



TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY

1997-1310

**BİTÜMLÜ ŞEYLLERİN YANMA
ETKİNLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Proje No : YDABÇAG-141

Yer Deniz Atmosfer Bilimleri ve
Çevre Araştırma Grubu

Earth Marine Atmospheric Sciences and
Environmental Researches Grant Group

GA

1395-00077

1997-1310

**BITÜMLÜ ŞEYLLERİN YANMA
ETKİNLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Proje No : YDABÇAG-141

Proje Yürütücüsü

Doç.Dr. Mustafa Verşan Kök

Araştırmacılar

Araš. Gör. Özgen Karacan

Araš. Gör. Reha Pamir

Dr. Mehmet Şener

Y.Müh. İlker Şengüler

Prof.Dr. Ender Okandan

Prof.Dr. Tanju Mehmetoğlu

**ORTA DOĞU TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
Petrol ve Doğal Gaz Mühendisliği Bölüm
Eylül 1996, ANKARA**

ODTÜ

Petrol ve Doğal
Gaz M. B!

S-47, Ekber

R-22

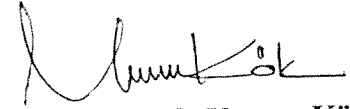
Tv, En

ÖNSÖZ

Bu rapor, Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu tarafından desteklenen YDABÇAG-141 no lu projenin çalışmaları sırasında elde edilen bilgi ve sonuçları kapsamaktadır.

Bu araştırmada bitümlü şeylerin 'proximate' ve 'ultimate' analizleri Maden Tetkik ve Araştırma Enstitüsünde (MTA), diğer tüm deneyler ise ODTÜ Petrol ve Doğal Gaz Mühendisliği Bölümü ve Petrol Araştırma Merkezindeki (PAL) ekipmanlarla gerçekleştirilmiştir.

Proje ekibi adına, bu projenin gerçekleştirilmesine olanak sağlayan ve projeyi destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) ve numune temininde sağladıkları yardımlardan dolayı Maden Tetkik ve Araştırma Enstitüsüne (MTA) teşekkürlerimi sunarım.



Doç.Dr. Mustafa Verşan Kök

Proje Yürütücüsü

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TABLolar LİSTESİ	ii
ŞEKİLLER LİSTESİ	iii
ÖZ	v
ABSTRACT	vii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI	9
3. DENEYSEL EKİPMANLAR VE YÖNTEM	13
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	14
4.1 DSC ve TG/DTG Termogram Analizleri	14
4.2 Kinetik Analiz Sonuçları	33
4.2.1 DSC Analizleri	34
4.2.1.1 Roger ve Morris Metodu	34
4.2.2 TG/DTG Analizleri	34
4.2.2.1 Temel Arrhenius Metodu	34
4.2.2.2 Coats ve Redfern Metodu	35
4.2.2.3 Maximum Point Metodu	35
4.2.2.4 Ingraham ve Marrier Metodu	35
4.2.2.5 Horowitz ve Metzger Metodu	36
5.KAYNAKLAR	46
Ek-1 Kinetik Analiz Programı	
Ek-2 Kinetik Analiz Verileri	

TABLolar LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo-1 Türkiye Bitümlü Şeyl Sahalarının Rezervleri ve Isıl Değerleri	8
Tablo-2. Numunelerin "Proximate" ve "Ultimate" Analizleri	31
Tablo-3 Bitümlü Şeyllerin DSC ve TG/DTG Analiz Sonuçları	32
Tablo-4 Bitümlü Şeyllerin Organik Madde Değişim Sıcaklıkları	33
Tablo-5 Bitümlü Şeyllerin Aktivasyon Enerjileri	45

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil-1 Türkiye Bitümlü Şeyl Sahaları	3
Şekil-2 Beypazarı Bitümlü Şeylin DSC Termogramı	15
Şekil-3 Seyitömer Bitümlü Şeylin DSC Termogramı	16
Şekil-4 Hatıldağ Bitümlü Şeylin DSC Termogramı	17
Şekil-5 Himmetoğlu Bitümlü Şeylin DSC Termogramı	18
Şekil-6 Mengen Bitümlü Şeylin DSC Termogramı	19
Şekil-7 Demirci Bitümlü Şeylin DSC Termogramı	20
Şekil-8 Sarıcakaya Bitümlü Şeylin DSC Termogramı	21
Şekil-9 Çan Bitümlü Şeylin DSC Termogramı	22
Şekil-10 Beypazarı Bitümlü Şeylin TG/DTG Termogramı	23
Şekil-11 Seyitömer Bitümlü Şeylin TG/DTG Termogramı	24
Şekil-12 Hatıldağ Bitümlü Şeylin TG/DTG Termogramı	25
Şekil-13 Himmetoğlu Bitümlü Şeylin TG/DTG Termogramı	26
Şekil-14 Mengen Bitümlü Şeylin TG/DTG Termogramı	27
Şekil-15 Demirci Bitümlü Şeylin TG/DTG Termogramı	28
Şekil-16 Sarıcakaya Bitümlü Şeylin TG/DTG Termogramı	29
Şekil-17 Çan Bitümlü Şeylin TG/DTG Termogramı	30
Şekil-18 Beypazarı Bitümlü Şeylin Arrhenius Grafikleri	37
Şekil-19 Seyitömer Bitümlü Şeylin Arrhenius Grafikleri	38

Şekil-20 Hatıldağ Bitümlü Şeylin Arrhenius Grafikleri	39
Şekil-21 Himmetoğlu Bitümlü Şeylin Arrhenius Grafikleri	40
Şekil-22 Mengen Bitümlü Şeylin Arrhenius Grafikleri	41
Şekil-23 Demirci Bitümlü Şeylin Arrhenius Grafikleri	42
Şekil-24 Sarıcakaya Bitümlü Şeylin Arrhenius Grafikleri	43
Şekil-25 Çan Bitümlü Şeylin Arrhenius Grafikleri	44

ÖZ

Bu çalışmada yurdumuzda üretilen ve düşük kalorifik değerlere sahip bitümlü şeyllerin yanma etkinlikleri ve kinetik analizleri araştırılmıştır. Proje kapsamında Bey pazarı, Seyitömer, Hatıldağ, Himmetoğlu, Mengen, Demirci, Sarıcakaya ve Çan sahalardan alınan bitümlü şeyl numuneleri ASTM standartlarına göre hazırlanmış, "proximate" ve "ultimate" analizleri gerçekleştirilmiş olup araştırmada kullanılan bitümlü şeyllerin ortalama üst kalorifik değer limitleri 780-1086 cal/gr; su oranları 1.60-12.90 %; kül oranları 60.50-80.50%; carbon oranları 5.63-14.24%; hidrojen oranları 1.30-2.20%; oksijen-nitrojen oranları 3.89-10.48% ve sülfür oranları 0.21-1.25% arasında değıştiğı gözlenmiştir.

-60 mesh elek ölçüsünde hazırlanan bitümlü şeyller üzerinde 5 °C/dak.lık ısıtma hızıyla ve 50 ml/dak. lık hava akışıyla yapılan DSC ve TG/DTG deneylerinde bitümlü şeyllerde yanma reaksiyonunda etkin olan organik kısım mevcudiyetinin % 65-80 arasında değıştiğı gözlenmiştir.

Yapılan DSC analizlerinde Himmetoğlu bitümlü şeylinin ısıl değerinin yüksek olması içerdiği organik maddenin değerlerine göre daha olgun olmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca TG/DTG analizlerinden Seyitömer ve Demirci bitümlü şeyllerinin yüksek miktarda nem içerdiği sonucuna varılmıştır.

DSC analizlerinden varılan bir diğer sonuç ise Çan bitümlü şeylli hariç diğer tüm bitümlü şeyllerde organik madde transformasyonunun belirgin iki veya üç değişik bölgede gerçekleşmesidir.

Kinetik parametrelerin tayininde en güvenilir yöntemin *Coats & Redfern* modeli olduğu sonucuna varılmıştır. *Coats & Redfern* modeline göre bitümlü şeyllerin aktivasyon enerjilerinin 37.5 - 173.8 kJ/mol arasında değiştiği, reaksiyon katsayısının ise tüm bitümlü şeyllerde 1 olduğu yapılan analizler sonucu bulunmuştur. Isıl kazanımı en yüksek olan Himmetoğlu bitümlü şeyllinin en yüksek aktivasyon enerjisi değerine sahip olduğu, değişik yapıya sahip bitümlü şeyllerin kinetik parametrelerinde farklı olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: BitümlüŞeyl, Yanma, Isısal Analiz, Kinetik, Türevsel Taramalı Kalorimetre, Termogravimetrik Analiz

ABSTRACT

In this research kinetic analysis and combustion efficiencies of oil shales were investigated. Beypazarı, Seyitömer, Hatıldığ, Himmetoğlu, Mengen, Demirci, Sarıcakaya and Çan oil shales were prepared according to ASTM standards, then "proximate" and "ultimate" analysis were performed. In the analysis the following ranges were obtained. Calorific value: 780-1086 cal/gr; Water content: 1.60-12.90 %; Ash content: 60.50-80.50 %; Carbon content: 5.63-14.24 % ; Hydrogen content: 1.30-2.20 %; Oxygen-Nitrogen content: 3.89-10.48 % and Sulphur Content: 0.21-1.25 %.

DSC and TG/DTG experiments were performed at 5 °C/min. heating rate and 50 ml/min. air rate with -60 mesh size oil shale samples. It was observed that organic matter content of oil shales were in the range of 65-80 %.

From the DSC analysis it was observed that organic matter of Himmetoğlu oil shale is more mature than others, therefore it has the highest heat capacity. Also from TG/DTG analysis it can be concluded that Seyitömer and Demirci oil shales contains high amount of moisture.

From DSC analysis it was seen that all oil shales has organic matter transformation in two or three regions except Çan oil shale.

In kinetic analysis it was concluded that Coats & Redfern model is the most reliable one. Activation energies of oil shales were found in the range of 37.5-173.8 kJ/mole, whereas the reaction order was 1 for all the oil shales studied. It was seen that Himmetoğlu oil shale with highest heat capacity has the highest activation energy.

Key Words : Oil Shale, Thermal Analysis, Kinetics, Differential Scanning Calorimeter, Thermogravimetry

1. GİRİŞ:

En geniş anlamıyla sedimenter kayaçların biyojenik bileşenleri olarak tanımlanabilen "Organik Madde" genellikle kayaçlar içinde dissemine olarak bulunur. Bir karşılaştırma yapmak gerekirse; dünyada bilinen kömür rezervleri dünyada tahmin edilen dissemine organik maddenin 1/500 'i , petrol rezervleri ise 1/16000 dir. Organik jeokimyasal parametreler dikkate alındığında organik kayaçları oluşturan organik madde bitümen ve kerojen olmak üzere iki grupta toplanır. Organik çözücülerde çözünebilen organik madde "bitümen", çözünemeyen organik madde ise "kerojen" olarak adlandırılmaktadır. Organik kayaçları; kömürler, bitümlü şeyller (oil shale), bitümen emprenye olmuş kayaçlar ve katranlı kumlar (tar sand) olmak üzere dört grupta toplamak mümkündür.

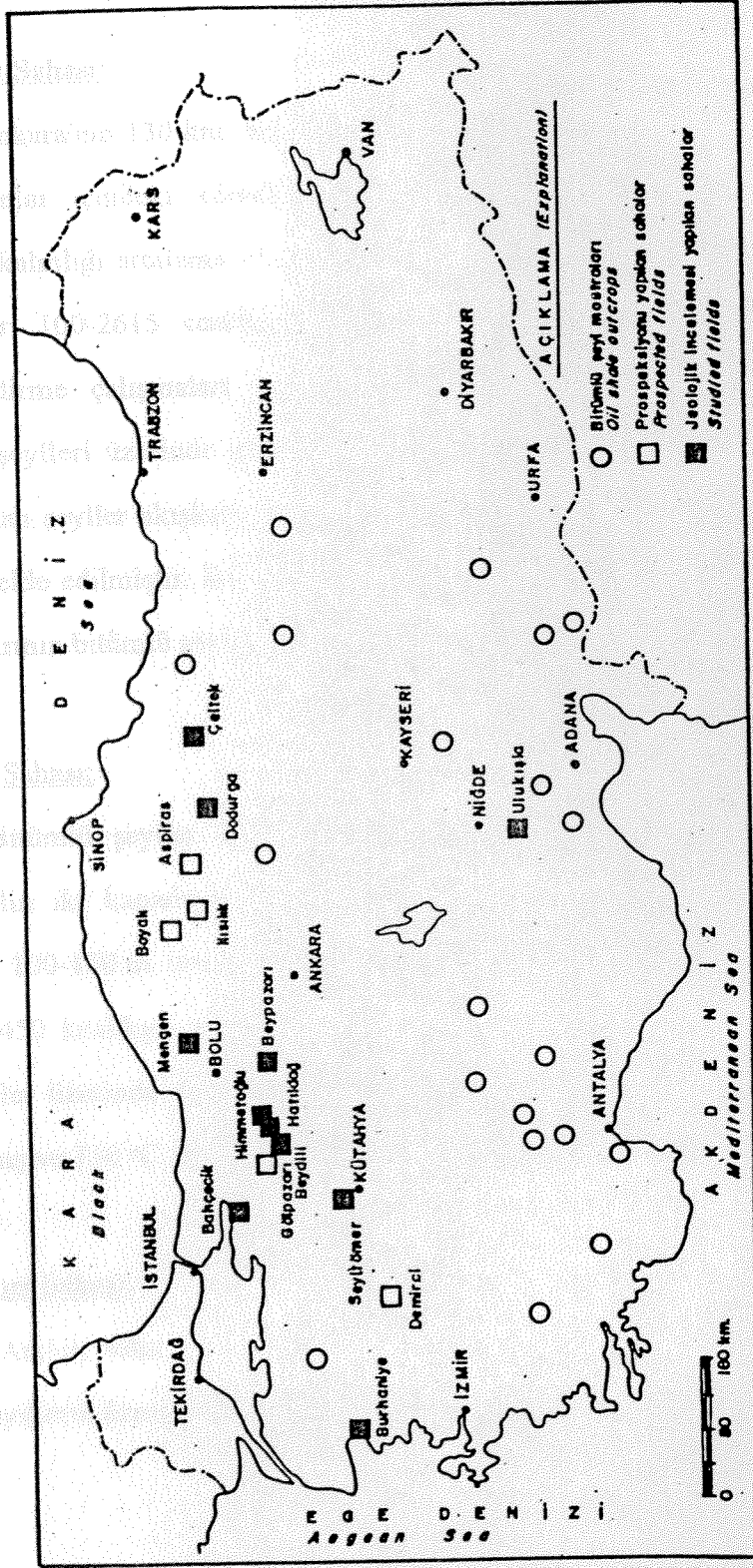
Bitümlü şist, bitümlü şeyl veya petrollü şeyl (oil shale) genellikle ince taneli ve yapraklı bir yapıya sahip ve 'kerojen' adı verilen organik bir madde içeren ve bundan dolayı ısıldığında sentetik petrol ve gaz üretebilen tortul kayalardır. Bitümlü şeyl oluşumu genellikle, göl ortamında yaşayan alglerin ve buraya çeşitli etkenlerle karadan taşınan spor-pollenin inorganik materyal ile birlikte çökmesi ile gerçekleşir. Bitümlü şeyllerin içerdiği 'kerojen', karbon hidrojen, oksijen, azot ve kükürt bileşenlerinden oluşan kömür ile petrol arasında yer alan; kloroform gibi alışılmış petrol çözücülerde çözülmeyen bir çeşit organik maddedir. Petrografik özelliklerine göre organik kayaçları oluşturan üç tip kerojen tanımlanmaktadır (Tissot ve Welte, 1984). Birinci tip kerojenlerin H/C oranı ve dolayısı ile gaz-petrol oluşturma potansiyeli de oldukça yüksektir. İkinci tip kerojenlerin H/C oranı gaz-petrol oluşturma potansiyeli birinci tip kerojene oranla daha düşüktür ve orta-yüksek sülfür oranına sahiptir. Üçüncü tip kerojenlerin petrol oluşturma potansiyeli orta düzeyde olup çok derinlerde gaz oluşturabilir. Organik madde karasal yüksek

bitkilerden türediğinden O/C oranı yüksektir. Birçok kömür bu tip kerojenlerden oluşmuştur.

Bitümlü şeylin bileşenleri iki gruba ayrılır. Bunlar *inorganik* ve *organik* bileşenlerdir. *Inorganik bileşenler* çökelme ortamı ve çökelme koşulları hakkında önemli bilgiler sunar. Bitümlü şeylin inorganik bileşenleri genellikle kil, karbonat, sülfid, sülfat, zeolit ve evaporit mineralleri ile kuvarstan oluşmaktadır. Bu mineraller iklim, canlı türü, çözeltilinin kimyasal karakteri ve alterasyon hakkında bilgi verir. *Organik bileşenler* çökelme ortamını yansıtmaları yanında bitümlü şeylin kalitesinide belirler. Bitümlü şeyli oluşturan kerojenlerin büyük bir kısmı alg kalıntısından, kalan diğer bölümü ise değişik oranlarda tanımlanabilen organik kalıntı ile amorf organik maddeden oluşmuştur.

Bitümlü şeyllerin enerji hammaddesi olarak değerlendirilmesi, ton başına şeyl petrolü eldesi, kcal/kg olarak belirtilen ısıl gücüne veya içerdiği bitüm yüzdesine göre yapılır. Isıl gücü en az 850 kcal/kg veya daha yüksek olanlar termik santrallarda yakıt olarak kullanılırlar. Yaklaşık olarak % 10 veya daha fazla kerojen içeren şeyllerden petrol ve gaz üretilebilir. Bitümlü şeyllerden çeşitli yararlanma olanakları vardır. Bitümlü şeyller; sentetik petrol ve gaz üretiminde, termik santrallarda katı yakıt olarak, çimento hammaddesi ve içerdiği nadir elementlerden yan ürünler eldesinde, tarımda gübre ve toprak stabilizatörü, adsorban ve aktif karbon üretiminde kullanılmaktadır.

Ülkemizde bitümlü şeyl aramaları MTA enstitüsünün kurulmasıyla başlamıştır. Trakya, Orta ve Doğu Anadolu bölgeleri dışında ülkemizin birçok yöresinde bitümlü şeyl yatakları vardır (Şekil-1). İlk yıllarda çalışmalar sentetik petrol eldesi amacıyla sürdürülmüş ancak ülkemizdeki bitümlü şeyllerin büyük bir bölümünün düşük petrol içeriğine sahip olduğu belirlendikten sonra gelişen yakma teknolojileri (akışkan yatak), endüstri sahalarına yakınlığı, kurulacak termik santraller ve işletme olanaklarının elverişliliği dikkate alınarak önemli görülen sahaların incelenmeleri tamamlanmıştır.



Şekil. 1- Türkiye Bitümlü Şeyli Sahaları (I. Sengüler)

Bunlar; *Beypazarı-Ankara*, *Göynük-Bolu*, *Seyitömer-Kütahya*, *Ulukışla-Niğde*, *Bahçecik,İzmit*, *Burhaniye-Balıkesir*, *Demirci-Manisa*, *Mengen-Bolu*, *Beydili-Ankara* ve *Himmetoğlu-Bolu* sahalarıdır.

Beypazarı Sahası:

Ankara'nın 130 km. batısındadır. Havzadaki bitümlü şeyler, miyosen yaşlı gölssel formasyonlar içindeki kömür zonunun yaklaşık 15 m. üzerinde bulunur. Bitümlü şeylerin kalınlığı ortalama 11 m. dir. Jeolojik incelemelerine ve kimyasal analizlere göre ısıl değeri 100-2615 kcal/kg, ortalama kül oranı % 65 dir.Beypazarı havzasındaki değerlendirme çalışmaları kömür aramaları ile birlikte sürdürülmüştür. Beypazarı bitümlü şeyleri üzerinde yapılan yakma deneylerinde 850 lcal/kg ve daha yüksek ısıl değeri olan şeyler akışkan yataklı fırında kolaylıkla yanmış ve fırın içinde 800-850 °C sıcaklık elde edilmiştir. Bu yakma sisteminde, devamlı bir yanma sağlanmış ve akışkan yataklı fırının bitümlü şeyler için iyi bir yakma sistemi olduğu görülmüştür.

Göynük Sahası:

Bitümlü şeyler oligosen yaşlı gölssel kireçtaşları ile ara katkılı olarak bir senklinalin iki kanadında mostra verirler. Bitümlü şeylerin önemli bir bölümünün kalınlığı 100-150 m. arasında değişen bir zon içinde steril tabakalarla ardalanmalıdır. Isıl değer 2450 kcal/kg'a bitüm yüzdeleri ise 19.6 ya kadar çıkmaktadır. Sahadan alınan numuneler üzerinde yapılan akışkan yataklı teknolojik deneylerde düzgün bir akışkan sağlanmış ve 750 °C ile 850 °C arasında yandığı tesbit edilmiştir.

Seyitömer Sahası:

Anılan saha Kütahya'nın kuzey-batısındadır. Bitümlü formasyon, işletilmekte olan linyitlerin üzerinde ve her ikiside Miyosen yaşlı çökeller içinde yer alırlar. Seyitömer

sahasındaki bitümlü formasyon içinde ince, yapraklı yapıda şeyl seviyeleri bulunuyorsa da genellikle şisti yapraklı yapı göstermeyen, yüksek ısı değerine sahip, yanıcı özelliği olan marn halindedir. Sahada 125 milyon ton jeolojik rezerv hesaplanmıştır. Bitümlü marnların ortalama ısı değeri 1000 kcal/kg 'dır. Bitümlü şeyl seviyelerinin ısı değeri 3850 kcal/kg'a kadar çıkmaktadır.

Ulukışla Sahası:

Niğde'ye bağlı Ulukışla ilçesinin 8 km. batısında yer alır. Bitümlü şeyller üst miyosen yaşlı Ulukışla formasyonu içinde birkaç seviye halinde bulunur. Bu seviyelerin toplam kalınlıkları yer yer 13 m. ye çıkmaktadır. Şeyllerin ısı değeri 630-2790 kcal/kg arasında olup, ortalama kül oranı % 65'dir. Ulukışla bitümlü şeylleri üzerinde yapılan ilk yakma deneylerinde sinterleşmeden dolayı olumlu sonuç alınmadığı için akışkan yataкта denenmesi gerekmektedir. Hy crude Corporation Ulukışla bitümlü şeylleri üzerinde Hytort yöntemi ile yaptığı deneyde üretilebilecek petrol miktarı 19.2 gal/ton dur. Bu değerler ön bilgiler olmakla beraber sahanın önemli olabileceğini göstermektedir.

Bahçecik Sahası:

İzmit körfezinin güneyinde, Bahçecik bucağının batısındadır. Bitümlü şeyller oligosen çökelleri içinde ve kalınlıkları 20-270 cm. arasında değişen 16 seviye oluştururlar. Bu şeyllerin ısı değerleri 415-1875 kcal/kg arasında değişmekte, en fazla bitüm yüzdesi 12.8, ortalama kül oranı % 70 dir. Bitümlü şeyl bantlarının, önemli kalınlığı olan steril tabakalarla arakatkılı oluşu işletmecilik açısından olumsuz olarak etkilemektedir.

Burhaniye Sahası:

Burhaniye ilçesinin 1 km. doğusunda yer alan küçük bir sahadır. Bitümlü şeyller Şarköy formasyonu içinde yer almakta olup en fazla 4 m. kalınlığa sahiptir. Isıl değerleri 200-1750 kcal/kg'dır. Teknolojik testlerle sahanın ayrıntılı olarak değerlendirilmesi gerekir.

Mengen Sahası:

Mengen bitümlü şeyl sahası Bolu ilinin 30 km. kuzey doğusundadır. Lütésiyen yaşlı birim içinde bulunmakta olup, ince seviyeler halinde marn, kiltası ve siltası tabakaları ile aralanmalıdır. Bitümlü şeyllerin ısıl değerleri 190-2800 kcal/kg arasında değişmekte olup % 70 kül kapsadığı belirlenmiştir. Bitümlü şeyl seviyelerinin genellikle ince bantlar halinde ve steril seviyelerle aralanmalı oluşu, işletmecilik açısından bugün için diğer sahalara nazaran olumsuz görülmektedir.

Beydili-Sarıcakaya Sahası:

Bitümlü şeyller paleosen-eosen yaşlı gösel formasyon içinde bulunur. Steril seviyelerle aralanmalı olan bitümlü seviyelerin kalınlıkları 10-60 m. arasında değişmektedir. Bitümlü şeyllerin ısıl değerleri 350-1950 kcal/kg arasında değişmektedir. İlk incelemelere göre Beydili bitümlü şeyl yatağında 300 milyon ton jeolojik rezerv mevcuttur. Açık işletme yönünden fazla bir sorun olmadığı görüşü hakimdir. Bu saha , Beypazarı, Seyiyömer ve Göynük sahalarından sonra önemli bir yatak olarak görülmektedir.

Demirci Sahası:

Demirci bitümlü şeyl sahası, Demirci ilçesi dolaylarında yer alır. Bitümlü şeyl miyosen yaşlı Demirci formasyonu içinde kumtaşı-çamurtaşı ile ardalanmalı olarak bulunmaktadır. Bitümlü şeyl kalınlığı 3-15.6 m. arasındadır. Bitümlü şeylerin steril tabakalarla ardalanması sahayı ekonomik olarak olumsuz yönden etkilemektedir.

Himmetoğlu Sahası:

Anılan saha Göynük bitümlü şeyl sahasının 15 km. batısında yer alır. Ortalama kalınlığı 10 m. olan bitümlü seviye miyosen yaşlı linyit zonunun üzerinde bulunmaktadır. Isıl değer 500-3500 kcal/kg arasında değişmektedir. sahadaki bitümlü şeylerin halen işletilmekte olan linyitle beraber açık işletmeye elverişli ve ısıl gücünün yüksek oluşu ekonomik olarak yararlanılacak bir kaynak olarak görülmektedir.

Bugüne kadar yapılan çalışmalar sonucunda ülkemizde 1.6 milyar ton bitümlü şeyl rezervi belirlenmiş olup (Tablo-1) yukarıda belirtilen sahalarda Beypazarı, Göynük, Seyitömer ve Beydili sahaları tenör, rezerv ve işletmecilik yönünden en önemlileri olarak görülmektedir. Diğer sahalardaki bitümlü seviyelerin, steril seviyelerle sık olarak ardalanması, bu sahalarda işletmecilik yönünden menfi yönde etkilemektedir. Teknolojik gelişmelerin ileride bu sahalardanda yararlanma imkanını sağlayacağı şüphesizdir.

