

79230

**LİNYİT VE AYÇİÇEK YAĞININ
BİRLİKTE PİROLİZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Müh. SAİT TAŞÇI

7 5230

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 19 Ocak 1998

Tezin Savunulduğu Tarih : 10 Şubat 1998

Tez Danışmanı : Prof. Dr. A.Tuncer Erciyes

Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Hüsnü Atakül

Doç.Dr. Murat Çitiroğlu

[Signature] 12.3.1998

[Signature] 13.3.1998

[Signature] 13.3.1998

ŞUBAT 1998

ÖNSÖZ

Yapılan bu çalışmada linyit ile ayçiçek yağı birlikte piroliz edilmek suretiyle petrol eşdeğeri sentetik yakıt üretilmesi ve sıvı ürün veriminin ve/veya ürün kalitesinin artırılması düşünülerek düşük kaliteli linyitlerimizin değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Elde edilen sıvı ürünün karakterizasyonu kolon kromatografisi ve GC-MS yöntemi ile belirlenmiştir.

Böyle bir konuda bana çalışma fırsatı vererek çalışmalarında yol gösteren ve karşılaştığım güçlüklerin giderilmesinde yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Tuncer Erciyes'e, çalışmalarım boyunca her aşamada değerli fikirleriyle beni yönlendiren hocalarım Sayın Prof. Dr. Ekrem Ekinci ve Sayın Doç. Dr. Murat Çıtıroğlu'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Araş. Gör. Ebru Apak'a, Kimya Müh. Celal Karakaş'a, Kimya Müh. Eyüp Sarı'ya, Kimya Yük. Müh. Melkon Tatlıer'e, Metalurji Müh. Selim Taşçı'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Yaşantımın her aşamasında yanımda olan, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

Ocak 1998

Sait TAŞÇI

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	ii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM 2. KAYNAK TARAMASI	3
2.1. Fosil Yakıt Kaynakları	3
2.2. Dünya Kömür Rezervleri ve Üretimi	6
2.2.1. Dünya Taşkömürü ve Linyit Rezervleri	6
2.2.2. Dünya Taşkömürü ve Linyit Üretimleri	7
2.2.3. Türkiye'nin Linyit Rezervleri, Linyitlerin Özellikleri ve Üretimi	8
2.3. Kömür ve Pirolizi	10
2.3.1. Kömürün Yapısı	11
2.3.1.1. Kömürün Moleküler Yapısı	12
2.3.2. Kömürün Pirolizi	14
2.3.2.1. Kömürün Yumuşaması	19
2.3.2.2. Kömürün Yavaş Pirolizi	20
2.3.3. Pirolize Etki Eden Parametreler	23
2.3.4. Sentetik Yakıt Üretim Teknolojisi Olarak Piroliz	25
2.3.5. Türk Katı Yakıtlarının Üzerine Çalışmalar	25
2.3.6. Piroliz Ürünlerinin Analizi	26
2.4. Bitkisel Yağlar	26
2.4.1. Ayçiçek Yağı	27

2.4.2.	Bitkisel Yağların Pirolizi	29
2.5.	Birlikte Piroliz Çalışmalarına İlişkin Kaynak Taraması	30
2.6.	Piroliz Sıvısının Tanımlanmasında Kullanılan Analitik Yöntemler	36
2.6.1.	Kromatografik Yöntemler	36
2.6.1.1.	Kolon Kromatografisi	37
2.6.1.2.	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometrisi	37
BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMA		39
3.1.	Linyit Numunelerinin Özellikleri	39
3.2.	Ayçiçek Yağının Özellikleri	40
3.3.	Piroliz Deney Düzenegi	40
3.4.	Piroliz Deneyinin Yürütülmesi	40
3.4.1.	Linyitin Pirolizi	42
3.4.2.	Ayçiçek Yağının Pirolizi	43
3.4.3.	Birlikte Piroliz	43
3.5.	Kolon Kromatografisi Uygulamaları	43
3.6.	GC-MS Uygulamaları	44
BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER		45
4.1.	Linyit Numunesine Uygulanan Kısa ve Elementel Analiz Sonuçları	45
4.2.	Ayçiçek Yağı Numunesine Uygulanan Analiz Sonuçları	46
4.3.	Birlikte Piroliz Sonuçları	46
4.4.	Piroliz Ürünlerinin İncelenmesi	50
4.4.1.	Piroliz Sıvısının Kolon Kromatografisi İle Fraksiyonlarına Ayrılması	50
4.4.2.	Piroliz Sıvısının GC-MS Sonuçları	53
GENEL SONUÇLAR		65
KAYNAKLAR		67

ŞEKİL LİSTESİ

- Şekil 2.1. Dünya Linyit Rezervleri Dağılımı.
- Şekil 2.2. Dünya Taşkömürü Rezervleri Dağılımı.
- Şekil 2.3. Dünya Taşkömürü Üretimi Dağılımı.
- Şekil 2.4. Dünya Linyit Üretimi Dağılımı.
- Şekil 2.5. Shinn'in Kömür Modeli.
- Şekil 2.6. Yarı Antrasitin Yapısı.
- Şekil 2.7. Linyitin Yapısı.
- Şekil 2.8. Kömürün Pirolizi Sırasında Meydana Gelen Reaksiyonlar.
- Şekil 2.9. Hipotetik Kömür Modeli.
- Şekil 2.10. Kömür Pirolizinde Oluşan Aromatik Halka Birimleri ve Diğer Moleküller.
- Şekil 2.11. Kömür Plastikliğinin Makroskopik Görünüşü.
- Şekil 2.12. Kömür Pirolizinin Muhtemel Mekanizması.
- Şekil 2.13. Ayçiçek Yağının Formülü.
- Şekil 2.14. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometrisi.
- Şekil 3.1. Piroliz Deney Düzenegi.
- Şekil 3.2. Piroliz Katranının Fraksiyonlarına Ayrılması.
- Şekil 4.1. Kuru Göynük Linyiti-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Dönüşüm Değişimi.
- Şekil 4.2. Kuru Göynük Linyiti-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Sıvı Ürün Değişimi.
- Şekil 4.3. Kuru Göynük Linyiti-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Kalıntı Değişimi.
- Şekil 4.4. Nemli Göynük Linyiti-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Dönüşüm Değişimi.
- Şekil 4.5. Nemli Göynük Linyiti-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Kalıntı Değişimi.
- Şekil 4.6. Göynük Linyiti-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Pirolizleri Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürünün Alifatik Bileşen Dağılımı.
- Şekil 4.7. Göynük Linyiti-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Pirolizleri Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürünün Aromatik Bileşen Dağılımı.
- Şekil 4.8. Göynük Linyiti-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Pirolizleri Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürünün Polar Bileşen Dağılımı.

- Şekil 4.9. Kuru Göynük Linyiti-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Pirolizleri Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürünlerin n-Hekzan Eluatlarının GC-MS Sonuçları.
- Şekil 4.10. Kuru Göynük Linyiti-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Pirolizleri Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürünlerin n-Hekzan Eluatlarının Parafin Değişimi.
- Şekil 4.11. Kuru Göynük Linyiti-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Pirolizleri Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürünlerin n-Hekzan Eluatlarının Olefin Değişimi.
- Şekil 4.12. Kuru Göynük Linyiti-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Pirolizleri Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürünlerin n-Hekzan Eluatlarındaki Oktadecane (C_{18} -) Değişimi.
- Şekil 4.13. Kuru Göynük Linyiti-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Pirolizleri Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürünlerin n-Hekzan Eluatlarındaki Nonadecane (C_{19} -) Değişimi.
- Şekil 4.14. Kuru Göynük Linyiti-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Pirolizleri Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürünlerin n-Hekzan Eluatlarındaki Eicosane (C_{20} -) Değişimi.
- Şekil 4.16. Kuru Göynük Linyiti-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Pirolizleri Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürünlerin n-Hekzan Eluatlarındaki 3-Heneicosene (C_{21} -)Değişimi.
- Şekil 4.17. Kuru Göynük Linyiti-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Pirolizleri Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürünlerin n-Hekzan Eluatlarındaki 9-Tricosene (C_{23} -) Değişimi.
- Şekil 4.18. Kuru Göynük Linyiti-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Pirolizleri Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürünlerin n-Hekzan Eluatlarındaki 9-Tetradecene (C_{24} -) Değişimi.
- Şekil 4.19. Kuru Göynük Linyiti-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Pirolizleri Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürünlerin n-Hekzan Eluatlarındaki 3-Hexadecene (C_{26} -) Değişimi.
- Şekil 4.20. Linyitin Pirolizi Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürünün n-Hekzan Eluatının Parafin Dağılımı.
- Şekil 4.21. %28 Ayçiçek Yağı İçeren Karışımın Pirolizi Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürünün n-Hekzan Eluatının Parafin Dağılımı.
- Şekil 4.22. %50 Ayçiçek Yağı İçeren Karışımın Pirolizi Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürünün n-Hekzan Eluatının Parafin Dağılımı.
- Şekil 4.23. %70 Ayçiçek Yağı İçeren Karışımın Pirolizi Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürünün n-Hekzan Eluatının Parafin Dağılımı.
- Şekil 4.24. Ayçiçek Yağının Pirolizi Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürünün n-Hekzan Eluatının Parafin Dağılımı.

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1. Dünya Fosil Yakıt Rezervleri.

Tablo 2.2. Dünya Fosil Yakıt Tüketimleri.

Tablo 2.3. Dünya Fosil Yakıtları Mevcut Rezervlerinin Kullanılabilme Süreleri.

Tablo 2.4. Türkiye'nin Bilinen Birincil Enerji Kaynak Rezervleri.

Tablo 2.5. Türkiye'nin Linyit Kimliği.

Tablo 2.6. Kömürün Karbonizasyonu Sırasında Meydana Gelen Değişimler.

Tablo 2.7. Ayçiçek Yağının Başlıca Özellikleri.

Tablo 4.1. Göynük(A) Linyitinin Kısa ve Elementel Analiz Sonuçları.

Tablo 4.2. Ayçiçek Yağının Analiz Sonuçları.

Tablo 4.3. Linyit-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Pirolizleri Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürünlerin n-Hekzan Eluatlarının Parafin/Olefin Oranları.

ÖZET

18. yüzyılın sonlarına doğru gerçekleşmeye başlayan endüstri devrimi ile birlikte, gelişen dünyanın yaşam standartları enerji tüketiminde büyük bir artışa neden olmuştur. Günümüzde bu eğilim hızlanarak devam etmektedir. Enerji ihtiyacını karşılamak için kullanılan doğal kaynaklar sınırlıdır ve dünya nüfusunun artışına paralel olarak çok hızlı bir şekilde tüketilmektedir. Bunun yanı sıra, oluşabilecek enerji temini sorununu bir anda çözebilecek teknolojik bir gelişme de bulunmamaktadır. Bu durum bilinen enerji kaynaklarının en rasyonel şekilde kullanımı ve yeni enerji kaynaklarının değerlendirilmesi gibi acil önlemlerin alınması zorunluluğunu ortaya çıkartmıştır.

Endüstrilemiş ülkelerin petrole bağımlılığının her geçen gün arttığı bilinmektedir. Enerji ihtiyacının büyük bir kısmını karşılayan ve kimya endüstrisi için hayati öneme sahip bir çok hammaddenin kaynağı olan petrol yenilenemeyen enerji kaynaklarından biri olup yeryüzünde sınırlı olarak bulunmaktadır. Bilinen miktar ve tüketim hızı gözönüne alındığında petrolün 50 yıldan daha kısa bir sürede tükenmesi beklenmektedir. Diğer yandan, enerji tüketim hızı gözönüne alındığında kömürün dünya enerji ihtiyacını 300 yıldan daha uzun bir süre karşılayabileceği öngörülmektedir. Bu durumda petrolün yerini alabilecek kaynağın kömür ve kömürden elde edilen çeşitli proses ürünlerinin olacağı açıktır.

Türkiye'nin 2050-2060 yıllarına kadar linyit açısından sıkıntı duymayacağı öngörülmektedir. Ülkemiz, kömürle ilgili geleceğini daha çok linyit ve onun daha genç olan kömürleri ile yeraltı zenginlikleri üzerine kurmalıdır. Enerji gereksinim ümitlerini linyite bağlayan Türkiye'nin linyit rezervleri toplam 8.3 milyar tondur.

Bu bilgiler ışığında; bu çalışmada, linyit ile ayçiçek yağı birlikte piroliz edilmek suretiyle petrol eşdeğeri sentetik yakıt üretilmesi ve sıvı ürün veriminin ve/veya ürün kalitesinin artırılması düşünülmektedir. Düşük kaliteli linyitlerimizin değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Elde edilen sıvı ürünün karakterizasyonu kolon kromatografisi ve GC-MS yöntemi ile belirlenmiştir.

COPYROLYSIS OF LIGNITE AND SUNFLOWER OIL

SUMMARY

Since the mid-1970s the field of coal liquefaction has become a lively one that has evolved from 'benign neglect' in early 1960s to one which an actively competitive community is involved in a wide array of scientific, technical and administrative activities. The major objective is the development of technology that lays the foundation for a synthetic oil industry to consider alternate sources for the production of liquid fuels. Hence, the processes, which depend on coal, have become more important recently.

The present state of oil in the world market seems to be settled and running at reasonable prices. However the forecasts for the future of crude oil in the world are not optimistic. It is claimed that the crude oil reserves in Middle East will diminish at a slower rate than other resources. This will cause the bargaining power of Middle Eastern Countries to increase. It is very unlikely that the world economies would be able to absorb steep petroleum price increases especially if it happens, in manner which may take place as a "third energy crisis". In case of an energy crisis Turkey will be one of the countries that will suffer because of her strong dependence on imported crude.

Petroleum, coal and natural gas are at present the principles source of fuels and organic chemicals. These fossil fuels have high sulfur, nitrogen and metal content resulting in substantial amounts of SO_2 and NO_x being released to the atmosphere causing acid rains. These combustion of coal and crude oil also releases CO_2 . A continuous increase in the CO_2 concentration in the atmosphere has undesirable climatic consequences through global warming by the greenhouse effect. It is estimated that, worldwide, over 20 billion metric tonnes of carbon dioxide are released into the atmosphere every year. It has been reported that significant amount of radioactive gases are also emitted during coal combustion. Moreover, research on the new energy sources not causing environmental pollution became more important with the developing environmental consciousness on the world.

Because of the increase of world's population, industrialization and rapid urbanization, the reserves of fossil fuels decrease gradually. Especially, it is thought that the increase of world's population would be caused to decrease of fossil fuels in an important amount after 40-50 years. However, there is not any technological development yet to solve the problem of energy assurance as soon as possible. This situation invents the necessity of taking urgent measures from now on. The productive usage of known fuel sources and the investigation of new- renewable sources were taken very important point in that measures.

Although renewable energy sources such as solar and wind energy, hydroelectric generation and biomass derived fuels, as well as alternative energy sources such as nuclear fission and fusion, have been investigated, due to environmental concerns and both technological and economic constraints, no suitable alternative non-fossil fuel energy source has been sufficiently developed to replace coal oil and gas as major energy source in the modern world. Oil, although at present the most readily useable form of fossil fuel due to its ease of transport, storage and combustion, has the smallest natural reserves, estimated at less than 50 years based on current known reserves and consumption rates. The major oil reserves are located in the Middle East a region of political instability and as a consequence long term stable supplies of crude oil can not be guaranteed, as was demonstrated during the recent gulf crisis.

Compared to the world standards, Turkey is not rich in solid fuel resources but it contains considerable amounts of lignites, oil shales and asphaltites.

Lignite is considered to be the lowest rank coal with high moisture and volatile matter contents and is considered to be of poor quality because of its low heating value. It is the solid fuel with the largest amount of reserves in Turkey, totaling to approximately 8×10^9 tonnes.

There are two generic methods of producing liquids from coal or solid fuels in general:

- 1.) Indirect liquefaction
- 2.) Direct liquefaction

Indirect liquefaction is the gasification of coal followed by Fischer-Tropsch synthesis. Direct liquefaction methods can be classified as below:

- 1.) Hydrogenation
- 2.) Extraction
- 3.) Pyrolysis

Coal liquefaction by hydrogenation and/or extraction is generally carried out at elevated temperature (350-490°C) and hydrogen partial pressure (10-20Mpa) in the presence of a carrier solvent. The difference lies in the use of catalysts in the former. Elevated temperature is required for the thermal cracking of coal in order to produce reactive fragments (free radicals); the carrier solvent, hydrogen donor or non-hydrogen donor is needed for coal solvation and transfer of reactive hydrogen to stabilize the coal-derived free radicals. As a result, liquids of relatively low molecular weights and gases are produced.

Coal liquefaction products are generally divided into three fractions in addition to gases, water and insoluble residue. The first fraction is the pentane or hexane soluble called oils, the second fraction is the hexane insoluble but toluene soluble, called asphaltenes, the third fraction is the toluene insoluble but tetrahydrofuran soluble, called preasphaltenes. The molecular weights of oils, asphaltenes and preasphaltenes are respectively, 400 or less, 900-1000, and 1000-3000. The oils are

primarily neutral with only a small amount of phenols and nitrogen compounds, the asphaltenes contain less than one functional group per molecule and preasphaltenes contain more than one functional group per molecule. The gases include C_1 - C_5 hydrocarbons, carbon oxides, ammonia and hydrogen disulfide.

The term liquefaction as used here encompasses liquid. The liquid has been rather broadly defined on the basis of solubility in various solvents, and in many cases the major liquid product is a solid at room temperature.

Co-processing, where coal is liquefied in a once through mode using a petroleum derived oil or another heavy oil slurry media, such as heavy crudes, residual oils, etc., have potential to provide a solution to some of the difficulties encountered in the direct liquefaction of coal.

Co-processing is found to be interesting and useful because of the following advantages:

- 1.) It is a convenient technique to better utilize the domestic resources of coal and heavy oil.
- 2.) A synergism is observed in processing of heavy oil and coal together, the mechanism of which is not clearly understood yet.
- 3.) Processing of heavy oil streams which usually contain metals that act as catalyst poisons, is achieved.
- 4.) Addition of coal seems to decrease the amount of coke formation taking place during the processing of heavy oil at temperatures above 350°C .
- 5.) Sulfur and nitrogen contents are observed to decrease significantly in the final products.
- 6.) It can be developed to fit into the present refinery structure and hence it provides for a smooth transition from the current refining technology to new coal liquefaction processes.

The purpose of this study is to investigate the copyrolysis of Göynük lignite with sunflower oil and to determine the synergetic effect between them. Göynük lignite with sunflower oil have been pyrolysed under a number of regimes and the resultant oils characterized by silicagel column chromatography, GC-MS analysis.

The proximate and ultimate analysis of Göynük lignite and sunflower oil has been investigated under range of conditions using a modified Heinze retort. The results of the proximate and ultimate analysis of lignite are given in the following table.

Weight %	Göynük(A) Lignite
Moisture	18.17
Ash	8.00
Volatile matter	37.42
Fixed carbon	36.41
C(Organic)	52.76
H	4.30
N	1.70

In all the experimental runs, the retort was heated at approximately 5°C/min to 600°C (hold time of 30 minutes). Experiments were carried out in a flowing nitrogen atmosphere.

The pyrolysis tars were fractionated into n-hexane solubles and insolubles by warming the tars (1gr) in 50 ml of n-hexane then n-hexane solubles were separated into aliphatics, aromatics and polars using column adsorption chromatography.

Normally, yields are expressed on a dry ash free (daf) basis to reflect the conversion of organic matter in lignite and sunflower oil. All the pyrolysis experiments were carried out in duplicate typical reparability being 2% of the total organic matter for both char and tar.

Obtaining pyrolysis yields data from the measurements of condensed oil may be misleading due to the collection efficiency, separation difficulties and sample losses. The composition of Göynük lignite with sunflower oil tars are compared, which indicates that, the yields of aliphatics and aromatics decreased significantly, polars increased.

The effect is more pronounced with copyrolysis, indicating that, paraffins decreased probably via dehydrogenation to olefins.

Significant differences are also evidence in the n-alkane distributions. For sunflower oil pyrolysis, the proportion of lower molecular mass n-alkanes were lower compared to the Göynük lignites.

GC-MS analysis of the alkanes fraction indicated that alkene concentration broadly increase with increasing sunflower oil. For example in Göynük lignite 100% pyrolysis the ratio of n- alkanes/n-alkenes was found 3.29 compared to 0.46 with sunflower oil 100%. Thus, the sunflower oil is actually promoting dehydrogenation reactions.

The mass ratio of Göynük lignite to sunflower oil was varied between 1:3 (lignite:sunflower) and 3:1. The actual oil yields for the mixtures are higher up 1:1 and then lower than those predicted. For the lignite-sunflower mixtures, the increase in oil yield are highest for 1:3 mass ratio of lignite to sunflower oil. Thus the lignite is reasonably effective in partly preventing retrogressive char forming reactions for the sunflower oil (up to mass ratio 1:1). Further information on the interactions between

the lignite and sunflower oil during pyrolysis can be obtain from the composition of resulting oils.

The concentrations of aliphatics and aromatic decrease and the content of polars increase than those predicted from the compositions of the individual oils. This provides further evidence that the interactions between the lignite and sunflower oil go some way to limiting retrogressive char forming reactions which are probably catalyst to sunflower oil pyrolysis reactions up to 1:1 mass ratio.

Under the pyrolysis conditions a synergistic effect is observed as in the modified Heinze retort for a 1:1 mixture (lignite :sunflower oil). However the oil yields for the 1:1 mixtures are similar to the predicted yields. Therefore synergism would appear to be evident only to 1:1 mass ratio.

The results of paraffins GC-MS measurements are observed in a net dehydrogenation of the oil with increasing mass ratio of sunflower oil.



BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Enerji, üzerinde yaşadığımız dünyada yaşamın vazgeçilmez bir parçasıdır ve çağımızda değişik enerji kaynaklarının kullanılması bir zorunluluk haline gelmiştir. Gelişen ve değişen dünyada, insanın ortak gereksinimleri ve beklentileriyle teknolojinin ve endüstrinin gelişmesi enerji gereksinimini giderek arttırmıştır. Ancak enerji kaynaklarının sınırlı olması enerji sorununu sürekli olarak insanlığın gündeminde tutmuştur.

1995 yılında dünya enerji tüketimi %1.8 oranında artmıştır. Söz konusu oran 1989 yılından bu yana en yüksek artış olup, son beş yılın ortalamasının iki katından daha yüksektir. Ülkemizdeki 1995 yılı gelişmelerine gelince, geçen yıl bir önceki yıla göre %2.0 azalan birincil enerji tüketimi, %7.5 artış ile 63 milyon Ton Eşdeğer Petrol (TEP) olmuştur. Yerli üretimde %0.8 oranında artışa karşılık ithalatta geçen yıla göre %12.3 artış kaydedilmiştir. 1995 yılında enerji ihtiyacımızın ancak %41.6'sı yerli üretimle karşılanabilmiş, aradaki fark ithalat ile kapatılmıştır. Büyük ölçüde ithalatla karşılanan petrol tüketimi, 1995 yılı enerji tüketiminde %46.5 pay almış, linyit ise %16.8 ile petrolü takip etmiştir. Dolayısıyla petrol ve linyit tüketimi toplam enerji tüketiminde %60'dan fazla pay almıştır.

Yerli üretimin talebi karşılama oranı giderek azalmakta olup programlanan üretim hedefleri ve talep tahminleri doğrultusunda ülke enerji ihtiyacının karşılanabilmesi amacıyla 2010 yılında toplam 95.7 milyon TEP enerji ithalatı yapılması zorunlu olmaktadır. 1995 yılı birincil enerji tüketimimizin 63 milyon TEP olduğu düşünülürse bunun en az 1.5 katı enerjinin ithal edilmesi zorunlu olacaktır. Halen bilinen ve değerlendirilmekte olan yerli kaynaklar, ekonomik ve sosyal kalkınma sonucunda giderek artan sektör taleplerini karşılayamaz duruma geleceklerdir. İleriki yıllarda yerli enerji üretiminin gelişimine baktığımızda linyit kömürünün yanı sıra hidrolik enerji üretiminde de artışlar beklenmektedir.

Kalkınmakta olan ülkemizin enerji ihtiyacı sürekli ve hızlı bir artış göstermektedir. Bu nedenle, enerji politikalarının ülke gerçekleri ve imkanları gözönünde bulundurularak ekonomik gelişme programlarına uygun olarak ve çevresel etkiler gözardı edilmeden saptanması gerekmektedir. Özellikle üretimin talebi karşılayamaması nedeniyle aradaki açığın giderek artması, biran önce enerji verimliliği ile ilgili tedbirlerin alınmasını zorunlu kılmaktadır.

Türkiye'nin 2050-2060 yıllarına kadar linyit açısından sıkıntı duymayacağı öngörülmektedir. Ülkemiz, kömürle ilgili geleceğini daha çok linyit ve onun daha genç olan kömürleri ile yeraltı zenginlikleri üzerine kurmalıdır. Ancak düşük kaliteli bu linyitlerin kullanımının yarattığı çevre kirliliği enerji sorununun diğer bir boyutu olarak ortaya çıkmaktadır. Enerji gereksinim ümitlerini linyite bağlayan Türkiye'nin linyit yatakları başta Elbistan, Milas, Tunçbilek, Soma, Beypazarı ve Seyitömer olmak üzere tüm ülkeye yayılmış olup, toplam rezerv; 3.3 milyar tonu Elbistan olmak üzere 8.3 milyar tondur.

