



K.Ü. REKTÖRLÜĞÜ KÜTÜPHANE ve DOKÜMANTASYON BAŞKANLIĞI	
ECM. NO.	13119/3
FİLTRE	200

0-10 mm ZONGULDAK TAŞKÖMÜRÜNÜN  
SÜPERKRİTİK GAZ EKSTRAKSİYONU

Doktora Tezi

As. Ramazan CEYLÂN

Doktorayı yöneten : Prof. Dr. Aral OLCAY

Doktora komisyon üyeleri :

Trabzon - 1978

Doklam 7



Bu çalışma, Mart 1975-Mayıs 1978 tarihleri arasında, AÜ Fen Fakültesi Sınai ve Tatbiki Kimya Kürsüsünde Prof. Dr. Aral OLCA Y yönetiminde yapılarak KTÜ Temel Bilimler Fakültesine doktora tezi olarak sunulmuştur.

Mayıs 1978



T E Ş E K K Ü R

Doktora konumun seçimi ve çalışmalarımın yönetilmesinde ilgilerini, yardımlarını bir an olsun esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof.Dr. Aral OLCA Y'a en derin şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Ayrıca, AÜ Fen Fakültesi Sina i Kimya Kürsüsü Araştırma Laboratuvarından yararlanmam konusunda, devamlı destek olan ve yardımlarını esirgemeyen başta kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Aral OLCA Y olmak üzere tüm kürsü elemanlarına teşekkür ederim.

Ramazan C E Y L Â N



## Ö Z E T

Son yıllardaki petrol krizinden sonra, kömür bütün dünyada önem kazanmakta, kömüre sıvı yakıt ve kimyasal ham madde kaynağı olarak bakılmaktadır. Ülkemizde petrol yataklarının sınırlı oluşuna karşılık, kömür potansiyelimizin fazlalığı, kömürün önemini Türkiye için daha da artırmaktadır.

Bugüne kadar kömürden sıvı yakıt ve kimyasal ham madde üretimi, genellikle kömürün pirolizi ile yapılırken, zamanımızda farklı proseslerle sıvı ürünlere dönüştürülmesi üzerinde çalışmalar yoğunlaşmaktadır. Bu metodlar arasında kömürün süperkritik şartlarda ekstraksiyonu ümit vaat etmektedir. Kömürün doğrudan doğruya hidrojenasyonu ile sıvı ürünlere dönüştürülme imkanı varsa da, kömür yapısı bilinmeden uygun katalizör seçimi mümkün değildir. Kömürün süperkritik gaz ekstraksiyonunda meydana gelen ürünlerin kimyasal yapısı bilindiğinden, hidrojenasyon için uygun katalizör seçimi de kolaylaşacaktır.

Süperkritik gaz ekstraksiyonu, çözücünün kritik sıcaklığı ve basıncı üzerinde yapılmakta, ekstraksiyon verimi basınçla artmaktadır. Ekstraksiyon şartlarında kömür pirolize uğramadığından, ekstrakt'ın incelenmesi kömürün molekül yapısı hakkında doğrudan bilgi edinme imkanını doğurmaktadır.

Sunulan tezde, % 69,51 sabit C ( susuz-külsüz kömür üzerinden ) ihtiva eden 0-10 mm Zonguldak taş kömürü, 360°C sıcaklıkta, 140 atm basınç altında 1 litrelik karıştırıcılı otoklavda toluen ile -süperkritik şartlarda- ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon verimi susuz-külsüz kömürün % 24,58 'i olarak bulun-

muştur. Süperkritik gaz ekstraktı, değişik organik çözücülerle ekstrakte edilerek petrol eterinde çözünen, petrol eterinde çözünmeyip benzende çözünen ve hem petrol eterinde hem de benzende çözünmeyen olarak üç ana kısma ayrılmıştır. Benzende çözünen kısım, kimyasal ayırım metodu ile fenoller+asitler, bazlar ve nötral bileşiklere ayrılmıştır. Bunu takiben, silikajel ve sephadex LH-20 kolonlarında fraksiyonların daha fazla ayrılmaları sağlanmıştır. Bu suretle elde edilen ürünler, gaz kromatografisi-kütle spektrometresi birleşik sistemiyle incelenerek, Zonguldak taşkömürünün kimyasal yapısı ve özellikleri aydınlatılmağa çalışılmıştır.

## S U M M A R Y

Following the petrol crisis in recent years, coal has been attracting attentions all over the world and is considered as a source of liquid fuel and chemical raw material. In contrast to the limited petrol reserves, Turkey's coal reserves are rich and this fact increases the importance of coal in our country.

