

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**LİNYİT VE ASFALTİTLERİN
SIVILAŞTIRILMASINDA
KATALİZÖR ETKİSİ**

34669

Kimya Müh. Hale SÜTCÜ

**F.B.E. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof.Dr.Salih DİNÇER

İSTANBUL, 1994

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

LİNYİT VE ASFALTİTLERİN
SIVILAŞTIRILMASINDA
KATALİZÖR ETKİSİ†

Tez Savunma Tarihi :

Tez Yöneticisi : Prof.Dr.Salih DİNÇER

Jüri Üyeleri :

† Bu çalışma Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Fonu (YÜAF 91-B-04-08-10) tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SEMBOL LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ	viii
TEŞEKKÜR	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK TARAMASI	3
2.1. Kömürün Özellikleri	3
2.1.1.Kömürün Tanımı ve Sınıflandırılması	3
2.1.2.Kömürün Yapısı	3
2.2. Linyitlerin Özellikleri	5
2.3. Asfaltitlerin Özellikleri	5
2.4. Kömürün Sıvılaştırılması	6
2.5. Kömürün Sıvılaştırmasını Etkileyen Faktörler	6
2.6. Kömür Sıvılaştırma Yöntemleri	6
2.7. Sıvılaştırma Ürünleri	7
2.8. Kömürün Sıvılaştırılmasında Kullanılan Katalizörler	7
2.8.1.Petrol Arıtım Teknolojisinin Hidroişlem Katalizörleri (Destek Maddeli Katalizörler)	8
2.8.2.Bazı Metal Halojenürler	9
2.8.3.Ucuz ve Atılabilir Tür Katalizörler	9
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	11
3.1. Kullanılan Maddeler	11
3.1.1.Linyit ve Asfaltit Numuneleri	11
3.1.2.Çözücüler	11
3.1.3.Katalizörler	14
3.2. Kullanılan Cihazlar	14
3.2.1. Otoklav	14
3.2.2. Gaz Kromatograf Sistemi	16

3.3.	Deneylerin Yapılışı	19
4.	DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA	27
4.1.	DeneySEL Sonuçların Hesaplanması	27
4.2.	Ürün Dağılımı ve Kullanılan Katalizörlerin Dönüşüm Üzerine Etkileri	33
	SONUÇLAR ve ÖNERİLER	51
	KAYNAKLAR	52
	ÖZGEÇMİŞ	

SEMBOL LİSTESİ

A	: Asfalten
BŞ	: Beyşehir
COT	: Karbon Monoksit Tüketimi
ÇH	: Çayırhan
G	: Gaz
GÖ	: Göynük
HT	: Hidrojen Tüketimi
K.Ç.	: Kırmızı Çamur
KE	: Keles
kkt	: Kuru Külsüz Temel
kt	: Kuru temel
K.Y.	: Kreozot Yağı
L	: Linyit
OR	: Orhaneli
PA	: Preasfalten
P_b	: İlk Soğuk Basınç
P_i	: İlgili Reaksiyon Sıcaklığında İlk Basınç
P_o	: İlgili Koşullardaki Reaksiyon Süresinin Sonundaki Basınç
P_s	: Son Soğuk Basınç
R	: Artık
S	: Çözücü
S_o	: Organik Kükürt
S_p	: Piritik Kükürt
S_s	: Sülfatık Kükürt
S_t	: Toplam Kükürt
SC	: Sabit Karbon
SL	: Silopi
S/L	: Çözücü/Linyit Oranı
ŞR	: Şırnak
T	: Reaksiyon Sıcaklığı
TD	: Toplam Dönüşüm
UM	: Uçucu Madde
Y	: Yağ

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Kömür İçin Önerilen Bazı Yapı Örnekleri	4
Şekil 3.1. Manyetik Karıştırıcılı Otoklavın Şematik Çizimi	17
Şekil 3.2. Gaz Kromatografinin Şematik Çizimi	18
Şekil 3.3. Otoklava Ait Sıcaklık-Zaman ve Basınç-Zaman Eğrileri	20
Şekil 3.4. Ürünlere Uygulanan Ayırma İşlemi	26
Şekil 4.1. Beyşehir Linyitinin Sıvılaşma Verimi	39
Şekil 4.2. Çayırhan Linyitinin Sıvılaşma Verimi	40
Şekil 4.3. Göynük Linyitinin Sıvılaşma Verimi	41
Şekil 4.4. Keles Linyitinin Sıvılaşma Verimi	42
Şekil 4.5. Orhaneli Linyitinin Sıvılaşma Verimi	43
Şekil 4.6. Silopi Asfaltitinin Sıvılaşma Verimi	45
Şekil 4.7. Şırnak Asfaltitinin Sıvılaşma Verimi	46
Şekil 4.8. H ₂ Gazı Varlığında CoMo Katalizörünün Ürün Dağılımına Etkisi	47
Şekil 4.9. H ₂ Gazı Varlığında K.Ç. Katalizörünün Ürün Dağılımına Etkisi	48
Şekil 4.10.3CO/lH ₂ Gaz Karışımı Varlığında K.Ç. Katalizörünün Ürün Dağılımına Etkisi	49

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1. Linyit ve Asfaltit Numunelerinin Çeşitli Analiz Sonuçları	12
Tablo 3.2. Linyit ve Asfaltit Numunelerinin Kükürt Analizi Sonuçları	13
Tablo 3.3. Kreozot Yağına İlişkin Analiz Sonuçları . .	15
Tablo 3.4. Linyit veya Asfaltit Numunesi Kullanılmadan Yapılan Boş Deneylerin Çalışma Koşulları. .	21
Tablo 3.5. Linyit Numunesi Kullanılarak Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Çalışma Koşulları (S = K.Y.; T = 440 °C ; P _b = 80 atm.) . . .	22
Tablo 3.6. Asfaltit Numunesi Kullanılarak Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Çalışma Koşulları (S = K.Y. ; T = 440 °C ; P _b = 80 atm.) . . .	23
Tablo 4.1. Linyit veya Asfaltit Numunesi Kullanılmadan Yapılan Boş Deneylerin Gaz Analizi Sonuçları.	29
Tablo 4.2. Linyit Numunesi Kullanılarak Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Gaz Analizi Sonuçları	30
Tablo 4.3. Asfaltit Numunesi Kullanılarak Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Gaz Analizi Sonuçları	31
Tablo 4.4. Linyit veya Asfaltit Numunesi Kullanılmadan Yapılan Boş Deneylerin Sonuçları	34
Tablo 4.5. Linyit Numunesi Kullanılarak Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Ürün Dağılımları. .	35
Tablo 4.6. Asfaltit Numunesi Kullanılarak Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Ürün Dağılımları. .	37

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımı yöneten ve her safhasında benden yardımlarını esirgemeyen bilgi kaynağım değerli Hocam Sayın Prof.Dr. Salih DİNÇER'e sonsuz şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında yakın ilgilerini ve bilimsel yardımlarını gördüğüm Sayın Doç.Dr.Esen BOLAT ve Sayın Doç.Dr. Sabriye PİŞKİN'e en içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Deney sonuçlarının bilgisayardan grafiksel olarak çıkmasında büyük yardımlarını esirgemeyen Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Devrek Fen-Edebiyat Fakültesi Öğretim üyesi Sayın Yard.Doç.Dr.Dilek DADAYLI'ya da teşekkürü bir borç bilirim.

Lisans ve Yüksek Lisans öğrenimim boyunca her zaman bana yardımcı olan can dostum, sevgili arkadaşım Kimya Müh. Ümran EMÜR'e de teşekkür ederim.

Bugünlere gelebilme çabalarımda benden maddi ve manevi desteklerini hiç bir zaman esirgemeyen annem , babam ve ağabeyim'e de sonsuz minnet ve şükranlarımı sunarım.

ÖZET

Bu çalışmada, CoMo ve kırmızı çamur katalizörlerinin 440°C sıcaklık ve 80 atm. gaz basıncında Beyşehir, Çayırhan, Göynük, Keles, Orhaneli linyitleri ve Silopi, Şırnak asfaltitlerinin sıvılaştırma verimleri üzerine etkileri incelenmiştir. H₂ gazı ortamındaki deneyler CoMo veya kırmızı çamur eşliğinde; 3CO/1H₂ gaz karışımındaki çalışmalar ise, katalizörsüz olarak veya kırmızı çamur varlığında yapılmıştır.

Bütün deneylerde çözücü olarak kreozot yağı kullanılmış, çözücü/linyit oranı (kuru temelde) 2, çalışma koşullarındaki reaksiyon süresi ise 1 saat olarak alınmıştır.

Sıvılaştırma sonucunda, CoMo katalizörü ile yağ veriminin yükseldiği belirlenirken, kırmızı çamurun kullanılması ile yağ veriminde belirgin bir davranış gözlenememiştir.

SUMMARY

In this study, the effects of CoMo and red mud catalysts on the liquefaction yields of Beyşehir, Çayırhan, Göynük, Kelles, Orhaneli lignites and Silopi, Şırnak asphaltites were investigated at 440°C and 80 atm. pressure. While in H₂ gas atmosphere, experiments were done using CoMo or red mud; in 3CO/1H₂ gas mixture atmosphere, experiments were done without any catalyst or using red mud.

In all experiments, creosote oil was used as the solvent, solvent/lignite ratio (mf) was taken as 2 and the reaction time at the specified conditions was taken as 1 hour.

As a result of liquefaction, it was determined that use of CoMo catalyst increased oil yields, but use of red mud did not show, in general, a significant effect on oil yields.

1. GİRİŞ

Petrol ve doğal gaz 20.yüzyıla damgasını vuran teknolojinin ve sosyal kalkınmanın ana ögesi olan enerjiyi ve kimyasal hammaddeleri sağlayan en önemli kaynaklardır. Bu kaynaklar, gelişmiş sanayii toplumları kadar, gelişmekte olan ülkelere de hızla tüketilmektedir. Petrol rezervlerinin ömrünün on'lu yıllarla ifade edilebilecek kadar kısa olması ve son yirmi yılda yaşanan üç petrol krizi, toplumları petrol ve doğal gaza alternatif olabilecek kaynakları aramaya zorlamıştır (Metecan ve diğerleri, 1991). Sanayileşme süreci içinde bulunan ülkemizde de, teknolojik sorunların başında enerji üretimi gelmektedir. Türkiye için en önemli enerji kaynaklarından biri katı yakıtlardır. Dolayısıyla, katı yakıt kaynaklarımızın büyük bir kısmını oluşturan linyitlerin ve özellikle düşük nitelikli linyitlerin değerlendirilmesi büyük önem taşımaktadır (Doğru, 1978).

Kömürden elde edilebilen gerek gaz, metalurjik kok veya elektrik enerjisi, gerekse sıvı yakıt (Doğru, 1978) gelecekte petrole karşı bir alternatif olarak ortaya çıkabilecektir (Narain et al, 1987).

Düşük kaliteli linyitlerimizin yüksek mineral madde ve kükürt içeriğine sahip olmaları nedeni ile (Durusoy ve Gürüz, 1989), hiç bir ön işleme tabi tutulmadan kullanılmaları çevreyi kirletmektedir (Bayraktar ve Özkaplan, 1984). Katı haldeki kömürün farklı sıcaklıklarda sıvı ürünlere dönüşümü olarak tanımlanabilen (Anderson, 1987) sıvılaştırma işlemlerinde kömür, çeşitli gereksinimleri karşılamak üzere, yüksek enerji yoğunluğu olan, kolayca depolanıp taşınabilen ve çevre kirliliği yaratmayan sıvı ürünlere dönüştürülür (Erdem, 1991) ve aynı zamanda kömürler, katalizör kullanılarak

yapılan sıvılaştırma reaksiyonlarında hetero atomları (S,N,O) giderilerek temizlenebilir (Hirschon et al, 1986). Dolayısıyla, düşük nitelikli kömürlerden sıvı yakıt eldesinin araştırılmasının uygun olacağı düşünülmektedir (Durusoy ve Gürüz, 1989).

1869 yılında Berthelot, hidrojen fakir ve yoğun bir aromatik yapıya sahip olan kömüre hidrojen eklenmesi ve büyük kömür moleküllerinin küçük moleküllere parçalanması şeklinde de düşünülebilen hidrojenasyon yolu ile, taşkömürünü sıvı hale getirmiştir. Daha sonra, Bergius, başka bir sistemle taşkömürünün hidrojenasyonu için çalışmıştır. Hidrojenasyon olayının mekanizmasını araştıranlar, bunun kömürün termik olarak reaktif parçalara ayrılmasından ibaret olduğunu, bu ayrılma işleminde de metal halojenürlerinin katalizör rolü oynadıklarını iddia etmişlerdir (Nakoman, 1971). Katalizör kullanımının başlaması ile bu yöntem katalitik hidrojenasyon olarak gelişmesini sürdürmüştür. Kömürdeki kükürt, bütün hidrojenasyon katalizörleri için zehirli madde olarak düşünülmüştür. 1924'de Pier tarafından hazırlanan kükürde karşı dirençli hidrojenasyon katalizörleri, molibden sülfid ve oksitleri, tungsten ve demir grubu metalleridir (Anderson, 1987).

Bu çalışmada Beyşehir, Çayırhan, Göynük, Keles, Orhaneli linyitleri ve Silopi, Şırnak asfaltitleri ile çalışılmış, kreozot yağı varlığında, H_2 veya $3CO/lH_2$ gaz karışımı ortamında, CoMo ve kırmızı çamur katalizörlerinin sıvılaştırma verimleri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Kömürün Özellikleri

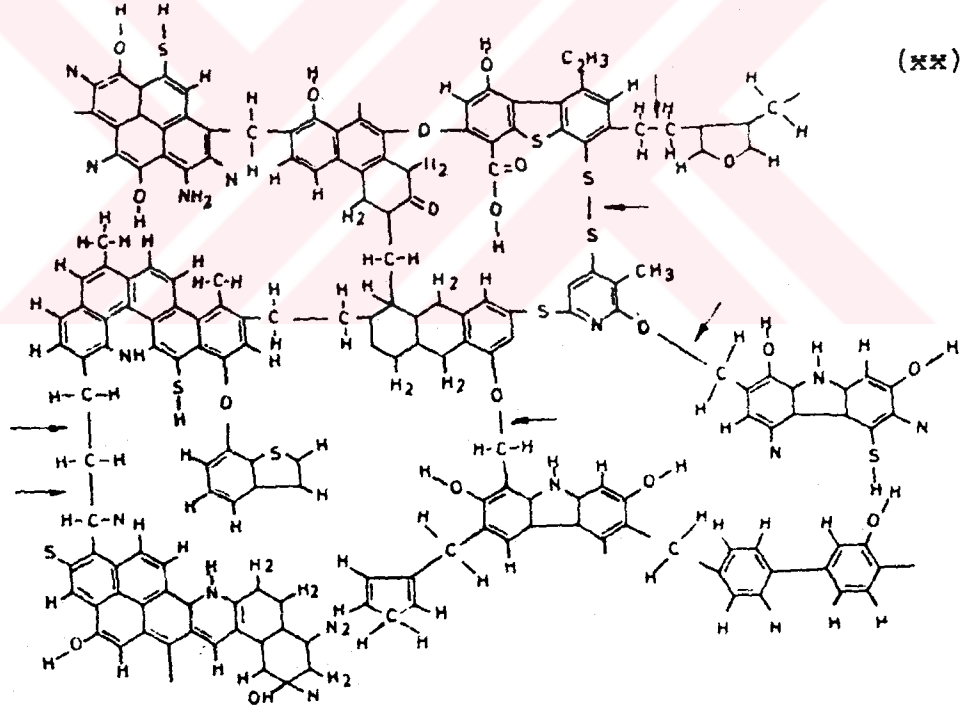
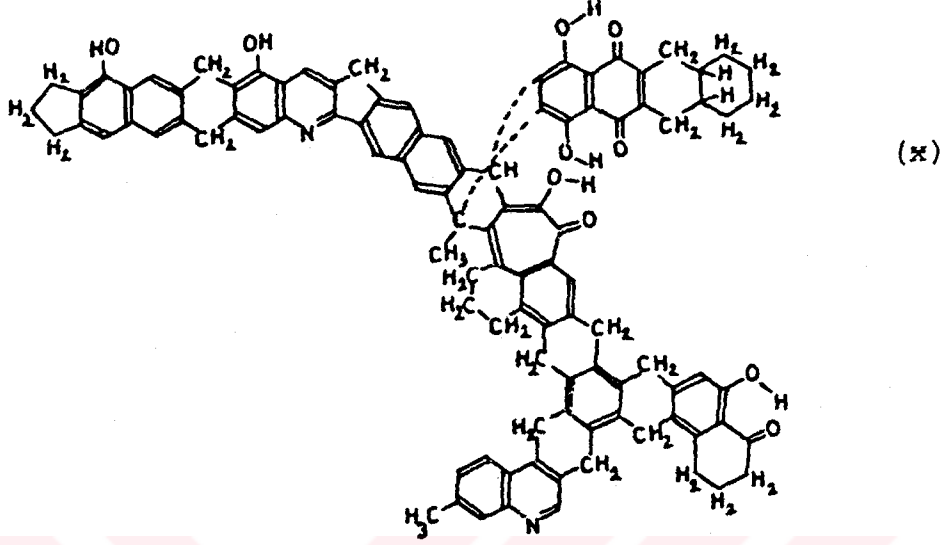
2.1.1. Kömürün Tanımı ve Sınıflandırılması

Kömür, bitki kalıntı birikimlerinin biyokimyasal ve fiziksel etkilerle uygun ortamlarda, zamanla değişimi sonucu oluşan (Özpeker, 1988) ve havanın oksijeni ile doğrudan doğruya yanabilen, %55-95 oranında serbest ya da bileşim halinde karbon içeren, organik bir sedimenttir (Buzkan, 1987).