Ülkemizde, düşük değerli, yani rutubet ve kül içeriği yüksek ve ısı değeri düşük linyitlerden, yüksek değerli linyitlere kadar çok çeşitli linyit kömürü bulunmaktadır. Ancak düşük değerli linyitlerin toplam rezerv içindeki payı oldukça fazladır. Bugüne kadar yapılmış olan üretim tüketim planlamalarında düşük kaliteli linyitlerin termik santrallarda, daha iyi kaliteli linyitlerin ise endüstride (gübre, çimento, şeker v.s.) ve ısıtma için evlerde kullanılması ilkesinin gözönünde bulundurulması gerekmiştir. Ancak iyi kaliteli linyitlerin gerek rezerv gerekse üretim potansiyeli açısından, farklı tüketim sektörlerinin gittikçe artan ihtiyacını karşılayamayacağının anlaşılması üzerine, düşük kaliteli linyitlerin de çok yönlü değerlendirme imkanlarının araştırılması gereği ortaya çıkmıştır.

Bu çalışmada linyit ile ayçiçek yağı birlikte piroliz edilmek suretiyle petrol eşdeğeri sentetik yakıt üretilmesi ve sıvı ürün veriminin ve/veya ürün kalitesinin artırılması düşünülerek düşük kaliteli linyitlerimizin değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

BÖLÜM 2 : KAYNAK TARAMASI

2.1. Fosil Yakıt Kaynakları

Endüstride ve konutlarda ısınma amacı ile kullanılan yakıtların ve enerji üretiminde kullanılan organik esaslı kimyasalların temel kaynakları, yenilenemeyen kaynaklar olarak da bilinen petrol, kömür ve doğal gazdır. Bununla birlikte; ülkelerin doğal kaynaklarına, iklim koşullarına ve gelişmişliklerine bağlı olarak, enerji üretiminde bu fosil kaynakların dışında yenilenebilir kaynaklar ile nükleer ve hidrolik enerji de kullanılmaktadır. 1996 yılı verilerine göre fosil kaynakların dünya üzerindeki rezervleri Tablo 2.1.'de görülmektedir [1].

Tablo 2.1. Dünya Fosil Yakıt Rezervleri [1].

Bölge	Petrol (milyar ton)	Doğalgaz (trilyon m ³)	Taşkömürü (milyon ton)	Linyit (milyon ton)
Kuzey Amerika	11.7	8.4	111864	138528
Orta ve Güney Amerika	11.4	5.7	5649	4548
Avrupa	2.3	5.5	59061	97606
Eski SSCB Ülkeleri	7.8	56.0	104000	137000
Orta Doğu	89.2	45.2	193	-
Afrika	9.8	9.4	60405	1267
Asya ve Okyanusya	6.1	9.5	178187	133303
Toplam Dünya	138.3	139.7	519359	512252

Dünya nüfusunun hızla artması, endüstrileşme ve hızlı şehirleşme bu kaynakların tüketimini de hızla arttırmaktadır. 1996 yılı verilerine göre dünya üzerindeki fosil kaynakların tüketimleri ve türlerin toplam tüketim içindeki payları Tablo2.2.'de verilmiştir [1]. Tabloda sunulan tüketim değerleri incelendiğinde; fosil kaynaklar arasında % 44.08 ile petrol birinci sırada yer alırken, onu %30.20 ile kömür ve %25.73 ile doğal gazın takip ettiği görülmektedir. Tablo 2.3.'de verilen fosil

yakıtların mevcut rezervlerinin kullanılabilme süreleri incelendiğinde, petrol rezervlerinin 43 yıl, doğal gaz rezervlerinin 65 yıl yetebileceği, kömür rezervlerinin ise fosil yakıt kaynakları içinde 228 yıl ile en fazla kullanım süresine sahip olduğu görülmektedir. Bununla birlikte oluşabilecek enerji temini sorununu bir anda çözebilecek teknolojik gelişme de bulunmamaktadır. Bu durum, bilinen kaynakların en rasyonel şekilde kullanımı, yeni enerji kaynaklarının değerlendirilmesi gibi acil önlemlerin alınması zorunluluğunu ortaya çıkartmıştır. Ayrıca, dünyada çevre bilincinin yaygınlaşmaya başlaması ile çevre dostu olarak bilinen yeni bazı enerji kaynaklarının araştırılması kaçınılmaz olmuştur [2].

Tablo 2.2. Dünya Fosil Yakıt Tüketimleri [1].

Bölge	Petrol		Doğal Gaz		Kömür		Toplam	
	milyon TEP ⁽¹⁾	% ⁽²⁾	milyon TEP	%	milyon TEP	%	milyon TEP	%
K. Amerika	958.4	44.86	654.2	30.62	523.7	24.51	2136.3	100
Or.-Gün.Ameri.	193.8	68.72	70.3	24.93	17.9	6.35	282.0	100
Avrupa	725.6	50.12	339.1	23.42	383.0	26.46	1447.7	100
E. SSCB Ülke.	214.7	24.50	470.1	53.63	191.7	21.87	876.5	100
Orta Doğu	186.5	60.06	118.4	38.13	5.6	1.80	310.5	100
Afrika	102.7	44.96	37.9	16.59	87.8	38.44	228.4	100
Asya ve Okyan.	845.2	41.44	193.6	9.49	1001.0	49.07	2039.8	100
Dünya	3226.9	44.08	1883.6	25.73	2210.7	30.20	7321.2	100

1 TEP : Ton eşdeğer petrol

2 Yüzdelere toplam değerlere göre verilmiştir.

Tablo 2.3. Dünya Fosil Yakıtları Mevcut Rezervlerinin Kullanılabilme Süreleri [1].

Bölge	Petrol Yıl	Doğal Gaz Yıl	Kömür Yıl
Kuzey Amerika	18.8	12.0	246
Orta-Güney Amerika	39.3	73.9	268
Avrupa	6.9	21.5	183
Eski SSCB Ülkeleri	22.0	80.4	>500
Orta Doğu	92.3	>100	289 ^(*)
Afrika	29.2	>100	
Asya ve Okyanusya	17.0	45.8	158
Toplam Dünya	42.8	64.7	228

* Orta Doğu ve Afrika bölgelerine ait kullanılabilme süreleri toplam olarak verilmiştir.

Ülkemiz açısından konuya yaklaştığımızda; kalkınmakta olduğu için enerji ihtiyacının sürekli artış göstermesi, buna karşılık enerji kaynaklarının oldukça sınırlı olması bu konuda önemli tedbirlerin alınması gerekliliğini ortaya koymaktadır. Enerji kaynaklarımızın 1996 yılı verilerine göre rezerv ve potansiyelleri Tablo 2.4.'te toplu olarak verilmiştir [1].

Ülkemizde kullanılan taşkömürü, linyit, asfaltit, petrol, doğal gaz, hidrolik, jeotermal, odun, hayvan ve bitki artıkları ve güneş enerjisi gibi birincil enerji kaynakları arasında en yüksek tüketim oranına sahip olan kaynak petroldür.

Tablo 2.4. Türkiye'nin Bilinen Birincil Enerji Kaynak Rezervleri (milyon ton) [1].

Kaynaklar	Görünür	Muhtemel	Mümkün	Toplam
Taş Kömürü	428 ⁽¹⁾	449	249	1126
Linyit				
Elbistan	3357	-	-	3357
Diğer	3982	626	110	4718
Toplam	7339	626	110	8075 ⁽³⁾
Asfaltit	45	29	8	82
Bitümlü Şistler	555	1086	0	1641
Hidrolik (MW)	35440	-	-	35440
Ham Petrol ⁽¹⁾	35.3	-	-	35.3
Doğal Gaz(milyar m ³) ⁽¹⁾	8.7	-	-	8.7
Nükleer Ener.				
Kay.(ton)	9129	-	-	9129
Uranyum	380000	-	-	380000
Toryum				
Jeotermal(MW)				
Elektrik	200	-	-	200
Termal	2250	-	-	2250
Güneş(milyon TEP/yıl)				
Elektrik	-	-	-	8.8
Isı	-	-	-	26.4

1 Kalan üretilebilir rezerv.

2 Hazır rezerv dahildir.

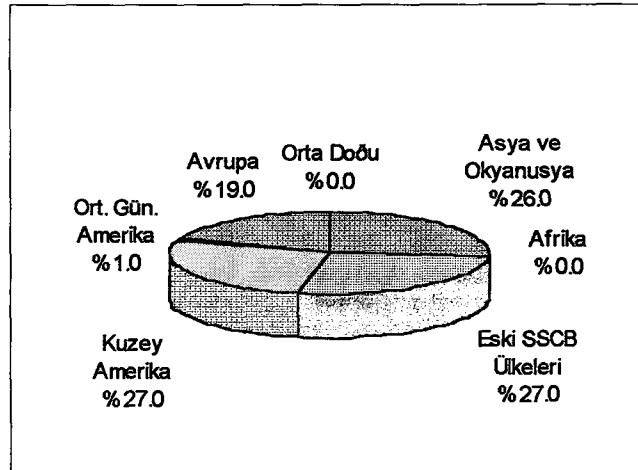
3 300 milyon ton belirlenmiş ve potansiyel kaynakla 8375 milyon ton olmaktadır.

2.2. Dünya Kömür Rezervleri Ve Üretimleri

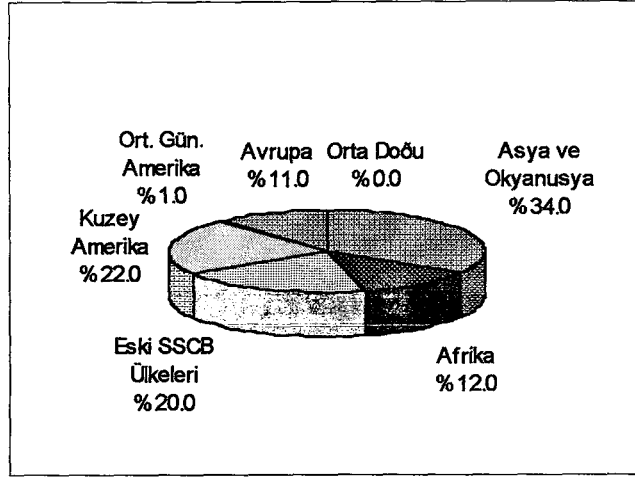
2.2.1. Dünya Taşkömürü ve Linyit Rezervleri

1995 yılında dünyanın görünür taşkömürü rezervleri, antrasit ve bitümlüler dahil olmak üzere 519.36 milyar ton, linyit rezervleri ise subbitümlüler dahil olmak üzere 512.25 milyar ton olarak belirlenmiştir. Bu rezervlerde %24.2 ile ilk sırayı ABD alırken Eski SSCB Ülkeleri %23.4'lük pay ile ikinci sırada yer almaktadır. Çin %11.1, Avustralya %8.8, Hindistan %6.8 pay ile bu ülkeleri takip etmektedir. Türkiye'nin toplam kömür rezervi ise bu rezervler içinde %0.7 pay almaktadır. Dünya kömür rezervlerinin 1995 yılı üretimi göz önüne alındığında diğer yakıt cinslerine göre daha uzun süreler kullanılabileceği görülmektedir. Ancak 1995 yılında taşkömürü üretimindeki artış sonucu 1994 yılına göre genel olarak kömür rezervlerinin kullanılabilme süresi %3'lük azalışla 228 yıla gerilemiştir.

Dünya linyit rezervlerinin dağılımı incelendiğinde %27'lik oranlarla Kuzey Amerika ve Eski SSCB ülkelerinin en fazla rezerve sahip olduğu görülmektedir. Dünya taşkömürü rezervlerinin dağılımında ise en yüksek pay %34'lük oranla Asya ve Okyanusya'ya aittir. Şekil 2.1. ve Şekil 2.2.'de sırasıyla dünya linyit ve taşkömürü rezervlerinin dağılımları görülmektedir [1].



Şekil 2.1. Dünya Linyit Rezervleri Dağılımı [1].

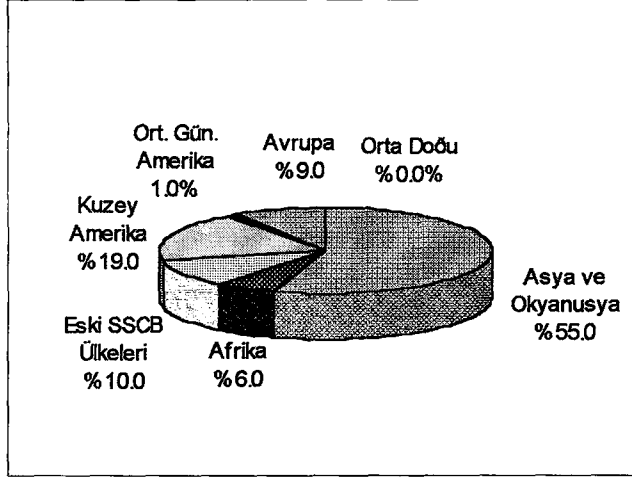


Şekil 2.2. Dünya Taşkömürü Rezervleri Dağılımı [1].

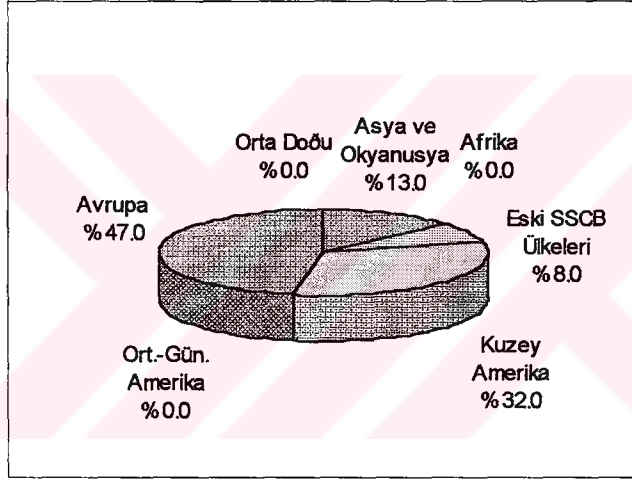
2.2.2. Dünya Taşkömürü ve Linyit Üretimleri

3316.6 milyon ton taşkömürü, 1213.8 milyon ton linyit olmak üzere 1995 yılında dünya kömür üretimi 4530.4 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. 1253.4 milyon ton üretim (%37.8) ile taşkömürü üreticisi ülkelerin başında Çin gelmekte, 577.1 milyon ton ile ABD (%17.4), 332 milyon ton ile Eski SSCB (%10), 263.5 milyon ton ile Hindistan (%7.9) ve 135.3 milyon ton ile Polonya (%4.1) takip etmektedir. Linyit üretiminde ise ilk sırada 357 milyon ton ile ABD bulunmakta (%29.4), onu 192.8 milyon ton ile Almanya (%15.9), 100.5 milyon ton ile Eski SSCB (%8.3) ve 63.5 milyon ton ile Polonya (%5.2) takip etmektedir.

Dünya taşkömürü ve linyit üretim değerleri incelendiğinde Asya ve Okyanusya'nın %55'lik oranla taşkömürü üretiminde ilk sırayı aldığı, Avrupa'nın ise %47'lik oranla linyit üretiminde ilk sırayı aldığı görülmektedir. Şekil 2.3. ve Şekil 2.4. sırasıyla dünya taşkömürü ve linyit üretim dağılımlarını vermektedir [1].



Şekil 2.3. Dünya Taşkömürü Üretimi Dağılımı [1].



Şekil 2.4. Dünya Linyit Üretimi Dağılımı [1].

2.2.3. Türkiye'nin Linyit Rezervleri, Linyitlerin Özellikleri ve Üretimi

Yerli kaynaklarımız içinde önemli bir yere sahip olan linyit yataklarına ülkemizin hemen hemen bütün bölgelerinde rastlanmaktadır. Bilinen linyit varlığının en önemlilerini Afşin-Elbistan, Muğla, Soma, Tuşbilek, Seyitömer, Konya, Beypazarı, Adana, Tufanbeyli ve Sivas havzaları oluşturmaktadır.

Linyit rezervlerimiz alt ısı değerlerine göre kategoriler altında toplandığında, 1000-1500 kcal/kg alt ısı değere sahip linyitlerimizin %56'lık, 1500-2000 kcal/kg alt

ısı değere sahip linyitlerimizin %12'lik pay aldığı görülmektedir. Buna göre linyitlerimizin %68'i düşük alt ısı değere sahip olup, bunun en büyük bölümünü 3.4 milyar ton ile Elbistan linyitleri (ortalama alt ısı değeri 1050 kcal/kg) teşkil etmektedir. Kalan %23.5'lik oran 2000-3000, %5.1'lik oran 3000-4000, %3.4'lük oran 4000'in üstü kcal/kg alt ısı değerli rezervler olarak dağılmıştır [1].

Ülkemizde, düşük değerli, yani rutubet ve kül içeriği yüksek ve ısı değeri düşük linyitlerden, yüksek değerli linyitlere kadar çok çeşitli linyit kömürü bulunmaktadır. Ancak düşük değerli linyitlerin toplam rezerv içindeki payı oldukça fazladır. Tablo 2.5'de Türkiye'nin linyit kimliği görülmektedir.

Toplam rezervlerimizin ancak %14'ünün nem içeriği %20'nin altında olup, diğerleri yüksek oranda nem içermektedir. Ortalama rutubet içeriği ise %41.8 dolayındadır. Düşük kül içerikli rezervimiz çok azdır. Linyitlerimizin %85'inin kül içeriği %20'nin üzerindedir.

Tüm rezervlerimizin %66'sının kükürt içeriği %2'den fazladır. Linyitlerimizin ısı değerleri 600-6000 kcal/kg arasında değişmektedir. Isı değeri 2500 kcal/kg'dan az olan kömürler linyit potansiyelimizin %66.5'ini oluşturmaktadır.

Linyitleri sert ve yumuşak olarak iki ana gruba ayırabiliriz. Sert linyitlerin rutubet içeriği genellikle %20'nin altındadır. Sert linyit türündeki rezervlerimizi yıkayarak kül oranını düşürmek ve böylelikle ısı değerini yükseltmek mümkündür. Tunçbilek, Soma ve Çan linyitleri bu gruba girer.

Rutubet içeriği %40'ın üzerinde olan linyitler, yumuşak linyit grubuna girmektedir. Elbistan linyitleri dışında kalan linyitlerimizin tozlanma oranı %30-40 arasında değişmektedir. Ocaklardan alınan kömür, tüketicilere demiryolu veya karayolu taşıtları ile ulaştırılmaktadır. Linyitlerimiz stoklama esnasında yanma özelliği göstermelerinden dolayı yaz aylarında fazla üretim yapılmayıp, sonbahar ve kış aylarında yoğun bir üretim yapılmaktadır. Türkiye'de üretilen linyit kömürlerinin büyük

kısmı elektrik enerjisi üretiminde, yakıt olarak konut ısınmasında ve bir kısmı da sanayide hammadde olarak kullanılmaktadır [3].

Tablo 2.5. Türkiye'nin linyit kimliği [3].

Rezerv	8.31 milyar ton (Asfaltit dahil)
Görünür rezerv yüzdesi	%72
Ortalama ısı değeri	1807 kcal/kg
Ortalama nem	%41.8
Ortalama kül	%21.5
Ortalama kükürt	%1.85
İlk linyit üretimi	1915, Değirmisaz
1995 yılı toplam linyit üretimi	52.7 milyon ton
Ortalama yıllık üretim artışı(1994-1995)	%2.4
Açık işletmelerden sağlanan üretim yüzdesi	%85
Ortalama dekapaj oranı	6.47 m ³ /t
Maksimum dekapaj oranı	20 m ³ /t
Sektörel kullanım payları(1995)	Elektrik %60 Isınma %18 Sanayi %22

2.3. Kömür ve Pirolizi

Dünya nüfusundaki hızlı artış, ekonomik büyüme ve hayat standartlarının artması ile yetmişlerde ortaya çıkan enerji krizi, enerji tüketiminde büyük bir artışa neden olmuştur. Endüstrileşmiş ülkelerin petrole bağımlı olduğu açıktır. Ancak petrol ve doğal gazın fiyatlarındaki istikrarsızlık ve bu enerji kaynaklarının kolaylıkla bulunamaması bu kaynakların tüketimlerinin azaltılmasına neden olmaktadır. Bunun sonucu olarak, dünyada sürekli olarak artan enerji talebini karşılayabilmek için diğer enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulmaktadır. Kömüre tekrar güncellik kazandırılması ile bu ikilemin üstesinden gelmeye çalışılmaktadır. Kömür kaynakları petrol ve doğal gazdan çok daha fazladır ve yeryüzünde çok daha eşit olarak dağılmıştır. Bilinen kömür ve linyit kaynaklarının en azından 230 yıl yetebileceği belirlenmiştir.

Kömürü doğrudan sıvı ürünlere dönüştürme işlemlerinden biri de pirolizdir. Piroliz; kömürün, hidrojenle zengin uçucu bir fraksiyon ile, karbonca zengin katı artık kısmına ayrıldığı bir ısı bozundurma işlemi olarak tanımlanabilir [4, 5, 6, 7].

2.3.1. Kömürün Yapısı

Kömür milyonlarca yılda biçimlenmiş tortul bir kayaç olup inorganik (mineraller) ve organik (maseraller) kısımlardan meydana gelmiştir. Maseraller başlıca üç gruba ayrılır: Vitrit, eksinit ve inertinit. Maseraller kimyasal bileşim açısından farklılık gösterirler ve kömürün kökenini belirtirler. Maseraller biçim ve yapıları ile kömürleşme süresince korunmuş olan kömürleşmiş bitki kalıntıları olarak da tanımlanabilir [4].

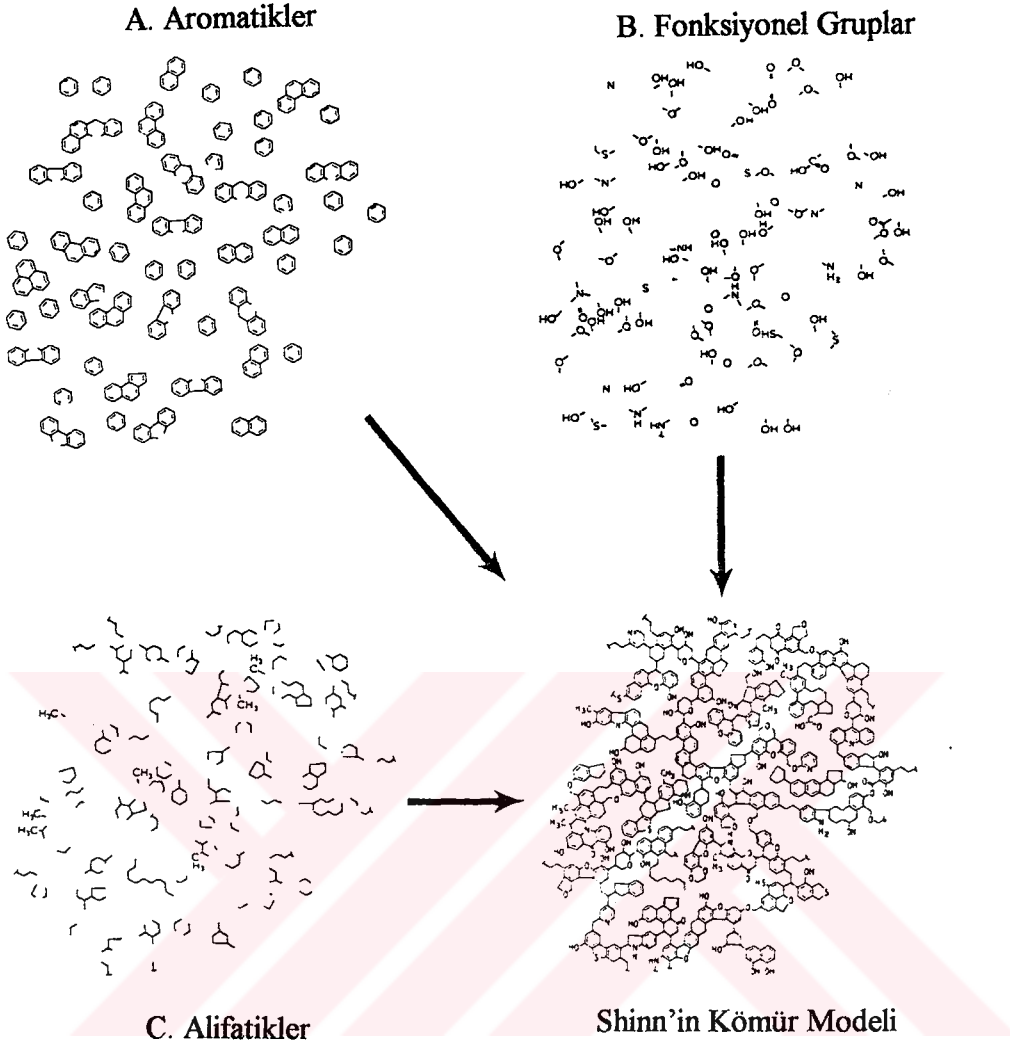
Kömür; uygun ortamlarda bozunma ve çürümeye uğrayan bitki kalıntılarının zamanla biyokimyasal ve fiziksel etkilerle değişimi sonucu oluşur. Kömürleşmede genelde iki aşamanın mevcut olduğu kabul edilir. Biyokimyasal evre, turbalaşma olarak; dinomokimyasal evre veya başkalaşma evresi ise kömürleşme olarak adlandırılır.