Tablo-1 Türkiye Bitümlü Şeyl Sahalarının Rezervleri ve Isıl Değerleri

<u>Saha</u>	<u>Rezerv (1000 ton)</u>	<u>Ort. Isı Değeri (kcal/kg)</u>
Beypazarı	327650	966
Seyitömer	122170	960
Hatıldağ	359960	774
Himmetoğlu	65970	1390
Ulukışla	130000	851
Mengen	50000	1000
Bahçecik	42000	1060
Burhaniye	15600	732
Beydili	300000	800
Dodurga	138000	365
Çeltek	90000	541
Toplam	1641350	

2. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Bitümlü şeyllerin gelecekteki enerji tüketimi için öneminin anlaşılmasından sonra yanma etkinlikleri ve kinetikleri ile ilgili ayrıntılı çalışmalar devam etmektedir. Bu çalışmalarda esas olarak türevsel taramalı kalorimetre (DSC), termogravimetri (TG) ve türevsel termogravimetri (DTG) cihazları kullanılmaktadır.

Rajeshwar ve diğerleri (1983) Colorada bitümlü şeylleri ile yaptıkları çalışmalarda potansiyel yield için geliştirilmiş türevsel taramalı kalorimetre tekniğini kullanmışlardır. Bu teknik konvansiyonel Fischer yöntemine göre daha uygun olmasına karşılık peak alanlarının ölçümünde kesin bir çözüm öngörmemektedir. Bununla birlikte piroliz mekanizmasının çok kompleks olması peak alan ölçümlerinde 'base line' oluşturulmasında çok dikkatli olmayı gerektirmektedir. Bu olumsuzluklara karşın veri analizinin basitliği ve azalması türevsel taramalı kalorimetre tekniğini daha avantajlı duruma getirmektedir.

Earnest (1982) Green River bitümlü şeyllerinin oksidasyon profillerini dinamik hava atmosferinde micro-bilgisayar kontrollü termogravimetri ile elde etmiştir. Belirtilen bitümlü şeyllerinin oksidasyon davranışları organik maceral bileşenlerine ve mineral madde içeriklerine yönelik olarak tartışılmıştır.

Skala ve Sokic (1992) yaptıkları çalışmalar sonucunda bitümlü şeyllerinin ısısal analizinde kullanılan kinetik verilerin (aktivasyon enerjisi ve reaksiyon hız sabiti) isothermal veya non-isothermal termogravimetri yöntemiyle elde edilebileceğini göstermişlerdir. Bu çalışmada farklı bitümlü şeyllerinin sonuçları ve tartışılmış ve aynı zamanda isothermal veya non-isothermal termogravimetri etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar yanma mekanizmasının birden fazla basit reaksiyon içeren kompleks bir reaksiyon şemasına dayandığı öngörülmüştür.

Skala ve arkadaşları (1990) bitümlü şeylerin piroliz kinetiklerini DSC ve TG kullanarak non-isothermal ortamda araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlar bitümlü şeyl örneklerinin çok basamaklı kinetik modele eşlendiğini göstermiştir. Bitümlü şeyl için geliştirilen modelin aynı kerojen tipindeki diğer bitümlü şeylerin piroliz modellemesinde geçerli olduğu sonucuna varılmıştır.

Levy ve Stuart (1984) farklı bitümlü şeyl ve kerojen konsantrasyonları için termogravimetrik oksidasyon profillerini dinamik hava atmosferinde elde etmişlerdir. Aynı çalışmada 'evolved analiz' deneyleride gerçekleştirilmiş ve lineer ısıtma sırasında meydana çıkan gas türlerinin IR bandlarının optik emilmesindeki artışın izlenilmesi ile elde edildiği sonucuna varılmıştır. Kerojenin yanması sonucunda türevsel termogravimetri profillerinde oluşan iki farklı peak'ten ilkinin alifatik bileşenlerin tamamının yada tamamına yakın kısmının yanarak aromatik yapı içeren 'char' ın açığa çıkmasını sağladığı sonucuna varılmıştır.

Warne and French (1984) farklı yapıdaki bitümlü şeylerin retort analizleri üzerine araştırmalar yapmışlar ve 'retort' olayının ısıtma sırasındaki bütün bitümlü şeyl minerallerinin reaksiyonunu kapsadığı sonucuna varmışlardır. Yapılan çalışmada endothermic ve exothermic reaksiyonların DTG ile karakterize edilebileceği ve seçilen ısıtma oranı ve gaz atmosferi koşullarında sonuçların retort analizleri ile birlikte değerlendirilmesinin reaksiyon türü ve büyüklüğü hakkında bilgi verebileceği ileri sürülmüştür.

Miron (1983) yaptığı çalışmada Green River bitümlü şeylerinin ısısal çözülmesinde değişik dondurulmuş nitrat tuzlarının etkisini araştırmış ve nitrat içeren bitümlü şeylerdeki ağırlık kayıplarının nitrat olmadığı durumdaki ağırlık kaybından fazla olduğu sonucuna varmıştır. En etkili nitrat tuzunun amonyum nitrat olduğu

belirlenmiş ve bitümlü şeyl örneklerinin taramalı elektron mikroskopu ile yapılan deneyleri sonucuna amonyum nitratın bitümlü şeylin hem inorganik hemde organik yapısına etkili olduğu sonucuna varmıştır.

Rajeshwar (1981) Green River bitümlü şeyl kerojeninin ısıyla ayrışmasının kinetik özelliklerini non-isothermal termogravimetri ile araştırmıştır. Ağırlık kaybı verileri Coats-Redfern ve Freeman-Carroll teknikleri ile analiz edilmiştir. Bu yöntemlerle elde edilen kinetik parametreler bitümlü şeyl kerojeninin ısıl ayrışması ile ilgili daha önce yapılan çalışmaların ışığı altında tartışılmıştır. Isıtma hızı ve gaz atmosferi gibi kinetik verileri etkileyen faktörler incelenmiş ve birinci derece kinetik modelinin Green River bitümlü şeylin sıcaklık davranışlarındaki genel yönelişlerin açıklanması için geçerli olduğu sonucuna varılmıştır.

Levy (1988) DSC ve TG cihazlarıyla yaptığı çalışmalarda bitümlü şeyllerdeki organik ve uçucu madde miktarını belirleyecek basit ve kesin bir yöntem geliştirdi. Bu yöntem termogravimetri cihazı ile öncelikle nitrojen ortamında uçucu madde miktarını daha sonra ise oksijen ortamında 'residual char' miktarının belirlenmesini içerir. Sonuçlar tekrarlanabilir olup farklı yapıdaki bitümlü şeyllerin Green River bitümlü şeyl ile mukayesesi amacıyla kullanılmıştır.

Deepak and Thakar (1987) termogravimetri cihazı ile bitümlü şeyllerin ısıl ve kinetik özelliklerini isothermal ve non-isothermal yöntemle araştırmıştır. Non-isothermal yöntemde kinetik analizler üç farklı yöntemle araştırılmış olup isothermal termogravimetri verileri integral metodu ile analiz edilmiştir. Bitümlü şeyllerin ardışık iki reaksiyon içerdiği görülmüş ve sonuçlar literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırılmıştır.

Skala ve arkadaşları (1987) DSC ve termogravimetri kullanarak bitümlü şeylerin ısısal ve kinetik özelliklerini araştırmışlardır. Birinci dereceden kinetik model varsayılarak termogravimetri verileri integral metoduyla, DSC verileri ise ASTM yöntemiyle analiz edilmiş ve sonuçlar tartışılmış, yanma ve kinetik özelliklerine katalist etkisi araştırılmıştır.

Lee ve arkadaşları (1985) bitümlü şeylerin yanma etkinliklerini incelemiş ve yanma sonucunda iki reaksiyon bölgesinin oluştuğunu belirlemişlerdir. Birinci bölgeyi hafif hidrokarbonların yandığı bölge, ikinci bölgeyi ise 'char' oksitlenmesi olarak adlandırmışlardır. Bitümlü şeylerin ısısal davranışlarına gaz kompozisyonu ve kütle büyüklüğünün etkisini de araştırmışlardır.

Su ve Yang (1995) termogravimetri cihazıyla farklı tane boyutundaki bitümlü şeylerin yanma etkinliklerini ve kinetik özelliklerini araştırmış, piroliz reaksiyonlarının birinci dereceden olduğu sonucuna varmışlardır. farklı sıcaklık bölgelerinde farklı aktivasyon enerjisi tanımlamışlardır.

Roger and Bibby (1979) farklı bitümlü şeylerin yanma ısılarını DTA ile araştırmışlar ve dört farklı 'peak' elde etmiş ve bu farklı 'peak' lerin kerojen molekülünün farklı sıcaklıklarda oksitlenmesi sonucu oluştuğu sonucuna varmışlardır.

3. DENEYSEL EKİPMANLAR VE YÖNTEM

Bu araştırma danumunelerin yanma etkinlikleri *DuPont* 9900 Isısal Analiz sistemine bağlı olarak çalışan *Türevsel Taramalı Kalorimetre* (DSC-Differential Scanning Calorimeter) ve *Termogravimetri* (TG/DTG-Thermogravimetric Analyser) cihazları kullanılmıştır.

DuPont 910 türevsel taramalı kalorimetre (DSC) zamana ve/veya sıcaklığa karşı ısı akış hızını isothermal / non-isothermal deney şartlarında, farklı ısıtma hızlarında ve değişik gaz atmosferlerinde ölçer. DuPont 951 termogravimetri cihazı (TG/DTG) ise zamana ve/veya sıcaklığa karşı ağırlık kaybını isothermal / non-isothermal deney şartlarında, farklı ısıtma hızlarında ve değişik gaz atmosferlerinde belirleme imkanı verir.

Proje kapsamında tüm deneyler türevsel taramalı kalorimetre ve termogravimetri cihazlarıyla 20-600 °C sıcaklık aralığında, 5 °C/dak.lık ısıtma hızı ve 50 ml/dak. lık hava akış hızıyla yaklaşık 10 mg numune (< 60 mesh) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler öncesinde türevsel taramalı kalorimetre için sıcaklık kalibrasyonu *indium* kullanılarak, termogravimetri için sıcaklık kalibrasyonu *calcium oxalate monohydrate* , buoyancy kalibrasyonu ise erime sıcaklığı 960.8 °C olan *gümüş* kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm deneyler ikişer defa yapılmış olup deneylerin tekrarlanabilirlik oranlarının çok yüksek olduğu gözlenmiştir (%100 e yakın).

4.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 DSC ve TG/DTG Termogram Analizleri

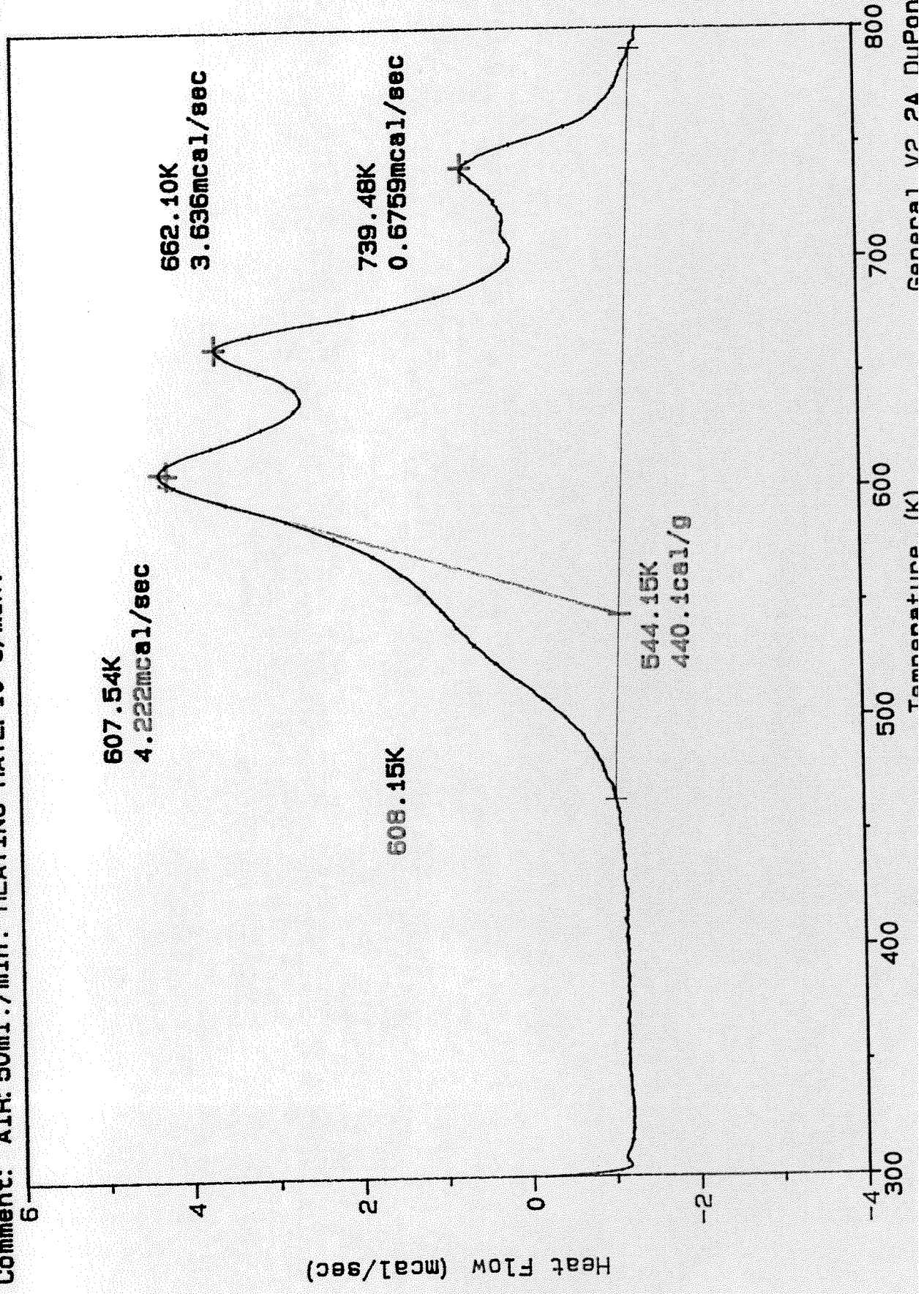
Proje ilk kapsamında öncelikle Maden Tetkik ve Araştırma Enstitüsü (MTA) laboratuvarlarında numunelerin "*proximate*" ve "*ultimate*" analizleri gerçekleştirilmiş olup araştırmada kullanılan bitümlü şeyllerin ortalama üst kalorifik değer limitleri 780-1086 cal/gr; su oranları 1.60-12.90 %; kül oranları 60.50-80.50%; carbon oranları 5.63-14.24%; hidrojen oranları 1.30-2.20%; oksijen-nitrojen oranları 3.89-10.48% ve sülfür oranları 0.21-1.25% arasında değiştiği gözlenmiştir. (Tablo-2).

Projenin ikinci kısmında tüm numunelerin ısıl analizleri türevsel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz (TG/DTG) cihazlarıyla yapılmıştır (Şekiller 2-17). -60 mesh elek ölçüsünde hazırlanan bitümlü şeyller üzerinde 5 °C/dak.lık ısıtma hızıyla ve 50 ml/dak.lık hava akışıyla yapılan DSC ve TG/DTG yanma, deneylerinde termogramlar üzerinde yapılan analizlerden elde edilen nümerik değerler Tablo-3 de özetlenmiştir. Buna göre bitümlü şeyllerde yanma reaksiyonunda etkin olan organik kısım mevcudiyetinin % 65-80 arasında değiştiği gözlenmiştir. Ancak %80 lik değer sadece tek bir numunede (Himmetoğlu) çok uç bir değer olarak gözlenmiştir. Aynı numune de gram başına yanma sonucu üretilen ısı miktarı diğerlerinin yanında çok yüksek bulunmuştur. Bu faktör, reaksiyonun başlama sıcaklığının düşük olması avantajıyla (460 K) birleşince Himmetoğlu bitümlü şeylini en üstün özelliğe taşımaktadır. Himmetoğlu bitümlü şeyli için ısıl değer bu kadar yüksek olması içerdiği organik maddenin diğerlerine göre daha olgun olduğunu göstermektedir.

File: BEYP-ADSC.01
Operator: KARACAN-KOK
Run Date: 06/07/96 13:31

DSC

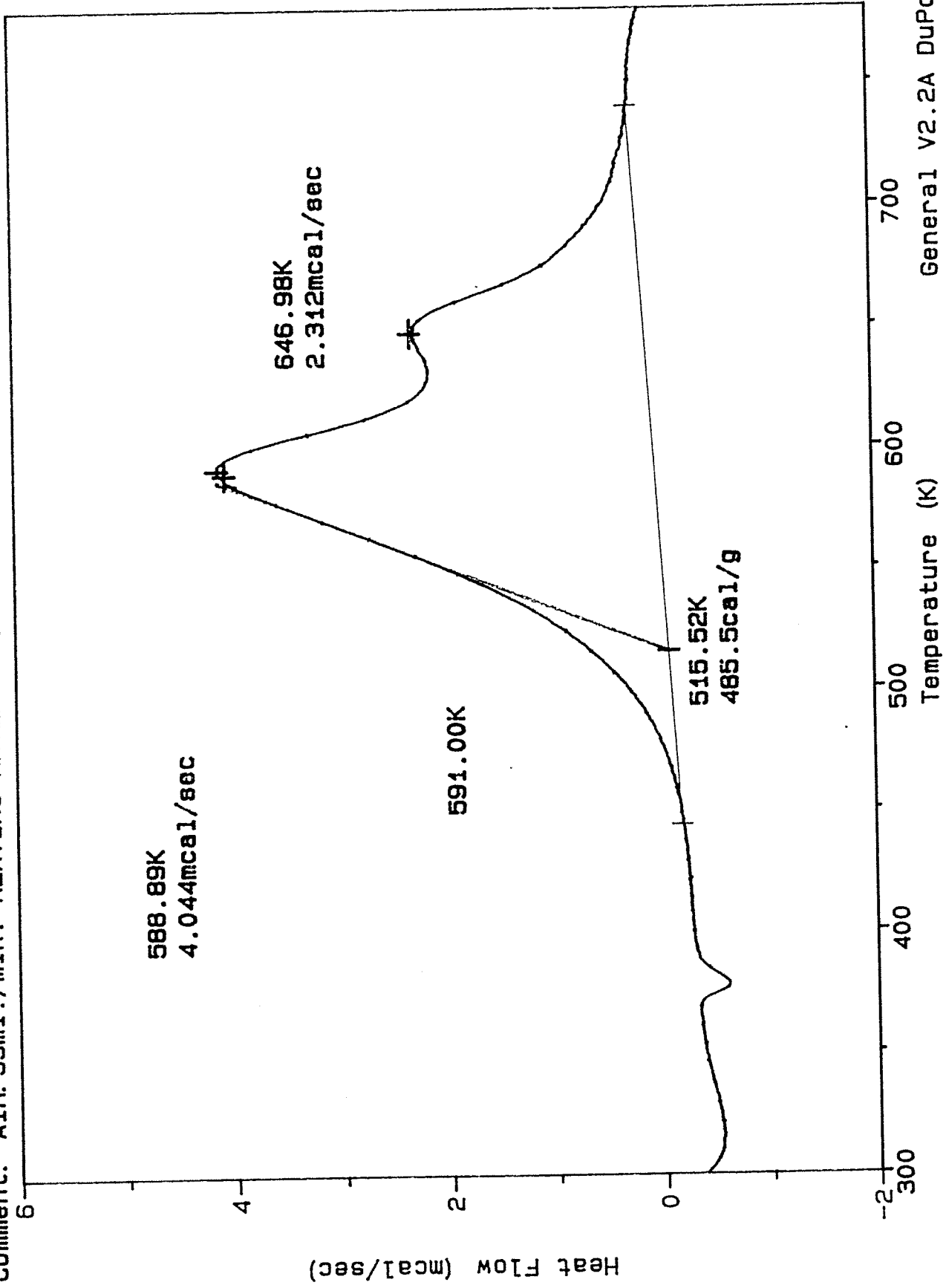
Sample: BEYPAZARI OIL SHALE (-60.0000g)
Size: 10.0000 mg
Method: AIR10
Comment: AIR: 50ml./min. HEATING RATE: 10 C/min.



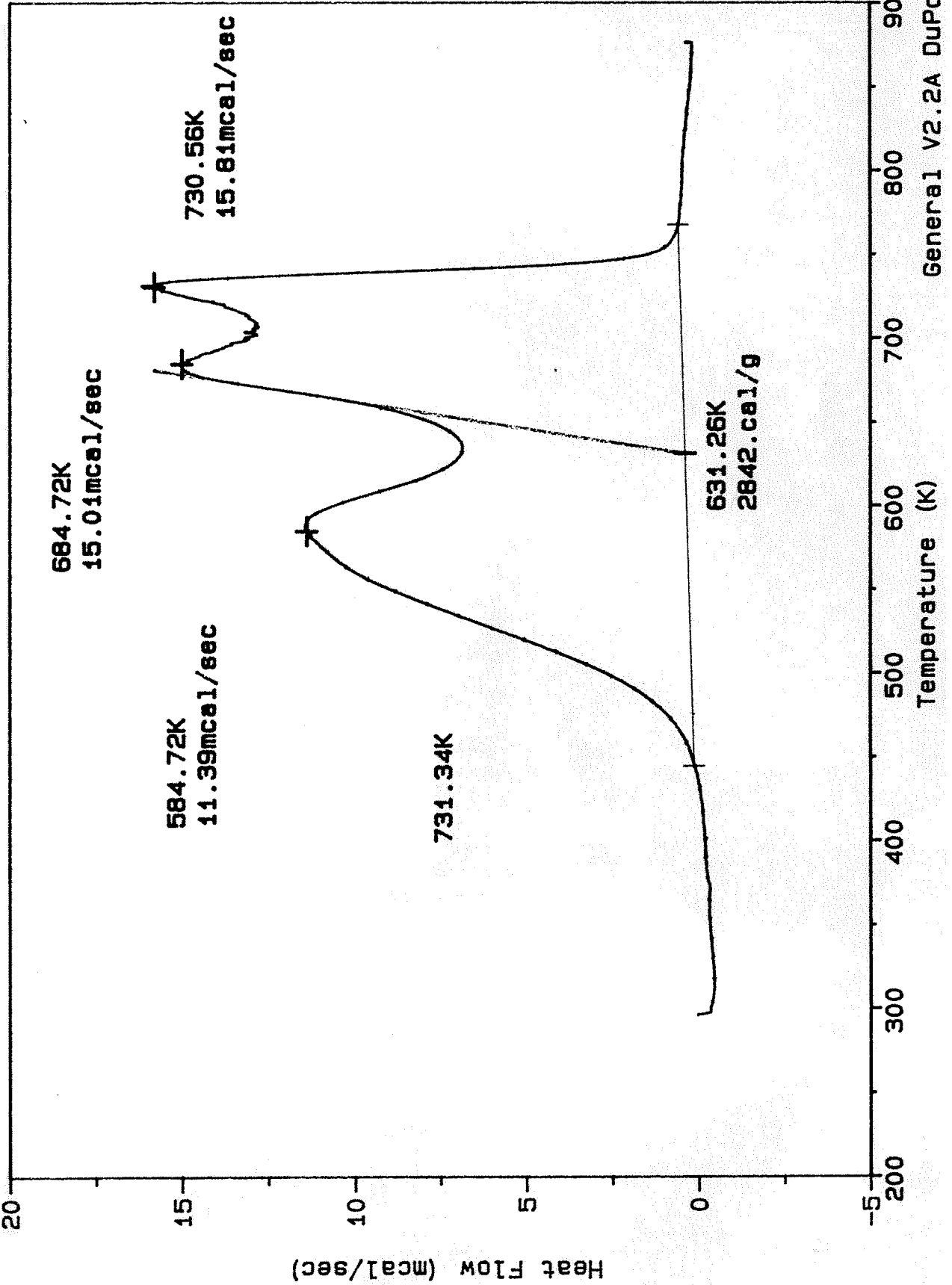
File: SEYIT-DSC.01
Operator: KOK-KARACAN-PAMIR
Run Date: 02/13/96 12:18

Sample: SEYITOMER OIL SHALE (-60 MESH)
Size: 10.0000 mg
Method: AIR5
Comment: AIR: 53ml./min. HEATING RATE: 5 C/min.

DSC

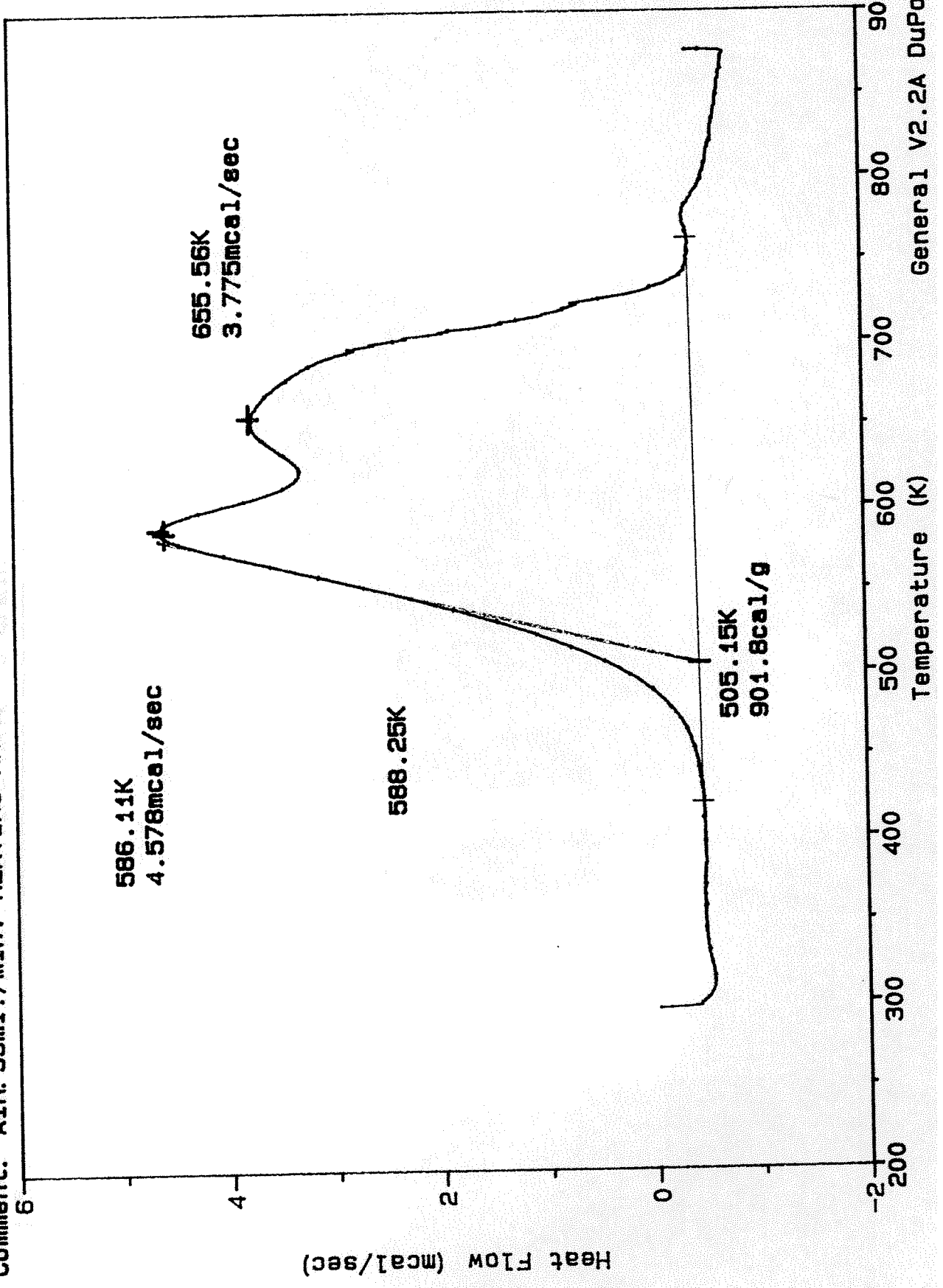


Sample: HIMMETOGLU OIL SHALE (-60 MESH) DSC
Size: 10.0000 mg
Method: AIR5
Comment: AIR: 53ml./min. HEATING RATE: 5 C/min.
File: HIMOGL2-DS.01
Operator: KOK-KARACAN-PAMIR
Run Date: 02/09/96 14:33



Sample: MENGEN OIL SHALE (-60 MESH) File: MENGEN-DSC.01
Size: 10.0000 mg Operator: KOK-KARACAN-PAMIR
Method: AIR5 Run Date: 02/14/96 09:23
Comment: AIR: 53ml./min. HEATING RATE: 5 C/min.