Özellikleri birbirinden çok farklı olan kömürlerin sınıflandırılmasında, temel olarak alınabilecek çok sayıda değişken vardır. Bitkisel maddelerin kömürleşmesi sırasında karbon yüzdesinin arttığı, buna karşılık H, O ve N oranlarının azaldığı bilindiğine göre, bu kimyasal elemanların miktarları analizlerle tespit edilerek, materyalin hangi kömürleşme safhasında olduğu bulunabilir (Nakoman, 1971).

2.1.2. Kömürün Yapısı

Kömür, açık kahverengiden siyaha kadar değişen renklere, yanmasını kolaylaştıran gözenekli bir yapıya ve karbon miktarı ile orantılı olarak değişen bir sertliğe sahiptir (Pişkin, 1988 a). Tek düze bir madde değildir ve değişik bileşenlerden oluşmaktadır (Doğru, 1987). Kömürün yapısındaki organik maddelere "maseraller" denir (Özpeker, 1988). Bunlar, fiziksel ve kimyasal yapılarına göre vitrinit, ekzinit veya lip-tinit ve inertinit olmak üzere üç gruba ayrılır. Aynı kömüre ait bu üç maseral grubu incelenecek olursa, vitrinitte oksijen, liptinitte hidrojen, inertinitte ise karbon daha fazladır (Doğru, 1978). Kömürdeki organik materyali temsil eden pek çok molekül yapısı önerilmiştir. Bunlardan bazıları Şekil 2.1.'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Kömür İçin Önerilen Bazı Yapı Örnekleri

(x) Given, 1975.

(xx) Nowaski, 1979.

Kömürde, inorganik, kül yapıcı elemanlar olan mineral maddeler de bulunmaktadır (Gorin, 1981). Bu minerallerin %90'ı kil, karbonat, sülfür ve silis mineralleri adı altında toplanabilir (Doğru, 1978). Mineral maddenin, kömürün dönüştürülmesi proseslerinde inert olmayabileceği ve sıvılaştırma işlemlerinde katalitik etki gösterdiği saptanmıştır (Gorin, 1981).

2.2. Linyitlerin Özellikleri

Linyitler, bünyelerinde %60-77 C, %15-30 O₂, %5-5,5 H₂, %0,8-2 N₂ içeren, ısı değeri en fazla 7000 kcal/kg, nem oranı %8-10'dan fazla, çizgi rengi kahverengi olan katı yakıtlardır (Kural, 1988).

Linyitler, genel olarak fiziksel ve kimyasal özelliklerine, ısı değerlerine, içerdikleri nem miktarlarına ve oluşukları devirlere göre sınıflandırılır. Nemin yüksekliği linyitlerin ısı değerini düşüren en büyük etkenlerden biridir. Nemin büyük bir kısmı kurutma yolu ile atılarak kömürün ısı değeri yükseltilebilir (Arıoğlu ve Kural, 1988).

2.3. Asfaltitlerin Özellikleri

Yarı asfaltik ve asfaltik petrol, belli bir zaman süreci içinde hafif kısımlarını kaybederek ısının ve basıncın etkisi altında ve büyük bir olasılıkla ortamdaki çeşitli metal oksitlerin katalitik etkisi ile, fiziksel değişimler ve oksidasyon, sülfürizasyon, polimerizasyon, kondensasyon gibi bir seri karmaşık kimyasal değişimler sonucu (metamorfoz), çeşitli yapıdaki asfaltik maddeleri oluşturur (M.T.A., 1976).

Asfaltitler, sert, uçucu olmayan, koyu renkli (Erdem,1984), karbon sülfürde çözünebilen katı maddelerdir. Güneydoğu Anadolu Bölgesindeki mevcut asfaltitlerin değerli metalleri (V,Ni, Mo ve Ti gibi) ve radyoaktif mineralleri (U₃O₈ ve ThO₂ gibi)

içerdiği bilinmektedir (Arabacıoğlu, 1991). Ayrıca asfaltitlerin yüksek kalorifik değer taşımaları ve teknolojik gelişmeler çerçevesinde gaz, sıvı ve katı yakıt eldesine potansiyel oluşturmaları, özellikle enerji kaynağı olarak önem kazanmalarına yol açmıştır (M.T.A., 1976).

2.4. Kömürün Sıvılaştırılması

Kömürün sıvılaştırılmasının ana amacı, aromatik halkalar arasındaki zincirlerin parçalanarak hidrojen eklenmesi veya karbon atılması işlemi ile kömürden sıvı yakıt ve kimyasal madde elde edilmesidir (Pişkin, 1988 b). Buna göre, sıvılaştırmada temel esas H/C oranını yükseltmek (Cusumano et al, 1978) ve kompleks polimerik yapının daha küçük molekül ağırlıklı parçalara kırılmasını sağlamaktır (Erdem, 1991). Dolayısı ile sıvılaştırma açısından önemli olan H/C oranının fazla olduğu kömürler daha rahat sıvılaştırılabilir (Whitehurst et al, 1980).

2.5. Kömürün Sıvılaşmasını Etkileyen Faktörler

Sıvılaştırmaya etki eden faktörler olarak, kömür türü, basınç ve sıcaklık, çözücü ortamı, katalizör, gaz fazı, deney süresi, reaktör tipi, reaksiyon sıcaklığına kadar ısıtma hızı, karıştırma veya çalkalama sayılabilir (Öner, 1989).

2.6. Kömür Sıvılaştırma Yöntemleri

Sıvılaştırma prosesleri aşağıdaki gibi gruplandırılabilir:

- 1) Piroliz,
- 2) Çözücü ekstraksiyonu,
- 3) Hidrojen ile doğrudan sıvılaştırma,

- 4) Dolaylı sıvılaştırma (Fossil Energy Research Program, 1976).

2.7. Sıvılaştırma Ürünleri

Kömür sıvıları, genellikle yüksek sıcaklık ve basınç altında kömürden elde edilen çözünebilir ürünlere verilen isimdir.

Bu sıvı ürünlerin belirli çözücülerde çözünbilme özellikleri farklıdır. Buna göre kömür sıvıları çözünürlük özelliklerine göre;

- 1) Hekzan veya pentanda çözünenler (yağlar),
- 2) Hekzan veya pentanda çözünmeyip, toluen veya benzen-de çözünenler (asfaltenler),
- 3) Toluen veya benzende çözünmeyen, buna karşılık tetrahidrofuran veya piridinde çözünenler (preasfaltenler) olarak sınıflandırılabilir (Farcasiu, 1977).

2.8. Kömürün Sıvılaştırılmasında Kullanılan Katalizörler

Katalizörler, kömürde mevcut olan heteroatomların (S,N, O) giderilmesi, kullanılan çözücünün hidrojenlenmesi, H/C oranının yükseltilmesi ve reaksiyon hızının arttırılması amacı ile kullanılır (Bolat, 1989). Bir çok proste bu kademe-lerin hemen hemen tümü katalizör varlığında gerçekleşir. Katalizör kullanımı ek bir maliyete neden olmasına rağmen, kazanılan zaman ve verim artışı toplam birim maliyetini düşürür (Öner, 1989).

Katalizör/Kömür oranı ile tepkime hızı doğru orantılı olduğundan ve bununla birlikte hidrojen tüketiminin artması ve seçiciliğin düşmesi söz konusu olduğundan bu oranın uygun bir değerde olması gerekir (Ellington, 1977).

Kömürün yapısında bağ bölünmelerinin gerçekleştiği bölgelerde katalizör parçacıklarının kömür ile teması sıvılaştırma prosesini kolaylaştırır. Böylelikle sıvı verimi ve ürün kalitesi de artar (Artok et al, 1992).

Kömürün sıvılaştırılmasında kullanılabilecek olan katalizörler üç grupta incelenebilir:

- 1) Petrol arıtım teknolojisinin hidroişlem katalizörleri (destek maddeli katalizörler),
- 2) Bazı metal halojenürler,
- 3) Ucuz ve atılabilir tür katalizörler (Durusoy ve Gürüz, 1989).

2.8.1. Petrol Arıtım Teknolojisinin Hidroişlem Katalizörleri (Destek Maddeli Katalizörler)

Ana bileşen olarak bir VI.grup metali (Cr, Mo, W) ve zenginleştirici olarak da bir veya daha çok VIII.grup metallerinden (Fe, Co, Ni) meydana gelirler. γ -Alumina destek maddesi olarak kullanılır (Bayraktar ve Özkaplan, 1982). Bu metallerin oksitlenmiş veya sülfürlenmiş halleri katalizör olarak kullanılmaktadır.

Bunların içinde CoMo (%3 CoO, %15,1 MoO₃, γ -Al₂O₃) en önemli ticari katalizördür. Çapları genellikle 1/10" - 1/16" arasında değişmektedir ve silindirik veya küresel biçimde özel olarak hazırlanmıştır (Hirschon et al, 1986). CoMo katalizörlerinin kükürt giderimi için daha seçici oldukları ve daha az hidrojen tükettikleri bilinmektedir.

Katalizör kullanılarak yapılan proseslerde, katalizörün sistemde etkili olabilmesi için, öncelikle kömürün sıvılaşması ve katalizör gözeneklerine sızabilecek küçüklükte moleküllere ayrılması gerekir. Buna göre, katalizörün bulunması, kömürün ilk ara ürünlere (preasfalten, asfalten) dönüşümünde pek etkili olamaz (Pişkin, 1988 b).

Doğrudan kömür sıvılaştırma prosesleri için yaygın olarak kullanılan katalizör, alumina destekli sülfittenmiş CoMo katalizörüdür. Bu katalizör, kömürden türeyen sıvı ürünlerde bulunan heteroatomlar tarafından deaktivasyona uğramaz (Cusumano et al, 1978).

2.8.2. Bazı Metal Halojenürler

En önemlileri çinko ve kalay halojenürleridir (Gürüz ve diğerleri, 1987). Bu tip katalizörlerin içinde en aktif olanı alüminyum tuzudur. Bunlar, kısa reaksiyon süresinde ve düşük hidrojen basıncı altında etkili olabilirler. Buna karşılık, üründen geri kazanılmaları oldukça güç olmaktadır (Öner, 1989). Düşük erime noktasına sahiptirler, dolayısıyla, düşük reaksiyon sıcaklığında da etkilidirler (Derbyshire, 1990). Özet olarak, bu gruptaki katalizörlerin yüksek etkinlik ve seçicilik gösterdikleri kanıtlanmıştır. Fakat bunun sebepleri ve mekanizmaları henüz tam olarak açıklık kazanamamıştır (Pişkin, 1988 b).

2.8.3. Ucuz ve Atılabilir Tür Katalizörler

Bahsedilen ilk iki grup katalizörlerin yüksek maliyeti araştırmacıları ucuz ve atılabilir türdeki katalizörleri aramaya yönlendirmiştir (Pişkin, 1988 b). Bu çeşit katalizörler, başta pirit olmak üzere demir içeren kömür mineralleri ile etkin metal içerikli endüstriyel artıkları ve cevherleri kapsamaktadır (Durusoy ve Gürüz, 1989).

Katalizörler özel olarak hazırlanabildiği gibi, kırmızı çamur gibi endüstriyel metal artıkları da aynı amaç için kullanılmaktadır. Demir oksit, demir sülfat ve alüminyum endüstrisinin alumina, silika ve demir oksit içeren artığı olan kırmızı çamurun (Erdem, 1991) II.Dünya Savaşı sırasında Almanya'da kömür sıvılaştırma işleminde katalizör olarak kullanıldığı bilinmektedir.

Bazı araştırmacılar, kırmızı çamur ile birlikte Na_2S kullanmışlar ve bununla da yağ veriminin arttığını gözlemişlerdir (Oelert ve Yıldırım, 1983).

Kömürdeki mevcut mineral maddenin özellikle hidrojen basıncı altında yapılan sıvılaştırma işleminde katalitik etkisinin olduğu belirlenmesine rağmen, hidrojen gazının olmadığı proseslerde ise bunların etkisi oldukça az olmaktadır (Whitehurst et al, 1980).

Katalizör kullanılarak yapılan sıvılaştırma proseslerinde elde edilen ürünler düşük derecede H/C oranına sahip olmalıdır. Yani bu katalizör, aşırı hidrojen tüketimine sebebiyet vermemelidir. Ayrıca, katalizörlerin aktif ömrü fazla olmalıdır (Bayraktar, 1981).

Sıvılaştırma reaksiyonlarında katalizörün aktifliğini kaybetmesi katalizör zehirlerinden ileri gelmektedir. Bunlar, genelde katalizör ile kimyasal tepkimeye girebilen maddelerdir. Yoğuşabilme ve katalizörün aktif yüzeyini bozma özelliklerine sahiptirler (Avcı, 1993). Sıvılaştırma proseslerinde katalizörün aktifliğini kaybetmesi karbon ve mineral madde tarafından kirlenmesinden kaynaklanabilir (Bayraktar, 1981).

Katalizörlerin uygulama kriterleri, katalizörün aktivitesi, bu aktivitenin sürekliliği, üründen geri kazanılabilirliği ve tekrar kullanılabilirliği ve reaktanlar ile ilişkisi üzerine kurulmuştur (Narain et al, 1987). Katalizörün aktivitesi, onun kömür yapısına nüfuzuna, reaksiyon şartlarındaki durumuna ve kullanılan çözücünün cinsine bağlıdır (Derbyshire, 1988).

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Kullanılan Maddeler

3.1.1. Linyit ve Asfaltit Numuneleri

Bu çalışmada gerekli olan linyit ve asfaltit numunelerinin, sıvılaştırma proseslerinde kullanılabilmesi için standart kırma ve öğütme yöntemleri ile parçacık boyutu 0,2 mm'ye indirgenmiştir. Bunlar kurutularak, nem miktarları bulunmuş ve cam şişeler içerisinde saklanmıştır.

Kullanılan numunelerin karbon, hidrojen ve azot yüzdele-ri Almanya'da Beller Mikroanaliz laboratuvarlarında saptanmıştır. Kısa analiz değerleri ise daha önce aynı numunelerle yapılan çalışmadan alınmıştır (Kavlak, 1992).

Kükürt türleri tayini ASTM D 2492-80 (1980) yöntemine uygun olarak yapılmıştır. Hesaplanan sülfat ve piritik kükürt yüzdeleri toplamı, toplam kükürt yüzdesinden çıkarılarak organik kükürt yüzdesi bulunmuştur. Tüm analiz sonuçları Tablo 3.1. ve 3.2. 'de verilmiştir.

3.1.2. Çözücüler

Sıvılaştırma sonucu elde edilen ürünlerin tekrar kendi aralarında birleşmesini engelleyerek daha büyük moleküllerin oluşmasını önlemek amacı ile, bütün deneylerde, çözücü olarak, bozundurucu çözücü grubuna giren kreozot yağı kullanılmıştır. Taşkömürü katranının damıtılması sonucu elde edilen yüksek kaynama noktalı bu kömür türevi çözücü, Karabük Demir Çelik

Tablo 3.1. Linyit ve Asfaltit Numunelerinin Çeşitli Analiz Sonuçları⁺

LİNYİT veya ASFALTİT	K I S A A N A L İ Z					Üst Isıl Değer (kcal/kg)	E L E M E N T E L A N A L İ Z				
	Nem (%)		UM (% kt)	SC (% kt)	KÜL (% kt)		C ⁺⁺ (%kt)	H ⁺⁺ (%kt)	N ⁺⁺ (%kt)	S _t (%kt)	O ⁺⁺⁺ (%kkt)
	Orjinal Nem	Kurutulmuş Numune Neml									
BŞ	41,34	1,10	19,69	27,10	53,21	60,14	5,90	2,34	4,38	27,24	
ÇH	10,77	0,66	17,73	38,15	44,12	60,06	5,19	2,21	7,82	24,72	
GÖ	23,19	1,33	30,60	55,82	13,58	63,46	4,97	2,32	1,82	27,43	
KE	26,78	0,72	32,30	48,69	19,01	65,08	5,74	1,85	4,86	22,47	
OR	21,18	0,86	33,66	58,61	7,73	66,78	5,43	0,91	2,99	23,89	
SL	0,80	0,42	10,26	61,74	28,00	74,82	7,06	1,35	9,65	7,12	
ŞR	1,04	0,40	18,77	39,70	41,53	87,91	6,73	1,29	1,57	2,50	

⁺ Kavlak, 1992.⁺⁺Almanya'da Beller Mikroanaliz Laboratuvarlarında Yapılmıştır.⁺⁺⁺Farktan bulunmuştur.