While liquid fuels and chemical raw materials have been produced from coal mainly by prolysis, coal, current works have been extensively directed towards the different processes in order to extract some liquid products from coal. Among these methods the extraction of coal under supercritical conditions is a promising one. Although there is the possibility for coal to be converted into liquid products directly by hydrogenation, the selection of a suitable catalyst is impossible without knowing the chemical structure of coal. Since the chemical structure of the products formed during supercritical extraction is known, the selection of a suitable catalyst for hydrogenation will be simplified.

The supercritical gas extraction is carried out at above the critic temperature and pressure of the solvent, the yield of liquid products increases with increasing pressure. Since coal under the extraction conditions doesn't undergo pyrolysis, the investigation of the extracts provide the possibility of obtaining direct information about the molecular structure of coal.

In this work, Zonguldak coal ( 0-10 mm ) containing 69,5 % fixed C ( d.a.f ) has been extracted at 360°C under 140 atm

pressure -supercritical conditions- with toluen in an  
autoclave. It has been found that the efficiency of extraction  
is 24,58 % of dry ash free coal. The supercritical gas extracts  
have been separated into three fractions ; by solvent  
fractionations -petroleum ether solubles, petroleum ether  
insolubles benzene solubles and petroleum ether and benzene  
insolubles-. The benzene soluble fractions have been separated  
into phenols + acids, basis and neutral compounds by chemical  
methods, in addition to this the fractions were separated by  
silica-gel and gel permeation chromatography. The fractions  
obtained have been analized by means of a combined system of  
gas chromatography and mass spectrometer. The properties and  
chemical structure of the products have been discussed.

# İ Ç İ N D E K İ L E R



TEŞEKKÜR

ÖZET

SUMMARY

1. GİRİŞ	1
1.1- Kömürün Menşei	3
1.2- Kömür Yapısını Aydınlatma Çalışmaları	5
2. SÜPERKRİTİK GAZ EKSTRAKSİYONU	11
2.1- Adlandırma	11
2.2- Tarihçe	12
2.3- Sıkıştırılmış Gazların Yoğunluğu	13
2.4- İstatistikî Mekanik	15
2.5- Çözünürlüğün Arttırılma Şartları	19
3. KROMATOĞRAFI	22
3.1- Kolon Kromatografisi	22
3.2- Gaz Kromatografisi	24
3.2.1- Gaz Kromatografisi Teorisi	26
3.2.2- Gaz Kromatografisi	30
3.2.3- Uygulama	35
4. KÜTLE SPEKTROMETRESİ	37
4.1- Kütle Spektrometresinin Teorisi	37
4.2- Kütle Spektrometre Cihazı	39
4.2.1- İyonlaştırma Ünitesi	40
4.2.2- Kütle Ayırma Ünitesi	42
4.2.3- İyon Toplayıcı-Çoğaltıcı ve Kaydedici	45
4.2.4- Numune Enjeksiyon Üniteleri	45
4.3- Kütle Spektrumlarının Açıklanması	46
4.3.1- Bazı Organik Bileşiklerin Kütle Spektrumları	48
5. DENEYLER	51
5.1- Numunenin Hazırlanması ve İmmediat (Proximate) Analiz	51
5.2- Otoklavda Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu ve Ekstraktın Elde Edilmesi	51
5.3- Ekstraktın Fraksiyonlanması	54
5.3.1- Çözücü Ekstraksiyonu İle Ayırma	54
5.3.2- Kimyasal Yolla Ayırma	56
5.3.3- Petrol Eterinde Çözünenlerin (P.E.Ç.) Kolon Kromatografisiyle Ayrılması	58
5.3.4- Benzende Çözünen Nötral Bileşiklerin (N) Jel-Permasyon ( Gel-Permeation ) Kromatografisiyle Ayrılması	59
5.3.5- Gaz Kromatografisiyle Yapılan Analizler	59
5.4- Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC/MS) Birleşik Sistemiyle Yapılan Analiz	62



6. DENEY SONUÇLARI ve YORUMU	64
6.1- Zonguldak Taşkömürünün Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu	65
6.2- Kömür Ekstraktının Fraksiyonlanması	68
6.3- Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi Birleşik Sistemiyle Yapılan Analiz	71
6.4- Alifatik Bileşikler	72
6.5- Petrol Eterinde Çözünmeyip Benzende Çözünen Nötral Bileşikler	78
6.5.1- Aromatik Hidrokarbonlar	78
6.5.2- Hetero Atomlu Bileşikler	88
6.6- Petrol Eterinde ve Benzende Çözünmeyenler	88
7. SONUÇ	93
8. KAYNAKLAR	94
ÖZGEÇMİŞ	101