Turbalaşma bir dizi olayın birlikte yürümesi ile gelişir. Bataklıklarda ağaçlar ve diğer bitkiler devrildikten sonra serbest oksijen etkisinde kalırlarsa, hızla çürüyüp bozunurlar. Yağ, reçine, mum gibi bölümler bir ölçüde oksidasyona dayanabilirler. Ancak bu olay sulu ortamda gerçekleşirse turbalaşma hızlanır. Bitkiler bir süre bataklık suyunda yüzer. Bu sırada aerobik bakteriler ve bazı mantarlar bitkilerin şeker, nişasta, selüloz, hemiselüloz, pektin, protein, pentosan gibi bileşenlerini kolaylıkla bozar ve karbondioksit, metan, amonyak, su gibi gaz ve sıvı bileşiklere ayrıştırır. Çünkü bu tür bakteri ve mantarlar yaşamları için gerekli oksijeni organik kaynaklardan sağlarlar. Biyokimyasal olayların egemen olduğu bu süreç, turbalaşma evresi olarak tanımlanır. Turbanın, jeolojik ve kimyasal etmenlerin etkisi ile çeşitli derecelerdeki kömürlere, linyit, yaribitümlü ve bitümlü kömürlere, antrasit ve metaantrasite dönüşmesine kömürleşme denir. Kömürün tenörleri sırası ile şu şekilde gösterilebilir: Turba, linyit, subbitümlü kömür, bitümlü kömür, antrasit [8].

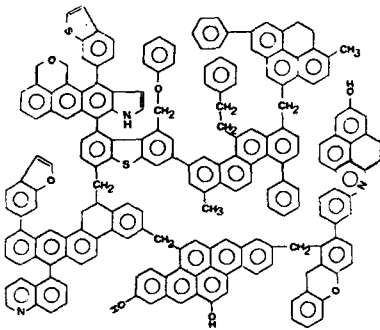
2.3.1.1. Kömürün moleküler yapısı

Heterojen bir yapısı olan ve çok farklı çeşitleri bulunan kömürün moleküler yapısının aydınlatılmasına yönelik çok sayıda çalışma yapılmıştır [4]. Kömürün kompleks organik yapısının polimerik bir karakteri olduğu ve makromoleküllerden oluştuğu düşünülmektedir. Ancak bu makromoleküller, tekrarlayan monomerik birimlerden oluşmadığı için tanımlanmaları kolay değildir [9]. Günümüzde aromatik/hidroaromatik model genelde kabul görmektedir. Bu modele göre, kömürler fonksiyonel gruplar olan heteroatomlardan oluşan aromatik ve hidroaromatik yapı taşlarından meydana gelmiştir [4]. Alkil, hidroaromatik ve fonksiyonel gruplar taşıyan ve değişen derecelerde yoğunlaşmış olan aromatik halka grupları, birbirlerine heteroatom ya da metilen köprüleri ile bağlanmışlardır [9]. Şekil 2.5.'de Shinn tarafından oluşturulan kömürün model yapısı görülmektedir. Kömürün yapısını temsil edebilmek için çeşitli aromatikler (A), fonksiyonel gruplar (B) ve alifatikler (C) biraraya getirilmiştir. Bazı moleküllerin hidrojen bağlarıyla model yapıya bağlandığı görülmektedir. Bu hapsedilmiş moleküller hareketli faz olarak isimlendirilirler.

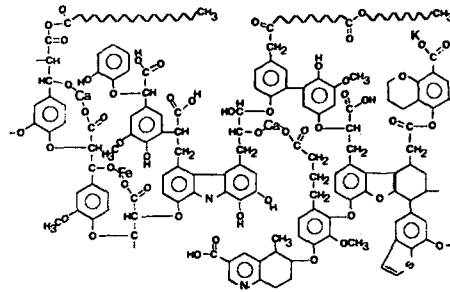
Kömür tenörü arttıkça aromatiklerin kömürün yapısına katkısı artarken, fonksiyonel gruplar ve alifatik yapıların katkıları azalır. Ayrıca kömür tenörü arttıkça her bir yapı taşına düşen ortalama aromatik halka sayısı da artar. Bu kavram yarı antrasit model yapının gösterildiği Şekil 2.6.'da görülmektedir. Şekil 2.7.'de ise linyitin yapısı görülmektedir [4, 10, 11].



Şekil 2.5. Shinn'in Kömür Modeli [4].



Şekil 2.6. Yarı Antrasitin Yapısı [4].



Şekil 2.7. Linyitin Yapısı [4].

2.3.2. Kömürün Pirolizi

Piroliz kok kömürü üretmek amacıyla çok uzun yıllardan beri uygulanan termokimyasal bir prosestir. Bu proses, kok verimini artıracak şekilde düşük sıcaklıkta ve yavaş bir reaksiyon hızıyla gerçekleştirilmektedir. Ancak son yıllarda yapılan çalışmalar, ısıtma hızı ve reaksiyon sıcaklığındaki değişikliklerin piroliz mekanizmasını değiştirerek gaz, sıvı ve katı ürün bileşimlerinin ve verimlerinin değiştirilebileceğini göstermiştir. Elde edilen bu gelişmeler sonucunda yeni bir tanımlama yapılarak; termokimyasal bozundurma prosesi katı ürün verimi yüksek olacak şekilde gerçekleştirilirse “karbonizasyon”, sıvı ve gaz ürün verimi yüksek olacak şekilde gerçekleştirilirse “piroliz” olarak adlandırılmıştır [2].

Kömürün oksijensiz bir ortamda ısıtılarak gaz, sıvı ve katı ürünlere ayrılması işlemine karbonizasyon adı verilir. Karbonizasyon işlemi ile gaz, sıvı ve katı yakıt üretildiği gibi kimyasal hammaddeler de üretilebilir. Karbonizasyon işleminin şartları üretim amacına yönelik olarak belirlenir. Karbonizasyonla sıvı ve gaz yakıt üretilerek, içten yanmalı motorlar için sentetik yakıt elde edilebilmekte, katı yakıtlardaki kükürten oluşan çevre kirliliği de önlenmektedir. Karbonizasyon işlemi ayrıca kok üretimi ve biriktleme amaçları için de uygulanmaktadır.

Kömürden sıvı yakıt üretimine yönelik olarak uygulanan karbonizasyon işlemi, genelde hidrojen veya azot ortamında olmak üzere iki sınıfta değerlendirilir. Hidrojen basıncı altında gerçekleştirilen piroliz işlemine hidropiroliz denmektedir. Değişik kömürlerin sıvılaşılabile özelliğini belirlemede önemli bir parametre H/C oranıdır. Esas olarak karbon ve hidrojenden oluşan, önemli miktarlarda mineral madde ve adsorblanmış madde içeren, ayrıca içinde değişen oranlarda heteroatomlar (O, N, S), alkali metaller ve nadir elementler bulunan kömürlerin analizlerine bakıldığında, kömürleşme derecesi arttıkça, karbon içeriğinin arttığı, hidrojen ve oksijen içeriklerinin ve dolayısı ile H/C oranının azaldığı görülmektedir. Petrol ve petrol ürünleri ile kıyaslandığında, kömürlerde hidrojen açığı bulunmaktadır. Buna karşın kömürlerin mineral madde ve heteroatom (O, N, S) içerikleri daha yüksektir. Dolayısıyla kömürlerin sıvılaştırılabilmesi, kompleks polimerik yapının daha küçük molekül ağırlıklı

parçalara kırılmasının ve mineral madde ile heteroatomların giderilmesinin yanısıra, H/C oranının ağırlıkça iki üç katına çıkarılmasını ya da atomik H/C oranının 0.7-1.0 arası bir değerden, istenen ürüne göre, ortalama 1.5-2.0'ye çıkarılmasını da gerektirmektedir [5]. Kömürler için H/C oranının düşük olduğu bilinmektedir. Nitekim bu oran linyit, bitümlü kömür ve kerojen için sırasıyla 0.8; 0.5-0.9 ve 1.5 iken benzin ve 6 numara fuel-oil için 2.0-2.2 ve 1.3-1.6'dır. Sıvılaştırma işleminin başarılı olabilmesi için yakıttaki hidrojen eksikliği ortama hidrojen ilavesiyle sağlanabildiği gibi, oluşan üründen karbonun uzaklaştırılması ile de yapılabilir. Tüm bu açıklamalar sonucunda piroliz, esas itibariyle, kömürü hidrojen zengin uçucu bir fraksiyonla, karbonca zengin katı artık kısmına ayıran bir işlem olarak tanımlanabilir. Üzerinde çok çalışılan bir konu olan piroliz, bir doğrudan sıvılaştırma işlemi olarak kabul edilmektedir.

Karbonizasyon işleminde çıkan son sıcaklık ürün yapısını etkilemektedir. Sıvı ve katran çıkışı 300°C civarında başlamakta ve 550-600°C'da sona ermektedir. Buna karşın, gaz çıkışı 900-1000°C'a kadar devam etmektedir. Karbonizasyon sıcaklığı 600°C'a kadar olan işlemlere düşük sıcaklık karbonizasyonu, 900°C'a kadar olan işlemlere orta sıcaklık karbonizasyonu, 900°C'dan yüksek işlemlere ise yüksek sıcaklık karbonizasyonu denmektedir. Karbonizasyon sırasında sıcaklığa bağlı olarak kömürde meydana gelen değişimler genel olarak Tablo 2.6.'da verilmiştir [12].

Tablo 2.6. Kömürün Karbonizasyonu Sırasında Meydana Gelen Değişimler [12].

Sıcaklık, °C	Değişimler
100-150	Soğurulmuş su açığa çıkar.
150-300	Yapıya hapsolmuş gaz çıkışı olur.
270-300	İnce pirit oluşumları organik yapıyla tepkimeye girerek H ₂ S oluşturur.
300-350	Maseral gruplar parçalanmaya başlar, yarı kok ve proto-bitümen oluşturarak kömür taneciği dışına doğru hareketlenir.
350-450	Yavaş gelişen endotermik proses sonucu uçucu buhar çıkışı, H ₂ , CH ₄ , CO, CO ₂ ve diğer hidrokarbonlarla birlikte gelişir.
450-600	Proto-bitümen parçalanarak gaz, hafif hidrokarbonlar, ağır katran ve bir karbon atık oluşturur. Kalan yarı koktan çoğunluğu hidrojen olmak üzere gaz açığa çıkar. Olaylar dengeli bir karbon iskelet kalana kadar devam eder.

Genel hatlarıyla Tablo 2.6.'da açıklanan değişimlerden, yoğunlaşabilen ve sıvı ürüne dönüşebilen bileşenlerin 600°C'dan daha düşük, katı ve gaz ürünlerin ise 600°C'dan daha yüksek sıcaklıklarda elde edilebileceği anlaşılmaktadır [12].

Kömür pirolizi kömürün davranımını belirleyen en önemli göstergedir. Çünkü piroliz işlemi yanma, gazlaştırma, karbonizasyon ve sıvılaştırma gibi tüm ana kömür dönüştürme işlemlerinde mevcuttur. Kömür inert atmosferde yüksek sıcaklığa ısıtıldığında bozunur ve iki fraksiyona ayrılır:

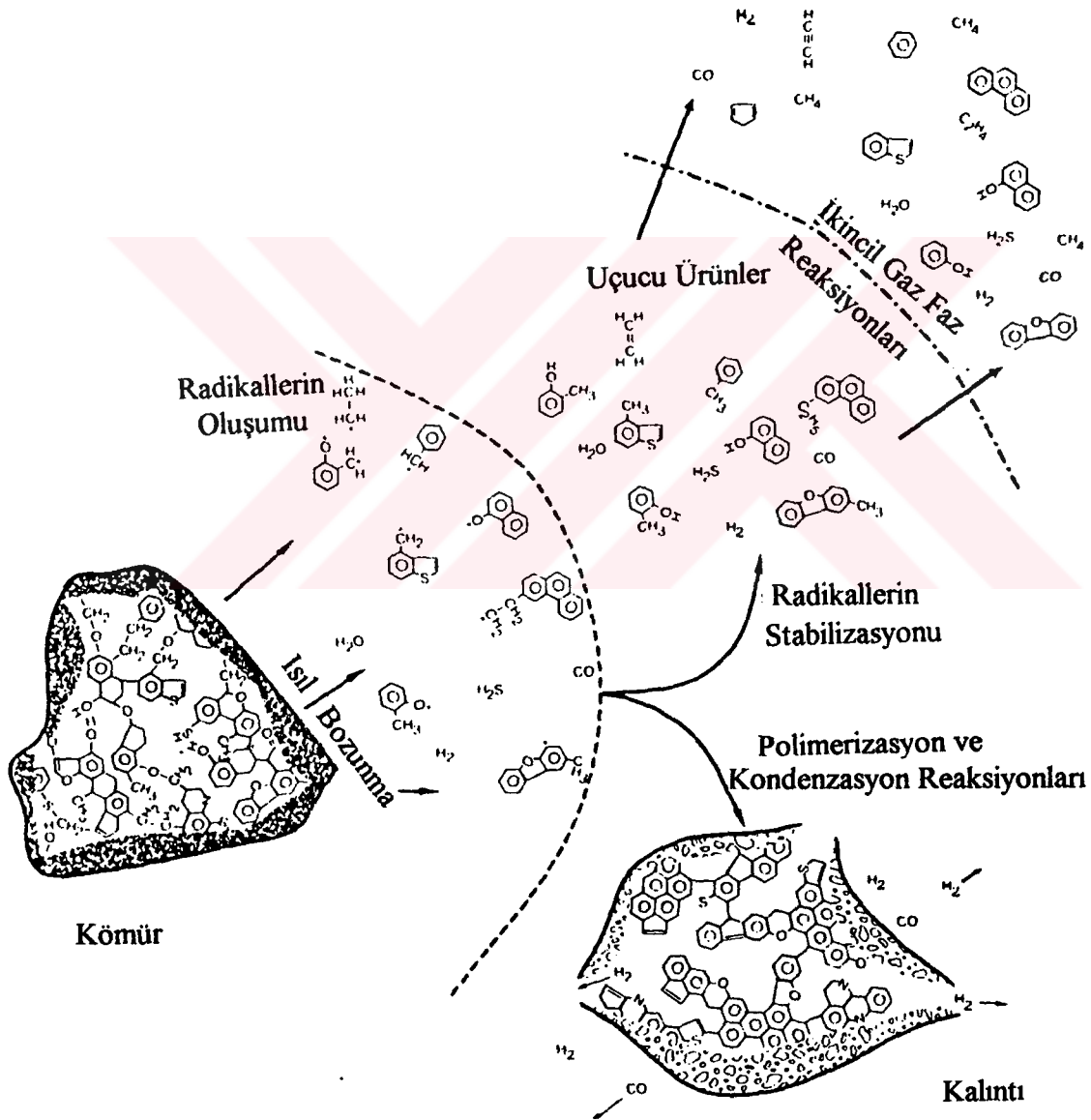
1-) Hidrojen açısından zengin uçucu fraksiyon. Bu fraksiyon gazlar, buharlar ve katran bileşiklerini içermektedir.

2-) Karbon açısından zengin katı kalıntı.

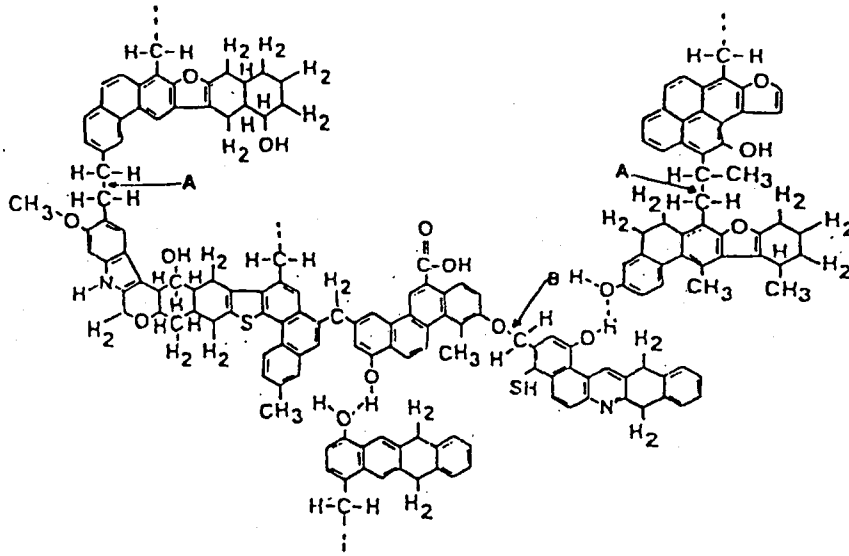
Şekil 2.8'de kömürün pirolizi sırasında meydana gelen reaksiyonlar gösterilmiştir. Kömürün yapısı, yapıdan en kolay kopabilen bağların kırılmasıyla bozunur. En kolay kopabilen bağlar aromatik yapı taşları arasındaki metilen, oksijen ve sülfür köprüleridir. Bu bağ kırılmalarının sonucunda, deney şartları altında uçucu çok sayıda radikal bileşikler oluşur. Bu radikaller çok reaktiftir ve kömür tanecığının hem iç hem dış kısmında olmak üzere ikincil reaksiyonlara maruz kalırlar. Hidrojen eklenmesiyle bir radikalın stabilizasyonu sonucunda uçucu bileşen oluşumu gerçekleşir. Uçucu ve uçucu olmayan komponentlerin tekrar birleşmesiyle ortaya çıkan polimerizasyon ve kondenzasyon reaksiyonları katı kalıntının oluşumuyla sonuçlanır. Katı kalıntı, karbonca daha zengindir ve daha aromatiktir. Radikal bileşenlerin stabilizasyonundan sonra oluşan uçucu ürünler, yüksek sıcaklık nedeniyle ikincil gaz faz reaksiyonlarına (kraking ve kondenzasyon reaksiyonları) maruz kalabilir [4].

Piroliz olayının gelişmesi, genelleştirilmiş bir kömür modeli üzerinde değerlendirilerek açıklanabilir. Üç boyutlu polimerik bir yapı olduğu düşünülen kömür molekülü Şekil 2.9.'da görülmektedir. Şekil 2.9.'dan görüldüğü üzere, kömür yapısında yoğunlaşmış ve sıkışık olarak bağlanmış aromatik halka birimleri ve birimleri birbirine bağlayan alifatik (A), heteroatom bağları (B) ve fonksiyonel gruplar bulunmaktadır. Isıl etkiyle öncelikle zayıf bağlar kırıldığı için alifatik bağlar ve heteroatom köprüleri parçalanarak piroliz ürünleri oluşmaktadır. Piroliz esnasında ortaya çıkan aromatik halka birimleri ve H₂S, CH₄, H₂O, CO₂ oluşumları Şekil 2.10.'da

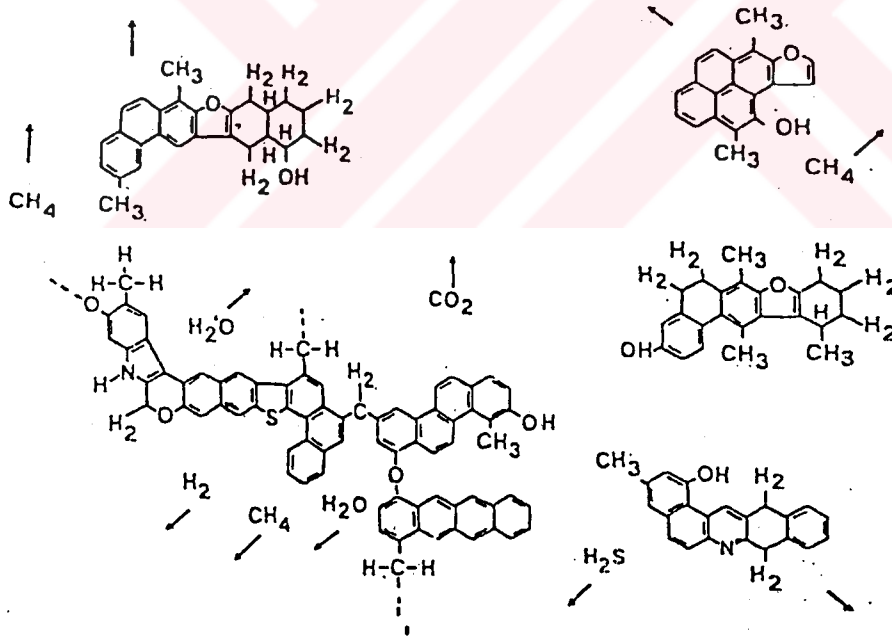
gösterilmiştir. Piroliz ana ürünlerinin ne kadarının sıvı ürüne geçeceği, ne kadarının geri polimerize olarak yarı kokta kalacağı, ortamda bulunan hidrojen miktarına bağlıdır. Ayrıca sıvı veriminin belirlenmesinde kütle transferi sınırlaması da söz konusudur [13, 14].



Şekil 2.8. Kömürün Pirolizi Sırasında Meydana Gelen Reaksiyonlar [4].



Şekil 2.9. Hipotetik Kömür Modeli [12]



Şekil 2.10. Kömür Pirolizinde Oluşan Aromatik Halka Birimleri ve Diğer Küçük Moleküller [12]

Sistemin ısıtma hızının da piroliz sırasında oluşan ürünlerin dağılımı ve yapısına etkisi olabilmektedir. Ayrıca kömürün çok ani ısıtılması ile (flaş piroliz) verimde önemli bir artış sağlamak mümkündür. Flaş pirolizde 5500°C/san hızlarına kadar

çıkılabilmektedir. Flaş piroliz yoluyla, depolimerize olmuş ürünlerin bozunması önlendiği için, sıvı ürün verimi arttırılabilmektedir [4].

Piroliz, yakıt üretim teknolojisi olarak 2. Dünya Savaşı sırasında Almanya'da yoğun olarak uygulanmıştır. Karbonizasyon sonucu yoğunlaşan katranlar katalitik hidrojenasyon aracılığıyla içten yanmalı motor yakıtlarına dönüştürülmüştür. Karbonizasyonla sıvı yakıt üretiminde kullanılacak kömürlerin en az %12 katran verimine sahip olmaları ve ayrıca %20'den az kül içermeleri ekonomik sınır olarak benimsenmiştir. Ancak, birinci ve ikinci petrol şokundan sonra enerji fiyatlarının artması bu ekonomiklik sınırının aşağı düşmesini gerektirmiştir. İleride olabilecek petrol fiyat artışları sonucunda düşük sıcaklık karbonizasyonu uygulamalarında daha çok artma beklenmektedir. Nitekim, katı yakıtla çalışan elektrik santrallerinde kullanılacak yakıtların öncelikle piroliz aşamasından geçirilmesine yönelik öneriler getirilmiştir [8, 15, 16].

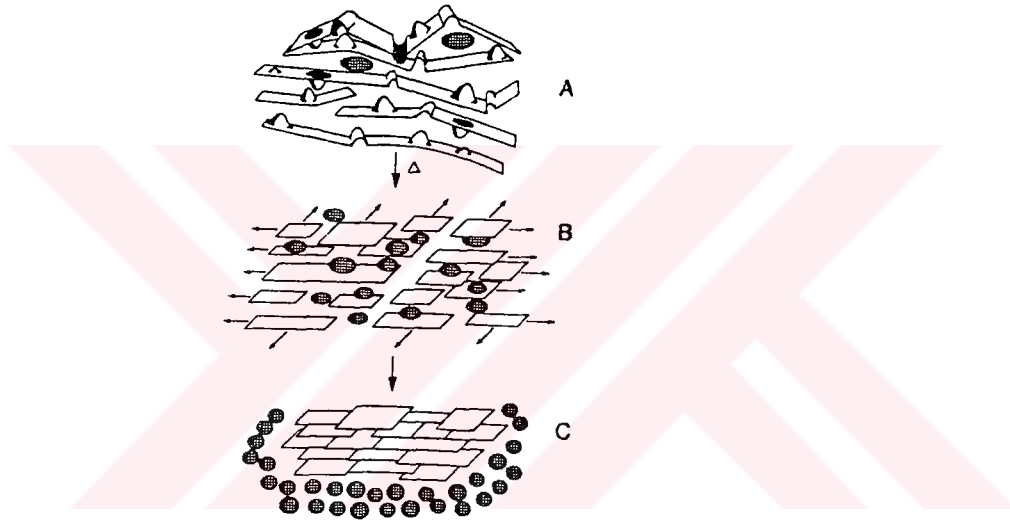
2.3.2.1. Kömürün yumuşaması

Kömür, termoplastik davranış gösterip göstermediğine bağlı olarak plastik veya plastik olmayan kömür olarak karakterize edilir. Genellikle kömürün yüksek plastikliği, ASTM standartlarına göre uçucu madde içeriği %13-15'ten fazla, %40'tan az olan bitümlü kömürde görülür. Plastik kömür yüksek sıcaklıklara kademeli olarak ısıtıldığında, birbirini takip eden üç aşama görülür: Yumuşama, şişme ve tekrar katılaşma.

