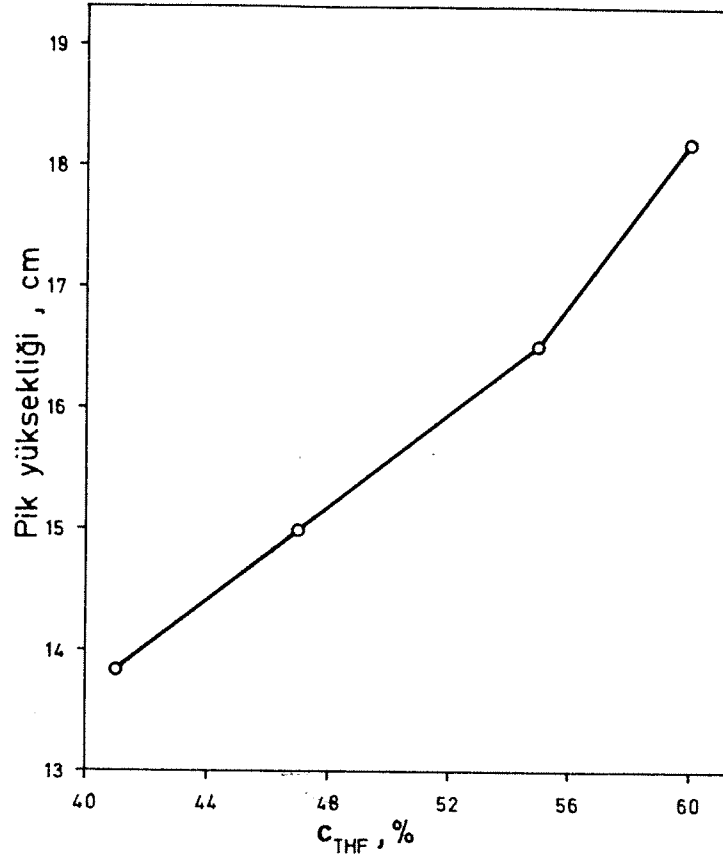
<u>T (°C)</u>	<u>t (dk)</u>
75 - 76	60
80	15

Buharlaştırma işlemi, elde edilecek konsantre çözeltilerdeki THF içeriği yaklaşık ağırlıkça % 50 dolayına ulaşınca kadar, devam etmektedir. Buharlaştırma işlemi sonucunda elde edilen sıvı karışımın (kömür sıvısı + tetralin + THF) ağırlığı ( $W_L$ ) tartım yoluyla belirlenmektedir.

5. Konsantre ürünlerdeki THF derişimi, aşağıda işlem karakteristikleri özetlenen gaz kromatografında analiz yapılarak, bulunmaktadır.

Gaz Kromatografı	: Becker - Packard, Model 409
Kolon	: Selit üzerinde SE 30 (% 5'lik)
Detektör tipi	: FID
Enjeksiyon sıcaklığı:	Oda sıcaklığı
Kolon sıcaklığı	: 90°C (izotermal)
Detektör sıcaklığı	: 280°C
Taşıyıcı gaz	: N <sub>2</sub> (30 ml/dk)
Hassasiyet	: 256
Enjeksiyon miktarı	: 1 µl

THF için yaklaşık 20 sn'lik alıkonma süresi, tetralin içinse yaklaşık 60 sn'lik alıkonma süresiyle iki keskin pik, yanında naftalinden kaynaklanan küçük bir pik olmak üzere kromatogramda üç ana pikin varlığı gözlenmektedir. Değişiklik derişimlerde THF + tetralin standart çözeltilerine ait pik yüksekliklerinden yararlanarak hazırlanan kalibrasyon eğrisi (Şekil 2.5), yardımıyla numuneye ait THF derişimi ( $C_{THF}$ ) belirlenmektedir. Elde edilen veriler sıvı veriminin hesaplanmasında kullanılmaktadır.



Şekil 2.5. Kromatografi Kalibrasyon Eğrisi

6. Elde edilen sıvı ürün dağılımını tanımlamak üzere değişik çözücüler ile fraksiyonlara ayırma tekniği kullanılmaktadır. Aşağıda belirtilen çözücüler kullanılarak ürün; yağlar, asfaltlenler ve preasfaltlenler şeklinde üç fraksiyona ayrılmaktadır.

Yağlar : heksan da çözünenler  
 Asfaltlenler : heksan da çözünmeyip, toluen de çözünenler  
 Preasfaltlenler : toluen de çözünmeyenler.

İlk aşamada konsantre çözeltiyi temsil eden örneğin heksana ilavesiyle (hacimsal oran olarak sırasıyla 1:40) preasfaltlenler ve asfaltlenler çökmektedir. Çökelek çözeltiden vakum ortamında süzme

yoluyla ayrıldıktan ve etüvde 105°C'da 1 saat kurutulduktan sonra, ağırlığı belirlenir (h).

Daha sonra konsantre çözeltiyi temsil eden örneğin toluene ilavesiyle (hacimsel oran olarak 1:40) preasfaltenler çöktürülür. Elde edilen çökelek ilk aşamada olduğu gibi kurutulur ve tartılır (b).

Elde edilen veriler aşağıdaki eşitlikler aracılığıyla değerlendirilmektedir.

Toplam Dönüşüm;

$$C_t = \frac{W_c - W_R}{W_c (1-a)} \times 100$$

Sıvı Verimi;

$$L = \frac{W_L (1-C_{THF}) - W_{TET}}{W_c (1-a)} \times 100$$

Ürün Fraksiyonları;

$$\% P = \left(\frac{b}{B}\right) \times \frac{W_L}{W_L (1-C_{THF}) - W_{TET}} \times 100$$

$$\% A = \left(\frac{h}{H}\right) \times \frac{W_L}{W_L (1-C_{THF}) - W_{TET}} \times 100 - (\%P)$$

$$\% O = 100 - (\% P) - (\% A)$$

Bu eşitliklerde kullanılan semboller aşağıda özetlenmektedir.

- A : Sıvı üründe asfalten yüzdesi  
a : Kömürün kül kesri (kuru temel, 520°C)  
B : Toluene presipitasyonu için alınan konsantre çözelti ağırlığı(gr)

- b : Toluen presipitasyonunda oluşan çökelek ağırlığı (gr)  
C<sub>t</sub> : Kömürün toplam dönüşümü (k.k.t.)  
H : Heksan presipitasyonu için alınan konsantre çözelti ağırlığı (gr)  
h : Heksan presipitasyonunda oluşan çökelek ağırlığı (gr)  
L : Sıvı verimi (k.k.t.)  
O : Sıvı ürünün yağ yüzdesi (%)  
P : Sıvı ürünün preasfalten yüzdesi (%)  
W<sub>C</sub> : Reaktöre yüklenen kömür ağırlığı (gr, k.t.)  
W<sub>L</sub> : (THF + TET + Kömür sıvısı) içerikli konsantre çözelti ağırlığı (gr).  
W<sub>R</sub> : Dönüşmeyen kömür ağırlığı (gr.)  
W<sub>TET</sub> : Reaktöre yüklenen çözücü (= tetralin) ağırlığı (gr)

## 2.6.2. Kesikli Reaktör Ürün Analizi

### 2.6.2.1. Ürün Fraksiyonlama Yöntemi

1. Reaktörden alınan cam kabın içeriği önceden kuru tartımı alınmış kartuşa aktarılır.

2. Cam kabın dışına taşan kısım ise toluen ile yıkanarak alınır ve toluen destilasyonu yapılarak sıvı ürünün su miktarı belirlenir.

3. 1. No'lu işlemden kartuşa aktarılan katı Soxhlet cihazında toluen ile 24 saat süre ile ekstrakte edilir. Kartuş vakum ortamında 105°C'da 2 saat süre ile kurutulur ve tartım yoluyla preasfalten + dönüşmeyen katı ağırlığı (W<sub>P</sub>+ W<sub>R</sub>) bulunur.

4. Toluen ekstraksiyonundan elde edilen sıvı karışımı, 2. No'lu işlemde elde edilen sıvı karışımıyla birleştirilir. Karışım toluenin uzaklaştırılması amacıyla döner buharlaştırıcıda aşağıdaki sıcaklık programı uygulanarak buharlaştırılır.

<u>T (°C)</u>	<u>t (dk)</u>
120	30
125	10

5. Sıvı ürün miktarının tamamının yaklaşık 40 katı heksan ilavesiyle çöktürme yapılır. Çöken katı kısım kartuşa aktarılır ve 24 saat süre ile Soxhelet cihazında heksan ile ekstrakte edilir. Vakum ortamında kurutma işleminden sonra kartuş ağırlığı ( $W_A$ ) bulunur.

6. 3 No'lu işlemde elde edilen katı ( $W_P + W_R$ ) Soxhelet THF ile 24 saat süre ile ekstrakte edilir. Kartuş vakum ortamında 105°C'de 2 saat süre ile kurutulur ve tartım yoluyla dönüşmeyen katı ağırlığı ( $W_R$ ) ve kül kesri (b) bulunur.

7. Heksan ekstraksiyonundan elde edilen sıvı karışımı heksanın uzaklaştırılması amacıyla döner buharlaştırıcıda aşağıdaki sıcaklık programı uygulanarak buharlaştırılır. Buharlaştırma işlemi heksanın yağlardan tamamiyle ayrılmasına kadar sürdürülür. Sabit tartıma ulaşıldığında yağ ağırlığı ( $W_0$ ) bulunur.

<u>T (°C)</u>	<u>t (dk)</u>
70 - 75	30
80	10

Elde edilen veriler Bölüm 2.6.1'de verilen eşitliklerin, dönüşmeyen kömürde ayrıca kül tayini yapılarak düzeltilmesi ile elde edilen eşitlikler aracılığıyla değerlendirilmektedir.

Toplam Dönüşüm;

$$C_t = \frac{W_C (1-a) (1-M) - W_R (1-b)}{W_C (1-a) (1-M)} \times 100$$

Sıvı Verimi;

$$C_L = \frac{W_L}{W_C(1-a)(1-M)} \times 100$$

Ürün Fraksiyonları;

$$P = \frac{W_P}{W_L} \times 100$$

$$A = \frac{W_A}{W_L} \times 100$$

$$O = \frac{W_O}{W_L} \times 100$$

Bu eşitliklerde kullanılan semboller aşağıda özetlenmektedir.

- A : Kömür sıvısındaki asfaltın miktarı, %  
a : Kömür kül kesri (k.t.)  
b : Artık kül kesri (k.t.)  
C<sub>L</sub> : Sıvı verimi (k.k.t.), %  
C<sub>t</sub> : Toplam dönüşüm (k.k.t.), %  
M : Kömür nem kesri, %  
O : Kömür sıvısındaki yağ miktarı, %  
P : Kömür sıvısındaki preasfaltın miktarı, %  
W<sub>A</sub> : Kömür sıvısındaki asfaltın ağırlığı, gr.  
W<sub>C</sub> : Reaktöre yüklenen kömür ağırlığı, gr. (Nemli temel)  
W<sub>L</sub> : Kömür sıvısı ağırlığı, gr.  
W<sub>O</sub> : Kömür sıvısındaki oil ağırlığı, gr.  
W<sub>P</sub> : Kömür sıvısındaki preasfaltın ağırlığı, gr.  
W<sub>R</sub> : Dönüşmeyen kömür ağırlığı, gr.



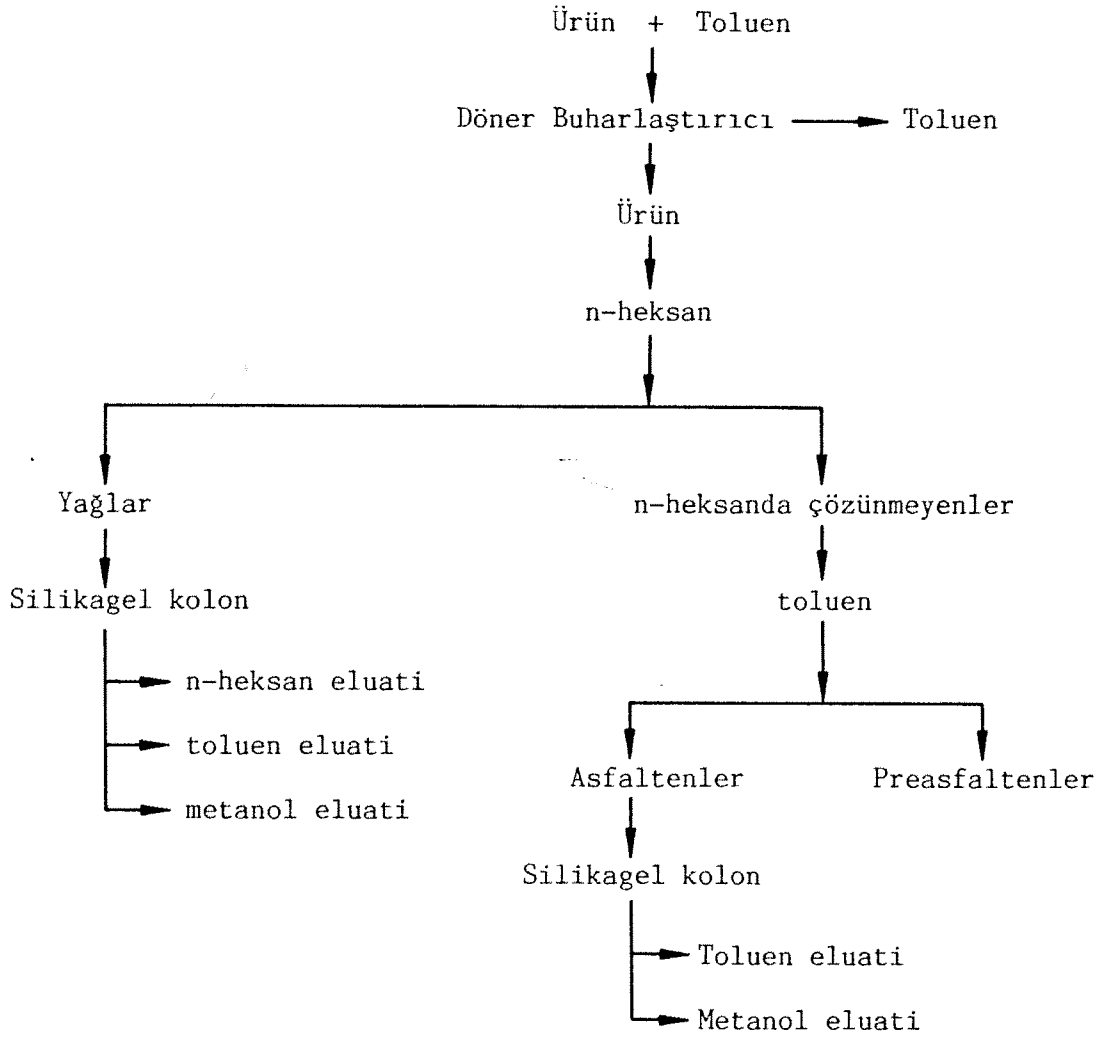
#### 2.6.2.2. Kolon Kromatografisi

Bölüm 2.6.2.1.de belirtildiği gibi, üründen yağlar, asfaltenler ve preasfaltenler olmak üzere üç ana fraksiyon elde edildikten sonra, bu fraksiyonların kolon kromatografisi ile alt fraksiyonlanmasına geçilmiş, bunun içinde önce yağlar çok az n-heksanda çözülerek daha önceden hazırlanmış, 80-100 mesh irilikte 2 cm çap ve 30 cm yükseklikte silikagel içeren kolona yüklenmiş ve sırası ile önce n-heksan, sonra toluen ve son olarakta, kolon yıkamak gayesi ile, metanol ile elue edilmiştir. Böylece yağlar yukarıdaki eluasyon sırasında paralel olarak parafinik, aromatik ve oksijenli bileşikleri içeren üç alt fraksiyona ayrılmıştır. Her bir alt fraksiyon, çözücüleri döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra tartılmıştır. Benzer şekilde, asfaltenler de aynı ölçülerde ancak yeni hazırlanmış başka bir silikagel kolona çok az toluen ile çözülerek yüklenmiş ve önce toluen daha sonra da metanol ile elue edilmiştir. Eluasyon sonunda elde edilen iki alt fraksiyon çözücüleri uzaklaştırıldıktan sonra tartılmıştır. Ürün fraksiyonlama ve kolon kromatografisi yöntemleri Şekil 2.6.'da özetlenmiştir.

#### 2.6.2.3. Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrofotometresi Analizleri

2.6.2.2. de anlatıldığı ve Şekil 2.6'da şematik olarak gösterildiği şekilde elde edilen beş alt fraksiyon daha sonra, önce GC sonra da GC/MS sisteminde analizlenmişlerdir.

GC/MS sistemi 427 Packard Gaz kromatografisi ve ona cam jet seperator ile bağlı Finnigan 3000E Quadrupole kütle spektrometresinden oluşmaktadır. Analizlerde taşıyıcı gaz olarak He kullanılmış, kütle spektrometresinde EI detektörde iyonlaşma 70 eV ve genellikle 0.724 mPA basıncında gerçekleştirilmiştir. GC ayırmaları ise genellikle



Şekil 2.6. Ürün Analiz Şeması

fraksiyonların özelliklerine bağlı sıcaklık programlarında 2 m uzunlukta cam, chromosorb A-AW üzerine emdirilmiş %3'lük OV.101 dolgulu kolonlarda gerçekleştirilmiştir.

#### 2.6.2.4. Sıvı Ürün Alt Fraksiyonlarının Infrared Spektrum Analizleri

Sıvılaştırma deneylerinden elde edilen ürünler yukarıda belirtildiği şekilde çözücü özütlemesi ve kolon kromatografisi yöntemleri ile alt fraksiyonlarına ayrıldıktan sonra infrared spektrometresi ile yapıları incelenmiştir. Fraksiyonların infrared spektrömları Pye Unicam SP 1200 infrared spektrometresi ile alınmıştır. KBr tabletleri hazırlandıktan sonra, çözücü içindeki fraksiyonlar bir damlalık yardımı ile bu tabletlerin üzerine damlatılmakta, çözücü azot atmosferi altında buharlaştırıldıktan sonra, tablet üstünde kalan örneğin infrared spektrumu alınmaktadır. Bu yöntemin avantajı, fraksiyonun içinde bulunduğu çözücüden, solventin damıtma yolu ile ayrılması sırasında olabilecek oksitlenme tepkimelerinin, oda sıcaklığında ve azot atmosferinde solventin uzaklaştırılması ile minimuma indirilmesidir.

### 3. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. Linyit Tanımlama Analiz Sonuçları

##### 3.1.1. Kısa ve Elemental Analiz Sonuçları

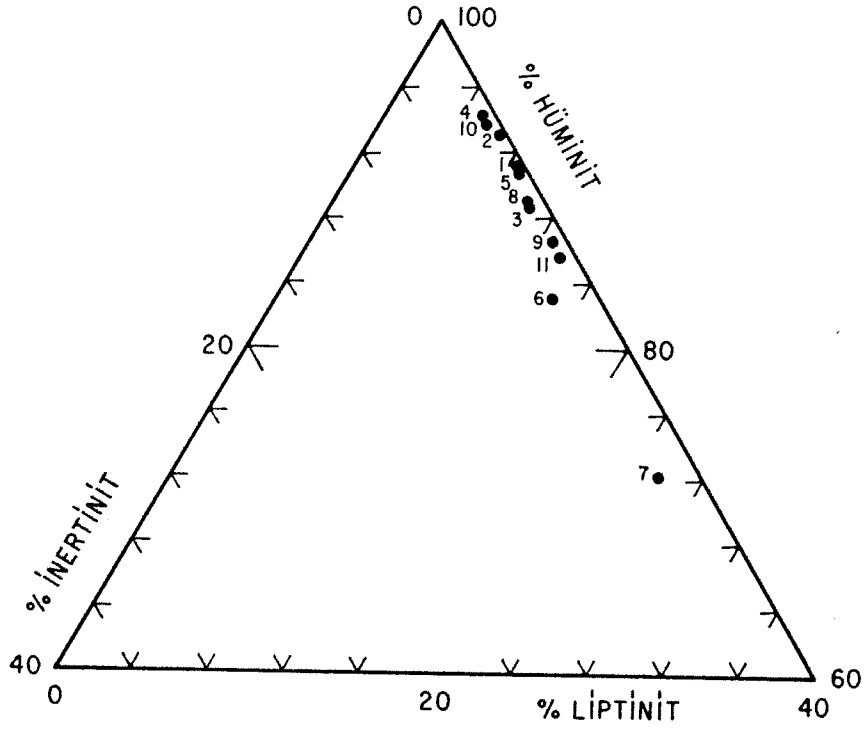
Linyit numunelerinin Bölüm 2.3.1.'de açıklanan şekilde yapılmış olan kısa ve elemental analiz sonuçları Tablo 3.1. ve 3.2 de gösterilmiştir. Kısa analiz sonuçları nemli ve kuru temeller üzerinden, elemental analiz sonuçları ise kuru ve kuru-külsüz temeller üzerinden verilmiştir.

##### 3.1.2. Petrografik Analiz Sonuçları

Linyit örneklerinin bölüm 2.3.2'de açıklandığı şekilde incelenmiş bulunan maseral grup analizleri Tablo 3.3'de gösterilmiştir. Linyit numunelerinden Karlıova ve Kangal yüksek oranlarda liptinit içermektedirler. Ayrıca Kangal linyitinde inertinit miktarı oldukça yüksektir. Bilindiği gibi gerek liptinit, gerekse inertinit miktarlarının yüksek olması hidrojenlenme ile elde edilecek sıvı ürünler negatif etki etmektedir (Elliot (Editor), 1981).

Linyit numunelerinin Şekil 3.1'de gösterilen maseral grup dağılımları incelendiğinde linyitlerin aynı bölgede toplandıkları görülmektedir. Bu durum daha önce yapılmış araştırmalarla uyum göstermektedir. (Doğru, 1978). Şekilde görülen sayıların karşılığı olan linyit numuneleri Tablo 3.3 de verilmiştir.

Teknolojik açıdan önem taşıyan pirit miktarı, kömür bünyesi içinde olan ve olmayan şeklinde ikiye ayrılarak sayılmıştır. Bu sayımlara dayanarak linyit bünyesi içindeki piritin toplam pirit oranı hesaplanmış ve Tablo 3.4 de gösterilmiştir. Linyit numunelerinden Karlıova hiç pirit içermemekte, Tunçbilek ise linyit bünyesinde



Şekil 3.1. Maseral Grup Dağılımları

pirit içermemektedir. Dolayısıyla herhangi bir ayırma yöntemi ile Tunçbilek linyitinden pirit uzaklaştırılabilir. Buna karşılık Yatağan linyitinde piritin tamamı linyitin bünyesinde bulunmakta olup, mekanik yöntemlerle ayrılması mümkün değildir. Diğer numunelerde elde edilen değerler bu limit durumlar arasında kalmaktadır.

TABLO 3.1. Kısa Analiz

KÖMÜR TÜRÜ	NEMLİ TEMEL			KURU TEMEL			
	NEM %	UÇUCU MADDE %	SABİT KARBON %	KÜL %	UÇUCU MADDE %	SABİT KARBON %	KÜL %
KARLIOVA	29.7	26.7	14.9	28.7	38.0	21.2	40.8
SİVAS-KANGAL	30.6	22.8	15.3	31.3	32.9	22.0	45.1
SEYİTÖMER	17.0	48.5	25.1	9.4	58.4	30.2	11.4
YATAÇAN	30.6	41.1	17.8	10.5	59.2	25.7	15.1
SOMA	9.2	49.7	24.7	16.4	54.7	27.2	18.1
TUNÇBİLEK	8.8	31.0	28.3	31.9	34.0	31.0	35.0
ÇAN	15.7	45.5	26.5	12.3	54.0	31.4	14.6
ELBİSTAN	31.1	39.7	12.1	17.1	57.6	17.6	24.8
BEYPAZARI	18.4	28.9	22.2	30.5	35.4	27.2	37.4
KONYA-BEYŞEHİR	24.2	36.2	15.9	23.7	47.8	21.0	31.2
BOLU-MENGEN	12.7	44.1	27.0	16.2	50.5	30.9	18.8

TABLO 3.2. Elemental Analiz

KÖMÜR TÜRÜ	KURU TEMEL (%)					KURU KÜLSÜZ TEMEL (%)					
	C	H	S(org.)	Kül	N	O	C	H	S	N	O
KARLIOVA	21.9	2.6	3.3	40.8	0.9	30.5	37.0	4.4	5.6	1.5	51.5
SİVAS-KANGAL	19.7	2.7	0.2	45.1	0.8	31.5	35.9	4.9	0.4	1.4	57.4
SEYİTÖMER	55.3	4.0	0.9	11.4	1.7	26.7	62.4	4.5	1.0	1.9	30.2
YATAĞAN	38.8	3.8	3.8	15.1	1.3	37.2	45.7	4.5	4.5	1.5	43.8
SOMA	48.8	3.5	0.4	18.1	0.9	28.3	59.6	4.3	0.5	1.1	34.5
TUNÇBİLEK	44.8	3.7	0.7	35.0	1.6	14.2	68.9	5.7	1.1	2.5	21.8
ÇAN	46.3	4.1	1.5	14.6	1.4	32.1	54.2	4.8	1.8	1.6	37.6
ELBİSTAN	41.6	4.5	2.8	24.8	1.1	25.2	55.3	6.0	3.7	1.5	33.5
BEYPAZARI	39.1	3.1	3.1	37.4	1.2	16.1	62.4	5.0	5.0	1.9	25.7
KONYA-BEYŞEHİR	38.9	3.3	0.1	31.2	0.7	26.7	56.5	4.8	0.1	1.0	37.6
BOLU-MENGEN	57.2	4.3	7.6	18.6	1.0	11.3	70.3	5.3	9.3	1.2	13.9

TABLO 3.3. Linyitlerin Maseral Grup Analizleri

NO	LİNYİT	MASERAL GRUP ANALİZİ (% HACİM)					ORGANİK TEMELDE MASERAL GRUP ANALİZİ (%HACİM)			
		HÜMİNİT	LİPTİNİT	İNERTİNİT	MİNERAL	PİRİT	HÜMİNİT	LİPTİNİT	İNERTİNİT	
1	SOMA	81.8	7.7	0.4	8.7	1.0	0.4	91.0	8.6	0.4
2	TUNÇBİLEK	85.0	6.0	0.4	7.9	0.7	-	93.0	6.6	0.4
3	BEYPAZARI	79.8	9.2	0.7	2.6	3.4	4.3	89.0	10.2	0.8
4	ÇAN	80.1	4.4	0.5	13.9	0.3	0.8	94.3	5.1	0.6
5	SEYİTÖMER	85.7	8.4	0.3	4.0	0.7	0.9	90.7	8.9	0.4
6	KARLIOVA	80.3	15.0	1.5	3.2	-	-	83.0	15.5	1.5
7	SİVAS-KANGAL	59.5	14.5	8.3	13.3	2.6	1.8	72.2	17.7	10.1
8	ELBİSTAN	80.6	9.0	0.8	8.0	1.0	0.6	89.2	10.0	0.8
9	YATAĞAN	82.6	11.9	0.6	4.6	-	0.2	86.9	12.5	0.6
10	KONYA-BEYŞEHİR	77.4	4.8	0.2	13.7	3.9	0.0	94.0	5.8	0.2
11	BOLU-MENGEN	44.2	1.8	1.6	50.6	1.8	0.0	92.9	3.8	3.3



Tablo 3.4. : Pirit Dağılımları

Numune	Pirit (k)	Pirit (T)	Pirit (k)/Pirit (T) x 100
Soma	0.4	1.4	29
Tunçbilek	-	0.7	0
Beypazarı	4.3	7.7	56
Çan	0.8	1.1	73
Seyitömer	0.9	1.6	56
Karlıova	-	-	-
Kangal	1.8	4.4	41
Elbistan	0.6	1.6	38
Yatağan	0.2	0.2	100
Beyşehir	3.9	3.9	100
Mengen	1.8	1.8	100

Tablo 3.5'de incelenmiş linyitlerin yansıtma yüzdeleri ve ASTM'e göre sınıflandırılmaları verilmiştir. Özellikle Kangal ve Yatağan linyitleri için çok düşük yansıtma yüzdesi, dolayısıyla çok düşük kömürleşme derecesi bulunmuştur. Bu linyitler, çevre koşulları nedeniyle turba karakterlerini kaybetmemişlerdir. Diğer yedi numunede kömürleşme derecesi linyit olarak bulunmuştur.

Linyitlerin Tablo 10'da verilmiş olan kuru-külsüz temele göre H/C (atomik) oranlarının yansıtma yüzdesine göre grafiğe geçirilmesinde (Şekil 3.2), değerlerin katı yakıtlar için bulunmuş bölgede olduğu gözlenmiştir. (Stach, 1975). Bununla beraber, Karlıova, Kangal ve Elbistan linyitleri için bulunan değerlerin katı yakıtlar için geçerli H/C atomik değerlerinin oldukça üstünde olduğu izlenimine varılmıştır.

Tablo 3.5. Linyitlerin Yansıtma Yüzdelerine Göre Sınıflandırılması

LİNYİT	% R <sub>m</sub> <sub>oil</sub>	$\sigma$	ASTM SINIFLAMASI	DİN
SOMA	0.34	0.05	L*	MKK
TUNÇBİLEK	0.38	0.04	L	MKK
BEYPAZARI	0.38	0.04	L	MKK
ÇAN	0.41	0.04	L	MKK
SEYİTÖMER	0.29	0.04	L	YKK*
KARLIOVA	0.29	0.03	L	YKK
SİVAS-KANGAL	0.20	0.03	T* - L	T-YKK
ELBİSTAN	0.30	0.03	L	YKK
YATAĞAN	0.22	0.04	T-L	T-YKK
KONYA-BEYŞEHİR	0.38	0.06	L	MKK
BOLU-MENGEN	0.34	0.04	L	YKK

L = Linyit

MKK = Mat Kanverengi kömür

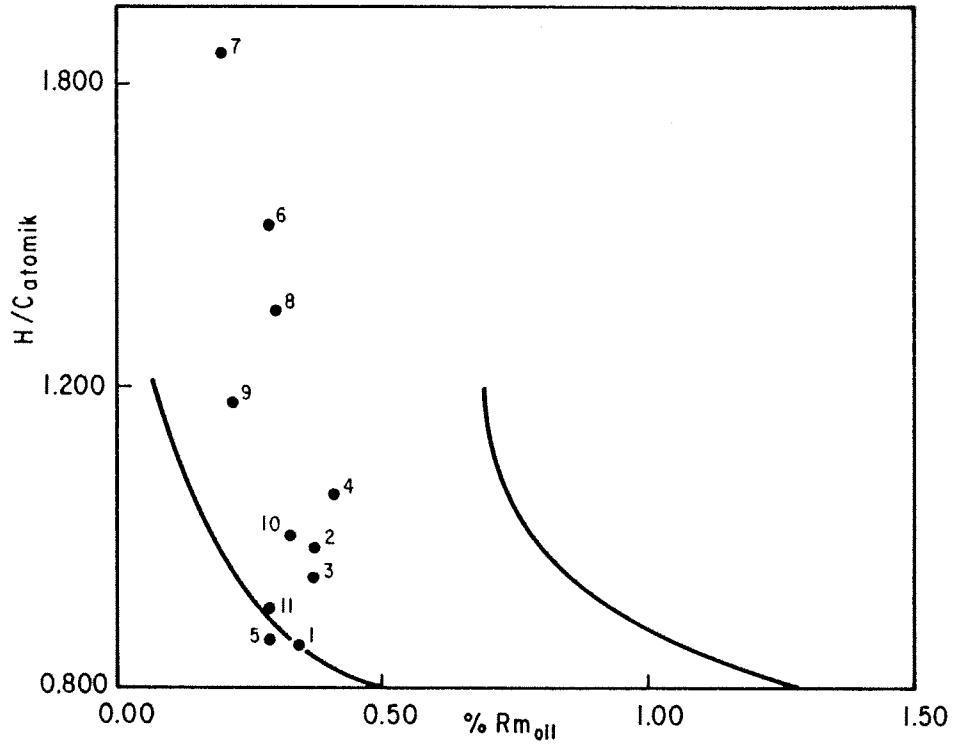
YKK = Yumuşak kahverengi kömür

T = Turba

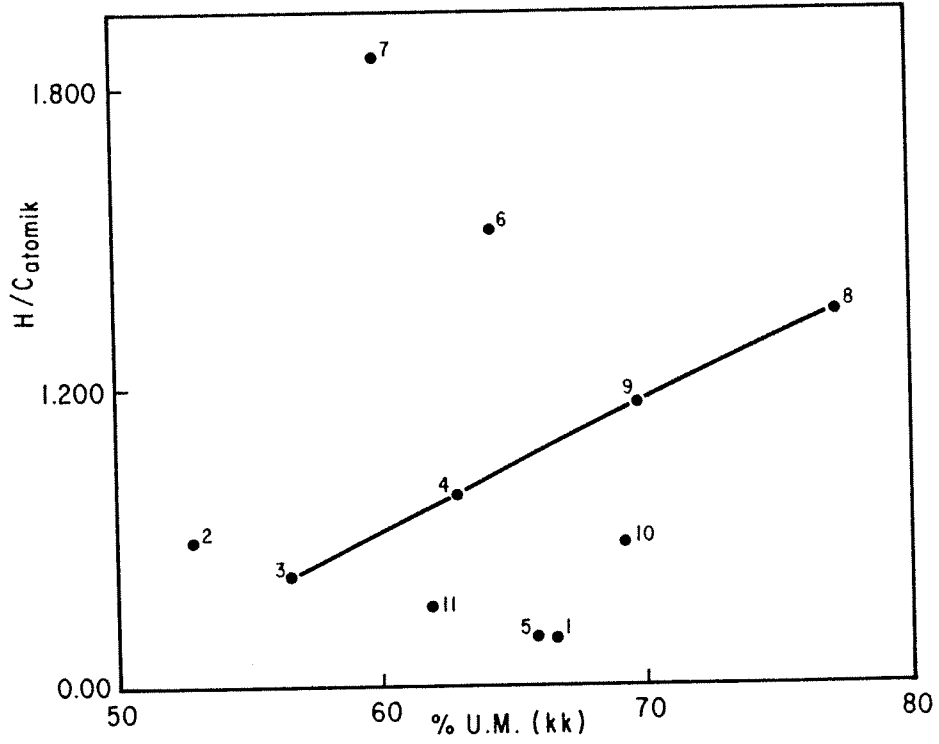
Tablo 3.6. Linyitlerin Yansıtma, Kuru - Külsüz Temele Göre, Karbon, Hidrojen, Uçucu Madde, Teorik Uçucu Madde ve H/C (Atomik) Değerlerinin Belirlenmesi

LİNYİT	%R <sub>m</sub> <sub>oil</sub>	% C	% H	H/C <sub>atomik</sub>	%U.M.	%U.M. <sub>teor.</sub>	%NEM*
SOMA	0.34	59.6	4.3	0.87	66.8	56.0	11.0
TUNÇBİLEK	0.38	68.9	5.7	0.99	52.3	52.3	12.9
BEYPAZARI	0.38	62.4	5.0	0.95	56.5	52.3	26.5
ÇAN	0.41	54.2	4.8	1.06	63.2	50.3	17.9
SEYİTÖMER	0.29	62.4	4.5	0.87	65.9	60.8	18.7
KARLIOVA	0.29	59.3	5.2	1.41	64.2	60.8	41.7
SİVAS-KANGAL	0.20	60.8	5.1	1.64	59.9	70.0	44.5
ELBİSTAN	0.30	52.8	4.0	1.30	76.6	59.8	37.5
YATAĞAN	0.22	56.9	4.6	1.18	69.7	68.0	34.2
KONYA-BEYŞEHİR	0.38	56.5	4.8	1.02	69.5		31.7
BOLU-MENGEN	0.34	70.3	5.3	0.90	62.0		15.2

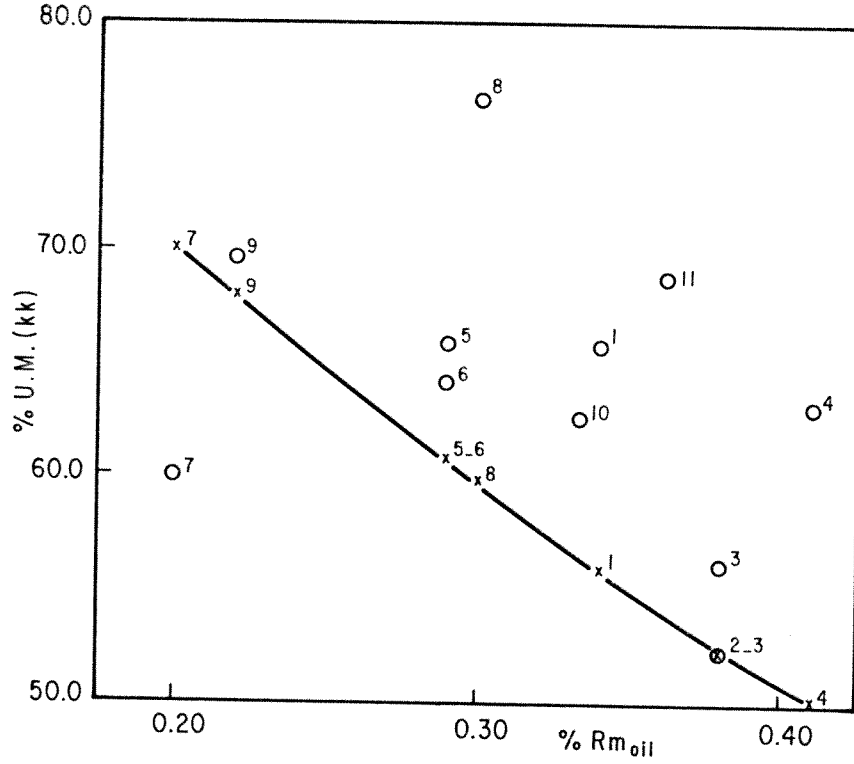
\* Külsüz temelde



Şekil 3.2. Linyitlerin H/C Ortalama Yansıtma Grafiği



Şekil 3.3. Linyitlerin H/C - Uçucu Madde (kkt) Grafiği

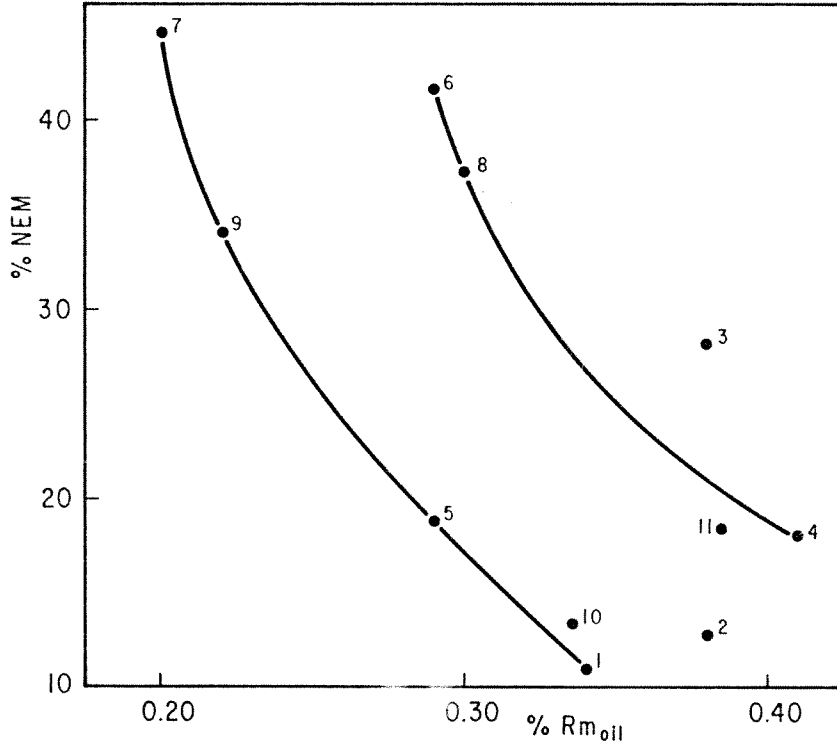


Şekil 3.4 Linyitlerin Kuru-Külsüz Temele Göre Uçucu Madde Miktarlarının Yansıtma %'sine Göre Bulunan Teorik Uçucu Madde Miktarlarıyla Karşılaştırma Grafiği.