Tablo 3.2. Linyit veya Asfaltit Numunelerinin
Kükürt Analizi Sonuçları

LİNYİT veya ASFALTİT	KÜKÜRT ANALİZİ SONUÇLARI			
	S_t^+ (%kkt)	S_s (%kkt)	S_p (%kkt)	S_o (%kkt)
BŞ	4.38	0.74	1.69	1.95
ÇH	7.82	1.11	5.47	1.24
GÖ	1.82	0.32	1.05	0.45
KE	4.86	0.12	2.70	2.04
OR	2.99	0.03	1.10	1.86
SL	9.65	0.27	2.10	7.28
ŞR	1.57	0.30	0.98	0.29

⁺Kavlak, 1992.

İşletmesi Kok Fabrikasından sağlanmıştır. Kreozot yağına ait analizler Tablo 3.3'de verilmiştir.

3.1.3. Katalizörler

Bu çalışmada CoMo ve kırmızı çamur olmak üzere iki farklı katalizör kullanılmış ve bunların sıvı verimleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. CoMo katalizörü, alumina üzerine tutulmuş %4 CoO ve %10 MoO₃'den ibarettir ve 2,6-3 mm. çaplarında küçük silindirik parçacıklar biçimindedir. %35,96 Fe₂O₃, %21,04 Al₂O₃, %15,03 SiO₂, %9,3 Na₂O, %4,56 TiO₂ ve %3,5 CaO içeren kırmızı çamur toz halinde bulunmaktadır.

CoMo katalizörü PETKİM, kırmızı çamur katalizörü ise Seydişehir Alumina Fabrikası'ndan sağlanmıştır.

Katalizör kullanılarak yapılan deneylerde katalizör/kömür (kuru temelde) oranı kaynaklara (Bolat, 1989; Dinçer ve diğerleri, 1989; Yalın, 1990) dayanılarak CoMo katalizörü için %7,5, kırmızı çamur katalizörü için ise %3 olarak alınmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

3.2.1. Otoklav

Kömürün sıvılaştırılması yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında gerçekleştiği gibi, bunların yanında karıştırma ve ısıtma da oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Dolayısı ile, sıvılaştırma işleminin gerçekleştiği otoklavın, sözkonusu parametrelerin yanında, sürekli ölçüm ve kontrole yönelik

Tablo 3.3. Kreozot Yağına İlişkin Analiz Sonuçları⁺

ANALİZ	KREOZOT YAĞI
C ⁺⁺ (%)	90.58
H ⁺⁺ (%)	6.71
N ⁺⁺ (%)	0.56
S ⁺⁺ (%)	0.29
O ⁺⁺⁺ (%)	1.86
Yoğunluk ^x (kg/m ³)	1.06
Fenol ^x (%)	5.4
Su ^x (%)	0.8
Kaynama Aralığı ^x (°C)	205-355

⁺Kavlak, 1992.

⁺⁺Almanya'da Beller Mikroanaliz.

Laboratuvarlarında Yapılmıştır.

⁺⁺⁺Farktan bulunmuştur.

^x Karabük Demir-Çelik Fabrikası

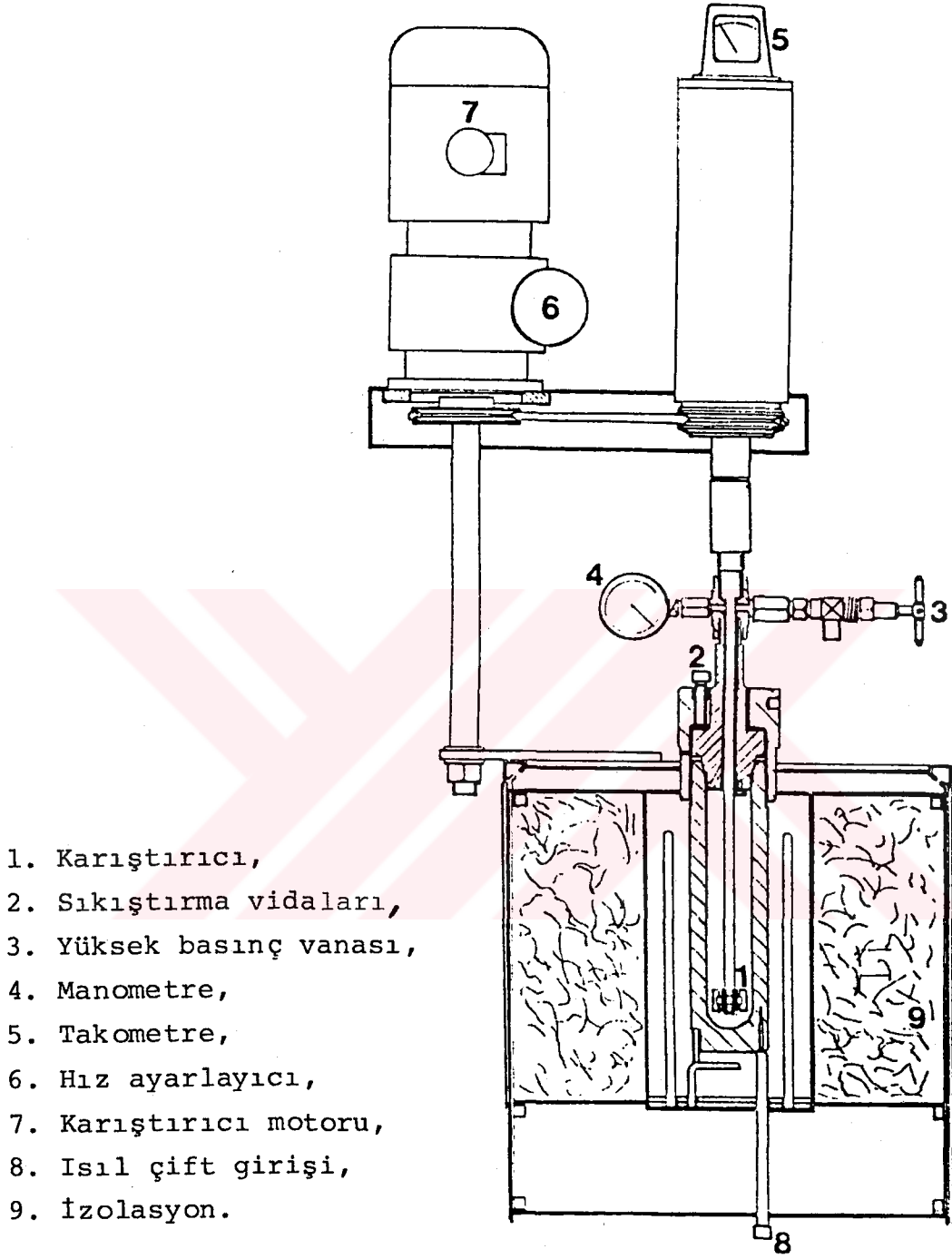
Laboratuvarlarında Yapılmıştır.

Özelliklere de sahip olması gerekir. Bu nedenle, sözü edilen parametreleri sağlayabilen bir otoklav kullanılmıştır. Otoklav şematik olarak Şekil 3.1.'de gösterilmiştir. Ernst Haage yapımı olan otoklav, 250 ml. kapasiteli, maximum 300 atm. basınç ve 500 °C sıcaklığa dayanıklı, manyetik karıştırıcılı ve paslanmaz çeliktendir. İç çapı 4 cm., derinliği 21 cm. olan otoklavın dip kısmı yarı küreseldir.

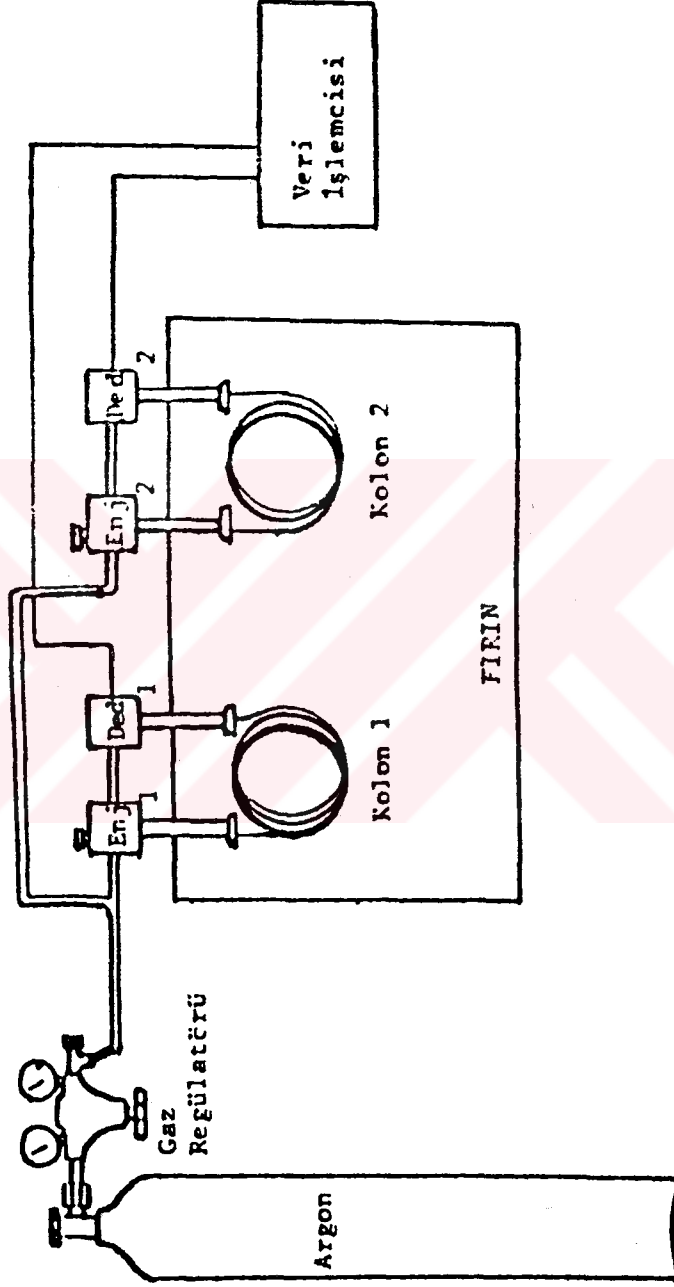
Manyetik karıştırıcının ve gaz giriş-çıkışını sağlayan iğne gaz vanasının bulunduğu kapak konik olarak otoklava oturtmakta ve üstten dört vida ile sıkıştırılmaktadır. Otoklavın iç basıncı kapak üzerindeki bir manometreden okunmaktadır. Karıştırıcının etrafından soğuk su geçirilmektedir. Otoklavın ısıtılması 2,4 kw'lık elektrikli ısıtıcı ile yapılmakta, sıcaklığı ise otoklavın dip kısmında bulunan bir yuvaya yerleştirilen Ni-Cr-Ni ısıtıcıya bağlı sayısal termometre ile okunmaktadır. Ayrıca ısıtma otomatik olarak kontrol edilmektedir.

3.2.2. Gaz Kromatograf Sistemi

Sıvılaştırma sonucunda oluşan gaz ürünlerin analizi Shimadzu marka GC-9A gaz kromatografında yapılmıştır. TCD ve FID olmak üzere kromatografda iki adet dedektör vardır. Gaz ürünlerin analizi yapılırken TCD dedektörü ve iki farklı kolon kullanılmıştır. Dolgu maddesinin tanecik boyutu 80-100 mesh olan 4 mm. iç çaplı ve 2 m. uzunluğundaki Porapak Q kolonunda H_2 , CH_4 , CO_2 ve C_2H_6 gazlarının; dolgu maddesinin tanecik boyutu 60-80 mesh olan 3 mm. iç çaplı ve 2 m. uzunluğundaki Moleküler elek 13 X kolonunda ise H_2 , CH_4 ve CO gazlarının ayırımı yapılabilmektedir. Gaz kromatograf sisteminin şematik çizimi Şekil 3.2.'de verilmiştir. Gaz ürünler iki tarafı musluklu cam numune kaplarına alınarak, 1 cc'lik basınca dayanıklı şırınga ile gaz kromatografına analiz için enjekte



Şekil 3.1. Manyetik Karıştırıcılı Otoklavın Şematik Çizimi
(Öner, 1989).



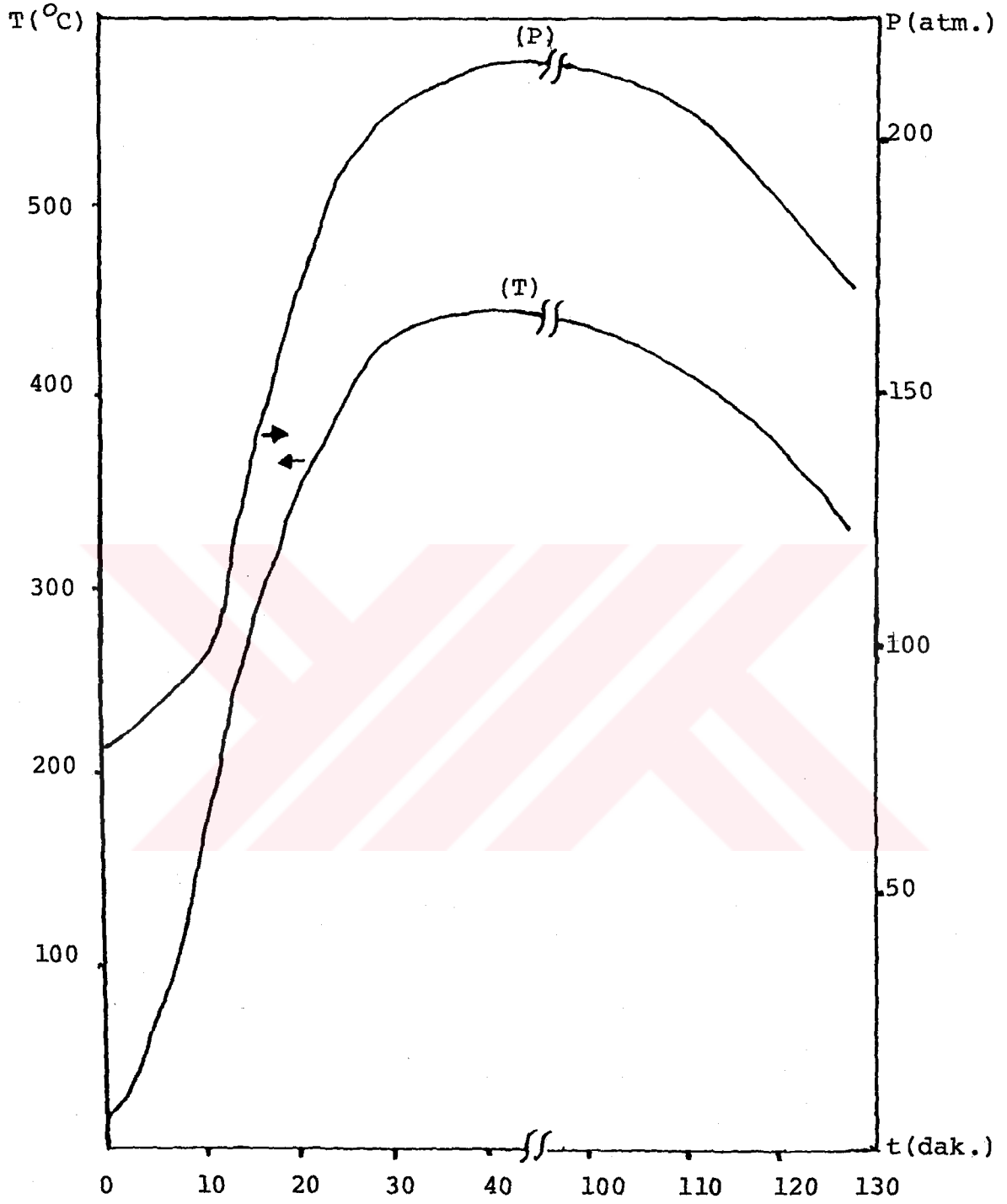
Şekil 3.2. Gaz Kromatografın Şematik Çizimi (Kavlak, 1992).

edilmiştir. Bu sistemde taşıyıcı gaz olarak argon gazı kullanılmıştır.