Yumuşama, şişme ve tekrar katılaşma olaylarının meydana geldiği sıcaklıklar kömür çeşidine, deney şartlarına özellikle de ısıtma hızına bağlıdır. Düşük ısıtma hızlarında ($<1^{\circ}\text{C/s}$) termal yumuşama, özellikle $330-450^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında gözlenir. Artan ısıtma hızıyla yumuşama daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir ve akıcılığın gözlemlendiği sıcaklık aralığı genişler.

Kömürün akıcılığının nasıl geliştiği henüz tam olarak anlaşılamamıştır. Kömürdeki çapraz bağların sayısının ve niteliğinin bu prosesteki anahtar faktör

olabileceği düşünülmektedir. Kömürün plastikliğinin makroskopik görünüşü Şekil 2.11.'de verilmiştir. Bu makroskopik görünüşe göre bitümlü kömür, içinde hapsedilmiş moleküller bulunan ve makromoleküllerden oluşan bir ağ yapı olarak düşünülmüştür. Birçok araştırmacı kömürü hareketli ve hareketsiz olmak üzere iki faza ayırmışlardır. Hareketli faz bu ağ içindeki hapsedilmiş moleküller ve parçalardan oluşmaktadır. Isıtmayla makromoleküller bozunur ve aromatik birimler birbirleri üzerinde serbestçe kayarlar. Bu durum kömürün viskoelastik özellikler gösterdiği sıvı safhadır. Başlangıçta hapsedilmiş olan moleküller ısıtma işleminden sonra serbest kalırlar [4].



Şekil 2.11. Kömür Plastikliğinin Makroskopik Görünüşü [4].

2.3.2.2. Kömürün yavaş pirolizi

Kömürün düşük ısıtma hızlarında bozunması işleminde en yaygın olarak kullanılan yöntem termogravimetrik yöntemdir. Bu yöntemde, piroliz sonucu kömürde oluşan ağırlık kaybı sürekli bir şekilde sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedilir.

Kömürün bozunma işlemi üç aşamaya ayrılabilir:

1-)Kömürün bozunma sıcaklığı olan T_d 'nin altındaki sıcaklıklarda, ağırlıkta küçük değişiklikler görülür.

2-)T_d'nin üzerindeki sıcaklıklarda metan, hafif uçucular ve katran oluşumu ile aktif bozunma başlar. Kömür kimyasal olarak oksijen bağlarınca zenginleştğinde (örneğin linyitler) önemli miktarda CO₂ ve H₂O açığa çıkar. Genelde, aktif bozunma 550°C'e kadar olan sıcaklıklarda görülür.

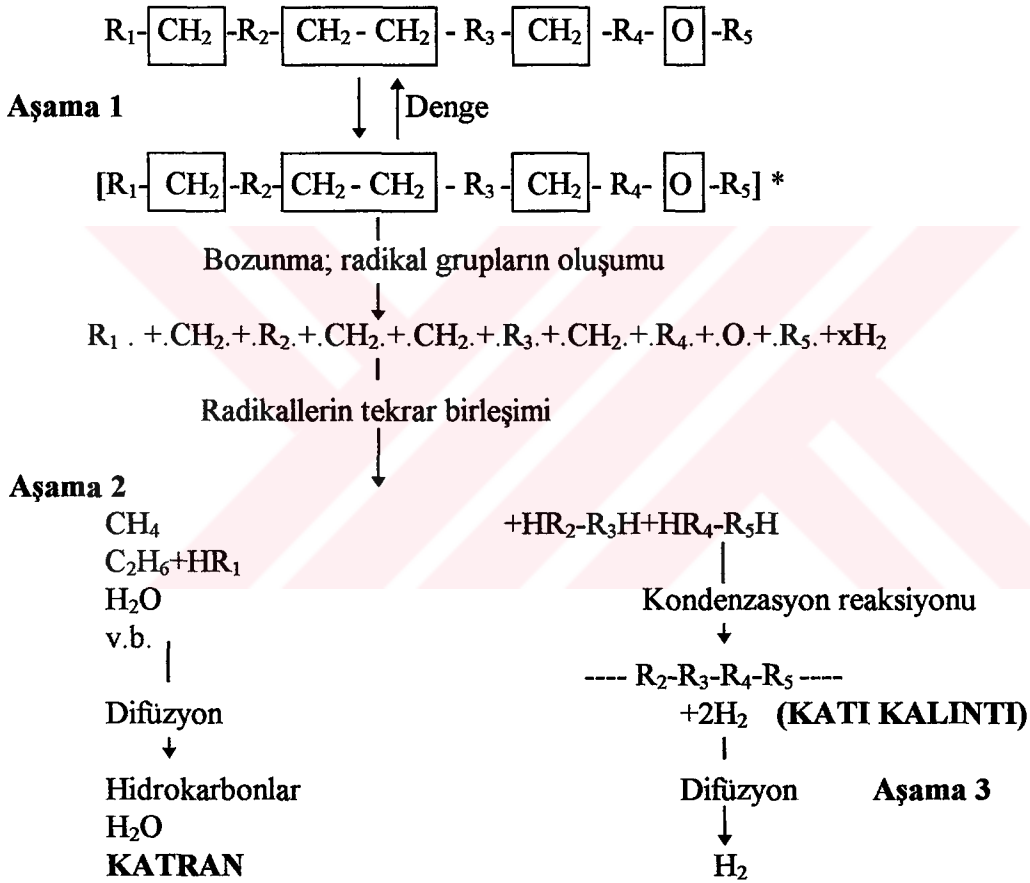
3-)Daha yüksek sıcaklıklarda, katı kalıntıda bozunma ve yoğunlaşma reaksiyonları gerçekleşir. Bu reaksiyonlar H₂O ve CO oluşumu ile sonuçlanır.

Plastik kömürler için ilk yumuşama ve son katılaşma tamamen ikinci aşamada görülmektedir.

Bu mekanizmaya göre yüksek sıcaklıklarda kömür molekülü ve onun aktive edilmiş bir formu arasında bir denge mevcuttur (1.Aşama). 400°C civarındaki bir sıcaklıkta bu aktive edilmiş kompleks, karbon köprülerinin kırılmasıyla aromatik halka birimlerine ayrılır ve radikaller oluşur. Daha küçük radikallerin tekrar birleşmesi küçük alifatik gaz molekülleri, su ve orta molekül ağırlıklı katran bileşiklerinin oluşumuna yol açar. Bu uçucu bileşikler kömür/katı kalıntı taneciklerinin iç kısımlarından gaz faza difüze olurlar (2.Aşama). Yüksek molekül ağırlıklı polinükleer sistemler katı tanecikten gaz faza geçebilecek kadar uçucu değildir. Bu bileşikler, hidrojenin elimine edilmesi ve bu sebeple halka sistemlerin yoğunlaşması sonucu katı kalıntı fraksiyonunu oluştururlar. Hidrojen katı kalıntı taneciklerinden gaz faza difüze olur. Yüksek sıcaklıklarda heterosiklik oksijen gruplarının krakingi yoluyla CO oluşur. Şekil 2.12.'de Berkowitz tarafından verilen kömürün bozunmasının birbirini takip eden aşamaları görülmektedir.

Ürün oluşumu üzerinde dış gaz basıncının etkisi de incelenmiştir. Daha yüksek basınçlar katran oluşumunun azalmasına ve maksimum oluşum hızının daha yüksek sıcaklıklarda görülmesine yol açmıştır. Bu durum, basınç ile katran bileşenlerinin kaynama aralığındaki değişim ile açıklanmıştır. Basınç aynı zamanda uçucu ürünlerin kömür/katı kalıntı taneciklerinin dışına doğru difüze olmasını engeller. Bunun sonucu, bu bileşikler gittikçe artan bir şekilde ikincil kraking reaksiyonlarına maruz kalırlar. Bu da katran miktarını azaltırken gaz ve katı kalıntı oluşumunu arttırır. Diğer yandan

katran oluşumu artan ısıtma hızıyla yükselir. Daha yüksek ısıtma hızlarında birim zamanda daha fazla piroliz ürünleri oluşur. Sonuç olarak kömür taneciğinde daha büyük bir konsantrasyon gradyenti ve daha yüksek bir iç basınç oluşur. Bu da kömür taneciklerinden çıkan piroliz ürünlerinin daha yüksek bir difüzyon akış hızına sahip olmasına yol açar. Böylece uçucu maddelerin katı taneciklerde daha kısa süre kalmaları sağlanır. Benzer şekilde tanecik ve numune boyutunun arttırılması piroliz ürünlerinin katı tanecik yüzeyinde ikincil kraking reaksiyonlarına uğrama ihtimalini artırır.



□ C-Köprüleri, O-köprü atomları, R, Aromatik/hidroaromatik bileşikler

* Kömürün aktif kompleksi

Şekil 2.12. Kömür Pirolizinin Muhtemel Mekanizması [4].

2.3.3. Pirolize Etki Eden Parametreler

Daha önce de belirtildiği gibi, kömürün pirolizi kimyasal ve fiziksel değişikliklerin meydana geldiği bir dizi karmaşık reaksiyonları içermektedir. Piroliz işleminde oluşan ürünü ve uçucu fraksiyonun bileşimini etkileyen en önemli faktörler, sıcaklık, tanecik boyutu, ısıtma hızı ve basınçtır [17].

Sıcaklık: Sıvı ve katı yakıt üretimi için piroliz işlemi 600°C'da tamamlanmaktadır. Ancak literatürde 1000°C ve daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen piroliz işlemlerine de rastlanmaktadır. Bu deneylerde piroliz olayının uçucu madde çıkışına kadar hızlı geliştiği daha sonra çok yavaş gelişen yarı kokun gazlaşması olayının söz konusu olduğu bildirilmektedir.

Tanecik Büyüklüğü: Kömür pirolizi konusunda yapılan çok sayıda çalışmada değişik reaktörlerde farklı kömürler kullanılmış, ulaşılan son sıcaklık ve sıcaklık programları da değişik tutulmuştur. Bu önemli parametrelerin aynı olması tanecik büyüklüğünün toplam verime etkisinin belirlenmesini zorlaştırmaktadır.

Tanecik boyutunun artması ile kömür bünyesinde oluşan uçucuların gaz atmosferine geçiş yolu artmaktadır. Başka bir ifade ile, kütle iletimi sınırlaması söz konusu olmaktadır. Bu nedenle, uçucular yüzeyle daha uzun süre temas etmekte ve ikincil tepkimelerin oluşumuna neden olmaktadır. Bu tepkimelerin başlıcaları, uçucuların çeşitli yüzey etkileşimi sonucu koklaşma tepkimelerine girip geri polimerize olmaları veya sıcak katı yüzeylerde çeşitli parçalanma tepkimelerine uğramalarıdır. Koklaşma tüm piroliz verimini düşürürken, yüzeyde parçalanma tepkimeleri sıvı verimini azaltıp gaz verimini artırma yönünde etki etmektedir. Ayrıca piroliz ortamında sürükleyici gaz kullanılarak kütle iletimi sınırlamasını ortadan kaldırmak mümkündür.

Isıtma Hızı: Kömürün ısıtma hızının çıkan kümülatif uçucu madde miktarını, dolayısıyla uçucu madde çıkış hızını etkilediği bilinmektedir. Bu nedenle ısıtma hızının değiştirilmesi kömürün sıcaklık-zaman ilişkisini ve bunun sonucu özellikle sabit yataklı sistemlerde etkin olan ikincil tepkimelerin oluşumunu etkilemektedir.

Basınç: Kömür pirolizinin endüstriyel ölçekte gerçekleştirildiği sabit yataklı sistemlerde süpürme hızının düşük olması, tanecik büyüklüğü ve yatak derinliği gibi parametrelerin ortaklaşa etkileri nedeni ile söz konusu olan kütle iletimi sınırlamasının önemi vurgulanmıştır. Bu etkinin ortadan kaldırılabilmesi için ortam basıncının değiştirilmesi düşünülmüştür. Hiç şüphesiz, vakum altında gerçekleştirilen pirolizde uçucuların gaz faza ulaşmaları ile koklaşma ve ikincil tepkimelere girme şansları azalacaktır.

Kömür Cinsi: Kömürleşme derecesiyle pirolitik davranım arasında kesin bir bağıntı yoktur. Bu nedenle, kömür tipine göre proses seçimi, ürün verimi ya da kalitesini belirlemek mümkün değildir. Ancak, genel olarak kömürdeki oksijen içeriği arttıkça sıvı ürün verimi artmaktadır. Diğer taraftan, kömürün hidrojen içeriği arttıkça sıvı ürün oluşturma eğilimi de artmaktadır.

Kömür sınıfı ile pirolitik davranım arasında doğrudan bir bağıntı kurulamasa da maseral yapıyla bazı ilişkilerin olduğu bilinmektedir. Ağırlık yüzdesi olarak eksinit, vitrinit ve inertinit maseral gruplarının piroliz katran verimine etkileri sırası ile %40-50, %11-14, %0-4 kadardır.

Subuharı Enjeksiyonun Etkisi: Su buharının piroliz ortamına enjeksiyonun olumlu etkisi vardır. Graff, R.A. ve Brandes, S.D. [18] yaptıkları bir çalışmada subuharının hidrojen bağlarını kırarak kömürü depolimerize ettiğini ve kömürün reaktivitesi ile bir ekstraksiyon ortamı oluşturarak sıvı ürün verimini artırdığını belirtmiştir.

Su buharının katı yakıtların mikro gözeneklerine girerek uçucu madde desorpsiyonunu hızlandırarak katran verimini artırabileceği öne sürülmüştür.

Piroliz sırasında ortama su buharı enjeksiyonu, yakıtın içerdiği kükürdün daha fazla H_2S oluşturmaya neden olmuştur. Su buharının piroliz sıvı verimi üzerine olumlu etkisi:

- Moleküller arası donör-akseptör ilişkisini etkilemesi,

- Uçucu çıkışı hızlandırıcı bir etki ile, koklaşma ve bağların kırılma olasılığını artırması,
- Bir kimyasal tepkimeye girmesi,

durumlarından bir veya birkaçı ile açıklanabilir [12, 19].

2.3.4. Sentetik Yakıt Üretim Teknolojisi Olarak Piroliz

Daha önce de belirtildiği gibi, katı yakıt açısından değerlendirildiğinde karbonizasyon olarak adlandırılan ısıl bozundurma işlemi; sıvı ve gaz yakıt açısından değerlendirildiğinde piroliz olarak bilinmektedir. Isıl bozundurma sırasında kömür yapısındaki bağlardan, önce en zayıfları sonra da kuvvetlileri kırılarak sıvı ürünlere ve gaza dönüştürülür. Sıvı ürünler, düz ve dallanmış zincirli yapıdaki bileşiklerin yanı sıra altı halkaya kadar çıkan polisiklik aromatik hidrokarbonlardan oluşabilirler. Gaz ürünler ise, esas olarak H_2 , CO_2 , CO , CH_4 ve daha az olmak kaydıyla da C_2H_6 , C_3H_8 ve C_2H_4 gibi hidrokarbonlardan oluşurlar. Sıvı ve gaz ürünlerin verim ve ürün yapıları, kullanılan ısıtma hızları ve çıkılan sıcaklık kadar kullanılan kömür cinsiyle de ilgili bir husustur [6, 12, 19, 20, 21, 22].

2.3.5. Türk Katı Yakıtlarının Pirolizi Üzerine Çalışmalar

Türk linyitlerinin ısıl bozunması konusunda MTA'da yapılan bir çalışmada, Kozlu, Soma, Beypazarı, Çan, Seyitömer, Elbistan ve Tunçbilek kömürleri kullanılmıştır. Ortalama $5^{\circ}C/dak$ ısıtma hızı ve $900-950^{\circ}C$ son sıcaklık koşullarında yürütülen piroliz deneyleri sonucunda, kuru külsüz temelde, Türk linyitlerinin ortalama olarak %7-10 katran, %11-15 bozunma suyu, %18-34 gaz ve %38-55 katı artık verdiği gözlenmiştir. Burada kaydedilen katran verimlerinden, özellikle yüksek enerji fiyatları gözönüne alındığında, linyitlerin pirolizinin ekonomik olabileceği anlaşılmaktadır. Aynı çalışma sonuçlarından, 1 kg linyitten (kbb) 325-410 litre gaz çıktığı gözlenmiş ve gaz bileşiminin ise, hacimce %11-24 CO_2 , %14-21 CO , %47-60 H_2 ve %8-19 CH_4 olduğu saptanmıştır [12].

2.3.6. Piroliz Ürünlerinin Analizi

Piroliz sonucu elde edilen ürünler konusunda ilgi, özellikle 1970'lerden sonra yaşanan petrol bunalımıyla artmıştır. 1. petrol bunalımı ve 1978'de yaşanan petrol bunalımı, petrol rezervlerinin 2020-2030 yıllarında tükendiğinde bunun yerine geçecek kaynaklara yönelik çalışmaları yoğunlaştırmıştır. Katı yakıtlardan piroliz yöntemi ile sentetik petrol üretimi konusunda ekonomik kriter olarak Fisher verimleri alınabilir. Verilen bu kıstasa ilaveten ürün yapısının da bilinmesi, seçilecek rafinasyon yöntem ve koşulları, son ürün seçimi ve proses ekonomisi konularında yararlı olacaktır. Ayrıca, katı ve sıvı yakıt yapıları hakkındaki bilgileri kullanarak proses tasarımında özgün ürün seçiciliğine gitmek çok güç bir işlem olmasına karşın, araştırmacıların amaçları arasında yer almaktadır.

Katı yakıt içerisinde bulunan organik yapı hakkında doğrudan bilgi elde edebilme olanakları kısıtlıdır. Son zamanlarda katı hal nükleer magnetik rezonans spektroskopisindeki (NMR) gelişmelerle bu konuda bazı ilerlemeler kaydedilmiştir. Sıvı ürün analizleri açısından, molekül ağırlığı ile orantılı olarak ürün analizinde tanım ve ölçüm güçlükleri söz konusudur. Örnek olarak molekül ağırlığı 400'den daha küçük olan sıvıların kapiler kolon kromatografisi ve kütle spektroskopisi ile analizleri yapılabilir. Molekül ağırlığı 400-450'yi aştığında yaklaşım doğrudan tanımlama ve ölçme yerine, molekül karakterizasyon olarak gelişmektedir. Yapı içerisindeki aromatik, naftenik ve parafinik karbon oranları kullanılarak ortalama yapı konusunda fikir edinilebilir. Bu amaçla, alifatik ve aromatik grupların analizi ^1H (proton) ve ^{13}C NMR yardımı ile gerçekleştirilebilir. NMR sonuçlarının yanısıra, piroliz ürünlerinin belirlenmesinde, elementel analiz, IR ve moleküler ağırlık dağılımları (sayı ve ağırlık bazında) kullanılmaktadır [12, 23].

2.4. Bitkisel Yağlar

En önemli besin elementlerimizin bir grubunu oluşturan yağlar, saf kimyasal bileşik olarak, çift karbon sayılı 4-24 karbonlu doymuş veya doymamış yağ asitlerinin gliserin triesterleridirler. C, H ve O'den oluşmuştur, azot içermezler. Mono ve

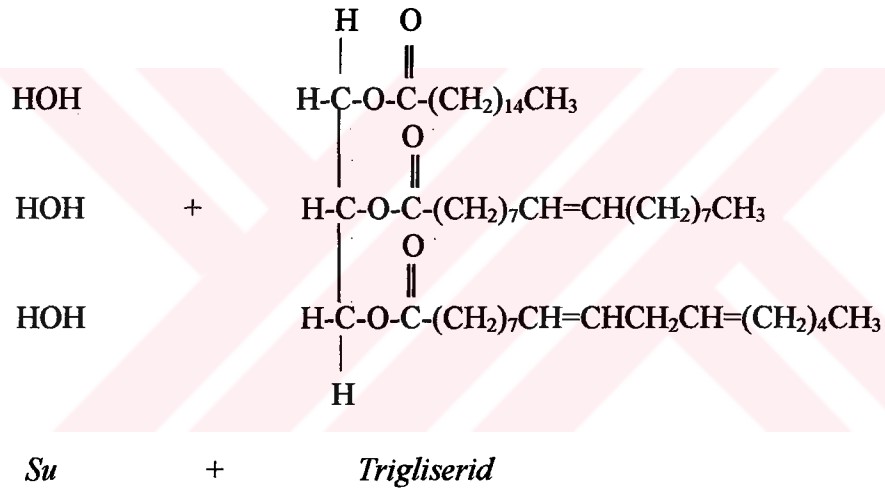
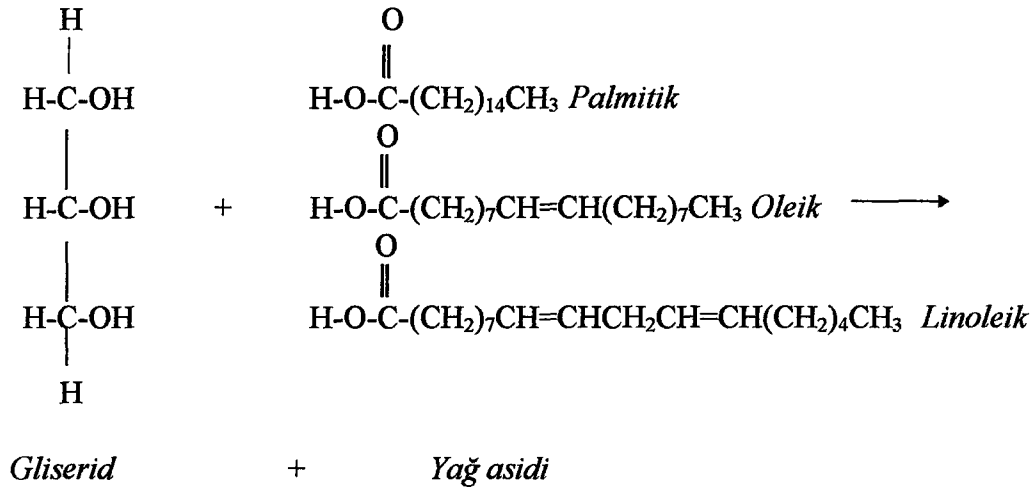
digliseridler doğal yağlarda ancak %0.1-0.4 kadar bulunurlar. Bunlar daha çok sentezle elde edilmekte ve emisyonlaştırıcı olarak kullanılmaktadır. Doğal yağlarda trigliseridler yanında pek az miktarda olmak üzere çok sayıda başka maddeler (lipoidler) de bulunursa da bunların çoğu arıtma (rafinasyon) ile ayrılabilir [24].

2.4.1. Ayçiçek Yağı

Ayçiçek yağı, Compositae familyasından *Helianthus annuus* bitkisinin tohumlarından (yağ içeriği: %20-36) elde edilmektedir. Ayçiçeği tarımı ülkemizde Trakya bölgesinde 1. Dünya savaşından sonra başlamıştır. Böylece Trakya ve Marmara bölgelerinde sıfırdan başlayan bu bitkinin ziraati gittikçe artmış ve bugün ayçiçeği en önemli yağ bitkileri arasına girmiştir. Ham ayçiçek yağı açık kehribar rengindedir. Alkali rafinasyonu sonrasında yağ açık sarı renge dönmektedir. Ülkemizde ayçiçeği üretiminin % 90'ı Trakya bölgesinde bulunan irili ufaklı 44 adet yağ tesisinde gerçekleştirilmektedir. Ülkemizde 1994-1995 yılları arasında ayçiçek yağı üretimi 240 bin ton olarak gerçekleşmiştir [25].

Taze elde edilmiş birinci sınıf yağ, soluk sarı renkte bir sıvı olup, hoş a giden bir koku ve tadı vardır. Titre bulanma derecesi 17-20°C, donma derecesi -17,-18°C'dir. Donma derecesinin düşük olması ayçiçek yağına bir avantaj sağlamaktadır. Sanayide kağıt, plastik, boya, sabun, kozmetik yapımında da faydalanılmaktadır.

Kısa zamanda kuruması dolayısıyla boya yapımında makbul bir ham maddedir. Ayçiçek yağında en fazla oleik, linoleik, palmirik asit bulunmaktadır. Linoleik asit boyaya çabuk kuruma özelliği vermektedir [24]. Şekil 2.13.'de ayçiçek yağının formülü görülmektedir [26]. Ayçiçek yağının bazı özellikleri ise Tablo 2.7.'de gösterilmiştir[24].



Şekil 2.13. Ayçiçek Yağının Formülü [26].

Tablo 2.7. Ayçiçek Yağının Başlıca Özellikleri [24].