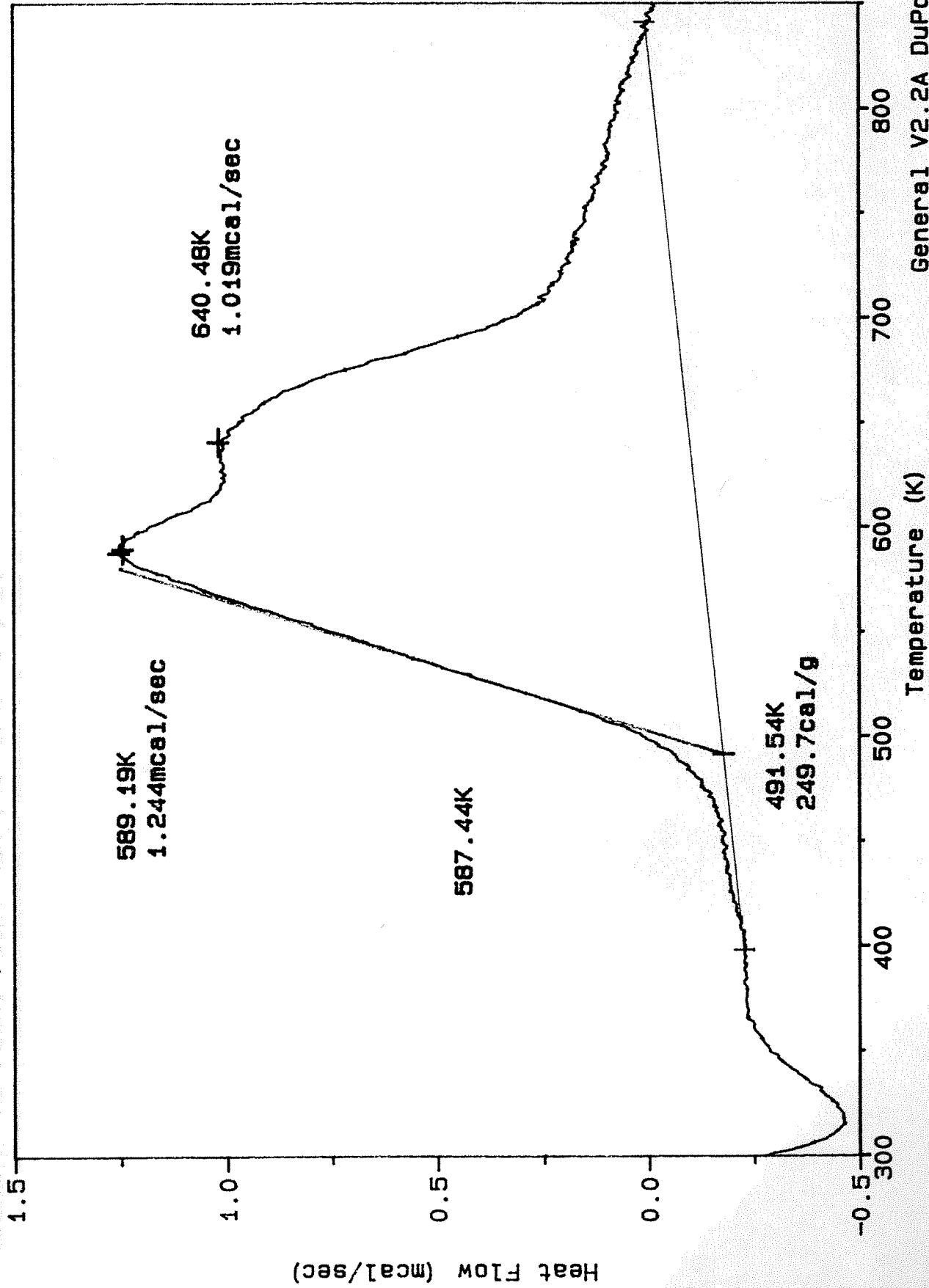
DSC



Sample: DEMIRCI OIL SHALE (-60 MESH)
Size: 10.0000 mg
Method: AIR5
Comment: AIR: 53ml./min. HEATING RATE: 5 C/min.

DSC

File: DEMIR-DSC.01
Operator: KOK-KARACAN-PAMIR
Run Date: 02/16/96 11:06



Sample: SARICAKAYA OIL SHALE

Size: 10.0000 mg

Method: AIR10

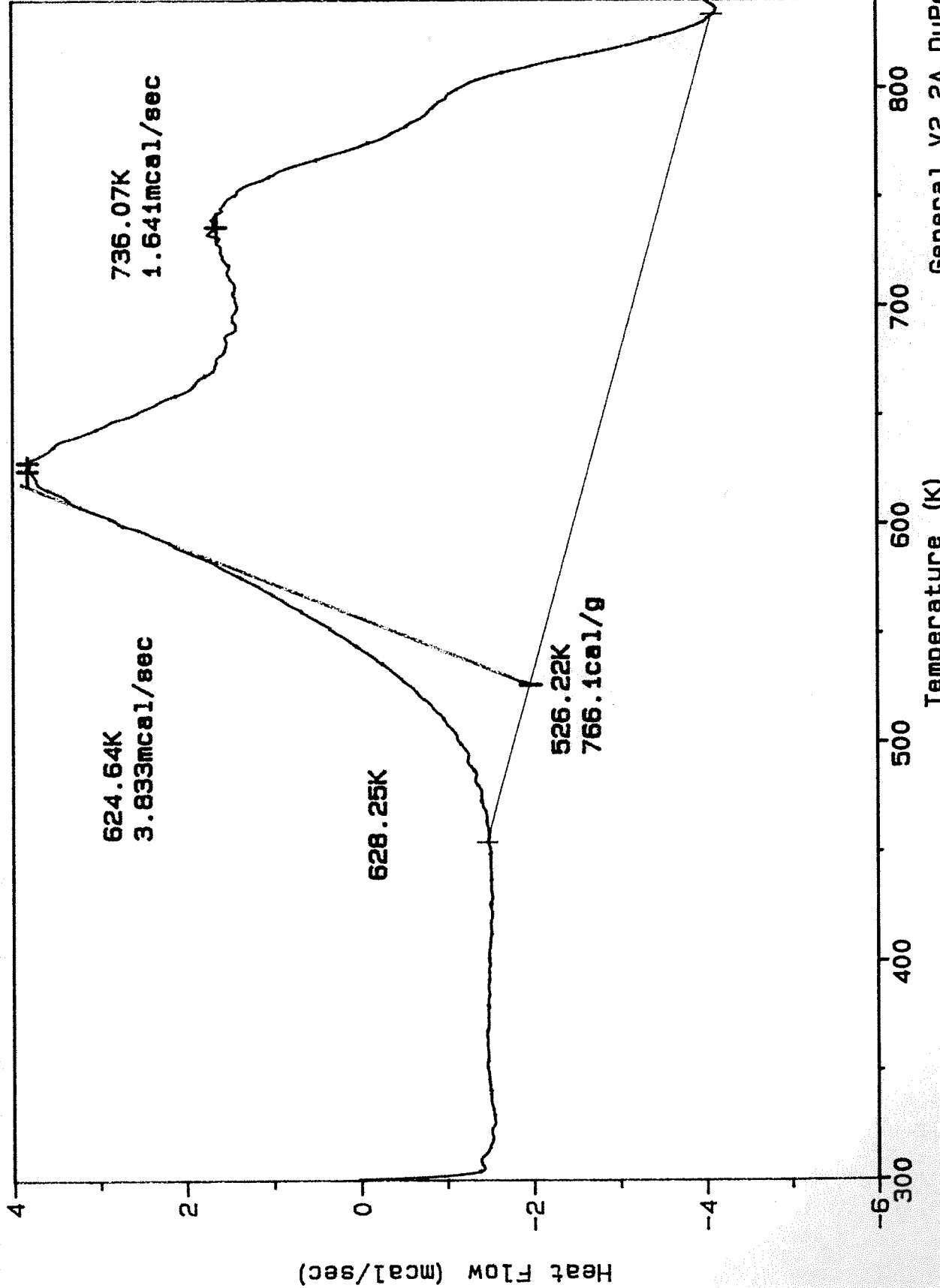
Comment: AIR: 50ml./min. HEATING RATE: 10 C/min.

DSC

File: SARI-ADSC.01

Operator: KARACAN-KOK-PAMIR

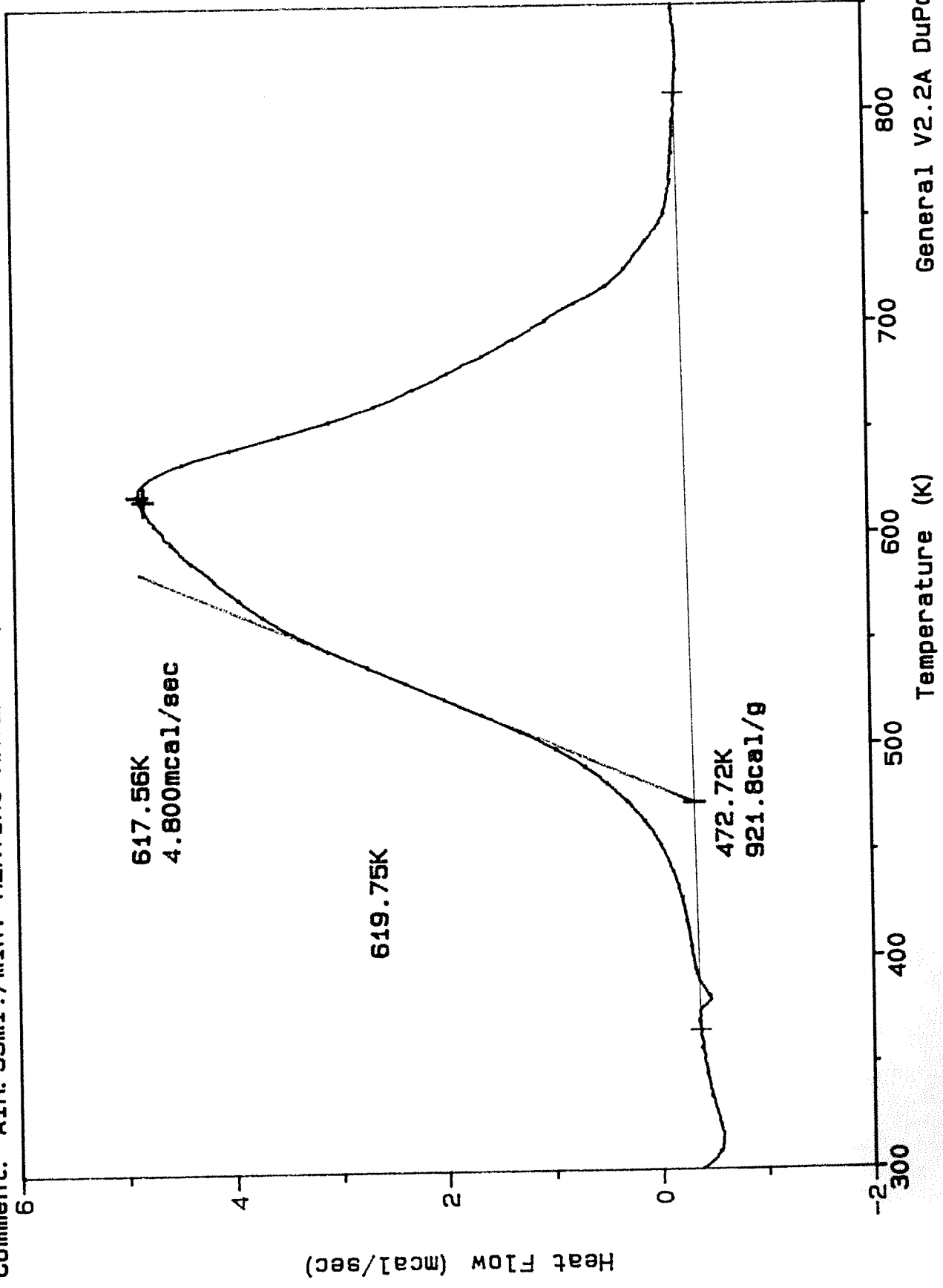
Run Date: 06/07/96 10:53



File: CAN-DSC.01
Operator: KOK-KARACAN-PAMIR
Run Date: 02/16/96 09:14

Sample: CAN OIL SHALE (-60 MESH)
Size: 10.0000 mg
Method: AIR5
Comment: AIR: 53ml./min. HEATING RATE: 5 C/min.

DSC



Sample: BEYPAZARI OIL SHALE

Size: 9.5300 mg

Method: AIR10

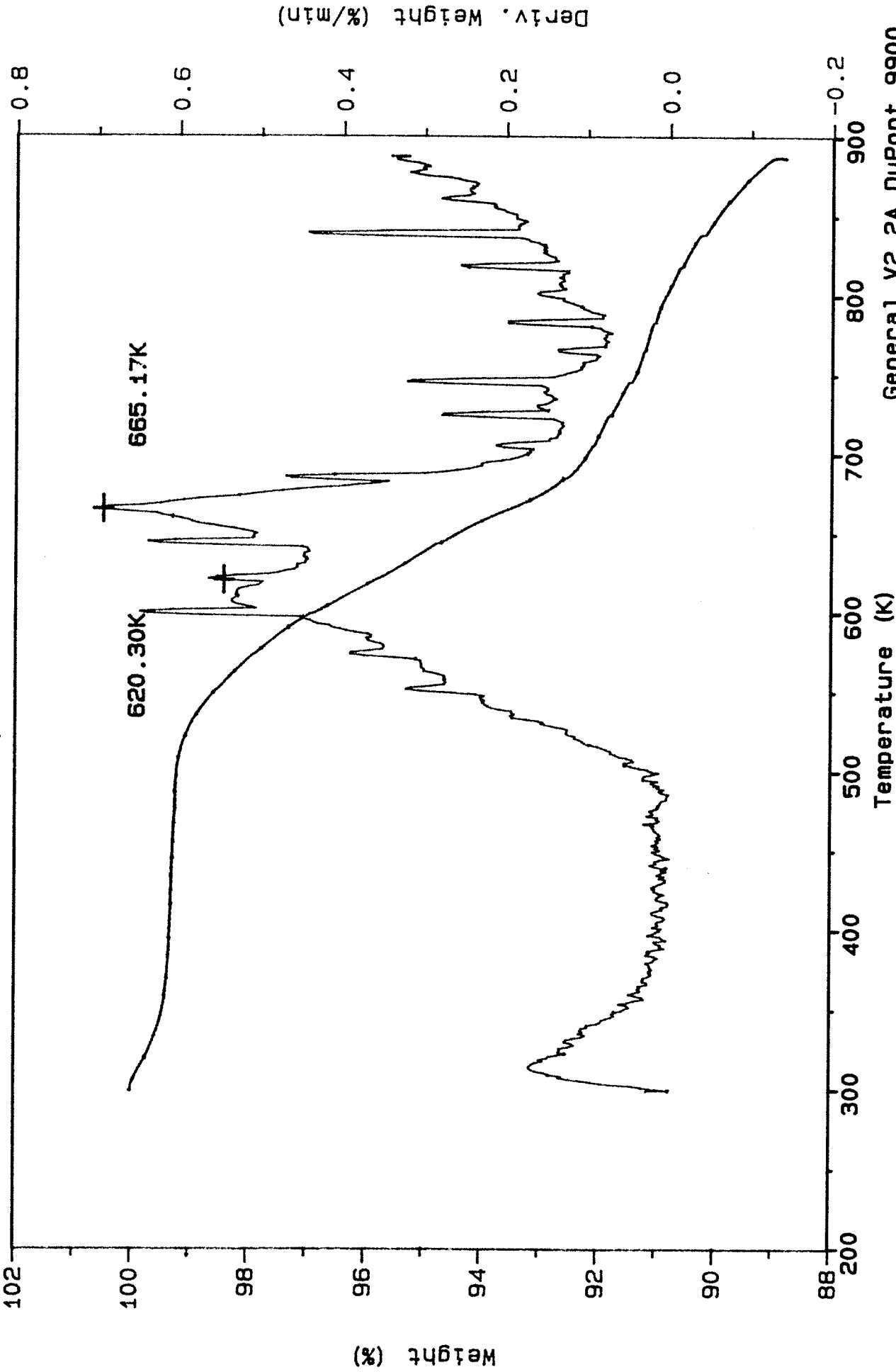
Comment: AIR: 50ml./min. HEATING RATE: 5 C/min.

TGA

File: BEY-ATGA.03

Operator: KARACAN-KOK-PAMIR

Run Date: 07/01/96 13:04



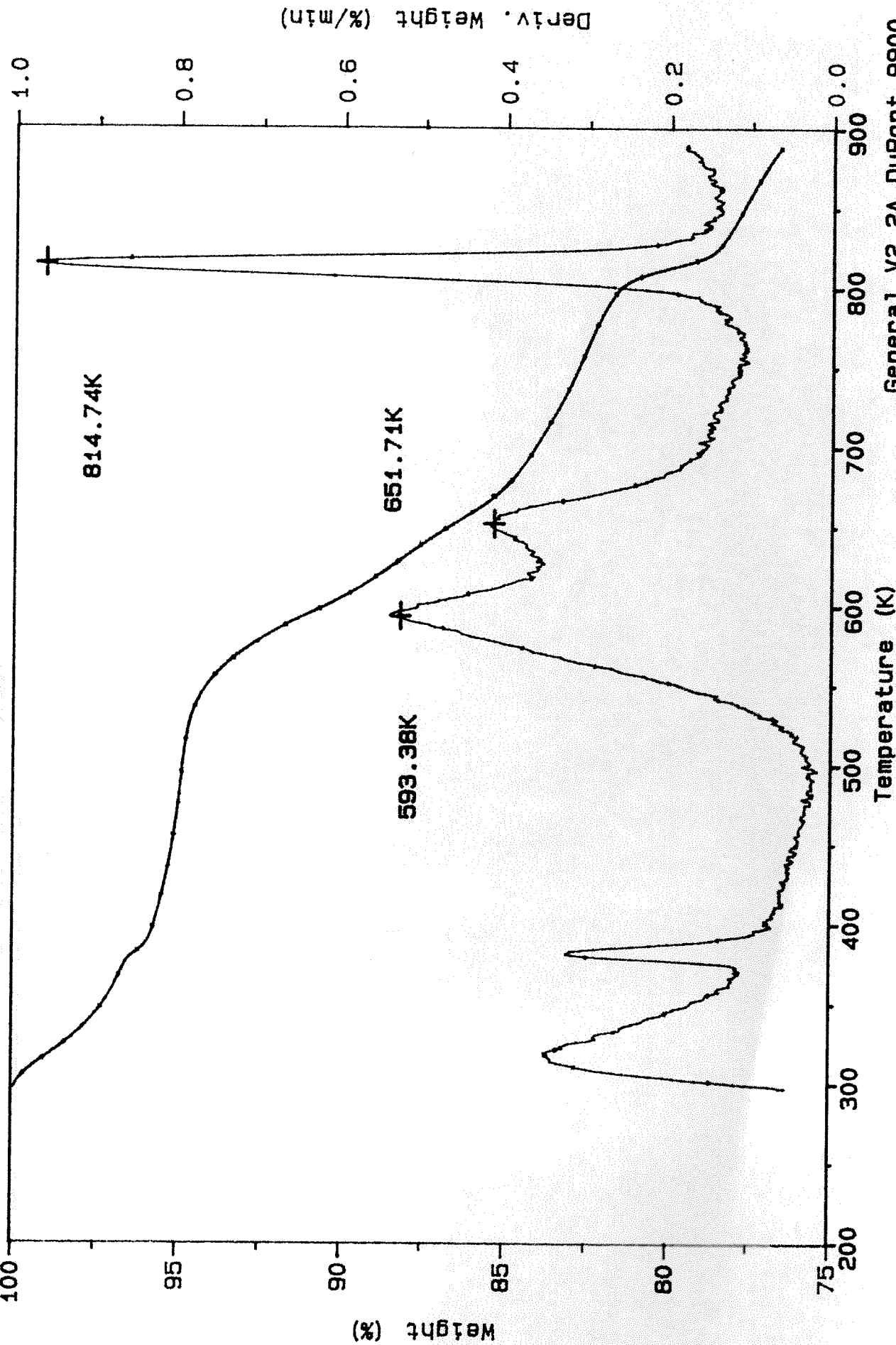
Sample: SEYITOMER OIL SHALE (-60 MESH) TGA

Size: 9.8290 mg

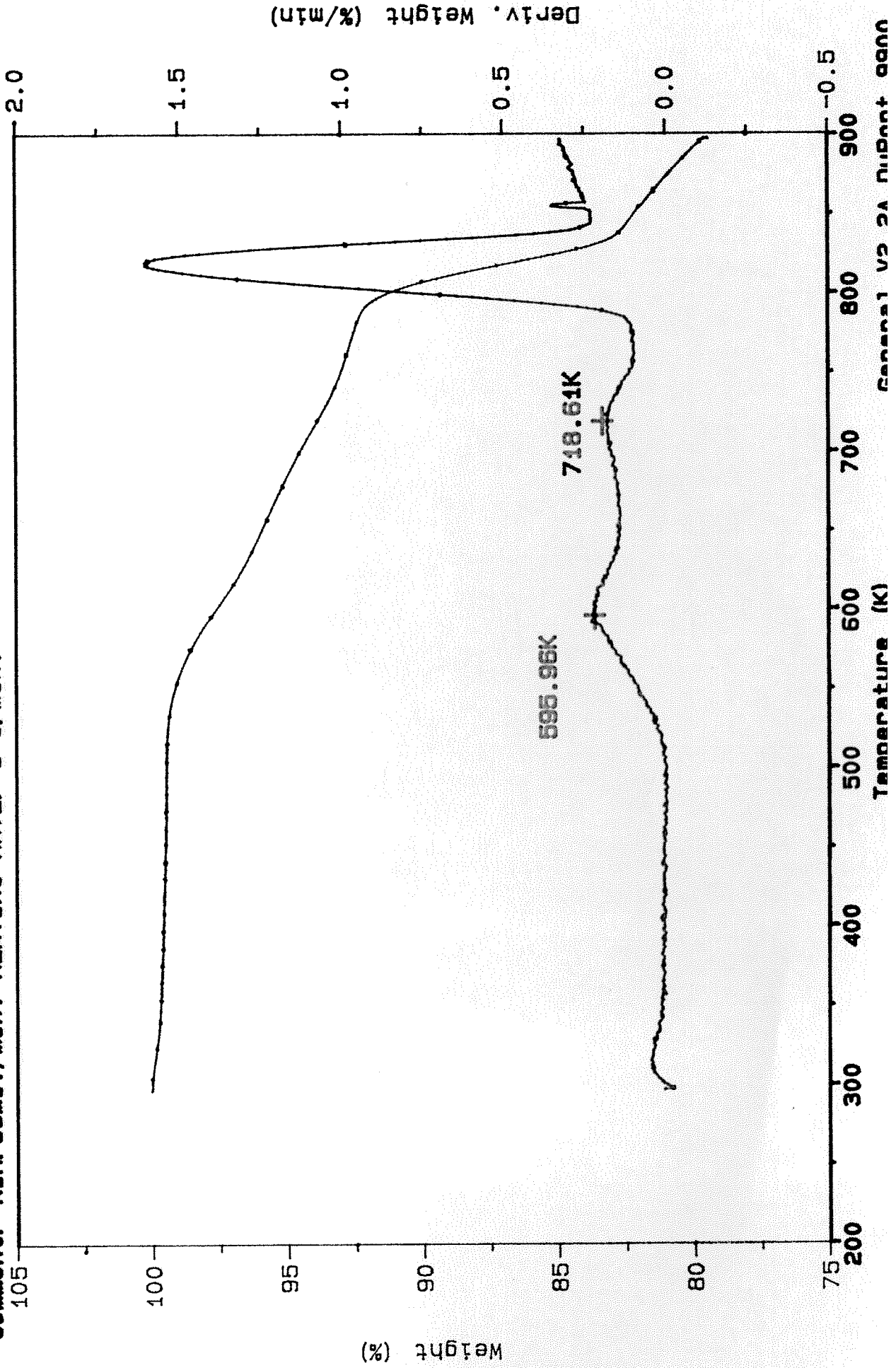
Method: AIR5

Comment: AIR: 53ml./min. HEATING RATE: 5 C/min.