## 1. G İ R İ Ő

Kömürün önemi, bilhassa son yıllardaki petrol krizinden sonra, bütün dünyada gün geçtikçe artmaktadır. Kömüre sıvı yakıt ve kimyasal ham madde kaynağı olarak bakılmaktadır. Bilindiği gibi ülkemizin toplam ihracat gelirinin yarısından çoğu petrol ithalatına yatırılmaktadır. Türkiye'nin petrol rezervinin oldukça sınırlı-az olmasına karşılık, kömür potansiyelinin mühim boyutlarda olduğu, özellikle linyit yataklarının ilerisi için değerlendirildiğinde, fevkalade imkanlar vereceği aşıkardır<sup>1</sup>.

Bugüne kadar, kömürden sıvı yakıt ve kimyasal ham madde üretimi genellikle kömürün pirolizi ve hidrojenasyonu ile gerçekleştirilirken, zamanımızda farklı proseslerle sıvı ürünlere dönüştürülmesi üzerinde çalışmalar yoğunlaşmaktadır. Bu metodlar arasında kömürün süperkritik gaz ekstraksiyonu ümit vaad etmektedir. Kömürün sıvı ürünlere dönüştürülmesinden amaç, kömürdeki H/C oranını artırarak petroldeki orana ulaştırmak, hiç değilse yaklaştırmaktır.

Kömür, piroliz esnasında sıcaklık etkisiyle bozunarak kok, katran, su ve gaza dönüşmektedir.

Kömür → kok + katran + su + gaz

Kokta H/C oranı orjinal kömürden düşükken, katranda daha büyüktür. Pirolize dayanan pekçok prosesler geliştirilmiş olup, bunların en önemlileri Coed<sup>2</sup>, Toscoal<sup>3</sup>, Garrett<sup>4</sup>, Lurgi<sup>5</sup> prosesleridir.

Kömürün hidrojenasyonu ya doğrudan doğruya katalizörlerin yardımıyla  $H_2$  gazı ile, ya da tetralin, dekalin gibi hidrojen veren çözücülerle kömürü reaksiyona sokarak gerçekleştirilmektedir. Bu konuda Synthoil<sup>6</sup> prosesi geliştirilmiştir.

Son yıllarda, kömürün süperkritik gaz ekstraksiyonu geliştirilmiştir. Maddocks ve J. Gibson<sup>7</sup> yaptıkları bir çalışmada, bu prosesin ekonomik olduğunu savunmuşlardır. Halen bu konuda İngiltere ve Amerika'da pek çok çalışmanın patenti alınmıştır.

Kömürün süperkritik şartlarda ekstraksiyonu<sup>8</sup> sıcaklık ve basınç altında gaz ile yapılmaktadır. Yüksek sıcaklıkta kaynayan maddeler ve kömürün uçucu ürünleri gaz fazına geçmektedir. Prosesde uygulanan şartlarda, kömürün pirolize uğramasına dikkat edildiğinden, termik bozunmanın önüne geçilmektedir. Bu sebeple elde edilen ekstrakt, Vahrman<sup>9,10</sup> tarafından ileri sürülen teoriye göre, kömürün gözeneklerinde ( mikro porlarında ) tutunmuş maddeleri içermektedir.

Kömürün süperkritik gaz ekstraksiyonunun, pirolizine ve hidrojenasyonuna kıyasla birtakım üstünlükleri vardır. Şöyleki; piroliz esnasında çıkan gazlarla hidrojen kaybı olduğu halde, süperkritik ekstraksiyonda, gaz çıkışı yok denecek kadar az olduğundan, hidrojen kaybı hemen hemen yoktur. Süperkritik ekstraksiyonun sıvı ürün verimi, pirolizin veriminden oldukça yüksektir<sup>11</sup>. Kömürün hidrojenasyonunda kullanılan katalizörün sıvı ürünü kirletme problemi süperkritik gaz ekstraksiyonunda yoktur. Kömürün yapısı bilinmeden hidrojenasyon için, uygun katalizör seçimi mümkün değildir. Süperkritik ekstraksiyon ürünleri bozunmaya uğramadan üretildiklerinden, ekstraktın incelenmesi kömürün yapısı hakkında doğrudan bilgi edinme imkanını kazandıracığından, hidrojenasyon için uygun katalizör seçimi de kolaylaşacaktır.

Sunulan çalışmada süperkritik gaz ekstraksiyon verimi ile piro-  
liz verimi karşılaştırılarak, ekstraksiyon veriminin daha yüksek  
olduğu görülmüştür.