3.3. Deneylerin Yapılışı

Bütün deneyler için çözücü/linyit oranı (S/L) kuru temelde 2 olarak alınmıştır. Otoklava çözücü (kreozot yağı), kömür numunesi (linyit veya asfaltit numunesi) ve katalizör (CoMo veya kırmızı çamur) sırası ile tartılarak konulmuştur. Otoklavın kapağı kapatılarak, üzerindeki vidalar karşılıklı olarak sıkıştırılmıştır. Yüklenen karışımın homojenliğini sağlamak üzere, karıştırıcı 1 dak. süre ile çalıştırılmıştır. Daha sonra otoklav içindeki havanın çıkarılması için 1-2 defa 5 atm.'e kadar çalışılacak gazdan otoklavın içine gönderilmiş ve boşaltılmıştır. Bu işlemin yapılmasından sonra, deney koşullarına göre saptanan basınca kadar (80 atm.) çalışılacak gazdan gönderilmiş, sıcaklık ayarı (440 °C) vakyak kontrollü olarak yapılmış, karıştırıcı 560 devir/dak.'ya ayarlanarak çalıştırılmış, karıştırıcının etrafından geçen suyun musluğu açılmış, ve ısıtıcı çalıştırılarak deney başlatılmıştır. Otoklavın sıcaklığı yaklaşık 30-40 dak. sonra istenilen değere ulaşmıştır. Bu süre boyunca sıcaklık ve basınç değerleri not edilmiştir. Arzulanan sıcaklık değeri 1 saat süre ile otomatik olarak ± 2 °C sapma ile sabit tutulmuştur. Bu süre sonunda ısıtıcılar kapatılarak, ilk 30 dakikadaki soğuma sonunda sıcaklık ve basınç değerleri not edilmiştir. Otoklava ait ısınma ve soğuma eğrileri Şekil 3.3.'de gösterilmiştir. Bundan sonra bütün cihazlar kapatılarak, otoklav gece boyunca soğumaya bırakılmıştır; ertesi gün otoklavın soğuk basıncı okunmuştur. Yapılan deneylerin çalışma koşulları Tablo 3.4, 3.5 ve 3.6' da verilmiştir.

Sıvılaştırma sonucunda oluşan gaz ürünler iki tarafı musluklu cam numune kaplarına alınmış, buradan da 1 cc'lik gaz şırıngası ile gaz numuneleri kromatografa verilmiştir. Gaz kromatografin kolon sıcaklığı 50 °C, enjektör ve dedektör



Şekil 3.3. Otoklava Ait Sıcaklık-Zaman ve Basınç-Zaman Eğrileri.

Tablo 3.4. Linyit veya Asfaltit Numunesi Kullanılmadan
Yapılan Boş Deneylerin Çalışma Koşulları.

DENEY NO	ÇÖZÜCÜ	KATALİZÖR	ORTAM GAZI	T (°C)	P _b (atm.)
1 ^o	K.Y.	CoMo	H ₂	440	80
2 ^o	K.Y.	K.Ç.	H ₂	440	80
3 ^o	K.Y.	Katalizörsüz	3CO/1H ₂	440	80
4 ^o	K.Y.	K.Ç.	3CO/1H ₂	440	80

Tablo 3.5. Linyit Numunesi Kullanılarak Yapılan
Sıvılaştırma Deneylerinin Çalışma Koşulları.

DENEY NO	LİNYİT	KATALİZÖR	ORTAM GAZI
1	BŞ	CoMo	H ₂
2	BŞ	K.Ç.	H ₂
3	BŞ	Katalizörsüz	3CO/1H ₂
4	BŞ	K.Ç.	3CO/1H ₂
5	ÇH	CoMo	H ₂
6	ÇH	K.Ç.	H ₂
7	ÇH	Katalizörsüz	3CO/1H ₂
8	ÇH	K.Ç.	3CO/1H ₂
9	GÖ	CoMo	H ₂
10	GÖ	K.Ç.	H ₂
11	GÖ	Katalizörsüz	3CO/1H ₂
12	GÖ	K.Ç.	3CO/1H ₂
13	KE	CoMo	H ₂
14	KE	K.Ç.	H ₂
15	KE	Katalizörsüz	3CO/1H ₂
16	KE	K.Ç.	3CO/1H ₂
17	OR	CoMo	H ₂
18	OR	K.Ç.	H ₂
19	OR	Katalizörsüz	3CO/1H ₂
20	OR	K.Ç.	3CO/1H ₂

(S = K.Y.; T = 440 °C; P_b = 80 atm.)

Tablo 3.6. Asfaltit Numunesi Kullanılarak Yapılan
Sıvılaştırma Deneylerinin Çalışma Koşulları

DENEY NO	ASFALTİT	KATALİZÖR	ORTAM GAZI
21	SL	CoMo	H ₂
22	SL	K.Ç.	H ₂
23	SL	Katalizörsüz	3CO/1H ₂
24	SL	K.Ç.	3CO/1H ₂
25	ŞR	CoMo	H ₂
26	ŞR	K.Ç.	H ₂
27	ŞR	Katalizörsüz	3CO/1H ₂
28	ŞR	K.Ç.	3CO/1H ₂

(S = K.Y. ; T = 440 °C ; P_b = 80 atm.)

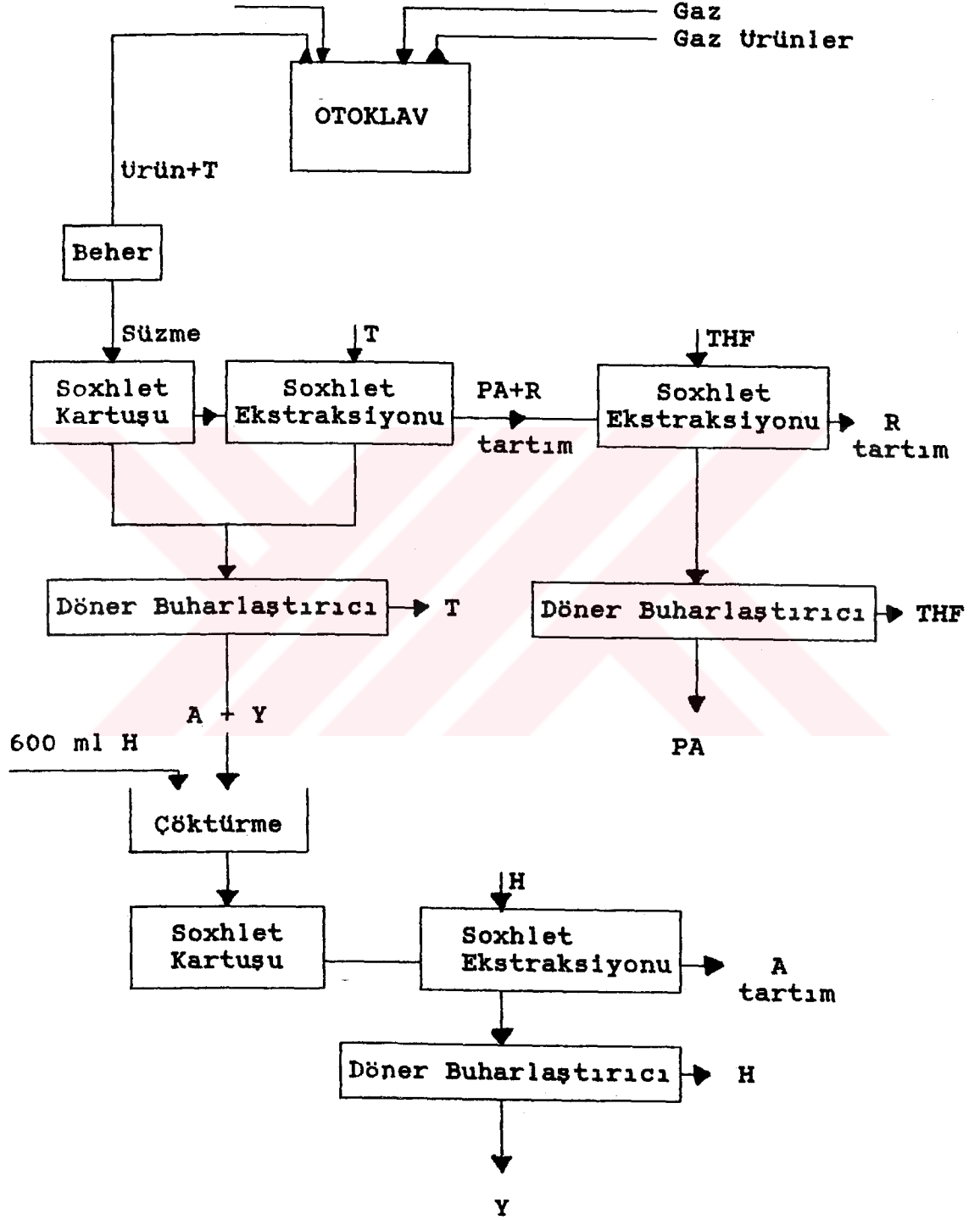
sıcaklığı 80°C , akış hızı 30 ml./dak. olarak ayarlanmıştır. Gaz numunesi, öncelikle, birinci kolona (Porapak Q) verilmiş ve sıra ile H_2 , CH_4 , CO_2 , C_2H_6 gazlarının ayırımı; daha sonra, ikinci kolona (Moleküler Elek 13X) verilen gaz numunesinde ise sıra ile H_2 , CH_4 ve CO gazlarının ayırımı yapılmıştır. Bu gazların değerleri gaz numunesinin analizinden hemen sonra veri işlemciden yüzde olarak alınmıştır. Tespit edilemeyen düşük yüzdeye sahip diğer gazlar için ise ortalama bir molekül ağırlığı alınmış, onlar da hesaplamalara katılmıştır.

Gaz ürünlerin analizi yapıldıktan sonra, otoklavın kapağı açılmış ve sıvı-katı ürün karışımı toluen ile bir behere alınmış, otoklav da toluen ile iyice yıkanarak ürün kaybının en aza indirgenmesi sağlanmıştır. Soxhlet kartuşları 105°C 'da vakum altında sabit tartıma getirilmiş olarak kullanılmaktadır. Beherdeki karışım Soxhlet kartuşundan döner buharlaştırıcı balonuna süzülmesinden sonra, kartuş, toluen ile Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Kartuşun bulunduğu kısımdaki çözelti renksiz olana kadar ekstraksiyona devam edilmiştir. Ekstraksiyon sonunda, kartuşta, toluede çözünmeyen preasfalten ve artık kalmıştır. Bu kartuş, 105°C da vakum altında kurutulularak, tartılmıştır. Ekstraksiyondan elde edilen sıvı ile balondaki sıvı birleştirilmiş, içindeki toluen de döner buharlaştırıcı yardımı ile geri kazanılmıştır. Preasfalten ve artığı ayırmak için, aynı kartuş tetrahidrofuran ile Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur ve sonuçta elde edilen sıvıda preasfalten, kartuşta ise artık kalmıştır. Kartuş, 105°C 'da vakum altında kurutulmuş ve artık miktarı da saptanmıştır. Ağırlık farkından ise preasfalten miktarı bulunmuştur. Tetrahidrofuran da döner buharlaştırıcı yardımı ile geri kazanılmıştır. Toluenin geri kazanımından sonra, balonda kalan kısım üzerine yaklaşık 600 ml. n-hekzan eklenerek, asfaltenlerin çökmesi sağlanmıştır. Bu karışım, yeni bir Soxhlet kartuşundan süzülmüş ve kartuş n-hekzan ile Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Süzüntü bekletilmiş ve ekstraksiyon sonunda elde edilen sıvı ile birleştirilerek, bundan döner buharlaştırıcı yardımı ile n-hekzan uzaklaştırılmıştır.

Kartuş, 105 °C'da vakum altında kurutularak, tartılmış ve asfalten miktarı bulunmuştur. Yağ miktarı ise kütle dengeliğinden hesaplanmıştır. Uygulanan ayırma yönteminin şeması Şekil 3.4.'de verilmiştir.



Kömür+Çözücü(+Katalizör)



Şekil 1. Ürünlere Uygulanan Ayırma işlemi

(T:Toluen ; H:Hekzan ; THF:Tetrahidrofuran)

4. DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Deneysel Sonuçların Hesaplanması

Gaz karışımını oluşturan her bir bileşenin karışımındaki gerçek miktarını saptamak amacı ile, standart gazlardan faydalanarak, her bir gaz için kalibrasyon yapılmıştır. Gaz kromatografına değişik miktarlarda saf gazlar verilerek, elde edilen alanlar ile verilen gaz miktarları arasındaki ilişki-den faydalanılarak, gazlar için faktörler bulunmuş ve bu faktörler kullanılarak her bir gazın hacmi aşağıdaki ifade yardımı ile hesaplanmıştır. Gaz numunesi 1 cc. alındığından, bulunan bu değerler aynı zamanda hacim (molar) kesrine karşılık da gelmektedir.

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

F_{1i} : Eğimden elde edilen faktör,

A_i : Pik alanı,

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

V_{sp} : Verilen örnek hacmi,

ϕ_i : Gazın hacim kesri.

Karışım içindeki her bir gazın miktarı (G_i), şu şekilde hesaplanmıştır:

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

P_s : Otoklavın soğuk basıncı (bar),

V : Toplam gaz hacmi (l),

M_i : Gazın mol ağırlığı (g),

T : Ortam sıcaklığı (K).

Gaz ürünlerin H_2 , CO , CO_2 , CH_4 ve C_2H_6 olarak bileşimleri Tablo 4.1, 4.2 ve 4.3'de verilmiştir.

Gaz verimi, toplam gaz miktarının kuru külsüz temelde linyit miktarına bölünmesi ile elde edilmiştir.

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

Hidrojen veya karbon monoksit/hidrojen gazları, deney koşullarına göre, reaksiyon başlangıcında ortama verilmiş ve çıkan gaz ürünlerde her iki gaz da saptanmıştır. Reaksiyonda kullanılan hidrojen ve karbon monoksidin yüzdesini bulmak için, deney başlangıcındaki miktar ile deney sonundaki miktar arasındaki fark alınmış ve şu şekilde hesaplamalar yapılmıştır:

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

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

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

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

P_{CO1} : Karbon monoksidin ilk soğuk kısmi basıncı (bar),

P_{CO2} : Karbon monoksidin son soğuk kısmi basıncı (bar),

Tablo 4.1. Linyit veya Asfaltit Numunesi Kullanılmadan
Yapılan Boş Deneylerin Gaz Analizi
Sonuçları[†]

DENEY NO	H ₂ (%)	CH ₄ (%)	CO (%)	CO ₂ (%)	C ₂ H ₆ (%)
1 ^o	75,4	0,1	3,1	0	0,021
2 ^o	77,0	0,1	2,5	0	0,002
3 ^o	22,0	0,02	63,1	4,0	0,010
4 ^o	23,4	0,1	56,8	7,4	0,003

[†]%100'den fark diğer gazların yüzdesini vermektedir.

Tablo 4.2. Linyit Numunesi Kullanılarak Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Gaz Analizi Sonuçları⁺

DENEY NO	H ₂ (%)	CH ₄ (%)	CO (%)	CO ₂ (%)	C ₂ H ₆ (%)
1	66,6	0,8	22,5	9,8	0,3
2	65,6	0,4	8,5	7,4	0,1
3	22,1	0,4	41,2	24,3	0,001
4	22,7	0,3	35,3	24,6	0,1
5	71,0	0,8	20,3	7,6	0,3
6	70,0	0,6	13,4	8,1	0,2
7	22,7	0,3	32,5	23,2	0,1
8	21,9	0,3	33,3	24,3	0,1
9	68,0	0,9	22,0	8,8	0,3
10	73,3	0,6	15,0	9,6	0,2
11	18,6	0,5	36,7	24,6	0,1
12	17,9	0,6	36,9	26,0	0,1
13	66,6	0,8	21,7	9,5	0,3
14	70,1	0,5	15,3	8,5	0,2
15	22,9	0,5	37,4	22,5	0,1
16	18,0	0,6	53,7	20,5	0,2
17	68,9	0,9	20,5	9,5	0,2
18	65,4	0,8	22,7	8,9	0,2
19	25,2	0,6	43,3	18,8	0,1
20	20,7	0,6	39,0	26,1	0,1

⁺%100'den fark diğer gazların yüzdesini vermektedir.