File: SEYIT-TGA.01
Operator: KOK-KARACAN-PAMIR
Run Date: 02/13/96 10:12



Sample: HATILDAG OIL SHALE (-60 MESH) TGA
Size: 9.6200 mg
Method: AIR5
Comment: AIR: 53ml./min. HEATING RATE: 5 C/min.
File: HATIL-TGA.04
Operator: KOK-KARACAN-PAMIR
Run Date: 02/12/96 13:59



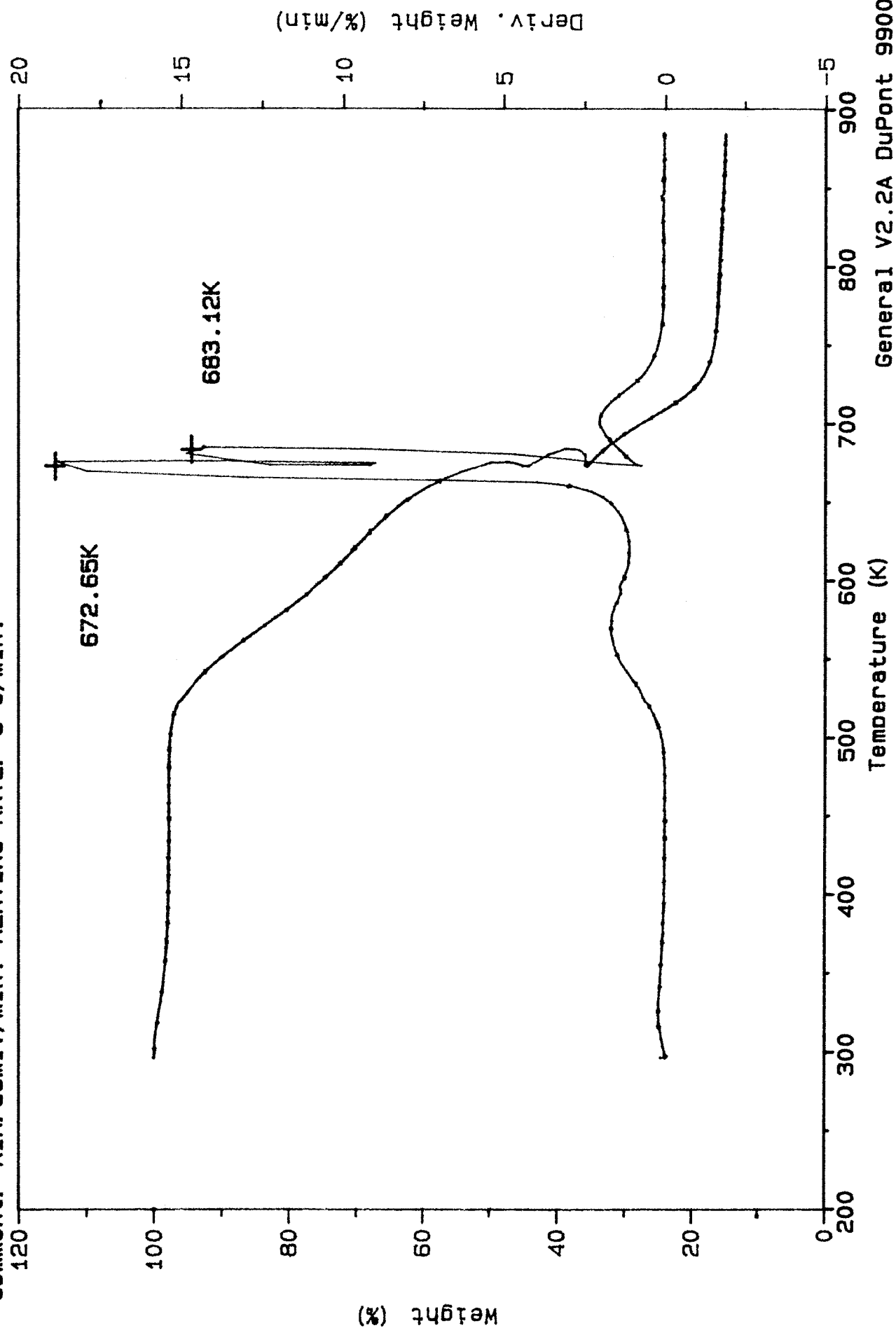
Sample: HIMMETOGLU OIL SHALE (-60 MESH) TGA

Size: 9.4950 mg

Method: AIR5

Comment: AIR: 53ml./min. HEATING RATE: 5 C/min.

File: HIMOGL-TGA.01
Operator: KOK-KARACAN-PAMIR
Run Date: 02/08/96 12:11



Sample: MENGEN OIL SHALE (-60 MESH)

Size: 9.7730 mg

Method: AIR5

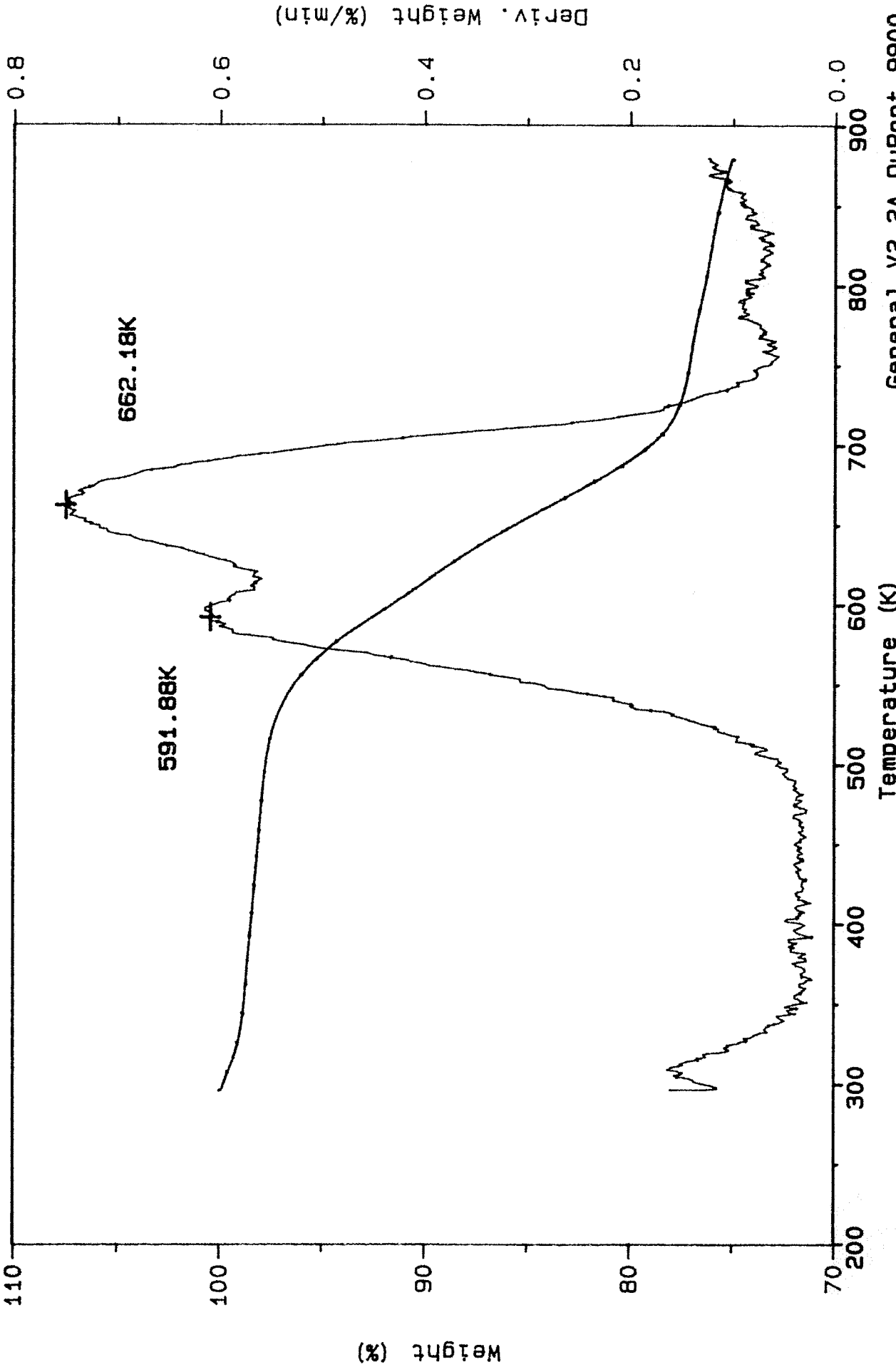
Comment: AIR: 53ml./min. HEATING RATE: 5 C/min.

TGA

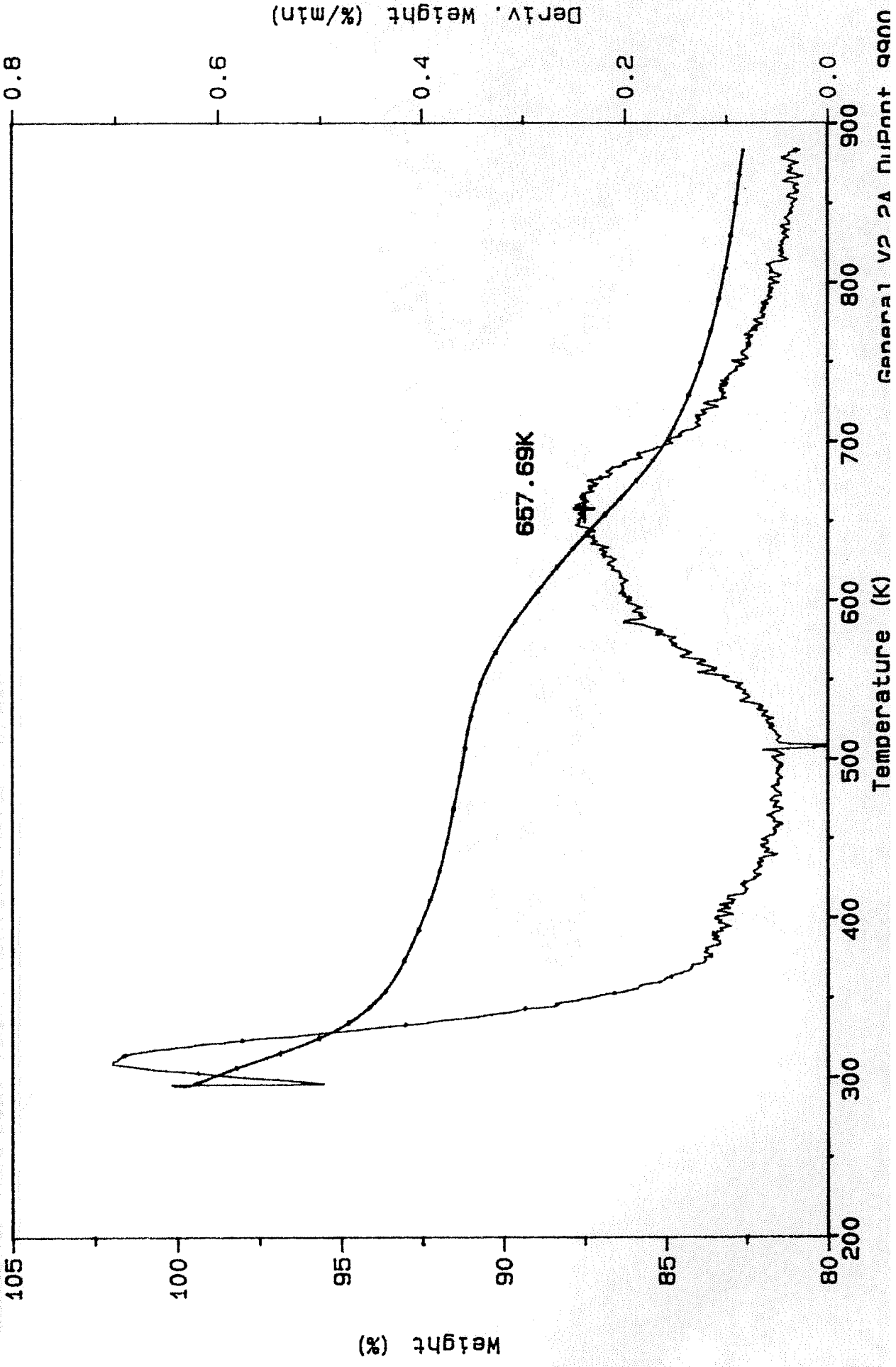
File: MENGEN-TGA.01

Operator: KOK-KARACAN-PAMIR

Run Date: 02/14/96 11:59



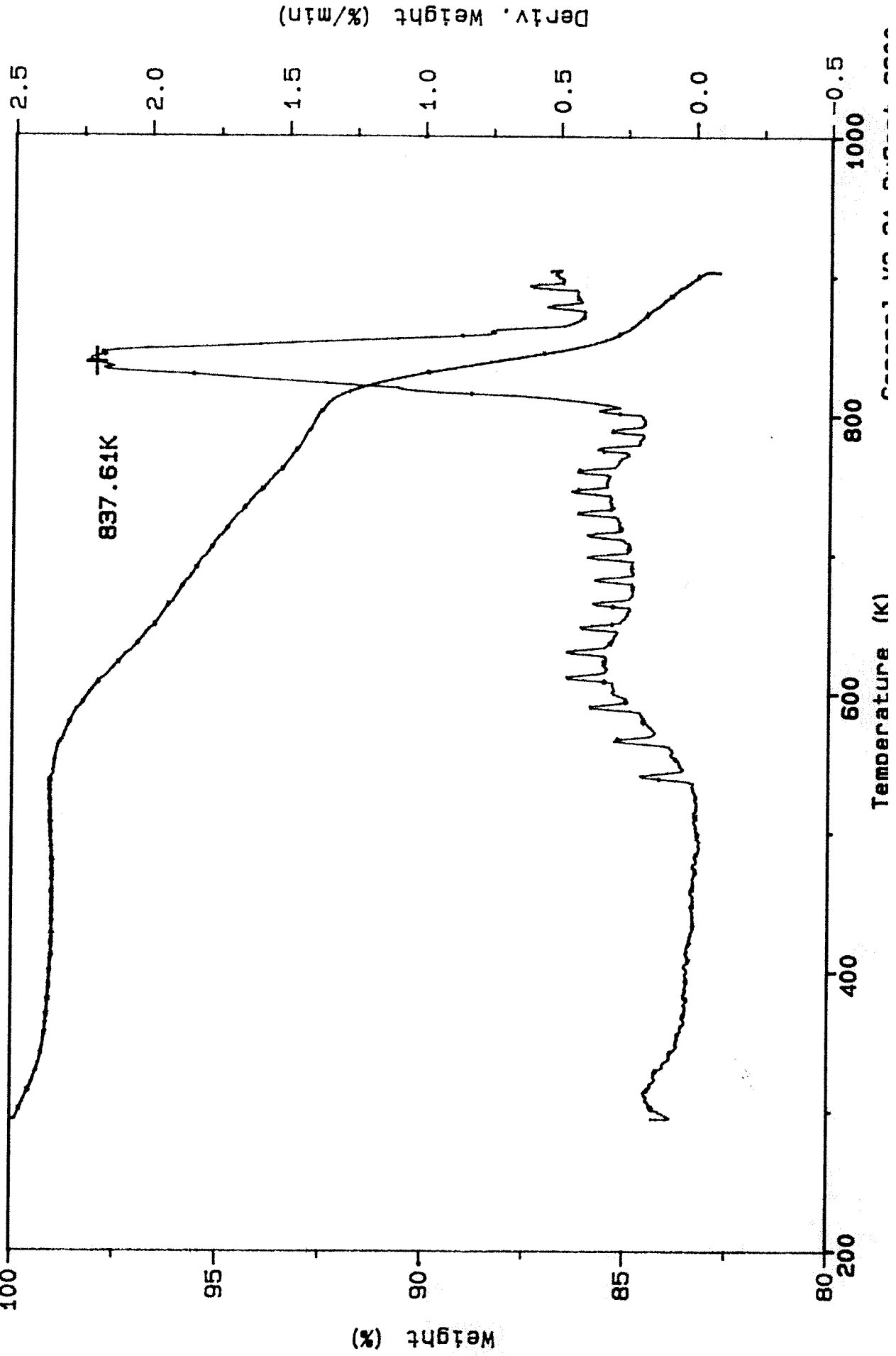
Sample: DEMIRCI OIL SHALE (-60 MESH) TGA
Size: 9.6330 mg
Method: AIR5
Comment: AIR: 53ml./min. HEATING RATE: 5 C/min.
File: DEMIR-TGA.01
Operator: KOK-KARACAN-PAMIR
Run Date: 02/16/96 14:11



Sample: SARICAKAYA OIL SHALE
Size: 10.7790 mg
Method: AIR10
Comment: AIR: 50ml./min. HEATING RATE: 5 C/min

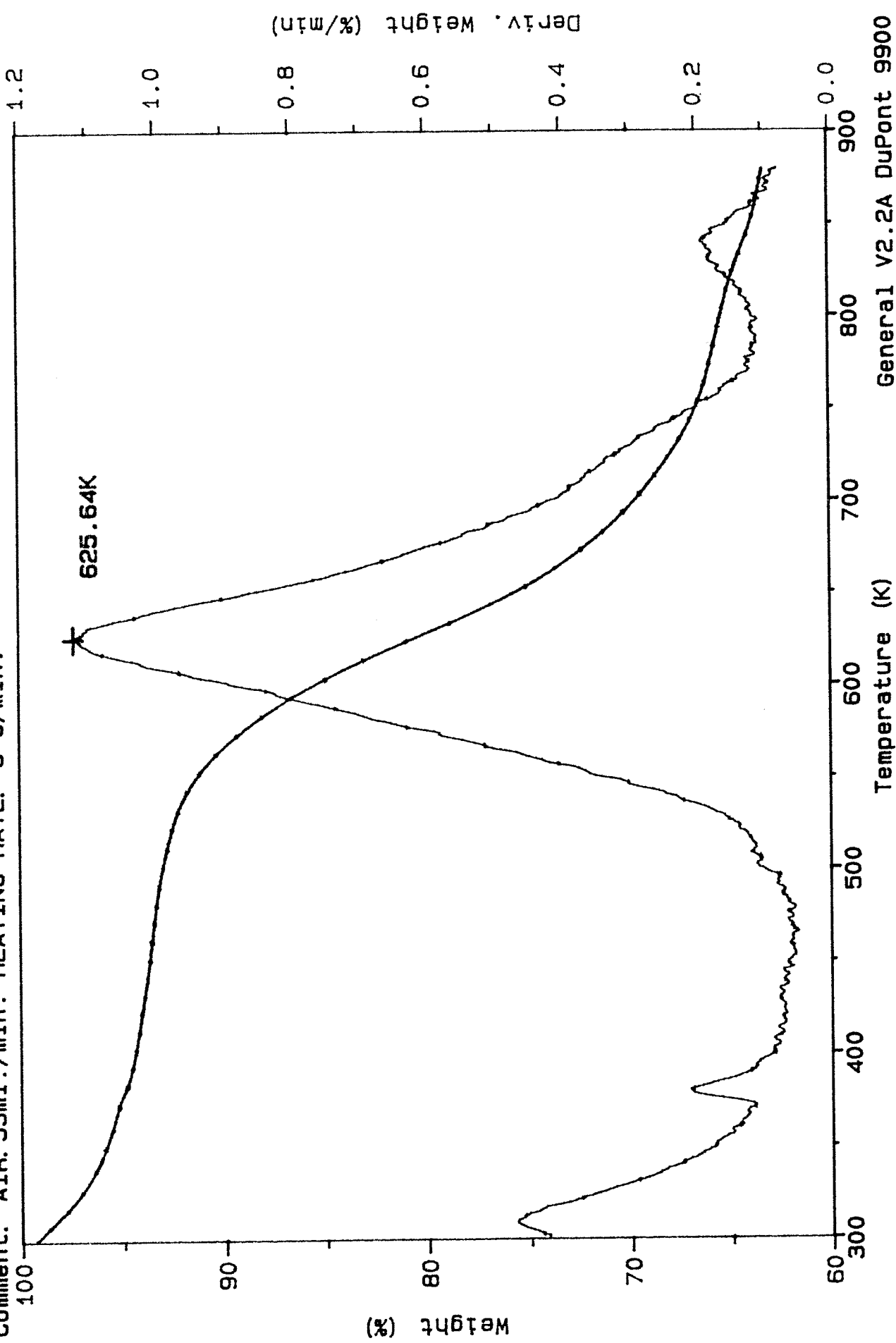
TGA

File: SARI-ATGA.01
Operator: KARACAN-KOK-PAMIR
Run Date: 06/06/96 10:27



Sample: CAN OIL SHALE (-60 MESH) File: CAN-TGA.01
Size: 9.3990 mg Operator: KOK-KARACAN-PAMIR
Method: AIR5 Run Date: 02/16/96 12:25
Comment: AIR: 53ml./min. HEATING RATE: 5 C/min.

TGA



Tablo-2 Numunelerin "Proximate" ve "Ultimate" Analiz Sonuçları

	Üst Kalori	Alt Kalori	Su (%)	Kül(%)	C (%)	H (%)	O,N(%)	S (%)
Boypazari	850	725	2.40	65.20	8.40	1.60	4.55	0.21
Seyitömer	1006	930	2.80	70.90	8.58	1.40	4.39	0.19
Hatlıdag	774	658	1.60	66.20	5.63	1.30	3.89	1.25
Hımmetog.	1086	964	12.90	60.50	13.60	1.50	10.48	0.99
Mengen	850	196	9.50	68.40	10.05	1.90	7.80	0.85
Demirci	780	200	10.20	70.30	9.80	2.20	9.60	1.10
Sarıcakaya	962	665	1.67	65.80	14.24	1.78	17.46	0.58
Çan	925	185	12.40	80.50	10.10	1.95	10.06	0.98

* Üst/Alt Kalorifik Değer (cal/gr)

Çan, Mengen ve Sarıcakaya bitümlü şeylerinde ısı miktarları orta derecededir (921.8, 901.8 ve 766.1 cal/gr) Çan ve Mengen için ortalama % 20 olan organik madde Sarıcakaya da ortalama % 6.5 dolayındadır. Ancak bu bitümlü şeylerde toplam ağırlık kaybının bir kısmını organik madde ile olan reaksiyonun bittikten sonra, daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelen bir diğer reaksiyon oluşturmaktadır. TG/DTG sonuçlarında 820 K dolaylarında meydana geldiği gözlenen bu reaksiyon, DSC' lere endotermik özellik taşımaktadır. Bu özelliğiyle bu bitümlü şeylerin ısınma amacıyla kullanımında ortam ısınımsını absorbe edici karakter taşımaktadır. Bu reaksiyon ise ilgili bitümlü şeylerin bünyesinde bulunan kaolin minerallerinin parçalanmasından oluşmaktadır.

Yapılan analizlerde diğer bitümlü şeylerin verdikleri ısı miktarı bakımından düşük özelliklere sahip oldukları gözlenmiştir. Ayrıca TG/DTG analizlerinden Seyitömer ve Demirci bitümlü şeylerinin yüksek miktarda nem içerdiği sonucuna varılmıştır.

Tablo-3 Bitümlü Şeylerin DSC ve TG/DTG Analiz Sonuçları

	Ağırlık Kaybı (%)	Toplam Kayıp (%)	Isı Kazanımı (cal/gr)
Beypazarı	7.5	10	440.1
Seyitömer	12	22.5	485.5
Hatıldağ	7.5	17.5	199.1
Himmetoğlu	80	81	2842.2
Mengen	21	24	901.8
Demirci	8	16.5	279.7
Sarıcakaya	6.5	16.5	766.1
Çan	20	27	921.8

DSC analizlerinden varılan bir diğer sonuç ise Çan bitümlü şeyli hariç diğer tüm bitümlü şeylerde organik madde transformasyonunun belirgin iki veya üç değişik bölgede gerçekleşmesidir. Bu reaksiyonlar Mengen, Himmetoğlu, Seyitömer ve Demirci bitümlü şeylerinde 590 K ile 650 K civarında olmaktadır. Hatıldağ, Sarıcakaya ve Beypazarı için ilk reaksiyon 600 K üzerine taşınırken daha sonrakiler 700 K civarında (Tablo-4) oluşmaktadır. Bu sözü geçen bitümlü şeylerde organik madde tipinin ve olgunluğunun birbirinden farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Çan bitümlü şeylinde ise tüm organik madde transformasyonu 472 K gibi düşük bir değerden başlayıp 617 K de maksimuma ulaşan ve oluşan tüm reaksiyonları içine alan tek bir reaksiyon bölgesinden oluşmaktadır.

Tablo-4 Bitümlü Şeylerin Organik Madde Değişim Sıcaklıkları

Bitümlü Şeyler	Değişim Sıcaklıkları (K)
Beypazarı	607.5 - 739.4
Seyitömer	588.8 - 646.9
Hatildağ	603.5 - 707.1
Himmetoğlu.	584.0 - 684.0
Mengen	586.1 - 655.5
Demirci	589.2 - 640.5
Sarıcakaya	624.6 - 736.1
Çan	405.5 - 748.5

4.2 Kinetik Analiz Sonuçları

İsısal analiz yöntemlerinin uygulanması ile yapılan kinetik analiz çalışmalarında temel olarak kullanılan denklem;

$$d\alpha / dt = k \alpha^n \quad (1)$$

Burada α reaksiyona giren madde miktarını, n reaksiyon katsayısını, k ise reaksiyon oran sabitini göstermektedir. Sıcaklığa bağlı bir veri olan reaksiyon oran sabiti (k) Arrhenius denklemi ile aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$k = A \exp (-E/RT) \quad (2)$$

Proje kapsamında aşağıda belirtilen kinetik analiz yöntemleri için bir bilgisayar programı geliştirilmiş olup tüm analizler bu programla gerçekleştirilmiştir (Ek-1).

4.2.1 DSC Analizleri:

DSC termogramlarının kinetik analizlerinde Roger & Morris metodu öncelikli olarak kullanılmaktadır.

4.2.1.1 Roger ve Morris Metodu (1960)

Roger ve Morris tarafından geliştirilen yöntemde yanma sonucu oluşan reaksiyon bölgesi içinde iki farklı sıcaklık noktası ve 'baseline' dan reaksiyona olan uzaklıklar kullanılarak aktivasyon enerjisi aşağıda belirtilen denklemle hesaplanır.

$$-E = R \{ \ln D_1 - \ln D_2 \} / (1/T_1 - 1/T_2) \quad (3)$$

4.2.2 TG/DTG Analizleri:

Kinetik analizlerde en çok TG/DTG termogramları kullanılmakta olup literatürde onbeş den fazla yöntem mevcuttur. Bu proje kapsamında kullanılan yöntemler aşağıdadır.

4.2.2.1 Temel Arrhenius Metodu (Kök ve Okandan, 1996)

Temel Arrhenius metodunda numunenin ağırlık kaybı oranı hız sabitine, reaksiyon sonucu kalan madde miktarına ve sıcaklığa bağlı olarak ele alınmıştır. Analizlerde kullanılan denklemin en son hali aşağıda verilmektedir.

$$\log \{ (dw/dt) / w \} = \log A - E/2.303RT \quad (4)$$

$\log \{ (dw/dt) / w \}$ ye karşılık $1/T$ grafiği reaksiyonun olduğu aralıkta lineer bir bölüm oluşturacak ve eğimden aktivasyon enerjisi, 'intercept' den ise Arrhenius sabiti hesaplanacaktır.