Sunulan tezin amacı, 0-10 mm Zonguldak taşkömürünü süper-  
kritik gaz ekstraksiyonuna tabi tutarak, ekstraksiyon ürünleri-  
nin fraksiyonlara ayrılması ile elde edilen ürünleri gaz kroma-  
tografisi-kütle spektrometresi birleşik sistemiyle inceliyerek,  
Zonguldak taşkömürünün özelliklerini ve kimyasal yapısını aydın-  
latmağa çalışmaktır.

### 1.1- Kömürün Menşei

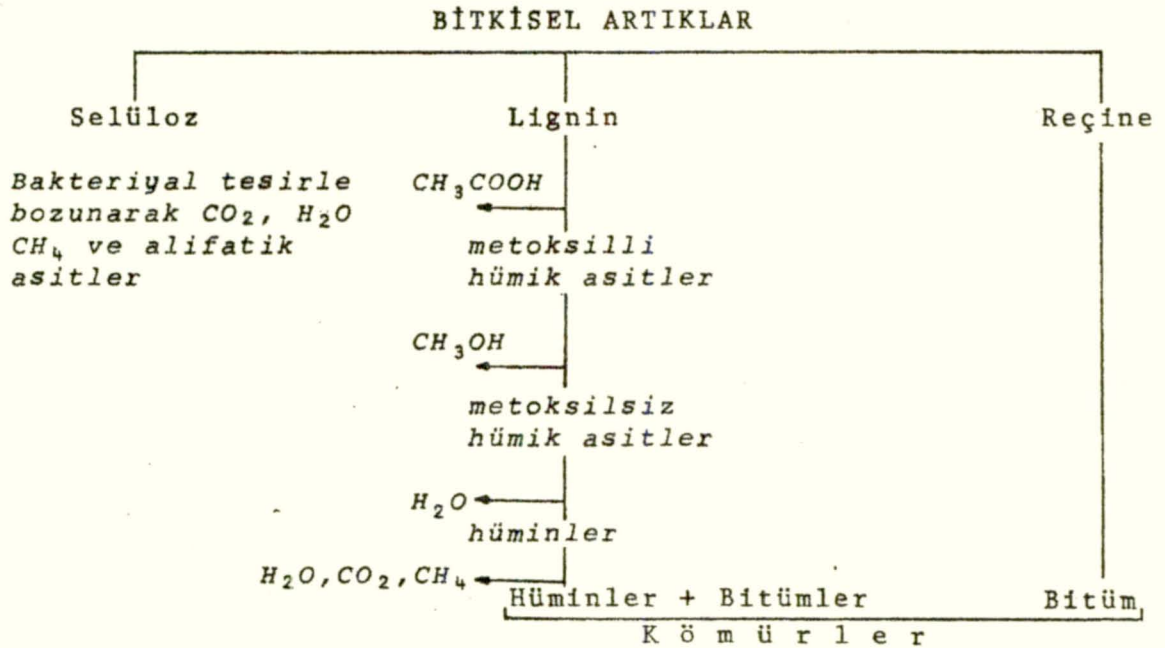
Kömür bitkilerin bozunmasından meydana gelmiştir<sup>12</sup>. Bu bo-  
zunma değişik kademelerde durmuş, bu sırada odunun kimyasal ve  
fiziksel özellikleri jeolojik olaylar sonucunda değişmiştir. Bit-  
kide bulunan bileşiklerin kimyasal değişmesi sırasında H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>  
ve CH<sub>4</sub> gazları ayrılarak bitki önemli derecede değişmiştir. Fi-  
ziksel değişiklik ile de renk kararmış ve sertlik artmıştır.

Linyit kömürlerinin bazıları kahverengi-siyah olup, gözle  
muayenesinde bitkisel yapıyı görmek mümkündür. Taşkömürlerin-  
de ise ancak, mikroskopik muayene ile hücrel dokularda sporlar  
ve reçine partikülleri görülebilir. Antrasitler siyah sert olup,  
bitkisel artıkları gözlemek oldukça zordur.

Bitkilerin turbadaki bulunuş şartları, jeolojik değişim  
sonucu meydana gelen basınç ve ısı kömürün özelliklerini çok et-  
kiler<sup>13</sup>. Bazı kömürler bitkilerin yanında hayvan artıklarını da  
ihtiva ederler. Kömürlerde daima inorganik maddeler de vardır.  
Bunların cinsi ve miktarı kömür kalitesine tesir eder. Bitkile-  
rin ilk bozunmaları ile turbalar, sonra linyitler, taşkömürleri  
ve antrasitler oluşur.