Tablo 4.3. Asfaltit Numunesi Kullanılarak Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Gaz Analizi Sonuçları ⁺

DENEY NO	H ₂ (%)	CH ₄ (%)	CO (%)	CO ₂ (%)	C ₂ H ₆ (%)
21	66,2	0,7	19,0	3,8	0,3
22	66,0	0,6	16,4	3,5	0,3
23	20,5	0,6	43,9	21,5	0,2
24	19,0	0,5	44,0	19,5	0,2
25	70,0	0,7	18,5	3,4	0,3
26	70,6	0,8	21,0	3,3	0,3
27	23,8	0,6	43,6	22,0	0,1
28	14,2	0,7	72,6	11,2	0,2

⁺ % 100'den fark diğer gazların yüzdesini vermektedir.

M_{H_2} : Hidrojenin molekül ağırlığı (g),

M_{CO} : Karbon monoksidin molekül ağırlığı (g).

Soxhlet ekstraksiyonunun sonunda, ağırlık farkından, asfalten, preasfalten ve artık miktarları bulunmuş, verimleri ise aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

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

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

$$\text{Toplam dönüşüm yüzdesi} : \% TD = \frac{L-R}{L} \times 100 \text{ (kkt)}$$

$$\text{veya } \% TD = 100-R.$$

Yağ verimi, n-hekzanın döner buharlaştırıcıda tamamen geri kazanılamayıp bir kısmının yağda kalmış olması olasılığı karşısında kütle denkliği kurularak hesaplanmaktadır:

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

Bu hesaplamalara göre, verim %'lerinin toplamı 100 değerini HT ve/veya COT %'leri kadar aşmaktadır. Boş deneyler, asıl deneylerin şartlarını sağlayarak fakat linyit veya asfaltit numunesi kullanılmadan yapılmıştır. Böylece çözücünden gelen gaz, yağ, asfalten, preasfalten ve artık miktarlarını içeren verimler düzeltilerek, gerçek değerlerinden daha fazla olmaları önlenmiştir (Dinçer ve diğerleri, 1989). Yukarıdaki ifadelerde verilen gaz, asfalten, preasfalten ve artık

değerleri, bu düzeltmeler yapıldıktan sonraki değerlerdir.

Numunesiz olarak yapılan deneylerin sonuçları Tablo 4.4, linyit ve asfaltit numuneleri ile yapılan sıvılaştırma deneylerinin sonuçları ise Tablo 4.5. ve 4.6'da verilmiştir.

4.2. Ürün Dağılımı ve Kullanılan Katalizörlerin Dönüşüm Üzerine Etkileri

Bu çalışmada, katalizörlerin sıvılaştırma verimine etkisini görebilmek amacı ile CoMo veya kırmızı çamur katalizörleri varlığında Beyşehir, Çayırhan, Göynük, Keles, Orhaneli linyitleri ve Silopi, Şırnak asfaltitlerinin doğrudan sıvılaştırılması deneyleri yapılmıştır. H_2 gazı varlığındaki deneyler CoMo veya kırmızı çamur katalizörleri ile, $3CO/1H_2$ gazı karışımındaki deneyler ise katalizörsüz veya kırmızı çamur katalizörü ile gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık $440^\circ C$ ve gaz basıncı 80 atm., reaksiyon süresi 1 saat, S/L oranı kuru temelde 2 olarak alınmıştır. Bütün deneylerde çözücü olarak kreozot yağı kullanılmıştır. Daha önceden de belirtildiği gibi katalizör/kömür oranı, CoMo katalizörü için %7,5, kırmızı çamur katalizörü için ise %3 olarak saptanmıştır.

H_2 gazı ortamında CoMo ve kırmızı çamur katalizörleri ile Beyşehir linyitinin sıvılaştırılmasında yağ verimleri sırası ile %53,0 ve %41,5 iken, katalizörsüz olarak yapılan çalışmadaki bu verim %43,5 (Kavlak, 1992) değerinde bulunmuştur. Katalizörsüz ortamdaki toplam dönüşüm %84,9 (Kavlak, 1992) iken CoMo katalizörü ile %90,9 (Tablo 4.5.) ve kırmızı çamur katalizörü ile %91,3 (Tablo 4.5.) olmuştur. Aynı şekilde, $3CO/1H_2$ gaz karışımı kullanıldığında, katalizörsüz durumda yağ verimi ve toplam dönüşüm sırası ile %49,3 ve %87,5 (Tablo 4.5.) iken kırmızı çamur ile yağ verimi %56,2, toplam dönüşüm %94,2 (Tablo 4.5.) olarak elde edilmiştir. Her iki gaz ortamında da, katalizörsüz yapılan çalışmalara göre, toplam dönüşümde artış gözlenmişse de, H_2 gazı varlığında kırmızı

Tablo 4.4. Linyit veya Asfaltit Numunesi Kullanılmadan Yapılan Boş Deneylerin Sonuçları⁺

DENEY NO	P _i ; P _o (bar)	P _s (bar)	G (%kkt)	Y (%kkt)	A (%kkt)	PA (%kkt)	R (%kkt)	HT (%kkt)	COT (%kkt)	TD (%kkt)
1 ^o	202;195	58	5,9	94,4	0,3	0,1	0,2	0,9	-	99,8
2 ^o	210;215	72	6,9	92,6	0,8	0,03	0,27	0,6	-	99,7
3 ^o	212;223	78	5,3	95,5	3,0	0,002	0,2	0,3	3,7	99,8
4 ^o	208;201	76	7,1	92,2	2,7	0,03	0,02	0,35	1,7	100

⁺ % Değerler çözünün girdi ağırlığı üzerinden hesaplanmıştır.

Tablo 4.5. Linyit Numunesi Kullanılarak Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Ürün Dağılımları

DENEY NO	P _i ;P _o (bar)	P _s (bar)	G (%kkt)	Y (%kkt)	A (%kkt)	PA (%kkt)	R (%kkt)	HT (%kkt)	COT (%kkt)	TD (%kkt)	Y/A (%kkt)
1	135;107	41	33,5	53,0	8,9	0,2	9,1	4,7	-	90,9	6,0
2	200;201	64	33,4	41,5	18,7	1,3	8,7	3,6	-	91,3	2,2
3	202;185	73	77,1	49,3	4,7	1,0	12,5	0,2	44,4	87,5	10,5
4	205;192	76	72,8	56,2	15,4	0,1	5,8	0,3	50,0	94,2	3,6
5	188;173	48	25,0	44,8	14,7	0,7	17,2	2,4	-	82,8	3,0
6	198;193	58	39,1	22,9	23,6	0,1	17,5	3,2	-	82,5	1,0
7	202;186	76	70,8	44,0	18,2	0,5	18,4	0,5	51,4	81,6	2,4
8	198;182	74	58,8	56,2	22,9	0,1	12,6	0,6	50,0	87,4	2,5

Tablo 4.5. (devamı)

DENEY NO	P _i ;P _o (bar)	P _s (bar)	G (%kkt)	Y (%kkt)	A (%kkt)	PA (%kkt)	R (%kkt)	HT (%kkt)	COT (%kkt)	TD (%kkt)	Y/A (%kkt)
9	194;205	60	24,8	22,8	16,9	1,1	35,6	1,2	-	64,4	1,3
10	219;216	68	29,9	13,7	16,3	1,7	39,6	1,2	-	60,4	0,8
11	220;202	77	47,3	27,5	24,9	0,4	30,6	0,2	30,5	69,4	1,1
12	217;199	74	42,2	40,9	25,4	0,1	28,3	0,2	36,7	71,7	1,6
13	164;148	50	35,6	27,2	21,9	0,5	16,9	2,1	-	83,1	1,2
14	212;213	68	34,3	23,7	17,0	0,1	26,5	1,6	-	73,5	1,4
15	216;202	78	44,9	35,8	23,7	0,5	23,0	0,2	27,7	77,0	1,5
16	177;176	74	36,8	46,3	17,3	0,4	22,6	0,1	23,3	77,4	2,7
17	205;206	52	20,3	23,0	13,5	4,8	40,0	1,6	-	60,0	1,7
18	177;172	61	37,1	12,3	16,2	3,0	33,4	2,0	-	66,6	0,8
19	221;209	75	26,9	36,5	10,5	0,4	39,1	0,2	13,2	60,9	3,5
20	217;206	78	36,8	48,2	9,1	0,3	35,2	0,3	29,3	64,8	5,3

Tablo 4.6. Asfaltit Numunesi Kullanılarak Yapılan Sıvılaştırma Deneylerinin Ürün Dağılımları

DENEY NO	$P_i ; P_o$ (bar)	P_s (bar)	G (%kkt)	Y (%kkt)	A (%kkt)	PA (%kkt)	R (%kkt)	HT (%kkt)	COT (%kkt)	TD (%kkt)	Y/A (%kkt)
21	182; 170	49	22,8	53,5	13,8	0,2	12,2	2,5	-	87,8	3,9
22	184; 169	52	20,6	41,9	17,4	8,4	14,7	3,0	-	85,3	2,4
23	195; 182	73	39,3	63,8	14,8	0,9	12,1	0,3	30,6	87,9	4,3
24	197; 179	72	34,1	61,8	18,0	0,5	9,6	0,7	23,3	90,4	3,4
25	177; 164	50	27,5	44,6	18,2	0,4	11,9	2,6	-	88,1	2,5
26	181; 172	52	39,8	33,0	16,9	0,6	13,1	3,4	-	86,9	1,9
27	199; 176	76	47,8	64,5	13,5	0,6	11,1	0,8	36,7	88,9	4,8
28	149; 150	65	24,2	67,0	14,2	0,1	9,8	0,6	14,7	90,2	4,7

çamur katalizörünün etkisi ile yağ veriminde düşüş saptanmıştır (Şekil 4.1.).

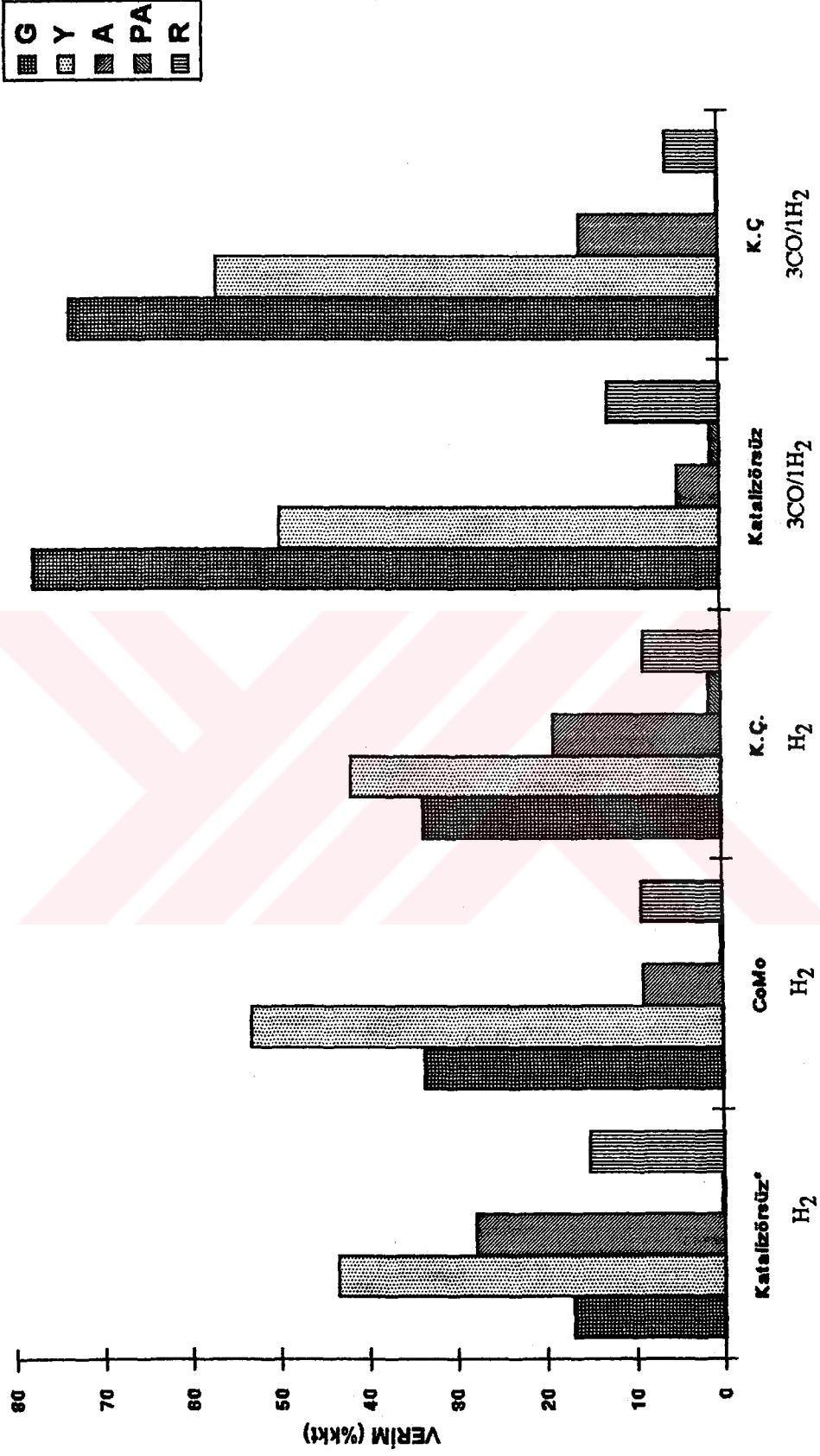
Şekil 4.2.'de verilen Çayırhan linyitinin sıvılaştırma ürünleri grafiği incelenirse %70,8 değerindeki $3\text{CO}/\text{H}_2$ gaz karışımı varlığında katalizörsüz olarak elde edilen bu gaz verimi diğer gaz ve katalizör ortamına göre oldukça yüksek bulunmuştur. Yağ verimi, H_2 gazı varlığında, katalizörsüz ortamda %27,7 (Kavlak,1992) iken, CoMo katalizörü varlığında %44,8, kırmızı çamur katalizörü varlığında %22,9 olarak elde edilmiştir. Kırmızı çamur katalizörünün sıvılaştırma verimine etkisi CoMo katalizörüne karşın olumlu yönde değildir. Buna karşılık, $3\text{CO}/\text{H}_2$ gaz karışımı varlığında ise kırmızı çamur katalizörü yağ veriminin %44,0 (katalizörsüz ortamda) iken %56,2 değerine yükselmesini sağlamıştır.

Her iki gaz ortamında da, Göynük linyitinin sıvılaştırma ürünlerinden olan yağın verimi katalizörsüz duruma göre hem CoMo hem de kırmızı çamur katalizörleri ile artış göstermiştir. H_2 gazı ortamındaki, bu verim katalizörsüz durumda %10,2 (Kavlak, 1992), CoMo katalizörü ile %22,8, kırmızı çamur katalizörü ile de %13,7'dir (Şekil 4.3.).

Keles linyitinin, $3\text{CO}/\text{H}_2$ gaz karışımı varlığında sıvılaştırılması sonucu toplam dönüşüm katalizörsüz ortamda %77,0 ve kırmızı çamur katalizörü ile 77,4 (Tablo 4.5)'dür. Görüldüğü gibi birbirine çok yakın değerlerde bulunmuştur (Şekil4.4.).