4.2.2.2 Coats ve Redfern Metodu (1964)

Bu yöntemde farklı reaksiyon katsayıları (0.5 ile 2 arasında) varsayılarak numunelerin aktivasyon enerjileri ve Arrhenius sabitleri hesaplanır. Analizlerde kullanılan denklemin son hali aşağıda verilmektedir.

$$\log\{1-(1-\alpha)^{1-n} / T^2(1-n)\} = \log\{(AR/\beta E) (1-2RT/E)\} - (E/2.303RT) \quad (5)$$

$\log\{1-(1-\alpha)^{1-n} / T^2(1-n)\}$ ye karşılık $1/T$ grafiği reaksiyonun olduğu aralıkta lineer bir bölüm oluşturacak ve eğim = $-E/2.303R$ bağıntısından aktivasyon enerjisi hesaplanacaktır. Bu çalışmada reaksiyon katsayıları 1/2, 2/3, 1, 3/2 ve 2 olarak varsayılmış tüm hesaplar buna göre yapılmıştır.

4.2.2.3 Maximum Point Metodu ((Michelson ve Einhorn, 1970)

Uygulama açısından en basit yöntem olup kinetik parametreler reaksiyonun maksimum noktasındaki değerler gözönüne alınarak hesaplanır. Aktivasyon enerjisi ve Arrhenius sabiti aşağıdaki denklemlerden bulunmaktadır.

$$E = RT^2 / \{w(-dw/dt)\} \quad (6)$$

$$A = (\beta E/RT^2) \exp(E/RT) \quad (7)$$

4.2.2.4 Ingraham ve Marrier Metodu (Kök ve Okandan, 1996)

Bu yöntemde ısıtma hızının etkisinde analizlerde gözönüne alınmış olup kinetik parametrelerinin tayininde kullanılan denklemin son hali aşağıdaki hale gelmiştir.

$$\log(dw/dt) = \log T - \log \beta + \log A - E/2.303RT \quad (8)$$

$\log(dw/dt)-\log T+\log \beta$ ye karşılık $1/T$ grafiği reaksiyonun olduğu aralıkta lineer bir bölüm oluşturacak ve eğim = $-E/2.303R$ bağıntısından aktivasyon enerjisi hesaplanacaktır.

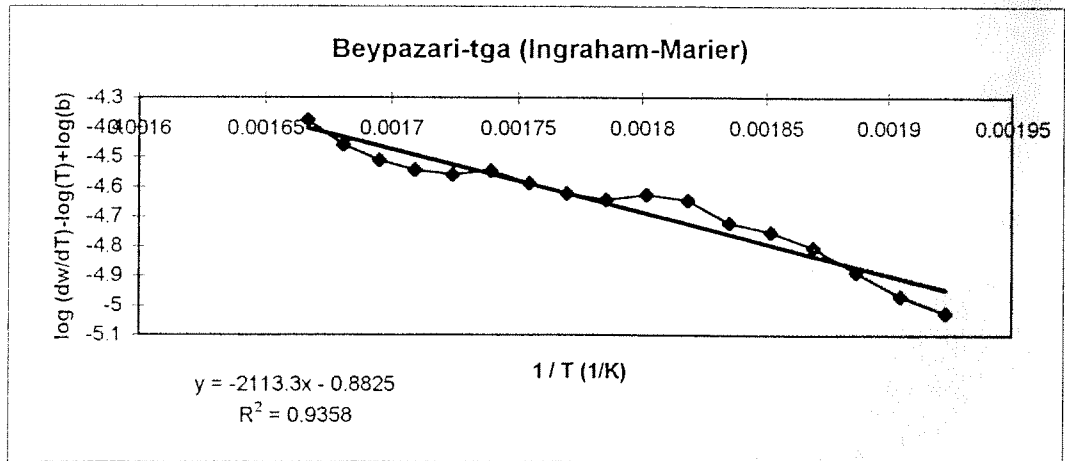
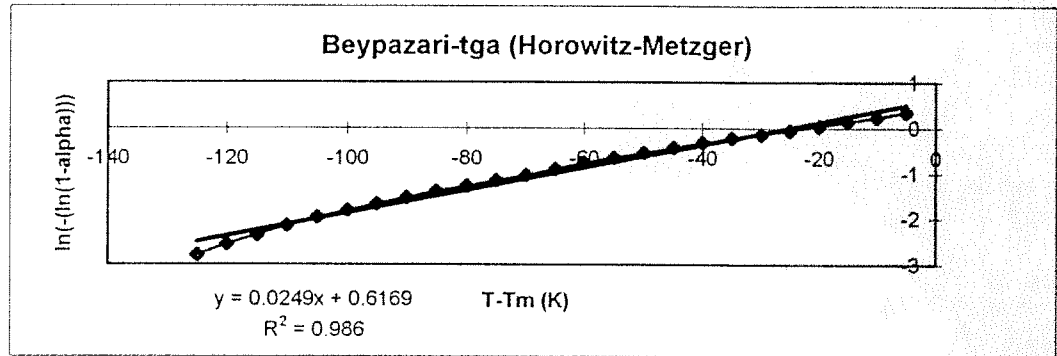
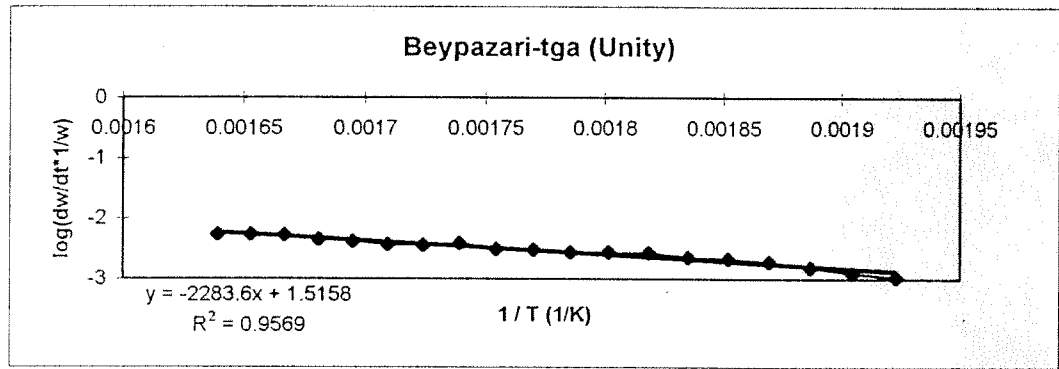
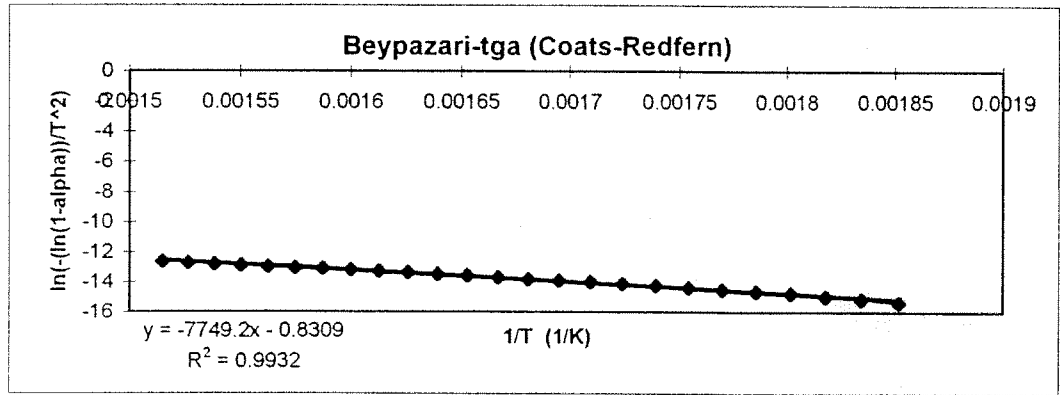
4.2.2.5 Horowitz ve Metzger Metodu (Beg ve Qaiser, 1990)

Bu yöntemde reaksiyon katsayısı bir kabul edilmiş olup kinetik parametrelerinin tayininde kullanılan denklemin son hali aşağıdaki hale gelmiştir.

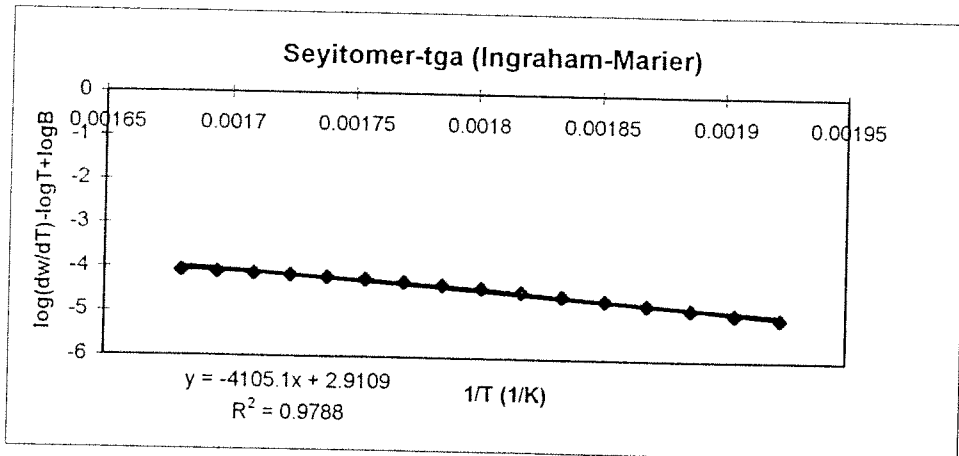
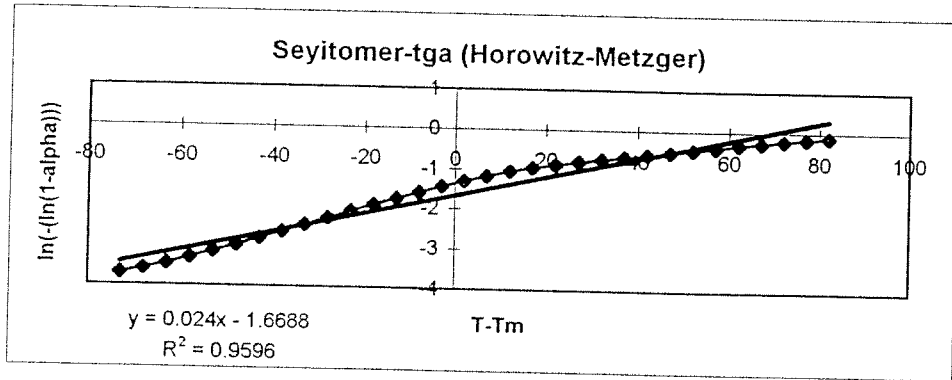
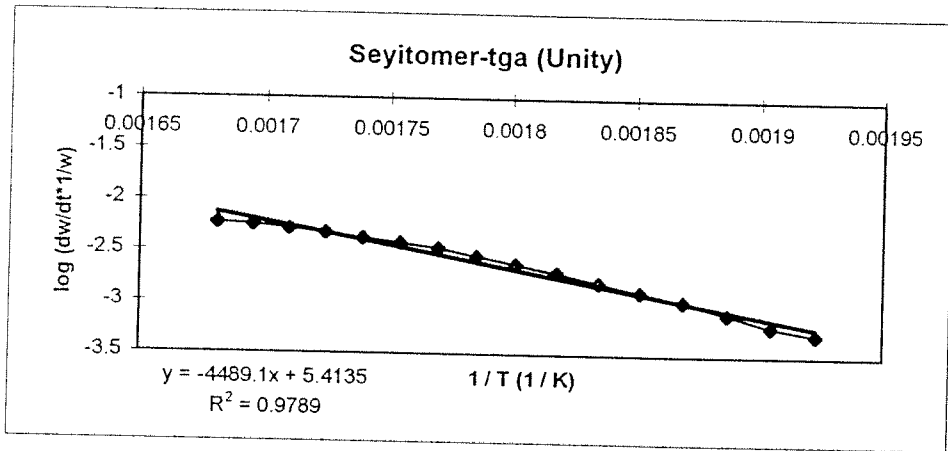
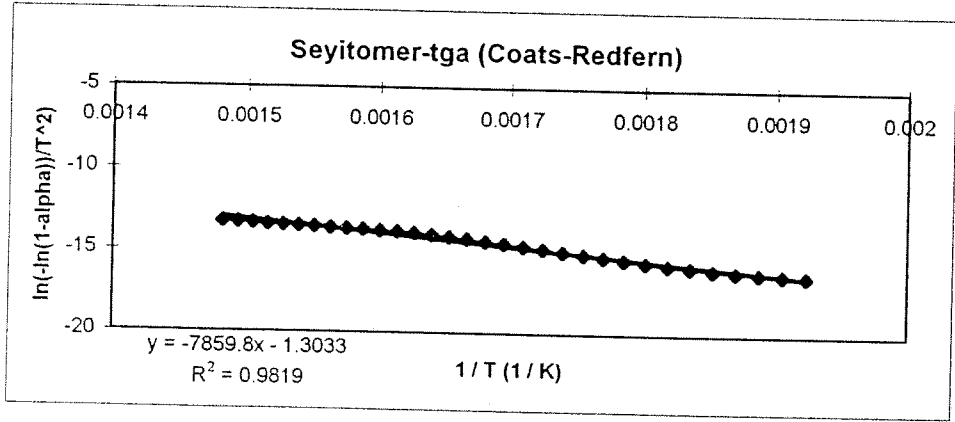
$$\ln [-\ln(1-\alpha)] = [E/(RT^2)] \Theta \quad (9)$$

$\ln[-\ln(1-\alpha)]$ ye karşılık Θ grafiği reaksiyonun olduğu aralıkta lineer bir bölüm oluşturacak ve eğim = $-E/2.303RT^2$ bağıntısından aktivasyon enerjisi hesaplanacaktır.

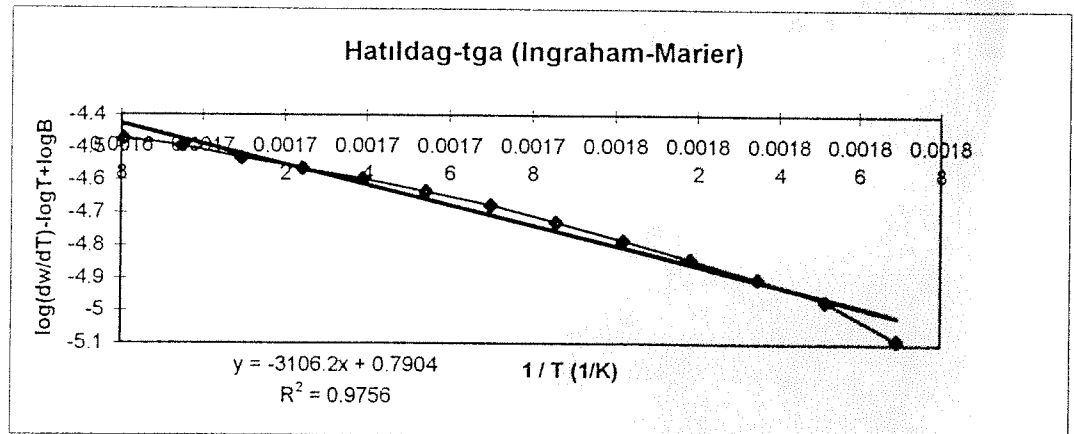
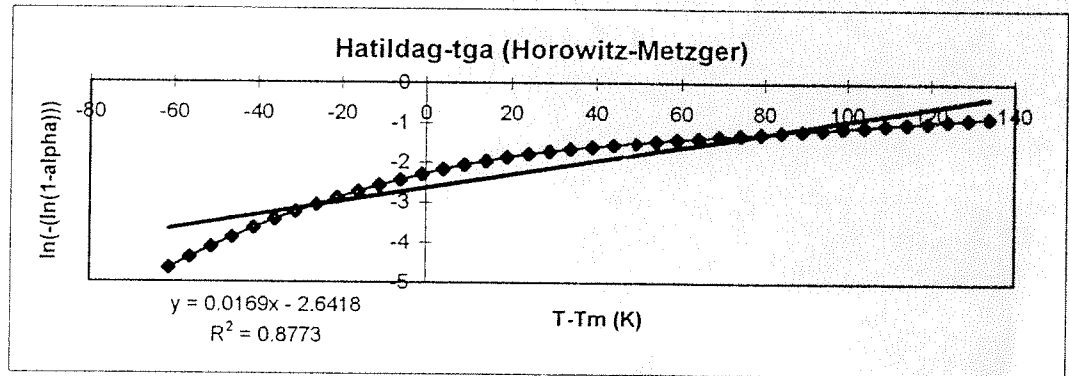
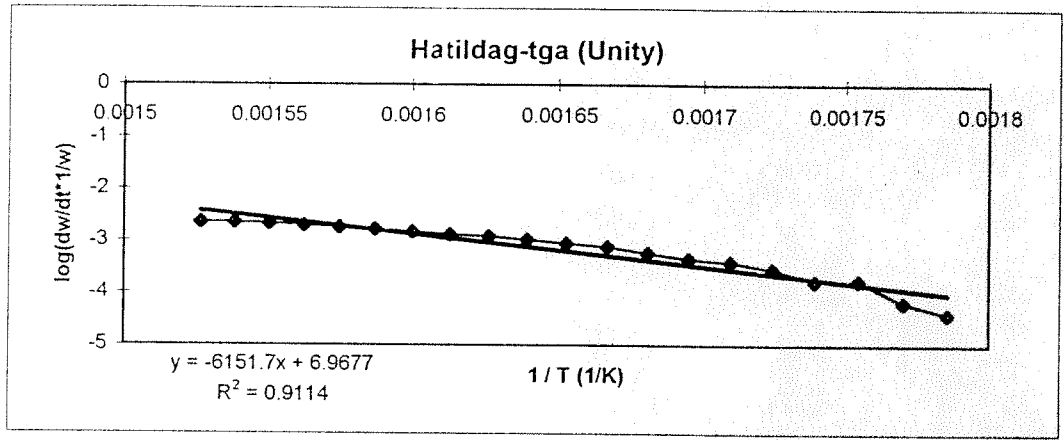
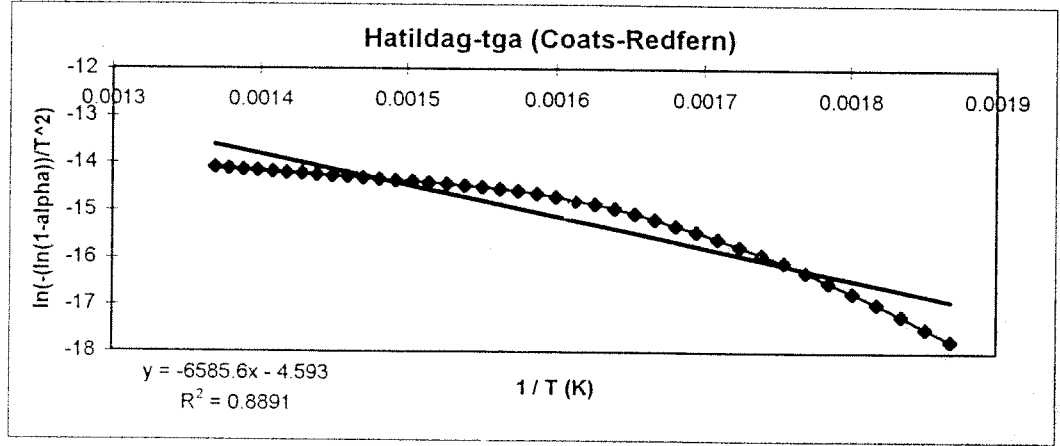
Kinetik analiz kısmında öncelikle Roger ve Morris yöntemiyle (DSC termogramlarını kullanarak) yapılan çalışma sonucu bitümlü şeyllerin aktivasyon enerjilerinin 33.1-148 kJ/mol arasında değiştiği gözlenmiştir (Tablo 5). İkinci kısımda ise TG/DTG termogramlarını kullanarak yapılan analizlerde (Şekiller 18-25) beş farklı yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemlerle yapılan analizler sonucunda bitümlü şeyllerin aktivasyon enerjileri arasında bir farklılık gözlenmiştir (Tablo 5). Bu farklılık gerek kinetik parametrelerin tayininde kullanılan denklemlerden gerekse modellerin oluşturulması esnasındaki varsayımlardan oluşmaktadır Gerek farklı reaksiyon katsayıları varsayılarak analiz yapabilmeye özelliği gerekse bu konuda literatürde de yapılan çalışmalar sonucu kinetik parametrelerin tayininde en güvenilir yöntemin *Coats & Redfern* modeli olduğu sonucuna varılmıştır. *Coats & Redfern* modeline göre bitümlü şeyllerin aktivasyon enerjilerinin 37.5 - 173.8 kJ/mol arasında değiştiği, reaksiyon katsayısının ise tüm bitümlü şeyllerde 1 olduğu yapılan analizler sonucu bulunmuştur.



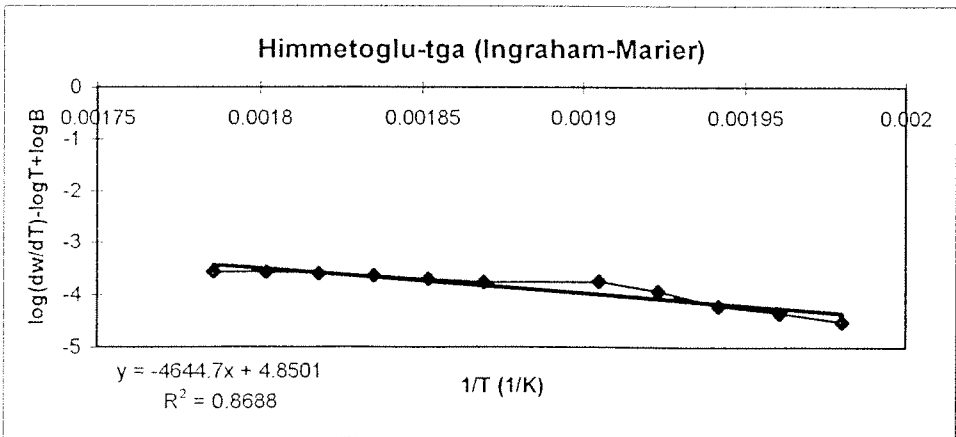
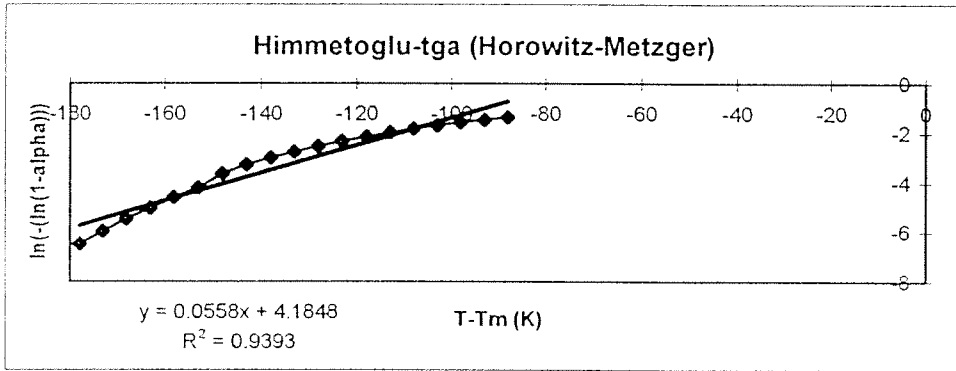
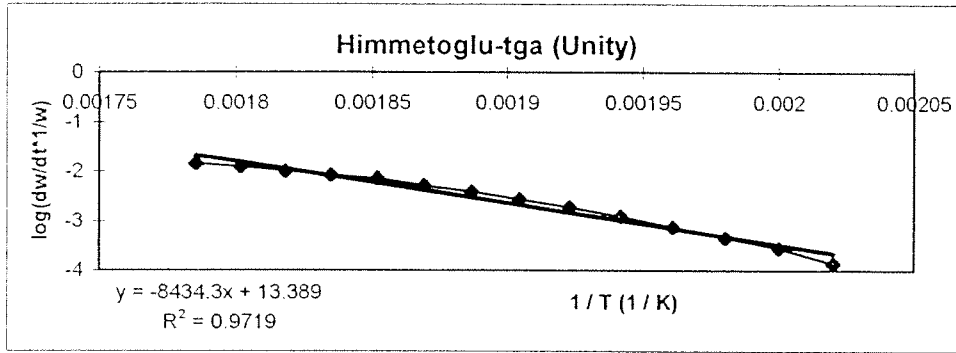
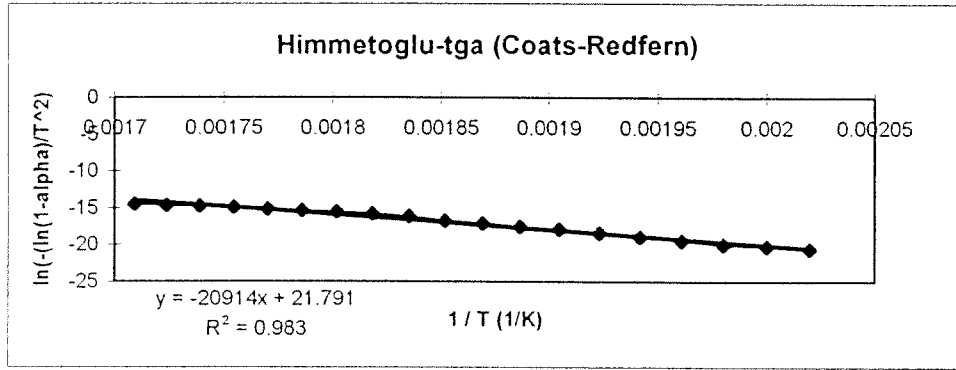
Şekil 18 : Beypazari Bitümlü Şeylin Arrhenius Grafikleri