Kömür menşeinin bitkisel olduğu bilinmekte, fakat kömürün bitkilerin temel yapısını oluşturan selüloz ya da ligninden meydana geldiği konusu tartışılmaktadır. 1922 yılına kadar, kömürün selülozdan oluştuğu düşünülmüştür. Bu fikir, Bergius'un<sup>14</sup> kömürleştirme deneyleri ile desteklenmiştir. Bergius, selülozu su ile baskı altında 330-400°C'a ısıtmış ve kömürümsü bir madde elde etmiştir.

1922 yılında Fischer ve Schrader<sup>15</sup>, kömürün selülozdan değil de Ligninden oluştuğunu ileri sürmüşlerdir. Bunlara göre, bitkideki selüloz küçük organizmaların tesiriyle tamamen bozunmağa uğramış, ortamdaki su ve gaz teşekkülü ile ayrılmıştır. Lignin ise bozunması ileri gitmeyip, ancak asetil ve metoksil gruplarını kaybederek alkalilerde çözünebilir hümitik asitlere dönüşmüştür. Bu madde de daha fazla bozunarak, metan, karbondioksit ve suyun ayrılmasıyla kömürlere dönüşmüştür. Fischer ve Schrader'in teorilerine lignin teorisi de denir. Lignin teorisine göre kömürün oluşumu, Şekil 1.1'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.1- Lignin teorisine göre kömürün oluşumu.

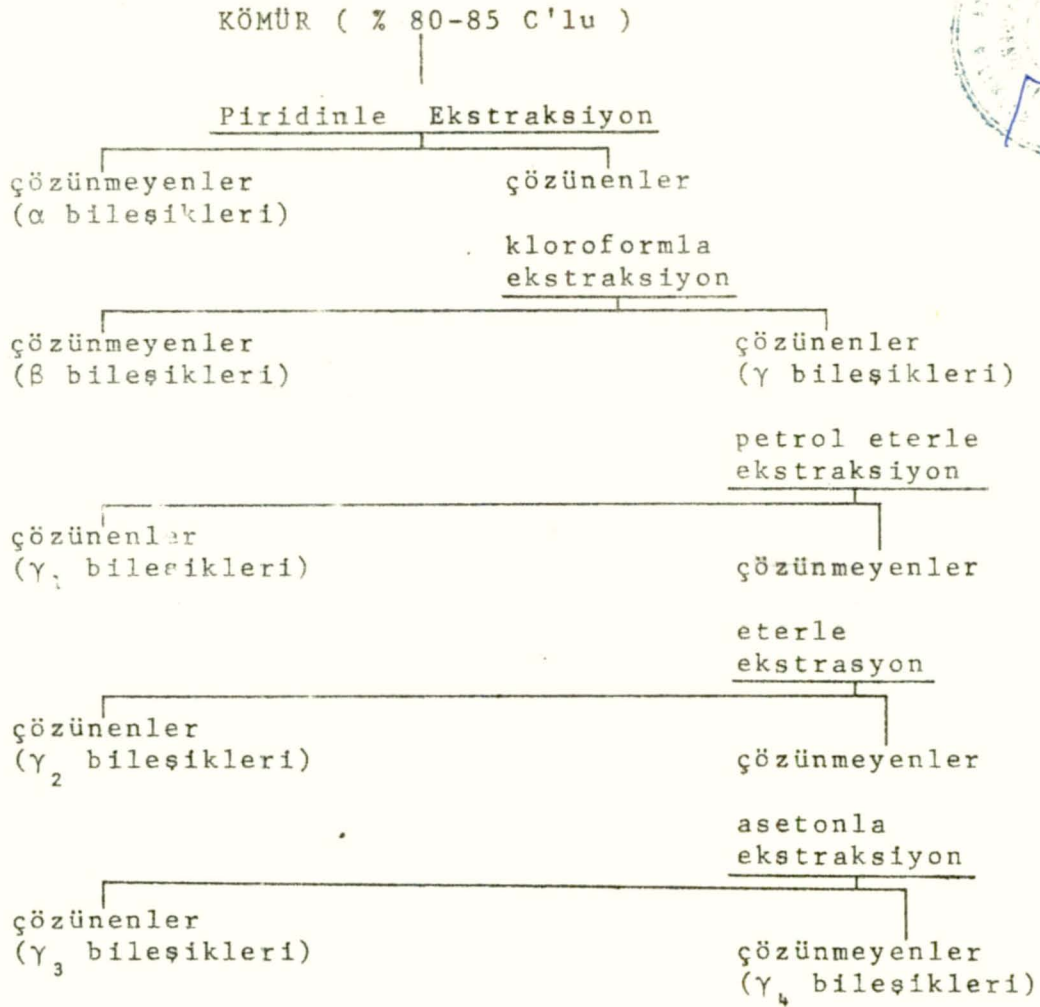
Enders<sup>16</sup>, Maillard'ın çalışmalarına temel alarak hümik asitlerin hem selülozdan hem de Ligninden meydana geldiğini savunmuştur. Flaig<sup>17</sup> ise, hümik asitlerin, ligninin biyolojik olarak parçalanmasıyla teşekkül ettiğini savunmaktadır. A.Olcay ve çalışma arkadaşları<sup>18</sup> üç tersiyer linyitin mutedil oksidasyon ürünlerinin incelenmesinden, bu linyitlerin, vanilik lignin ihtiva eden bitkilerin bozunmalarından teşekkül ettiğini ileri sürmüşlerdir. Manskaya<sup>18</sup> pek çok linyitte lignin monomerlerini bulmuştur.