Benzer durum H/C atomik değerlerinin kuru-külsüz temelde uçucu madde yüzdesine karşı grafiğe geçirilmesinde ortaya çıkmaktadır. Karlıova ve Kangal linyitleri eğrinin genel gidişinden oldukça büyük sapma göstermektedir (Şekil 3.3.).

Tablo 3.6'da ayrıca linyitlerin kuru-külsüz temelde deneysel uçucu madde miktarları ile Geologisches Landesamt NW tarafından (Eichtabellen, 1976) hazırlanmış linyitlerin yansıtma yüzdelere bağlı teorik uçucu madde miktarları da verilmiştir. Teorik ve deneysel uçucu madde miktarları yansıtma yüzdesine göre grafiğe geçirildiğinde (Şekil 3.4) deneysel uçucu madde miktarlarının teorik uçucu madde miktarlarına göre oldukça fazla oldukları gözlenmektedir.

Bunun nedeni, bu linyitlerde oldukça yüksek oranda liptinit grubu maserallerinin olmasıdır. Buna karşılık Kangal linyitinde diğer linyitlere göre daha fazla inertinit grubu maseralleri bulunmakta olup, deneysel uçucu madde miktarı teorik uçucu madde miktarından belirgin şekilde azdır. Aynı tabloda linyitlerin külsüz temele göre nem miktarları da gösterilmiştir. Bu değerler, artan yansıtma yüzdesi ile azalma göstermektedir (Şekil 3.5). Linyit numunelerinde oldukça yüksek olan nem miktarları, linyitlerin yapısındaki yüksek orandaki küle bağlanabilir.



Şekil 3.5. Linyitlerin külsüz nem miktarlarının yansıtma %'lerine göre değişimi.

### 3.1.3. Rasyonel Analiz Sonuçları

Linyit numunelerinin Bölüm 2.3.3.'de açıklanan şekilde yapılmış olun rasyonel analiz sonuçları iki temel üzerinden Tablo 3.7'de gösterilmiştir. Bitümsüz temel üzerinden hümik asit miktarının en yüksek Karlıova linyitinde, en düşük ise Tunçbilek linyitinde olduğu görülmektedir. Lignin türü maddeler de ise en yüksek yüzde Tunçbilek, en düşük ise Karlıova linyitindedir. Yatağan linyiti ise incelenen numuneler arasında en yüksek selüloz türü maddeler içermektedir. Diğer linyitlere ait değerler bu limit durumlar arasında bulunmaktadır. Bu grupların sıvılaşma özelliklerine etkisini incelemek üzere yapılan çalışmaların sonuçları çelişkili olup, bu araştırmada daha sonra elde edilecek sıvılaştırma sonuçları ile birlikte değerlendirilmesi gerekmektedir.

### 3.1.4. Toplam Kükürt ve Kükürt Türleri Analiz Sonuçları

Linyit numunelerinin Bölüm 2.3.4'de açıklanan şekilde yapılmış olan toplam kükürt ve kükürt türleri analiz sonuçları Tablo 3.8'de nemli ve kuru temeller üzerinden gösterilmiştir. Kürü temel üzerinden toplam kükürt yüzdesinin en yüksek Karlıova, en düşük ise Sivas-Kangal linyitinde olduğu görülmektedir. Uzaklaştırılan kükürt miktarı ile harcanan hidrojen miktarı arasında bir bağıntı olduğu bilindiğinden (Wolk, Stewart, Silver, 1975), sıvılaştırma esnasında kükürt değişimlerinin incelenmesi gerekmektedir.

Piritik halde bulunan kükürt açısından ise kuru temel üzerinden en yüksek yüzdenin Karlıova linyitinde, en düşük yüzdenin ise Elbistan linyitinde olduğu görülmektedir. Piritik halde bulunan kükürt hem katalitik etkisi, hem de uzaklaştırılması daha güç olması açısından önem taşımaktadır.

Organik halde bulunan kükürt miktarı ise Yatağan linyitinde en yüksek, Sivas-Kangal linyitinde ise en düşüktür. Organik halde bulunan kükürdün oldukça kolay reaksiyona girdiği ve hidrojen sülfüre dönüştüğü bilinmektedir.



TABLO 3.7. Rasyonel Analiz

RASYONEL ANALİZ KÖMÜR TÜRÜ	ÖN İŞLEM GÖRMÜŞ KÖMÜRE GÖRE HESAPLAMA (%)			ÖN İŞLEM GÖRMÜŞ BİTÜMSÜZ NEMSİZ KÜLSÜZ MADDEYE GÖRE HESAPLAMA (%)		
	BİTÜM	HÜMİK ASİTLER	LİGNİN TÜRÜ MADDELER	HÜMİK ASİTLER	LİGNİN TÜRÜ MADDELER	SELJÜLOZ TÜRÜ MADDELER
TUNÇBİLEK	4.4	7.2	86.9	7.5	90.9	1.6
BEYPAZARI	4.0	14.0	82.0	14.0	86.0	0.0
SOMA	4.5	15.7	79.8	16.4	83.6	0.0
ÇAN	5.2	15.5	74.2	16.4	78.3	5.3
YATAĞAN	4.0	31.2	57.3	32.5	59.7	7.8
ELBİSTAN	5.7	57.2	35.1	60.7	37.2	2.1
SEYİTÖMER	4.1	25.3	70.1	26.4	73.1	0.5
SİVAS-KANGAL	4.3	21.1	74.6	22.0	78.0	0.0
KARLIOVA	8.9	69.1	21.2	75.8	23.3	0.9
KONYA-BEYŞEHİR	4.5	70.5	18.8	73.8	19.7	6.5
BOLU-MENGEN	4.6	70.6	23.4	74.0	24.5	1.5

TABLO 3.8. Kükürt Analizleri

KÖMÜR TÜRÜ	NEMLİ TEMEL (%)			KURU TEMEL (%)		
	TOPLAM	SÜLFAT	PİRİTİK	TOPLAM	SÜLFAT	PİRİTİK
TUNÇBİLEK	1.07	0.04	0.44	1.18	0.04	0.48
BEYPAZARI	3.58	0.45	0.67	4.47	0.56	0.84
SOMA	0.63	0.02	0.26	0.70	0.02	0.29
ÇAN	2.21	0.43	0.54	2.65	0.52	0.67
YATAĞAN	3.44	0.21	0.64	5.08	0.31	0.94
ELBİSTAN	2.05	0.08	0.07	3.06	0.12	0.10
SEYİTÖMER	1.33	0.16	0.47	1.62	0.19	0.57
SİVAS-KANGAL	0.41	0.17	0.14	0.60	0.25	0.20
KARLIOVA	3.74	0.61	0.81	5.32	0.87	1.15
KONYA-BEYŞEHİR	1.72	0.34	1.30	2.27	0.45	1.72
BOLU-MENGEN	9.35	0.92	1.79	10.71	1.05	2.05

TABLO 3.9. Kül Analizi

KÖMÜR TÜRÜ	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
KARLIOVA	42.3	25.0	10.1	13.6	0.60	8.2	0.05	0.01
SİVAS-KANGAL	74.8	12.0	4.1	4.2	0.25	4.6	0.04	-
SEYİTÖMER	38.7	15.8	15.1	11.8	8.1	10.5	0.09	-
YATAĞAN	21.5	11.0	13.4	23.4	3.7	27.0	0.03	-
SOMA	45.0	33.5	7.0	9.0	1.4	4.1	0.01	-
TUNÇBİLEK	46.5	21.7	13.8	5.4	7.7	4.8	0.04	0.03
ÇAN	51.2	26.4	10.5	5.5	2.0	4.4	0.03	-
ELBİSTAN	18.0	10.4	6.5	47.5	2.7	14.6	0.13	0.06
BEYPAZARI	52.2	18.8	13.4	6.7	2.8	6.0	0.07	-
KONYA-BEYŞEHİR	41.1	28.3	7.2	13.9	1.6	7.9	-	-
BOLU-MENGEN	11.6	25.8	9.0	21.8	2.5	29.3	-	-

### 3.1.5. Kül Analizi Sonuçları

Linyit numunelerinin Bölüm 2.3.5'de açıklanan şekilde yapılmış olan kül analizi sonuçları Tablo 3.9'da gösterilmiştir.

### 3.1.6. Katran Verimi Analiz Sonuçları

Linyit numunelerinin Bölüm 2.3.6'da açıklanan yöntemle göre elde edilmiş katran verimi sonuçları Tablo 3.10'da görülmektedir. Hidro-jensiz ortamda limit sıvı ve gaz dönüşüm değerleri açısından bu sonuçlar önem taşımaktadır.

Tablo 3.10 Katran Analizi

KÖMÜR TÜRÜ	KURU KÜLSÜZ TEMEL (%)			
	KOK	PİROJENİK SU	KATRAN	GAZ
BEYPAZARI	65.66	6.10	17.34	10.90
SİVAS-KANGAL	32.02	7.04	13.40	47.54
AFŞİN-ELBİSTAN	55.34	10.04	25.97	8.66
ÇANAKKALE-ÇAN	68.62	11.90	6.71	12.78
KARLIOVA	46.59	12.85	31.59	8.97
SOMA-MERKEZ OCAK	67.36	11.33	8.77	12.54
TUNÇBİLEK	69.55	9.07	15.85	5.53
YATAĞAN	59.15	7.65	15.91	17.29
SEYİTÖMER	64.53	14.61	14.41	6.44
KONYA-BEYŞEHİR	62.50	11.50	24.90	1.10
BOLU-MENGEN	60.80	14.20	13.20	11.80

### 3.1.7. Özütleme Verimi Sonuçları

Özütleme verimi analizleri Bölüm 2.3.7.'de açıklandığı gibi yapılmış ve sonuçlar Tablo 3.11'de verilmiştir.

Tablo 3.11. Özütleme Verimi

KÖMÜR CİNSİ	$W_c$ (gr)	$W_R$ (gr)	L (%)
BEYŞEHİR	10.2140	9.9684	3.49
MENGEN	10.1200	10.0620	0.70
YATAĞAN	9.8968	9.4327	5.52
KANGAL	9.5582	9.2827	5.25
SOMA	9.8786	9.8478	0.38
SEYİTÖMER	9.9621	9.8343	1.44
KARLIOVA	9.5032	9.2544	4.42
ELBİSTAN	9.8378	9.4664	5.02
BEYPAZARI	10.0023	9.9608	0.66
ÇAN	9.4921	9.3853	1.32
TUNÇBİLEK	9.9737	9.6205	5.44

### 3.1.8. Kreozot Yağı Analiz Sonuçları

Çözücü olarak kullanılması planlanan kreozot yağı damıtma eğrisi Şekil 3.6'da görülmektedir. Eğriden de görüldüğü gibi ilk kaynama noktası  $86^{\circ}\text{C}$ , %10 buharlaşma  $220^{\circ}\text{C}$ , %50 buharlaşma  $295^{\circ}\text{C}$ , son kaynama noktası ise  $370^{\circ}\text{C}$  dir.

Kreozot yağının  $25^{\circ}\text{C}$ 'da ki yoğunluğu  $1.076 \text{ gr/cm}^3$  olarak bulunmuştur. Kreozot yağına ait elemental analiz sonuçları ise Tablo 3.12'de gösterilmiştir.

Tablo 3.12 Kreozot Yağının Elemental Analiz Sonuçları

	<u>%</u>
C	92.3
H	6.6
N	0.6
S	0.5

Tablodan da görülebileceği gibi yağın H/C oranı 0.86'dır.

PONA analizinde ise parafinik ve naftenik yapıya rastlanmamış, tanımlanabilen bileşiklerin hemen tamamının aromatik yapıda olduğu görülmüştür.

Kreozot yağının çözücü ekstraksiyonu ile ayrılan üç fraksiyon dağılımı Tablo 3.13'de verilmiştir.

Tablo 3.13 Kreozot Yağında Yağ, Asfalten ve Preasfaltenlerin Dağılımı

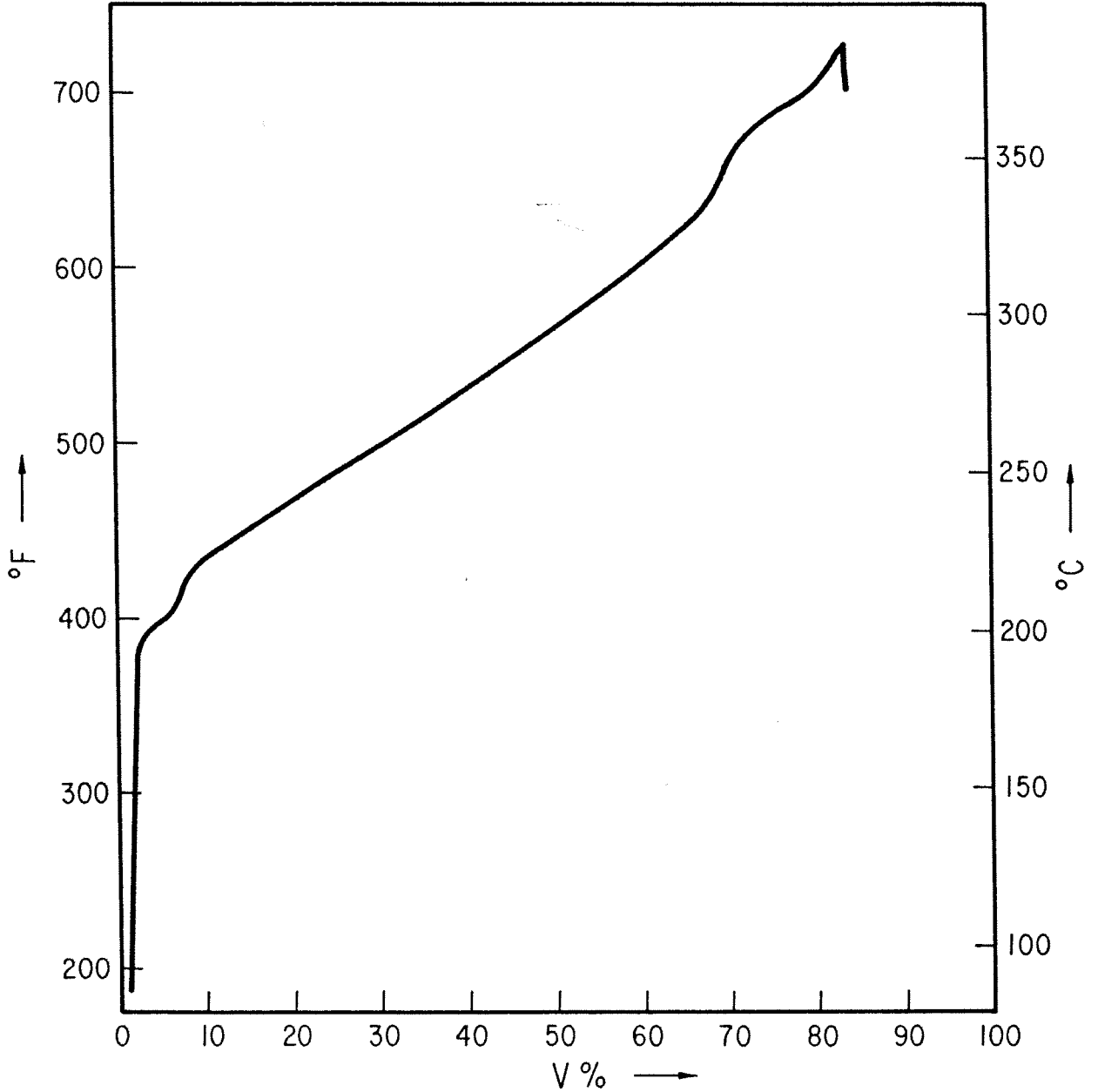
	<u>Ağırlıkça, %</u>
Yağlar (Benzende ve n-pentanda çözünenler)	98
Asfaltenler (n-pentanda çözünmeyip benzende çözünenler)	2
Preasfaltenler (Benzende çözünmeyenler)	-

Siligajel kolon ile elde edilen yağ alt fraksiyonu yüzdesi ile Tablo 3.14'de gösterilmiştir.

Tablo 3.14 Yağ Fraksiyonu Dağılımı

	<u>Ağırlıkça (%)</u>
n-pentan ile elue edilen	15
THF ile kolondan yıkanan	85

Yağ iki alt fraksiyonuna ve asfalten fraksiyonuna ait gaz kromatogramları Şekil 3.7 ve Tablo 3.15 ve 3.17'de görülmektedir. Bu analizler sonucunda parafinik ve naftenik maddeleri içermesi gereken yağların 1. alt fraksiyonunda bu maddelerin bulunmadığı, ancak düşük moleküllü aromatik bileşiklerin bulunduğu; diğer fraksiyonlarda ise molekül artışına paralel olarak, giderek artan kondenze halkalı süstitüe bileşikleri içerdikleri saptanmıştır. Fraksiyonlardaki bu maddelerin varlıkları, her bir fraksiyonun Şekil 3.8'de verilen IR spektrumlarından da görülmektedir.



Şekil 3.6. Kreozot Yağının ASTM Damıtma Eğrisi

Tablo 3.15 Yağ birinci alt fraksiyonu (n-pentanda çözünüp n-pentan ile elue edilen) tanımlanabilen maddeleri. (1 m paslanmaz çelik 1/8" çaplı, % 3 lük OV-101, Det. 300°C, Inj. 300°C, program: 50°C, 5 dakika, 5°C/dak., 300°C, final hold) (MS şartları: Taşıyıcı N<sub>2</sub>, 70 eV EI detektör, 8x10<sup>-6</sup> mm Hg)

<u>Pik</u>	<u>Madde</u>
1	Toluen
2	Ksilen
3	Ksilen
4	Trimetil benzen
5	Metil-etil benzen
6	Metil-etil benzen
7	İndan tetrametil benzen
8	İnden
9	5-metil İndan
10	4-metil İndan
11	Metil İndan
12	Metil İndan
13	Naftalin
14	1-metil naftalin
15	2-metil naftalin
16	Dimetil naftalin
17	Dimetil naftalin
18	İzopropil naftalin
19	Asenaften
20	Fluoren Difenil metan
21	Difenilmetan (Halkaların biri metilli)
22	Difenilmetan (Halkaların biri metilli)
23	Antrasen/Fenantren
24	Metil antrasen/Fenantren
25	Fluoranten
26	Piren

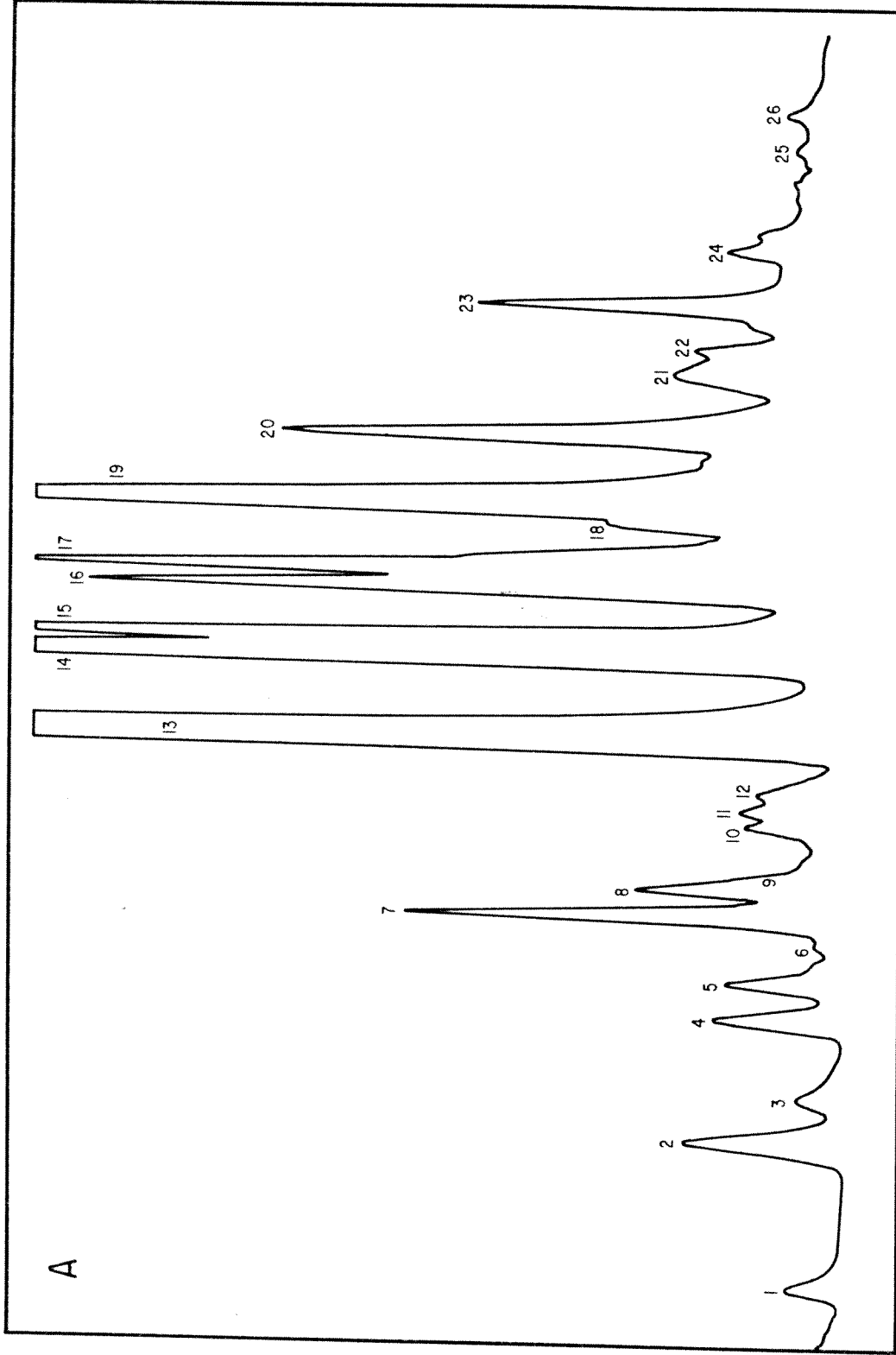


Tablo 3.16 Yağ - THF ile Yıkananlar Fraksiyonu Tanımlanabilen Maddeleri. (Gas kromatografisi şartları aynı).

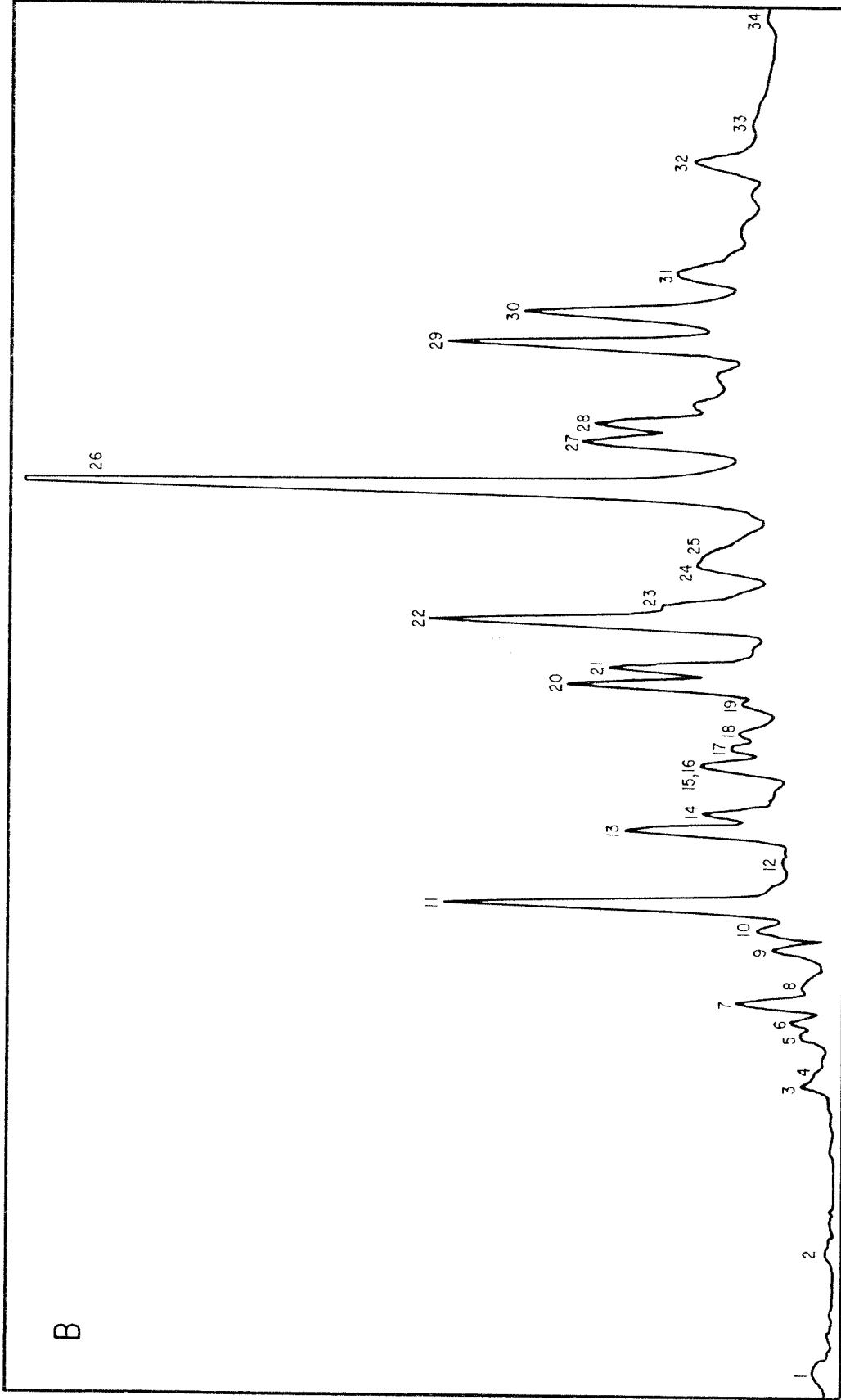
<u>Pik</u>	<u>Madde</u>
1	Toluen
2	Ksilen
3	Fenol
4	Benzofuran
5	İnden
6	Metil fenol
7	Metil fenol
8	2-metil benzofuran
9	Dimetil fenol
10	Dimetil fenol
11	Naftalin
12	Trimetil fenol
13	1-metil naftalin
14	2-metil naftalin
15	Bifenil
16	Dimetil naftalin
17	Dimetil naftalin
18	Dimetil naftalin
19	Metil bifenil
20	Asenaften
21	Dibenzofuran
22	Fluoren
23	Ksanten
24	Metil fluoren
25	2-metil benzofenon
26	Antrasen/Fenantren
27	Metil Antrasen/fenantren
28	Metil Antrasen/fenantren
29	Fluoranten
30	Piren
31	Benzofluoren
32	Naftasen
33	1,2-Benzantrasen
34	Perilen/Benzofluoranten/Benzopiren
35	Perilen/Benzofluoranten/Benzopiren

Tablo 3.17. Kreozot yağı asfalttenler fraksiyonundaki tanımlanabilen maddeler (Gaz kromatografisi şartları aynı)

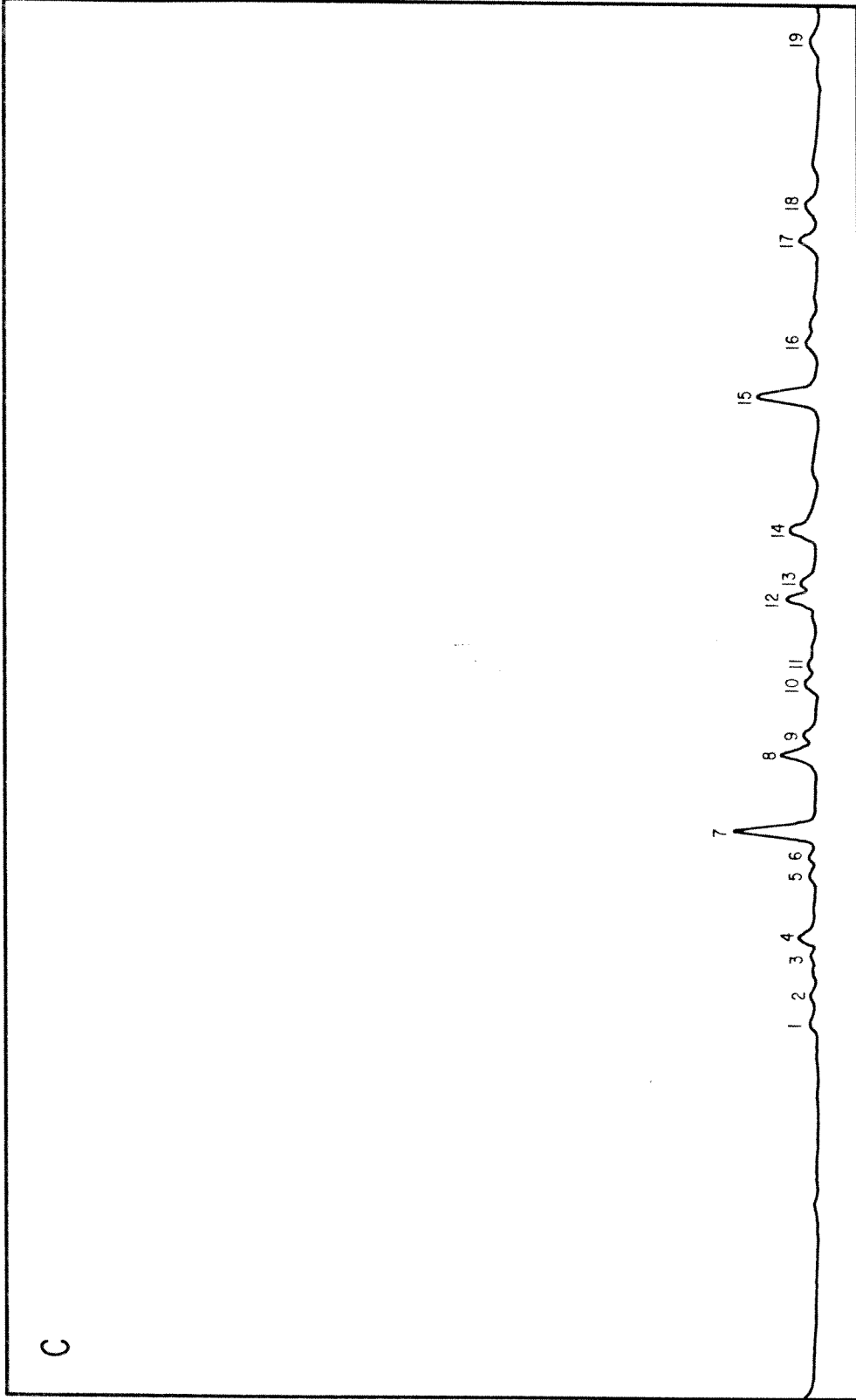
<u>Pik</u>	<u>Madde</u>	<u>%</u>
1	Fenol	2.4
2	Benzofuran	1.5
3	Metil fenol	1.7
4	Metil fenol	5.6
5	Dimetil fenol	1.9
6	Dimetil fenol	2.0
7	Naftalin	14.8
8	1-Metil Naftalin	9.3
9	2-Metil Naftalin	4.6
10	Bifenil Dimetil naftalin	4.6
11	Dimetil Naftalin	2.0
12	Asenaften	6.5
13	Dibenzofuran	4.1
14	Fluoren	7.0
15	Antrasen/Fenantren	13.0
16	Metil antrasen/fenantren	4.3
17	Fluoranten	5.6
18	Piren	5.0
19	Naftasen	4.1