	Ayçiçek Yağı
20°C’da kırılma indisi	1.4723
20°C’da yoğunluk	0.9142-0.9199 (Ort. 0.9178)
Viskozite	61.6-63.4 (Ort. 62.1)
İyod indisi	124.6-127.5 (Ort. 126.3)
Sabunlaşma indisi	190.8-191.5 (Ort. 191.0)
Yağ Asidi Bileşimi,%Ağırlık	
Palmitik asit, C16:0	6.38
Stearik asit, C18:0	4.59
Palmitoleik asit, C16:1	-
Oleik asit, C18:1	19.05
Linoleik asit, C18:2	69.98
Yağ asidinin ortalama molekül ağırlığı , kg/mol	279.03
Yağın ortalama molekül ağırlığı,kg/mol	874.37

2.4.2. Bitkisel Yağların Pirolizi

Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları arasında biyokütlenin ayrı bir yeri ve önemi vardır. Biyokütle yakıtlarının ihmal edilebilecek oranda kükürt, azot ve metal içermeleri ve atmosferin kirlenmesine etkilerinin az olması nedeni ile birçok sanayileşmiş ülke biyokütle kaynaklarından enerji ve enerji esaslı temel kimyasalların üretimini artırabilmek için çeşitli çalışmalar gerçekleştirmektedir. Bitkisel yağlar yüksek ısı değerleri ve uygun özellikleri nedeni ile, alternatif yakıtların ve değerli kimyasalların üretilmesi amacı ile kullanılan biyokütle kaynakları arasında önemli bir yere sahiptir. Bitkisel yağların pirolizinin incelenmesine ait çalışmalar 2. Dünya Savaşı sırasında başlamıştır. Ancak elde edilen uçucu bileşiklerin kimyasal yapıları ile ilgili çalışmalar o dönemde analiz cihazlarının yeterince gelişmemiş olması nedeni ile tamamlanamamış ve bu incelemelerde sadece analitik yöntemlerden yararlanılmıştır.

Günümüzde çeşitli piroliz tekniklerinin pekçok biyokütle kaynağı üzerindeki uygulamaları araştırılmaktadır. Gerek ısı değerleri gerekse biyolojik özellikleri bakımından petrole çok yakın özellikler gösteren bitkisel yağların pirolizi ile sentetik yakıtların ve değerli kimyasal hammaddelerin üretilmesi de bu çalışmalar arasında oldukça önemli bir yer tutmaktadır.

Bitkisel yağların doğrudan yakıt olarak kullanımını olumsuz yönde etkileyen en önemli faktörler viskozite değerinin, alevlenme ve bulanma noktalarının yüksek olmasıdır. Bu problemlerin çözümü için başlıca dört yöntem denenmektedir. Bunlar, seyreltme, mikroemülsiyon oluşturma, transesterifikasyon ve piroliz teknikleridir. Çok sayıda bileşik içeren değerli ürünlerin elde edilebildiği piroliz tekniği, bu yöntemler arasında oldukça önemli yer almaktadır.

Bitkisel yağların piroliz ürünlerini elde etmek amacıyla izlenen yöntemler başlıca iki grupta toplanabilir. Bunlardan biri, bitkisel yağların ısı etkisiyle ve katalizörsüz veya çeşitli katalizörler varlığında oksijenli veya oksijensiz ortamda bozundurulması yöntemi (piroliz) ve diğeri de bitkisel yağların standart ASTM distilasyonu uygulanarak ısı bozundurmaya tabi tutulma yöntemidir [2].

2.5. Birlikte Piroliz Çalışmalarına İlişkin Kaynak Taraması

Şenatalar Erdem A. v.ç.a. (ve çalışma arkadaşları) [27] Çan, Çayırhan ve Keleş linyitlerini Avgamasya asfaltiti ile birlikte piroliz etmek suretiyle aralarındaki sinerjik etkiyi ve ürünlerin yapısını belirlemek üzere bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Deneylerde 0.125-0.314mm aralığında öğütülmüş kuru numuneler %100 linyit, %75linyit-%25asfaltit, %50 linyit-%50 asfaltit, %25 linyit-%75 asfaltit ve %100 asfaltit içeren karışımlarla, Heinze retordunda piroliz edilmişlerdir. 4°C/dak ısıtma hızı ile normal statik atmosferde 550°C'a kadar ısıtılan sistem, bu sıcaklıkta yarım saat bekletilmiştir.

Üç ayrı linyit ile yapılan deneylerde, piroliz sonucu maksimum katran verimi elde edilen %25 asfaltit-%75 linyit karışım oranında, gaz veriminin bir minimum

gösterdiği, semikok veriminin ise azalmadığı gözlenmiştir. Katran verimindeki en yüksek sinerjik etki, en düşük kül yüzdesine sahip olan Çan linyiti ile yapılan deneylerde elde edilmiştir. Her üç linyit için de katran verimlerindeki değişikliklerin nedenlerini araştırmak amacıyla katran fraksinasyonu yapılmıştır. Fraksinasyon neticesinde katran, yağlar (n-hekzanda çözünenler), asfaltlenler (n-hekzanda çözünmeyip toluende çözünenler) ve preasfaltlenler (toluende çözünmeyip THF’de çözünenler) olmak üzere üç kısma ayrılmıştır. Deneylerde katran veriminin artış gösterdiği karışımlarda, katranın asfaltlen ve preasfaltlen içeriğinde artış, yağ içeriğinde ise azalma görülmüştür. Asfaltlen ve yağdaki değişimleri araştırmak amacı ile silikajel kolon kromatografisi uygulanmış ve katran alifatik, aromatik ve polar kısımlarına ayrılmıştır.

Katran verimini artıran sinerjik etkileşimin en kuvvetli olduğu karışım oranında, katranın asfaltlen ve preasfaltlen içeriklerinin arttığı, yağ içeriğinin ise azaldığı görülmüştür. Silikajel kolon kromatografisi sonuçlarından, söz konusu kuvvetlendirici etki sonunda artan asfaltlen veriminin esas olarak nötral aromatiklerden kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Polar aromatik içerikleri ise azalmaktadır. Asfaltlenlerin, nötral ve polar aromatik içeriklerinin karışım oranlarıyla değişimi, sırasıyla katran ve gaz verimlerinin karışım oranlarıyla değişimine paraleldir. Katran verimlerinin stokiometrik değerlerin altına düştüğü noktalarda da bu paralellik sürmekte ve asfaltlenlerin nötral aromatik içerikleri de bir minimum vermektedir. Sadece Çayırhan ve Çan linyitlerinden elde edilen katrandaki yağların nötral ve aromatik içerikleri karışım oranlarıyla benzer şekilde değişmiş ve katran verimi arttıkça artmıştır. Aynı linyitler için yağların alifatik kesimleri ise aynı aralıkta bir azalma göstermiştir.

Okutan H. v.ç.a. [28] Seyitömer bitümlü şistleri üzerinde değişik ortamlarda piroliz araştırmaları yapılmıştır. Heinze retordunda 4°C/dak ısıtma hızı ile 550°C’a kadar normal atmosfer, azot atmosferi, değişik subuharı akış hızları ve Seyitömer linyiti ile değişik oranlarda bitümlü şistin piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Normal atmosfer şartlarında %28.2 olan Seyitömer bitümlü şistin verimi azot gazı kullanımıyla ve azot gazının besleme debisinin artmasıyla; %40.2’ye kadar

yükselmiştir. Subuharı enjeksiyonu ile yapılan çalışmada subuharının en yüksek hızında verim %45.2'ye ulaşmıştır. Bu deneyler sonucunda taşıma ortamının küçük molekülleri gaz faza parçalanmasını önlemede etkin rol oynayabileceği anlaşılmıştır. Subuharı ve azot ortamlarının, verimin yanısıra ürün dağılımlarını da önemli ölçüde etkilediğini göstermiştir. Subuharı hızındaki artışa paralel olarak alifatik ve nötral aromatiklerde bir artış gözlenmiştir. Ayrıca Seyitömer linyiti ile değişik oranlarda karıştırılarak piroliz edilen Seyitömer bitümlü şistin birleşik verimlerinde hissedilir bir artış olmuştur. Bu artışın linyitin anorganik yapısından ileri gelen katalitik etkileşimden ve bitümlü şistin bir ekstraksiyon ortam oluşturması ve sinerjik etkilerle açıklanabileceği düşünülmüştür.

Heidecke H. v.ç.a. [29] yaptıkları bir çalışmada, kömür, mutfak atıkları ve petrol artıklarının üçlü karışımlarına birlikte piroliz işlemleri uygulamışlardır. 530 ve 540°C'da gerçekleştirilen birlikte piroliz işlemleri %10-20 oranında, 1000-1200 kcal/m³'lük gaz ürün vermektedir. Üçlü karışımı oluşturan maddelerin nitelik ve niceliğine bağlı olarak ana ürünler %25-45 sıvı (katran) ve %40-70 katı (yarı kok) içermektedir. Bu üç madde karşılaştırma yapmak üzere 540-550°C'a kadar piroliz edilmiştir. Bir sonraki aşamada kömür ve petrol artıklarının ikili karışımları kullanılarak piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları, kömüre karıştırılan petrol artığının artması ile kok miktarının ve piroliz sonucu oluşan gaz ürünlerin azaldığını, yanma veriminin ve sıvı ürün miktarının arttığını göstermiştir. Petrol artığının karışımdaki oranına bağlı olarak gaz ürünler %5-10 aralığında değişmektedir. Sıvı ürün ise petrol artığının oranına bağlı olarak gittikçe artmakta ve karışımdaki %80 petrol artığı için %69'a ulaşmaktadır. Karışımdaki kömür oranı %90 olduğu durumda gerçekleştirilen piroliz neticesinde elde edilen kok miktarı, kömürün tek başına pirolizi ile elde edilenden daha yüksektir. Bu deneyler temel alınarak mutfak atıkları %25'ten %50'ye varan oranlarda üçüncü bir bileşen olarak karışıma dahil edilmiştir. Kömür oranının azalması ve atık oranının artması üründeki katran oranını arttırmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre katran verimi için optimum değere, karışımdaki kömür ve mutfak atıklarının eşit oranda bulunduğu, petrol artığının ise biraz daha fazla oranda olduğu durumda ulaşılmıştır. Bu çalışma neticesinde şu sonuçlara varılmıştır: Atıkların niteliğine bağlı olarak, karışımdaki maddelerin oranı geniş bir aralıkta değişebilir. Gaz

ürünler karışıma ve piroliz son sıcaklığına bağlıdır ve bunların toplam ürünlere oranı %10-20 arasında değişmektedir. Gaz ürünlerin ısı değerleri oldukça düşük olmasına rağmen prodesteki endotermik reaksiyonları yürütebilecek değerdedir. Sıvı ürünler (katran) karışımı oluşturan bileşenlerin oranına bağlıdır ve %40-50'ye ulaşmaktadır. Katı ürünler (yarı kok)'in oranı da uygun bir karışım seçilerek ayarlanabilir, ancak kül içeriklerinin yüksek olma olasılığı mevcuttur. Birlikte piroliz mevcut diğer proseslerce desteklenebilir. Birlikte pirolizin hem teknolojik hem ekonomik açıdan verimli olması gerekmektedir.

Son zamanlarda evsel ve endüstriyel atıklarının yakıt kaynağı ve muhtemel kimyasal madde üretim kaynağı olarak verimli bir şekilde kullanılması için yoğun çalışmalar yürütülmektedir. Bu çalışmalar çevresel açıdan başlıca iki temel nedene dayanmaktadır: Bunlardan ilki fosil yakıt kaynaklarını korumaya yönelik çabadır. Diğer ise evsel-endüstriyel atıkların toprağa gömülmesinin çevresel sorunlar yaratmasıdır. McGhee B. v.ç.a. [30] gerçekleştirdikleri bir çalışmada odun veya saman ile PVC (Polivinilklorür)'nin pirolizini evsel-endüstriyel atıkların pirolizi için basit bir model olarak düşünmüşlerdir. Evsel-endüstriyel atıkların yaklaşık %65'inin selüloz ve lignin türevli, %15'inin polimer temelli ve %20'sinin de inorganik maddeler olduğu belirlenmiştir. Evsel-endüstriyel atıkların pirolizi, inorganik maddelerin varlığında selüloz ve polimer temelli maddelerin birlikte pirolizi olarak düşünülebilir. Yapılan çalışmada, polimerler ile selüloz temelli maddelerin birlikte pirolizinden üretilmiş katı kalıntıların, oluşum ve reaktivitelerini belirleyen başlıca prensipleri tespit etmek amacı güdülmüştür. Bu çalışma neticesinde PVC ile saman birlikte piroliz edildiğinde elde edilen ürün miktarının, bu maddeler tek başlarına piroliz edildiğinde elde edilen ürün miktarından fazla olduğu görülmüştür. Bunun sebebinin 330°C'in altında selülozla, PVC'nin piroliz ürünü olan HCl'in etkileşimi olabileceği düşünülmüştür. PVC ile samandan oluşan karışımların birlikte pirolizi sonucunda elde edilen katı kalıntıların reaktiviteleri, bu maddeler ayrı ayrı piroliz edildiklerinde elde edilen reaktivitelerden önemli derecede düşüktür. Piroliz sırasında saman ve PVC arasında bazı etkileşimler oluşmakta ve bu da elde edilen katı kalıntı miktarının tahmin edilenden fazla, reaktivitenin ise tahmin edilenden az olmasına neden olmaktadır. Bu durumda,

atıklardaki PVC benzeri polimerlerin varlığı sıvı ürün miktarını azaltacak ve katı kalıntıların dönüşümünü zorlaştıracaktır.

Braekman-Danheux C. v.ç.a. [31] yaptıkları bir çalışmada kömür ve atık yağ karışımlarının pirolizini kısa süreler için atmosferik basınçta ve inert veya inert olmayan gaz ortamını gözönüne alarak incelemişlerdir. Kömürün tek başına pirolizi yerine kömür yağ karışımının pirolizi ile elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünlerin kalite ve miktarının arttığı sonucuna varmışlardır. Yapılan çalışmada, ilk olarak n-dekan'ın termal davranışı incelenmiş, daha sonra ise özellikle uzun zincirli parafinik hidrokarbonlardan oluşan motor yağlarının pirolizi üzerinde çalışılmıştır. Son olarak da bazı birlikte piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Atık yağlar pirolizden önce BTX (Benzen-Toluen-Ksilen) içermemektedir. Atık yağların pirolizi ile elde edilen sonuçlar n-dekan ile elde edilenleri doğrulamaktadır. Kömür ve yağ karışımlarının pirolizinde kullanılan kömür miktarının artırılması ile, elde edilen ürün miktarında önemli bir değişikliğin olmadığı gözlenmiştir. Yağın tek başına pirolizi ile önemli miktarda BTX elde edilmektedir. Bunun sebebi ise pirolizin daha uzun süreli olmasıdır. Birlikte piroliz deneylerinde yağ kömüre oranla daha az miktarda bulunmakla beraber, sıvı ürünün kalitesi ve miktarı artmıştır. Birlikte piroliz sonucu elde edilen katı kalıntıların yapısal analizi yağ ve kömür arasında karşılıklı bir etkileşim olduğunu doğrulamaktadır.

Kömür ve çeşitli atıkların birlikte pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün kalitesinin artırılması amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmıştır ve bunun ekonomik açıdan önemi vurgulanmıştır. Kömür ve atıklar arasında mevcut olan etkileşim yoluyla sağlanmak istenen sinerjik etki, birlikte piroliz ile elde edilen hafif aromatik ürünlerin, kömür ve atıkların tek başlarına pirolizi ile elde edilenlere oranlara daha fazla miktarda olmasını sağlamaktır. Piroliz sonucu elde edilen gaz fazdaki olefinlerin miktarının artması bu sinerjik etkinin bir kanıtıdır. Çünkü piroliz sonucu üretilen aromatik bileşikler hafif olefinlerden elde edilmektedir.

Suelves I. v.ç.a. [32] yaptıkları bir çalışmada atıkların pirolizinde kömür ve katı kalıntıların etkilerini belirlemeyi ve piroliz sırasında meydana gelen karşılıklı etkileşimleri değerlendirmeyi amaçlamışlardır. Yapılan çalışmada iki kömür türü, bu

kömürlerden elde edilen katı kalıntılar, atık motor yağı ve petrol artığı kullanılmıştır. Kömür/katı kalıntı ve artıklar arasındaki etkileşimler, elde edilen ürün miktarına göre değil de üretilen gazların karşılaştırılması yoluyla incelenmiştir. 700°C'da katı kalıntıların varlığında, petrol artığı ve atık motor yağının pirolizinden elde edilen gaz bileşiminde, özellikle etilen, propen ve bütadien içeren olefinlerin yüksek konsantrasyonu dikkat çekmektedir. Her iki tür kömürün katı kalıntıları ile motor yağının birlikte pirolizi sonucu elde edilen gazların bileşimleri benzerdir. Petrol artıkları ve katı kalıntıların birlikte pirolizi ile elde edilen gaz bileşimi de çok benzerdir. Bu sonuçlar bu artıkların pirolizinin değişik özelliğe sahip katı kalıntıların varlığından etkilenmediğini göstermektedir. Birlikte piroliz sonucu üretilen gazların bileşimi sıcaklığa bağlıdır. Buna göre, sıcaklık birlikte pirolizdeki sinerjik etkinin şiddeti üzerinde etkili olabilir. Bu sebeple sıcaklık gaz bileşiminin değişimi de incelenmiştir. Aynı ayrı ya da bir karışım olarak piroliz edilmelerine göre, kömürler ve artıkların birlikte pirolizinden elde edilen gazlar farklılık göstermektedir. Kömür ve artıklar birlikte piroliz edildiğinde sıcaklık ve kullanılan kömür türüne bağlı olarak bazı farklılıklar olmakla beraber, elde edilen metan miktarı azalmakta buna karşılık hafif olefinlerin miktarı (C₂-C₄) ise artmaktadır. Bu sonuçlara göre, kömür ve artıklar arasında, her iki maddenin piroliz mekanizmasında da değişikliğe sebep olan etkileşimler mevcut olduğu söylenebilir.

Ekinci E. v.ç.a. [33] hidrojen zengin atık plastikleri bitümlü şistlerle birlikte piroliz etmişler ve ürün yapısını incelemişlerdir. Bu birlikte piroliz neticesinde hem plastikler bertaraf edilmekte hem de bitümlü şistler dönüştürülmektedir. Deneylerde Göynük A bitümlü şisti ve polietilen çeşitli oranlarda karıştırılarak piroliz edilmiş ve elde edilen sıvı ürünler kolon kromatografisi ile alifatik, aromatik ve polar fraksiyonlara ayrılmış, elde edilen fraksiyonlar gaz kromatografisi-kütle spektrofotometrisi (GC-MS) ve Fourier transform infrared spektrofotometrisi (FTIR) yardımı ile analiz edilerek proses ile ilgili bağlantılar yorumlanmıştır. Deney sonuçlarından, diğer bazı hidrokarbon birlikte pirolizlerinde genel olarak gözlenen sinerjik etki bu çalışmada gözlenmemiştir. Ancak ürün yapı dağılımında bir değişim olduğu saptanmıştır. Alifatik fraksiyonun ağırlıklı olarak doymuş lineer alkanlardan, alkenlerden, az oranlarda alkadienler ve dallanmış homologlarından oluştuğu tespit edilmiştir. Birlikte pirolizde

bitümlü şiste kıyasla aromatik fraksiyonda alkil benzen ve naftalenlerde bir artış gözlenmiştir. Polar fraksiyonlar ağırlıklı olarak ikiden yüksek sayıda kondense benzen halkalı ve alkil fenol bileşenlerinden oluşmuştur. Piroliz ürünlerinde ayrıca plastifiyan kaynaklı bileşenlere de rastlanmıştır.

2.6. Piroliz Sıvısının Tanımlanmasında Kullanılan Analitik Yöntemler

2.6.1. Kromatografik Yöntemler

Adsorbsiyon kromatografisinde maddelerin bir çözgen sistemindeki çözeltisinden ibaret sıvı bir faz, adsorptif katı faz ile temas eder ve madde karışımının katının yüzeyinde seçimli adsorbsiyonu meydana gelir. Adsorban olarak adlandırılan sabit faz yüksek yüzey alanına sahip gözenekli bir katıdır. Petrol kökenli ürünlerin analizi için en çok kullanılan adsorbanlar silikajel (SiO_2) veya alümina (Al_2O_3)'dır.

Ayırım, karışımı oluşturan bileşiklerin adsorban yüzeyinde değişik derecelerde adsorbe olması ilkesine dayanır. Adsorbsiyon kuvveti de adsorban ve numunedeki fonksiyonel gruplara, elüasyonda kullanılan solventin polaritesi ile ilgili adsorpsiyon dengesine bağlıdır. Hafif asidik bir adsorban olan silikajel özellikle asidik ve nötral bileşiklerin ayırımı için; bazik bir malzeme olan alümina ise nötral ve bazik bileşiklerin ayırımı için uygundur.

Değişik moleküler tipler için değişik adsorpsiyon kuvvetleri ile karşılaşılacaktır. Örneğin alkil grupları zayıf adsorbe edilir, çünkü yalnızca zayıf dispersiyon kuvvetleriyle çekilirler. Diğer taraftan alkoller kuvvetli dipolar ve hidrojen bağları etkileşimi ile tutunurlar. Silika ve alümina adsorbanlarında maddelerin kalma zamanları hakkında şu sıralama verilebilir: Doymuş hidrokarbonlar < Alkaliler < Aromatikler < Eterler < Esterler, Aldehitler, Ketonlar < Alkoller, Aminler.

Bir polar fonksiyonun(metanol yada tetrahidrofuran), nötral aromatiklerin (benzen, toluen) ve alifatik hidrokarbonların (n-pentan, n-heksan) elde edilmesinde, sıvı yakıtların en basit kromatografik ayırımı adsorbsiyon kromatografisidir [34].

2.6.1.1. Kolon kromatografisi

Bu teknik özellikle preparatif amaçla kullanılır ve çoğunlukla adsorbsiyon ilkesi uygulanır. Bir kolona doldurulmuş hareketsiz faz (silikajel, alümina, selüloz v.b.) ile uygun bir çözgen sistemi arasında karışımındaki maddelerin polariteleri ve çözünürlüklerine göre ayrılmasıdır.

Bir kromatografi kolonu genellikle alt kısmı musluklu düz bir cam borudan ibarettir. Adsorbanın kaçmaması için alt kısmına cam pamuğu yerleştirilir. Adsorbanın alt yüzeyinin düz olması için cam pamuğunun üzerine 1-2 cm kadar kuartz kumu koymak faydalı olur. Bundan sonra kolona yerleştirilecek adsorban uygun çözücü ile bulamaç yapılır, iyice çalkalanıp içerdiği hava giderilir. Kolon musluğu kapatılarak adsorban bulamacı dikkatli bir şekilde kolona boşaltılır. Adsorbanın kolonda oturması beklenir ve musluk açılarak fazla çözücü akıtılarak alınır. Bu sırada kolonun kurummasına meydan vermemek gerekir, çünkü hareketsiz fazda kalan hava kabarcıkları yarılmalara neden olacak ve ayırım kötü gerçekleşecektir.

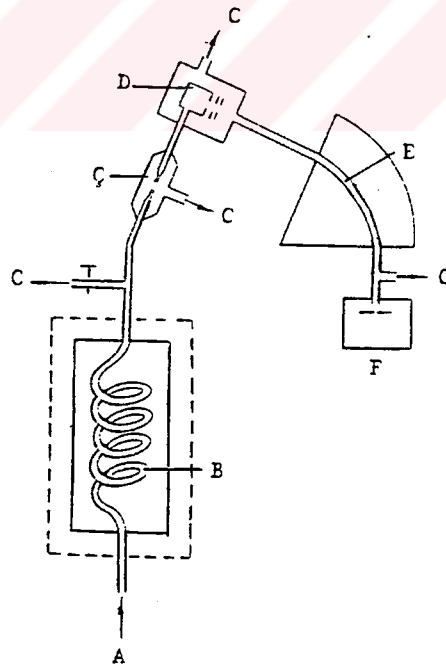
Adsorbanın üst yüzey düzgünlüğünün bozulmaması ve ayrılacak maddenin kolona daha kolay verilmesi için üst kısmına yine 1-2 cm kuartz kumu konulur. Ayrılacak madde karışımı, sıvı ise çözücüsüz katı ise ya kromatografik elüsyon çözücüsü ile, ya da kolay uçucu bir çözücü ile derişik bir çözelti halinde pipet veya bir damlalık yardımıyla adsorbanın üst yüzeyini dalgalandırmadan kolona uygulanır. Verilen madde adsorban tarafından emildiğinde, alt musluk açılarak yine üst yüzeyi zedelemekten elüent geçişi başlatılır ve farklı madde içeren çözeltiler değişik kaplarda toplanırlar. Elde edilen çözeltiler diğer spektroskopik yöntemlerle ve aletlerle analiz edilirler.

2.6.1.2. Gaz kromatografisi-Kütle spektrometrisi (GC-MS)

Bir karışımındaki organik bileşikler gaz kromatografisi ile kolayca ayrılarak tanınabilir. Kütle spektrometrisi, yüksek duyarlılığı ve tarama çabukluğu ile, bir gaz kromatograftan elde edilen çok az miktarda maddelerin yapısı hakkında bilgi edinmek

için en uygun yoldur. İki tekniğin birleştirilmesi, doğal ve sentetik organik karışımlardaki bileşenlerin yapı analizi için çok uygun bir yöntem oluşturur. Gaz kromatografisi ile birkaç saniyede ayrılan nanogram miktarda bileşenlerin dahi duyarlıklı kütle spektrumları alınabilir.