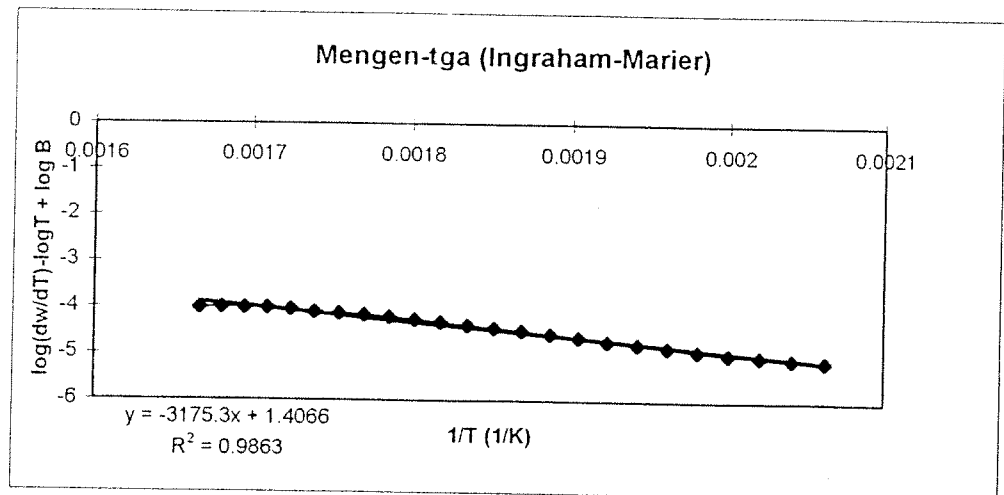
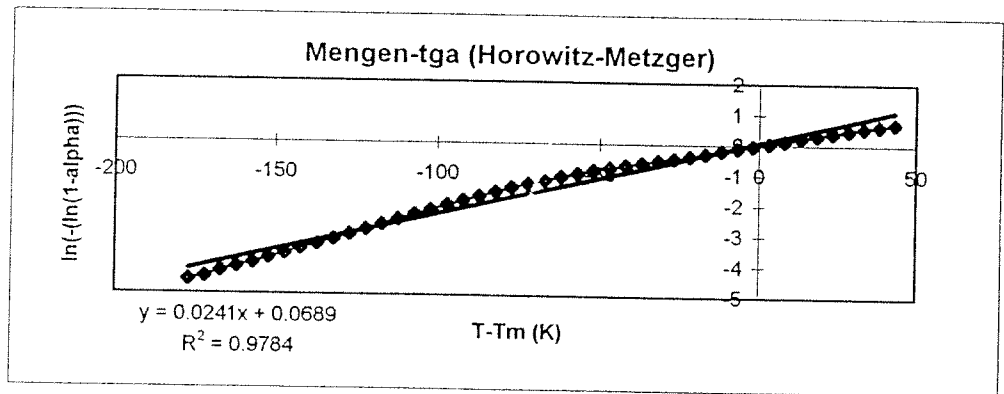
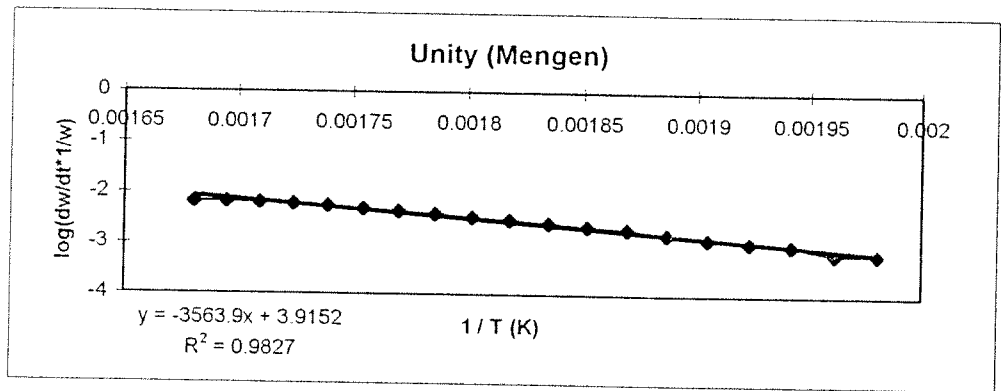
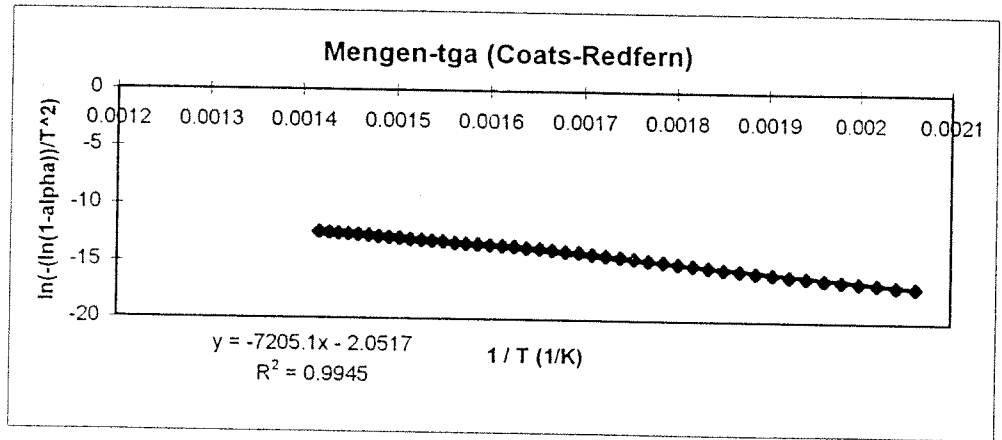
Şekil 19 : Seyitomer Bitümlü Şeylin Arrhenius Grafikleri



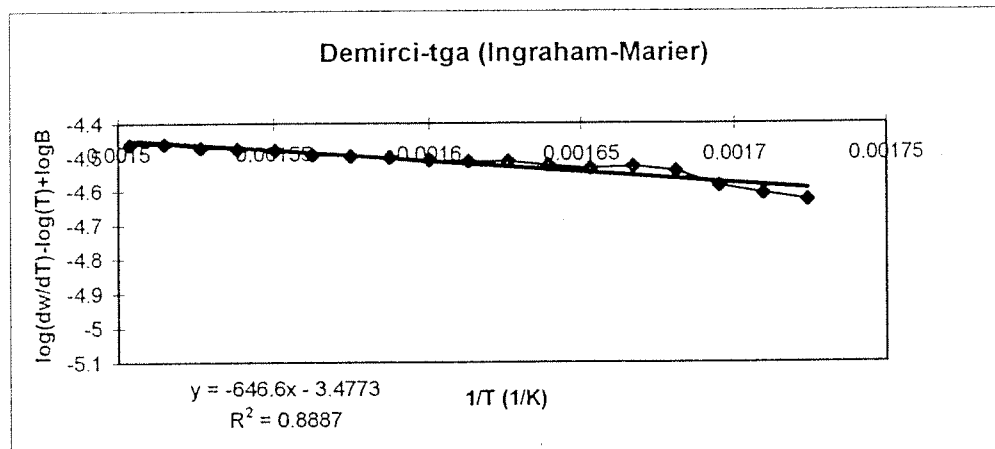
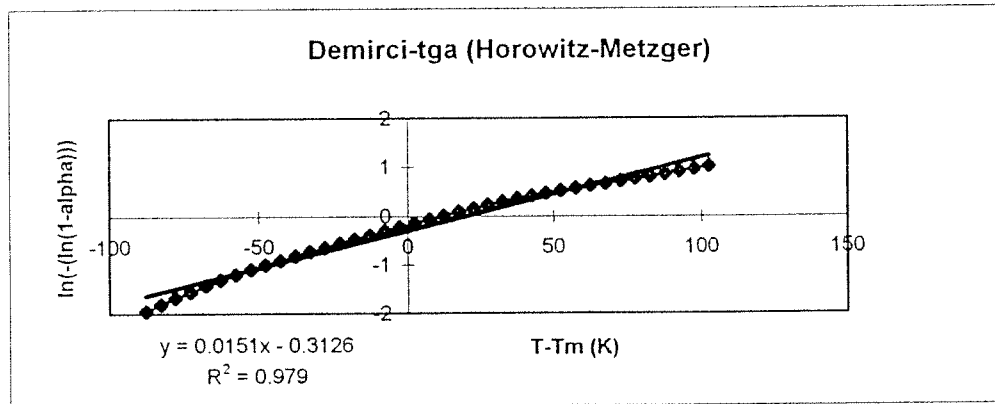
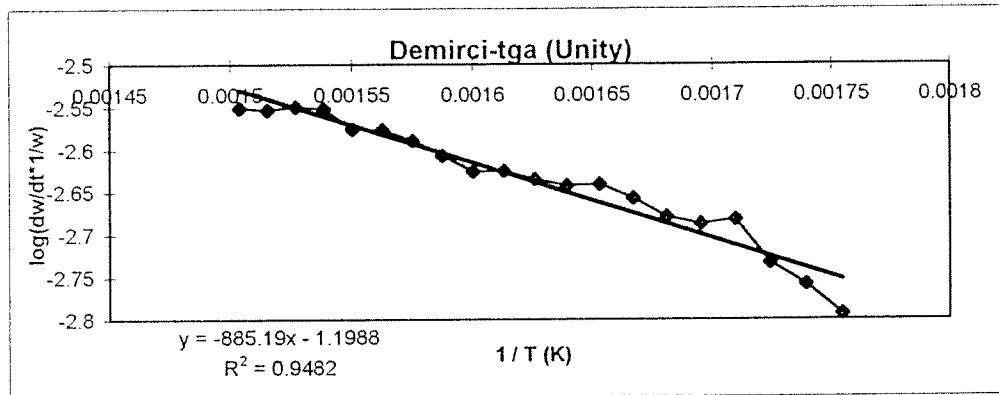
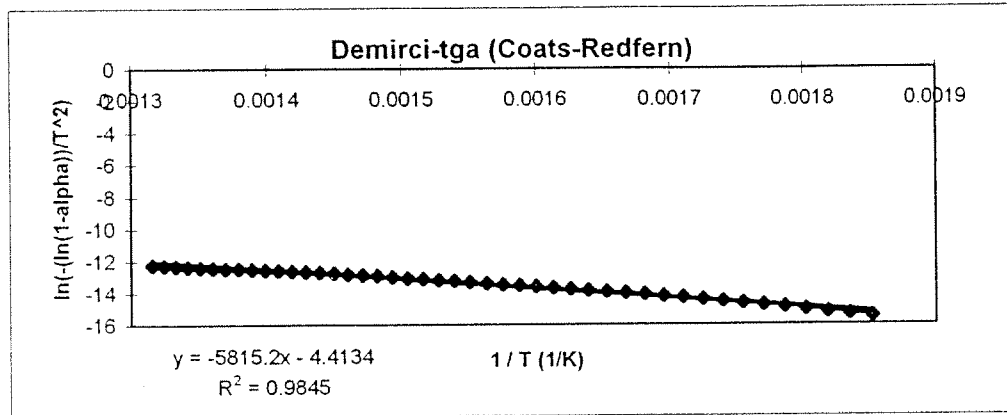
Şekil 20 : Hatıldag Bitümlü Şeylin Arrhenius Grafikleri



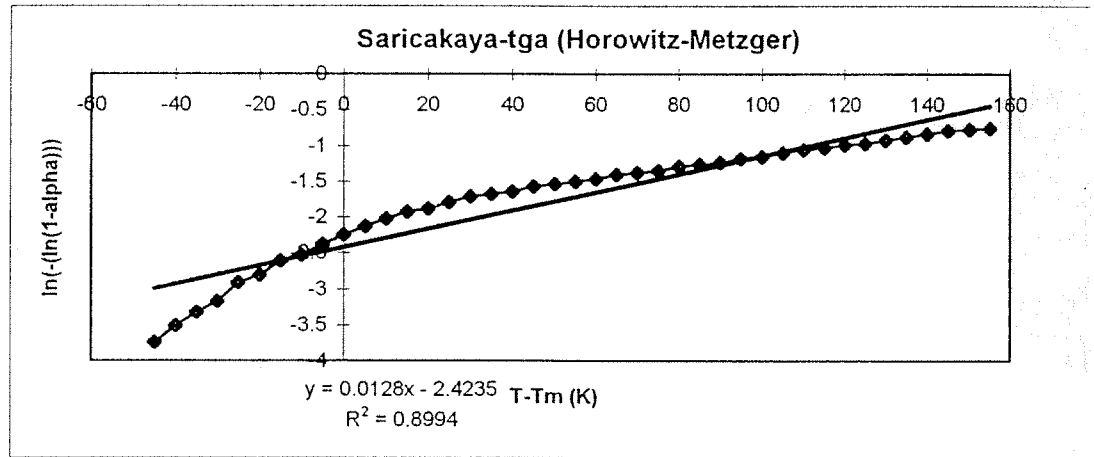
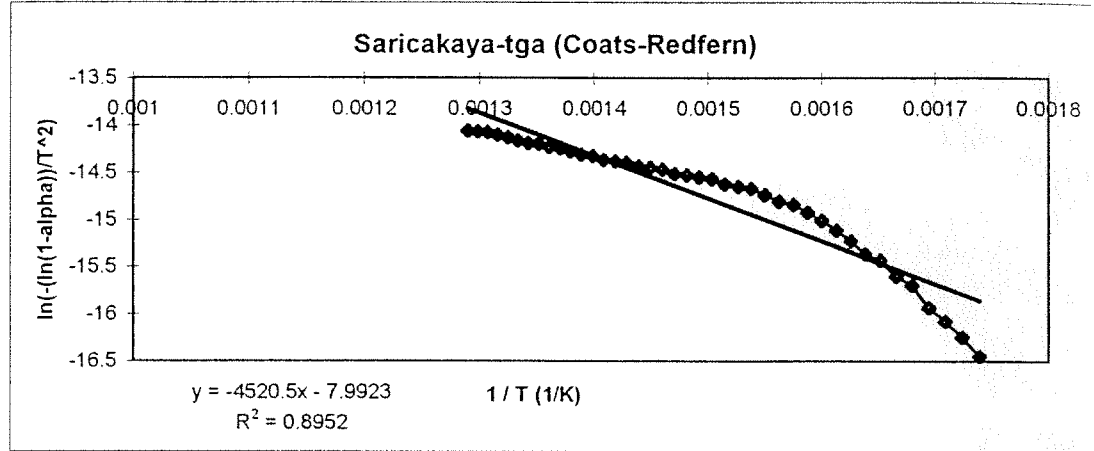
Şekil 21 : Himmetoğlu Bitümlü Şeylin Arrhenius Grafikleri



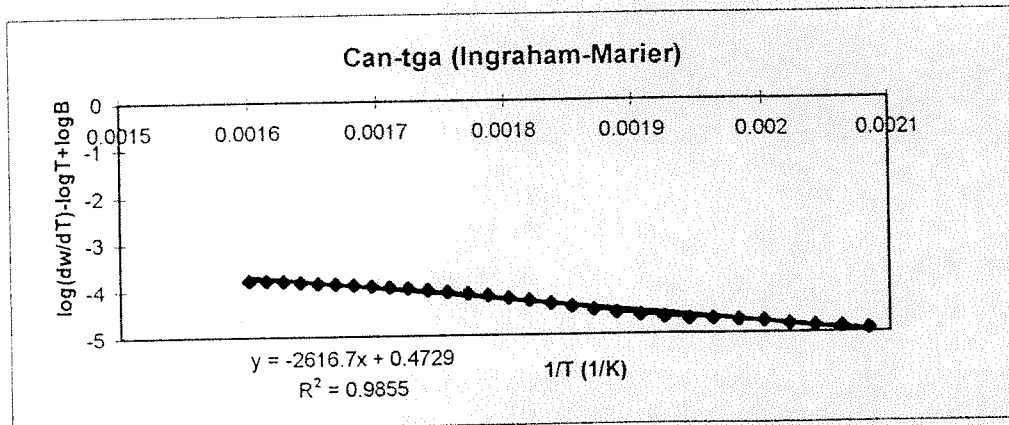
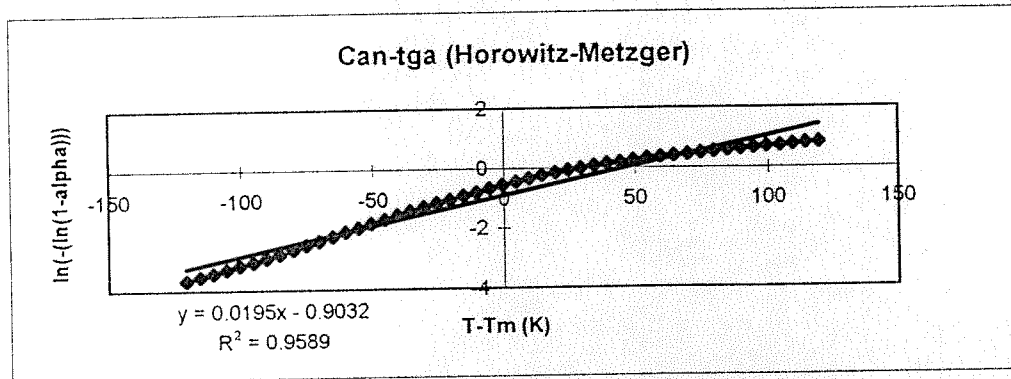
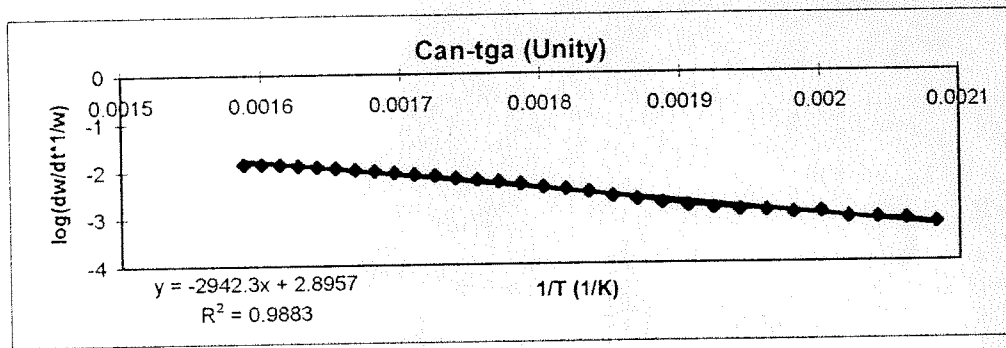
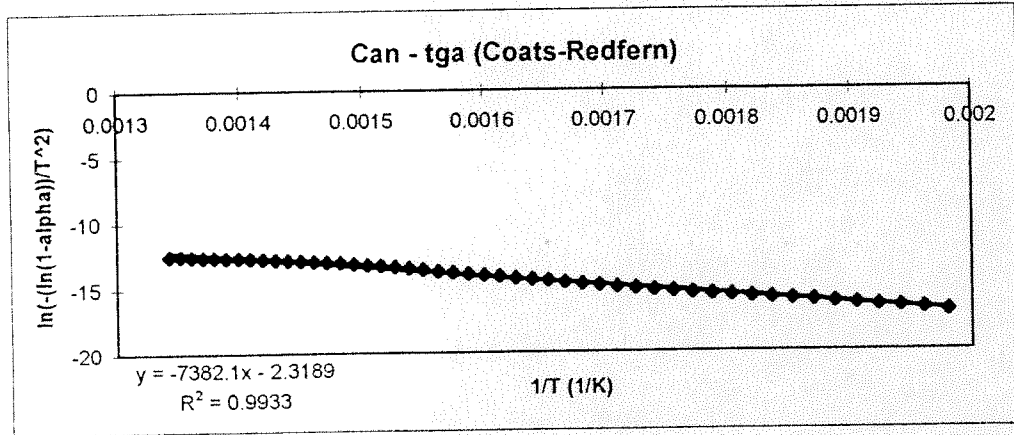
Şekil 22 : Mengen Bitümlü Şeylin Arrhenius Grafikleri



Şekil 23 : Demirci Bitümlü Şeylin Arrhenius Grafikleri



Şekil 24 : Sarıcakaya Bitümlü Şeylin Arrhenius Grafikleri



Sekil 25 : Çan Bitümlü Şeylin Arrhenius Grafikleri

Isıl kazanımı en yüksek olan Himmetoğlu bitümlü şeylinin en yüksek aktivasyon enerjisi değerine sahip olduğu, değişik yapıya sahip bitümlü şeylerin kinetik parametrelerinde farklı olduğu gözlenmiştir.

Tablo-5 Bitümlü Şeylerin Aktivasyon Enerjileri (kJ/mol)

	Roger&Morr.	Arrhenius	Coats&Redf.	Max.Point	Ingra.&Marr.	Horow.&Met.
Beypazari	61.9	43.7	64.4	71.2	40.6	91.5
Seytömer	33.1	85.9	65.3	74.7	78.6	70.1
Hatıldag	141.0	117.7	54.5	58.8	59.4	93.9
Himmetoğlu.	148.0	161.5	173.8	198.1	88.9	210.1
Mengen	46.5	68.2	59.9	68.4	60.8	87.8
Demirci	62.6	16.9	48.3	52.6	12.4	54.3
Saricakaya	62.7	-	37.5	44.6	-	74.6
Çan	45.0	57.1	61.3	68.8	50.1	63.4

5. KAYNAKLAR

- Beg, M.A. and Qaiser, M.A. " A Computer Program for Kinetic Analysis of Non-Isothermal Thermogravimetric Data" **Thermochimica Acta** 173, 1990, 281-294
- Coats, A.W. and Redfern, J.P. " Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data" **Nature** 201, 1964, 68-73
- Earnest, C.M. "Thermogravimetry of Selected American and Australian Oil Shales in Inert Dynamic Atmosphere" **Thermochimica Acta** 58, 1982, 271-288
- Ingraham, T.R. and Marrier, P. "Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data " **Can.J. of Chemical Eng.** 41, 1968, 170-176
- Kok, M.V. and Okandan, E. "Kinetic Analysis of DSC and Thermogravimetric Data on Combustion of Lignite" **J. of Thermal Analysis** 46, 1996, 1-14
- Lee, I.C., Lee, M.D. and Sohn, H.Y. "A DTA Study of Some Oxidation Characteristics of Colorado Oil Shale" **Thermochimica Acta** 84, 1985, 371-375
- Levy, M. and Kramer, R. "Comparative TGA and DSC Studies of Oil Shales" **Thermochimica Acta** 134, 1988, 327-331
- Levy, J.H. and Stuart, W.I. "Oxidative Profiles of some Australian Oil Shales by Thermal Analysis and Infrared Spectroscopy" **Thermochimica Acta** 74, 1984, 227-234
- Mickelson, R.W. and Einhorn, I.N. "The Kinetics of Polymer Decomposition Through Thermogravimetric Analysis" **Thermochimica Acta** 1, 1970, 147-158
- Miron, Y. "Thermal Degradation of Oil Shale with Molten Nitrates" **Thermochimica Acta** 65, 1983, 213-237
- Rajeshwar, K. "The Kinetics of the Thermal Decomposition of Green River Oil Shale Kerojen by Non-isothermal Thermogravimetry" **Thermochimica Acta** 45, 1981, 253-263
- Rajeshwar, K., Rosenvold, R.J. and Dubow, J.B. " Thermogravimetric Assay of Oil Shale" **Thermochimica Acta** 66, 1983, 373-376
- Rogers, D.E. and Bibby, D.M. "A Study of a New Zealand Oil Shale by Differential Thermal Analysis" **Thermochimica Acta** 30, 1979, 303-310

Rogers,R.N. and Morris,E.D. " " **Analytical Chemistry** 38,1960, 410-415

Skala,D., Kopsch,H., Sokic,M., Neumann,H.J. and Jovanovic,J. "Kinetics and Modeling of Oil Shale Pyrolysis" .**Fuel** 69, 1990, 490-496

Skala,D., Kopsch,H., Sokic,M., and Jovanovic,J. "Thermogravimetrically and Differential Scanning Calorimetrically Derived Kinetics of Oil Shale Pyrolysis" **Fuel** 66, 1987, 1185-1191

Skala,D. and Sokic,M. "The Determination of a Complex Kinetic Expression of Oil Shale Pyrolysis Using Combined Non-isothermal and Isothermal TG" **Journal of Thermal Analysis** 38, 1992, 729-738

Su,J. and Yang,J. "Non-isothermal Pyrolysis of Two Kinds of Chia14- Su,J. and Yang,J. "Non-isothermal Pyrolysis of Two Kinds of Chinese Oil Shale" **Fuel Science and Technology Int'l** 13 (8), 1995, 945-956

Senguler,I. "Oil Shales" **Türkiye Enerji Bülteni** , 1, 20

Thakur,D.S. and Nuttall,H.E. "Kinetics of Pyrolysis of Moroccan Oil Shale by Thermogravimetry" **Ind.Eng.Chem.Res.** 26, 1987, 1351-1356

Tissot,B.P., and Welte,D.H., "Petroleum Formation and Occurrence" **Springer-Verlag**, Berlin 1984, pp. 699.