### 1.2- Kömür Yapısını Aydınlatma Çalışmaları

Kömürün özellikleri hakkında ilk bilgiler immediat ( proximate ) ve ultimate analiz ile sağlanır<sup>19</sup>. İmmediat analiz metodunda, kömürde su, kül, uçucu madde, sabit karbon tayinleri çok çabuk ve seri yapılabilir. Ultimate analiz ile de kömürde bulunan hidrojen, karbon, oksijen ve azot miktarları tayin edilir. Bazı hallerde kükürt, fosfor tayinleri de yapılır.

Kömürün kimyasal yapısını aydınlatmak için araştırmacılar başlıca kömürün ekstraksiyon, oksidasyon<sup>20</sup>, piroliz<sup>21</sup> halojenasyon<sup>22</sup>, hidroliz<sup>23</sup> ürünlerinin incelenmesi üzerinde durmaktalar. Burada, tez konusu ile yakın ilgisinden dolayı, kömürün ekstraksiyonu üzerinde durulacaktır.

Kömürün sistematik ekstraksiyonu ilk defa 1860 yılında, De Marsilly<sup>24</sup> tarafından yapılmıştır. De Marsilly kömürü benzen, alkol, eter gibi organik çözücülerle kaynatmıştır. Vignon<sup>24</sup>, 1914 de kinolinle koklaşma özelliği yüksek olan bir kömürden % 50 ekstrakt elde etmiştir. Kömür için çok iyi bir çözücü olan piridini, 1919 yılında Wheeler<sup>24,25</sup> denemiştir. Kömürü piridinle kaynatarak ( 115°C ), Şekil 1.2-'de görülen  $\alpha, \beta, \gamma$  ile temsil ettiği kısımlara ayırmıştır.



Şekil 1.2- Piridin ekstraktının fraksiyonlanması.

Fischer ve çalışma arkadaşları<sup>26</sup>, kömürü benzenle 55 atm basınç ve 275°C sıcaklıkta, yüksek basınca dayanıklı bir çelik bomba içinde, ekstrakte ederek % 6,7 ekstrakt elde etmişlerdir. Buna karşılık 1 atm basınç, 80°C lık sıcaklıkta benzenle Osterfield bitümlü kömüründen ancak % 0,1 lık ekstrakt elde edilebilmiştir. Görüldüğü gibi sıcaklık ve basıncın artması, çözümlülüğü bir hayli artırmaktadır.

Fischer ve arkadaşları, ekstraktı hafif petrol eter ile kaynatarak, petrol eterinde çözünenlere " oel bitumen", çözünmeyenlere " fest bitumen" demişlerdir.

Bitümlerin kömüre koklaşma özelliği verdiği yine yapılan deneyler sonucunda anlaşılmıştır.

Pek çok araştırmacı<sup>27</sup> çözücünün fiziksel özelliği ile kömürü çözme özelliği arasında ilgi kurmuşlardır. Söz gelişi, bu araştırmacılar dielektrik sabiti, iç basınç ve yüzey gerilimi ile çözünürlüğün değiştiğini ileri sürmüşlerdir.

Kreulen<sup>28</sup> yüzey gerilimi ile çözünürlüğün arttığını ileri sürerek tablo 1.1'i düzenlemiştir.

Tablo 1.1- İlk araştırmacıların kullandıkları çözücüler ve çözücü ile çözünürlük ilişkisi<sup>28</sup>.