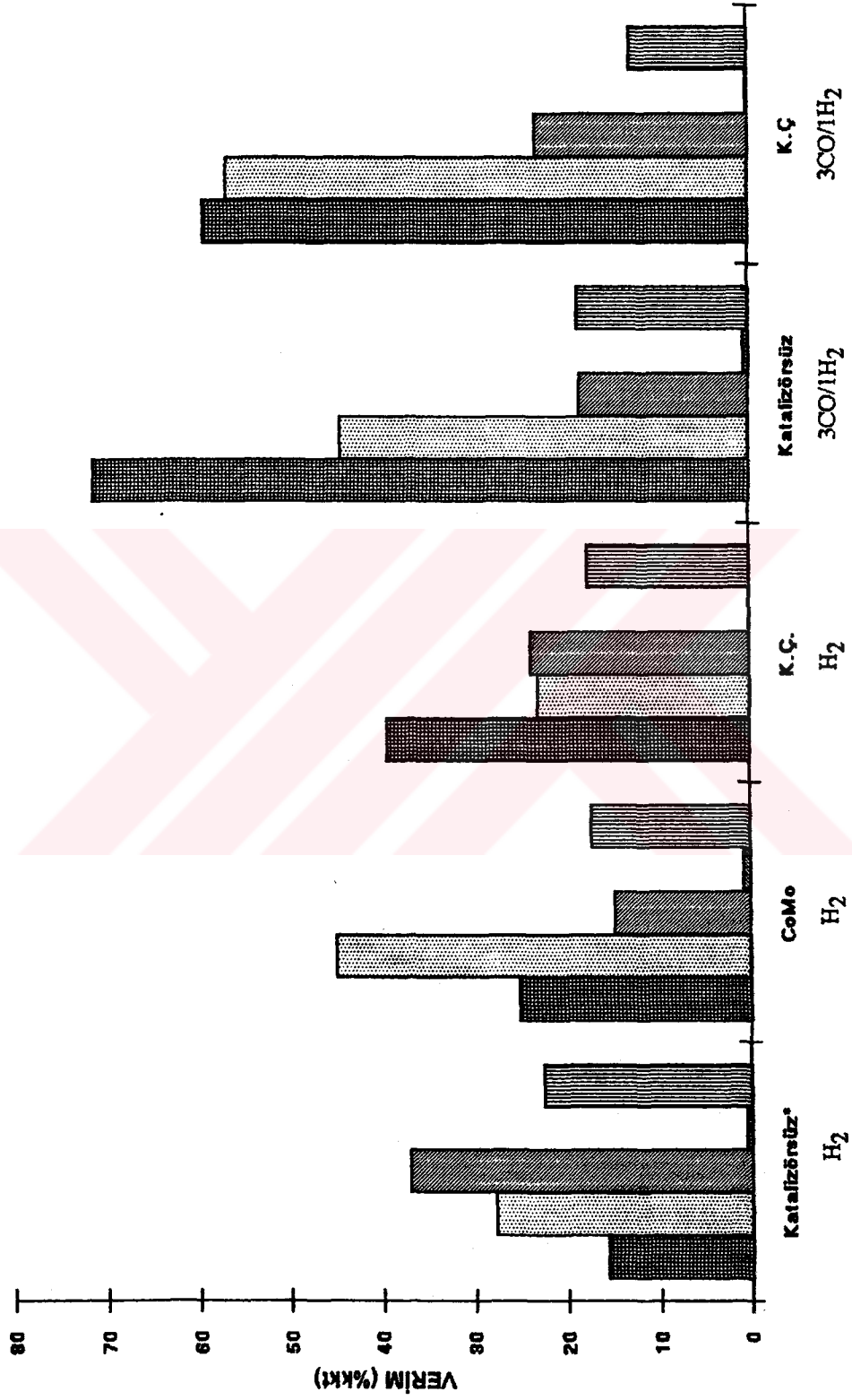
Orhaneli linyitinin, H_2 gazı ortamında, kırmızı çamur katalizörü ile sıvılaştırılması sonucu bulunan artık miktarı (%33,4) CoMo katalizörü ile bulunan değere göre (%40,0) daha düşüktür (Şekil 4.5.).

Silopi asfaltitinin H_2 gazı varlığında sıvılaştırılması ile yağ verimi katalizörsüz ortamda %53,2 (Kavlak, 1992) iken CoMo katalizörü ile %53,5, kırmızı çamur katalizörü ile %41,9 olarak elde edilmiştir. CoMo katalizörünün linyitlerin sıvılaştırma çalışmalarında olduğunun aksine bu asfaltitin yağ verimi üzerindeki etkisi yok denecek kadar azdır. $3\text{CO}/\text{H}_2$



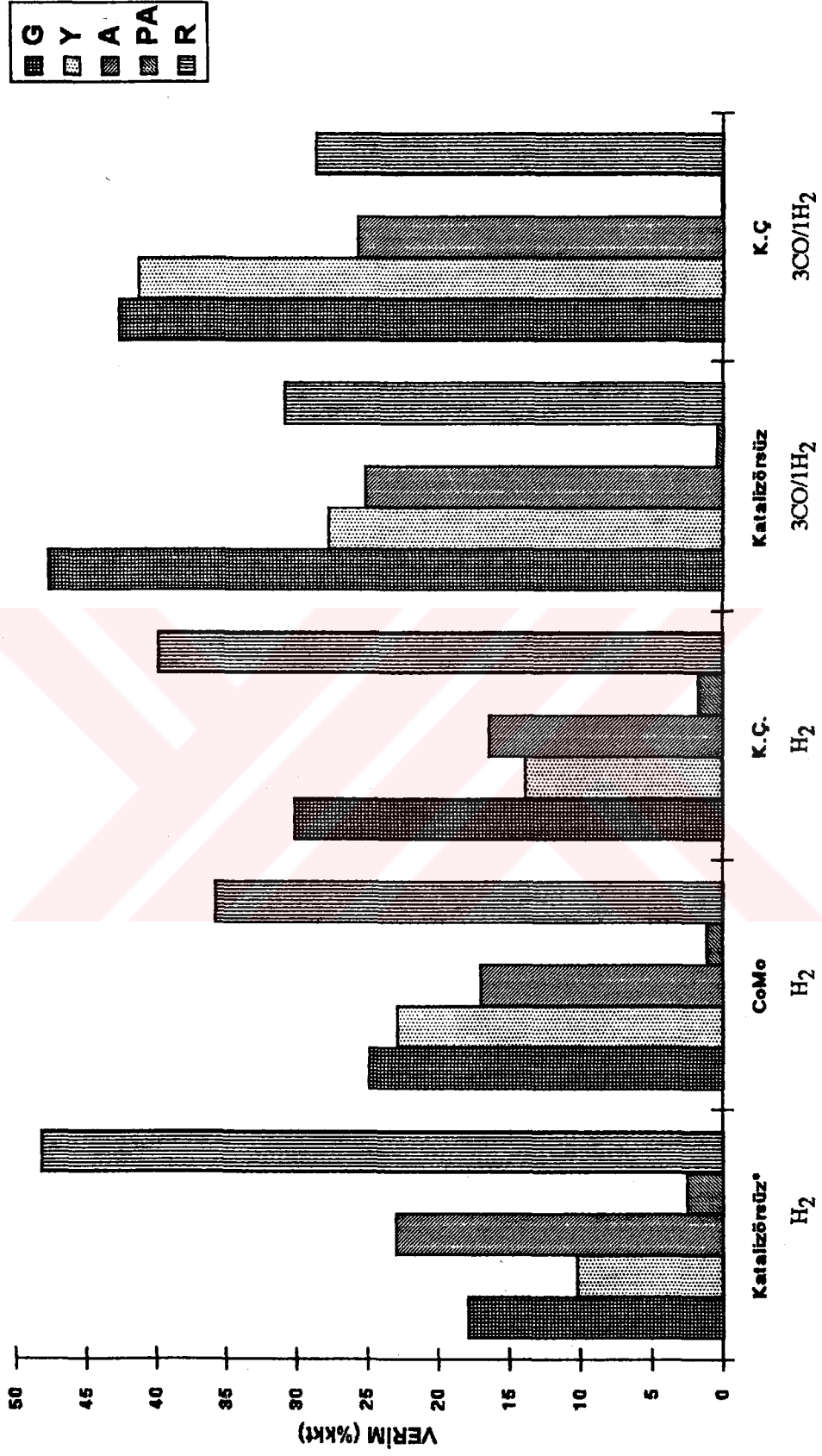
Şekil 4.1.BEYŞEHİR LİNYİTİNİN SIVILAŞMA VERİMİ

(*)Kavlak, 1992



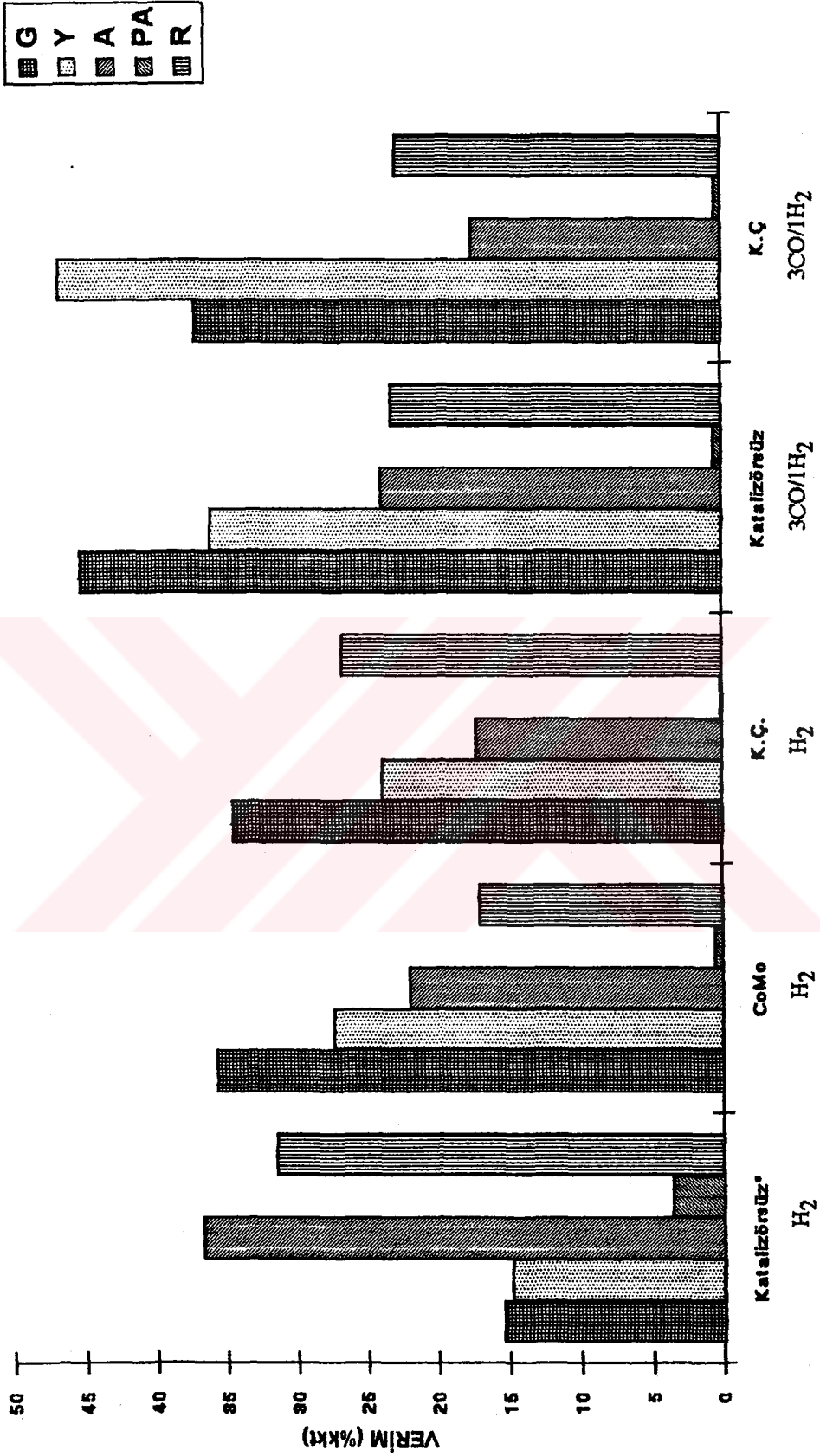
Şekil 4.2.ÇAYIRHAN LİNYİTİNİN SIVILAŞMA VERİMİ

(*)Kavlak, 1992



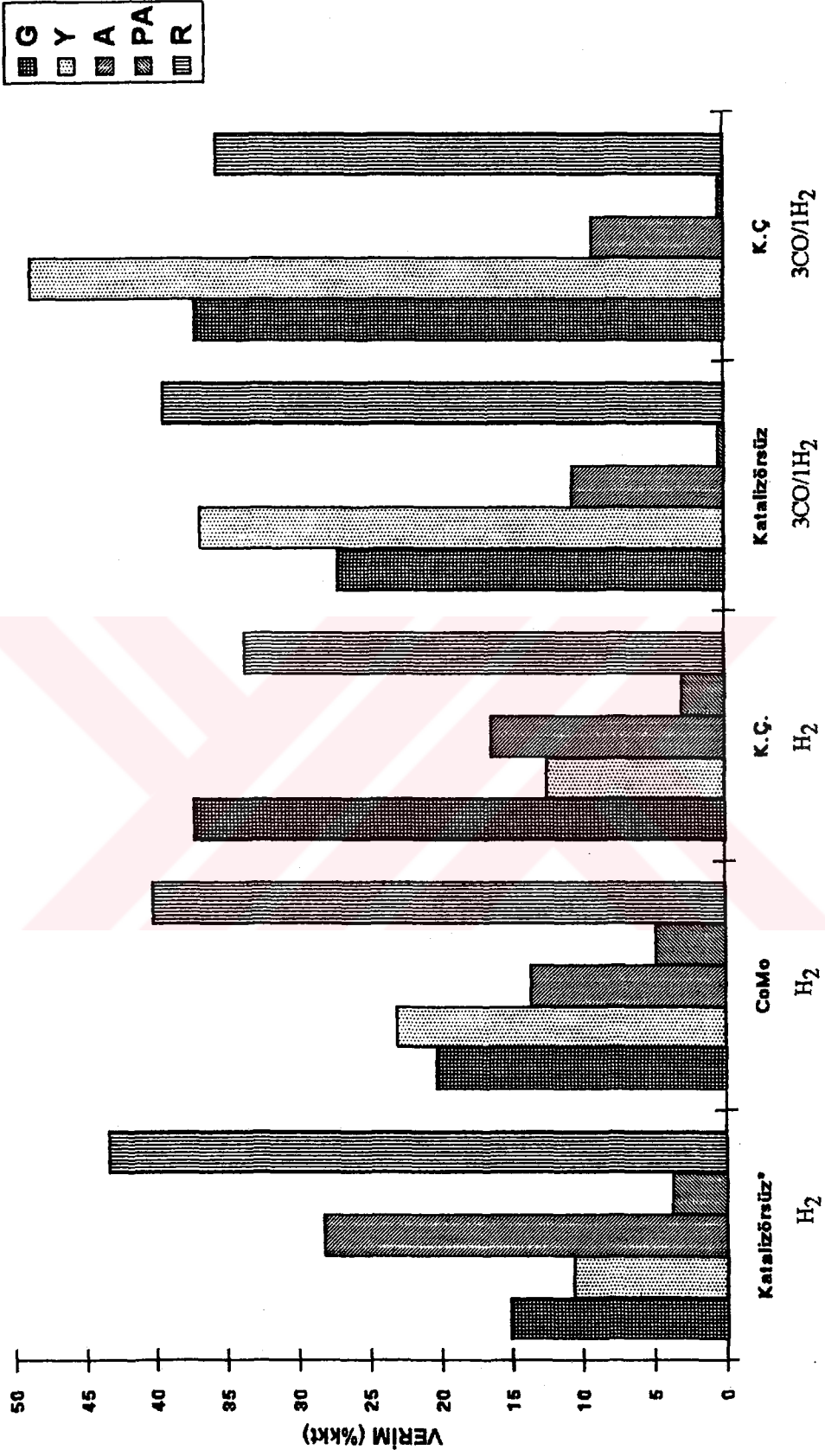
Şekil 4.3.GÖYNÜK LİNYİTİNİN SIVILAŞMA VERİMİ

(*)Kavlak, 1992



Şekil 4.4.KELES LİNYİTİNİN SIVILAŞMA VERİMİ

(*)Kavlak, 1992



Şekil 4.5. ORHANELİ LİNYİTİNİN SIVILAŞMA VERİMİ

(*)Kavlak, 1992

gaz karışımı ortamında ise yağ verimi katalizörsüz yapılan çalışmada %63,8 iken, kırmızı çamur katalizörü ile %61,8 değerine düşüş göstermiştir (Şekil 4.6.).