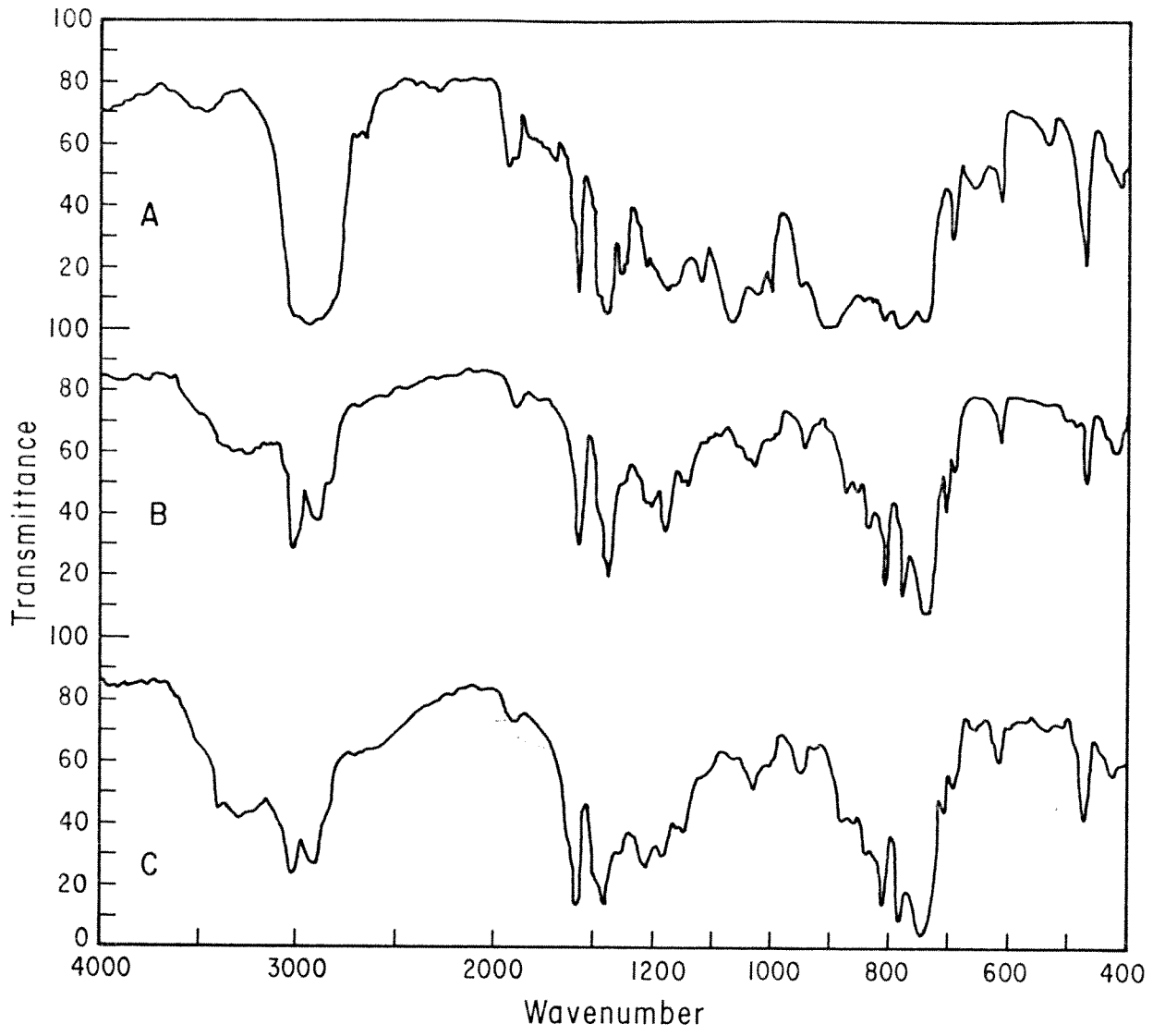
Şekil 3.7. (A) : n-Pentanda Çözünüp n-Pentan ile Elue Edilen Fraksiyonun Gaz Kromatogramı



Şekil 3.7. (B) : n-Pentanda Çözünüp THF ile Elue Edilen Fraksiyonun Gaz Kromatogramı



Şekil 3.7. (C) : Asfaltanlar Fraksiyonunun Gaz Kromatogramı



Şekil 3.8. Kreozot Yağı Fraksiyonlarının IR Spectrumları

### 3.2. Bomba Tipi Reaktör Deneyleri Ürün Analiz Sonuçları

Ön tarama işleminde kullanılan onbir linyit numunesinin sıvılaştırma deneyleri yüksek basınç bombasında yapılmıştır. Her linyit numunesi için en az iki paralel deney yapılarak, sonuçlar tekrarlanabilirlik açısından karşılaştırılmıştır. Deney düzeneği ve deney yöntemi ayrıntılı olarak Bölüm 2.4.'de açıklanmıştır.

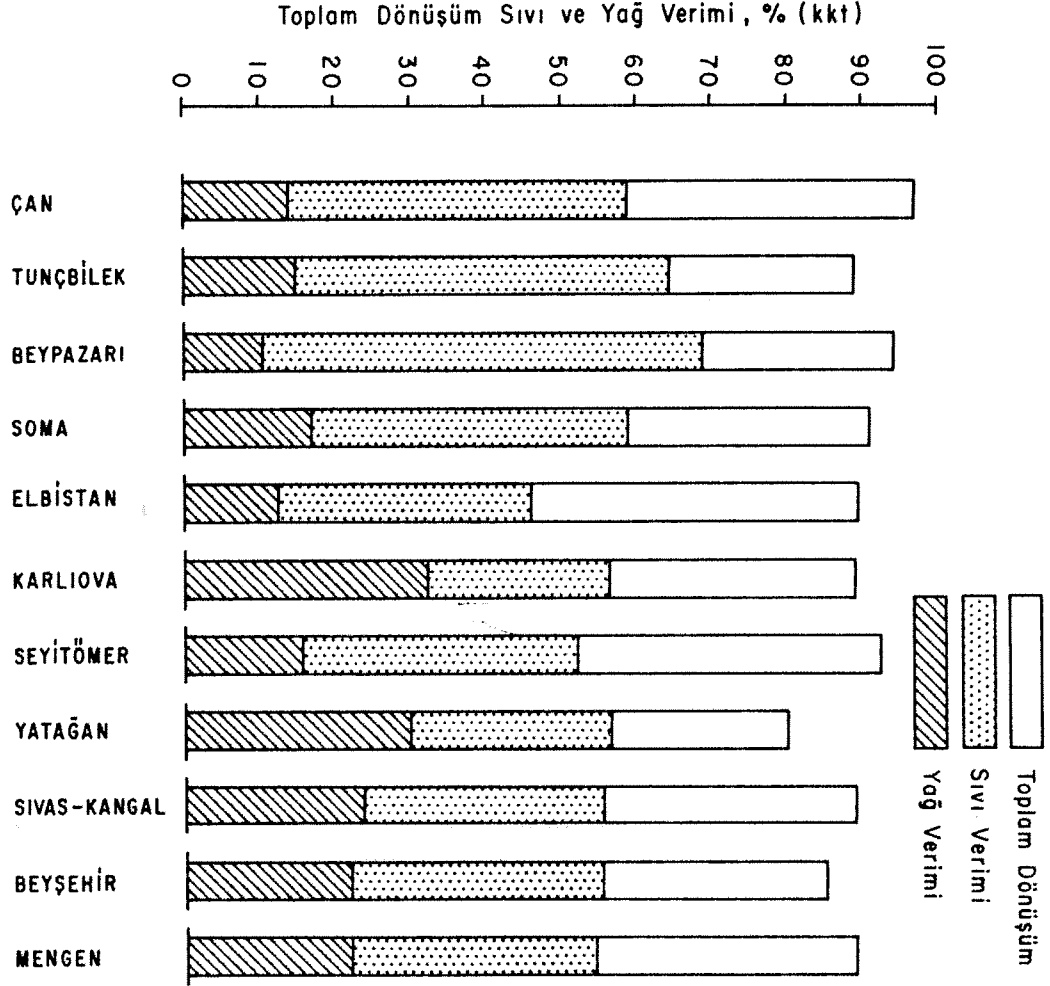
#### 3.2.1. Ürün Analiz Sonuçları

Sıvılaştırma deneyleri sonunda elde edilen ürünlerin Bölüm 2.6.1. de açıklanan yönteme uygun olarak yapılan analiz sonuçları toplu olarak Tablo 3.18'de gösterilmiştir. Toplam dönüşüm, sıvı ve yağ verimleri açısından elde edilen sonuçlar ayrıca Şekil 3.9.'da grafiksel olarak verilmiştir. Elde edilen sonuçlar genelde literatürde bulunan ve daha çok bitümlü ve yarı-bitümlü kömürler kapsayan çalışmaların sonuçları ile mukayese edildiğinde oldukça yüksek oranda toplam dönüşüm ve sıvı verimi değerleri elde edildiği görülmektedir. Toplam sıvı verimi açısından en yüksek değerlere ulaşan Beypazarı ve Tunçbilek kömürlerinin içindeki yağ miktarları aynı düzeylerde yüksek değildir. Hem sıvı verim hem de yağ ürün açısından Karlıova ve Yatağan kömürleri, üzerlerinde daha ayrıntılı çalışmaya değer görülmektedir. Ayrıca Kangal, Beyşehir ve Mengen kömürleri de dikkat çekicidir.

TABLO 3.18 Bomba Tipi Reaktör Deney Sonuçları

KÖMÜR CİNSİ	TOPLAM DÖNÜŞÜM	SIVI VERİMİ	PREASFALTEN	ASFALTEN	YAĞ
	%	%	%	%	%
BEYPAZARI	94.8	64.5	40.9	48.3	10.8
	94.4	67.6	43.2	35.3	21.5
BEYŞEHİR	83.6	58.5	21.9	45.4	32.7
	88.2	50.1	20.9	49.3	29.8
	83.6	58.1	12.2	32.7	55.1
ÇAN	92.0	58.5	42.4	31.5	26.1
	92.2	59.9	42.5	23.4	34.1
	91.4	58.2	48.9	38.5	13.6
ELBİSTAN	88.0	45.2	19.6	59.7	20.7
	91.1	46.3	23.8	42.8	33.4
KANGAL	89.4	55.8	35.3	29.5	35.2
	88.9	55.3	15.7	35.4	48.9
KARLIOVA	90.4	55.3	10.2	29.5	60.3
	89.0	57.2	11.0	29.3	59.7
	88.6	67.8	14.1	29.3	56.6
	88.4	56.0	8.1	50.5	41.4
MENGEN	99.4	59.4	14.7	40.4	40.9
	98.5	51.5	11.9	41.9	46.2
	98.6	52.2	13.2	40.6	46.2
SEYİTÖMER	92.0	60.7	30.0	31.6	38.4
	92.0	50.6	39.1	37.1	23.8
	91.8	51.3	40.9	59.1	59.1
	93.2	54.2	28.1	51.4	20.5
SOMA	88.9	59.8	45.3	25.0	29.7
	92.7	59.1	44.9	23.5	31.5
TUNÇBİLEK	89.1	64.9	41.0	37.8	21.2
	88.9	63.4	33.1	41.8	25.2
YATAĞAN	78.6	56.1	11.9	30.7	57.3
	-	56.6	9.8	39.6	50.7
	81.7	56.9	13.2	33.6	53.2



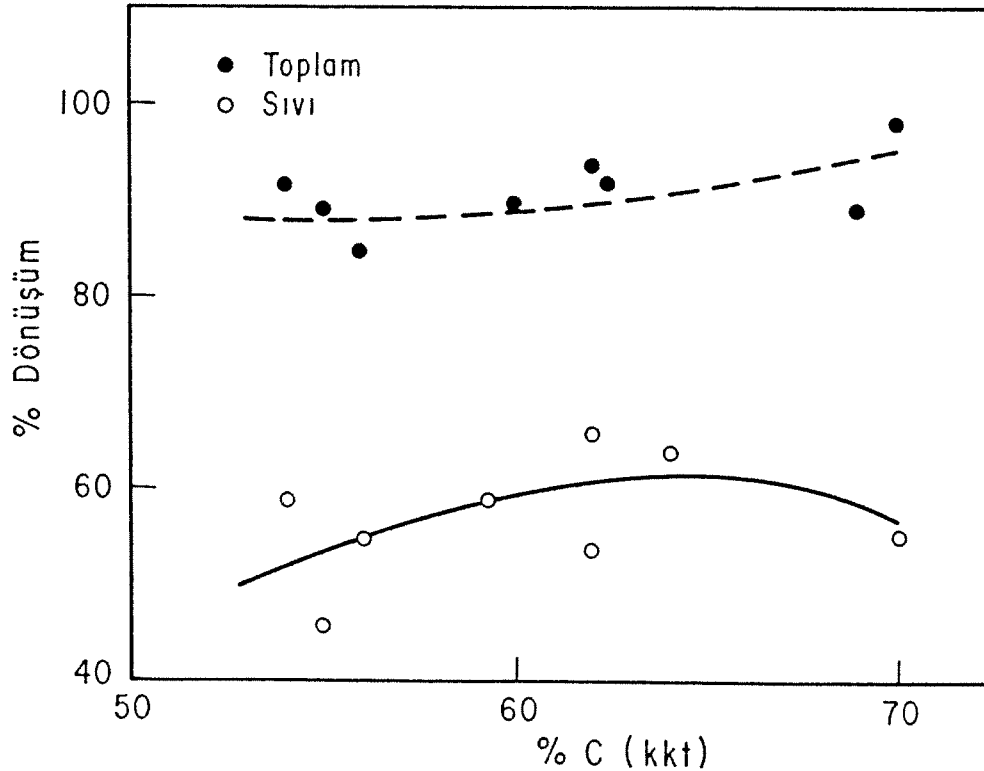


Şekil 3.9. Linyitlerin Toplam Dönüşüm, Sıvı ve Yağ Verimi Değerleri

### 3.2.2. Ürün Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Toplam dönüşüm, sıvı verimi ve ürün dağılımı değerlerinin linyit tanımlama deneylerinde elde edilen çeşitli analiz sonuçlarına karşı değişimleri ayrıca incelenmiştir. Sonuçlar çeşitli parametrelere karşı grafiğe alındığında, genelde, deneysel noktalarda saçılma görülmektedir. Çok çeşitli parametrenin sıvılaştırma açısından arttırıcı veya azaltıcı yönde etkileri olduğundan, deneysel sonuçların belli oranda dağılım göstermesi beklenen bir sonuçtur. Çizilen grafikler üzerinde en uygun eğriyi elde edebilmek için bilgisayar aracılığı ile çeşitli matematiksel programlara başvurulmuş ve ikinci derece polinom yaklaşımı ile en uygun eğrilerin elde edildiği belirlenmiştir. Bu bölümde çizilen eğrilerin tümü 2. derece polinom yaklaşımıyla çizilmiş eğrilerdir.

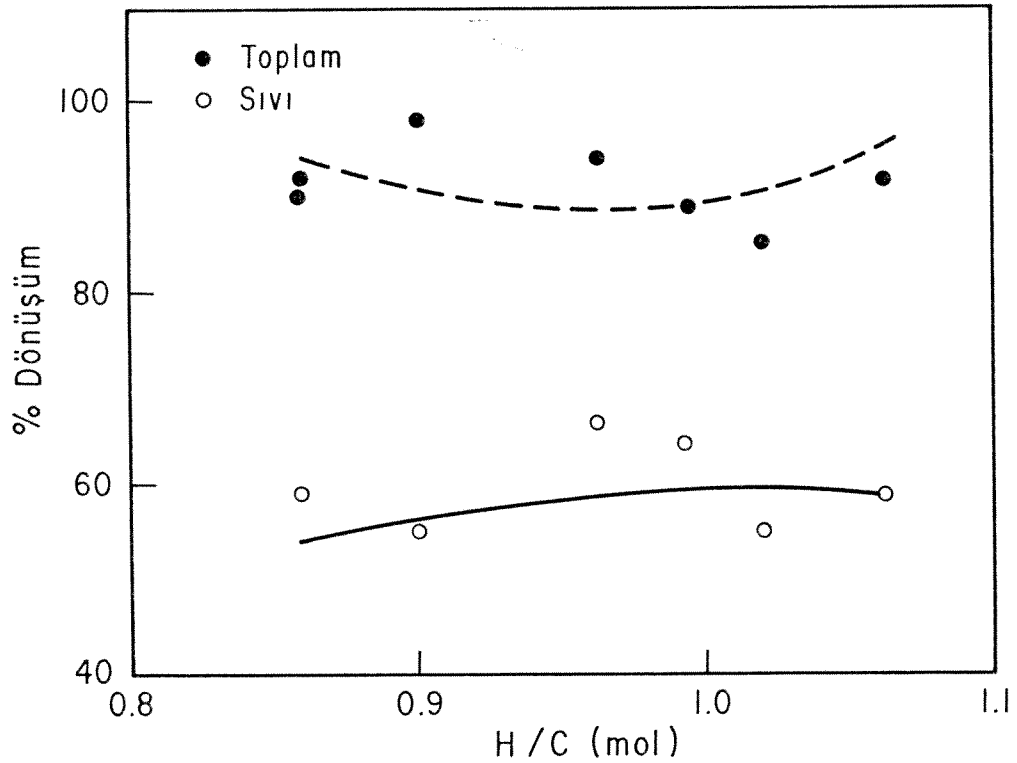
Şekil 3.10 toplam dönüşüm (kkt) ve sıvı verimine (kkt) % C (kkt) un etkisini göstermektedir.



Şekil 3.10. Karbona Karşı Dönüşüm

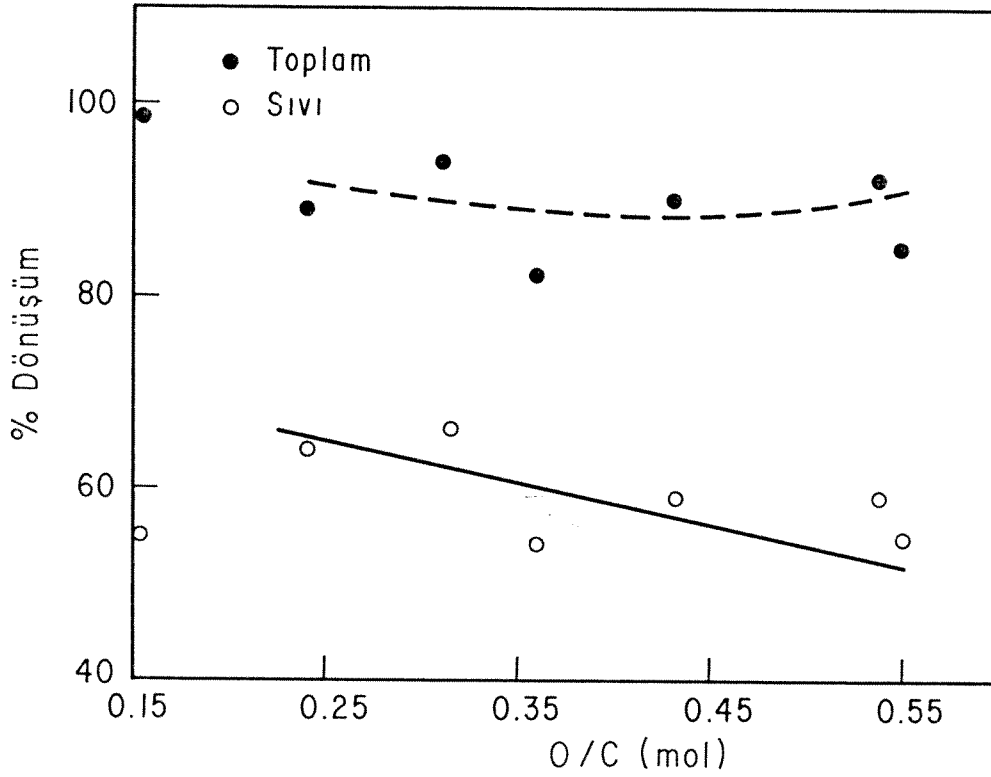
C %'sinin düşük olduğu değerlerde toplam dönüşümün pek fazla değişmesine karşılık; sıvı verimi belirgin derecede artmakta ve % 63-65 değerlerinde maksimuma ulaşmakta, daha yüksek C değerlerinde ise çok az bir düşüş göstermektedir. C %'sinin artması ile de toplam dönüşüm de artma göstermektedir.

Şekil 3.11 toplam dönüşüm (kkt) ve sıvı verimine (kkt) H/C (mol oranı) oranlarının etkisini göstermektedir. H/C oranının 1.0 olduğu değere kadar toplam dönüşüm azalmakta sıvı verimi ise artmaktadır. Sıvı veriminin sabitleştiği 1.0 değerinden sonra ise artan H/C oranı ile toplam dönüşümde çok az bir artış gözlenmektedir.



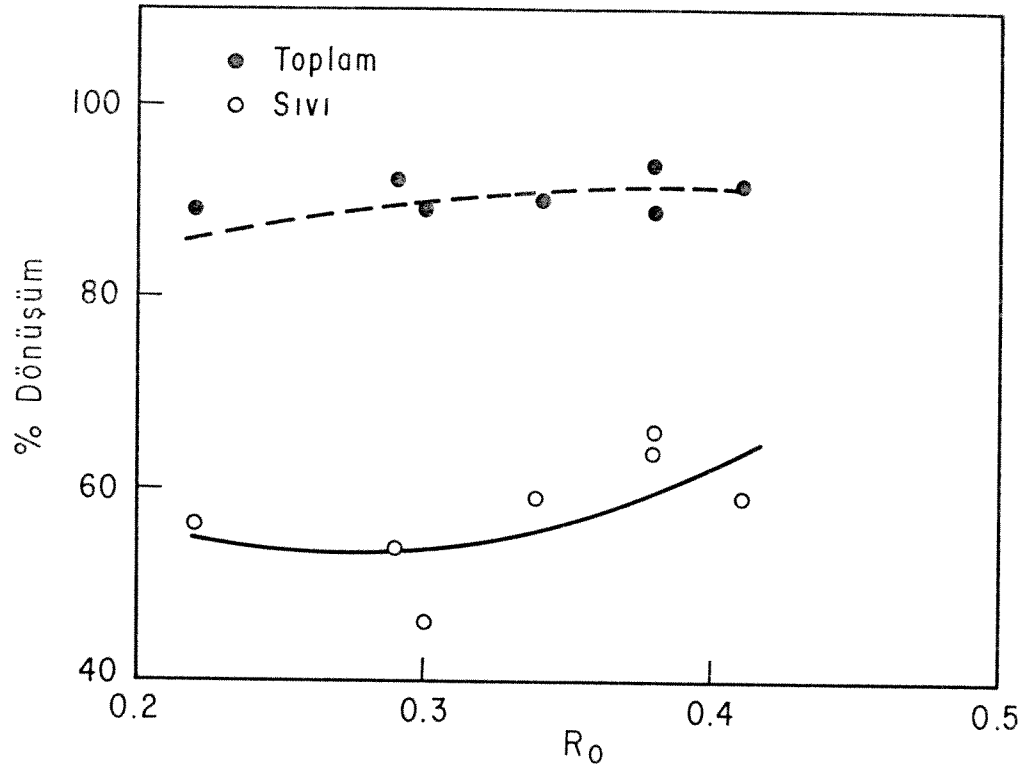
Şekil 3.11. H/C'ye Karşı Dönüşüm

Şekil 3.12 toplam dönüşüm (kkt) ve sıvı verimine (kkt) O/C (mol oranı) oranlarının etkisini göstermektedir. O/C oranının artmasıyla toplam dönüşümde çok az bir düşüştü sonra sabitleşen değişime karşı, sıvı veriminde belirgin bir düşüş gözlenmektedir.



Şekil 3.12. O/C'ye Karşı Dönüşüm

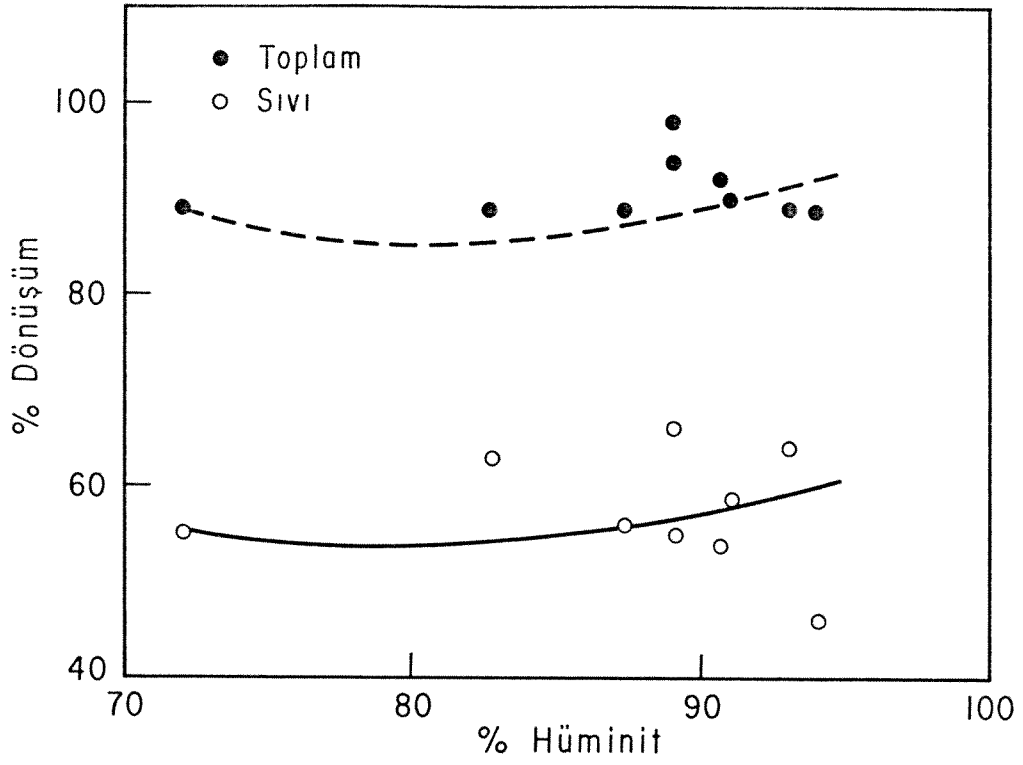
Şekil 3.13 toplam dönüşüm (kkt) ve sıvı verimine (kkt)  $R_o$ 'ın etkisini göstermektedir. Artan  $R_o$  miktarıyla toplam dönüşümün sürekli olarak artmasına karşılık sıvı verimi belirli bir değere kadar sabit kalmış o değerden sonra toplam dönüşüme göre çok daha belirgin bir artış göstermektedir.



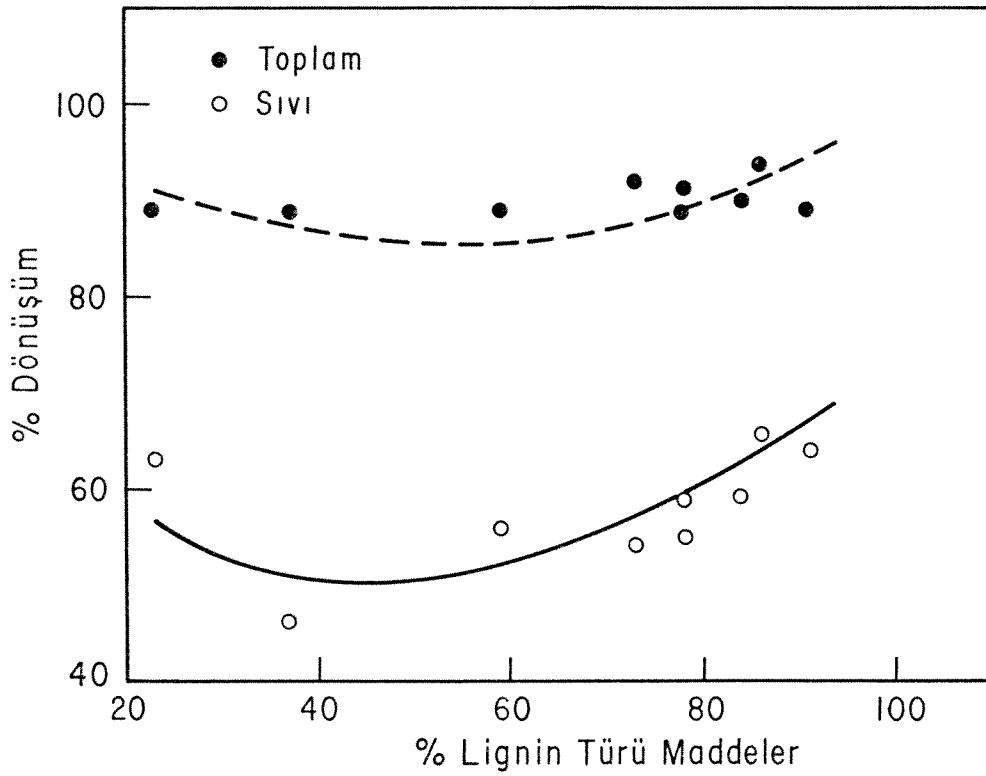
Şekil 3.13.  $R_0$ 'a Karşı Dönüşüm

Şekil 3.14 toplam dönüşüm (kkt) ve sıvı verimine (kkt) Hüminitlerin etkisini göstermektedir. Hüminitlerin % 82 civarında olduğu değere kadar artan hüminit miktarıyla sıvı verimi sabitken toplam dönüşümde çok az bir düşüş görülmüş, bu değerden sonra ise her iki dönüşüm değeri de artan hüminit miktarı ile artmıştır.

Şekil 3.15 toplam dönüşüm (kkt) ve sıvı verimine (kkt) lignin türü maddelerin etkisini göstermektedir. Gerek toplam dönüşüm ve gerekse sıvı verimi artan lignin türü madde miktarı ile azalmış ve yaklaşık aynı değerde minimum göstermişlerdir. Lignin türü madde miktarının daha da artması ile de sıvı veriminin artışı toplam dönüşümüne göre çok daha belirgin olmuştur.

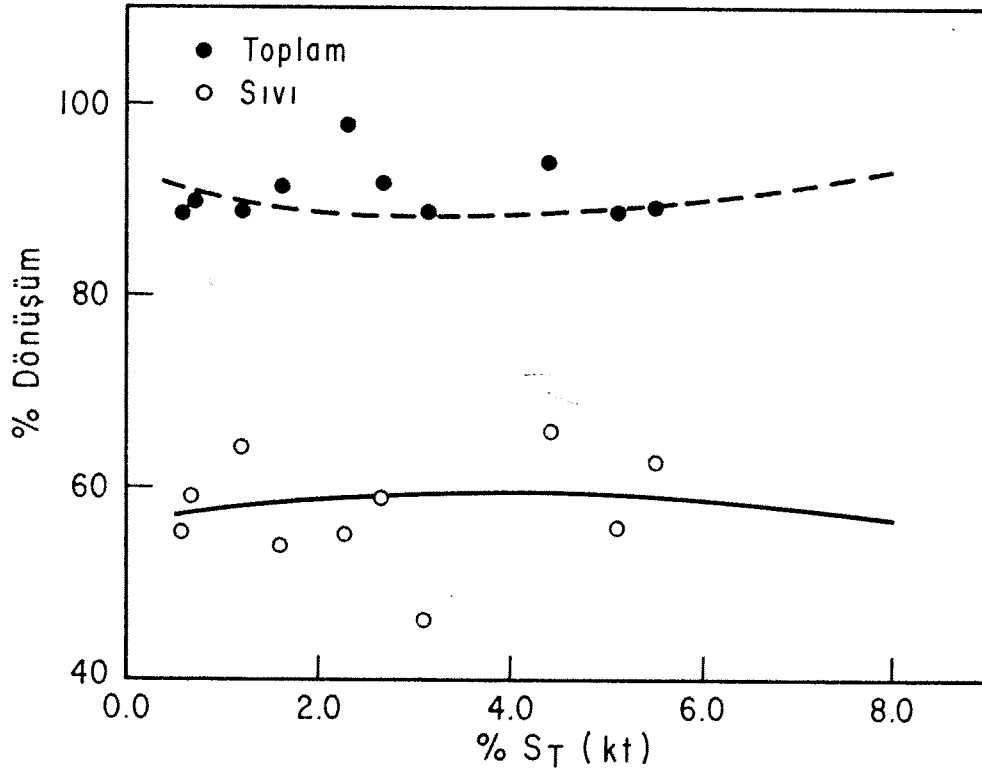


Şekil 3.14. Hüminite'ye Karşı Dönüşüm



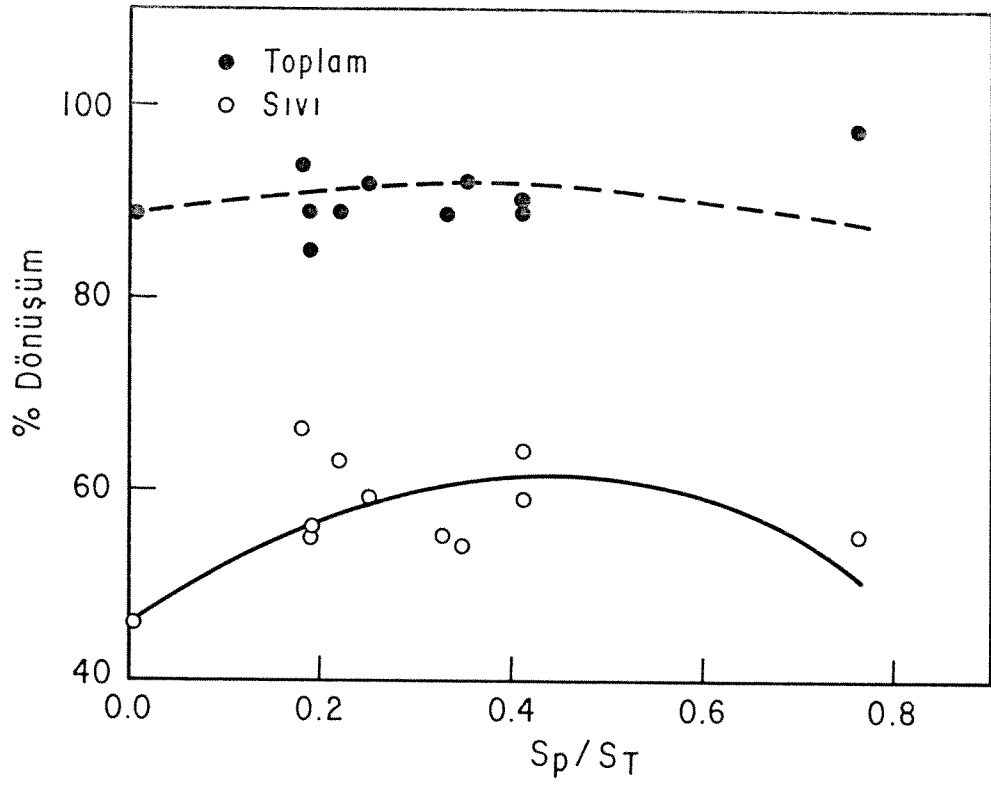
Şekil 3.15. Lignin Türü Maddelere Karşı Dönüşüm

Şekil 3.16 toplam dönüşüm (kkt) ve sıvı verimine (kkt) toplam kükürdün (kt) etkisini göstermektedir. Şekillerden de görüleceği gibi düşük kükürt, yüzdelerinde toplam dönüşüm çok az miktarda azalmış sıvı verimi sabit kalmıştır. Kükürt %'sinin artışı ile de toplam dönüşümün çok belirgin bir şekilde artışına karşın sıvı veriminde çok az bir düşme gözlenmiştir.