Warne,S.J. and French,D.H. "The Application of Simultaneous DTA and TG to Some Aspects of Oil Shale Minerology" **Thermochemica Acta** 76, 1984, 179-200

Ek-1

**TERMAL ANALİZ DENEYLERİ İÇİN KİNETİK
ANALİZ PROGRAMI**

M. REHA PAMİR

**ODTÜ PETROL ve DOĞAL GAZ MÜHENDİSLİĞİ
BÖLÜMÜ**

```

*****
***** Kinetic Analysis Program for Thermal Analysis Methods *****
***** by M. Reha Pamir *****
***** Middle East Technical University *****
***** Petroleum and Natural Gas Engineering Department *****
*****
DIMENSION Temp(50),Wei(50),Derwe(50),Alpha(0:50)
Dimension Temp2(50), Wei2(50), Derwe2(50),Time(0:50)
Dimension tt(50), ww(50)
1 Print*, 'Press the number corresponding to the method'
Print*, ' 1 -- Maximum Point Method '
Print*, ' 2 -- Unity Method '
Print*, ' 3 -- Coats and Redfern Method'
print*, ' 4 -- Horowitz and Metzger Method'
print*, ' 5 -- Ingraham and Marier Method'
Read*, III
IF(III.LT.1.OR.III.GT.5) GOTO 1

If (III.eq.1) then
Print*, 'For Maximum Point Method Reaction Order (n) is 1 and'
Print*, 'Activation Energy (E) and Arrhenius constant (A) can
*be found'
Print*
Print*, 'E= n*R*Tm**2/(Ym)*(-dy/dt)'
Print*, 'A= b*E/R/Tm**2*exp(E/(R*Tm))'
Print*, 'Enter Tmax in (K), amount of material left (Ym) in (mg)'
Print*, 'rate of weight loss (-dy/dt)in (mg/K), heat rate (b)
*respectively'
read*, Tm, Ym, DYDT, b
R=8.314
E=1*r*Tm**2/Ym*(dydt)
print*, 'e=', E
GGG = E/(R*Tm)
Print*, 'GGG =', GGG
A= b*E/R/tm**2*exp(GGG)
print*, 'A= ', A
Endif

If (III.eq.2) then
Print*, 'For unity method, reaction order (n) is 1 '
Print*, 'E equals -(slope of plot log(dw/dt.1/w) vs 1/t)*R*2.333
*where Arrhenius constant (A) is the intercept'
print*
7 Print*, 'Enter number of data steps, K'
Print*
Print*, 'Do not enter K bigger than 50'
read*, k
print*
If(k.GT.50) goto 7
print*, 'Enter Temp (K), Weight (mg) and Derivative Values (mg/min
*) respectively '
print*, 'For every step'
do 99 I=1,k
read*, temp(i), wei(i), derwe(i)
99 Continue
do 30 i=1,k
temp2(i)= 1/temp(i)
30 derwe2(i)= alog 10 (derwe(i)/wei(i))
Call xxx(temp2,derwe2,k,E,A)
E1=2.333*E
Print*, 'E =', E1
Print*, 'A =', A
endif

```

```

IF(III.eq.3) Then
Print*, 'In Coats & Redfern Method reaction order (n) is assumed'
Print*, ' Activation Energy (E) & Arrhenius Constant (A) can be
*determined'
Print*
Print*, 'Enter a value less than 2 for reaction order'
Read*, Ro
Print*
If(Ro.GT.2.0) goto 23
Print*
4 Print*, 'Enter a value less than 50 for data steps ,K '
Read*, K
IF(K.gt.50) goto 24
Print*
Print*, 'Enter weight initial and weight final respectively'
Read*, Wo, wf
Print*
Print*, 'Enter Temp(K) & weight (mg) respectively for each step'
Do 25 I=1, k
25 Read*, Temp(i), Wei(i)
Do 26 I=1, K
26 Alpha(i)= (wo-Wei(i))/(wo-wf)
If(Ro.EQ.1) Then
Print*, 'Activation Energy (E) equals slope of the plot'
Print*, '"ln(-(ln(1-Alpha))/T**2) vs 1/T" multiplied by Universal
*gas constant R'
Print*, 'where Alpha is the weight fraction reacted in time t'
Do 27 I=1, k
Temp2(i)=1/temp(i)
27 Derwe2(i)=Alog(-1*(Alog(1-Alpha(i)))/(Temp(i)**2))
Call xxx(Temp2, Derwe2, K, E, A)
Print*, 'E =', E
Print*, 'A =', A
Else
Print*, ' Activation Energy (E) equals -slope of the plot '
Print*, '"ln[{1-(1-Alpha)**(1-n)}/{T**2*(1-n)}] vs 1/T" multip-
*lied by Universal gas constant R'
Print*, 'where alpha is the weight fraction reacted in time'
Do 28 I= 1, K
Temp2(i)=1/Temp(i)
Derwe2(i)=Alog((1-(1-Alpha(i))**(1-RO))/(Temp(i)**2*(1-RO)))
28 Print*, Derwe2(i)
Call xxx(temp2, derwe2, K, E, A)
Print*, 'E =', E
Print*, 'A =', A
Endif
Endif

If(III.eq.4) then
Print*, 'In Horowitz and Metzger Method ln(-ln(1-alpha)) = (E / (R*
*Tm**2))*Teta'
Print*, 'where Alpha is the weight fraction reacted in time t'
Print*, 'Teta is the difference between reference temperature at the
*point of inflexion of the reaction curve and the changed variable'
Print*
Print*, 'Enter reference temperature Tm (K)'
Read*, Tm
Print*
29 Print*, 'Enter a value less than 50 for data steps ,K '
Read*, K
IF(K.gt.50) goto 29
Print*
Print*, 'Enter weight initial and weight final respectively'
Read*, Wo, wf

```

```

Print*
Print*, 'Enter Temp(K) & weight (mg) respectively for each step'
Do 32 I=1,k
Read*, Temp(i), Wei(i)
Do 34 I=1,K
Alpha(i)= (wo-Wei(i))/(wo-wf)
Print*
Print*, ' Activation Energy (E) equals -slope of the plot '
Print*, '"ln(-(ln(1-Alpha))) vs teta "multiplied by Universal
*gas constant R and square of reference temperature Tm**2'
Print*
Do 36 I=1,k
Temp2(i)=Temp(i)-Tm
36 Derwe2(i)=Alog(-1*(Alog(1-Alpha(i))))
Call xxx(Temp2,Derwe2,K,E,A)
E1=E*Tm**2
Print*, 'E =', E1
Print*, 'A =', A
Endif
Print*

If (III.eq.5) then
Print*, 'For Ingraham and Marier Method, reaction order (n) is 1 '
Print*, 'E equals -(slope of plot log(dw/dT)-log(T)-log (B)) vs 1/T)
*1/T )*R*2.333 where Arrhenius constant (A) is the intercept'
print*
40 Print*, 'Enter number of data steps, K'
print*
Print*, 'Do not enter K bigger than 50'
read*, k
print*
If(k.GT.50) goto 40
Print*, 'Enter heating rate , B (Temperature change /minute) '
Read*, B
print*, 'Enter Temp (K), Weight (mg) and Derivative Values (mg/K)
*respectively for every step '
do 41 I=1,k
read*, temp(i), wei(i), derwe(i)
41 Continue
do 42 i=1,k
temp2(i)= 1/temp(i)
42 derwe2(i)= alog 10(derwe(i))-alog10(temp(i))+alog10(B)
Call xxx(temp2,derwe2,k,E,A)
E1=2.333*E
Print*, 'E =', E1
Print*, 'A =', A
endif

Print*
188 Print*, 'Would you like to do an other analysis? (Y=1,N=2)'
Read*, IYN
If(IYN.eq.1) goto 1
If(IYN.eq.2) goto 200
If(IYN.ne.1.and.iyn.ne.2) goto 188
200 stop
end

```

```

Subroutine xxx(temp2,derwe2,k,E,A)
Dimension temp2(50), derwe2(50)
x=0
y=0
x2=0
xy=0
y2=0

```

```

Do 333 I=1,k
x= x + temp2(i)
y= y+ derwe2(i)
print*,x,y
xy= xy + temp2(i)*derwe2(i)
y2= y2 + derwe2(i)**2
x2= x2 + temp2(i)**2
333 Continue
Print*, 'x=',x, 'y=',y, 'xy=',xy
Print*, 'y2=',y2, 'x2=',x2
Print*
Print*, 'Linear regression coefficient (slope of the line) is'
Print*, 'multiplied by gas constant R in order to determine
*Activation Energy, E'
E=-1*(k*xy-x*y)/(k*x2-x**2)*8.314

Print*
Print*, 'Linear regression constant term (intercept of the y-axis)
* equals Arrhenius constant, (A) '
A=(y*x2-x*xy)/(k*x2-x**2)
print*

print*
print*, 'Square of Correlation coefficient, R^2 equals'
print*, 'R^2=((xy-x*y/k)/sqrt((x2-x**2/k)*(y2-y**2/k)))**2'
RR=((xy-x*y/k)/sqrt((x2-x**2/k)*(y2-y**2/k)))**2
print*
print*, 'R^2= ',RR
Return
End

```

Ek-2

BEYPAZARI

Unity Method

Temp. K	Weight mg	Der. Wei. mg/min	1/T (K)	log (d.w/w.)
520	9.443	0.01025	0.001923	-2.964386
525	9.438	0.01186	0.001905	-2.900795
530	9.432	0.01454	0.001887	-2.812039
535	9.424	0.01837	0.001869	-2.710126
540	9.415	0.02053	0.001852	-2.661431
545	9.405	0.02169	0.001835	-2.637099
550	9.395	0.02671	0.001818	-2.5648
555	9.381	0.02605	0.001802	-2.556441
560	9.368	0.02613	0.001786	-2.554507
565	9.355	0.02871	0.00177	-2.513011
570	9.341	0.02925	0.001754	-2.504268
575	9.325	0.03682	0.001739	-2.403565
580	9.309	0.03349	0.001724	-2.443988
585	9.293	0.03476	0.001709	-2.427076
590	9.276	0.03865	0.001695	-2.380211
595	9.257	0.04192	0.001681	-2.344049
600	9.232	0.06155	0.001667	-2.2728
605	9.208	0.0502	0.001653	-2.263462
610	9.184	0.05029	0.001639	-2.26155

Coats & Redfern Method

Temp (K)	Alpha	1/T (1/K)	ln(-(ln(1- alp)))/T^2)
540	0.059791	0.001852	-15.369375
545	0.074738	0.001835	-15.156745
550	0.089686	0.001818	-14.984661
555	0.110613	0.001802	-14.781616
560	0.130045	0.001786	-14.626901
565	0.149477	0.00177	-14.494405
570	0.170404	0.001754	-14.368904
575	0.19432	0.001739	-14.2409
580	0.218236	0.001724	-14.127657
585	0.242152	0.001709	-14.025976
590	0.267564	0.001695	-13.926991
595	0.295964	0.001681	-13.824303
600	0.333333	0.001667	-13.69658
605	0.369208	0.001653	-13.585294
610	0.405082	0.001639	-13.48213
615	0.440957	0.001626	-13.38534
620	0.476831	0.001613	-13.293534
625	0.5142	0.0016	-13.20129
630	0.547085	0.001587	-13.124569
635	0.578475	0.001575	-13.053575
640	0.608371	0.001563	-12.987539
645	0.647235	0.00155	-12.897405
650	0.681614	0.001538	-12.818984
655	0.717489	0.001527	-12.73496
660	0.756353	0.001515	-12.639449

BEYPAZARI

T_m = Horowitz & Metzger

Ingraham & Marier B= 5

665 K	θ	$\ln[-(\ln(1-\alpha))]$
T (K)	T-T _m	
540	-125	-2.786236577
545	-120	-2.555173065
550	-115	-2.364824473
555	-110	-2.143680122
560	-105	-1.971027683
565	-100	-1.820754022
570	-95	-1.677631391
575	-90	-1.532159842
580	-85	-1.401600521
585	-80	-1.282752495
590	-75	-1.166745522
595	-70	-1.047180001
600	-65	-0.902720456
605	-60	-0.774837295
610	-55	-0.655211803
615	-50	-0.542095705
620	-45	-0.434094693
625	-40	-0.325787098
630	-35	-0.233129174
635	-30	-0.146324894
640	-25	-0.064602996
645	-20	0.041096122
650	-15	0.134960778
655	-10	0.234310603
660	-5	0.345031118

T (K)	weight (mg)	dw/dT	1/T (1/K)	$\log(dw/dT)$ -log T + log B
520	9.443	9.84E-04	0.001923	-5.024126521
525	9.438	0.001131	0.001905	-4.967726694
530	9.432	0.001373	0.001887	-4.887635328
535	9.424	0.001684	0.001869	-4.803041691
540	9.415	0.001908	0.001852	-4.752845385
545	9.405	0.002067	0.001835	-4.722086021
550	9.395	0.002485	0.001818	-4.646066292
555	9.381	0.002625	0.001802	-4.626193671
560	9.368	0.002548	0.001786	-4.643018599
565	9.355	0.002702	0.00177	-4.621393099
570	9.341	0.002947	0.001754	-4.587524715
575	9.325	0.003266	0.001739	-4.54668166
580	9.309	0.003204	0.001724	-4.558765482
585	9.293	0.003342	0.001709	-4.544179416
590	9.276	0.003622	0.001695	-4.512933561
595	9.257	0.00413	0.001681	-4.45959691
600	9.232	0.005049	0.001667	-4.375975875

CAN

Unity		Method		
Temp.	Weight	Der. Wei.	1/T	log (d.w/w.)
K	mg	mg/min	(K)	
480	8.774	0.005739	0.002083	-3.1843614
485	8.768	0.006934	0.002062	-3.1019167
490	8.762	0.007333	0.002041	-3.0773216
495	8.754	0.007504	0.00202	-3.0669137
500	8.746	0.009916	0.002	-2.945473
505	8.736	0.009761	0.00198	-2.9518183
510	8.726	0.01079	0.001961	-2.9077938
515	8.716	0.01119	0.001942	-2.8914871
520	8.705	0.01227	0.001923	-2.8509242
525	8.692	0.01374	0.001905	-2.801133
530	8.678	0.01619	0.001887	-2.7291728
535	8.661	0.01925	0.001869	-2.6531373
540	8.641	0.02295	0.001852	-2.5757813
545	8.617	0.02778	0.001835	-2.4916239
550	8.589	0.03238	0.001818	-2.4236658
555	8.557	0.03567	0.001802	-2.3800184
560	8.519	0.04136	0.001786	-2.3138081
565	8.478	0.04654	0.00177	-2.260467
570	8.431	0.05123	0.001754	-2.2163547
575	8.378	0.05559	0.001739	-2.1781437
580	8.322	0.06182	0.001724	-2.1290987
585	8.26	0.06644	0.001709	-2.0945504
590	8.194	0.07191	0.001695	-2.0567067
595	8.122	0.07719	0.001681	-2.0221019
600	8.044	0.0825	0.001667	-1.9890181
605	7.962	0.08859	0.001653	-1.9536375
610	7.876	0.09418	0.001639	-1.922347
615	7.782	0.09877	0.001626	-1.8964662
620	7.684	0.1031	0.001613	-1.8723287
625	7.583	0.1049	0.0016	-1.8590656
630	7.482	0.1038	0.001587	-1.8578204

Coats & Redfern Method

Temp	Alpha	1/T	ln(-(ln(1-
(K)		(1/K)	alp))/T^2)
505	0.025285	0.00198	-16.11389
510	0.028846	0.001961	-16
515	0.032407	0.001942	-15.90128
520	0.036325	0.001923	-15.80447
525	0.040954	0.001905	-15.70126
530	0.04594	0.001887	-15.60275
535	0.051994	0.001869	-15.49458
540	0.059117	0.001852	-15.38106
545	0.067664	0.001835	-15.25995
550	0.077635	0.001818	-15.13543
555	0.089031	0.001802	-15.01044
560	0.102564	0.001786	-14.87952
565	0.117165	0.00177	-14.75616
570	0.133903	0.001754	-14.63089
575	0.152778	0.001739	-14.50576
580	0.172721	0.001724	-14.38883
585	0.194801	0.001709	-14.27263
590	0.218305	0.001695	-14.16149
595	0.243946	0.001681	-14.05137
600	0.271724	0.001667	-13.94248
605	0.300926	0.001653	-13.83768
610	0.331553	0.001639	-13.73624
615	0.365028	0.001626	-13.63252
620	0.399929	0.001613	-13.5314
625	0.435897	0.0016	-13.43321
630	0.471866	0.001587	-13.34022
635	0.508191	0.001575	-13.25021
640	0.542735	0.001563	-13.16821
645	0.57443	0.00155	-13.09594
650	0.604345	0.001538	-13.02952
655	0.632123	0.001527	-12.96927
660	0.657407	0.001515	-12.91569
665	0.680556	0.001504	-12.86752
670	0.702279	0.001493	-12.82261
675	0.722934	0.001481	-12.77983
680	0.741809	0.001471	-12.74108
685	0.759615	0.00146	-12.7043
690	0.775641	0.001449	-12.67159
695	0.790598	0.001439	-12.6409
700	0.804843	0.001429	-12.61116
705	0.81802	0.001418	-12.5835
710	0.830128	0.001408	-12.55802
715	0.842236	0.001399	-12.53119
720	0.853276	0.001389	-12.50659
725	0.86396	0.001379	-12.4818
730	0.873932	0.00137	-12.45809
735	0.883191	0.001361	-12.43557
740	0.892094	0.001351	-12.41287
745	0.899573	0.001342	-12.39459

CAN

Tm = Horowitz & Metzger

Ingraham & Marier B= 5

625.64 K	θ	$\ln[-(\ln(1-\alpha))]$
T (K)	T-Tm	
505	-120.64	-3.664770188
510	-115.64	-3.531179117
515	-110.64	-3.412941402
520	-105.64	-3.296811518
525	-100.64	-3.174460159
530	-95.64	-3.056993066
535	-90.64	-2.930042549
540	-85.64	-2.79792655
545	-80.64	-2.658377303
550	-75.64	-2.515597507
555	-70.64	-2.37250572
560	-65.64	-2.223648369
565	-60.64	-2.082508375
570	-55.64	-1.939620317
575	-50.64	-1.797019751
580	-45.64	-1.662769955
585	-40.64	-1.529401545
590	-35.64	-1.401243791
595	-30.64	-1.27424398
600	-25.64	-1.148617897
605	-20.64	-1.027226285
610	-15.64	-0.909320757
615	-10.64	-0.789272368
620	-5.64	-0.671959391
625	-0.64	-0.55770902
630	4.36	-0.448781738
635	9.36	-0.342962798
640	14.36	-0.245271221
645	19.36	-0.157442073
650	24.36	-0.075573071
655	29.36	5.29601E-06
660	34.36	0.068791945
665	39.36	0.13205572
670	44.36	0.1919411
675	49.36	0.249591688
680	54.36	0.303104614
685	59.36	0.354533204
690	64.36	0.401797019
695	69.36	0.446927421
700	74.36	0.491001913
705	79.36	0.532895194
710	84.36	0.572510168
715	89.36	0.613377516
720	94.36	0.651910733
725	99.36	0.690547382
730	104.36	0.727998193
735	109.36	0.764171261
740	114.36	0.800428582
745	119.36	0.832178723

T (K)	weight (mg)	dw/dT	1/T (1/K)	log(dw/dT) -log T + log B
480	8.774	0.001145	0.002083	-4.92346575
485	8.768	0.001273	0.002062	-4.88194333
490	8.762	0.001401	0.002041	-4.84478794
495	8.754	0.001526	0.00202	-4.81208066
500	8.746	0.001823	0.002	-4.73921333
505	8.736	0.001982	0.00198	-4.70721772
510	8.726	0.002088	0.001961	-4.68886968
515	8.716	0.002137	0.001942	-4.6830327
520	8.705	0.002355	0.001923	-4.64504243
525	8.692	0.002672	0.001905	-4.59435285
530	8.678	0.003059	0.001887	-4.53972639
535	8.661	0.003676	0.001869	-4.46400827
540	8.641	0.004411	0.001852	-4.3888867
545	8.617	0.005203	0.001835	-4.32117267
550	8.589	0.006034	0.001818	-4.26078738
555	8.557	0.007001	0.001802	-4.2001629
560	8.519	0.007887	0.001786	-4.15230618
565	8.478	0.008816	0.00177	-4.10780686
570	8.431	0.009941	0.001754	-4.05947478
575	8.378	0.0109	0.001739	-4.02327134
580	8.322	0.01187	0.001724	-3.99000727
585	8.26	0.01281	0.001709	-3.96063673
590	8.194	0.01384	0.001695	-3.93074592
595	8.122	0.01498	0.001681	-3.90003515
600	8.044	0.01591	0.001667	-3.87751107
605	7.962	0.01681	0.001653	-3.85721766
610	7.876	0.01805	0.001639	-3.82988262
615	7.782	0.01912	0.001626	-3.80841722
620	7.684	0.01988	0.001613	-3.79500531
625	7.583	0.0203	0.0016	-3.78941398

DEMIRCI

Unity Method

Coats & Redfern Method

Temp (K)	Weight (mg)	Der. Wei. (mg/min)	1/T (K)	log (d.w/w.)
570	8.681	0.01397	0.001754	-2.793373
575	8.667	0.01513	0.001739	-2.75803
580	8.652	0.01601	0.001724	-2.732725
585	8.637	0.01796	0.001709	-2.682057
590	8.619	0.01772	0.001695	-2.686993
595	8.601	0.01803	0.001681	-2.678553
600	8.584	0.0189	0.001667	-2.657228
605	8.565	0.01959	0.001653	-2.640693
610	8.547	0.01947	0.001639	-2.642448
615	8.528	0.01977	0.001626	-2.634841
620	8.509	0.02019	0.001613	-2.624742
625	8.489	0.02011	0.0016	-2.625444
630	8.469	0.02095	0.001587	-2.606648
635	8.448	0.02176	0.001575	-2.589095
640	8.427	0.02235	0.001563	-2.576395
645	8.406	0.02235	0.00155	-2.575312
650	8.383	0.02353	0.001538	-2.551778
655	8.361	0.0236	0.001527	-2.549346
660	8.338	0.02334	0.001515	-2.552961
665	8.316	0.02341	0.001504	-2.550513

Temp (K)	Alpha	1/T (1/K)	ln(-(ln(1-alpha))/T^2)
570	0.13342	0.001754	-14.6348
575	0.151554	0.001739	-14.5145
580	0.170984	0.001724	-14.3999
585	0.190415	0.001709	-14.298
590	0.213731	0.001695	-14.1855
595	0.237047	0.001681	-14.0844
600	0.259067	0.001667	-13.9983
605	0.283679	0.001653	-13.9082
610	0.306995	0.001639	-13.8301
615	0.331606	0.001626	-13.7524
620	0.356218	0.001613	-13.6795
625	0.382124	0.0016	-13.6064
630	0.408031	0.001587	-13.5371
635	0.435233	0.001575	-13.467
640	0.462435	0.001563	-13.3998
645	0.489637	0.00155	-13.3351
650	0.51943	0.001538	-13.2649
655	0.547927	0.001527	-13.2001
660	0.57772	0.001515	-13.1329
665	0.606218	0.001504	-13.07
670	0.634715	0.001493	-13.0075
675	0.663212	0.001481	-12.9448
680	0.689119	0.001471	-12.8886
685	0.713731	0.00146	-12.835
690	0.738342	0.001449	-12.7802
695	0.760363	0.001439	-12.7311
700	0.779793	0.001429	-12.6879
705	0.797927	0.001418	-12.6469
710	0.814767	0.001408	-12.6081
715	0.829016	0.001399	-12.5757
720	0.84456	0.001389	-12.5371
725	0.857513	0.001379	-12.5053
730	0.870466	0.00137	-12.4713
735	0.88342	0.001361	-12.4347
740	0.895078	0.001351	-12.4004
745	0.906736	0.001342	-12.3629
750	0.917098	0.001333	-12.3278
755	0.927461	0.001325	-12.2889
760	0.936528	0.001316	-12.2524

DEMIRCI

Horowitz & Metzger

Ingraham & Marier

B = 5

T _m = 657	θ	$\ln[-(\ln(1-\alpha))]$
T (K)	T-T _m	
570	-87.69	-1.943509603
575	-82.69	-1.805761151
580	-77.69	-1.673889111
585	-72.69	-1.554793961
590	-67.69	-1.425219161
595	-62.69	-1.307267432
600	-57.69	-1.204487741
605	-52.69	-1.09773303
610	-47.69	-1.003162656
615	-42.69	-0.909122027
620	-37.69	-0.820084309
625	-32.69	-0.730915386
630	-27.69	-0.645689029
635	-22.69	-0.559766763
640	-17.69	-0.476897691
645	-12.69	-0.396554465
650	-7.69	-0.310906364
655	-2.69	-0.230781864
660	2.31	-0.14839889
665	7.31	-0.070468765
670	12.31	0.007052551
675	17.31	0.084619528
680	22.31	0.155588754
685	27.31	0.223800814
690	32.31	0.293204436
695	37.31	0.356715051
700	42.31	0.414217436
705	47.31	0.46945882
710	52.31	0.522441845
715	57.31	0.56882051
720	62.31	0.62137875
725	67.31	0.667061993
730	72.31	0.714817848
735	77.31	0.765083992
740	82.31	0.812943919
745	87.31	0.863867718
750	92.31	0.912323459
755	97.31	0.964559945
760	102.31	1.014202707

T (K)	weight (mg)	dw/dT	1/T (1/K)	log(dw/dT) -logT + logB
570	8.681	0.00269	0.00175	-4.627152571
575	8.667	0.002845	0.00174	-4.60661557
580	8.652	0.003017	0.00172	-4.584882679
585	8.637	0.003366	0.00171	-4.54107175
590	8.619	0.003506	0.00169	-4.527070096
595	8.601	0.003481	0.00168	-4.533842938
600	8.584	0.003592	0.00167	-4.523844918
605	8.565	0.003725	0.00165	-4.511659093
610	8.547	0.003748	0.00164	-4.512560248
615	8.528	0.003811	0.00163	-4.508866163
620	8.509	0.003915	0.00161	-4.500689919
625	8.489	0.003976	0.0016	-4.497463637
630	8.469	0.00404	0.00159	-4.49398918
635	8.448	0.004211	0.00157	-4.47941848
640	8.427	0.004286	0.00156	-4.475157803
645	8.406	0.00435	0.00155	-4.472100453
650	8.383	0.004495	0.00154	-4.461213656
655	8.361	0.004508	0.00153	-4.463287388
660	8.338	0.004508	0.00152	-4.466590024
665	8.316	0.004434	0.0015	-4.477055952
670	8.294	0.004306	0.00149	-4.493030773
675	8.272	0.004229	0.00148	-4.504096083
680	8.252	0.003972	0.00147	-4.534529669
685	8.233	0.003774	0.00146	-4.559918671
690	8.214	0.003534	0.00145	-4.591612541
695	8.197	0.003224	0.00144	-4.634619767
700	8.182	0.002923	0.00143	-4.68029922
705	8.168	0.002658	0.00142	-4.724664136
710	8.155	0.002425	0.00141	-4.767576601
715	8.144	0.002312	0.0014	-4.791348208
720	8.132	0.002192	0.00139	-4.817521942
725	8.122	0.002036	0.00138	-4.852590229
730	8.112	0.001927	0.00137	-4.879471141
735	8.102	0.001893	0.00136	-4.890166721
740	8.093	0.001819	0.00135	-4.910429016
745	8.084	0.001673	0.00134	-4.949690327
750	8.076	0.001598	0.00133	-4.972514484
755	8.068	0.001513	0.00132	-4.999138019
760	8.061	0.001461	0.00132	-5.017193372

HATILDAG

Horowitz & Metzger

Ingraham & Marier B= 5

Hatildag

Tm = 596	θ	
T (K)	T-Tm	$\ln[-(\ln(1-\alpha))]$
535	-61	-4.643782043
540	-56	-4.370338274
545	-51	-4.117206743
550	-46	-3.884556136
555	-41	-3.64697074
560	-36	-3.434813185
565	-31	-3.242831411
570	-26	-3.067260212
575	-21	-2.893813228
580	-16	-2.725149175
585	-11	-2.57948961
590	-6	-2.436103538
595	-1	-2.2961005
600	4	-2.171774277
605	9	-2.059797296
610	14	-1.962687777
615	19	-1.868531355
620	24	-1.794005679
625	29	-1.723841383
630	34	-1.661307561
635	39	-1.609075826
640	44	-1.558939327
645	49	-1.5107125
650	54	-1.467497934
655	59	-1.425674356
660	64	-1.388213378
665	69	-1.348784628
670	74	-1.307571647
675	79	-1.270381569
680	84	-1.234160508
685	89	-1.19616576
690	94	-1.15915224
695	99	-1.120510868
700	104	-1.082850287
705	109	-1.046105041
710	114	-1.007851776
715	119	-0.968200361
720	124	-0.931752109
725	129	-0.896091764
730	134	-0.861168547