Gaz kromatografisi-Kütle spektrometrisi için şematik bir diyagram Şekil 2.14.'te verilmiştir. Kromatograf ve spektrometre arasında ara yüzey bir jet ayırıcıdır; böylece kromatografdan çıkan fazla miktardaki taşıyıcı gaz pompalanarak uzaklaştırılır ve elektron çarpması tekniğinin kullanıldığı iyonlaşma odasındaki basıncı yükseltmesi önlenir. Kapiler kolonlu bir gaz kromatograf ve yüksek basıncın uygulandığı kimyasal iyonlaştırma tekniği kullanılırsa bir ayırıcıya gerek kalmayabilir. Gaz kromatografisi-Kütle spektrometrisi sisteminde kütle spektrometrisi dedektör olarak da kullanılabilir; spektrometrede elde edilen toplam iyon akımı, kromatografda kullanılan alev iyonlaşması (F.I.D) veya elektron yakalama (E.C.D) dedektörlerinin yerine geçebilir. Sistemde elde edilen bilgi, bilgisayar kotrollü bir veri sistemine bağlanarak değerlendirilebilir [34].



Şekil 2.14. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometrisi [34].

A: Gaz Kromatografina Örnek Girişi, B: Kromatografi Kolonu, C:Pompa, Ç: Jet Ayırıcı, D: İyonlaşma Odası, E: İyon Ayırıcı, F: Dedektör

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMA

Yapılan deneysel çalışmalarda linyit ve ayçiçek yağı numuneleri kullanılmış, bu numuneler ayrı ayrı ve birlikte piroliz edilmek suretiyle petrol eşdeğeri sentetik yakıt üretilmesi ve sıvı ürün veriminin ve/veya ürün kalitesinin artırılması düşünülmüş düşük kaliteli linyitlerimizin değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

Deneysel çalışmalarda ilk aşama olarak linyitin üst ısı değeri, nem, kül, uçucu madde tayinleri gerçekleştirilmiş ve numunenin elementel analizi yapılarak özellikleri belirlenmiştir.

Bir sonraki aşama olarak linyit ve ayçiçek yağı ayrı ayrı piroliz edilmiş ve elde edilen ürün miktarları ve dönüşümler belirlenmiştir. Dönüşümler katı kalıntının kül analizi yapılarak hesaplanmıştır. Aynı deney şartları altında linyit ve ayçiçek yağı çeşitli oranlarda karıştırılarak birlikte piroliz işlemleri gerçekleştirilmiş, elde edilen ürün miktarları ve dönüşümler belirlenmiştir. Piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünler analizler için soğukta saklanmıştır.

Daha sonra kolon kromatografisi yöntemi ile analiz için ayrılan katran numunesindeki alifatik, aromatik ve polar fraksiyonlar belirlenmiştir. Son olarak GCMS analizleri ile sıvı ürün yapı dağılımı incelenmiştir.

3.1. Linyit Numunelerin Özellikleri

Deneysel çalışmalarda Göynük (Bolu) sahasından alınan A tipi linyit numuneleri kullanılmıştır. Linyit numuneleri öncelikle karıştırılıp kırılmış, sonra ince öğütülerek boyutsal ayırma yapılmıştır. Deneylerde -355+212 mikron arası numuneler

kullanılmıştır. Linyit numunelerine nem, kül, uçucu madde, üst ısı değer tayinleri ve elementel analizler uygulanmıştır.

3.2. Ayçiçek Yağının Özellikleri

Deneylerde kullanılan ayçiçek yağı numunesine uygulanan analizlerle numunenin kırılma indisi [35], asit değeri [36], sabunlaşma değeri [36], ester değeri [36] ve iyot değeri [36] belirlenmiştir.

3.3. Piroliz Deney Düzeneği

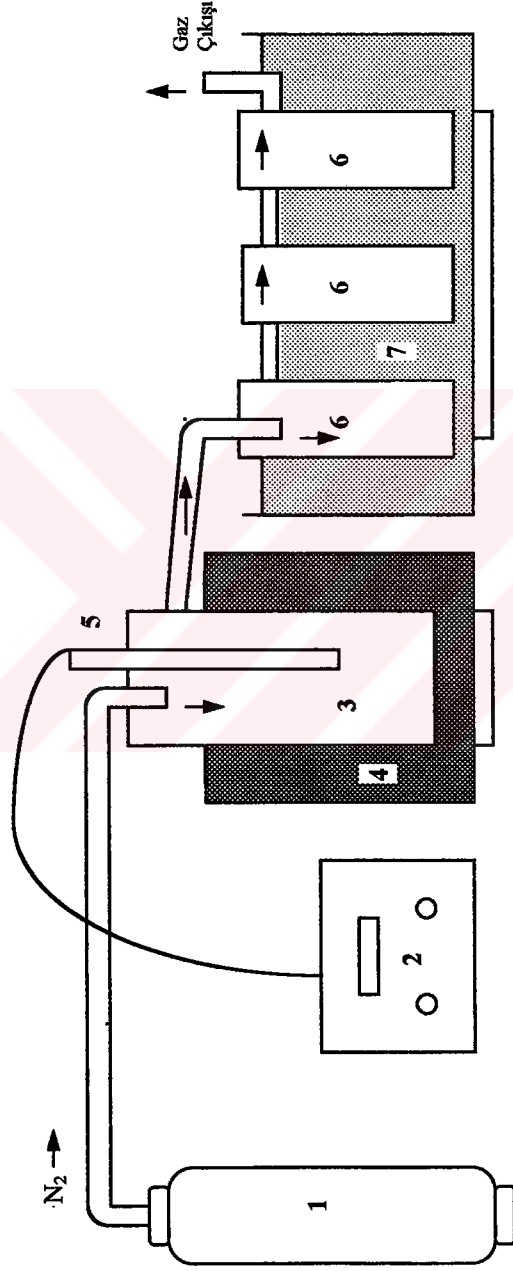
Piroliz deneylerinde, 316 paslanmaz çelikten yapılmış silindirik bir retort ve bu retordu çevreleyen 2000 watt ısıtıcı rezistanslı izolasyonu yapılmış silindirik bir fırın kullanılmıştır. Retort çıkış borusuna teflon bant sarılarak katranın toplandığı tuzaklarla sızdırmaz bir bağlantı sağlanmıştır.

Retordun üzerindeki kapak içine, retort içi sıcaklığı ölçebilmek için ısı çifti yerleştirilmiştir. Tüm sistem bir kontrol ünitesi aracılığıyla kontrol edilmektedir. Kontrol ünitesi ısı çifti ve trafoya bağlıdır. Kontrol ünitesi ısı çiftinden aldığı sıcaklık değerine bağlı olarak trafoyu devreye sokar ya da çıkarır. Bu sayede retordun sürekli ısınması sağlanır.

Retorttan çıkan gazlar paslanmaz çelikten yapılmış geniş hacimli, içerisinde şaşırtma levhaları bulunan üç adet seri bağlı sıvı tutucu tarafından tutulmaktadır. Soğutma işlemi tuz-buz karışımı ile sağlanmaktadır. Şekil 3.1.'de piroliz deney düzeneği görülmektedir.

3.4. Piroliz Deneyinin Yürütülmesi

Numuneden 100 gram tartılıp retort içine boşaltılır. Retort kapağı kapatılmadan önce kapak kısmına conta yerleştirilerek sızdırmazlık sağlanır. Daha sonra kapak kapatılarak vidalar iyice sıkıştırılır. Gaz kaçaklarını önlemek amacıyla sıvı



1: Azot Tüpü, 2: Kontrol Cihazı, 3: Retort, 4: Fırın, 5: IslÇift, 6: Sıvı Tutucu, 7: Tuz-Buz Karışımı

Şekil 3.1. Piroliz Deney Düzenegi.

tutuculara da conta yerleştirilip sıkıştırılır. Retort, fırın içine yerleştirildikten sonra sıvı tutuculara bağlantıları yapılır. Retorda azot giriş bağlantısı yapıldıktan ve ısıtıcı çift yuvasına yerleştirildikten sonra sistem çalışmaya hazır hale getirilir. Kontrol cihazında ısıtma hızı ve piroliz süresi ayarlandıktan sonra ısıtıcı ve sıcaklık kontrolörü çalıştırılıp piroliz deneyi başlatılır. Sistem yaklaşık 5 °C/dak'lık ısıtma hızı ile 115 dakikada 600°C'a gelecek ve bu sıcaklıkta 30 dakika bekleyecek şekilde ayarlanır. Yaklaşık 100°C'da sisteme azot beslenmeye başlanır. Sıvı tutucuların soğutulması tuz-buz karışımı dolu bir kap içinde gerçekleştirilir. Deney bitiminde elektrik bağlantıları kesilerek sistem soğumaya bırakılır. Sistem soğuduktan sonra sıvı tutucularda toplanan ürünler tartılarak analizler için saklanır.

Daha önce yayınlanmış çalışmalar [6, 7, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33] dikkate alınarak A tipi Göynük linyiti ile ayçiçek yağı kullanılarak yapılan deneyler üç ana başlık altında toplanabilir:

- 1-) Linyitin pirolizi
- 2-) Ayçiçek yağının pirolizi
- 3-) Birlikte Piroliz

3.4.1. Linyitin Pirolizi

100 gram linyit numunesi kullanılarak piroliz deneyi gerçekleştirilmiştir. Sistem yaklaşık 5°C/dak'lık ısıtma hızı ile 600°C'a ısıtılıp, bu sıcaklıkta 30 dakika bekleyecek şekilde programlanmıştır. Elde edilen sıvı ürünler tartıldıktan sonra analizler için soğukta saklanmıştır.

İlk seri piroliz deneylerinde kullanılan linyit numuneleri 60°C'da vakum etüvünde kurutulmuş ve nem içeriği %2.8 olarak tespit edilmiştir. Bu seri deneyler kısaca KK (Kuru Kömür) olarak gösterilmiştir. İkinci seri deneylerde kullanılan nemli kömür (nem içeriği %18.2) kısaca NK (Nemli Kömür) olarak gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar Bölüm 4.1.'de verilmiştir.

3.4.2. Ayçiçek Yağının Pirolizi

Ayçiçek yağının pirolizi için, 100 gram yağ tartılmış ve linyit pirolizinde olduğu gibi sistem 5°C/dak'lık ısıtma hızı ile 600°C'a ısıtılıp, bu sıcaklıkta 30 dakika bekleyecek şekilde programlanmıştır. Ele geçen sıvı ürün tartıldıktan sonra yine analizler için soğukta saklanmıştır. Deney sonuçları toplu olarak Bölüm 4.1.'de gösterilmiştir.

3.4.3. Birlikte Piroliz

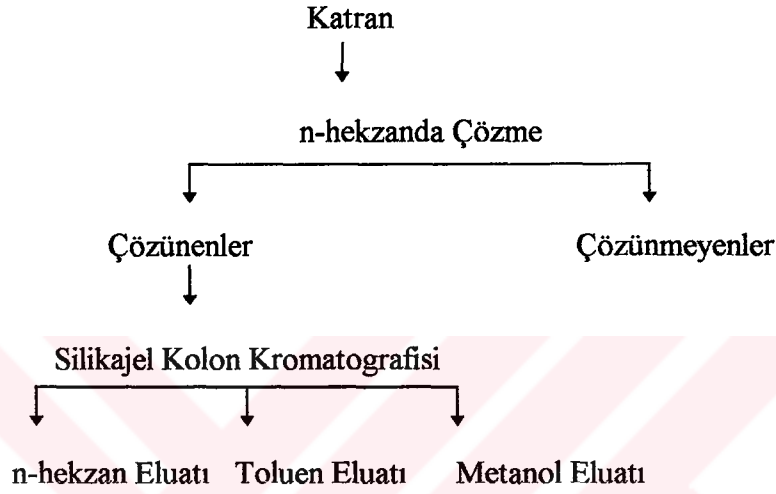
Linyit ve ayçiçek yağı değişik oranlarda karıştırılarak birlikte piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Birlikte piroliz deneyleri için aynı özellikteki linyit ve ayçiçek yağı numuneleri kullanılmıştır. Birlikte piroliz deneylerine başlamadan önce, linyit, ayçiçek yağı ile doyurulmuş ve linyitin yaklaşık %72 oranında yağ tuttuğu belirlenmiştir. Yağ ile doyurulmuş linyit pirolizinden başka, %50 ve %70 kütle oranlarında ayçiçek yağı içeren linyit-ayçiçek yağı karışımlarının birlikte piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde de toplam ağırlığın 100 gramda kalmasına dikkat edilmiştir. Deney sonunda elde edilen sıvı ürünler tartımları yapıldıktan sonra analizler için yine soğukta saklanmıştır.

3.5. Kolon Kromatografisi Uygulamaları

Piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünler kolon kromatografisi yöntemi ile fraksiyonlarına ayrılmıştır. Analizler için ayrılan katran numunelerinden yaklaşık 1'er gram tartıldıktan sonra, bu numunelerin n-heksanda çözünmeleri sağlanmıştır. Çözünmeye bırakılan numuneler, çözünmeden kalan kısmın tespiti için süzölmüş ve tartılmıştır. n-heksanın bir kısmı uçurulduktan sonra süzöntü, bir miktar kromatografik silikajel ile karıştırılmıştır.

Kolon, 190°C'da kurutulmuş silikajel ile doldurulmuş ve silikajelin kolonda iyice oturması sağlanmıştır. n-heksanda çözülmüş katran numunesi yavaşça kolona verilmiş ve fraksiyonlarına ayrılmak üzere sırasıyla n-heksan, toluen ve metanol ile

ekstrakte edilmiştir. n-heksan ile parafinler renksiz olarak elüsyon halinde alınmıştır. Toluen ile açık sarı renkteki aromatikler ele geçmiş, son olarak kolondan metanol geçirilerek kahve yada koyu sarı renkteki polarlar elde edilmiştir. Deney prosedürü Şekil 3.2.'de görülmektedir. Çözücüler döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılarak fraksiyonlar kantitatif olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.2. Piroliz Katranının Fraksiyonlarına Ayrılması.

3.6. GC-MS Uygulamaları

n-hekzan eluatları Fusion marka GC-MS cihazına enjekte edilmiştir. Enjeksiyon şartları: Enjektör sıcaklığı 250°C, dedektör sıcaklığı 280°C.

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

Bu çalışmada Göynük A tipi linyit ile ayçiçek yağı, ayrı ayrı ve beraber piroliz edilmiştir. Elde edilen sıvı ürünler kolon kromatografisi yöntemiyle fraksiyonlarına ayrılmış, n-heksan, toluen ve metanol elüatlarının organik yapı analizleri GC-MS yöntemiyle gerçekleştirilmiştir.

4.1. Linyit Numunesine Uygulanan Kısa ve Elementel Analiz Sonuçları

A tipi Göynük linyit numunesine uygulanan kısa ve elementel analiz sonuçları Tablo 4.1.'de verilmiştir. Linyit numunesinin üst ısı değeri 4100 kkal/kg olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.1. Göynük (A) Linyitinin Kısa ve Elementel Analiz Sonuçları.

% Ağırlık	Göynük(A) Linyit
Nem	18.17
Kül	8.00
Uçucu Madde	37.42
Sabit Karbon	36.41
C(Organik)	52.76
H	4.30
N	1.70
O	41.24

4.2. Ayçiçek Yağı Numunesine Uygulanan Analiz Sonuçları

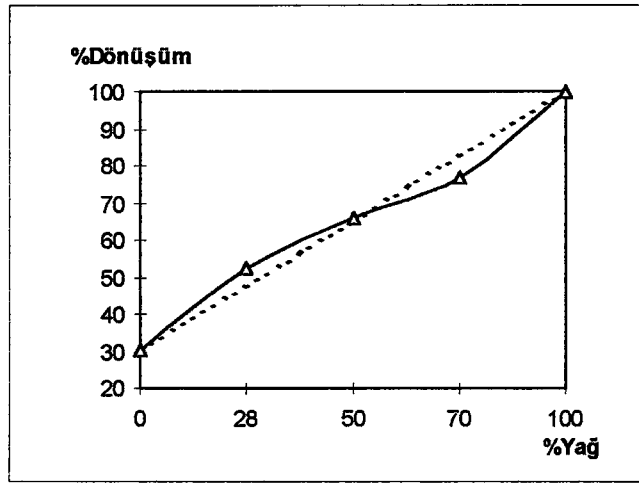
Ayçiçek yağı numunesine uygulanan kırılma indisi, asit değeri, sabunlaşma değeri, ester değeri ve iyot değeri analizlerinin sonuçları Tablo 4.2.'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Ayçiçek Yağının Analiz Sonuçları.

	Ayçiçek Yağı
Kırılma İndisi η_d^{20} ⁽³⁵⁾	1.4760
Asit Değeri ⁽³⁵⁾	0.65
Sabunlaşma Değeri ⁽³⁵⁾	187.6
Ester Değeri ⁽³⁵⁾	188.25
İyot Değeri (Hanus Yöntemi) ⁽³⁶⁾	121.6

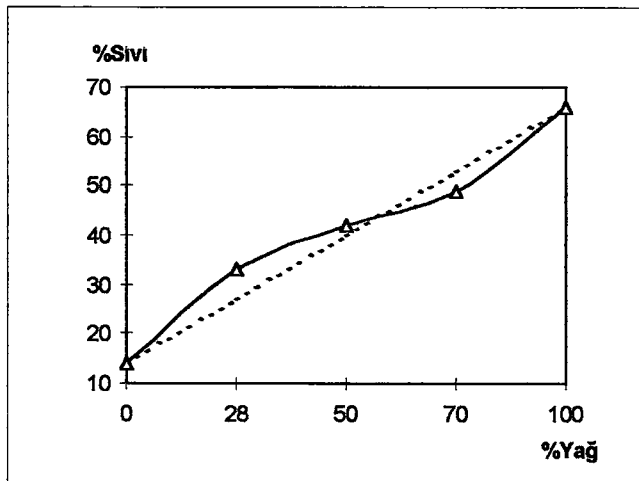
4.3. Birlikte Piroliz Sonuçları

Deneylede, linyit ve ayçiçek yağının ayrı ayrı pirolizlerinden başka, %28, %50 ve %70 yağ içeren linyit-ayçiçek yağı karışımlarının piroliz işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu karışımların dönüşüm, sıvı ürün ve kalıntı değişimleri sırasıyla Şekil 4.1., Şekil 4.2. ve Şekil 4.3.'te toplu olarak verilmiştir.



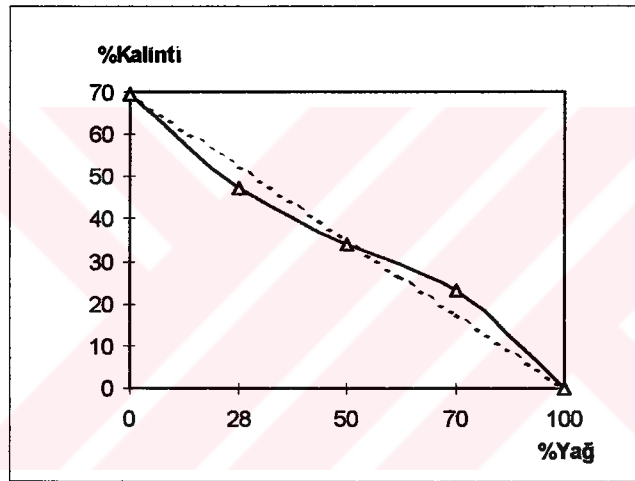
Şekil 4.1. Kuru Göynük Linyiti-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Dönüşüm Değişimi.

Kuru Göynük linyiti (nem içeriği %2.8) ayçiçek yağı karışımlarının dönüşüm değişimi incelendiğinde, karışımdaki yağ miktarının artmasıyla dönüşümün arttığı görülmektedir. Grafikte belirtilen noktalı çizgiler teorik değerleri göstermektedir. Teorik değerler, linyit ve ayçiçek yağının tek başlarına pirolizlerinden elde edilen dönüşüm değerlerinin aritmetik ortalamaları alınarak işaretlenmiştir. %28 yağ içeren karışım için, teorik değere göre %5'lik bir artma, %70 yağ içeren karışım için, teorik değere göre %5'lik bir azalma saptanmıştır. %50 yağ içeren karışım için dönüşüm teorik değerle aynı değeri vermiştir.



Şekil 4.2. Kuru Göynük Linyiti-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Sıvı Ürün Değişimi.

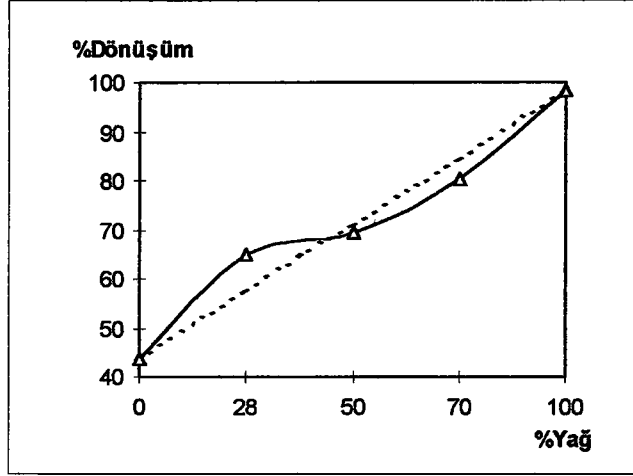
Sıvı ürün verimi, karışımdaki yağ oranı arttıkça artmaktadır. Dönüşümde görülen sinerjik etki (karşılıklı etkileşim) sıvı ürün veriminde de kendini göstermiştir. Linyite %28 oranında ayçiçek yağı eklendiğinde linyit ve yağ arasında pozitif bir sinerjik etki, %70 oranında ayçiçek yağı eklendiğinde ise negatif bir sinerjik etki belirlenmiştir. %28 yağ içeren karışım için, sıvı ürün veriminde teorik değere göre %7'lik bir artış, %70 yağ içeren karışım için, teorik değere göre %4'lük bir azalma tespit edilmiştir. %50 yağ içeren karışım için sıvı ürün değişiminde fazla bir değişim saptanmamış, elde edilen sıvı ürün verimi teorik değere çok yakın çıkmıştır.



Şekil 4.3. Kuru Göynük Linyiti-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Kalıntı Değişimi.

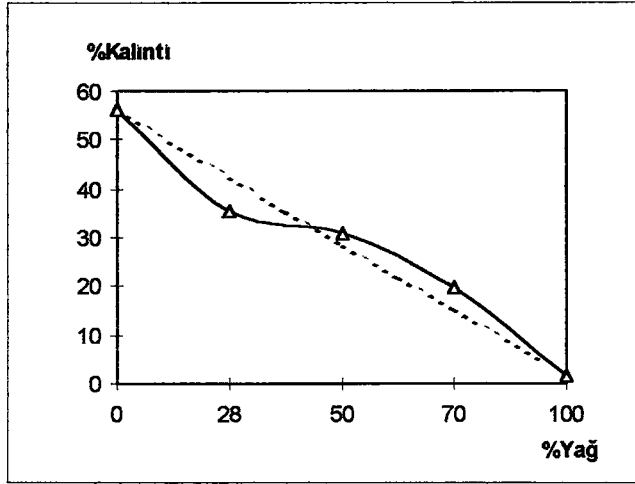
Kuru Göynük linyiti-ayçiçek yağı karışımlarının kalıntı değişimi incelendiğinde, karışımdaki yağ miktarının artmasıyla kalıntı miktarının azaldığı görülmektedir. (Kalıntı terimi, piroliz sonunda retortta kalan dönüşmemiş katı kütleyi ifade etmektedir). %28 yağ içeren karışım için teorik değerin altına düşen (%5'lik azalma) kalıntı miktarı, %70 yağ içeren karışım için teorik değerin üzerine çıkmıştır (%6'lık artma). %50 yağ içeren karışım için kalıntı miktarı, dönüşüm değişimi grafiğinde olduğu gibi, teorik değerle aynı değeri vermiştir. Dönüşüm, sıvı ürün ve kalıntı değişim grafikleri arasında bir paralellik tespit edilmiştir. Dönüşüm arttığında, orantılı olarak kalıntı miktarı azalmakta sıvı ürün miktarı artmaktadır, dönüşüm azaldığında ise kalıntı miktarı artmakta sıvı ürün miktarı azalmaktadır. Tüm bu bulgular kendi aralarında uyum içindedir.

Nemli kömürle (nem içeriği %18.17) yapılan piroliz deneylerinden elde edilen sonuçlar Şekil 4.4. ve Şekil 4.5.'te görülmektedir.



Şekil 4.4. Nemli Göynük Linyiti-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Dönüşüm Değişimi.