Şekil 3.16. Toplam Kükürt'e Karşı Dönüşüm

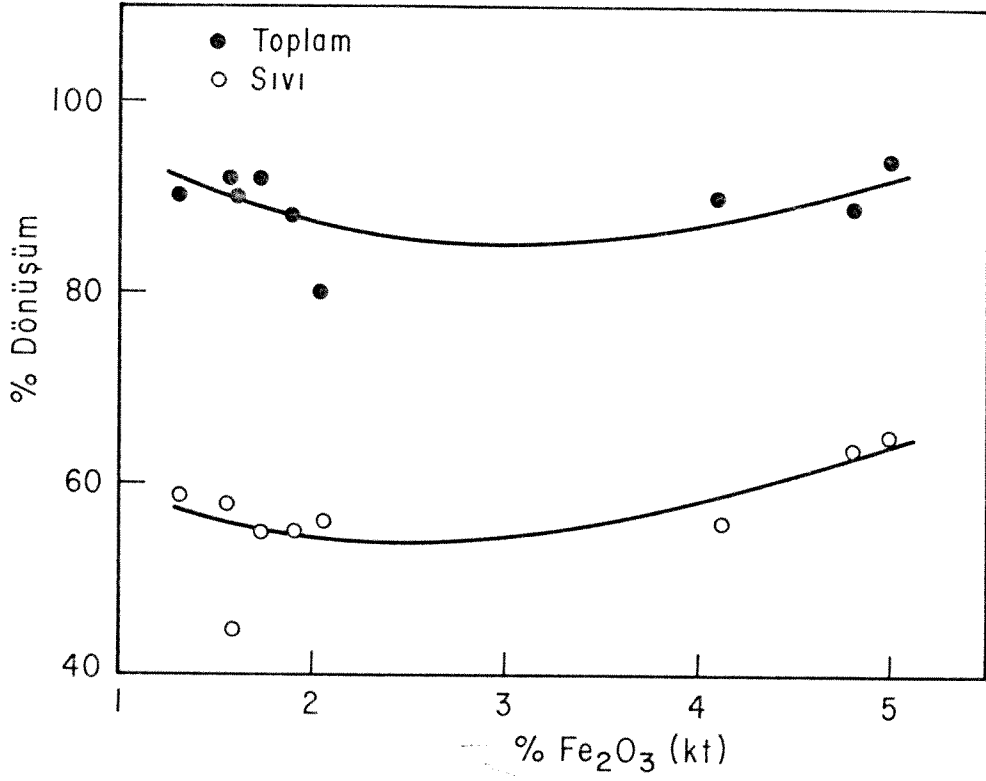
Şekil 3.17 toplam dönüşüm (kkt) ve sıvı verimine (kkt) piritik/toplam kükürt,  $S_p/S_t$ , oranlarının etkisini göstermektedir. Küçük  $S_p/S_t$  miktarında toplam dönüşümün çok az artışı karşılık sıvı veriminde çok belirgin bir artış gözlenmiştir  $S_p/S_t$  oranının artması ile gerek toplam dönüşüm gerekse sıvı veriminde düşüş olmuştur.



Şekil 3.17. Piritik Kükürt/Toplam Kükürt'e Karşı Dönüşüm

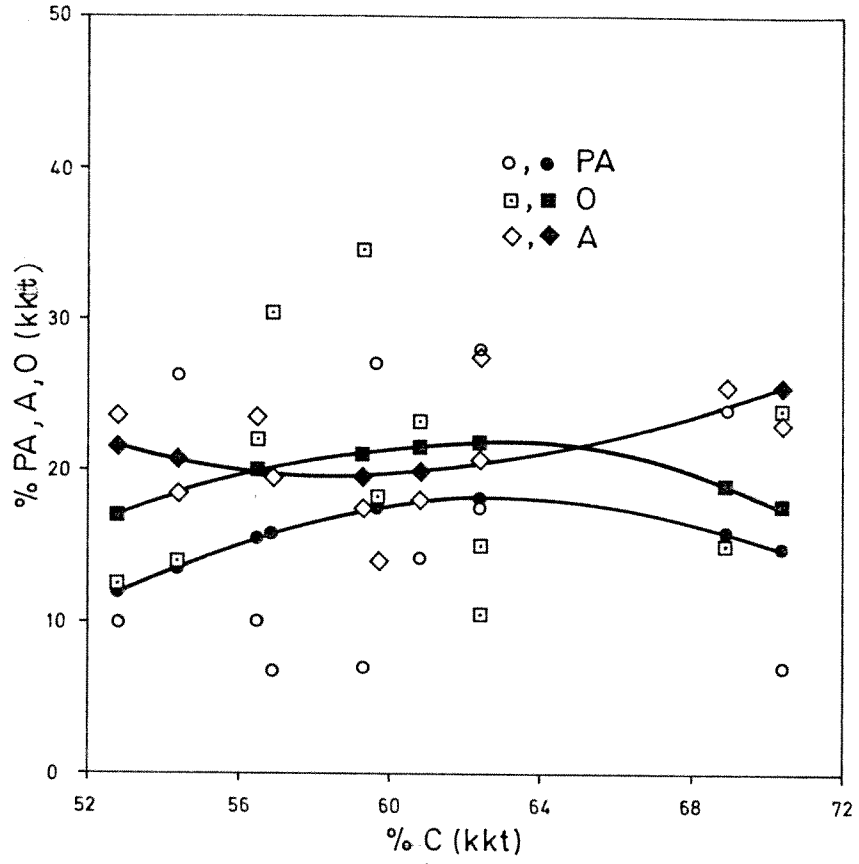
Şekil 3.18 toplam dönüşüm (kkt) ve sıvı verimine (kkt) küldeki  $Fe_2O_3$  miktarının (kkt) etkisini göstermektedir. Artan  $Fe_2O_3$  miktarı ile toplam dönüşüm azalmakta ve bir minimumdan geçtikten sonra tekrar aynı hızla yükselmektedir. Sıvı verimi ise düşük  $Fe_2O_3$  değerlerinde çok az bir düşme gösterdikten sonra  $Fe_2O_3$  miktarının artışı ile belirgin bir şekilde artmaktadır.



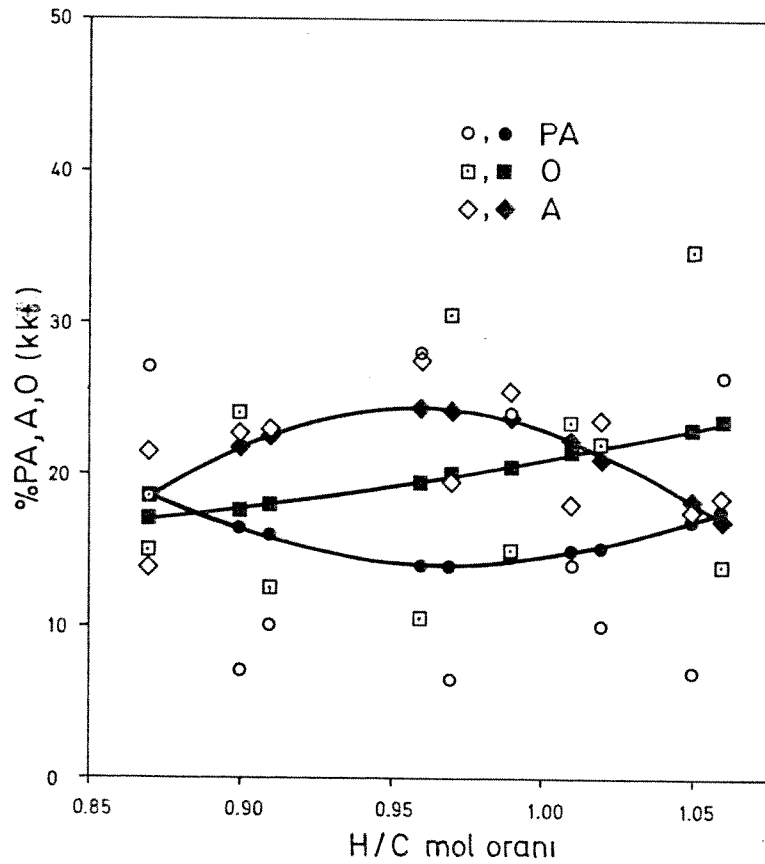


Şekil 3.18. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e Karşı Dönüşüm

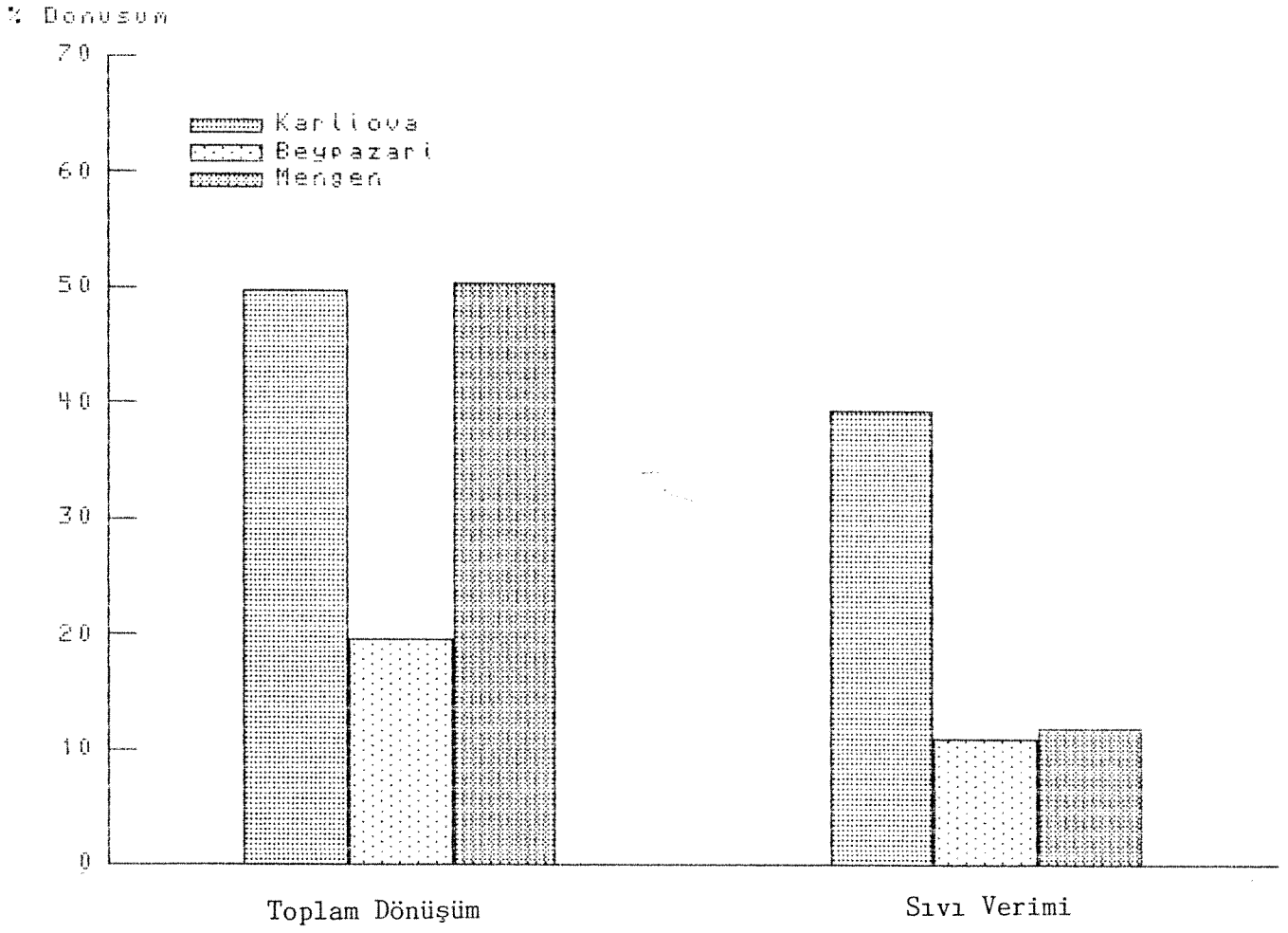
Şekil 3.19 ve 3.20'de kuru-külsüz kömür temeli üzerinden hesaplanan ürün yüzde dağılım değerlerinin sırasıyla % C (kkt) ve H/C (mol oranı) ile değişimleri görülmektedir. Preasfalten ve yağ yüzde değerleri % C'a karşılık bir maksimumdan geçtiği halde, asfalten yüzdesinde daha az belirgin bir minimum ve daha hızlı bir artış görülmektedir. H/C mol oranının artması ile yağ yüzdesinde belirgin bir artış görülmekte, preasfalten yüzdesi bir minimumdan, asfalten yüzdesi ise bir maksimumdan geçmektedir.



Şekil 3.19. Karbona Karşı PA, A, O Dönüşümü

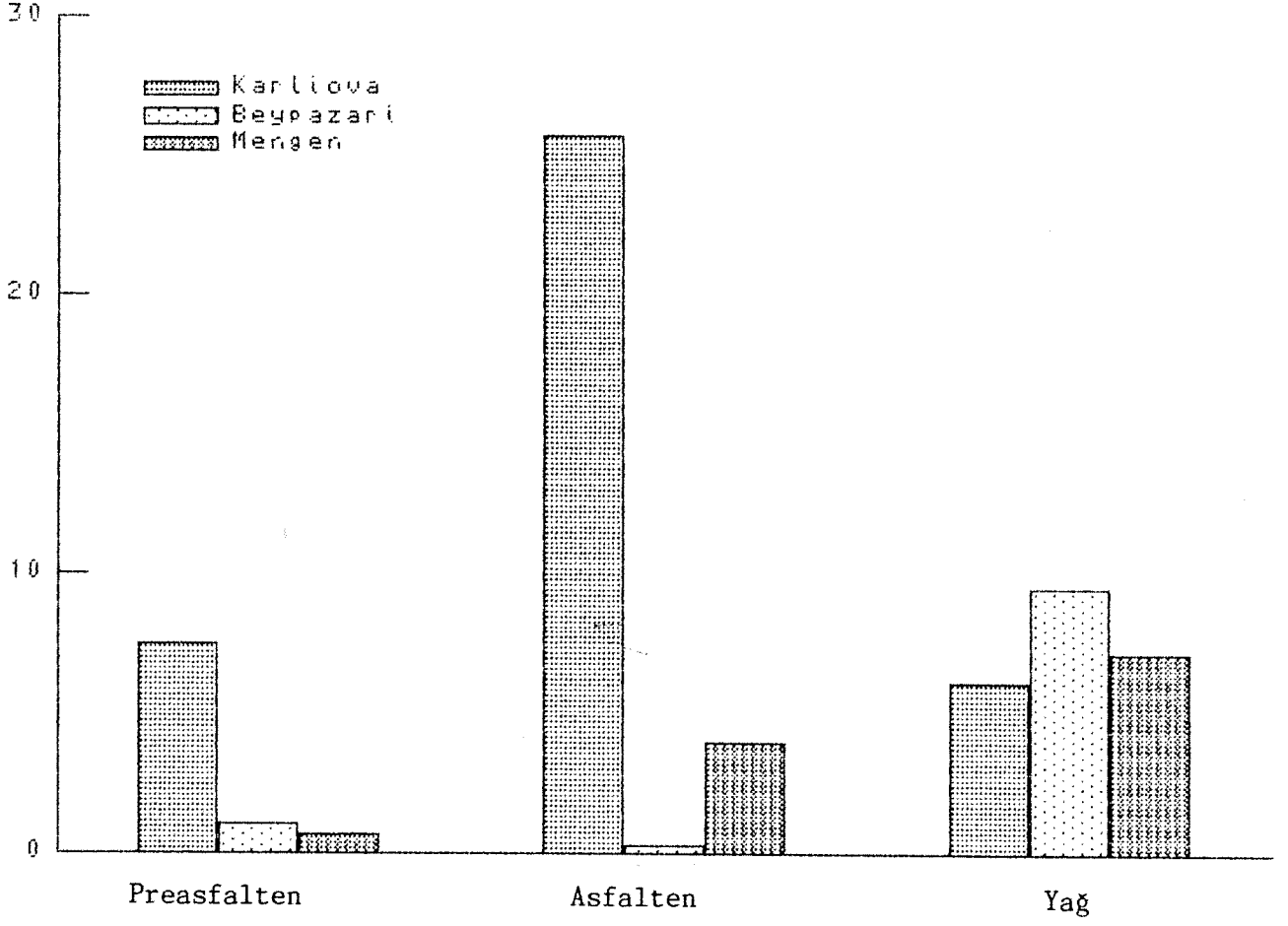


Şekil 3.20. H/C'a Karşı PA, A, O Dönüşümü



Şekil 3.21. Linyitlerin Toplam ve Sıvı Dönüşüm Karşılaştırması

% Dönüşüm



Şekil 3.22. Linyitlerin Sıvı Ürün Dağılımı Karşılaştırması.

### 3.3. Kesikli Reaktör Ürün Analiz Sonuçları

#### 3.3.1. Fraksiyonlama Analiz Sonuçları

Bölüm 2.6.2.'de belirtildiği gibi uygulanan analizler sonucunda ve tarama deneylerinin ışığı altında seçilen Karlıova, Beypazarı ve Mengen linyitlerinin sınıvlaşma deneyleri analiz sonuçları sırası ile Tablo 3.19, Tablo 3.20 ve Tablo 3.21'de sunulmuştur. Bu sonuçlara dayanarak denenmiş üç kömür numunesine ait mukayeseli sonuçlar toplam ve sıvı verimi için Şekil 3.21'de, ürün dağılımları olarak ise Şekil 3.22'de gösterilmiştir.

Tablo 3.19 Bingöl-Karlıova Analiz Sonuçları

DENEY NO	TOPLAM DÖNÜŞÜM %	SIVI VERİMİ %	PREASFALTEN %	ASFALTEN %	YAĞ %
1	49.41	32.97	15.79	13.07	4.11
2	40.91	31.80	7.46	22.05	2.29
3	45.86	30.70	3.23	21.76	5.71
4	59.41	36.42	3.13	27.53	5.76
9	47.08	29.47	7.63	17.48	4.36
10	57.61	43.45	17.50	22.51	3.42
27	50.00	39.62	7.54	25.84	6.24
5	59.05	45.07	11.09	30.48	3.50

Tablo 3.20. Beypazarı Analiz Sonuçları

DENEY NO	TOPLAM DÖNÜŞÜM %	SIVI VERİMİ %	PREASFALTEN %	ASFALTEN %	YAĞ %
1	12.6	7.24	1.89	0.58	4.77
3	10.92	7.05	1.45	0.39	5.21
2	3.99	3.76	0.41	2.48	0.87
5	24.40	23.50	0.11	0.93	22.45
6	27.62	11.51	1.74	0.89	9.19
7	23.86	8.33	0.19	4.08	4.08
8	27.95	14.87	0.70	0.27	14.0
9	16.18	9.78	0.44	0.66	8.68
10	26.81	12.78	1.95	1.40	9.43
16	31.81	19.40	2.81	1.22	15.36
17	29.76	15.20	2.48	0.68	12.05
26	30.77	29.35	3.27	0.52	25.55
27	19.77	11.15	1.12	0.40	9.63

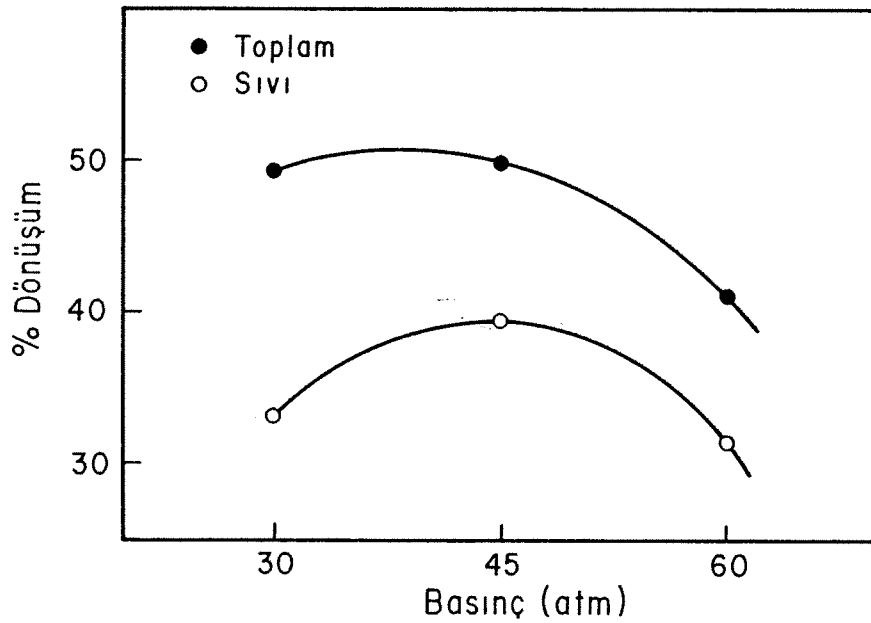
Tablo 3.21 Mengen Ürün Analiz Sonuçları

DENEY NO	TOPLAM DÖNÜŞÜM %	SIVI VERİMİ %	PREASFALTEN %	ASFALTEN %	YAĞ %
1	48.72	11.26	5.95	2.02	3.29
2	46.62	9.66	0.54	5.61	3.51
3	49.04	10.11	1.09	5.18	3.84
4	36.23	3.58	0.41	1.03	2.14
5	58.62	9.25	0.80	3.76	4.69
6	33.66	12.27	1.55	3.94	6.78
7	44.07	10.77	3.96	3.69	3.12
8	47.88	13.11	0.74	5.05	7.32
9	22.74	5.86	0.42	2.90	2.54
10	51.45	9.40	0.42	5.79	3.19
27	50.53	12.04	0.75	4.04	7.25

### 3.3.2. Ürün Analiz Dağılımına İşlem Parametrelerinin Etkisi

#### 3.3.2.1. Basınç Etkisi

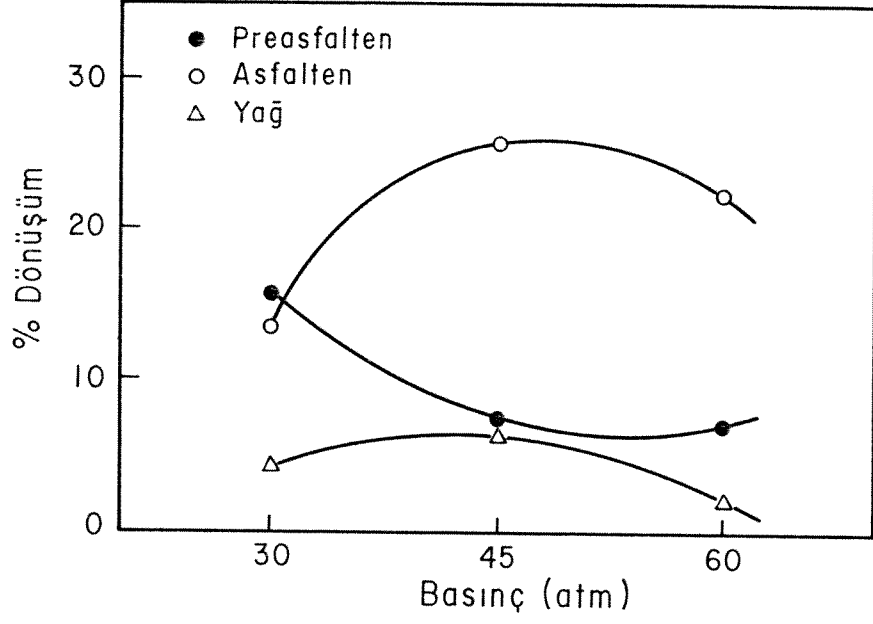
Ürün dağılımına basıncın etkisi çalışılan üç kömür için 3.23 - 3.28 No.lu şekillerde gösterilmiştir. Karlıova linyitinde toplam dönüşüm ve sıvı verimi basınç artışı ile azalma göstermektedir (Şekil 3.23). Yağ ve preasfaltenler basınçla azalırken, asfaltenlerde hafif bir artış söz konusudur (Şekil 3.24).



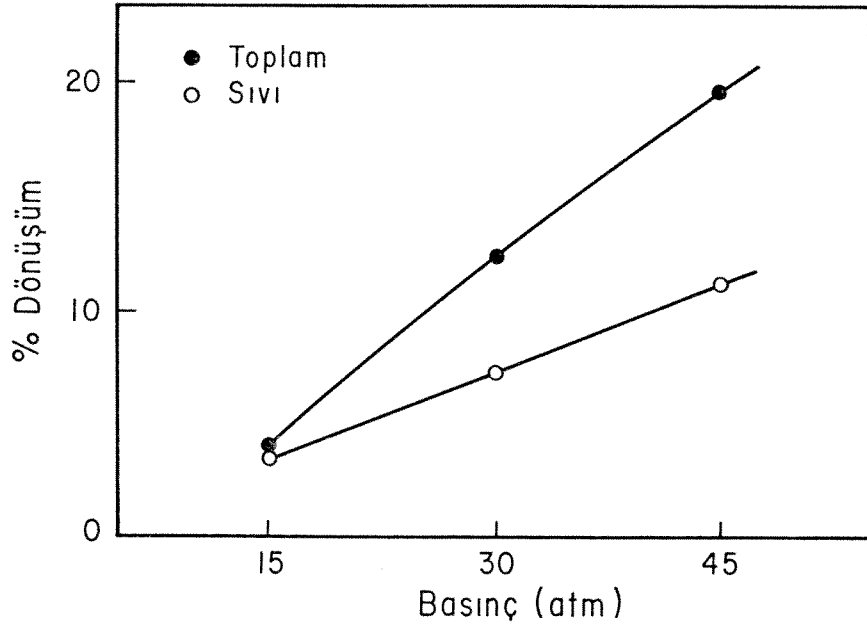
Şekil 3.23. Karlıova Linyitinde Toplam ve Sıvı Dönüşümün Basınçla Değişimi

Beypazarı linyitinde hem toplam dönüşüm hem de sıvı dönüşümü basınçla artmaktadır (Şekil 3.25). Toplam dönüşümdeki artış sıvı dönüşümüne kıyasla daha belirgindir. Ürün dağılımında ise (Şekil 3.26) yağlarda basınçla hızlı bir artma görülmekte, asfaltenler azalmakta, preasfaltenler ise 30 atmosfer basınç civarında hafif bir artmayı takiben azalmaktadır.

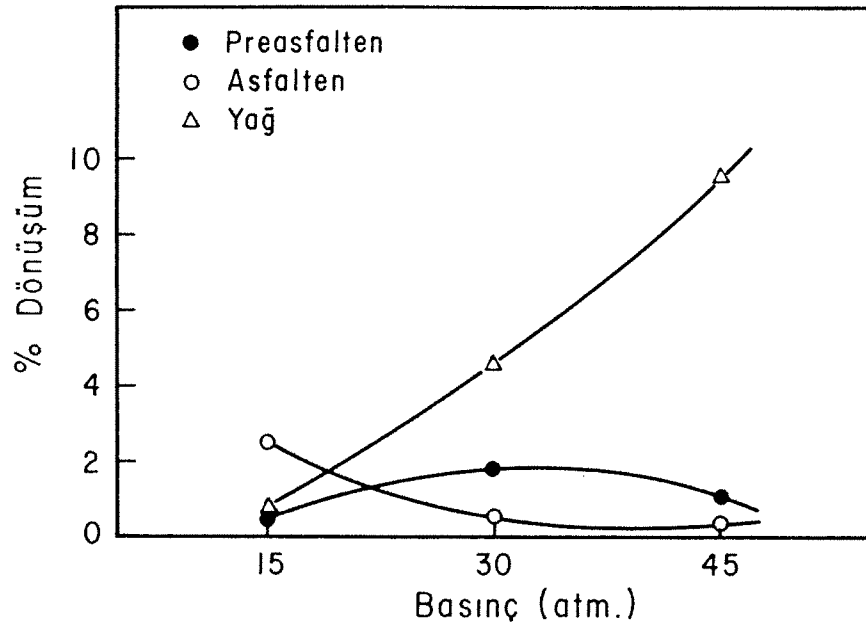




Şekil 3.24. Karlıova Linyitinde Basıncın Sıvı Ürün Dağılımına Etkisi

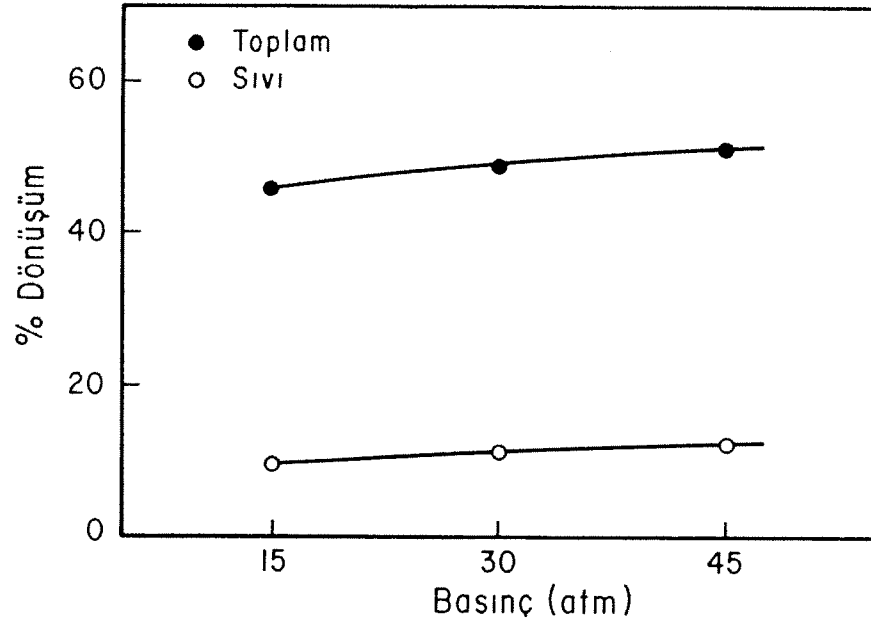


Şekil 3.25. Beypazarı Linyitinde Toplam ve Sıvı Dönüşümün Basınçla Değişimi



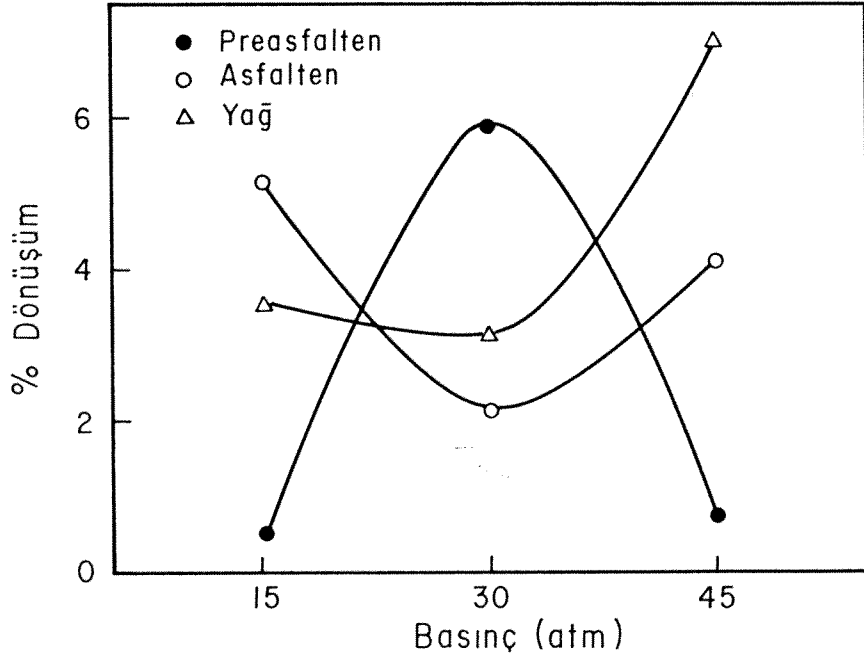
Şekil 3.26. Beypazarı Linyitinde Basıncın Sıvı Ürün Dağılımına Etkisi

Mengen linyiti, toplam dönüşüm ve sıvı dönüşümü açısından basınçtan en az etkilenen numune olarak gözükmektedir (Şekil 3.27). Basınç artışı ile her iki tür dönüşüm de çok hafif bir artış göstermektedir.



Şekil 3.27. Mengen Linyitinde Toplam ve Sıvı Dönüşümün Basınç ile Değişimi

Sıvı ürün dağılımında ise (Şekil 3.28) preasfaltenden asfaltene ve yağlara seri bozunma etkisi gözlenmektedir. 30 atmosfer basınca kadar artma gösteren preasfaltene verimi, bu noktadan itibaren hızla azalmakta ve buna karşılık asfaltene ve yağ veriminde 30 atmosferden 45 atmosfere kadar hızlı bir artış gözlenmektedir.