Araştırmacılar	Ekstraksiyon sıcaklığı <sup>°C</sup>	Çözücüler	Yüzey gerilimi din/cm	Ekstrakt miktarı
Fischer ve arkadaşları	275	benzen	29	az
Wheeler ve arkadaşları	115	piridin	38	fazla
Parr ve Hadley	100	fenol	41	fazla
Nova'k ve Huba'cek	300	tetralin	35	çok fazla
Kreulen	275	ksilen	29	az
Kreulen	275	monoklor benzen	33	fazla
Kreulen	100	dioksan	35	oldukça fazla
Vignon	240	kinolin	45	çok fazla

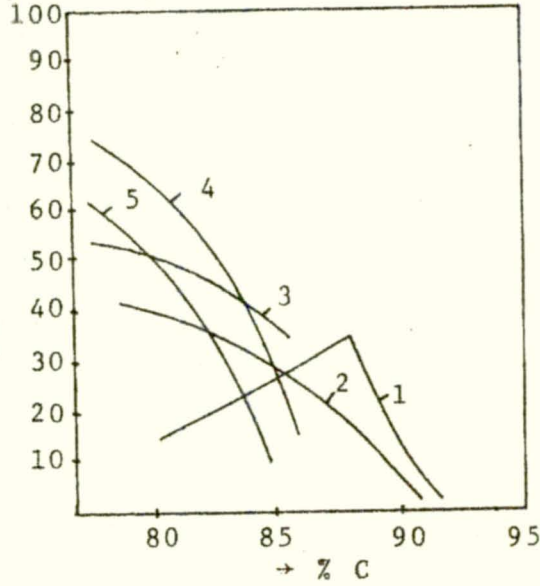
Tablodan da görüleceği gibi, Kreulen'e göre çözünürlük, çözücünün yüzey gerilimi ile artmaktadır.

Kreulen<sup>29</sup> ve Dryden<sup>30</sup> çözünürlüğe etki eden faktörleri şu şekilde sıralamışlardır :

1. Kömür kalitesi (rankı) ve çözücü cinsi ;



Şekil 1.3- de görüldüğü gibi çözünürlük kömür kalitesi ve çözücünün cinsi ile değişmektedir. Piridin yüksek kaliteli kömürler ( % 85-90 C'lu ) için iyi bir çözücü iken, dietilentriaminin ve monoetanol aminin düşük kaliteli için iyi birer çözücü oldukları görülmektedir.

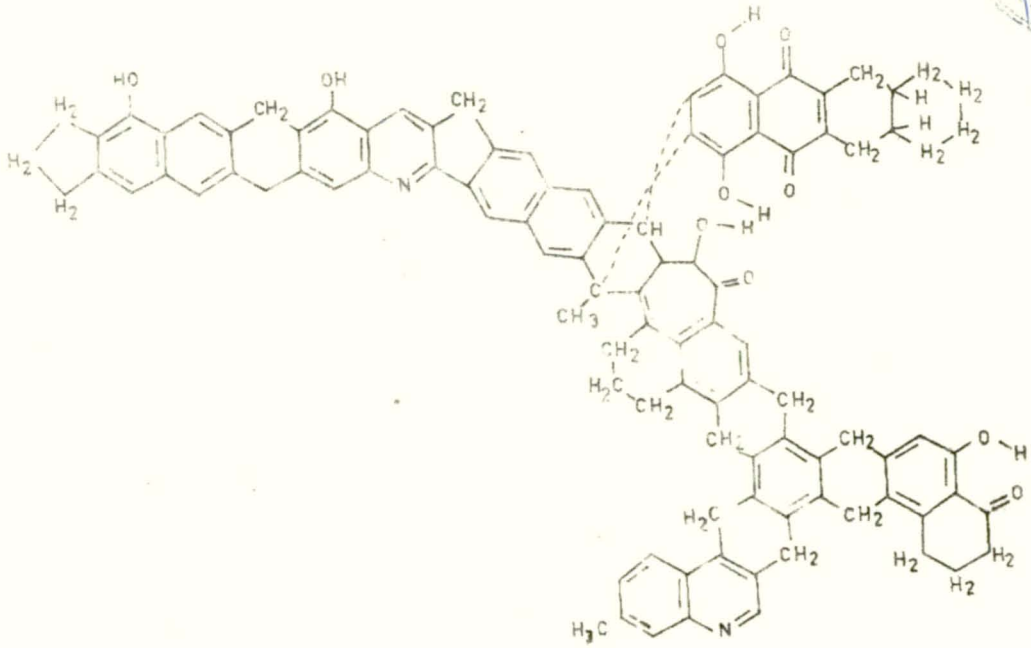


Şekil 1.3- Kömür kalitesi ve çözücü ile ekstraksiyon veriminin değişmesi; 1:piridin, 2:etilendiamin, 3:benzilamin, 4:dietilentriamin, 5:monoetanol amin<sup>29</sup>.