Nemli kömür (nem içeriği %18.17) kullanılarak yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar, kuru kömür (nem içeriği %2.8) kullanılarak yapılan deneylerden elde edilen sonuçlarla benzerlik göstermektedir. Karışımdaki linyit miktarı azaldıkça dönüşüm artmaktadır. %28 yağ içeren karışım için, dönüşüm teorik değerin üzerinde çıkmıştır. Bu oran için, dönüşümde teorik değere göre %7'lik bir artış tespit edilmiştir. Kuru kömür kullanılarak yapılan deneyde ise %28 yağ içeren karışım için, dönüşümde teorik değere göre %5'lik bir artma tespit edilmiştir. Dönüşümdeki %2'lik bu artış nemli kömürdeki nem miktarından kaynaklanmış olabilir. %70 yağ içeren karışım için, dönüşümde negatif bir sinerjik etki saptanmış, %4'lük bir azalma ile teorik değerin altında bir değer elde edilmiştir. %50 yağ içeren karışım için, dönüşüm teorik değere çok yakın çıkmıştır.



Şekil 4.5. Nemli Göynük Linyiti-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Kalıntı Değişimi.

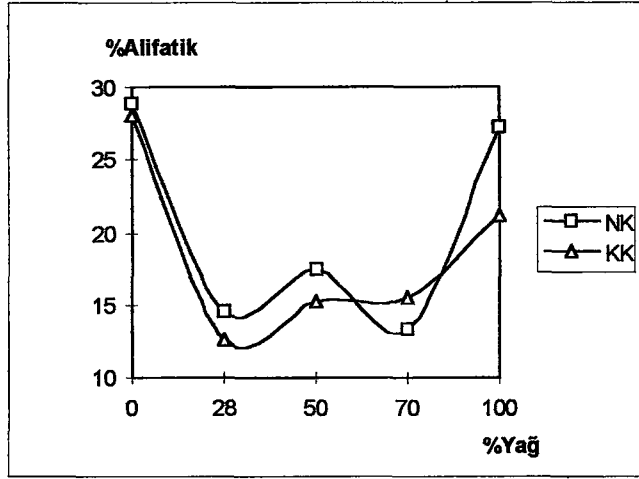
Kalıntı miktarı, karışımdaki yağ miktarı azaldıkça azalmaktadır. %28 yağ içeren karışım için, teorik değere göre %7.5'lik bir azalma, %70 yağ içeren karışım için ise %4.5'lik bir artma tespit edilmiştir. %50 yağ içeren karışım için teorik değere yakın bir değer elde edilmiştir.

Nemli ve kurutulmuş kömür-yağ karışımları için yapılan deneylerden elde edilen dönüşüm, sıvı ürün ve kalıntı değişimleri birbirleri ile uyum içindedir.

4.4. Piroliz Ürünlerinin İncelenmesi

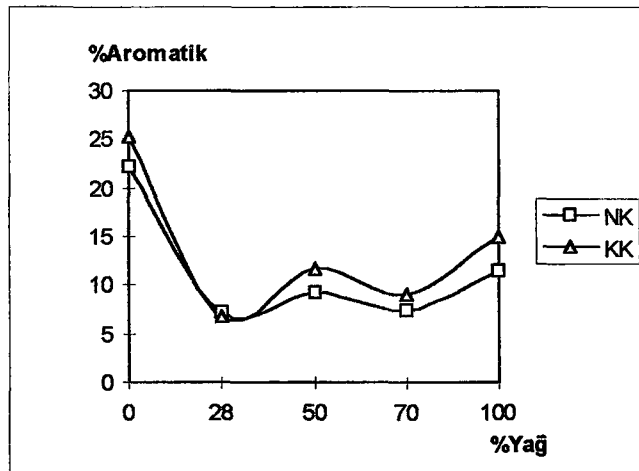
4.4.1. Piroliz Sıvısının Kolon Kromatografisi ile Fraksiyonlarına Ayrılması

Linyit-ayçiçek yağı karışımlarının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlere Bölüm 3.5.'te belirtildiği şekilde, kolon kromatografisi uygulanmış ve sıvı ürünlerin içerdikleri hidrokarbon gruplarının yüzdeleri belirlenmiştir. Kolon kromatografisi ile sıvı ürünler alifatik, aromatik ve polar fraksiyonlarına ayrılmıştır. %2.8 ve %18.17 nem içeren kömürlerle yapılan deneyler için kolon kromatografisi sonuçları toplu olarak verilmiştir. Burada nemli kömür kısaca NK, kuru kömür kısaca KK olarak gösterilmiştir. Sıvı ürünün alifatik, aromatik ve polar dağılımları sırasıyla Şekil 4.6., Şekil 4.7. ve Şekil 4.8.'de görülmektedir.



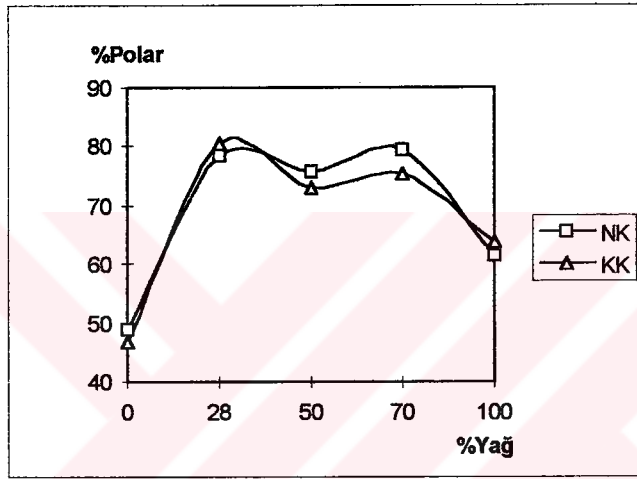
Şekil 4.6. Göynük Linyiti-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Pirolizleri
Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürünün Alifatik Bileşen Dağılımı.

Şekil 4.6.'dan görüleceği üzere, kuru ve nemli kömür-yağ karışımlarının pirolizlerinden elde edilen sıvı ürünlerin alifatik dağılımları benzerlik göstermektedir. Ayçiçek yağı ve linyit çeşitli oranlarda karıştırılarak birlikte piroliz edildiğinde, elde edilen sıvı ürünlerin alifatik yüzdesi, yağ ve linyit tek başına piroliz edildiğinde elde edilen sıvı ürünlerin alifatik yüzdesinden daha düşüktür. Bu durum birlikte pirolizin alifatik ürün dağılımına negatif sinerjik etkisini göstermektedir.



Şekil 4.7. Göynük Linyiti-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Pirolizleri
Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürünün Aromatik Bileşen Dağılımı.

Kuru ve nemli kömür-yağ karışımları için aromatik bileşiklerin dağılımı aynı eğilimi göstermektedir (Şekil 4.7.). Karışımındaki yağ oranının artmasıyla sıvı ürünün aromatik yüzdesi azalmaktadır. Yağ ve linyit birlikte piroliz edildiğinde elde edilen sıvı ürünlerin aromatik yüzdesi, yağ ve linyit tek başına piroliz edildiğinde elde edilen aromatik yüzdesinden daha düşüktür. Birlikte pirolizin negatif sinerjik etkisi alifatik ürün dağılımında olduğu gibi aromatik ürün dağılımında da görülmektedir.



Şekil 4.8. Göynük Linyiti-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Pirolizleri Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürünün Polar Bileşen Dağılımı.

Şekil 4.8.'den görüleceği üzere, kuru ve nemli kömür-yağ karışımlarının pirolizlerinden elde edilen sıvı ürünlerin polar dağılımında da bir paralellik görülmektedir. Yağ ve linyit birlikte piroliz edildiğinde elde edilen sıvı ürünlerin polar yüzdesi, yağ ve linyit tek başına piroliz edildiğinde elde edilen polar yüzdesinden daha yüksektir. Polar dağılımda birlikte pirolizin pozitif sinerjik etkisi açıkça görülmektedir.

Yağ ve linyit birlikte piroliz edildiğinde, elde edilen sıvı ürünlerin alifatik ve aromatik yapısında görülen negatif sinerjik etki, ortamdaki hidrojen noksanlığından kaynaklanmaktadır. Piroliz aşamasında oluşan serbest radikaller ortamda yeterince hidrojen olmadığı için hidrojenasyon reaksiyonlarına maruz kalamamaktadır. Bunun sonucunda alifatik ve aromatik yapıda düşüş gözlenmiştir.

Birlikte pirolizin polar yapıda neden olduğu pozitif sinerjik etkinin, yağın yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Orjinal yağda oksijen bağları ve doymamış yapı mevcuttur. Bu yapı polar dağılımda bir artışa yol açmıştır.

Birlikte pirolizde görülen tüm bu değişimlerin nedenlerinden biri, moleküler yapı olarak birbirinden oldukça farklı olan iki maddenin ısısal bozunma reaksiyonlarının farklı sıcaklıklarda başlaması olabilir.

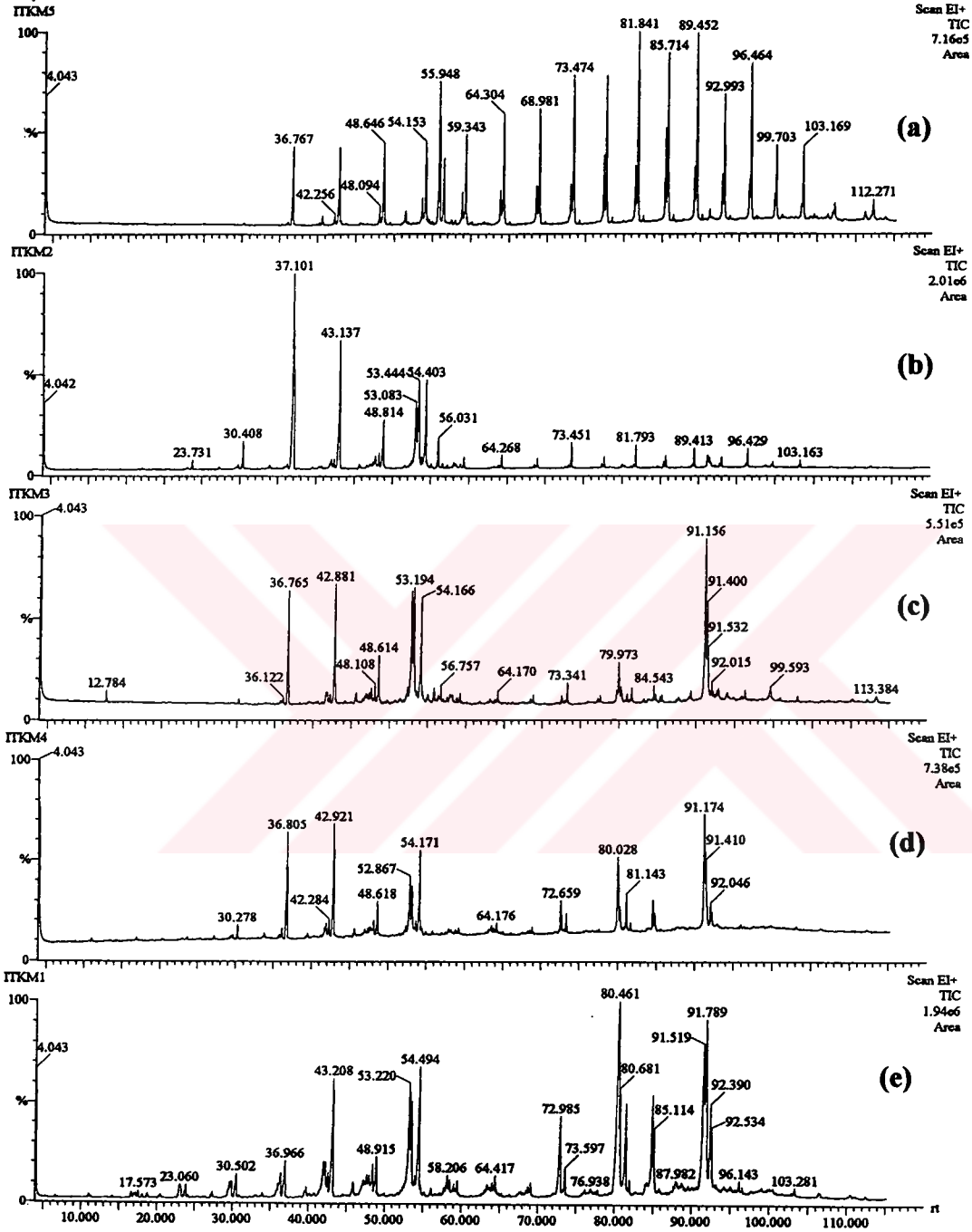
4.4.2. Piroliz Sıvısının GC-MS Sonuçları

Sıvı ürünler, kolon kromatografisi ile fraksiyonlarına ayrıldıktan sonra, kuru linyit-ayçiçek yağı karışımlarının pirolizlerinden elde edilen sıvı ürünlerin n-hekzan eluatları GC-MS yöntemi ile incelenmiştir. Linyitin, %28, %50 ve %70 oranında yağ içeren karışımların ve ayçiçek yağının pirolizlerinden elde edilen sıvı ürünlerin n-hekzan eluatlarının GC-MS sonuçları sırasıyla Şekil 4.9'da verilmiştir.

Şekil 4.9a.'da verilen linyitin pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün n-hekzan eluatının GC-MS sonuçları incelendiğinde, alkan ve alkenlerin homolog seri halinde sıralandıkları görülmektedir. Belirgin pik oktadecane'dan başlamakta, sırasıyla diğer parafinler onu izlemektedir. %69.50'lik oranı ile parafinler en yüksek yüzdeye sahiptir. Parafinleri %21.09'luk oranı ile olefinler takip etmektedir. Geriye kalan yüzde ise yüksek molekül ağırlıklı alkollere aittir. En yüksek pik nonadecane($C_{23}H_{48}$)'a aittir.

Şekil 4.9b.'de verilen %28 ayçiçek yağı içeren karışımın pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün n-hekzan eluatının GC-MS sonuçları incelendiğinde, linyite ayçiçek yağı eklenmesiyle parafin ve olefinlerin dağılımının değişmeye başladığı görülmektedir. Olefinlerin oranı %24.06'ya yükselmiştir. En yüksek pik tetradecane'a aittir. Linyitin pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün n-hekzan eluatının GC-MS dağılımında görülen yüksek molekül ağırlıklı parafin piklerinin bu dağılımda düştüğü görülmektedir.

Şekil 4.9c.'de verilen %50 ayçiçek yağı içeren karışımın pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-hekzan eluatının GC-MS sonuçlarına göre, parafinlerin oranı azalmakta,



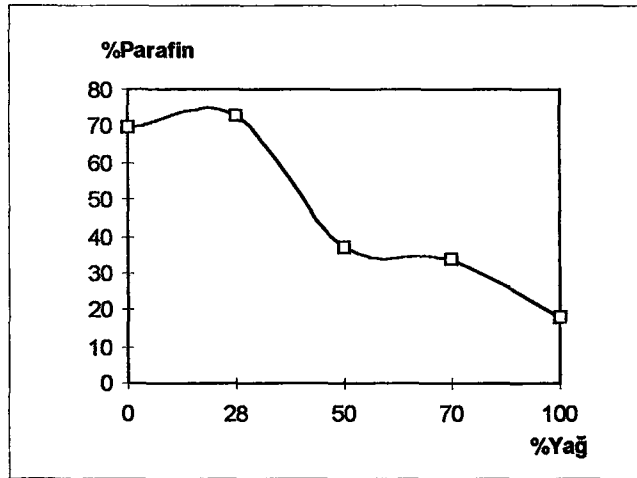
Şekil 4.9. Kuru Göynük Linyiti-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Pirolizleri Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürünlerin n-Hekzan Eluatlarının GC-MS Sonuçları.
(a) Linyit, (b) %28 Yağ İçeren Karışım, (c) %50 Yağ İçeren Karışım, (d) %70 Yağ İçeren Karışım, (e) Ayçiçek Yağı

olefinlerin oranı ise artmaktadır. Parafin yüzdesi %36.91'e düşerken, olefin yüzdesi %28.76'ya çıkmıştır. Parafin ve olefinlerin yanında alkol ve asitlere de rastlanmıştır.

Şekil 4.9d.'de verilen %70 ayçiçek yağı içeren karışımın pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-hekzan eluatının GC-MS sonuçları incelendiğinde, karışımındaki ayçiçek yağının oranının artmasıyla yüksek molekül ağırlıklı parafinlerin oranının düşmeye devam ettiği, bazı parafin piklerinin ise bu dağılımda gözükmediği belirlenmiştir. Parafinlerin oranı düşerken olefinlerin oranı artmaya devam etmiştir. Parafinlerin oranı %33.55'e gerilerken olefinlerin oranı %27.38'e yükselmiştir.

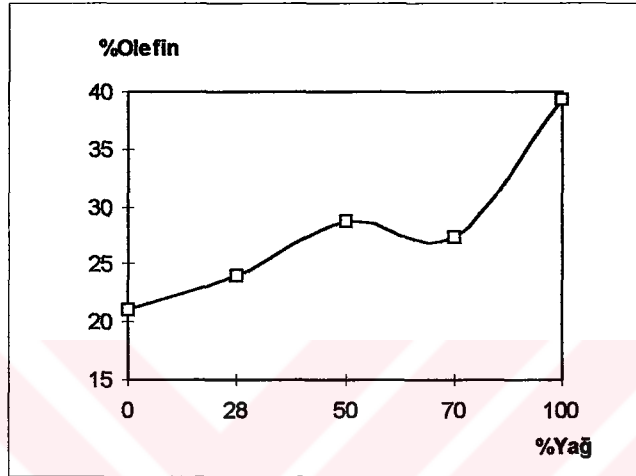
Şekil 4.9e.'deki ayçiçek yağının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün n-hekzan eluatının GC-MS sonuçları incelendiğinde, parafin ve olefinlerin yanı sıra alkol ve asitlere de rastlanmıştır. Parafinlerin oranı %18.18, olefinlerin oranı ise %39.32'dir. En yüksek pik 9-octadecen-1-ol,(Z)-'e aittir.

Linyit-ayçiçek yağı karışımlarının pirolizlerinden elde edilen sıvı ürünlerin n-hekzan eluatlarının parafin ve olefin değişimleri sırasıyla Şekil 4.10. ve Şekil 4.11.'de verilmiştir.



Şekil 4.10. Kuru Göynük Linyiti-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Pirolizleri Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürünlerin n-Hekzan Eluatlarının Parafin Değişimi.

n-hekzan eluatlarının GC-MS sonuçlarından elde edilen parafinlerin değişimi incelendiğinde, karışımdaki ayçiçek yağı miktarının artmasıyla parafin yüzdesinin düştüğü görülmektedir. Linyit için %70 mertebelerinde olan parafinlerin oranı, yaklaşık 4 misli azalarak yağ için %20 mertebelerine düşmüştür. Karışımdaki yağ miktarı arttıkça parafinik yapı azalmaktadır.



Şekil 4.11. Kuru Göynük Linyiti-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Pirolizleri Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürünlerin n-Hekzan Eluatlarının Olefin Değişimi.

Şekil 4.11.'de verilen olefinlerin değişimi incelendiğinde, karışımdaki yağ miktarının artmasıyla olefin yüzdesinin arttığı görülmektedir. Linyit için %21.09 olan olefin yüzdesi, yağ için %39.32'dir.

Parafinik yapıdaki azalma ve olefinik yapıdaki artma birlikte değerlendirildiğinde; linyit ve ayçiçek yağının birlikte pirolizinde, karışımdaki yağ miktarının artışıyla ortamdaki serbest hidrojen miktarının azaldığı ve hidrojenasyon reaksiyonlarının gerçekleşmediği sonucuna varılmıştır.

Linyit-ayçiçek yağı karışımlarının pirolizleri sonucu elde edilen sıvı ürünlerin n-hekzan eluatlarının parafin/olefin oranları Tablo 4.3.'te verilmiştir.

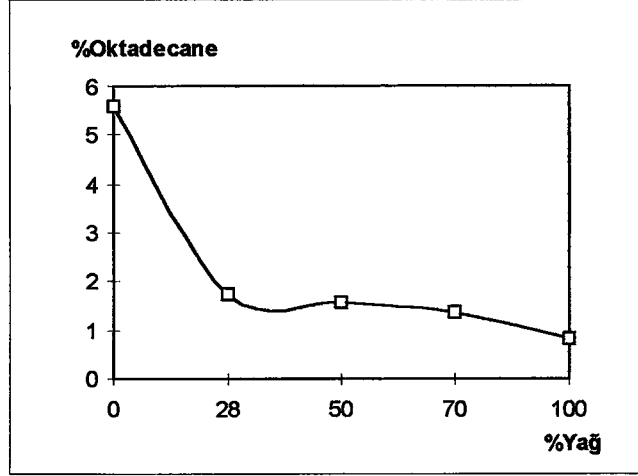
Tablo 4.3. Linyit-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Pirolizleri Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürünlerin n-Hekzan Eluatlarının Parafin/Olefin Oranları.

%Linyit-%Ayçiçek yağı	%Parafin/%Olefin
100-0	3.29
72-28	3.03
50-50	1.28
30-70	1.22
0-100	0.46

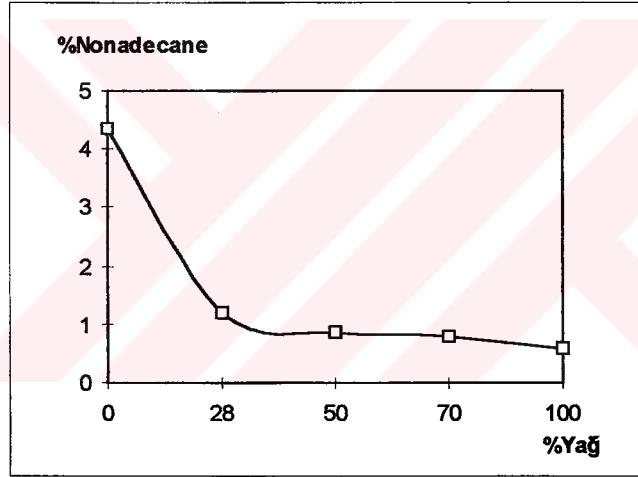
Tablo 4.3.'ten görüleceği üzere linyit için 3.29 olan parafin/olefin oranı, karışımdaki yağ oranı arttıkça azalmıştır. Ayçiçek yağı için parafin/olefin oranı 0.46'dır.

Tüm bu sonuçlar karışımdaki yağ miktarının artmasıyla ortamın hidrojen açısından fakirleştiğini ve olefin yapısının ağırlık kazandığını göstermektedir.

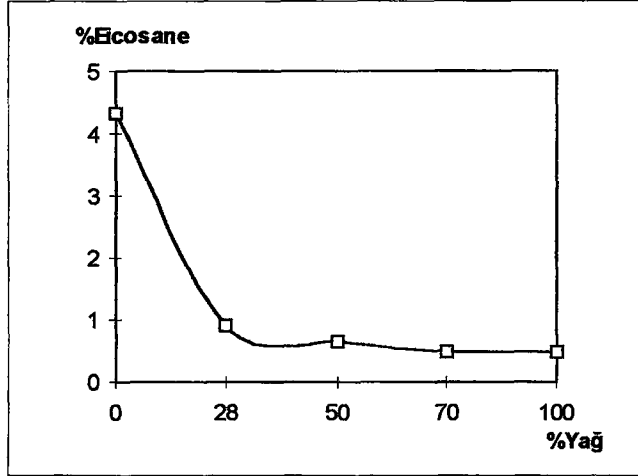
Birlikte pirolizin etkilerini, tek tek ürün bazında görebilmek amacı ile, linyit-ayçiçek yağı karışımlarının pirolizlerinden elde edilen sıvı ürünlerin n-hekzan eluatlarındaki bazı parafinlerin değişimleri Şekil 4.12., Şekil 4.13., Şekil 4.14. ve Şekil 4.15.'da verilmiştir.



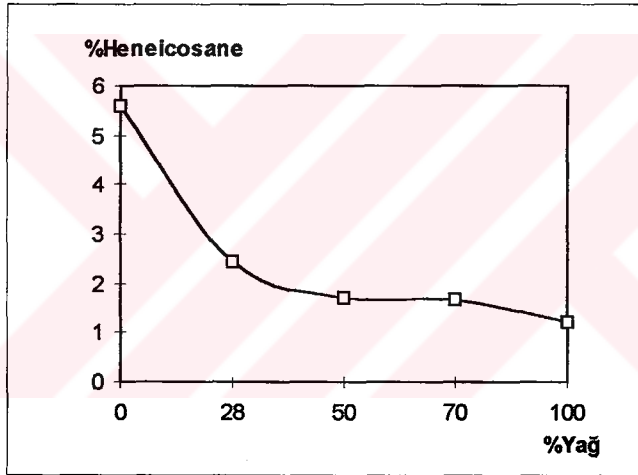
Şekil 4.12. Kuru Göynük Linyiti-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Pirolizleri Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürünlerin n-Hekzan Eluatlarındaki Oktadecane (C_{18-}) Değişimi.



Şekil 4.13. Kuru Göynük Linyiti-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Pirolizleri Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürünlerin n-Hekzan Eluatlarındaki Nonadecane (C_{19-}) Değişimi.