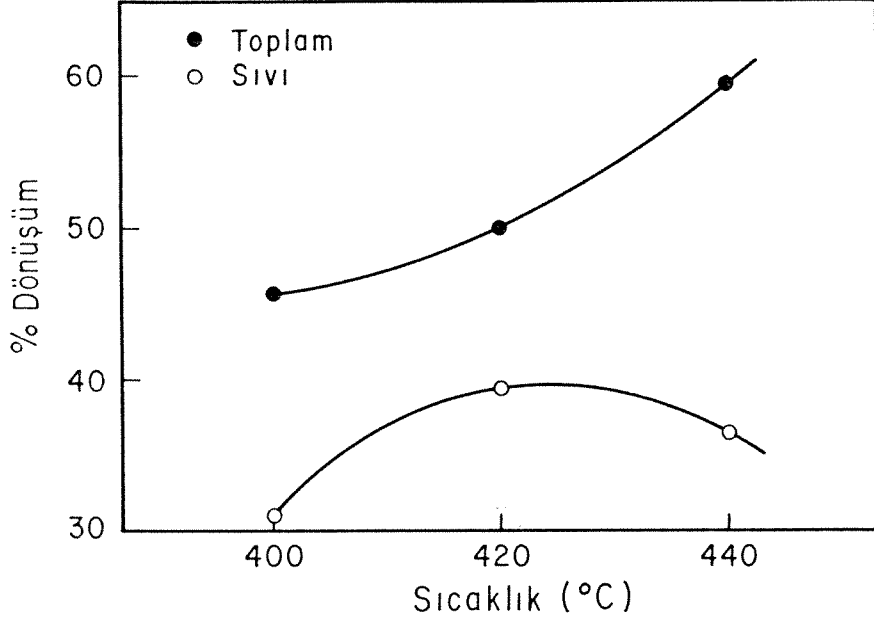


Şekil 3.28. Mengen Linyitinde Basıncın Sıvı Ürün Dağılımına Etkisi

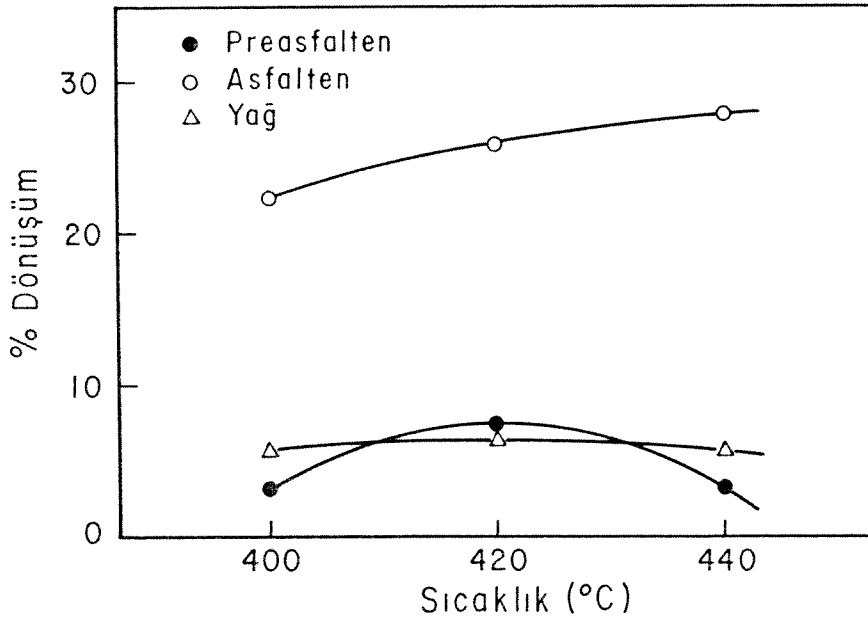
### 3.3.2.2. Sıcaklık Etkisi

Sıvılaştırma ortam sıcaklığının ürün dağılımına etkisi Karlıova ve Mengen linyitleri için 3.29 - 3.32 No.lu şekillerde gösterilmiştir. Karlıova linyiti ile yapılan çalışmalarda toplam dönüşüm sıcaklıkla sürekli artarken (Şekil 3.29), sıvı dönüşümü 420 derecede bir tepe noktasından geçerek azalma göstermiştir. Sıvı ürün dağılımında ise, ürünün kömür temelinden asfaltene ağırlıklı olduğu görülmüş (Şekil 3.30) ve asfaltene sıcaklıkla arttığı gözlenmiştir. Yağ verimi

sıcaklıkla belirgin bir değişme göstermezken, preasfalttenler 420°C-deki bir tepe noktasını izleyerek hafif bir azalma göstermişlerdir. Bu durumda sıcaklık artışı ile preasfalttenlerden yağlara bir ölçüde dönüşüm olduğu söylenebilir.

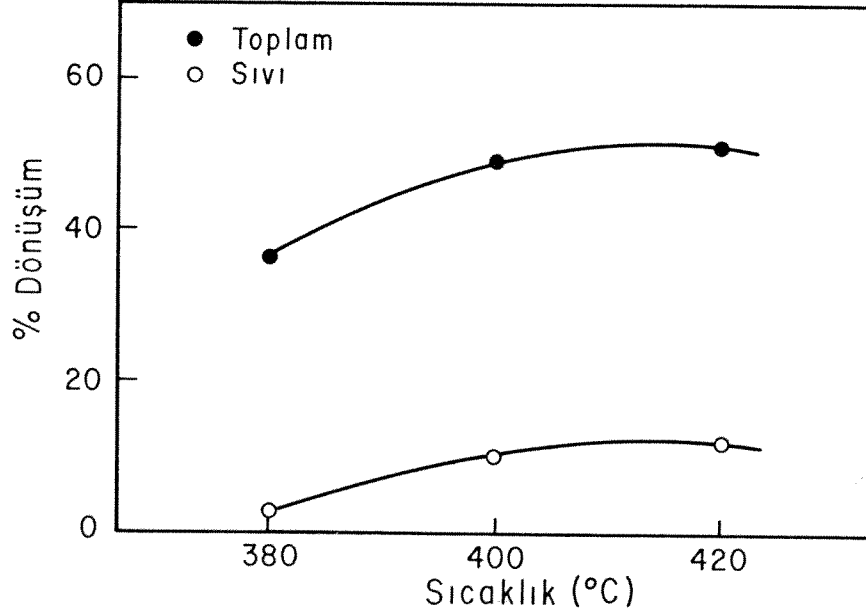


Şekil 3.29. Karlıova Linyitinde Toplam ve Sıvı Dönüşümün Sıcaklıkla Değişimi



Şekil 3.30. Karlıova Linyitinde Sıcaklığın Sıvı Ürün Dağılımına Etkisi

Mengen linyiti ile yapılan çalışmalarda ise toplam dönüşüm ve sıvı dönüşümünün sıcaklıkla önce artma gösterdiği sonra ise sabit bir değere ulaştığı gözlenmiştir (Şekil 3.31).

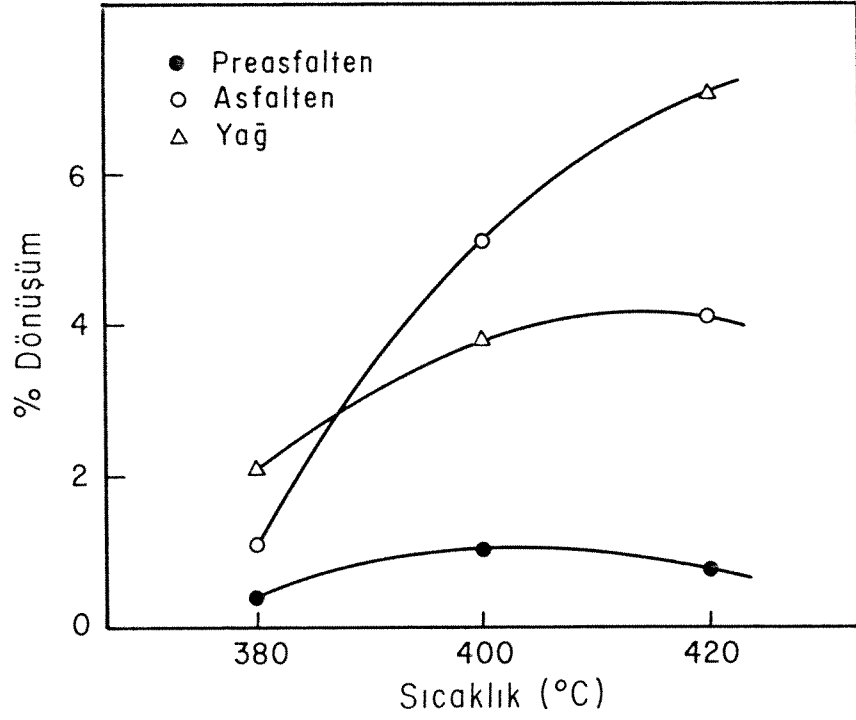


Şekil 3.31. Mengen Linyitinde Toplam ve Sıvı Dönüşümünün Sıcaklıkla Değişimi

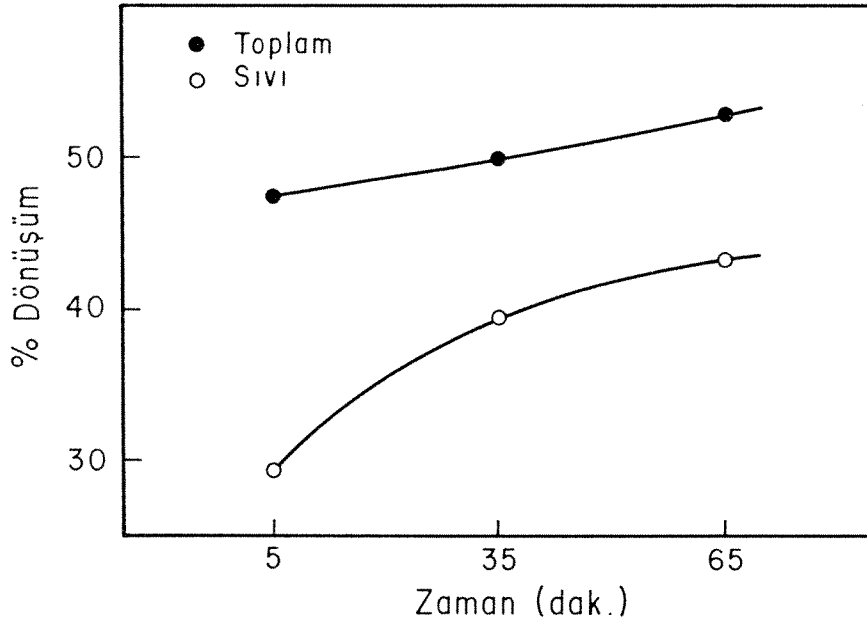
Sıvı ürün dağılımında ise (Şekil 3.32) asfaltın ve yağların sıcaklıkla arttığı, preasfaltın ise 400°C civarında bir maksimumdan geçtiği gözlenmektedir. Bu kömürde preasfaltın sıcaklık etkisi ile yağa dönüşümü daha belirgin bir biçimde gözlenmektedir.

### 3.3.2.3. Sıvılaştırma Süresinin Etkisi

Sıvılaştırma süresinin ürün dağılımına etkisi 3.33 - 3.38 No.lu şekillerde verilmektedir. Karlıova linyiti için yapılan çalışmalarda hem toplam dönüşüm, hem sıvı verimi sıvılaştırma süresindeki artışa paralel olarak artmaktadır. (Şekil 3.33). Sıvı verimindeki artış daha belirgin olarak gözlenmektedir.

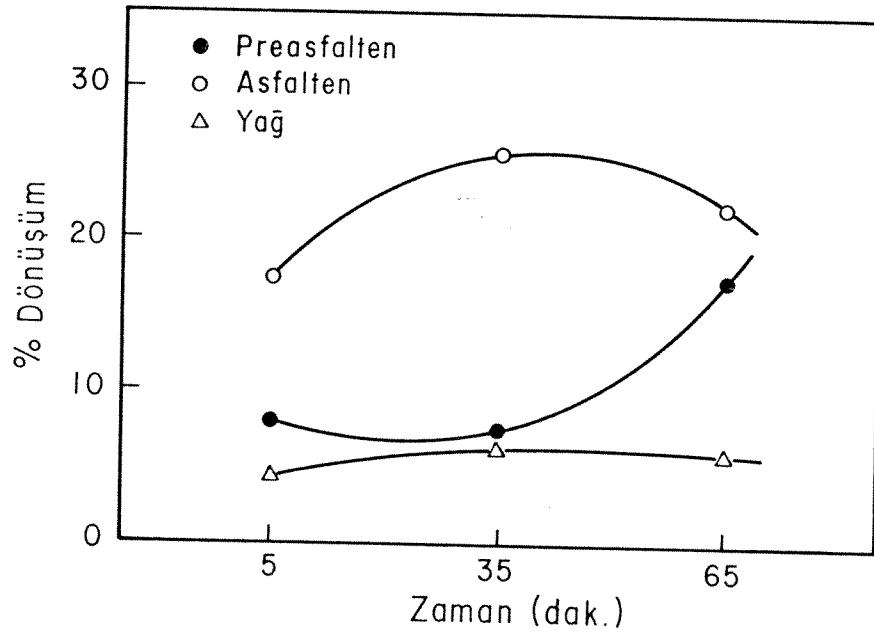


Şekil 3.32. Mengen Linyitinde Sıcaklığın Sıvı Ürün Dağılımına Etkisi



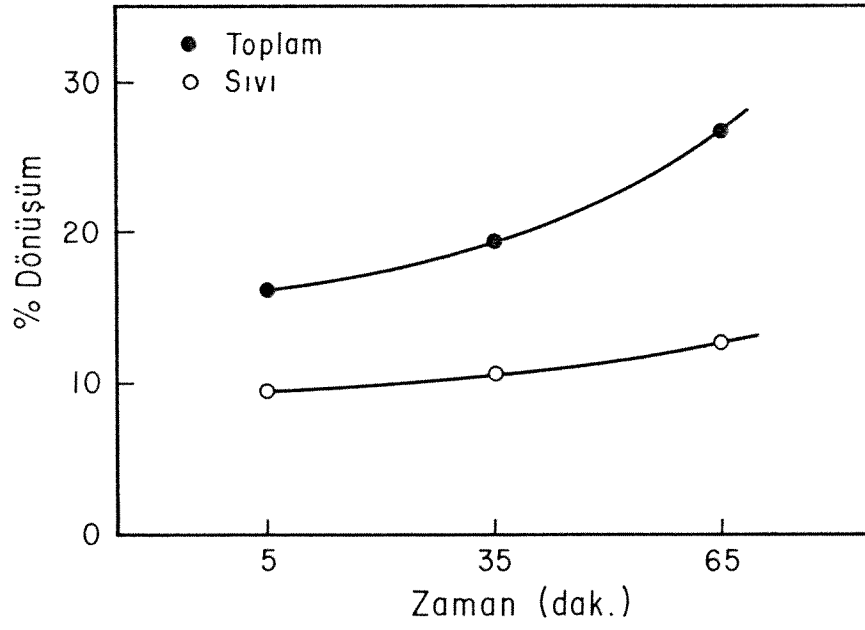
Şekil 3.33. Karlıova Linyitinde Toplam ve Sıvı Dönüşümün Zamanla Değişimi

Sıvı ürün dağılımında ise (Şekil 3.34) yağların zamanla sabit bir değere eriştiği, asfaltlenlerin 35 dak. sıvılaştırma süresinde hafif bir tepe noktasını takiben azaldığı, preasfaltlenlerin ise arttığı gözlenmektedir. Prensip olarak, daha uzun sıvılaştırma sürelerinde ortamın hidrojen içeriği bakımından giderek fakirleşeceği göz önüne alınırsa ilk bozunma ürünü olan preasfaltlenlerin verimindeki artış açıklık kazanır. Uzun sıvılaştırma süreçlerinde preasfaltlenler meydana gelmekte, ama ortamda yeterli hidrojen bulunmadığından bunların asfaltlen ve yağlara dönüşümü gerçekleşmemektedir.

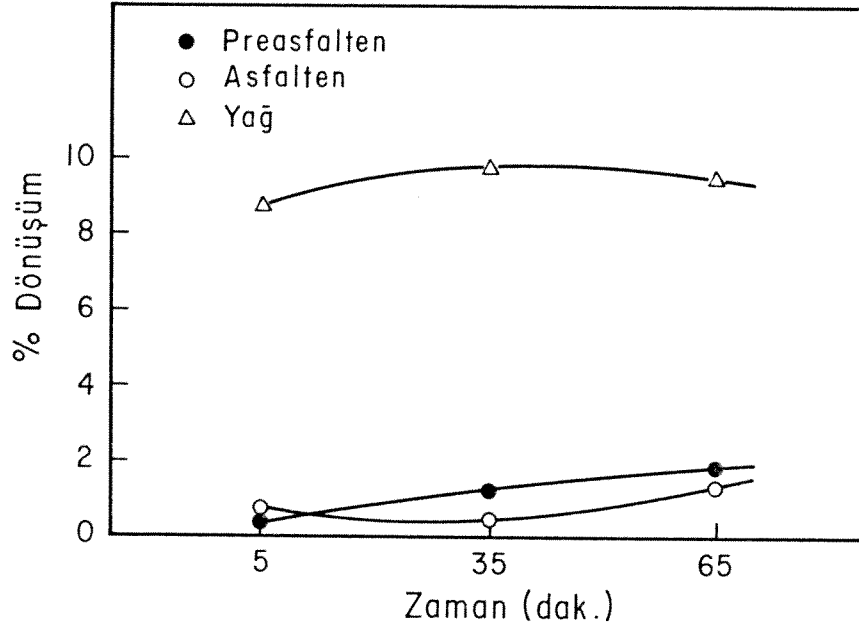


Şekil 3.34. Karlıova Linyitinde Zamanın Sıvı Ürün Dağılımına Etkisi

Beypazarı linyiti çalışmalarında toplam dönüşüm ve sıvı verimi süre uzadıkça artmakta (Şekil 3.35), ama Karlıova linyitinin aksine bu kez toplam dönüşümdeki artışın daha belirgin olduğu gözlenmektedir. Sıvı ürün dağılımında da bu kömürde yağlara dönüşümün belirgin bir biçimde yüksek olduğu gözlenmektedir (Şekil 3.36).



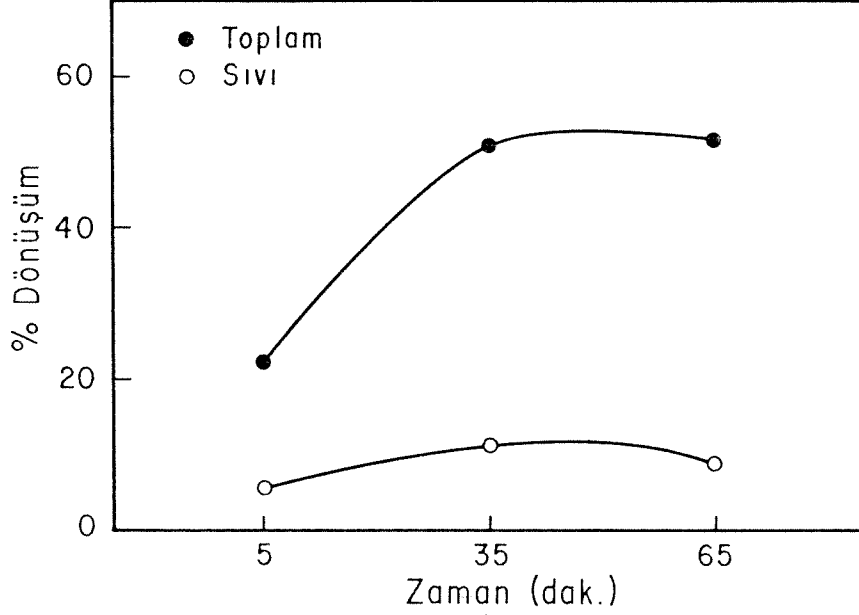
Şekil 3.35. Beypazarı Linyitinde Toplam ve Sıvı Dönüşümün Zamanla Değişimi



Şekil 3.36. Beypazarı Linyitinde Zamanın Sıvı Ürün Dağılımına Etkisi



Mengen linyiti ile yapılan çalışmalarda, toplam dönüşüm ve sıvı verimi, sıvılaştırma süresi uzadıkça önce bir artış göstermekte daha sonra ise sabit kalmaktadır (Şekil 3.37).

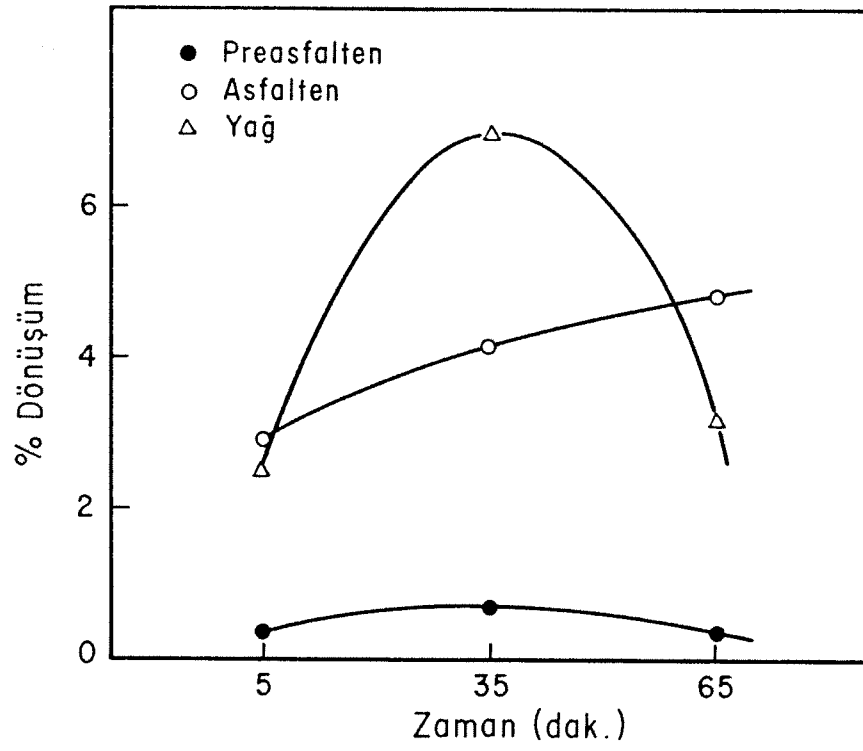


Şekil 3.37. Mengen Linyitinde Toplam ve Sıvı Dönüşümün Zamanla Değişimi

Bu kömürde, esas itibarı ile ilk 30 dak. da dönüşüm gerçekleşmektedir. Ürün dağılımında ise asfaltlenler zamanla sürekli artış gösterirken, preasfaltlenler ve yağlar ilk 30 dakikada ki artışı takiben bir azalma göstermektedirler ve bu azalma yağlarda çok belirgin olarak gözlenmektedir (Şekil 3.38). Toplam dönüşüm ve sıvı verimi eğrileri de dikkate alınarak, yağlardaki azalmanın, gaz ürünlere dönüşüm olması sonucu meydana gelmiş olabileceği söylenebilir.

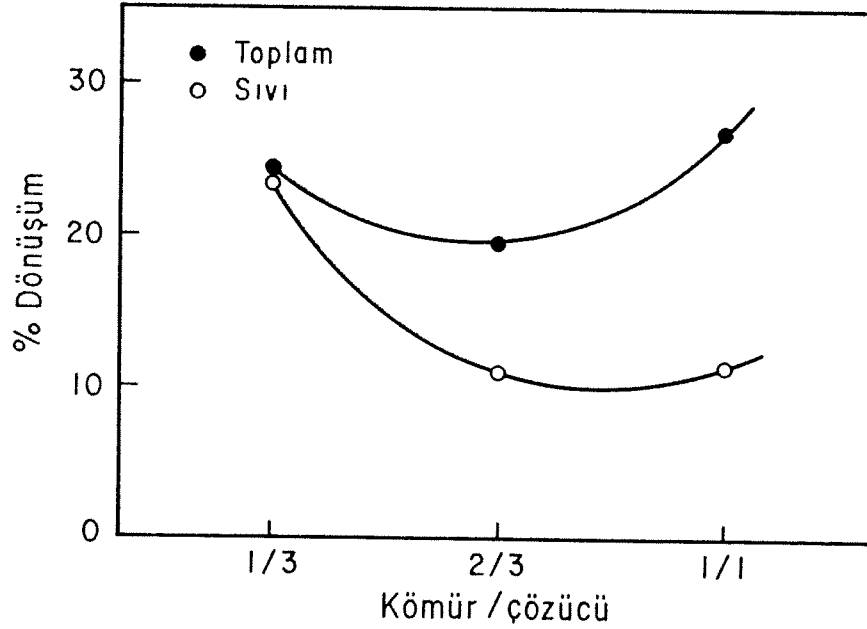
#### 3.3.2.4. Kömür/Çözücü Oranının Etkisi

Beypazarı ve Mengen linyitleri için Kömür/Çözücü, oranının, (c/s) ürün dağılımına etkisi 3.39 - 3.42 No.lu şekillerde gösterilmiştir.



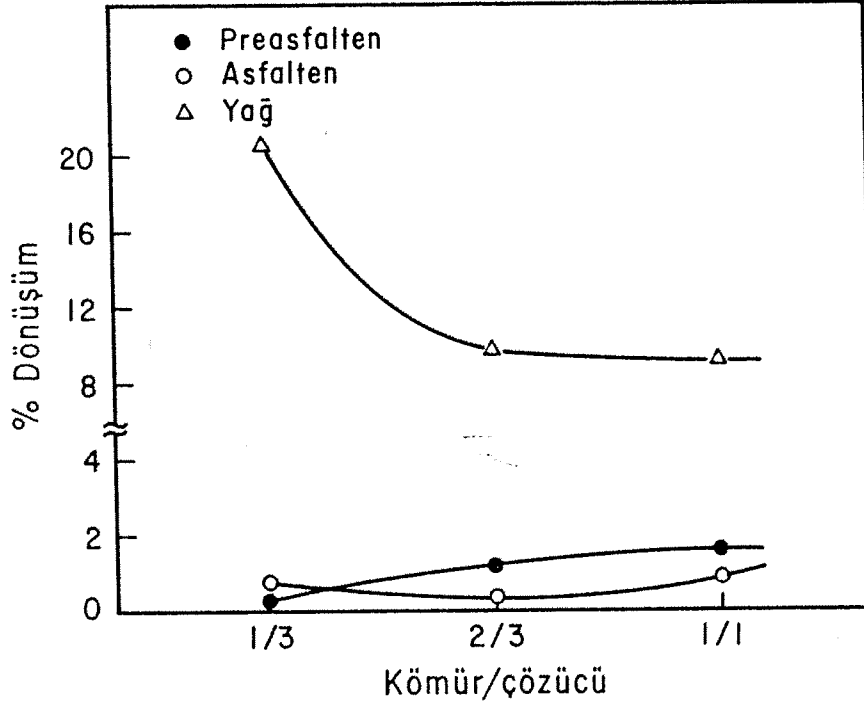
Şekil 3.38. Mengen Linyitinde Zamanın Sıvı Ürün Dağılımına Etkisi

Beypazarı linyiti ile yapılan çalışmalarda (c/s) arttıkça toplam dönüşüm ve sıvı veriminin önce azalma gösterdiği, bir minimumdan geçerek daha sonra arttığı gözlenmiştir (Şekil 3.39).



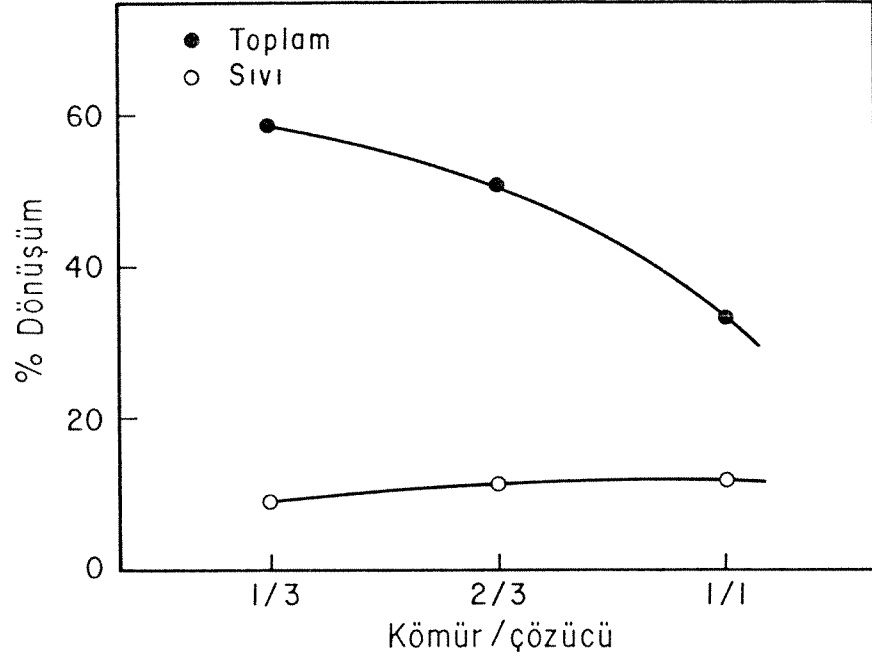
Şekil 3.39. Beypazarı Linyitinde Toplam ve Sıvı Dönüşümün Kömür Çözücü Oranı ile Değişimi

Toplam dönüşümdeki artış, sıvı veriminden daha belirli olmaktadır ve Şekil 3.40'da verilen sıvı ürün dağılım eğrileri ile birlikte incelendiğinde, yağlardaki azalma da göz önünde tutularak, yağların parçalanıp gaz ürünlere dönüştüğü söylenebilir.

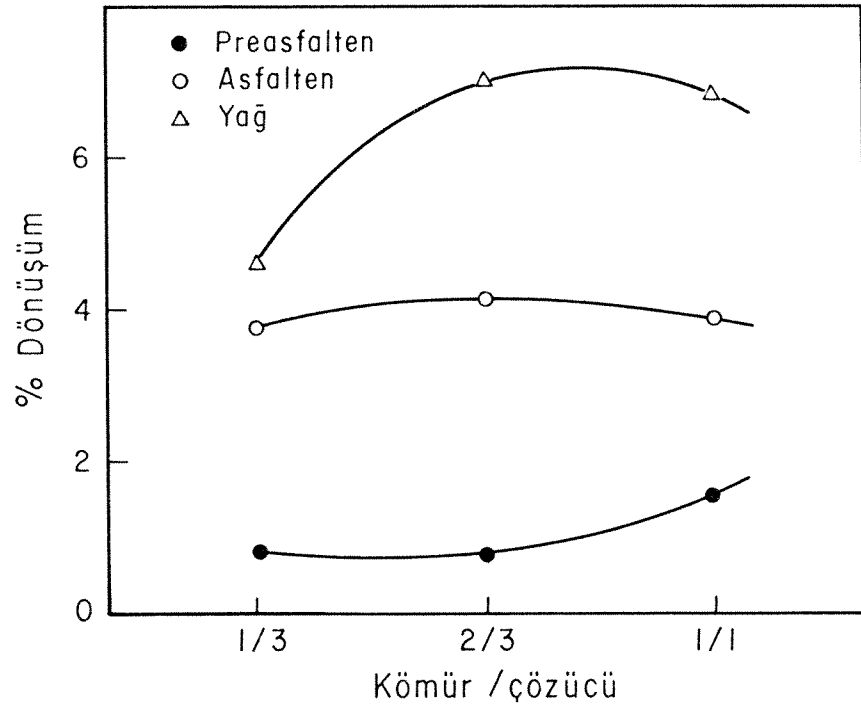


Şekil 3.40. Beypazarı Linyitinde Kömür Çözücü Oranının Sıvı Ürün Dağılımına Etkisi

Mengen linyitinde ise kömür/çözücü oranı arttıkça toplam dönüşüm azalmakta, sıvı verimi ise hafif bir artış göstermektedir(Şekil 3.41) Ürün dağılımı incelendiğinde ilk ürün olarak beklenen preasfaltenlerde bir artış, ara ürünler yağ ve asfaltenlerde ise bir tepe noktasını izleyerek bir azalma söz konusudur (Şekil 3.42). Bu sonuçlara bakarak Mengen linyitindeki gazlaşmanın, Beypazarı linyitine kıyasla daha az olduğu sonucu çıkarılabilir.



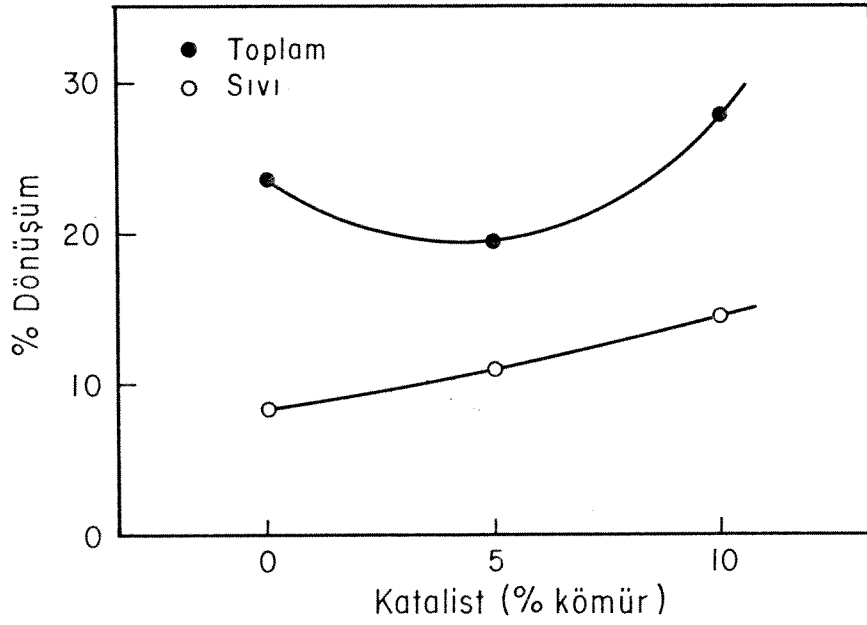
Şekil 3.41. Mengen Linyitinde Toplam ve Sıvı Dönüşümün Kömür Çözücü Oranı ile Değişimi



Şekil 3.42. Mengen Linyitinde Kömür Çözücü Oranının Sıvı Ürün Dağılımına Etkisi

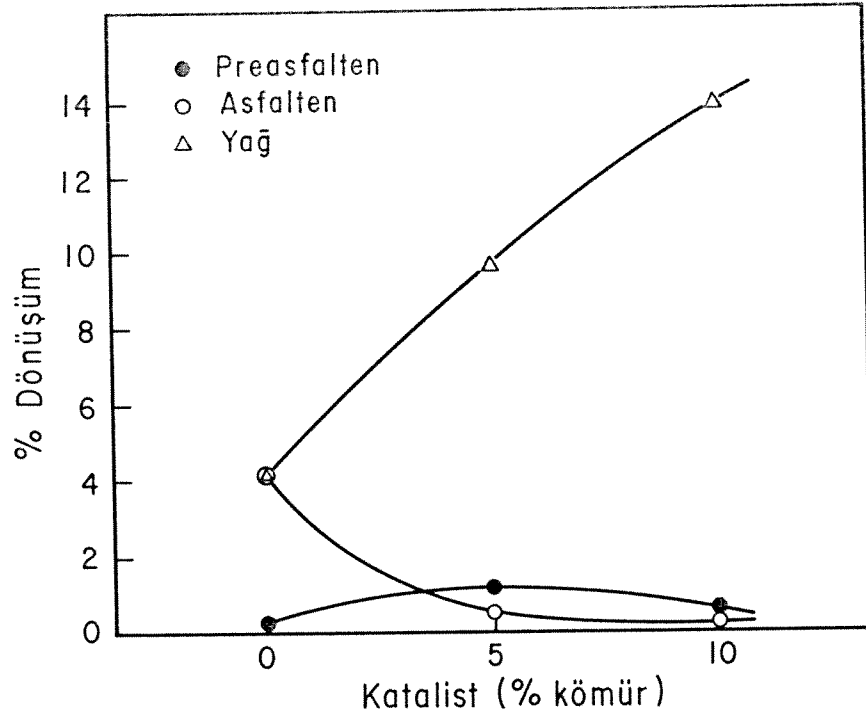
### 3.3.2.5. Katalist Etkisi

Ortamda mevcut katalistin ürün dağılımına etkisi Beypazarı ve Mengen linyitleri için 3.43 - 3.46 No.lu şekillerde gösterilmiştir. Beypazarı linyit numunelerinde, katalist miktarı arttıkça toplam dönüşüm bir minimumdan geçerek artmış, sıvı verimi ise sürekli bir artış göstermiştir (Şekil 3.43).