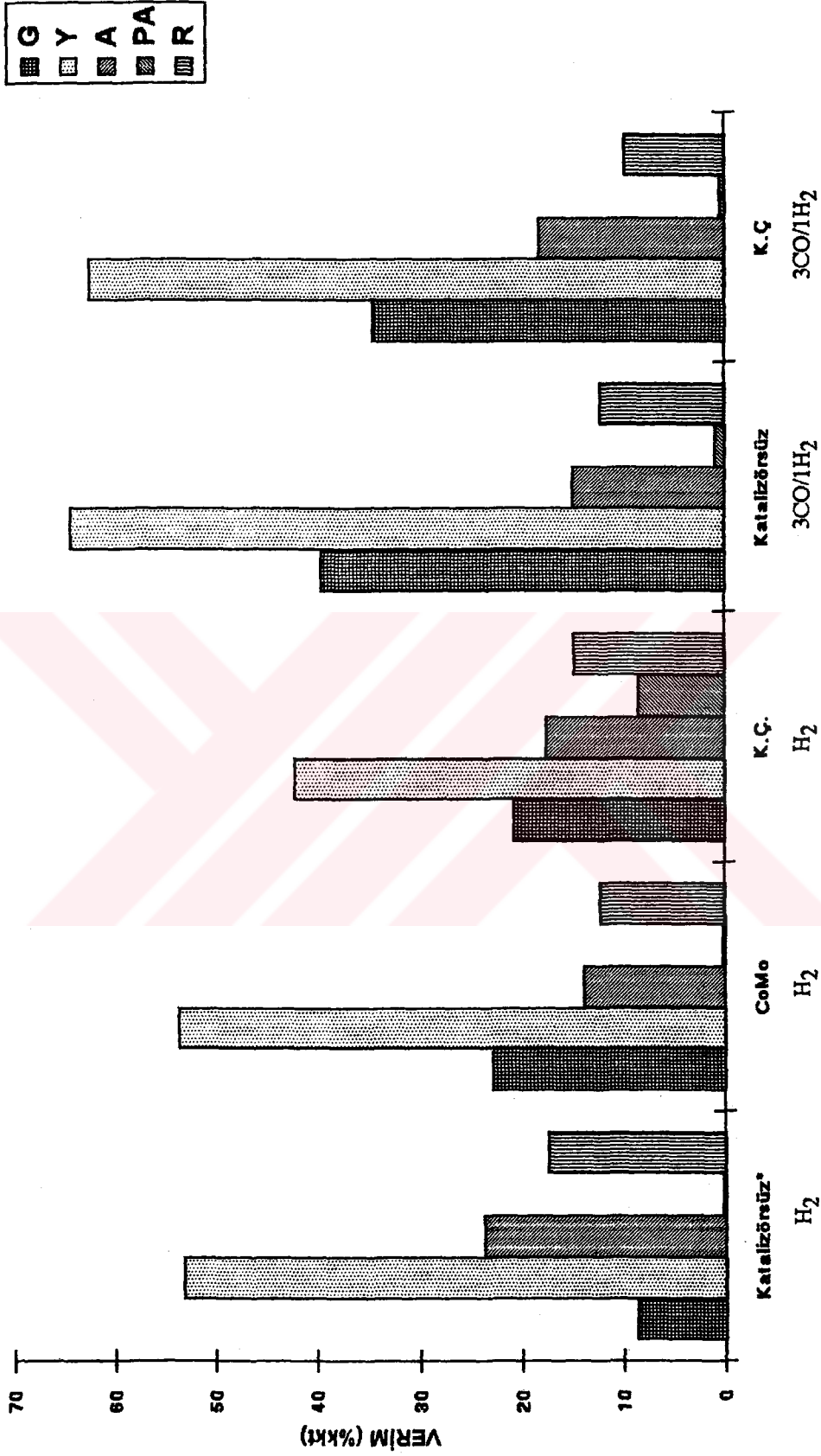
Kırmızı çamur katalizörü ile Şırnak asfaltitinin H_2 gazı ortamında sıvılaştırılması sonucu yağ verimi Kavlak (1992) tarafından bulunan katalizörsüz ortamdaki değerden (%41,1) daha düşük olduğu (%33,0) görülmüştür. (Şekil 4.7.).

Bu çalışmada, CoMo katalizörü, katalizörsüz olarak yapılan denemedeki değerlere göre, linyit ve asfaltit numunelerinin asfaltten verimlerini azaltmaktadır. Bu durumda, bu katalizörün asfalttenleri daha düşük molekül ağırlıklı gruplara ayırmada etkili olduğu söylenebilir (Gorin, 1981). Yağ miktarlarının yükselmesi, buna karşılık asfaltten yüzdesinin azalması Y/A oranlarının artmasına neden olur. Çayırhan linyitinin sıvılaştırılması sonucu hesaplanabilen Y/A oranı katalizörsüz denemede %0,7 (Kavlak, 1992) iken, bu oranın CoMo katalizörü ile %3,0 olarak bulunmasını bu ifade için örnek olarak verebiliriz. Preasfaltten verimlerine bu katalizörün etkisi kullanılan numunelere göre farklı bulunmuştur (Şekil 4.8.).

Şekil 4.9. incelenecek olursa, katalizörsüz yapılan çalışmalara (Kavlak, 1992) göre, kırmızı çamur katalizörü CoMo katalizörü gibi gaz ürün verimlerinin artmasını sağlarken, Silopi asfaltiti dışında preasfaltten verimlerinin azalmasına neden olmuştur. Yağ verimlerinde katalizörsüz duruma göre her zaman artış gözlenmiştir. Ayrıca, kırmızı çamur katalizörünün asfalttenleri yağa dönüştürmede etkili olmadığı söylenebilir (Öner, 1989.).

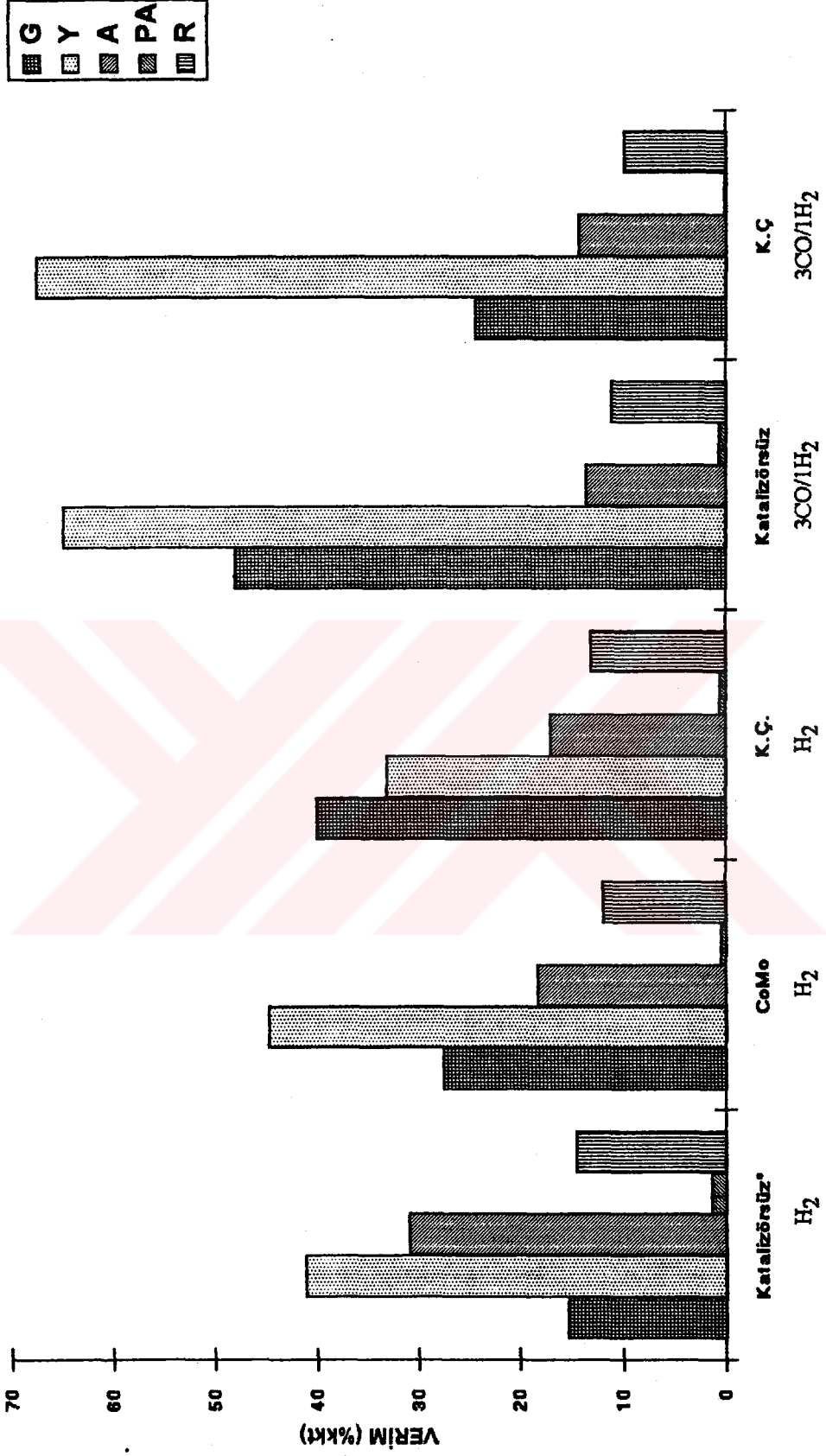
$3CO/1H_2$ gaz karışımı varlığında kırmızı çamurun ürün dağılımına etkisini inceleyecek olursak, katalizörsüz olarak yapılan çalışmalara göre asfaltten verimlerinin bazen artmış, bazen de düşmüş olduklarını gözleyebiliriz. Preasfaltten ve gaz verimlerinde de (Orhaneli linyitinin gaz verimi hariç) düşüş gerçekleşmiştir (Şekil 4.10.).

Beyşehir linyitinin katalizörsüz ortamda yapılan sıvılaştırma deneylerinde elde edilen yağ verimi, $3CO/1H_2$ gaz karışımı varlığında %49,3 olarak bulunmuş iken, H_2 gazı ortamında



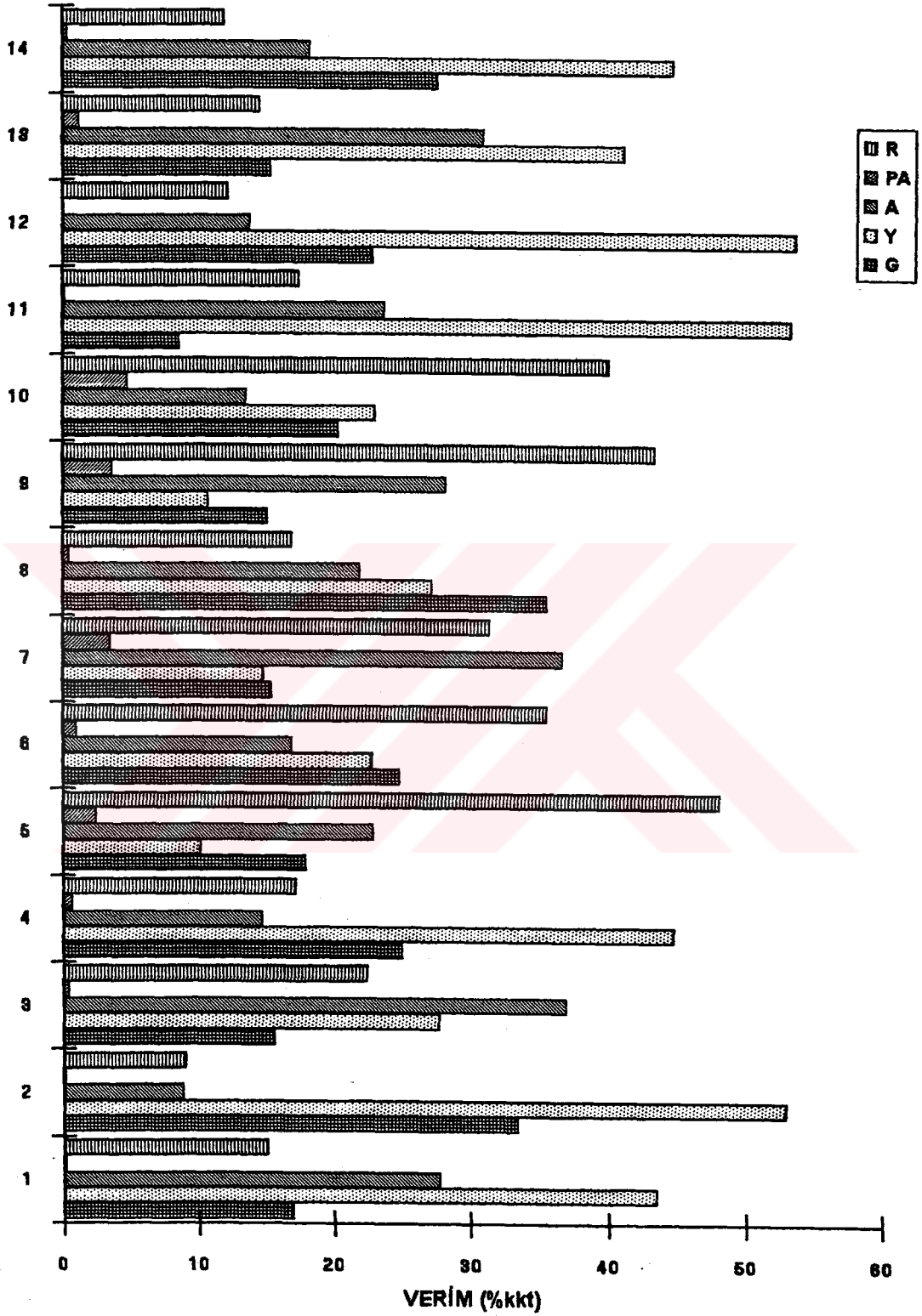
Şekil 4.6.SİLOPİ ASFALTİNİN SIVILAŞMA VERİMİ

(*)Kavlak, 1992



Şekil 4.7.ŞIRNAK ASFALTİTİNİN SIVILAŞMA VERİMİ

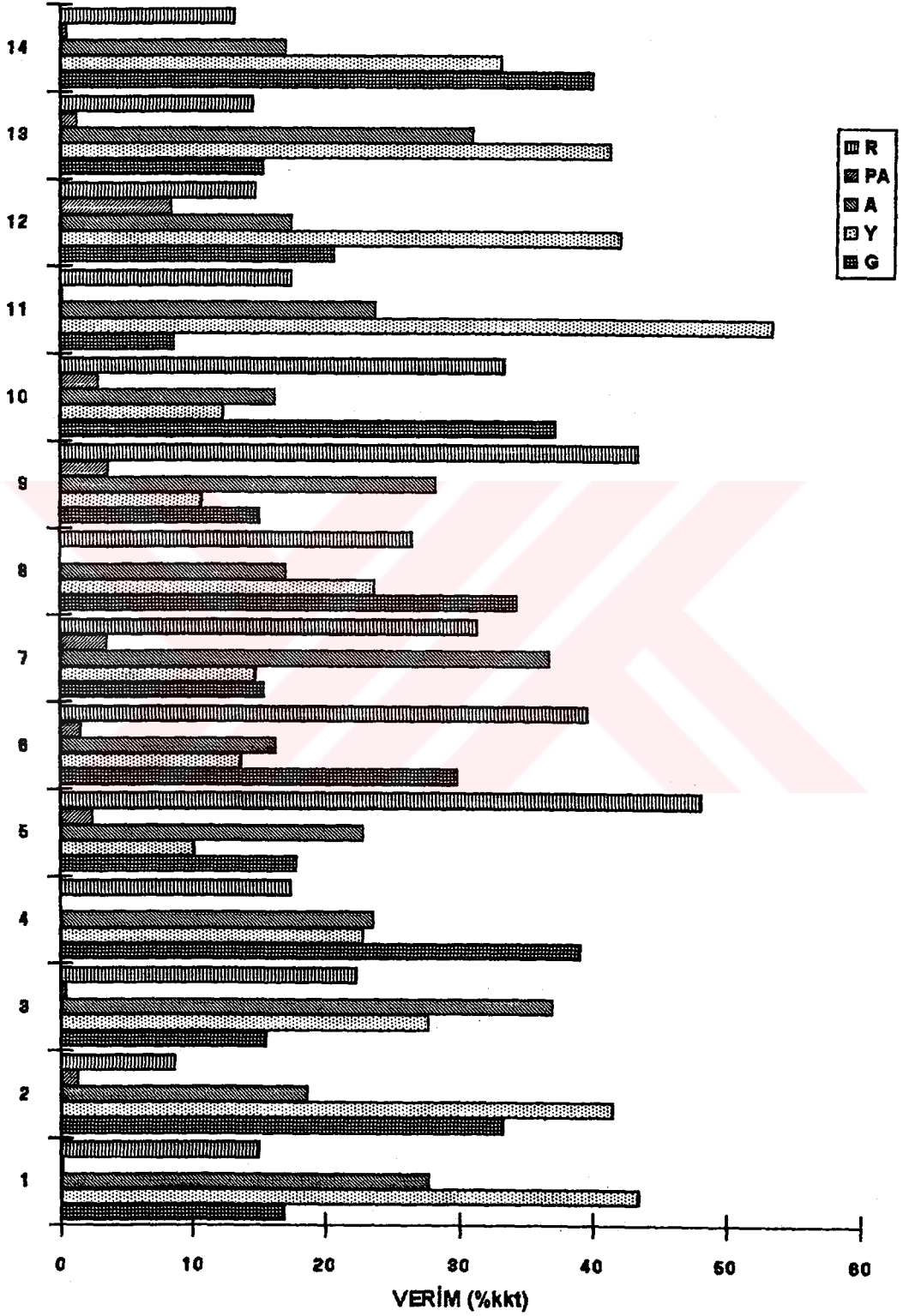
(*)Kavlak, 1992



Şekil 4.8 H₂ GAZI VARLIĞINDA CoMo KATALİZÖRÜNÜN ÜRÜN DAĞILIMINA ETKİSİ

- | | | | |
|-----------|-------------|-----------|-------------|
| 1) BŞ/-* | 2) BŞ/CoMo | 3) ÇH/-* | 4) ÇH/CoMo |
| 5) GÖ/-* | 6) GÖ/CoMo | 7) KE/-* | 8) KE/CoMo |
| 9) OR/-* | 10) OR/CoMo | 11) SL/-* | 12) SL/CoMo |
| 13) ŞR/-* | 14) ŞR/CoMo | | |