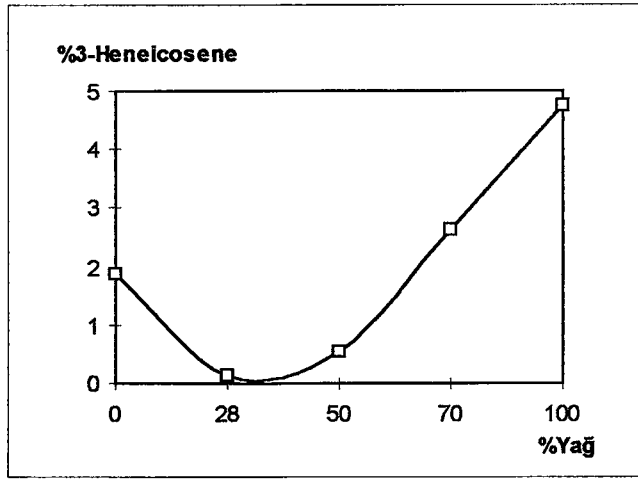
Şekil 4.14. Kuru Göynük Linyiti-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Pirolizleri Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürünlerin n-Hekzan Eluatlarındaki Eicosane (C₂₀-) Değişimi.



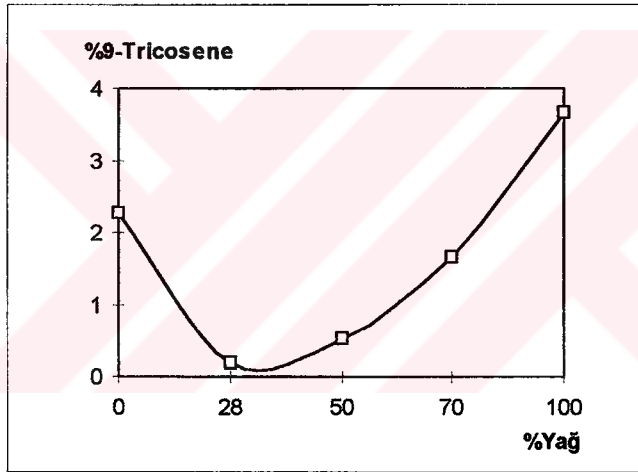
Şekil 4.15. Kuru Göynük Linyiti-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Pirolizleri Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürünlerin n-Hekzan Eluatlarındaki Heneicosane (C₂₁-) Değişimi.

Yukarıda verilen parafinlerin değişimleri incelendiğinde, karışımdaki yağ oranının artmasıyla parafin yüzdesinin azaldığı açıkça görülmektedir.

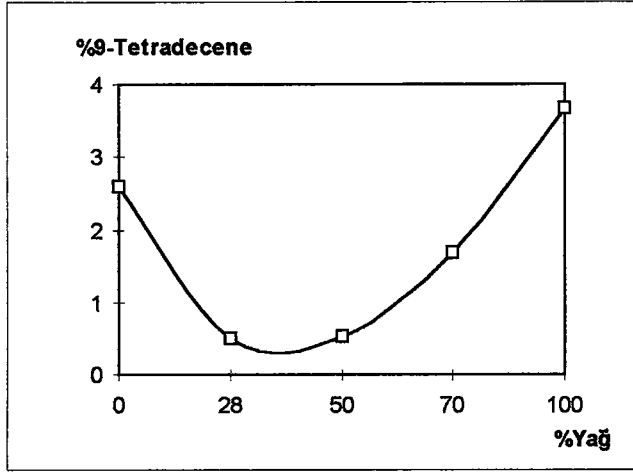
Birlikte pirolizin etkilerini, tek tek ürün bazında görebilmek amacı ile, linyit-ayçiçek yağı karışımlarının pirolizlerinden elde edilen sıvı ürünlerin n-hekzan eluatlarındaki bazı olefinlerin değişimleri Şekil 4.16., Şekil 4.17., Şekil 4.18. ve Şekil 4.19.'da verilmiştir.



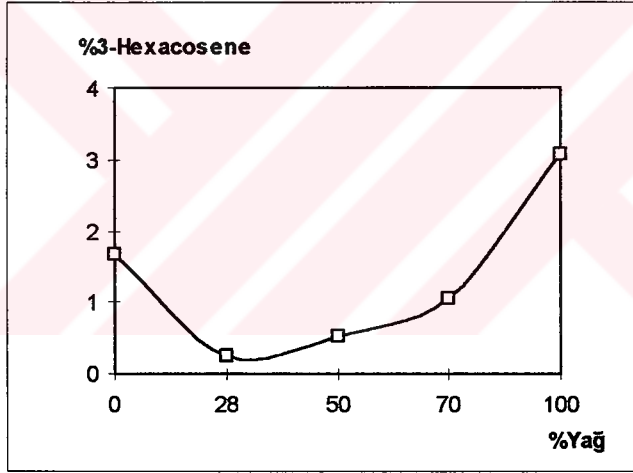
Şekil 4.16. Kuru Göynük Linyiti-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Pirolizleri Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürünlerin n-Hekzan Eluatlarındaki 3-Heneicosene (C_{21} -) Değişimi.



Şekil 4.17. Kuru Göynük Linyiti-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Pirolizleri Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürünlerin n-Hekzan Eluatlarındaki 9-Tricosene (C_{23} -) Değişimi.



Şekil 4.18. Kuru Göynük Linyiti-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Pirolizleri Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürünlerin n-Hekzan Eluatlarındaki 9-Tetradecene (C₂₄-) Değişimi.



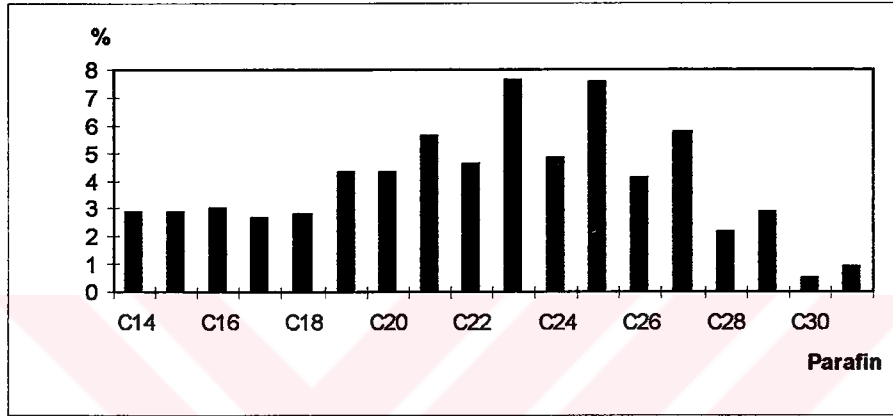
Şekil 4.19. Kuru Göynük Linyiti-Ayçiçek Yağı Karışımlarının Pirolizleri Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürünlerin n-Hekzan Eluatlarındaki 3-Hexacosene (C₂₆-) Değişimi.

Yukarıda verilen olefinlerin değişimleri incelendiğinde, linyit için belli bir değerde olan olefin yüzdesinin, linyite %28 oranında ayçiçek yağı eklenmesiyle hızla düştüğü, karışımdaki ayçiçek yağı oranının artmasıyla olefin yüzdesinin arttığı açıkça görülmektedir.

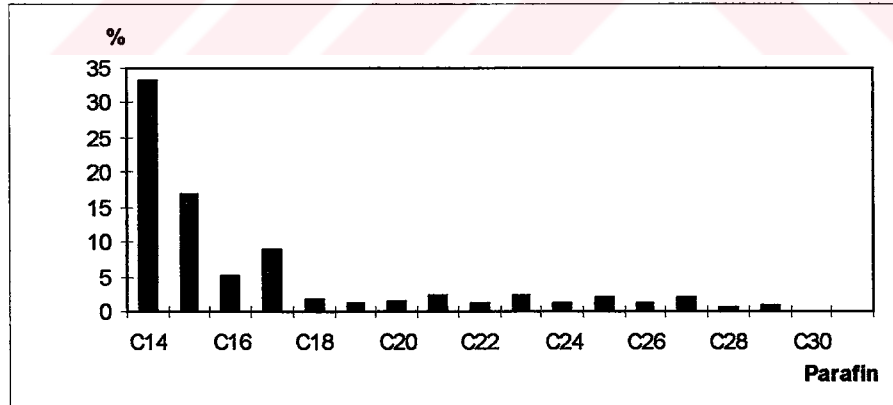
Şekil 4.12.-4.15.'de verilen parafin değişimleri ve Şekil 4.16.-4.19.'da verilen olefin değişimleri incelendiğinde, parafin ve olefin değişiminde birlikte pirolizin negatif

sinerjik etkisi görülmektedir. Birlikte pirolizin negatif sinerjik etkisi, Şekil 4.6.'da verilen sıvı ürünün alifatik dağılımında da görülmüştü.

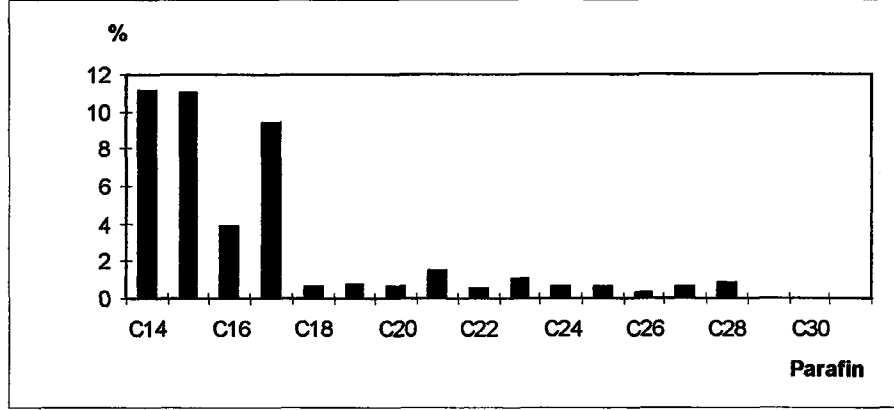
Şekil 4.20., Şekil 4.21., Şekil 4.22., Şekil 4.23. ve Şekil 4.24.'de linyit-ayçiçek yağı karışımlarının pirolizlerinden elde edilen sıvı ürünlerin n-hekzan eluatlarının parafin dağılımları verilmiştir.



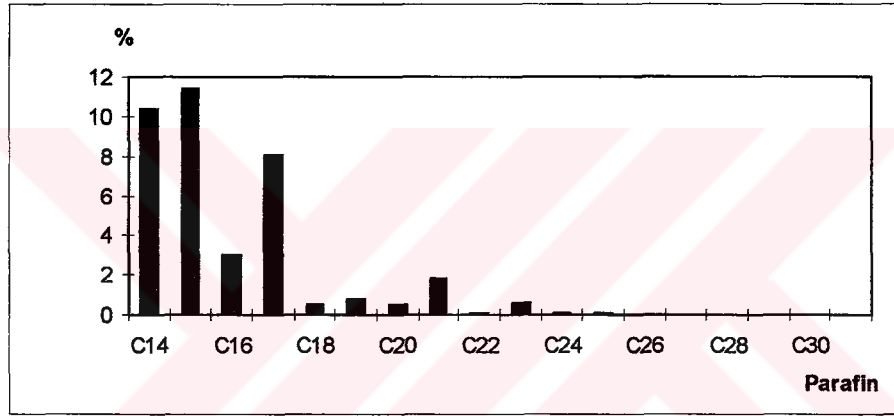
Şekil 4.20. Linyitin Pirolizi Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürünün n-Hekzan Eluatının Parafin Dağılımı.



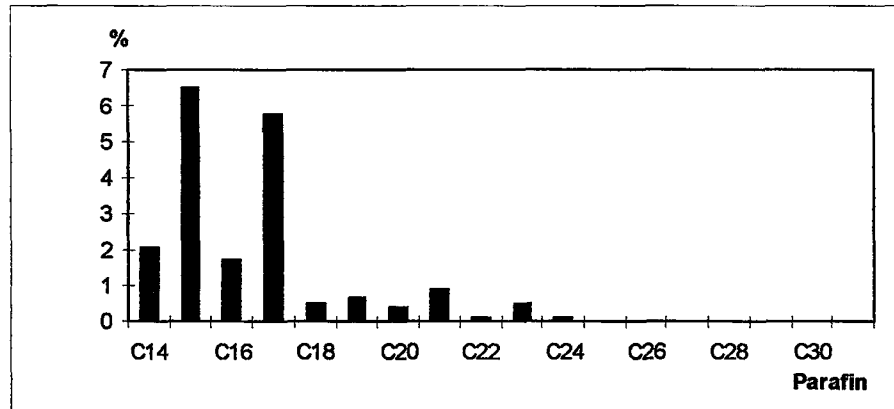
Şekil 4.21. %28 Ayçiçek Yağı İçeren Karışımın Pirolizi Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürünün n-Hekzan Eluatının Parafin Dağılımı.



Şekil 4.22. %50 Ayçiçek Yağı İçeren Karışımın Pirolizi Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürünün n-Hekzan Eluatının Parafin Dağılımı.



Şekil 4.23. %70 Ayçiçek Yağı İçeren Karışımın Pirolizi Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürünün n-Hekzan Eluatının Parafin Dağılımı.



Şekil 4.24. Ayçiçek Yağının Pirolizi Sonucu Elde Edilen Sıvı Ürünün n-Hekzan Eluatının Parafin Dağılımı.

Şekil 4.20.'de verilen linyitin pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-hekzan eluatının parafin dağılımı ile Şekil 4.21.'de verilen %28 yağ içeren karışımın pirolizinden elde edilen n-hekzan eluatının parafin dağılımı karşılaştırıldığında; birlikte pirolizin, parafin dağılımını tamamen değiştirdiği ve C₁₇'den sonraki parafinlerin konsantrasyonlarının büyük ölçüde düştüğü görülmektedir. Ayçiçek yağının pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-hekzan eluatının parafin dağılımında, C₁₇'den sonraki parafinlerin konsantrasyonlarının çok düşük olduğu görülmektedir. Birlikte pirolizin yol açtığı parafinik yapıdaki bu değişimin yağın yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Linyite kütlece %28 oranında yağ ilavesiyle hidrojenasyon reaksiyonlarının aniden durduğu görülmektedir.



GENEL SONUÇLAR

- Göynük linyiti ve ayçiçek yağının birlikte pirolizi sonucunda linyit ve ayçiçek yağı arasında sinerjik bir etkileşim tespit edilmiştir.

- Nemli kömür kullanılarak (%18 nem) yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar, kuru kömür (%3 nem) kullanılarak yapılan deneylerden elde edilen sonuçlarla benzerlik göstermektedir.

- Dönüşüm, karışımdaki yağ miktarının artması ile artmaktadır. %28 yağ içeren karışım için, dönüşümde teorik değere göre %5'lik bir artış, %70 yağ içeren karışım için ise, teorik değere göre %5'lik bir düşüş kaydedilmiştir.

- Sıvı ürün verimi, karışımdaki yağ miktarının artması ile artmaktadır. %28 yağ içeren karışım için, teorik değere göre %7'lik bir artış, %70 yağ içeren karışım için ise, teorik değere göre %4'lük düşüş kaydedilmiştir.

- Dönüşüm, sıvı ürün ve kalıntı değişimleri arasında bir paralellik mevcuttur. Dönüşüm arttığında, kalıntı miktarı azalmakta sıvı ürün miktarı artmaktadır. Dönüşüm azaldığında ise, kalıntı miktarı artmakta sıvı ürün miktarı azalmaktadır.

- Silikajel kolon kromatografisi sonuçları, alifatik ürün dağılımında birlikte pirolizin negatif sinerjik etkisini göstermektedir. Aromatik ürün dağılımında da birlikte pirolizin negatif sinerjik etkisi görülmektedir. Polar ürün dağılımında ise birlikte pirolizin pozitif sinerjik etkisi görülmektedir.

- Alifatik ve aromatik yapıda görülen negatif sinerjik etki, ortamdaki hidrojen noksanlığından kaynaklanmaktadır. Piroliz aşamasında oluşan serbest radikaller ortamda yeterince hidrojen olmadığı için hidrojenasyon reaksiyonlarına maruz kalamamaktadır. Bunun sonucunda alifatik ve aromatik yapıda düşüş gözlenmiştir.

- Polar yapıda görülen pozitif sinerjik etkinin, yağın yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. Orjinal yağda oksijen bağları ve doymamış yapı mevcuttur. Bu yapı polar dağılımda bir artışa yol açmıştır.
- Birlikte pirolizde görülen tüm bu değişimlerin nedenlerinden biri, moleküler yapı olarak birbirinden oldukça farklı olan iki maddenin ısısal bozunma reaksiyonlarının farklı sıcaklıklarda başlaması olabilir.
- n-hekzan eluatının GC-MS sonuçları, karışımdaki yağ miktarının artması ile parafin yüzdesinin düştüğünü göstermiştir. (Parafin yüzdesi %100 linyit için %70, %100 yağ için %20)
- n-hekzan eluatının GC-MS sonuçları, karışımdaki yağ miktarının artması ile olefin yüzdesinin arttığını göstermiştir. (Olefin yüzdesi %100 linyit için %21, %100 yağ için %40)
- Parafin/Olefin oranı karışımdaki yağ miktarının artması ile azalmıştır. %100 linyit için 3.3 olan bu oran, %100 yağ için 0.5'dir.
- Parafinik yapıdaki düşüş ve olefinik yapıdaki artış birlikte değerlendirildiğinde; linyit-ayçiçek yağının birlikte pirolizinde, karışımdaki yağ miktarının artışıyla ortamdaki serbest hidrojen miktarının azaldığı, bu nedenle hidrojenasyon reaksiyonlarının gerçekleşemediği ve olefin yapısının ağırlık kazandığı sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] 1996 Enerji Raporu, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi Yayını, s.1-39, Ankara, 1996.
- [2] DANDİK, L., Kullanılmış Yağların Pirolizi ile Organik Kimyasallar ve Yakıt Üretimi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1996.
- [3] KURAL, O., Linyit ve Kullanım Alanları, KURAL, O.(Editör), Kömür, s.297-299, Kurtiş Matbaası, İstanbul, 1991.
- [4] TROMP, P.J.J., Coal Pyrolysis, Ph. D. Thesis, University of Amsterdam, p.6-19, Amsterdam, 1987.
- [5] BROOKS, J., Organic Maturation Studies and Fossil Fuel Exploration, Ed. BROOKS, J., p.1-39, Academic Press, London, 1981.
- [6] ÇİTİROĞLU, M., Pyrolysis Processes and Characterization Studies on Three Solid Fuels, Ph.D. Thesis, İTÜ, İstanbul, 1993.
- [7] ÇİTİROĞLU, M., Pyrolysis Studies on Turkish Oil Shale and Lignites, M. Phil. Thesis, Univ. Strathclyde, 1989.
- [8] ÖZPEKER, I., Kömür Oluşumu Petrografisi ve Sınıflandırılması, Kömür, KURAL, O.(Editör), s.20-27, Kurtiş Matbaası, İstanbul, 1991.
- [9] ERDEM-ŞENATALAR, A., Kömürlerin Sıvılaştırılması, Kömür, KURAL, O., (Editör), s.739, Kurtiş Matbaası, İstanbul, 1991.
- [10] PAN, V.H., MACIEL, G.E. The Analysis of Three Representative Premium Coals by ¹³C Nuclear Magnetic Resonance, Fuel, Vol. 72, p.451- 468, 1993.
- [11] MONNTHIOUX, M., LANDAIS, P., Evidence of Free but Trapped Hydrocarbons in Coals, Fuel, Vol. 66, p.1703-1708, 1987.
- [12] EKİNCİ, E., OKUTAN, H., Piroliz-Düşük Sıcaklık Karbonizasyonu, Kömür, KURAL, O.(Editör), s.632-650, İstanbul, 1991.
- [13] SNAPE, C.E., Similarities and Differences of Coal Reactivity in Liquefaction and Pyrolysis, Fuel, Vol. 70, p.285-288, 1991.

- [14] SCOUTEN, C.S., Fuel Science and Technology Handbook, Ed. SPEIGHT, J.G., Chapter 29, Marcel Dekker, 1990.
- [15] EKSTROM, A., FOOKES, C.J.R., LOEH, H.J., RANDALL, C.H., ROVERE, C., ELLIS, J., CRISP, P.T., Chemical and Pyrolysis Characteristics of Two Types of Oil Shale from the Condor Deposit in Queensland Australia, Fuel, Vol. 66, p.1133-1138, 1987.
- [16] SOLOMON, P.R., HAMBIEN, D.G., SERIO, M.A., YU, Z.Z., CHARPENAY, S.A., Characterization Method and Model for Predicting Coal Conversion Behaviour, Fuel, Vol. 72, p.469-488, 1993.
- [17] ÇİTİROĞLU, M., SNAPE, C.E., LAFFERTY, C.J., EKİNCİ, E., BARTLE, K.D., Influence of Pyrolysis Conditions on the Yield and Composition of Oil from Turkish Oil Shales, DGMK Conference on Pyrolysis, September, Essen, Germany, 1989.
- [18] GRAFF, R.A., BRANDES, S.D., Modification of Coal by Subcritical Steam: Pyrolysis and Extraction Yields, Energy and Fuels, Vol.1, p.84-88, 1987.
- [19] EKİNCİ, E., ÇİTİROĞLU, M., PÜTÜN, E., LAFFERTY, C.J., SNAPE, C.E., Effect of Steam and Hydrogen Pressure on Fixed-Bed Pyrolysis, Fuel, Vol.70, p.1347-1351, 1991.
- [20] ÇİTİROĞLU, M., SNAPE, C.E., LAFFRETY, C.J., EKİNCİ, E., BARTLE, K.D., Oil Yield for a Turkish Oil Shale, Erdöl und Erdgas Petrochemie, Vol.11, p.442- 443, 1990.
- [21] CARTER, S.D., ÇİTİROĞLU, M., GALLACHER, J., SNAPE, C.E., MITCHELL, S., LAFFERTY, C.J., Secondary Coking and Cracking of Shale Oil Vapors from Pyrolysis or Hydropyrolysis of a Kentucky Cleveland Oil Shale in a Two-Stage Reactor, Fuel, Vol.73, p.1455-1458, 1994.
- [22] ÇİTİROĞLU, M., TÜRKAY, S., ÇEPNİ, Z.I., SNAPE, C.E., Fixed Bed Pyrolysis and Hydropyrolysis of an Immature Type 1 Turkish Oil Shale and Lignite, Environmental Technology, Vol.15, p.333-342, 1994.
- [23] ÇİTİROĞLU, M., EKİNCİ, E., TOLAY, M., FRERE, B., Analysis of the Turkish Oil Shales, Eastern Oil Shale Symposium, Lexington, Kentucky, USA, 1991.
- [24] İLİUSLU, K., Yağ Bitkileri ve Islahı, s.84, Orkun Yayınevi, İstanbul, 1973.

- [25] Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Fourth Edition, Vol. 1, p.368-429, John Wiley and Sons, 1979
- [26] ÇETİNKAYA, S., The Potential of Using Sunflower Oil as a Fuel for Diesel Engines, Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi, Cilt 17, No.4, s.21-32, 1995.
- [27] ARABACIOĞLU, A.B., Linyit ve Asfaltit Karışımlarının Düşük Sıcaklık Pirolizi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1991.
- [28] UZLUK, B., Seyitömer Bitümlü Şist ve Linyitinin Değişik Proses Şartlarında Pirolizi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1990.
- [29] HEIDECKE, H., OELERT, H.H., XIONG, L.H., Copyrolysis and Coliquefaction of Blended Mixtures from Hardcoal, Municipal Waste and Petroleum Residue, Erdöl Erdgas Kohle, Volume 106, 1990.
- [30] MCGHEE, B., NORTON, F., SNAPE, C. E., HALL, P. J., The Copyrolysis of Poly(vinylchloride) with Cellulose Derived Materials as a Model for Municipal Waste Derived Chars, Fuel, Volume 74, 1995.
- [31] BRAEKMAN-DANHEUX, C., BRUART, F., FONTANA, A., LABANI, A., Pyrolysis of Coal and Waste Oil Mixtures, Elsevier, p.873-876, Amsterdam, 1995.
- [32] SUELVE, I., MOLINER, R., LAZARO, M.J., IBARRA, J.V., Evaluation of Synergism in Coal/Heavy Oil Copyrolysis by Pyrolysis/Gas Chromatography, Elsevier Science, p.877-880, 1995.
- [33] ÖZDEMİR, M., AKAR, A., EKİNCİ, E., Bitümlü Fıstık ve Plastiklerin Kopyrolizi, UKMK 2. Bildiri Kitabı, TÜRKAY, S., TANTEKİN-ERSOLMAZ, Ş. B., YARDIM, M. F.(Editörler), İTÜ, İstanbul, 1996.
- [34] SYNDER, L.R., SAUNDERS, D.L., Chromatography in Petroleum Analysis, Ed. ALTGELT, K.H., GROW, T.H., Marcel, New York, 1979.
- [35] COCKS, L. V., REDE, van C., Laboratory Handbook for Oil and Fat Analyst, Academic Press Inc., London, 1966.
- [36] KAUFMANN, H. P., Analyse der Fette und Fettprodukte, Vol.1, p.571, Springer-Verlag, Berlin, 1958.

ÖZGEÇMİŞ

1972 yılında İstanbul'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini İstanbul'da tamamladıktan sonra 1989 yılında İ.T.Ü. Kimya Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'ne girdi. 1995 yılında Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. Aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Programı, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı.