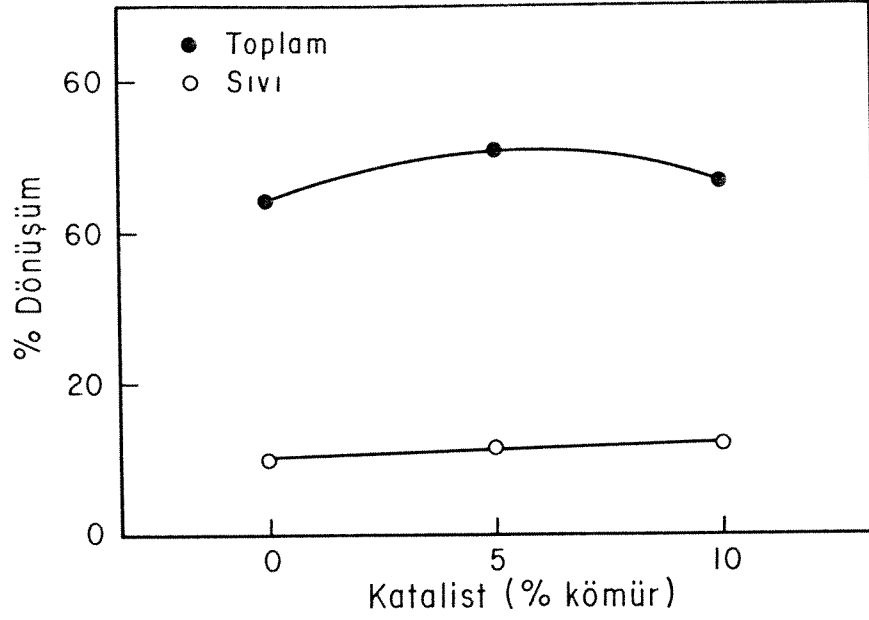
Şekil 3.43. Beypazarı Linyitinde Toplam ve Sıvı Dönüşümün Katalist Miktarı ile Değişimi.

Sıvı ürün dağılımında, yağlarda belirgin bir artış, asfaltelerde azalma, preasfaltelerde ise bir tepe noktasını takiben azalma gözlenmiştir (Şekil 3.44). Katalist yüzdesindeki artışa paralel olarak hafif ürünlerdeki bu verim artışı beklenen bir sonuçtur. Kinetik bir model analizi yapılamamasına rağmen veriler, bu kömür için asfaltenden yağa olan dönüşümün belirgin bir basamak teşkil ettiğini göstermektedir.

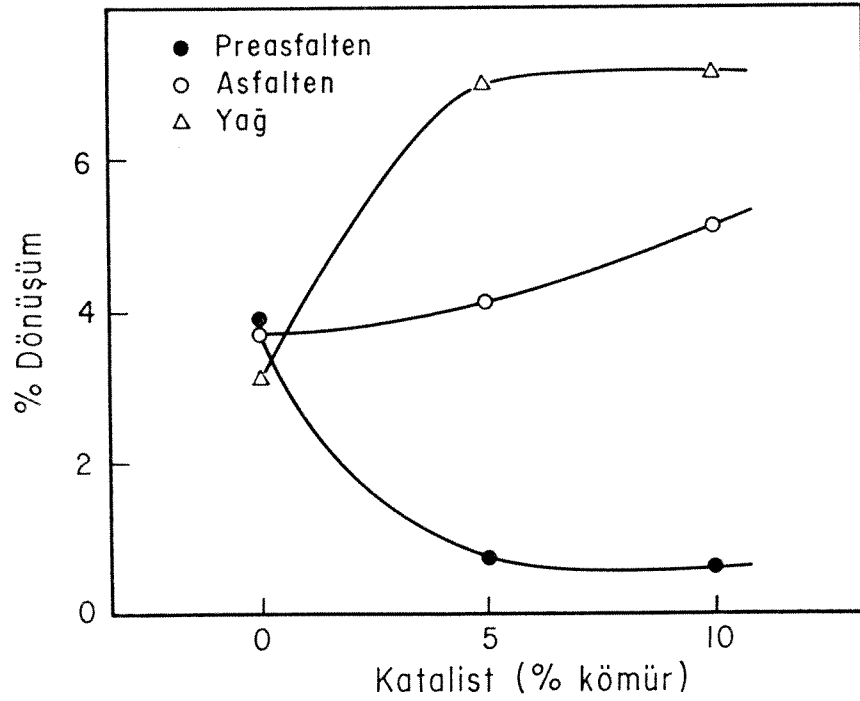


Şekil 3.44. Beypazarı Linyitinde Katalist Miktarının Sıvı Ürün Dağılımına Etkisi

Mengen linyiti ile yapılan çalışmalarda ise toplam dönüşüm ve sıvı verimi esas itibarı ile katalist miktarı ile fazla değişim göstermemektedir (Şekil 3.45). Sıvı ürün dağılımı incelendiğinde (Şekil 3.46), yağ verimi önce artış göstermekte ama belli bir katalist miktarının üstünde bir plato değerine ulaşılmaktadır. Bu kömürde preasfaltenler azalmakta asfaltenler ise artmaktadır. Bu sonuçlar preasfaltenden asfaltene belirgin bir dönüşüm göstermektedir.



Şekil 3.45. Mengön Linyitinde Toplam ve Sıvı Dönüşümün Katalist Miktarı ile Değişimi.



Şekil 3.46. Mengön Linyitinde Katalist Miktarının Sıvı Ürün Dağılımına Etkisi.

### 3.3.3. Ürün Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Basınç, sıcaklık ve zaman süresinin uzamasının, esas itibarı ile toplam dönüşüm ve sıvı verimini olumlu yönde etkilemesi beklenir. Bu eğilim genel olarak gözlenmiştir. Yalnızca Karlıova linyitinde 45 atm. ötesinde basınç artışı ile toplam dönüşüm ve sıvı veriminde azalma görülmüştür ve aynı kömürde 420°C üstünde sıcaklıklarda sıvı verimi düşmüştür. Bu kömürde sıvı ürün dağılım eğrileride dikkate alındığında sıvı veriminin azalması gaz ürünlerin artması ile açıklanabilir. Bölüm 3.4'de de belirtildiği gibi incelenen işlem parametreleri aralıklarında bu çalışmada kullanılan katalistin hidrojenleme tepkimelerine paralel olarak piroliz tepkimelerine de yol açtığı ve gaz ürünlerde artışa neden olduğu düşünülmektedir.

Sıvı ürün dağılımları dikkate alındığında, Mengen ve Beypazarı linyit numunelerinde, basınç, sıcaklık ve reaksiyon zamanındaki artışların yağa dönüşümünü genelde olumlu yönde etkilendiği gözlenmiş Karlıova linyitinde ise asfalten karakterli ürünlerin diğerlerine kıyasla daha fazla oranda elde edildiği gözlenmiştir.

Sıvılaştırma deneyleri sonucunda genel olarak Mengen ve Karlıova linyitlerinde toplam ve sıvı verimi dönüşümlerinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

### 3.4. Sıvı Ürünlerin Infrared Analiz Sonuçları

Değişik deney koşullarında elde edilen sıvı ürünlerin içerdiği yapıların deney parametrelerine göre değişimlerini incelemek için infrared spektrumları ölçülmüş ve bazı örnek spektrumlar Şekil 3.47 - 3.51'de gösterilmektedir.



Bu spektrumlarda kömür kimyası açısından önemli ve ortalama yapı bakımından en belirgin özellikleri vurgulayan alifatik ( $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_3$ ), fenolik ( $-\text{OH}$ ), karbonil ( $-\text{C} = \text{O}$ ) fonksiyonel grupları bant şiddetlerinin kömür fraksiyonlarının temel yapısı olan aromatik halka gerilim şiddetine olan oranları hesaplanmıştır. Elde edilen bağıl şiddetler çeşitli işlem parametrelerinin fonksiyonu olarak Tablo 3.22 - 3.26'da verilmiştir.

Tablo 3.22'de sıcaklık artışının sıvı ürünlerin yapısında sebep olduğu değişiklikler verilmiştir. Buna göre yağ (hekzanda çözünen) fraksiyonda izlenen temel etki sıcaklık artışı ile ürünlerin alifatikliğinin giderek azalmasıdır. Sıcaklık artışı ile piroliz tepkimelerinin artacağı ve daha hızlı olacağı varsayımı ile bu bulgunun beklenen bir sonuç olduğu düşünülebilir. Sıcaklık artışı ile hidroksil ve karbonil gruplarının şiddetleri genellikle sabit kalmıştır. Benzer durum asfalten (toluende çözünenler) fraksiyonlarında da vardır. Sıcaklık artışı elde edilen sıvı ürünlerin giderek daha az alifatik karakterli olmasına neden olmuştur. Katalitik hidrojenlemenin yapıldığı bir ortamda bu sonuç oldukça ilginçtir. Bu sonuçlara göre kullanılan katalizörün bu şartlar altında hidrojenleme tepkimeleri yerine piroliz tepkimelerini katalizlediği düşünülebilir. Song et.al, 1986  $\text{MoCl}_3$ 'ün hidrojenleme ve piroliz reaksiyonlarını aynı ölçüde katalizlediğini fakat  $\text{CoCl}_2$ 'ün piroliz tepkimelerini hidrojenleme tepkimelerine oranla daha fazla katalizlediğini bulmuştur. Yapılan bu çalışmada da Co-Mo katalizörü kullanıldığından, bu katalizörün hidrojenleme yerine piroliz tepkimelerini katalizlediğini düşünmek mümkündür.

TABLO 3.22. Fonksiyonel Grup Bağlı Şiddetlerinin Sıcaklık ile Değişimi

P=45 atm, t=35 dak, C/S=2/3, Katalist=%5

T, °C	No	Fraksiyon		OH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	C=O	Ar-C=C	CH <sub>2</sub> ,CH <sub>3</sub>
		Yağlar	Asfaltenler						
380	4	Alifatik		1.0	11.8	10.0	0.8	1.0	6.8
		Aromatik 1		1.0	10.9	6.9	0.9	1.0	4.9
		Polar 1		0.8	2.9	2.5	2.4	1.0	1.9
		Aromatik 2		0.8	3.3	2.4	0.8	1.0	1.4
		Polar 2		1.0	1.8	1.6	1.0	1.0	0.9
		Alifatik		1.5	11.7	10.7	0.9	1.0	7.6
400	3	Aromatik 1							
		Polar 1		0.6	1.5	1.4	1.5	1.0	1.2
		Aromatik 2		0.7	2.5	2.1	0.7	1.0	1.2
		Polar 2		1.0	1.6	1.5	0.9	1.0	0.8
		Alifatik		0.5	5.6	5.4	0.3	1.0	4.2
		Aromatik 1		1.0	3.0	2.9	1.1	1.0	2.6
420	27	Polar 1		1.0	2.7	2.4	2.0	1.0	1.6
		Aromatik 2		1.0	1.7	1.6	0.9	1.0	0.9
		Polar 2		1.1	1.5	1.2	1.0	1.0	0.7

Hidrojen basıncının sıvı ürünlerin yapısına olan etkisi Tablo 3.23'de verilmiştir. Yağ fraksiyonlarında, basınç artışı ile hidrok-sil ve karbonil fonksiyonaltelerinin şiddetleri değişmemekte; buna karşılık alifatik grupların şiddetlerinde giderek azalma bulunmaktadır. Asfaltelerde de benzer durum görölmektedir. Hidrojen basıncının artışı, sıcaklık artışında olduğu gibi sıvı ürünlerin alifatikliğinin azalmasına neden olmuştur. Daha yüksek hidrojen basıncı altında alifatikliğin giderek azalması beklenilenin tam tersidir. Ancak bu deneylerin yapıldığı sıcaklık, 420°C, genellikle hidrojenleme deneylerinin üstünde bir sıcaklık olduğu için, bu koşullarda piroliz tepkimelerinin, hidrojenleme tepkimelerine oranla daha fazla olabileceği beklenebilir.

Deney süresinin sıvı ürünlerin yapısındaki etkisi Tablo 3.24'de verilmiştir. Bu tablodaki verilere göre deneylerin yapıldığı koşullarda elde edilen ürünlerin yapısında zaman artışı ile belirgin değişiklikler olmaktadır. Yağların alifatik fraksiyonunda alkil gruplarının şiddetleri deney süresinin artışı ile sabit kalmış, buna karşılık karbonil grup şiddetleri artmıştır. Yağların aromatik 1 fraksiyonunda deney süresinin artışı alifatik ve karbonil gruplarının şiddetlerinde azalmaya neden olmuş, fenolik grupların şiddetleri genellikle sabit kalmıştır. Yağların polar 1 fraksiyonu, daha önce belirtilen iki fraksiyondan daha fazla polar gruplar içermektedir, fakat bu polar grupların şiddetlerinde zaman artışı ile büyük bir değişiklik olmamaktadır. Daha karmaşık ve polar gruplar içeren asfaltten fraksiyonları deney süresinin artışı ile daha az alifatik yapılar içermişler, hidrok-sil ve karbonil grup şiddetleri sabit kalmıştır.

TABLO 3.23. Fonksiyonel Grup Bağlı Şiddetlerinin Basınç ile Değişimi

T=420°C, t=35 dak., C/S=2/3, Katalist=%5

D e n e y	Fraksiyon	P,atm	No	Yağlar	Asfaltenler	OH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	C=O	Ar-C=C	CH <sub>2</sub> ,CH <sub>3</sub>
	Alifatik					0.3	7.9	7.7	1.3	1.0	7.0
	Aromatik 1										
	Polar 1	15	2			0.7	1.6	1.4	1.5	1.0	1.1
	Aromatik 2					0.7	3.3	2.3	0.8	1.0	1.5
	Polar 2					0.9	1.7	1.3	0.9	1.0	0.8
	Alifatik					0.7	11.2	10.7	1.2	1.0	9.2
	Aromatik 1										
	Polar 1	30	1			0.6	1.9	1.8	1.5	1.0	1.2
	Aromatik 2					0.6	2.6	1.7	1.2	1.0	1.3
	Polar 2					0.6	2.5	1.7	0.8	1.0	1.3
	Alifatik					0.5	5.6	5.4	0.3	1.0	4.2
	Aromatik 1					1.0	3.0	2.9	1.1	1.0	2.6
	Polar 1					1.0	2.7	2.4	2.0	1.0	1.6
	Aromatik 2	45	27			1.0	1.7	1.6	0.9	1.0	0.9
	Polar 2					1.1	1.5	1.2	1.0	1.0	0.7

TABLO 3.24 Fonksiyonel Grup Bağlı Şiddetlerinin Zaman ile Değişimi

T=420°C, P=45 atm., C/S=2/3, Katalist=%5

D e n e y t, dak	No	Fraksiyon		OH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	C=O	Ar-C=C	CH <sub>2</sub> ,CH <sub>3</sub>
		Yağlar	Asfaltenler						
5	9	Alifatik		0.2	5.2	5.0	0.5	1.0	4.2
		Aromatik 1		0.7	4.3	3.5	1.5	1.0	2.2
		Polar 1		0.9	2.2	2.0	1.3	1.0	1.3
		Aromatik 2		0.7	2.1	1.6	0.8	1.0	1.1
		Polar 2		0.7	1.6	1.4	0.9	1.0	1.0
		Alifatik		0.5	5.6	5.4	0.3	1.0	4.2
35	27	Aromatik 1		1.0	3.0	2.9	1.1	1.0	2.6
		Polar 1		1.0	2.7	2.4	2.0	1.0	1.6
		Aromatik 2		1.0	1.7	1.6	0.9	1.0	0.9
		Polar 2		1.1	1.5	1.2	1.0	1.0	0.7
		Alifatik		0.3	5.8	5.4	1.1	1.0	4.5
		Aromatik 1		0.6	2.4	1.6	0.9	1.0	1.5
65	10	Polar 1		0.7	2.0	1.8	1.1	1.0	1.4
		Aromatik 2		1.0	1.4	1.4	1.0	1.0	0.8
		Polar 2		0.5	1.9	1.7	0.7	1.0	1.3

TABLO 3.25. Fonksiyonel Grup Bağlı Şiddetlerinin Kömür/Çözücü Oranı ile Değişimi

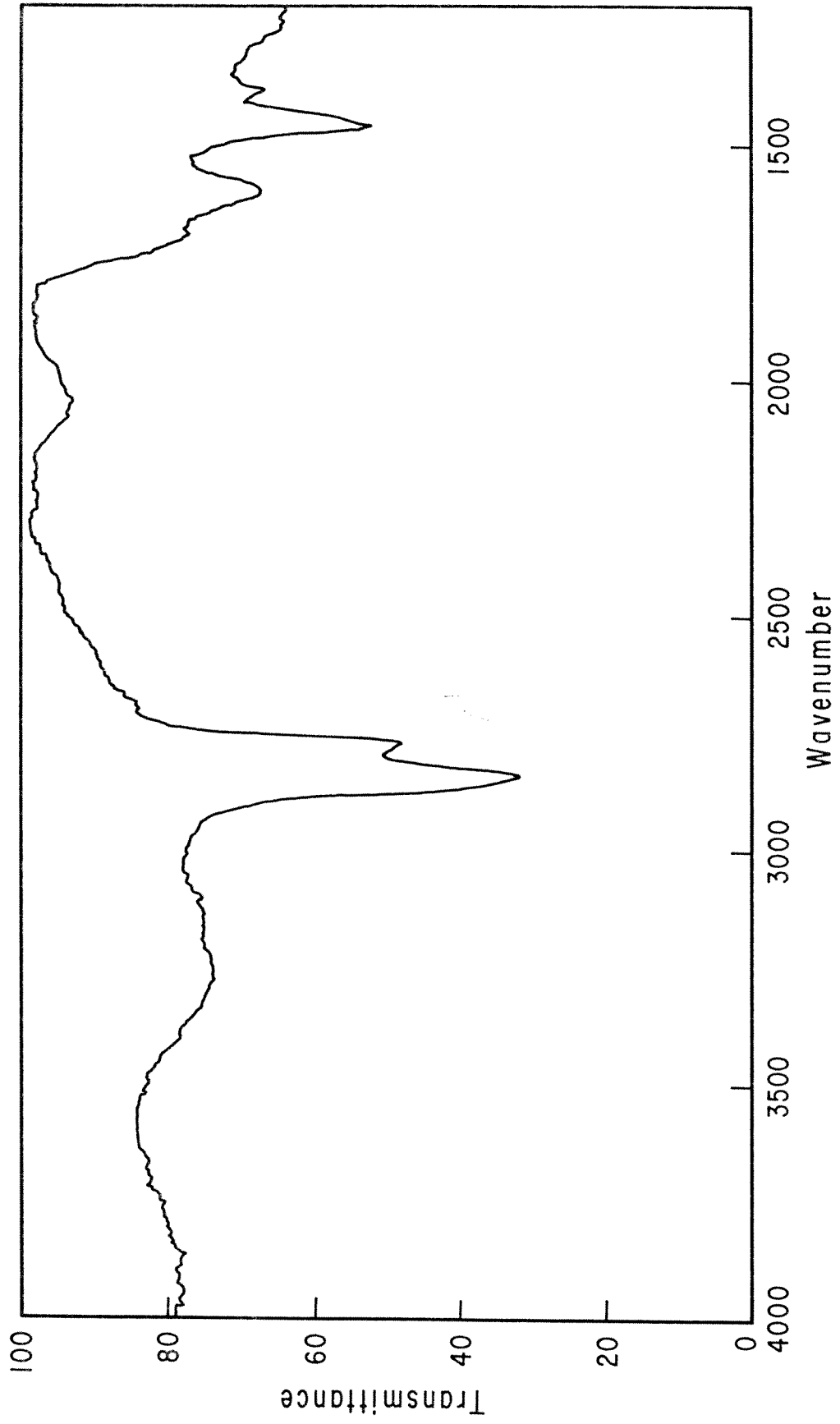
T=420°C, P=45 atm., t=35 dak., Katalist=%5

D e n e y	C/S	Fraksiyon								
			No	Yağlar	Asfaltanlar	OH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	C=O	Ar-C=C
		Alifatik		-	-	-	-	-	-	-
		Aromatik 1		-	-	-	-	-	-	-
1/3	5	Polar 1		1.2	1.6	1.0	1.3	1.0	0.8	
		Aromatik 2		0.7	1.9	1.5	1.0	1.0	0.8	
		Polar 2								
		Alifatik		0.5	5.6	5.4	0.3	1.0	4.2	
		Aromatik 1		1.0	3.0	2.9	1.1	1.0	2.6	
2/3	27	Polar 1		1.0	2.7	2.4	2.0	1.0	1.6	
		Aromatik 2		1.0	1.7	1.6	0.9	1.0	0.9	
		Polar 2		1.1	1.5	1.2	1.0	1.0	0.7	
		Alifatik		1.3	11.5	8.3	0.8	1.0	4.8	
		Aromatik 1		1.1	7.3	5.8	0.9	1.0	3.9	
1/1	6	Polar 1		0.7	4.1	3.2	3.9	1.0	2.7	
		Aromatik 2		0.7	2.6	2.0	0.7	1.0	1.4	
		Polar 2		1.4	1.8	1.6	1.1	1.0	0.8	

TABLO 3.26 Fonksiyonel Grup Bağlı Şiddetlerinin Katalist % ile Değişimi

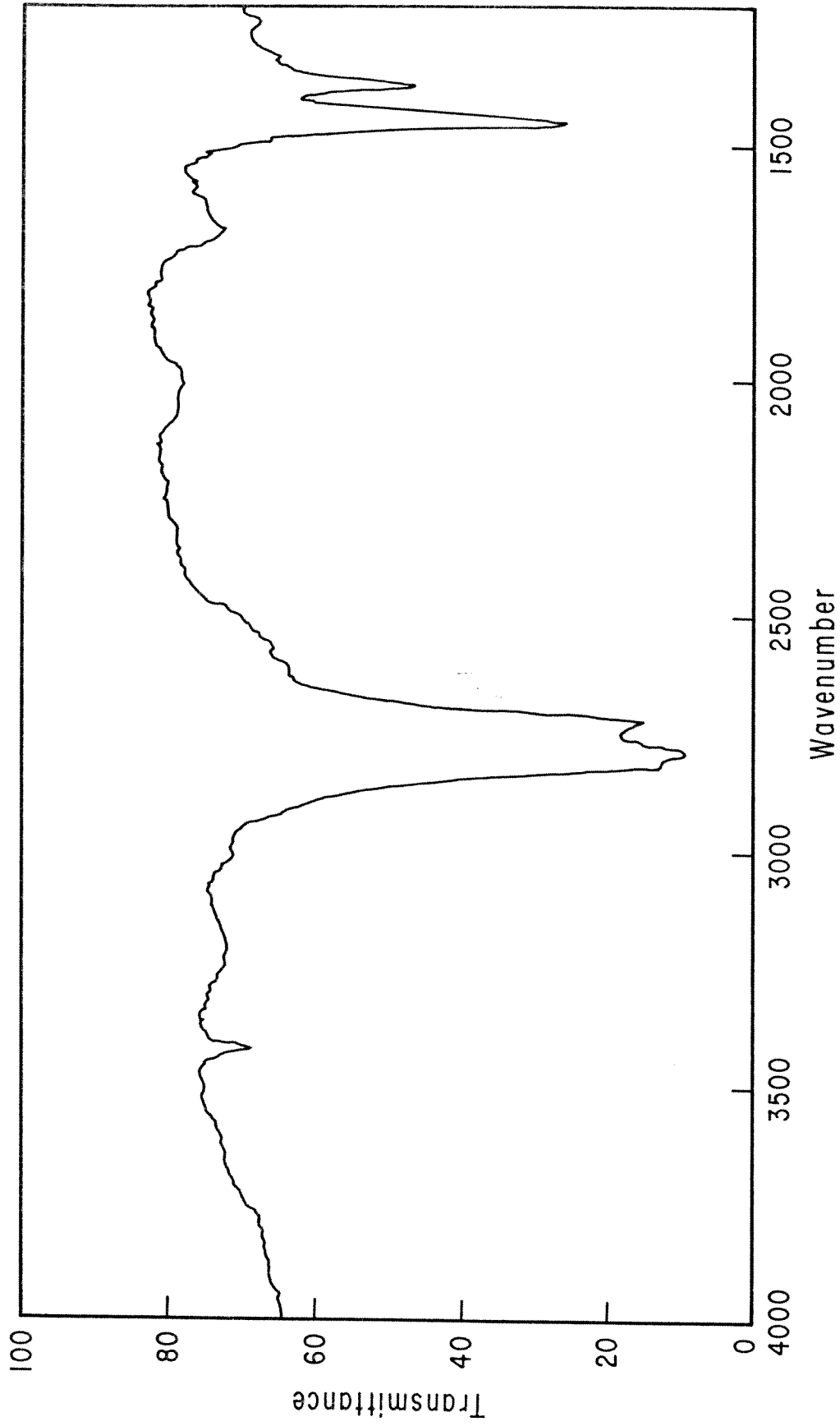
T=420°C, P=45 atm., t=35 dak., C/S=2/3

Kat. %	D e n e y	Fraksiyon								
		No	Yağlar	Asfaltanlar	OH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub>	C=O	Ar-C=C	CH <sub>2</sub> ,CH <sub>3</sub>
0	7		Alifatik		0.2	2.6	1.6	0.3	1.0	1.4
			Aromatik 1		0.9	4.1	3.9	0.8	1.0	4.0
			Polar 1		0.9	2.0	1.9	1.2	1.0	1.1
				Aromatik 2	0.7	2.4	2.0	0.8	1.0	1.3
				Polar 2	1.1	1.7	1.5	0.9	1.0	0.9
				Alifatik	0.5	5.6	5.4	0.3	1.0	4.2
				Aromatik 1	1.0	3.0	2.9	1.1	1.0	2.6
5	27		Polar 1		1.0	2.7	2.4	2.0	1.0	1.6
				Aromatik 2	1.0	1.7	1.6	0.9	1.0	0.9
				Polar 2	1.1	1.5	1.2	1.0	1.0	0.7
				Alifatik	2.0	20.6	19.0	3.2	1.0	14.6
10	8		Aromatik 1		0.7	4.3	4.0	0.8	1.0	3.0
			Polar 1		0.9	2.5	2.3	1.8	1.0	1.5
				Aromatik 2	0.9	2.0	1.8	0.8	1.0	0.9
				Polar 2	0.8	1.5	1.4	1.2	1.0	0.9

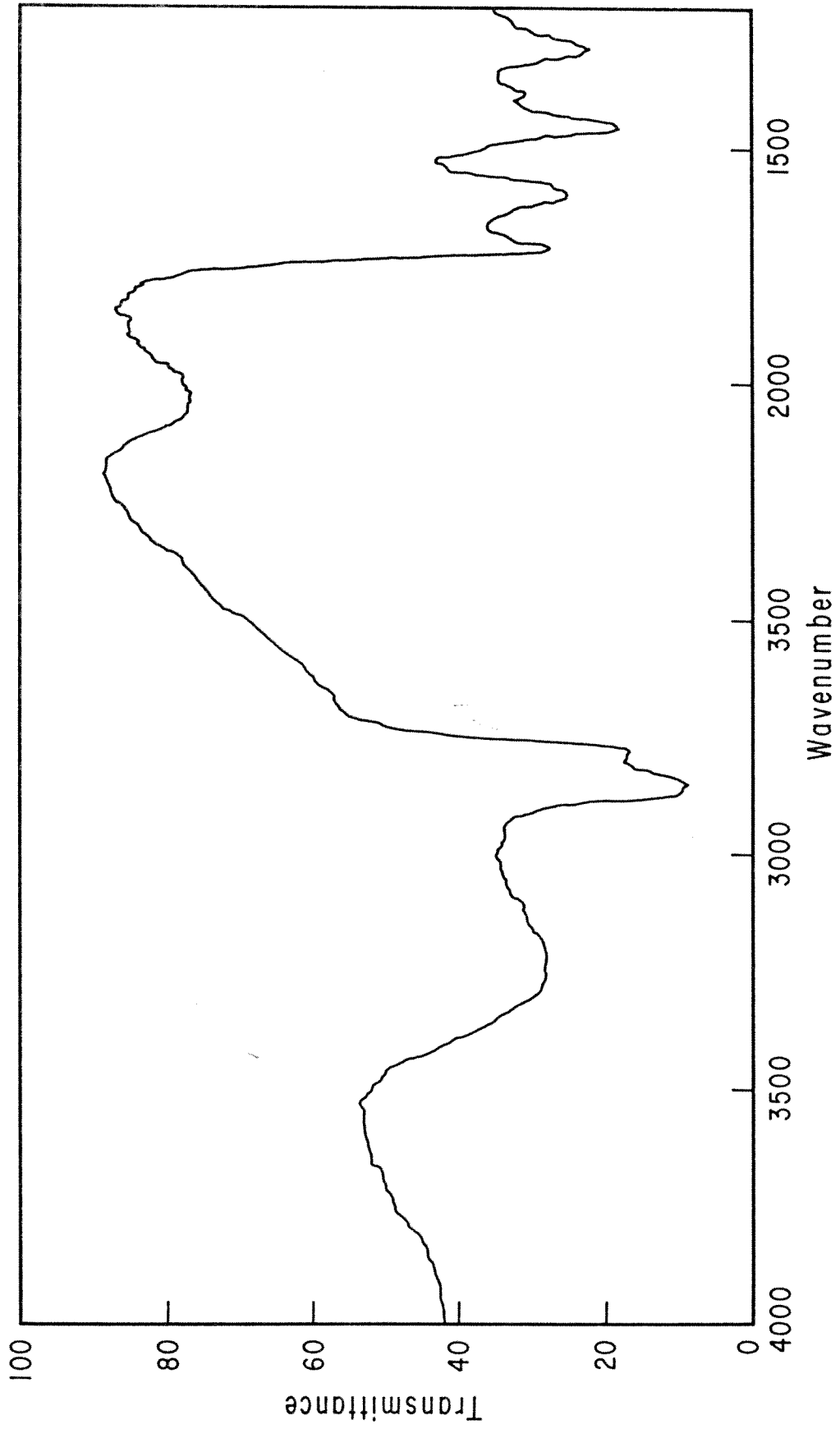


Şekil 3.47 Deneý No:4 Asfaltanlar, Aromatik 2 Fraksiyonu

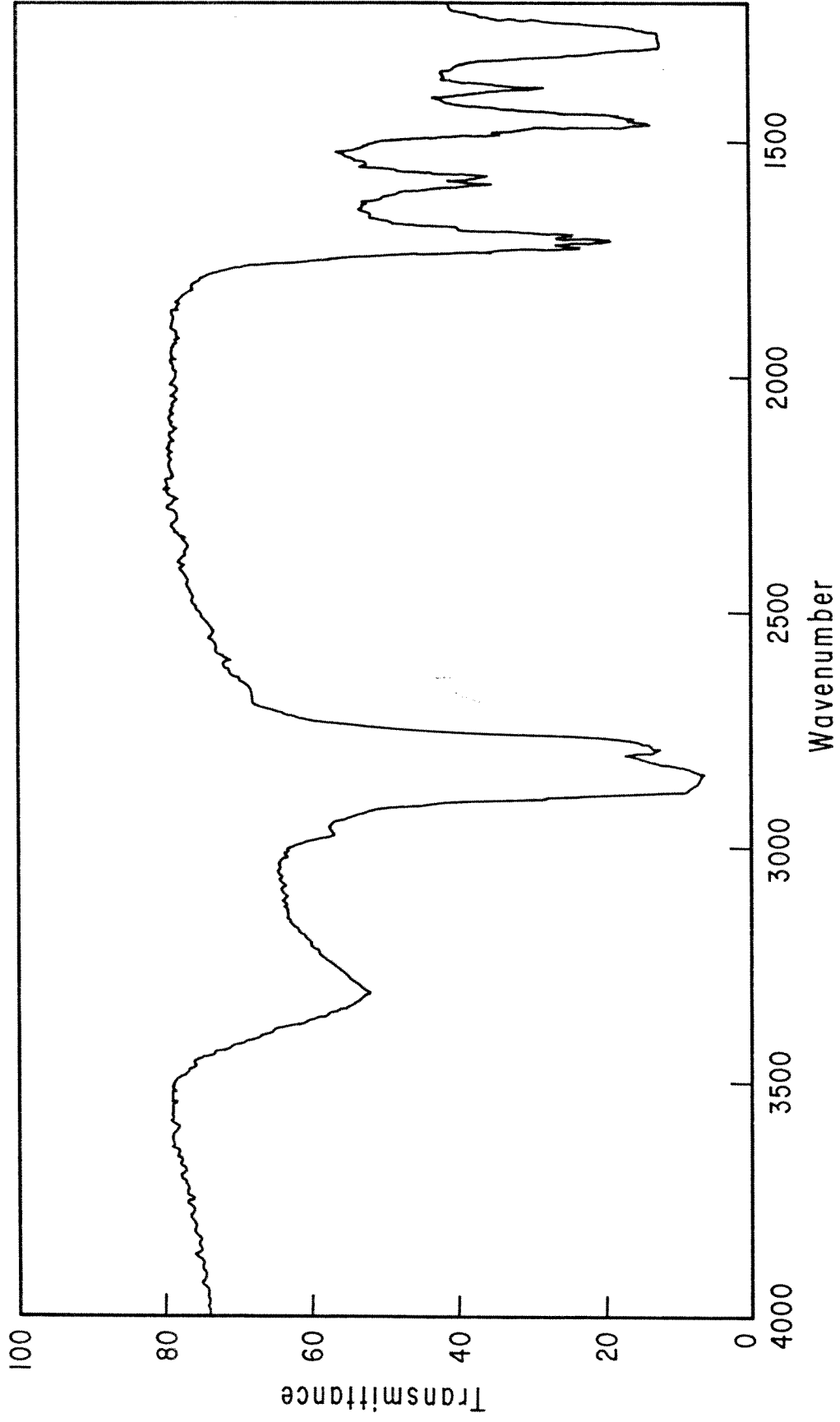




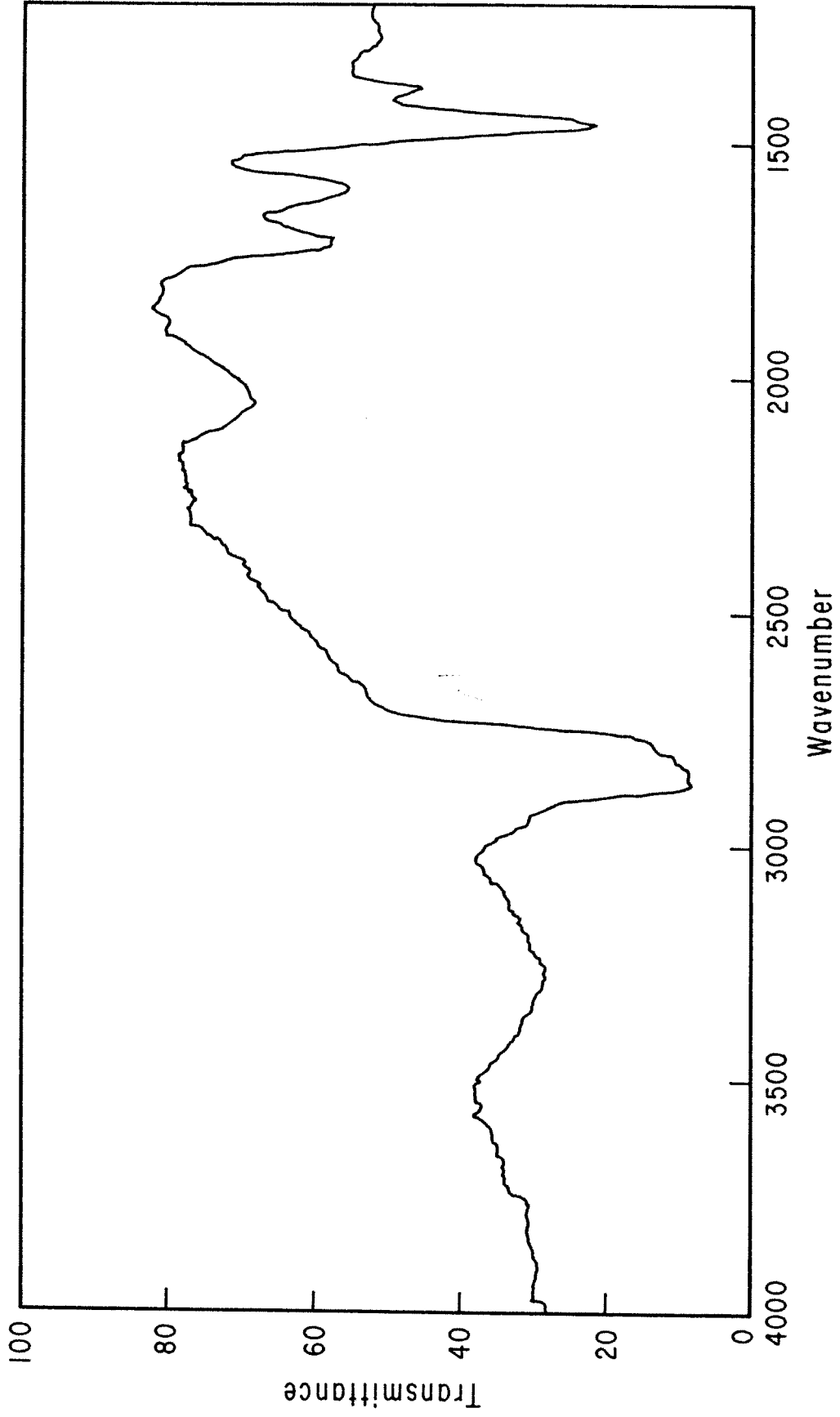
Şekil 3.48 Deneý No:8 Yađlar, Alifatik Fraksiyonu



Şekil 3.49 Deneysel No.8 Asfaltlenler Polar 2 Fraksiyonu



Şekil 3.50 Deneysel No.8 Yağlar Polar 1 Fraksiyonu



Şekil 3.51 Deneý No.27 Yađlar Aromatik 1 Fraksiyonu

Kömür/çözücü oranının neden olduğu değişiklikler Tablo 3.25'de verilmiştir. Bu bulgulara göre kullanılan çözücü yüzdesinin büyük olduğu deneylerde elde edilen fraksiyonlar hem hidroksil ve hem karbonil fonksiyonallikleri yönünden daha az polar ve daha az alifatik özellik göstermişlerdir.