T (K)	weight (mg)	dw/dT	1/T (1/K)	$\log(dw/dT) - \log T + \log B$
535	9.554	8.79E-04	0.001869	-5.085246705
540	9.549	0.00116	0.001852	-4.968965766
545	9.543	0.001369	0.001835	-4.90102305
550	9.536	0.001586	0.001818	-4.841089502
555	9.527	0.001827	0.001802	-4.783584431
560	9.517	0.002101	0.001786	-4.72679197
565	9.506	0.002385	0.00177	-4.67559006
570	9.494	0.002641	0.001754	-4.63513645
575	9.48	0.002922	0.001739	-4.595017629
580	9.464	0.003175	0.001724	-4.56271426
585	9.448	0.003439	0.001709	-4.531753686
590	9.43	0.00378	0.001695	-4.494390207
595	9.41	0.004013	0.001681	-4.472077802

HATILDAG

Unity Method

Coats & Redfern Method

Temp. (K)	Weight mg	Der. Wei. mg/min	1/T (K)	log (d.w/w.)
545	9.543	0.007367	0.001835	-3.112394
550	9.536	0.008367	0.001818	-3.056796
555	9.527	0.009896	0.001802	-2.983496
560	9.517	0.01144	0.001786	-2.920074
565	9.506	0.01263	0.00177	-2.876594
570	9.494	0.01383	0.001754	-2.836627
575	9.48	0.01575	0.001739	-2.779528
580	9.464	0.01726	0.001724	-2.739034
585	9.448	0.01831	0.001709	-2.712652
590	9.43	0.01991	0.001695	-2.67544
595	9.41	0.02129	0.001681	-2.645414
600	9.39	0.0212	0.001667	-2.64633
605	9.37	0.02076	0.001653	-2.654512
610	9.351	0.02025	0.001639	-2.664433
615	9.331	0.01876	0.001626	-2.696695
620	9.314	0.01802	0.001613	-2.713381
625	9.297	0.01705	0.0016	-2.736618
630	9.281	0.01601	0.001587	-2.763203
635	9.267	0.01471	0.001575	-2.799326
640	9.253	0.01413	0.001563	-2.81614
645	9.239	0.0142	0.00155	-2.813337
650	9.226	0.0137	0.001538	-2.828293
655	9.213	0.01347	0.001527	-2.835033
660	9.201	0.01351	0.001515	-2.83318
665	9.188	0.01306	0.001504	-2.847278
670	9.174	0.01384	0.001493	-2.821423
675	9.161	0.014	0.001481	-2.815815
680	9.148	0.01445	0.001471	-2.801458
685	9.134	0.01493	0.00146	-2.786601
690	9.12	0.0154	0.001449	-2.772474
695	9.105	0.01553	0.001439	-2.768108
700	9.09	0.01645	0.001429	-2.742398
705	9.075	0.01657	0.001418	-2.738524
710	9.059	0.01698	0.001408	-2.727143
715	9.042	0.01745	0.001399	-2.714469
720	9.026	0.01716	0.001389	-2.720978
725	9.01	0.01704	0.001379	-2.723255
730	8.994	0.01608	0.00137	-2.747667

Temp (K)	Alpha	1/T (1/K)	ln(-(ln(1- alp))/T^2)
535	0.009575	0.001869	-17.2083
540	0.012567	0.001852	-16.9535
545	0.016158	0.001835	-16.7188
550	0.020347	0.001818	-16.5044
555	0.025733	0.001802	-16.2849
560	0.031718	0.001786	-16.0907
565	0.0383	0.00177	-15.9165
570	0.045482	0.001754	-15.7585
575	0.05386	0.001739	-15.6026
580	0.063435	0.001724	-15.4512
585	0.07301	0.001709	-15.3227
590	0.083782	0.001695	-15.1963
595	0.095751	0.001681	-15.0732
600	0.10772	0.001667	-14.9656
605	0.119689	0.001653	-14.8703
610	0.131059	0.001639	-14.7896
615	0.143028	0.001626	-14.7118
620	0.153202	0.001613	-14.6534
625	0.163375	0.0016	-14.5993
630	0.17295	0.001587	-14.5527
635	0.181329	0.001575	-14.5163
640	0.189707	0.001563	-14.4819
645	0.198085	0.00155	-14.4492
650	0.205865	0.001538	-14.4214
655	0.213645	0.001527	-14.3949
660	0.220826	0.001515	-14.3727
665	0.228606	0.001504	-14.3484
670	0.236984	0.001493	-14.3221
675	0.244764	0.001481	-14.2998
680	0.252543	0.001471	-14.2783
685	0.260922	0.00146	-14.255
690	0.2693	0.001449	-14.2325
695	0.278276	0.001439	-14.2083
700	0.287253	0.001429	-14.185
705	0.29623	0.001418	-14.1625
710	0.305805	0.001408	-14.1384
715	0.315978	0.001399	-14.1128
720	0.325554	0.001389	-14.0903
725	0.335129	0.001379	-14.0684
730	0.344704	0.00137	-14.0473

HIMMETOGLU

Unity Method

Temp. K	Weight mg	Der. Wei. mg/min	1/T (K)	log (d.w/w.)
495	9.273	0.007003	0.00202	-3.1219361
500	9.265	0.01173	0.002	-2.8975474
505	9.252	0.01741	0.00198	-2.7254369
510	9.234	0.02521	0.001961	-2.563817
515	9.207	0.03541	0.001942	-2.4149922
520	9.17	0.04753	0.001923	-2.2854015
525	9.086	0.06518	0.001905	-2.1442584
530	8.997	0.07428	0.001887	-2.0832258
535	8.91	0.09005	0.001869	-1.995394
540	8.812	0.108	0.001852	-1.9116507
545	8.697	0.1239	0.001835	-1.8462982
550	8.567	0.1376	0.001818	-1.7942103
555	8.427	0.1474	0.001802	-1.7571755
560	8.28	0.1541	0.001786	-1.7302277

Coats & Redfern Method

Temp (K)	Alpha	1/T (1/K)	ln(-(ln(1- alp)))/T^2)
495	0.00153	0.00202	-18.8908
500	0.00255	0.002	-18.3996
505	0.004208	0.00198	-17.9179
510	0.006503	0.001961	-17.5011
515	0.009945	0.001942	-17.094
520	0.014663	0.001923	-16.7227
525	0.025373	0.001905	-16.188
530	0.036721	0.001887	-15.8315
535	0.047813	0.001869	-15.5806
540	0.060309	0.001852	-15.3605
545	0.074971	0.001835	-15.1535
550	0.091547	0.001818	-14.9631
555	0.109397	0.001802	-14.7933
560	0.12814	0.001786	-14.6427
565	0.14752	0.00177	-14.5087
570	0.167283	0.001754	-14.3892
575	0.187046	0.001739	-14.2834
580	0.206681	0.001724	-14.1891
585	0.225679	0.001709	-14.1067

HIMMETOGLU

Horowitz & Metzger

Tm = 673	θ	
T (K)	T-Tm	$\ln[-\ln(1-\alpha)]$
495	-178	-6.481704542
500	-173	-5.970368041
505	-168	-5.468761647
510	-163	-5.03229091
515	-158	-4.60567455
520	-153	-4.215067997
525	-148	-3.661249196
530	-143	-3.285768622
535	-138	-3.016053589
540	-133	-2.777340666
545	-128	-2.551937517
550	-123	-2.343285344
555	-118	-2.1554036
560	-113	-1.986854171
565	-108	-1.835049343
570	-103	-1.697933973
575	-98	-1.574647804
580	-93	-1.463045756
585	-88	-1.363481769

B= 5 Ingraham & Marier

T (K)	weight (mg)	dw/dT	1/T (1/K)	$\log(dw/dT)$ -log T + logB
505	9.252	0.00309	0.00198	-4.514784744
510	9.234	0.00452	0.00196	-4.353750081
515	9.207	0.00634	0.00194	-4.210816473
520	9.17	0.01186	0.00192	-3.94294865
525	9.086	0.01844	0.0019	-3.755428382
535	8.91	0.01827	0.00187	-3.76764523
540	8.812	0.02147	0.00185	-3.701591711
545	8.697	0.02443	0.00183	-3.649503031
550	8.567	0.02703	0.00182	-3.609546639
555	8.427	0.02888	0.0018	-3.58472579
560	8.28	0.02987	0.00179	-3.5739828
565	8.128	0.03066	0.00177	-3.566506293

MENGEN

Unity Method

emp	Weight	Der. Wei.	1/T	log (d.w/w.)
K	mg	mg/min	(K)	
505	9.543	0.006449	0.00198	-3.170193
510	9.536	0.006566	0.001961	-3.162065
515	9.529	0.009399	0.001942	-3.005966
520	9.519	0.01052	0.001923	-2.956576
525	9.508	0.01242	0.001905	-2.883968
530	9.495	0.015	0.001887	-2.801404
535	9.48	0.01903	0.001869	-2.69737
540	9.461	0.02096	0.001852	-2.654546
545	9.44	0.02436	0.001835	-2.588295
550	9.415	0.028	0.001818	-2.526662
555	9.386	0.03176	0.001802	-2.4706
560	9.354	0.03659	0.001786	-2.407635
565	9.317	0.04074	0.00177	-2.359255
570	9.276	0.04534	0.001754	-2.310879
575	9.233	0.05098	0.001739	-2.257943
580	9.185	0.0551	0.001724	-2.221928
585	9.13	0.05804	0.001709	-2.196743
590	9.073	0.05966	0.001695	-2.182068
595	9.015	0.0597	0.001681	-2.178991

Coats & Redfern Method

Temp		1/T	ln(-(ln(1-
(K)	Alpha	(1/K)	alp))/T^2)
485	0.010497	0.002062	-16.9196
490	0.011867	0.002041	-16.8169
495	0.014149	0.00202	-16.6601
500	0.016431	0.002	-16.5295
505	0.018713	0.00198	-16.4182
510	0.021908	0.001961	-16.2787
515	0.025103	0.001942	-16.1604
520	0.029667	0.001923	-16.0104
525	0.034687	0.001905	-15.8706
530	0.040621	0.001887	-15.7286
535	0.047467	0.001869	-15.588
540	0.056139	0.001852	-15.4343
545	0.065723	0.001835	-15.2901
550	0.077134	0.001818	-15.1422
555	0.09037	0.001802	-14.9948
560	0.104975	0.001786	-14.855
565	0.121862	0.00177	-14.7142
570	0.140575	0.001754	-14.5785
575	0.160201	0.001739	-14.454
580	0.182109	0.001724	-14.3304
585	0.207211	0.001709	-14.2034
590	0.233227	0.001695	-14.0861
595	0.259699	0.001681	-13.9788
600	0.286627	0.001667	-13.8793
605	0.313099	0.001653	-13.7898
610	0.338202	0.001639	-13.7117
615	0.363304	0.001626	-13.6385
620	0.387494	0.001613	-13.5724
625	0.412141	0.0016	-13.508
630	0.438156	0.001587	-13.4422
635	0.464628	0.001575	-13.3776
640	0.492469	0.001563	-13.3113
645	0.522136	0.00155	-13.2417
650	0.552716	0.001538	-13.1714
655	0.583752	0.001527	-13.1011
660	0.615701	0.001515	-13.0291
665	0.648562	0.001504	-12.9549
670	0.680511	0.001493	-12.8826
675	0.712004	0.001481	-12.8104
680	0.74304	0.001471	-12.7376
685	0.77225	0.00146	-12.6671
690	0.799635	0.001449	-12.5986
695	0.825194	0.001439	-12.5316
700	0.847558	0.001429	-12.4704
705	0.867184	0.001418	-12.4139

MENGEN

Horowitz & Metzger

Tm = 662	θ	
T (K)	T-Tm	$\ln[-(\ln(1-\alpha))]$
485	-177	-4.551347275
490	-172	-4.42805389
495	-167	-4.251009676
500	-162	-4.100322169
505	-157	-3.969111032
510	-152	-3.809857102
515	-147	-3.672095515
520	-142	-3.502705969
525	-137	-3.343780305
530	-132	-3.182814227
535	-127	-3.023505761
540	-122	-2.851180015
545	-117	-2.688501225
550	-112	-2.522347616
555	-107	-2.356861576
560	-102	-2.199094704
565	-97	-2.040592372
570	-92	-1.887223709
575	-87	-1.745300655
580	-82	-1.604322289
585	-77	-1.460162354
590	-72	-1.325898407
595	-67	-1.201648491
600	-62	-1.085446314
605	-57	-0.979323288
610	-52	-0.884805378
615	-47	-0.795260429
620	-42	-0.712947883
625	-37	-0.632489744
630	-32	-0.550725798
635	-27	-0.470334098
640	-22	-0.388316198
645	-17	-0.303230148
650	-12	-0.21745878
655	-7	-0.131848981
660	-2	-0.04464876
665	3	0.044708345
670	8	0.131933996
675	13	0.218980881
680	18	0.306626767
685	23	0.391709089
690	28	0.474751046
695	33	0.55622625
700	38	0.631788849
705	43	0.702498358

Ingraham & Marier B= 5

T (K)	weight (mg)	dw/dT	1/T (1/K)	log(dw/dT) -log T + log B
485	9.561	7.16E-04	0.002062	-5.132101402
490	9.558	8.00E-04	0.002041	-5.088244676
495	9.553	9.12E-04	0.00202	-5.035640356
500	9.548	0.001025	0.002	-4.989276135
505	9.543	0.001233	0.00198	-4.913358297
510	9.536	0.00143	0.001961	-4.853264134
515	9.529	0.001724	0.001942	-4.776299963
520	9.519	0.002005	0.001923	-4.714918962
525	9.508	0.002411	0.001905	-4.638992089
530	9.495	0.002861	0.001887	-4.568788007
535	9.48	0.003465	0.001869	-4.489680539
540	9.461	0.003919	0.001852	-4.440248492
545	9.44	0.004528	0.001835	-4.38152008
550	9.415	0.005393	0.001818	-4.309562265
555	9.386	0.006154	0.001802	-4.256165487
560	9.354	0.006959	0.001786	-4.206671186
565	9.317	0.00776	0.00177	-4.163216722
570	9.276	0.008374	0.001754	-4.133971895
575	9.233	0.009163	0.001739	-4.098660154
580	9.185	0.0103	0.001724	-4.051620765
585	9.13	0.01129	0.001709	-4.01549192
590	9.073	0.01142	0.001695	-4.014215903
595	9.015	0.01174	0.001681	-4.005878864
600	8.956	0.01166	0.001667	-4.012482696

SARICAKAYA

Coats & Redfern Method

Temp (K)	Alpha	1/T (1/K)	ln(-(ln(1-alpha))/T ²)
575	0.023474	0.001739	-16.4487
580	0.029343	0.001724	-16.2399
585	0.035211	0.001709	-16.0717
590	0.04108	0.001695	-15.9316
595	0.052817	0.001681	-15.691
600	0.058685	0.001667	-15.5993
605	0.070423	0.001653	-15.4274
610	0.076291	0.001639	-15.3607
615	0.088028	0.001626	-15.2276
620	0.099765	0.001613	-15.1123
625	0.111502	0.0016	-15.0107
630	0.123239	0.001587	-14.92
635	0.134977	0.001575	-14.8383
640	0.140845	0.001563	-14.8081
645	0.152582	0.00155	-14.7369
650	0.164319	0.001538	-14.6715
655	0.170188	0.001527	-14.6483
660	0.176056	0.001515	-14.6262
665	0.187793	0.001504	-14.5698
670	0.193662	0.001493	-14.5505
675	0.199531	0.001481	-14.532
680	0.205399	0.001471	-14.5142
685	0.217136	0.00146	-14.4662
690	0.223005	0.001449	-14.4504
695	0.228873	0.001439	-14.4353
700	0.24061	0.001429	-14.3923
705	0.246479	0.001418	-14.3787
710	0.252347	0.001408	-14.3656
715	0.264085	0.001399	-14.3266
720	0.269953	0.001389	-14.3148
725	0.28169	0.001379	-14.2784
730	0.293427	0.00137	-14.2436
735	0.299296	0.001361	-14.2335
740	0.311033	0.001351	-14.2007
745	0.316901	0.001342	-14.1914
750	0.328638	0.001333	-14.1603
755	0.340376	0.001325	-14.1303
760	0.352113	0.001316	-14.1013
765	0.36385	0.001307	-14.0731
770	0.369718	0.001299	-14.0659
775	0.375587	0.00129	-14.0587

T_m = 620 Horowitz & Metzger

T (K)	θ T-T _m	ln[-(ln(1-alpha))]
575	-45	-3.74000721
580	-40	-3.513856742
585	-35	-3.328519618
590	-30	-3.171338064
595	-25	-2.913915291
600	-20	-2.805476956
605	-15	-2.616951582
610	-10	-2.53378251
615	-5	-2.384379088
620	0	-2.252845613
625	5	-2.135180295
630	10	-2.028586146
635	15	-1.931030953
640	20	-1.885151804
645	25	-1.798413229
650	30	-1.717532075
655	35	-1.679024562
660	40	-1.641686747
665	45	-1.570214453
670	50	-1.535944754
675	55	-1.502572619
680	60	-1.470044499
685	65	-1.407328104
690	70	-1.377053308
695	75	-1.347448686
700	80	-1.290110991
705	85	-1.26231466
710	90	-1.235061518
715	95	-1.182080903
720	100	-1.156305702
725	105	-1.10607735
730	110	-1.057482587
735	115	-1.033753594
740	120	-0.987352599
745	125	-0.964651281
750	130	-0.920179445
755	135	-0.876866489
760	140	-0.834622084
765	145	-0.793364223
770	150	-0.773081624
775	155	-0.753018132

SEYITOMER

Unity Method

Coats & Redfern Method

Temp. K	Weight mg	Der. Wei. mg/min	1/T (K)	log (d.w/w.)
520	9.309	0.00487	0.001923	-3.2813741
525	9.304	0.005801	0.001905	-3.2051668
530	9.298	0.007642	0.001887	-3.0851825
535	9.289	0.009948	0.001869	-2.9702332
540	9.279	0.01214	0.001852	-2.8832825
545	9.267	0.01485	0.001835	-2.7952127
550	9.251	0.01838	0.001818	-2.7018432
555	9.232	0.02218	0.001802	-2.6193343
560	9.21	0.02618	0.001786	-2.54629
565	9.184	0.03101	0.00177	-2.4715301
570	9.154	0.03505	0.001754	-2.4169229
575	9.12	0.03872	0.001739	-2.3720595
580	9.083	0.04301	0.001724	-2.3246599
585	9.042	0.0464	0.001709	-2.2897465
590	8.996	0.05069	0.001695	-2.2491272
595	8.947	0.05273	0.001681	-2.2296197

Temp (K)	Alpha	1/T (1/K)	ln(-(ln(1- alp))/T^2)
520	0.024605	0.001923	-16.20005043
525	0.027534	0.001905	-16.10521421
530	0.031049	0.001887	-16.00222585
535	0.036321	0.001869	-15.86145033
540	0.042179	0.001852	-15.72749494
545	0.049209	0.001835	-15.58812303
550	0.058582	0.001818	-15.42712676
555	0.069713	0.001802	-15.26539198
560	0.082601	0.001786	-15.10680965
565	0.097832	0.00177	-14.94711448
570	0.115407	0.001754	-14.78987431
575	0.135325	0.001739	-14.63699498
580	0.157001	0.001724	-14.49338252
585	0.181019	0.001709	-14.35418877
590	0.207967	0.001695	-14.21630775
595	0.236673	0.001681	-14.08620377
600	0.265964	0.001667	-13.96763673
605	0.292912	0.001653	-13.87004226
610	0.318102	0.001639	-13.78696438
615	0.340949	0.001626	-13.71802293
620	0.362039	0.001613	-13.65910822
625	0.381957	0.0016	-13.6069825
630	0.401289	0.001587	-13.55896595
635	0.421207	0.001575	-13.51090384
640	0.441711	0.001563	-13.46271404
645	0.4628	0.00155	-13.41430465
650	0.485062	0.001538	-13.36385797
655	0.507323	0.001527	-13.31472141
660	0.529584	0.001515	-13.26665956
665	0.549502	0.001504	-13.22597073
670	0.567663	0.001493	-13.19063781
675	0.582308	0.001481	-13.16523216

SEYITOMER

Horowitz & Metzger

Tm = 593	θ	
T (K)	T-Tm	$\ln[-(\ln(1-\alpha))]$
520	-73	-3.692392804
525	-68	-3.57841768
530	-63	-3.456471836
535	-58	-3.29691684
540	-53	-3.144356664
545	-48	-2.986551441
550	-43	-2.807290201
555	-38	-2.627455755
560	-33	-2.450936084
565	-28	-2.273463013
570	-23	-2.098601585
575	-18	-1.928254901
580	-13	-1.767326309
585	-8	-1.610965078
590	-3	-1.456062678
595	2	-1.30908096
600	7	-1.173777415
605	12	-1.059585339
610	17	-0.960046467
615	22	-0.874778396
620	27	-0.79966926
625	32	-0.731479201
630	37	-0.667526312
635	42	-0.60365384
640	47	-0.539777687
645	52	-0.475804018
650	57	-0.409913249
655	62	-0.345450937
660	67	-0.282179892
665	72	-0.226396645
670	77	-0.176082383
675	82	-0.135806777

Ingraham & Marier B= 5

T (K)	weight (mg)	dw/dT	1/T (1/K)	$\log(dw/dT) - \log T + \log B$
520	9.309	9.30E-04	0.001923	-5.048783945
525	9.304	0.001144	0.001905	-4.962763275
530	9.298	0.001463	0.001887	-4.860061539
535	9.289	0.001837	0.001869	-4.765274621
540	9.279	0.002292	0.001852	-4.673209142
545	9.267	0.002827	0.001835	-4.586100689
550	9.251	0.003444	0.001818	-4.504329542
555	9.232	0.004119	0.001802	-4.430531187
560	9.21	0.004774	0.001786	-4.370335608
565	9.184	0.00555	0.00177	-4.30878546
570	9.154	0.006376	0.001754	-4.252356543
575	9.12	0.007154	0.001739	-4.206148905
580	9.083	0.007877	0.001724	-4.168097144
585	9.042	0.008625	0.001709	-4.132426758
590	8.996	0.009424	0.001695	-4.09764673
595	8.947	0.009992	0.001681	-4.075894536

BİBLİYOGRAFİK BİLGİ FORMU	
1- Proje No: YDABCAG-141	2- Rapor Tarihi: Eylül 1996
3- Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: Eylül 1995 - Eylül 1996	
4- Projenin Adı: Bitümlü Seyllerin Yanma Etkinliklerinin Araştırılması	
5- Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar: Yürütücü- Doç.Dr. Mustafa Versan Kok Aras.Gor. Ozgen Karacan, Aras.Gor. Reha Pamir, Dr. Mehmet Sener, Ilker Senguler Dr. Ender Okandan, Dr.Tanju Mehmetoglu	
6- Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Orta Doğu Teknik Üniversitesi Petrol ve Doğal Gaz Müh.Böl.	
7- Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü (MTA)	
8- Öz (Abstract):	
ÖZ	
<p>Bu çalışmada yurdumuzda üretilen ve düşük kalorifik değerlere sahip bitümlü şeyllerin yanma etkinlikleri ve kinetik analizleri araştırılmıştır. Proje kapsamında Beypazarı, Seyitömer, Hatlıdağ, Himmetoğlu, Mengen, Demirci, Sarıcakaya ve Çan sahalarından alınan bitümlü şeyll numuneleri ASTM standartlarına göre hazırlanmış, "proximate" ve "ultimate" analizleri gerçekleştirilmiş olup araştırmada kullanılan bitümlü şeyllerin ortalama üst kalorifik değer limitleri 780-1086 cal/gr; su oranları 1.60-12.90 %; kül oranları 60.50-80.50%; carbon oranları 5.63-14.24%; hidrojen oranları 1.30-2.20%; oksijen-nitrojen oranları 3.89-10.48% ve sülfür oranları 0.21-1.25% arasında değiştiği gözlenmiştir. -60 mesh elek ölçüsünde hazırlanan bitümlü şeyller üzerinde 5 °C/dak.lık ısıtma hızıyla ve 50 ml/dak. lik hava akışıyla yapılan DSC ve TG/DTG deneylerinde bitümlü şeyllerde yanma reaksiyonunda etkin olan organik kısım mevcudiyetinin % 65-80 arasında değiştiği gözlenmiştir. Yapılan DSC analizlerinde Himmetoğlu bitümlü şeyllinin ısıl değerinin yüksek olması içerdiği organik maddenin diğerlerine göre daha olgun olmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca TG/DTG analizlerinden Seyitömer ve Demirci bitümlü şeylllerinin yüksek miktarda nem içerdiği sonucuna varılmıştır. DSC analizlerinden alınan bir diğer sonuç ise Çan bitümlü şeylli hariç diğer tüm bitümlü şeyllerde organik madde transformasyonunun belirgin iki veya üç değişik bölgede gerçekleşmesidir. Kinetik parametrelerin tayininde en güvenilir yöntemin Coats & Redfern modeli olduğu sonucuna varılmıştır. Coats & Redfern modeline göre bitümlü şeyllerin aktivasyon enerjilerinin 37.5 - 173.8 kJ/mol arasında değiştiği, reaksiyon katsayısının ise tüm bitümlü şeyllerde 1 olduğu yapılan analizler sonucu bulunmuştur. Isıl kazanımı en yüksek olan Himmetoğlu bitümlü şeyllinin en yüksek aktivasyon enerjisi değerine sahip olduğu, değişik yapıya sahip bitümlü şeyllerin kinetik parametrelerinde farklı olduğu gözlenmiştir.</p> <p>Anahtar Kelimeler: BitümlüŞeyl, Yanma, Isısal Analiz, Kinetik, TÜrevsel Taramalı Kalorimetre, Termogravimetrik Analiz</p>	
Anahtar Kelimeler:	
9- Proje ile ilgili Yayın/Tebliğlerle ilgili Bilgiler	Bir makale (FUEL) Bir tebliğ (European Thermal Anal. Confe) gonderilecektir.
10- Bilim Dalı:	
Doçentlik B. Dalı Kodu: 617.02.00	ISIC Kodu:
Uzmanlık Alanı Kodu: 617.01.04	
11- Dağıtım (*):	<input type="checkbox"/> Sınırlı <input checked="" type="checkbox"/> Sınırsız
12- Raporun Gizlilik Durumu :	<input type="checkbox"/> Gizli <input checked="" type="checkbox"/> Gizli Değil

(*) Projenizin Sonuç Raporunun ulaştırılmasını istediğiniz kurum ve kuruluşları ayrıca belirtiniz