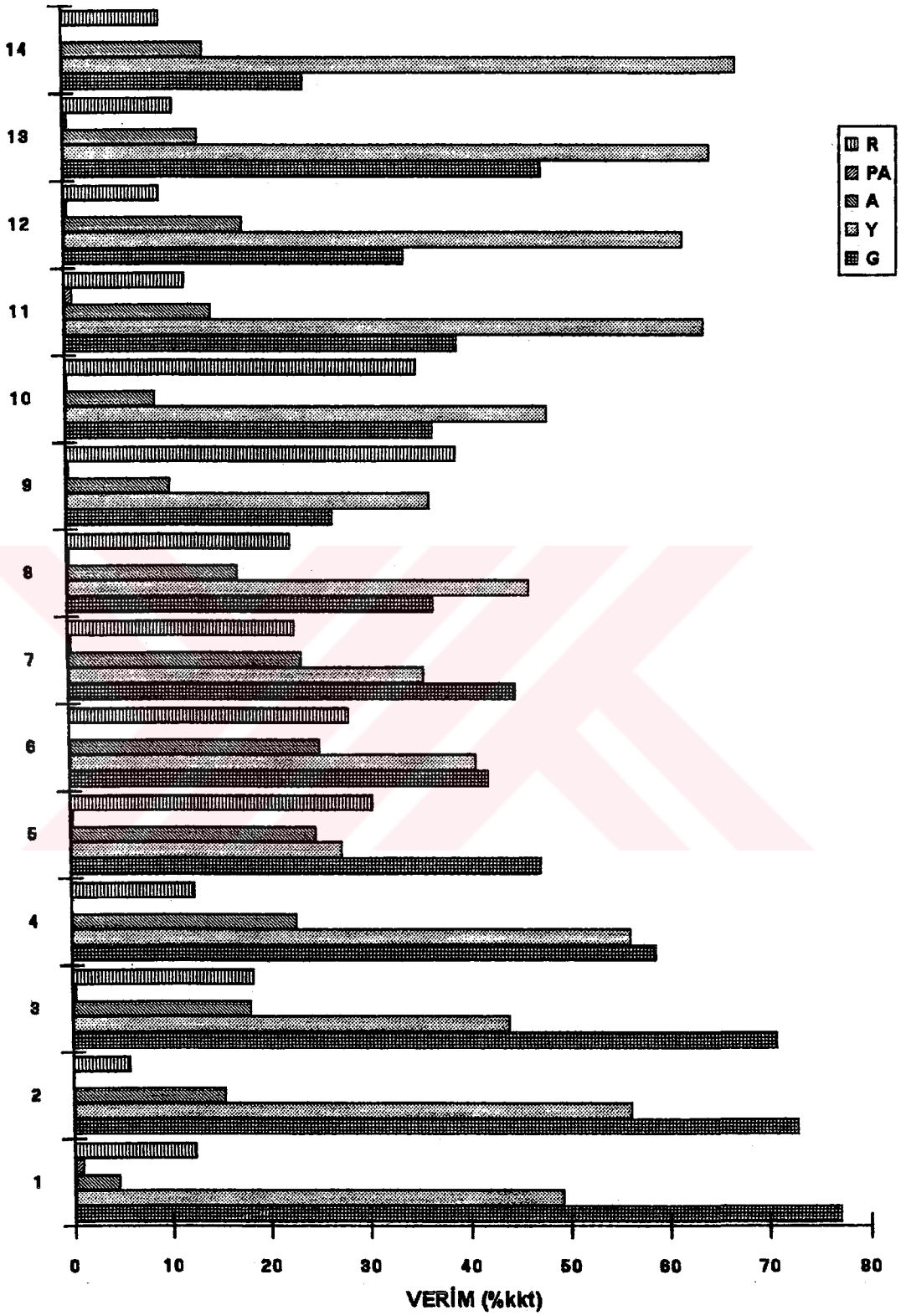
(*) Bu denemeler katalizörsüz olarak Kavlak, 1992 tarafından yapılmıştır.



Şekil 4.9 H₂ GAZI VARLIĞINDA K.Ç. KATALİZÖRÜNÜN ÜRÜN DAĞILIMINA ETKİSİ

- | | | | |
|-----------|-------------|-----------|-------------|
| 1) BŞ/-* | 2) BŞ/K.Ç. | 3) ÇH/-* | 4) ÇH/K.Ç. |
| 5) GÖ/-* | 6) GÖ/K.Ç. | 7) KE/-* | 8) KE/K.Ç. |
| 9) OR/-* | 10) OR/K.Ç. | 11) SL/-* | 12) SL/K.Ç. |
| 13) ŞR/-* | 14) ŞR/K.Ç. | | |

(*) Bu deneyler katalizörsüz olarak Kavlak, 1992 tarafından yapılmıştır.



Şekil 4.10 3CO/1H₂ GAZ KARIŞIMI VARLIĞINDA K.Ç. KATALİZÖRÜNÜN ÜRÜN DAĞILIMINA ETKİSİ

- | | | | |
|------------|-------------|------------|-------------|
| 1) BŞ/- * | 2) BŞ/K.Ç. | 3) ÇH/- * | 4) ÇH/K.Ç. |
| 5) GÖ/- * | 6) GÖ/K.Ç. | 7) KE/- * | 8) KE/K.Ç. |
| 9) OR/- * | 10) OR/K.Ç. | 11) SL/- * | 12) SL/K.Ç. |
| 13) ŞR/- * | 14) ŞR/K.Ç. | | |

(*) Bu denemeler katalizörsüz olarak yapılmıştır.

%43,5 (Kavlak,1992) değerindedir. Bu $3\text{CO}/1\text{H}_2$ gaz karışımı varlığında yapılan denemelerden elde edilen yağ verimlerinin H_2 gazı ortamına oranla daha yüksek olduklarını gösterir.

Kırmızı çamur katalizörünün her iki gaz ortamındaki yağ verimlerine dikkat edilirse, $3\text{CO}/1\text{H}_2$ gaz karışımındaki verimler daha yüksektir (Şekil 4.9. ve 4.10.).

H_2 gazı ortamında en yüksek yağ verimi %53,5 değeri ile Silopi asfaltitinin CoMo katalizörü ile sıvılaştırılması sonucu elde edilmiştir. Aynı gaz ortamında, kırmızı çamur katalizörü ile %12,3 değerinde en düşük yağ verimi Orhaneli linyitinin sıvılaştırılması sonucu bulunmuştur.

$3\text{CO}/1\text{H}_2$ gaz karışımı varlığında, en yüksek yağ verimi Şırnak asfaltitinin kırmızı çamur katalizörü ile yapılan deneyinden %67,0 olarak elde edilmiştir. Bu gaz ortamındaki en düşük yağ verimi %27,5 ile Göynük linyitinin katalizörsüz olarak sıvılaştırılması ile kaydedilmiştir.

SONUÇ ve ÖNERİLER

Beş linyit ve iki asfaltit numunesi kullanılarak H_2 gazı ve $3CO/1H_2$ gaz karışımı ortamında yapılan sıvılaştırma deneylerinde, CoMo katalizörü yağ verimi değerlerinin katalizörsüz duruma göre artmasını sağlarken, kırmızı çamur katalizörü ile belirgin bir etki saptanamamıştır. Her iki gaz ortamında hem CoMo katalizörü hem de kırmızı çamurun kullanılması ile katalizörsüz yapılan çalışmalara göre artık miktarının azalması sonucu toplam dönüşümlerde artış gözlenmiştir.

Bu çalışmada, sadece CoMo ve kırmızı çamur olmak üzere iki çeşit katalizör kullanılmıştır. Daha farklı katalizörler kullanılarak bu çalışmadaki linyit ve asfaltit numunelerinin sıvılaştırma verimlerini nasıl etkilediği gözlenmelidir. Elde edilecek verimler, CoMo ve kırmızı çamur katalizörleri ile bulunan verimlerle karşılaştırılmalıdır.

$3CO/1H_2$ gaz karışımı varlığında, CoMo katalizörünün de sıvılaştırma verimine etkisi incelenmelidir ve H_2 gazı varlığında CoMo katalizörü ile yapılan deneylerin sonuçları ile kıyaslanmalıdır.

Aynı katalizörlerin kreozot yağından farklı çözücüler ile birlikte kullanıldığında sıvılaştırma verimlerine etkileri saptanmalıdır.

Sıcaklık ve gaz basıncı değiştirilerek katalizör ile sıcaklık ve basınç arasındaki ilişkiler de gözlenmelidir.

KAYNAKLAR

- 1) Anderson, L.L., 1987. Catalysis of coal liquefaction, NATO ASI Summer School, Datça.
- 2) Ann. Book of ASTM Standards, 1980. Test for forms of sulfur in coal, ASTM D 2492-80, 345, (26).
- 3) Arabacıoğlu, B., 1991. Linyit ve asfaltit karışımlarının düşük sıcaklık pirolizi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü., İstanbul.
- 4) Arıoğlu, E., Kural, O., 1988. Linyit ve Kullanım alanları, Kömür Kimyası ve Teknolojisi, O. Kural (ed.), İstanbul, 195.
- 5) Artok, L., Davis, A., Mitchell, G.D., Schobert, H.H., 1992. Swelling pretreatment of coals for improved catalytic liquefaction, Fuel, 981.
- 6) Avcı, M., 1993. Kömür sıvılaştırılmasında kullanılan katalizörlerin araştırılması, Bitirme Ödevi, Y.T.Ü.
- 7) Bayraktar, K., 1981. Studies on the processing and utilization of two turkish lignites, Ph.D.Thesis, The University of Birmingham.
- 8) Bayraktar, N.K., Özkaplan, O., 1982. Kömür sıvılaştırma literatür çalışması, 4.Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü Teknoloji Dairesi Yakıt Servisi, Ankara, 56-58.
- 9) Bayraktar, N.K., Özkaplan, O., 1984. Türk linyitlerinin sıvılaştırma özellikleri, M.T.A. Genel Müdürlüğü Yakıt Teknolojisi Servisi, Ankara.

- 10) Bolat, E., 1989. Doğu ve Orta Anadolu linyitlerinin sıvılaştırma çalışmaları ve seçilen parametrelerin sıvılaştırma ürünleri ile etkileşmesi, Doktora Tezi, Y.Ü.
- 11) Buzkan, İ., 1987. Kömür petrografisi teknikleri ve endüstriyel uygulamaları, Madencilik Dergisi, Aralık.
- 12) Cusumano, J.A., Dalla Betta, R.A., Levy, R.B., 1978. Catalytic hydrocracking of coal or lignite to low sulfur, low nitrogen liquid boiler fuels, Catalysis In Coal Conversion, 213.
- 13) Derbyshire, F.J., 1988. Catalysis in coal liquefaction, IEA Coal Research, June, London.
- 14) Derbyshire, F., 1990. Catalysis in direct coal liquefaction, Chemtech., July, 439.
- 15) Dinçer, S., Bolat, E., Öner, M., 1989. Türk linyitlerinin sıvılaştırılmasında çeşitli deneysel parametrelerin incelenmesi, TÜBİTAK Mühendislik Araştırma Grubu, Proje No:717, İstanbul.
- 16) Doğru, R.A., 1978. Türkiye'deki bazı linyitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, Doktora Tezi, H.Ü., Ağustos.
- 17) Durusoy, T., Gürüz, G., 1989. Elbistan linyitinin CoMo, FeS ve $ZnCl_2$ katalizörleri ile sıvılaştırılması, DOĞA TU Müh. ve Çev.D., 13,3,405.
- 18) Ellington, R.T.(ed), 1977. Liquid fuels from coal, Academic Press Inc., New York: 1-17.
- 19) Erdem-Şenatalar, A., 1984. Avgamasya asfaltitinin piroliz ürünlerinin karakterizasyonu ve yapısal analiz çalışması, Doktora Tezi, İ.T.Ü., İstanbul.

- 20) Erdem-Şenatalar, A., 1991. Kömürün sıvılaştırılması, Kömür Kimyası ve Teknolojisi, O. Kural (ed.), İstanbul, 738.
- 21) Farcasiu, M., 1977. Fractionation and structural characterization of coal liquids, Fuel, 56,9.
- 22) Fossil Energy Research Program of the Energy Research and Development Administration, 1976, April 21.
- 23) Given, P.H., Walker, W.S., Spackman, W., Davis, A., ve Lovell, H.L., 1975. The relation of coal characteristics to coal liquefaction behaviour, Report N.4, From the Pennsylvania state University Submitted to the National Science Foundation, December.
- 24) Gorin, E., 1981. Fundamentals of coal liquefaction, Chemistry of Coal Utilization, Second Suppl. Vol., M.A. Elliot (ed.), John Wiley and Sons, N.Y.
- 25) Gürüz, G., Olcay, A., Yürüm, Y., Baç, N., Orbey, H., Toğrul, T., Şenelt, A., 1987. Türk linyitlerinin sıvılaştırma özelliklerinin incelenmesi, TÜBİTAK, Temel Bilimler Araştırma Grubu, Proje No:575/B, Şubat, Ankara.
- 26) Hirschon A.S., Wilson, R.B., Laine, R.M., 1986, New catalysts for hydrotreating coal liquids, ACS Div. Fuel Chem., 31,(1), 310.
- 27) Kavlak, Ç., 1992. Bazı Türk linyitlerinin ve asfaltitlerinin çeşitli alternatiflerle sıvılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Y.Ü.
- 28) Kural, O., 1988. Kömür ile ilgili konularda yayınlanmış Türk standartları, Kömür Kimyası ve Teknolojisi, O.Kural (ed.), İstanbul, 630.

- 29) Metecan, İ.H., Yüksel, M., Sağlam, M., 1991. Bitümlü şistlerin hidrojenasyonunda kırmızı çamurun katalitik etkisi, VII.Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu, Nisan.
- 30) M.T.A. Enstitüsü Laboratuvar Dairesi Raporu, 1976. Güneydoğu Anadolu bölgesi asfaltitlerinden piroliz yöntemi ile sentetik gaz, sıvı ve katı yakıt eldesi olanaklarının araştırılması, Ankara.
- 31) Nakoman, E., 1971. Kömür, Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü Yayınlarından, Ankara.
- 32) Narain, N.K., Cillo, D.L., Stiegel, G.J., and Tischer, R.E., 1987. Disposable catalysts in coal liquefaction, Coal Science and Technology 10, A. Volborth (ed.), Amsterdam, 111.
- 33) Neavel, R.C., 1981. Exxon donor solvent liquefaction process, Phil. Trans.R.Soc., Lond.A 300, 141.
- 34) Nowaski, P., 1979. Coal liquefaction processes, Noyes Data Corporation, U.S.A.
- 35) Oelert, H.H., Yıldırım, E.M., 1983. Linyitin sıvılaştırılması özellikleri ve deneyimleri, Uluslararası Kömür Teknolojisi Semineri.
- 36) Öner, M., 1989. Çeşitli parametrelerin Marmara ve Ege Bölgesi linyitlerinin sıvılaştırma potansiyeline etkisi, Doktora Tezi, Y.Ü.
- 37) Özpeker, İ., 1988. Kömürün oluşumu petrografisi ve sınıflandırılması, Kömür Kimyası ve Teknolojisi, O Kural (ed.), İstanbul, 7.

- 38) Pişkin, S., 1988 a. Kömürün fiziksel ve kimyasal özellikleri, Kömür Kimyası ve Teknolojisi, O.Kural (ed.), İstanbul, 59.
- 39) Pişkin, S., 1988 b. Kömürün sıvılaştırılması, Kömür Kimyası ve Teknolojisi, O.Kural (ed.), İstanbul, 411.
- 40) Whitehurst, D.D., Mitchell, T.O., Farcasiu, M., 1980. Coal liquefaction, Academic Press, N.Y.
- 41) Yalın, G., 1990. Türk linyitlerinin doğrudan sıvılaştırılmasına ilişkin bir örnek, Yüksek Lisans Tezi, Y.Ü., İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi : 9.10.1969

Doğum Yeri : Ankara

Öğrenim Durumu:

1975-1980 : Alparslan İlkokulu, Ağrı,

1980-1983 : Maltepe Lisesi, Orta Kısım, İstanbul,

1983-1986 : Beşiktaş Kız Lisesi, İstanbul,

1986-1990 : Yıldız Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul,

1990- : Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri
Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümünde
Yüksek Lisans Öğrencisi.

Mesleki Durumu: Zonguldak Karaelmas Üniversitesi
Devrek Fen-Edebiyat Fakültesi
Anorganik Kimya Anabilim Dalında
Araştırma Görevlisi