Kullanılan katalizör yüzdesinin artışı ile oluşan yapısal değişiklikler Tablo 3.26'da verilmiştir. Buna göre katalizörün yüzdesi arttıkça yağ fraksiyonlarının alifatikliği artmakta, asfalten fraksiyonlarında belirgin bir değişiklik olmamaktadır. Hem yağlarda ve hem de asfaltenlerde polar grupların şiddetleri katalizör artışı ile değişmemektedir.

### 3.5. Sıvı Ürünlerin GC/MS Analiz Sonuçları

Analizler sonucu, n-heksanda çözünüp, n-heksan ile elue edilen fraksiyonların, çok az aromatik özellikli 2- ve 3-metil substitue benzen halkaları olmak üzere, beklenen n- ve izo-parafinleri, C13 den C30'a kadar içerdikleri saptanmıştır. Ayrıca, çok az olmakla beraber parafinlerin yanında olefinik yapıda saptanmıştır. Olefinler bu fraksiyonun devamı olan toluen eluatında da gözlenmiştir. Bu tür çalışmalarda piroliz kanıtı olmaları nedeni ile olefinler önemlidir (Toğrul, 1978). Toluende çözülüp toluen ile elue edilen fraksiyonda olefinlerin yanında, fraksiyonu karakterize eden ve olmaları gereken di- ve tri-metil benzenler, naftalin, metil naftalinler ve metil-etil naftalin izomerleri saptanmış buna karşılık, toluenin çözücü olarak kullanıldığı bu tür proses ürünlerinde daha önceleri tanımlanmış bifenil ve türevlerine bu fraksiyonda rastlanmamıştır (Martin ve et al. 1975; Toğrul, 1978; Ceylan, 1980).

Toluende çözümlenip toluen ile elue edilen fraksiyon beklenildiği şekilde, yağların toluen ile elue edilen fraksiyonuna paralel sonuçlar vermiş, ancak azalan benzen türevlerine karşılık artan miktarlarda kondenze halkalı fluoren, antrasen, metilantrasen, fluoranten, piren, benzofluoren, 1,2-benzantrasen ve bütün örneklerde oldukça yüksek oranlarda benzofuran saptanmıştır. Yine bu fraksiyonlarda da bifenil ve türevleri gözlenmemiştir.

Oksijenli bileşikleri içerdiği varsayılan, yağların ve asfaltlenlerin metanol eluatlarında bazı fraksiyonlarda çok az olmak üzere fenol, metil fenol ve dimetil fenoller gözlenmiş diğer fraksiyonlar ise çok seyreltik olmaları nedeni ile tanımlanamamışlardır.

Tablo 3.27 Yağlar n-heksan eluati

1. Metil benzen
2. Dimetil benzen
3. Trimetil benzen
4. Trimetil benzen
5. n-dodekan
6. Metil, Etil benzen
7. n-tridekan
8. Naftalin
9. n-tetradekan
10. 1-metil naftalin
11. 2-metil naftalin
12. n-pentadekan
14. n-heksadekan
15. Norpristan (2,6,10-trimetil oktadekan)
16. n-heptadekan
17. Pristan (2,6,10,14-tetrametil nonadekan)
18. Fitin (2,6,10,14-tetrametil eikosan)
19. n-oktadekan
21. n-nonadekan
22. n-eikosan
23. n-heneikosan
24. n-dokosan
25. n-trikosan
26. n-tetrakosan
27. n-pentakosan
28. n-heksakosan
29. n-heptakosan
30. n-oktakosan
31. n-nonakosan
32. n-triakontan
33. n-hentriakontan
34. n-dotriakontan

Tablo 3.28 Yağlar toluen eluati

1. Dimetil benzen
2. Dimetil benzen
3. n-propil benzen
4. Trimetil benzen
5. Benzofuran
6. Naftalin
7. 4,7-dimetil benzofuran
8. 1-metil naftalin
9. 2-metil naftalin
10. Fluoren
11. Bibenzil
12. Antrasen/Fenantren
13. Metil fluoren
14. Metil fluoren
15. Metil antrasen
16. Dimetil antrasen

Tablo 3.29 Yağlar Metanol Eluati

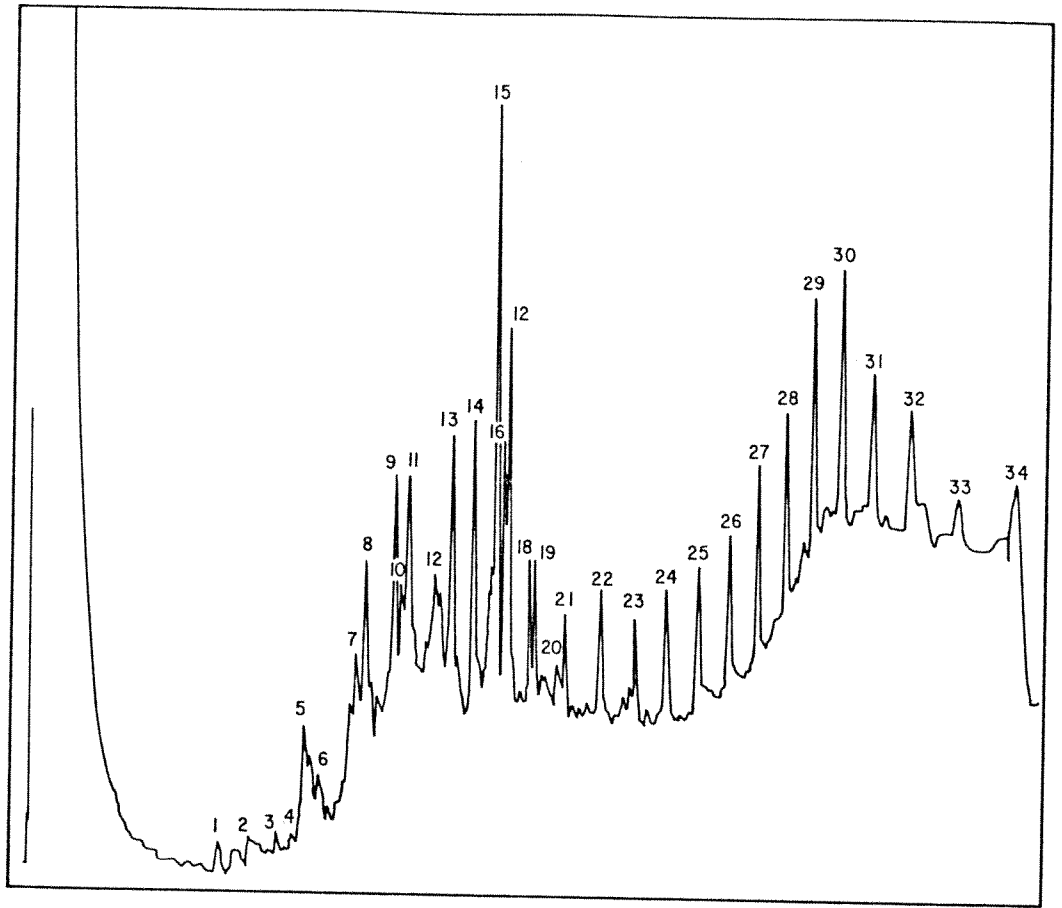
1. Fenol
2. Metil fenol
3. Metil fenol
4. Dimetil fenol
5. Dimetil fenol
6. Trimetil benzen
7. Etil asetofenon
8. Dibenzofuran
9. Benzil fenol (Büyük bir olasılıkla o-)



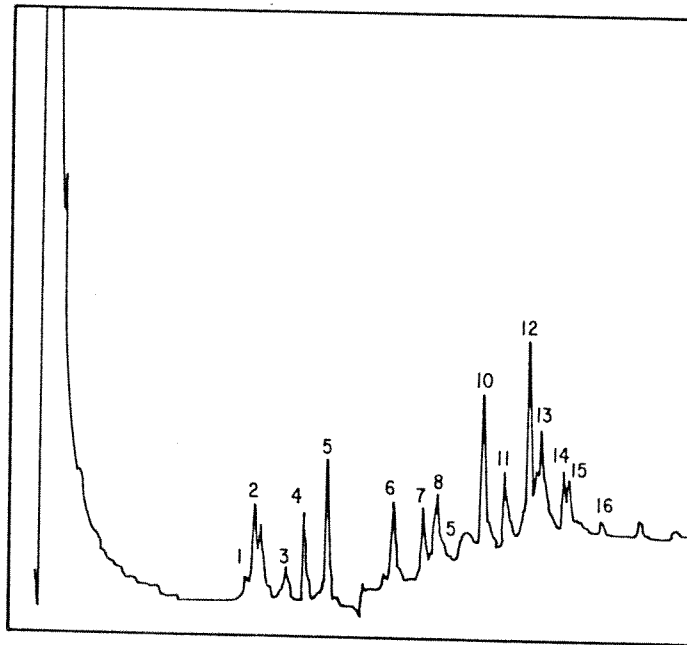
Tablo 3.30 Asfaltlenler Toluen Eluati

1. Dimetil benzen
2. Dimetil benzen
3. Trimetil benzen
4. Naftalin
5. 4,7-dimetil benzofuran
6. 1-metil naftalin
7. 2-metil naftalin
8. Tetrametil benzen
9. 1,3-dimetil, 2-etil benzen
10. Etil naftalin
11. Etil naftalin
12. Bibenzil
13. Antrasen/Fenantren
14. Metil fluoren
15. Metil antrasen
16. Metil antrasen
17. Piren
18. Dimetil antrasen
19. Benzofluoren

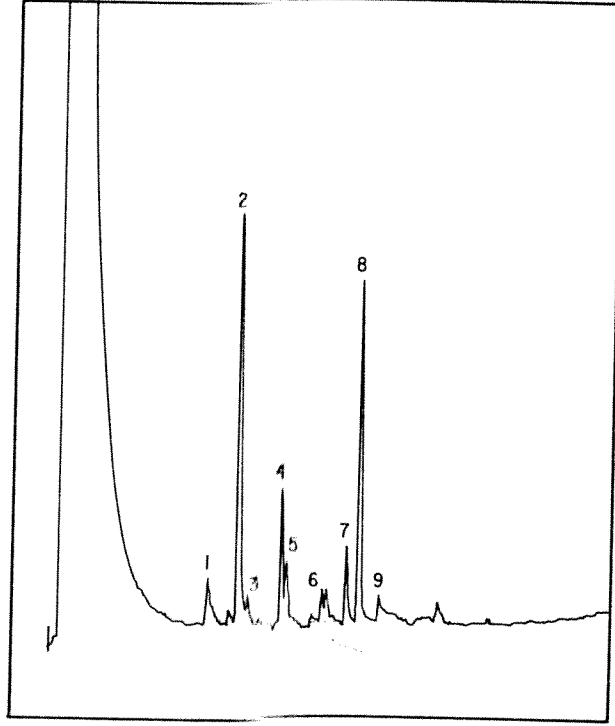
Farklı deneylerden seçilmiş bazı toplam iyon alımı eğri örnekleri Şekil 3.52 - 3.55'de gösterilmiştir.



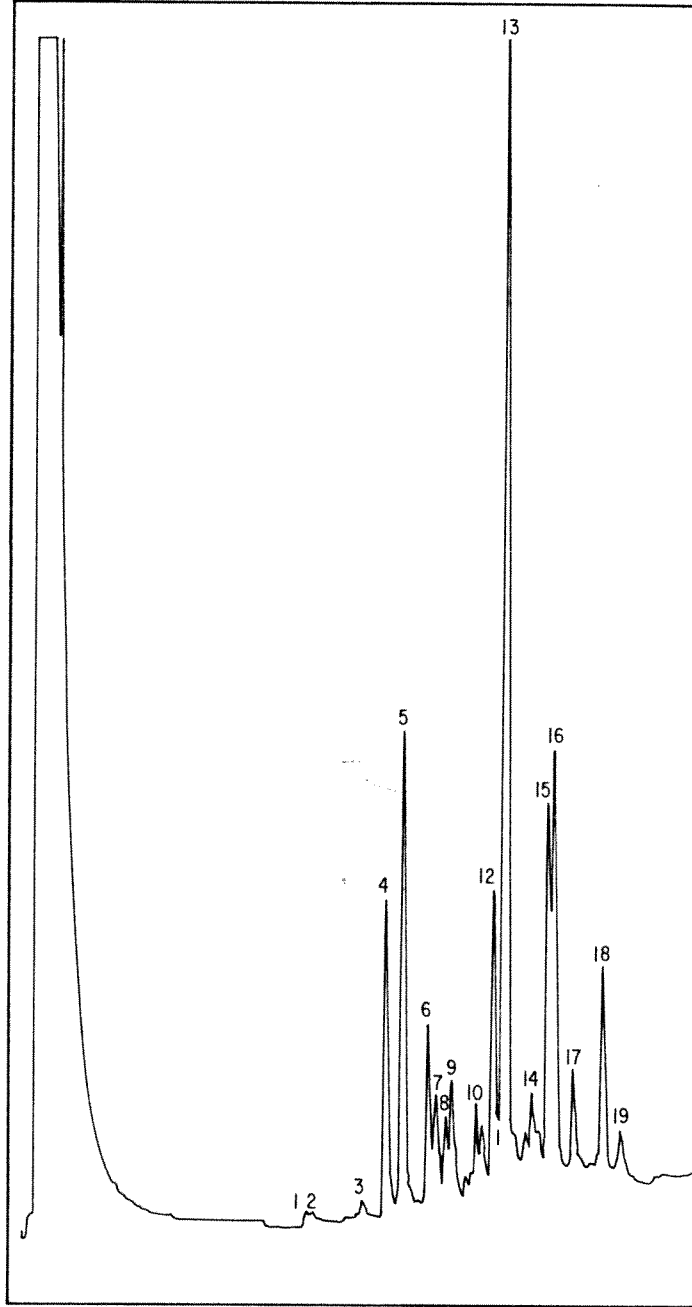
Şekil 3.52 Yağ n-heksan Eluatı, Alifatik



Şekil 3.53 Yağ, Toluen Eluatı, Aromatik



Şekil 3.54 Yağ, Metanol Eluatı



Şekil 3.55 Asfaltanlar, Toluen Eluatı, Aromatik

#### 4. MATEMATİKSEL MODELLEME

Linyit sıvılaştırılmasının bir katı-akışkan tepkimesi özelliği taşıması tepkime genel hızının farklı basamaklar tarafından kontrol edilebileceği düşüncesini de beraber getirmektedir. Başlangıçta sıvılaştırma işlemi ağırlıklı olarak bir katı-gaz tepkimesi niteliğindedir. Ancak kömürün kısa sürede hızlı dönüşümü ile birlikte gaz ve düşük (H/C) oranına sahip sıvı için oluşmaya ve tepkime bir sıvı-gaz tepkimesi niteliğini kazanmaya başlar. Bu aşamadan sonra işlem sıvı ürünlerin ağırlıklı olarak sıvı faz ve buhar fazda hidrojenasyonu şeklinde çeşitli basamaklar halinde ilerlemektedir.

Sıvılaştırma işleminin kinetik modellenmesi açısından detaylı basamakları incelemek pratik değildir. Matematiksel modelleme açısından sıvılaştırma sistemi kimyasal tepkime kontrollü bir katı-akışkan tepkimesi olarak ele alınabilir. İşlem sonucunda oluşan ürünler çözünürlük başta olmak üzere değişik fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından benzer olmaları nedeni ile, bu çalışmada da temel alındığı gibi, preasfaltenler, asfaltenler ve yağlar olarak üç gruba ayrılmaktadır. Ürünlerin fraksiyonlara ayrılması olayı tanımlayabilecek türde mekanizmalara temel teşkil etmektedir. Önerilen mekanizmalar sistemin detaylı tanımını içermemekte, sistem için birer prototip niteliğini taşımaktadırlar. Bu çalışmada yukarıda kısaca özetlendiği gibi bir kinetik mekanizma ve kinetik hız sabiti analizi yapılmamıştır.

Kesikli reaktör sisteminde denenmiş olan Karlıova, Beypazarı ve Mengen linyitlerinin toplam dönüşümü ve sıvı ürün oluşumu için herhangi bir kimyasal tepkime mekanizmasına bağlı olmaksızın lineer olmayan formda matematiksel modeller denenmiştir.

Bingöl-Karlıova linyiti için önerilen ilk ampirik bağıntıda bağımlı değişkenler olan toplam dönüşüm; sıvı verimi; preasfalten, asfalten ve yağ yüzdeleri bağımsız değişkenler olan basınç, sıcaklık, kömür/çözücü oranı ve reaksiyon süresine bağlı olarak iki değişik formda ifade edilmiştir. Önerilen birinci bağıntı

$$y = b_0 + b_1 P + b_2 T + b_3 \frac{C}{S} + b_4 t \quad (4.1)$$

olup,  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$  ve  $b_4$  değişken katsayılarını,  $y$  ise bağımlı değişkeni ifade etmektedir.

Önerilen ikinci bağıntı;

$$y = k \cdot p^n T^m \left(\frac{C}{S}\right)^q t^s \quad (4.2)$$

olup;  $k$ ,  $n$ ,  $m$ ,  $q$  ve  $s$  değişken katsayılarını,  $y$  ise bağımlı değişkeni ifade etmektedir. İfadenin logaritması alınarak;

$$\ln y = \ln k + n \ln P + m \ln T + q \ln \left(\frac{C}{S}\right) + s \ln t \quad (4.3)$$

lineer regrasyona uygun hale getirilmiştir.

Çoklu liner regrasyon analizi için önerilen (4.1) ve (4.2) No'lu ifadelerin "Standard Hata Sapma" değerlerinin karşılaştırılması Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1 Karlıova, Standard Hata Sapma Değerlerinin Karşılaştırılması

Bağımlı Değişkenler	Standard Hata Sapma	
	4.1 No'lu	4.2 No'lu
Toplam Dönüşüm	4.88928	0.10673
Sıvı Verimi	3.80286	0.0601465
Preasfalten Dönüşümü	6.02776	0.817246
Asfalten Dönüşümü	4.97264	0.206654
Yağ Dönüşümü	1.84102	0.461965

Standard hata sapma değerleri 4.2 No'lu ifadede sifıra daha yakın olup, 4.1 No'lu ifadede bu değerler oldukça büyüktür. Bu değerlerin sifıra yakın olması deneysel verilerin 4.1 No'lu bağıntıya kıyasla 4.2 No'lu bağıntıya uygun olduğunu göstermektedir.

Yukarıda açıklanan şekilde 4.2 No'lu ifade temel alınarak Karlıova linyiti için bulunan bağıntılar aşağıda verilmiştir.

i) Toplam Dönüşüm ;

$$C_t = 4.397 \times 10^{-5} (P)^{-0.2348} (T)^{2.387} \left(\frac{C}{S}\right)^{-0.13032} (t)^{0.0705} \quad (4.4)$$

ii) Sıvı Verimi ;

$$C_L = 1.484 \times 10^{-6} (P)^{-0.0317} (T)^{2.713} \left(\frac{C}{S}\right)^{-0.4202} (t)^{0.1403} \quad (4.5)$$

iii) Preasfalten Dönüşümü ;

$$PA = 1.714 \times 10^{-14} (P)^{-1.287} (T)^{6.222} \left(\frac{C}{S}\right)^{-0.7472} (t)^{0.1695} \quad (4.6)$$

iv) Asfaltın Dönüşümü ;

$$A = 8.134 \times 10^{-7} (P)^{0.8307} (T)^{2.190} \left(\frac{C}{S}\right)^{-0.5501} (t)^{0.1255} \quad (4.7)$$

v) Yağ Dönüşümü ;

$$O = 0.6059 (P)^{-0.6786} (T)^{0.7860} \left(\frac{C}{S}\right)^{-0.2567} (t)^{-0.036} \quad (4.8)$$

Bu ifadeler kullanılarak hesaplanan dönüşüm değerlerinin deneysel veriler ile mukayesesine bir örnek sıcaklık bağımsız değişken alınarak Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

Kesikli reaktör sisteminde Beypazarı linyiti ile elde edilen verilerin de benzer şekilde 4.2 No'lu ifade temel alınarak analizi yapılmıştır. Ancak, daha önce katalizör yüzdesi,  $C_c$ , değişken olarak alınmayıp k sabitinin içinde düşünüldüğü halde; bu set veri analizinde 4.2 No'lu ifade aşağıdaki şekilde yeniden düzenlenmiştir:

$$y = k' P^n T^m (C/S)^q t^s C_c^l \quad (4.9)$$

Burada  $k'$ ,  $l$ ,  $m$ ,  $n$ ,  $q$  ve  $s$  değişken katsayılarını,  $y$  ise bağımlı değişkeni ifade etmektedir. 4.9 No'lu ifade de logaritması alınarak çoklu lineer regresyon analizine uygun hale getirilmiştir. Bu şekilde Beypazarı linyiti için bulunan bağıntılar aşağıda verilmiştir:

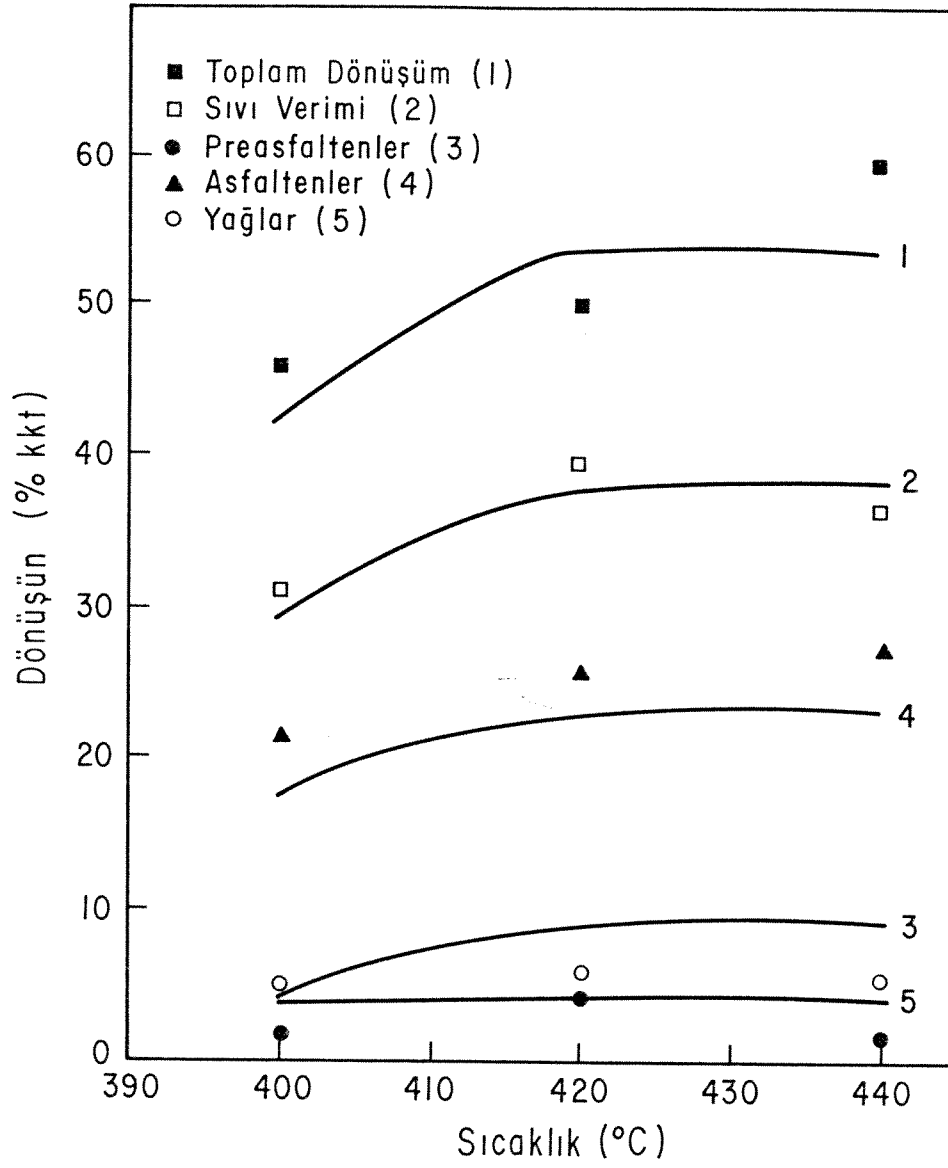
i) Toplam Dönüşüm ;

$$C_t = 8.4 \times 10^{-34} (P)^{1.5034} (T)^{11.876} (C/S)^{0.0126} (C_c)^{0.0217} (t)^{0.5123} \quad (4.10)$$

ii) Sıvı Verimi ;

$$C_L = 3.071 \times 10^{-33} (P)^{1.3058} (T)^{11.80} (C/S)^{0.2136} (C_c)^{0.3251} (t)^{0.2690} \quad (4.11)$$





Şekil 4.1 Karlıova; Sıcaklığın Toplam Dönüşüm, Sıvı Verimi ve Sıvı Dağılımına Etki Modeli

iii) Preasfalten Dönüşümü ;

$$PA = 4.012 \times 10^{10} (P)^{0.7159} (T)^{-5.192} (C/S)^{1.163} (C_c)^{0.0429} (t)^{1.328} \quad (4.12)$$

iv) Asfalten Dönüşümü ;

$$A = 9.218 \times 10^{-16} (P)^{-1.537} (T)^{5.432} (C/S)^{-0.791} (C_c)^{-0.3003} (t)^{1.978} \quad (4.13)$$

v) Yağ Dönüşümü ;

$$O = 2.353 \times 10^{-35} (P)^{2.303} (T)^{11.93} (C/S)^{-1.338} (C_c)^{0.1375} (t)^{-0.0031} \quad (4.14)$$

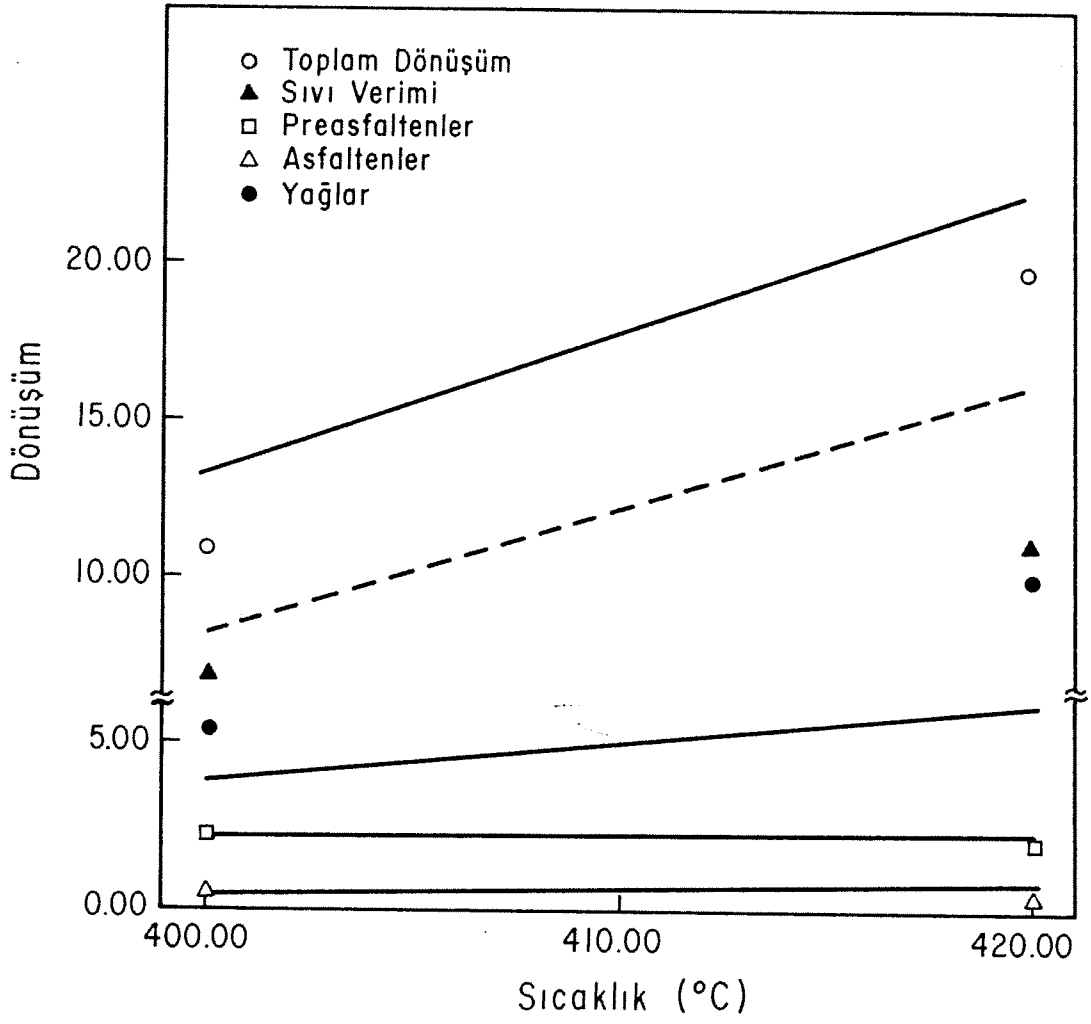
4.10 - 4.14 No'lu denklemlerle verilen bağıntıların "Standard Hata Sapma" değerleri Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2 Beypazarı, Standard Hata Sapma Değerleri

<u>Bağımlı Değişkenler</u>	<u>Standard Hata Sapma</u>
Toplam Dönüşüm	0.4986
Sıvı Verimi	0.792
Preasfalten Dönüşümü	1.1747
Asfalten Dönüşümü	0.6080
Yağ Dönüşümü	1.1170

Bu ifadeler kullanılarak hesaplanan dönüşüm değerlerinin deneysel veriler ile mukayesesine bir örnek sıcaklık bağımsız değişken alınarak Şekil 4.2'de gösterilmiştir.

Örnek olarak Şekil 4.1 ve 4.2'de gösterilen grafiklerde deneysel ve hesaplanan değerler arasında belli ölçüde sapmalar görülmektedir.



Şekil 4.2 Beypazarı; Toplam Dönüşüm, Sıvı Verimi ve Sıvı Ürün Ürün Dağılımının Sıcaklıkla Değişim Modeli

Yukarıda açıklanan 4.4 - 4.8 ve 4.10 - 4.14 denklemlerinde bağımsız değişken olarak görülen basınç, sıcaklık, kömür/çözücü oranı, katalist miktarı ve reaksiyon zamanının mutlak değerlerinin farklı büyüklükler olması ve denklemlerde k sabitinin nümerik değerlerinin özellikle bazı bağıntılarda çok düşük değerler alması, Eşitlik 4.9'da gösterilen ampirik bağıntının yeniden düzenlenmesini gereğini düşündürmüştür. Bağımsız değişkenlerin normalize edilmesi amacı ile basınç ve sıcaklık parametreleri deneysel sistemde kullanılan en yüksek basınç ve sıcaklık değerleri olan 60 atm ve 440°C değerleri ile bölünmüştür. Sıvılaştırma reaksiyonlarının Tablo 2.8'de belirlenen reaksiyon sıcaklıklarının altında başladıkları bilindiğinden, ısınma sürelerinin dönüşüm değerlerine olan ek etkisini inceleyebilmek için reaksiyon zamanı ve ısınma süreleri birleştirilmiş ve yine ısınma süresi ile bölünerek normalize edilmiştir.

Önerilen ampirik bağıntı açıklanan bağımsız değişkenlere bağlı olarak aşağıdaki gibi tekrar düzenlenmiştir.

$$y = k \left( \frac{P}{P_m} \right)^n \left( \frac{T}{T_m} \right)^m \left( \frac{C}{S} \right)^q (C_c)^1 \left( \frac{t + t_n}{t_n} \right)^s \quad (4.15)$$

Burada, Eşitlik (4.2) ve (4.9) da olduğu gibi

y = Bağımlı değişkeni

P = Basınç (atm)

P<sub>m</sub> = Maksimum basınç (atm)

T = Sıcaklık (°C)

T<sub>m</sub> = Maksimum sıcaklık, (°C)

C/S = Kömür/çözücü oranı

C<sub>c</sub> = Katalist miktarı (% kömür)

t = Reaksiyon zamanı (dak)

t<sub>n</sub> = Reaksiyon sıcaklığına ulaşma süresi (dak)

göstermektedir.

4.15 No'lu bağıntının logaritması alınarak

$$\ln y = \ln k + n \ln \left( \frac{P}{P_m} \right) + m \ln \left( \frac{T}{T_m} \right) + q \ln \left( \frac{C}{s} \right) + l \ln C_c + s \ln \left( \frac{t + t_n}{t_n} \right) \quad (4.16)$$

çoklu lineer regresyona uygun hale getirilmiştir. Bu şekilde Karlıova, Beypazarı ve Mengen linyitlerinin toplam dönüşüm ve sıvı verimi ifadeleri aşağıda verilmiştir.

Karlıova :

Toplam Dönüşüm :

$$C_t = 31.13 \left( \frac{P}{P_m} \right)^{-0.2294} \left( \frac{T}{T_m} \right)^{2.668} \left( \frac{C}{s} \right)^{-0.2705} (C_c)^{0.1654} \left( \frac{t + t_n}{t_n} \right)^{1.785} \quad (4.17)$$

Sıvı Verimi :

$$C_L = 12.13 \left( \frac{P}{P_m} \right)^{-0.0186} \left( \frac{T}{T_m} \right)^{1.812} \left( \frac{C}{s} \right)^{-0.3753} (C_c)^{0.5094} \left( \frac{t + t_n}{t_n} \right)^{1.755} \quad (4.18)$$

Beypazarı :

Toplam Dönüşüm :

$$C_t = 65.78 \left( \frac{P}{P_m} \right)^{1.573} \left( \frac{T}{T_m} \right)^{15.11} \left( \frac{C}{s} \right)^{0.0477} (C_c)^{0.2913} \left( \frac{t + t_n}{t_n} \right)^{2.344} \quad (4.19)$$

Sıvı Verimi :

$$C_L = 20.08 \left(\frac{P}{P_m}\right)^{1.115} \left(\frac{T}{T_m}\right)^{11.57} \left(\frac{C}{s}\right)^{-0.7337} (C_c)^{0.2618} \left(\frac{t + t_n}{t_n}\right)^{1.271} \quad (4.20)$$

Mengen :

Toplam Dönüşüm :

$$C_t = 14.54 \left(\frac{P}{P_m}\right)^{-0.1388} \left(\frac{T}{T_m}\right)^{0.4559} \left(\frac{C}{s}\right)^{-0.5016} (C_c)^{0.2045} \left(\frac{t + t_n}{t_n}\right)^{3.815} \quad (4.21)$$

$$C_L = 9.819 \left(\frac{P}{P_m}\right)^{-0.0094} \left(\frac{T}{T_m}\right)^{8.424} \left(\frac{C}{s}\right)^{0.226} (C_c)^{0.3621} \left(\frac{t + t_n}{t_n}\right)^{2.295} \quad (4.22)$$

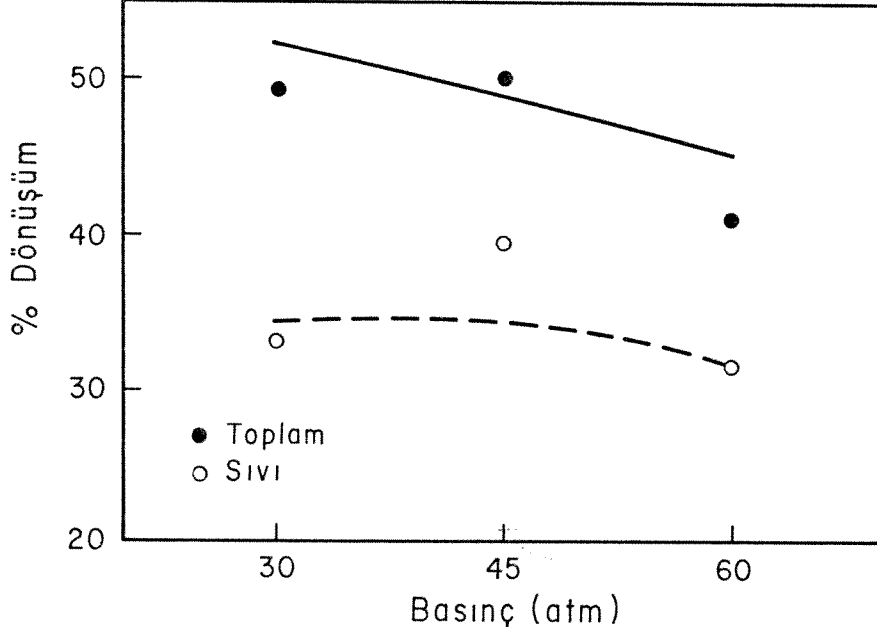
4.17 - 4.22 No'lu denklemlerle verilen bağıntıların "Standard Hata Sapma" değerleri Tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.3 Karlıova, Beypazarı, Mengen ; Standard Hata Sapma Değerleri

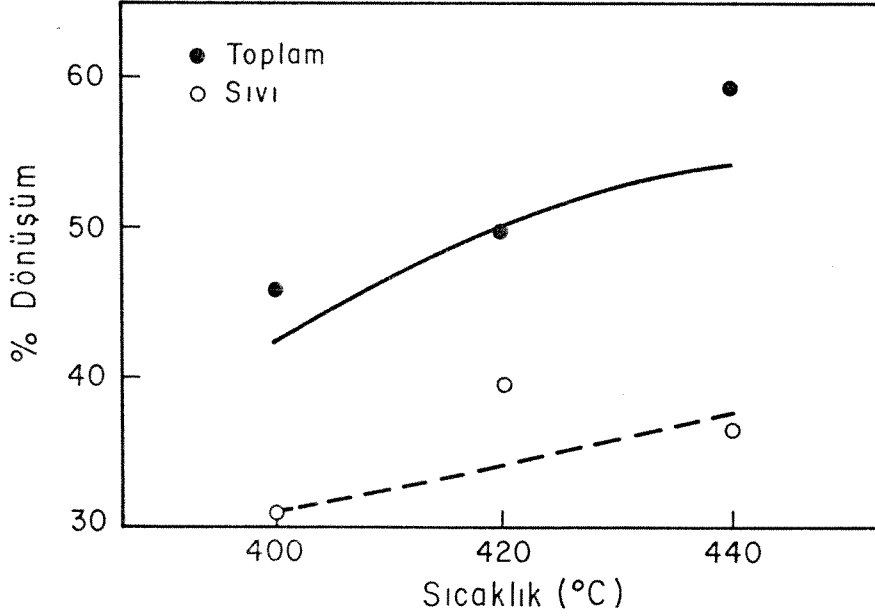
Linyit	Standard Hata Sapma	
	Toplam Dönüşüm	Sıvı Verimi
Karlıova	0.0295	0.0336
Beypazarı	0.0744	0.1045
Mengen	0.1533	0.4358

Tablo 4.3'deki "Standard Hata Sapma" değerleri Tablo 4.1 ve 4.2'de verilen değerler ile mukayese edildiğinde sifıra çok daha yakın olduğu ve normalize formdaki ampirik bağıntının daha uygun olduğu görülmektedir.

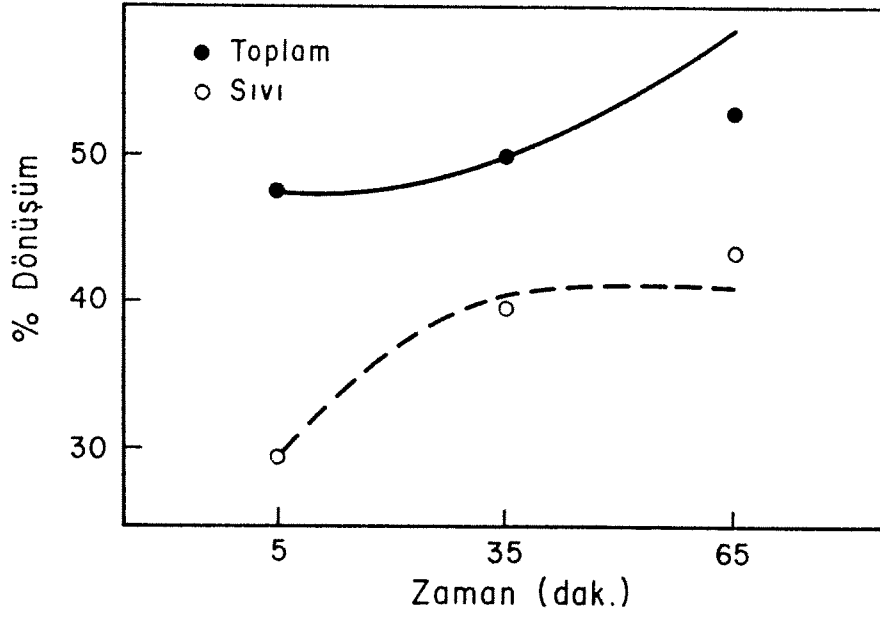
Karlıova linyiti için Eşitlik 4.17 ve 4.18'de verilen bağıntılar kullanılarak hesaplanan değerler ile deneysel verilerin mukayesesi basınç, sıcaklık ve zaman parametrelerine karşı sırası ile Şekil 4.3 - 4.5'de gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Karlıova; Toplam ve Sıvı Dönüşümünün Basınçla Değişim Modeli

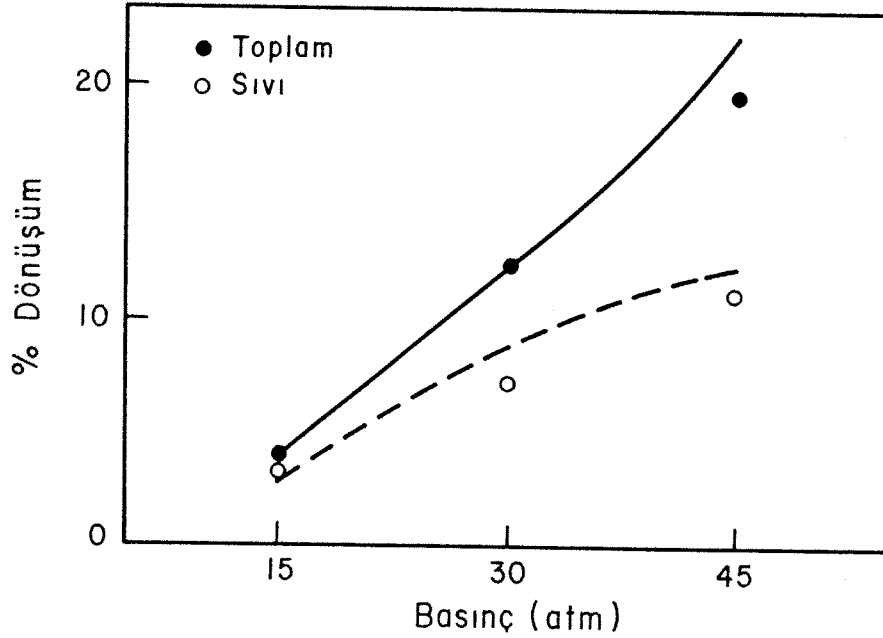


Şekil 4.4. Karlıova; Toplam ve Sıvı Dönüşümünün Sıcaklıkla Değişim Modeli



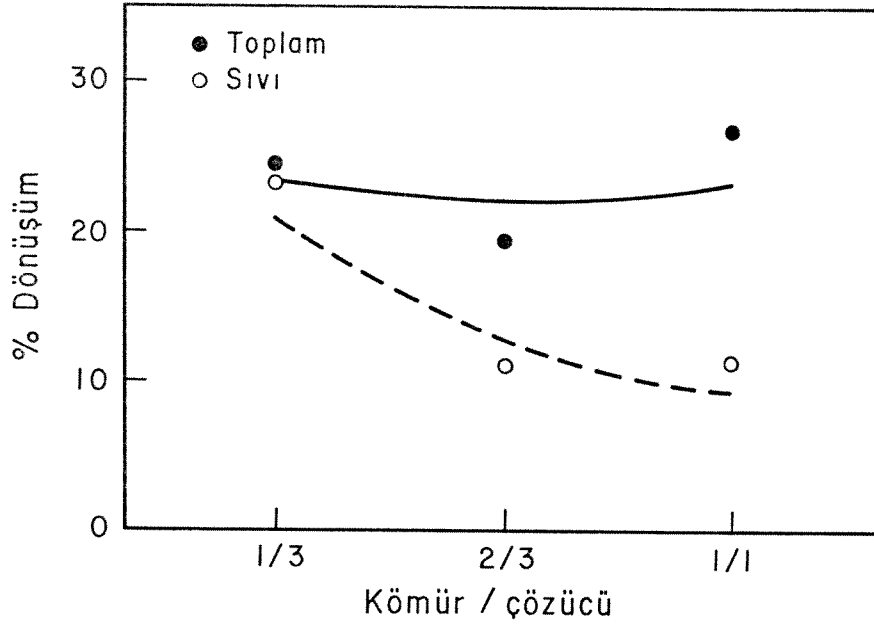
Şekil 4.5. Karlıova; Toplam ve Sıvı Dönüşümünün Zaman ile Değişim Modeli

Aynı şekilde Beypazarı linyiti için Eşitlik 4.18 ve 4.19'da verilen bağıntılar kullanılarak hesaplanan değerler ile deneysel verilerin mukayesesi sırası ile basınç, kömür/çözücü oranı, katalist %'si ve zaman parametrelerine karşı Şekil 4.6 - 4.9'da gösterilmiştir.

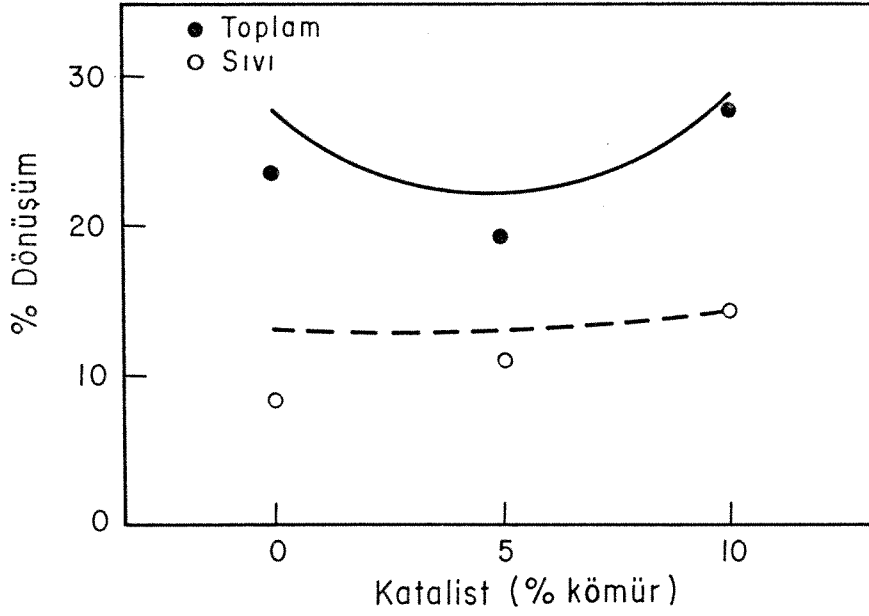


Şekil 4.6. Beypazarı; Toplam ve Sıvı Dönüşümünün Basınçla Değişim Modeli

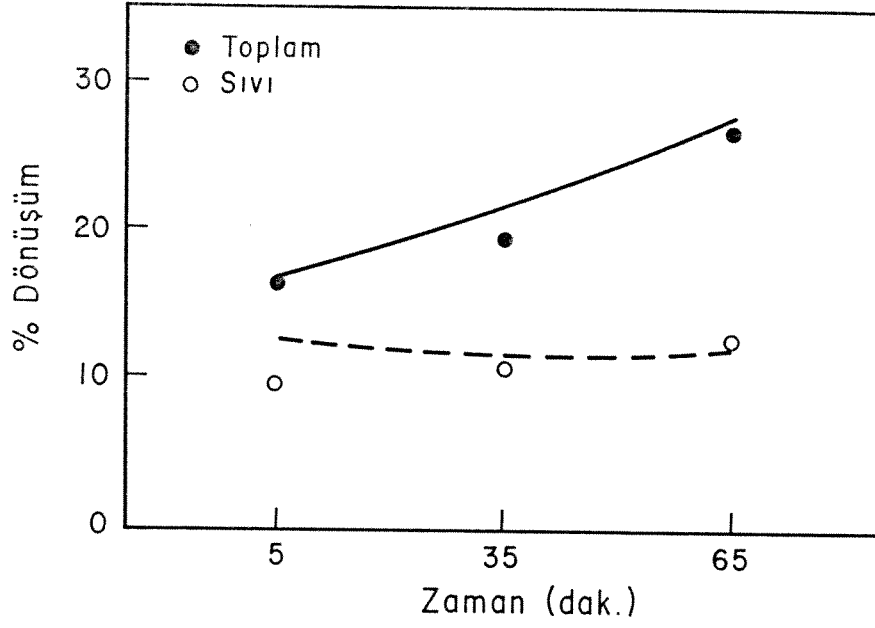




Şekil 4.7. Beypazarı; Toplam ve Sıvı Dönüşümünün Kömür Çözücü Oranı ile Değişim Modeli

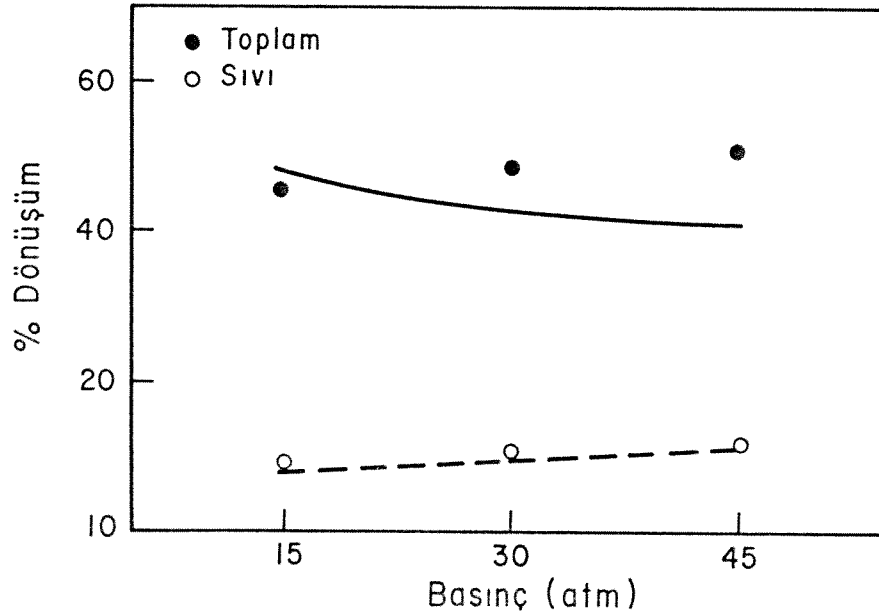


Şekil 4.8. Beypazarı; Toplam ve Sıvı Dönüşümünün Katalist Miktarı ile Değişim Modeli

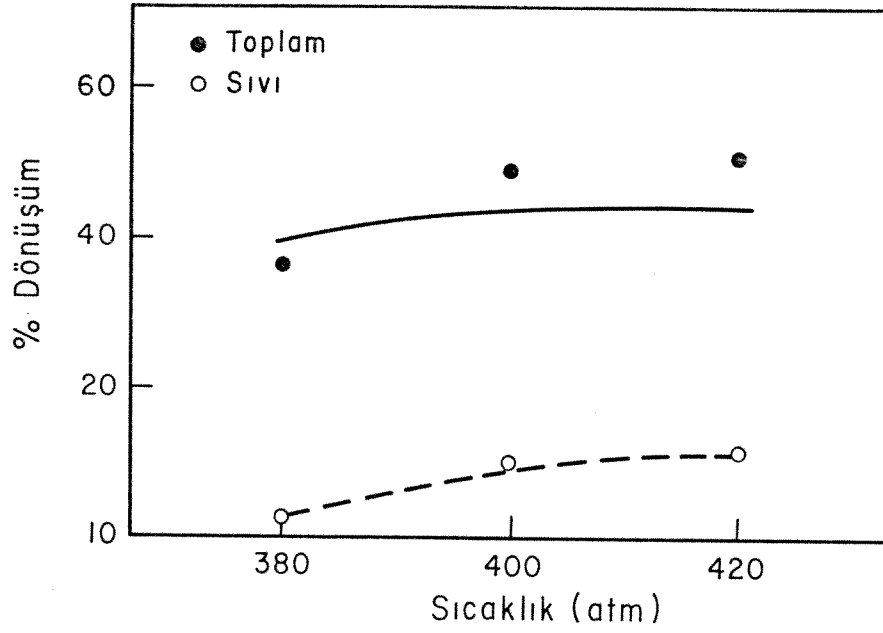


Şekil 4.9. Beypazarı; Toplam ve Sıvı Dönüşümünün Zaman ile Değişim Modeli

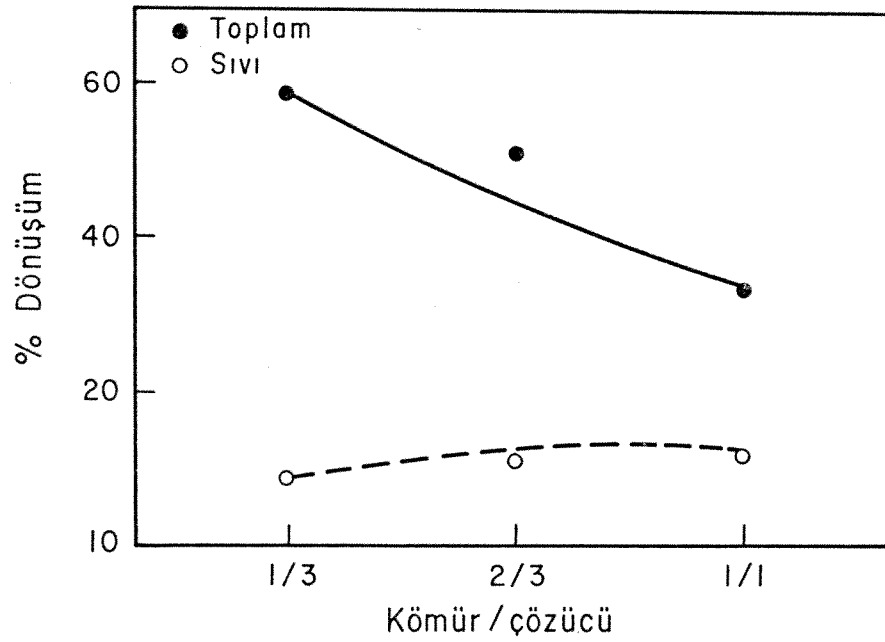
Mengen linyiti için ise Eşitlik 4.20 ve 4.21'de verilen bağıntılar kullanılarak hesaplanan değerler ile deneysel verilerin mukayesesi sırası ile basınç, sıcaklık, kömür/çözücü oranı, katalist % si ve zaman parametrelerine karşı Şekil 4.10 - 4.14'de gösterilmiştir.



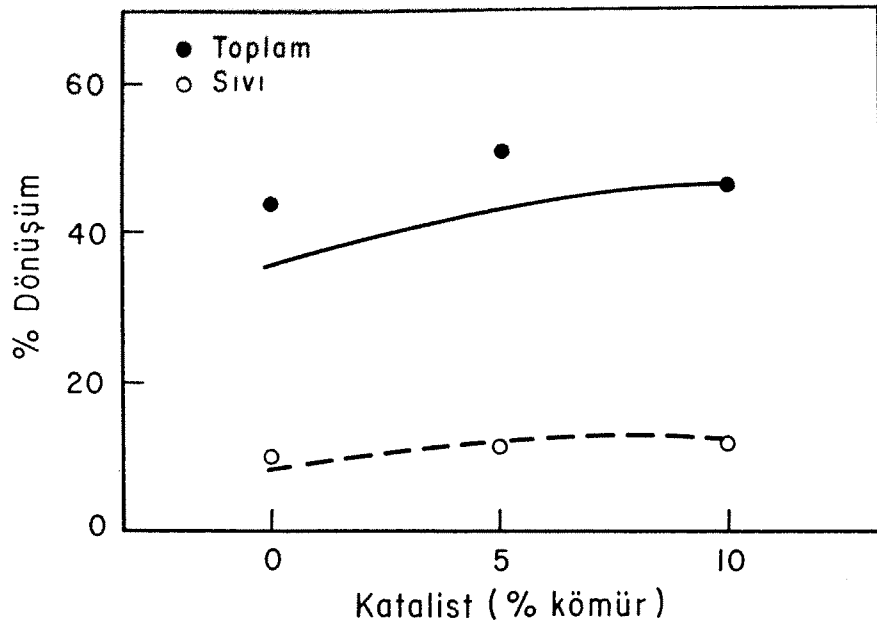
Şekil 4.10. Mengen; Toplam ve Sıvı Dönüşümünün Basınç ile Değişim Modeli.



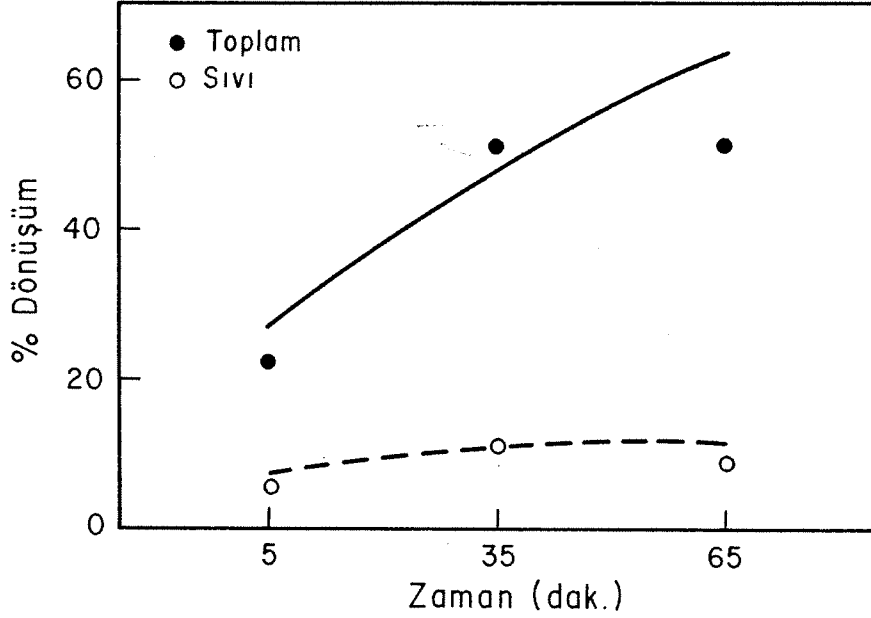
Şekil 4.11. Mengen; Toplam ve Sıvı Dönüşümünün Sıcaklık ile Değişim Modeli



Şekil 4.12. Mengen; Toplam ve Sıvı Dönüşümünün Kömür Çözücü Oranı ile Değişim Modeli



Şekil 4.13. Mengeni; Toplam ve Sıvı Dönüşümünün Katalist Miktarı ile Değişim Modeli



Şekil 4.14. Mengeni; Toplam ve Sıvı Dönüşümünün Zaman ile Değişim Modeli.

Genel olarak elde edilen lineer olmayan modellerden hesaplanan toplam dönüşüm ve sıvı verimi değerleri deneysel sonuçlara uyum göstermektedir. Özellikle normalize formdaki eşitliklerin kullanılması sonucunda Şekil 4.1 ve 4.2'de ki deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki sapmalar önemli ölçüde azalmıştır.

## 5. SONUÇLAR

Yapılan bu çalışmada Türk linyitlerinin sınıflama özellikleri aşağıda belirtilen aşamalardan geçerek incelenmiştir.

1. Türk linyit rezervlerini ve özelliklerini dikkate alan kapsamlı bir seçimin yapılması;

2. Seçilen linyit örneklerinin geniş kapsamlı tanımlama analizlerinin yürütülmesi,

3. Seçilen linyit örnekleri ile bomba tipi reaktörde su deneyleri yapılması,

4. Bomba tipi deneylerin sonucu ışığında seçilmiş belli sayıda linyit örneği ile çeşitli işlem parametrelerinin inceleneceği ve ürünlerin kapsamlı bir analizinin amaçlandığı kesikli reaktör sistemi deneylerinin yürütülmesi,

5. Kesikli reaktör sistemi deneylerinde elde edilen sonuçların, özellikle toplam dönüşüm ve sıvı verimi açısından, bağımsız değişkenler olarak alınan işlem parametreleri ile genel matematiksel korelasyonlarının çıkartılması.

İlk aşama ile ilgili olarak Türk linyitlerinin rezerv durumları, jeolojik yaşları ve özellikleri göz önüne alınarak onbir linyit numunesi seçilmiştir.

İkinci basamakta kullanılan linyit numunelerinin özellikleri çeşitli tanımlama analizleri sonucunda belirlenmiştir. Tanımlama analizleri olarak; kısa, elemental, petrografik, rasyonel, toplam kükürt ve kükürt türleri, kül, katran verimi ve özütleme verimi tayinleri yapılmıştır. Seçilen örnek sayısında bu şekilde kapsamlı bir tanımlama analizi Türk linyitleri ile bilindiği kadar ilk defa

gerçekleştirilmiş ve böylece Türk linyitlerinin diğer amaçlarla kullanılması açısından da önemli ölçüde yararlı bilgi sağlanmıştır.

Araştırmanın üçüncü basamağında onbir numunenin bomba tipi reaktörde toplam dönüşüm açısından incelenmesi planlanmaktaydı. Bu deneylerin yapılmasındaki ana amaç çeşitli parametrelerin inceleneceği kesikli reaktör sisteminde kullanılacak az sayıdaki linyit numunesinin seçimine yönelik olup, değişken olarak sadece kömür cinsi bulunmaktadır. Her linyit numunesi ile en az iki deney yapılmış ve deneylerin tekrarlanabilirliği araştırılmıştır. Toplam dönüşüm ve sıvı verimi değerlerinin onbir linyit numunesi için genelde çok farklılık göstermemesi nedeni ile ayrıca ürün dağılımı analizleri de yapılmıştır.

Tamamlanan deney sonuçlarının ışığı altında 1 lt. kapasiteli otoklav tipi reaktörde daha geniş kapsamlı incelenmesi uygun görülen üç linyit numunesi ile deneyler yapılmıştır. Bu aşamadaki deneyler sallamalı bir otoklav sisteminde yapılmıştır. Elde edilen ürünlerin çözücü ile fraksiyonlama tekniği ile preasfalten, asfalten ve yağ olmak üzere üç fraksiyona ayrılmasının yanı sıra, kolon kromatografisinde alt fraksiyonlara ayrılması, bu fraksiyonların IR ve GC/MS sistemlerinde analizleri yapılarak kapsamlı bir ürün tanımlaması yürütülmüştür.

## KAYNAKLAR

1. Agel, T., Rev. Anal. Chem., 1(3), 226 (1972).
2. Anderson, R.P., Paper presented at Symp. Coal Processing, American INstitute of Chemical Engineers, Salt Lake City, Utah, August 20, 1974.
3. Appell, H.R., I. Wender and R.D. Miller, Chem. Ind. (London), No. 47, 1703 (1969).
4. Appell, H.R., and I. Wender, Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., 12(3), 220 (1968).
5. Appell, H.R., I.Wender, and R.D. Miller, Prepr., Am.Chem. Soc., Div. Fuel Chem., 13 (4), 39 (1969).
6. Appell, H.R., E.C. Moroni and R.D. Miller, Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., 20 (1), 58 (1975).
7. Chilton, P., R.H., Chemical Engineers' Handbook, 5th. Ed., 2-74, 75, Mc Graw Hill, Kogakusha, (1979).
8. Curran, G.P., R.T. Struch, and E. Gorin, Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev., 6, 16 (1967).
9. Doğru, A.R., "Türkiyede'ki Bazı Linyitlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri", Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, (1978).
10. Eich Tabellen, K., Geologisches Landesamt Nordrhein - Westfalen (1976).
11. Farcasiu, M., T.O. Mitchell and D.D. Whitehurst, Prepr., Am. Chem.Soc., Div. Fuel Chem., 21(7), 11(1976).
12. Chemistry of Coal Utilization, Second Supplementary Vol. p.1856. Editor. M.A. Elliott, John Wiley and Sons Inc., 1981.
13. Fischer, F., Conversion of Coal to Oils, D.Van Nostrand Company, New York, 1925.

14. Given, P.H., D.C. Cronauer, W. Spackman, H.L. Lovell, A. Davis and B.Biswas., Dependence of coal liquefaction behaviour on coal characteristics. 1. Vitrinite-rich samples. Fuel (54) : 34-39 (1975).
15. Given, P.H., D.C. Cronauer, W.Spackman, H.L. Lovell, A. Davis and B.Biswas., Dependence of coal liquefaction behavior on coal characteristics. 2.Role of petrographic composition. Fuel (54) : 40-49 (1978).
16. Given, P.H., Schleppey, R. and A. Sood., Dependence of coal liquefaction behaviour on coal characteristics. 5.Data from a continuous flow reactor. Fuel (59) : 747-750 (1980).
17. Himmelblau, D.M., "Process Analysis by Statistical Methods", 105-112, John Wiley Sons (1970).
18. Kang, C.C., Gavanon Nongbri, and Norman Steward, Prepr.Am.Chem. Soc., Div.Fuel Chem., 21(5), 19(1976).
19. Kloepper, D.L., T.F. Rogers, C.M. Wright, and W.C.Bull, U.S. Dept.Interior, OCR R D Rep. No.9, "Solvent Processing of Coal to Produce a De-Ashed Product", Spencer Chemical Division, Gulf Oil Corp., December (1965).
20. Kreulen, J.W., "Sechs Abhandlungen uber Braunkohlen/lignite". Freiburger Forschungsheft Nr. A/244, Academic - Verlag, Berlin, Vol. 6, 72-78, (1962).
21. Martin, T.G., K.D. Bartle, D.F. Williams, Fuel, 54, 226, (1975).
22. Mima, M.J., et al., "Method for the Determination of Benzene Insolubles, Asphaltenes, and Oils in Coal-Derived Liquid, Chp.19, pp.557-568 in Vol.1 of "Analytical Methods for Coal and Coal Products" (Ed.C.Karr, Jr.), Academic Press, 1978.
23. Mukherjee, D.K., and P.B. Choudbury, Fuel, 55, 4 (1976).
24. Murphy, T.D., "Design and analysis of industrial experiments", Chemical Engineering, 167-182, (1977).
25. Ruberto, R.G., D.M.Jewell, R.K. Jensen, and D.C. Cronauer, Prepr.,Am.Chem.Soc., Div.Fuel Chem., 19(2), 258 (1973).



26. Schwager, I., and T.K. Yen, Prepr., Am.Chem.Soc., Div. Fuel Chem 21, (5), 199 (1976).
27. Stach, E., Mackowsky, M-Th., Teichmüller, M., Taylor, G.H., Chandra, D., and Teichmüller, R., Stach's Textbook of Coal Petrology, 2 nd Ed., Gebrüder Borutraeger, Berlin - Stuttgart, (1975).
28. Thiessen, G., "Forms of Sulfur in Coal", Chemistry of Coal Utilization (Ed.H.H. Lowry), Vol. I., Chp. 12, pp. 425-449, John Wiley and Sons. Inc., New York (1945).
29. Toğrul, T., A. Olcay, Fuel, 57, 415, (1978).
30. Whitehurst, D.D., and T.O. Mitchell, Prepr., Am.Chem.Soc., Div. Fuel Chem.,21(5), 127 (1976).
31. Wolk, R.H., N.C., Stewart and H.F. Silver, Prepr., Am.Chem.Soc., Div.Fuel Chem., 20 (2), 116 (1975).
32. Wu, W.R.K., and H.H. Storch, "Hydrogenation of Coal Tar", U.S. Bur. Mines Bull. No. 633, (1968).