## 2. Ekstraksiyon şartları;

- Genellikle sıcaklık ve basınç arttıkça çözünürlük artar.
- Kömür tanecikleri küçüldükçe ekstraksiyon hızı artarsa da ekstraksiyona uzun zaman devam edildiğinde, ekstrakt miktarının tanecik boyutu ile çok az değiştiği görülür.
- Ekstraksiyon ortamında bulunan oksijen çözünürlüğü azaltırken, hidrojen artırmaktadır.

Given<sup>31</sup> tarafından tasavvur olunan kömür molekül modeli şekil 1.4 de görülmektedir. Bu modelde eter bağları yoktur. Uzun alkil zincirlerine de rastlanmamaktadır. Daha sonraki araştırmalarda hem eterik oksijene hem de aromatik halkaya substitue olmuş alkoller bulunmuştur<sup>32</sup>. Aral Olcay ve çalışma arkadaşları<sup>18</sup>.



Şekil 1.4- Kömürün ( % 82 C'lu ) Given<sup>31</sup> tarafından ileri sürülen moleküler yapısı.

Linyitlerde polisiklik aromatik yapıya bağlı alifatik grupların varlığını ileri sürmüşlerdir.

K.D. Bartle ve çalışma arkadaşları<sup>32</sup>, düşük kaliteli bir taşkömürünü süperkritik gaz ekstraksiyonuna tabi tutarak, ekstraksiyon ürününü fraksiyonlamışlardır. Fraksiyonlar, düşük iyonizasyon voltaj kütle ( low ionisation voltage mass), <sup>1</sup>H nmr, <sup>13</sup>C nmr spektrometleri ve gaz kromatografisi ile incelenmiştir. Bu araştırmada gaz kromatografisi-kütle spektrometresi birleşik sistemi kullanılmadığından, kömürde bulunan bileşikler ayrı ayrı tanımlanamamıştır. Bunun yerine, elde edilen verilere dayanılarak, ortalama kömür molekül modelleri önerilmiştir. Buna göre, kömürün alkil substituentli aromatik yapıda olduğu, kondense aromatik halkaların -CH<sub>2</sub>- köprüsüyle yer yer birbirine bağlandığı ileri sürülmüştür. Alifatik fraksiyonun çoğunun n-alkanlardan oluştuğu, az miktarda da isoprenoid hidrokarbonların bulunduğu savunulmuştur.

Sunulan tezde, % 69,51 sabit C ( susuz-külsüz kömür üzerin-  
den ) ihtiva eden 0-10 mm Zonguldak taşkömürü 360°C sıcaklık, 140  
atm basınç altında, 1 litrelik karıştırıcılı otoklavda toluen ile  
-süperkritik şartlarda- ekstrakte edilmiştir. Süperkritik gaz  
ekstraktı, değişik organik çözücülerle ekstrakte edilerek petrol  
eterinde çözünen, petrol eterinde çözünmeyip benzende çözünen ve  
hem petrol eterinde hem de benzende çözünmeyen olarak üç ana kıs-  
ma ayrılmıştır. Benzende çözünen kısım, kimyasal ayırım metodu  
ile fenoller + asitler, bazlar ve nötral bileşiklere ayrılmıştır.  
Bunu takiben silikajel ve sephadex LH-20 kolonlarında fraksiyon-  
ların daha fazla ayrılmaları sağlanmıştır. Bu suretle elde edi-  
len ürünler gaz kromatografisi-kütle spektrometresi birleşik  
sistemiyle incelenmiş, fraksiyonların ihtiva ettiği bileşikler  
ayrı ayrı tanımlanarak, Zonguldak taşkömürünün özellikleri ve  
kimyasal yapısı aydınlatılmağa çalışılmıştır.



## 2. SÜPERKRİTİK GAZ EKSTRAKSİYONU

### 2.1- Adlandırma

Gaz çözücülerle ekstraksiyon teknolojisi henüz yeni olduğundan, literatürde<sup>33</sup> bu proses için farklı terimler kullanılmaktadır. Akışkan'a kütle iletimi genel prosesi için "akışkan ekstraksiyonu" terimi kullanılmaktadır. Prosesi daha dar anlamda belirtmek için " sıvı ekstraksiyonu" ve " gaz ekstraksiyonu" terimleri de literatürde yer almaktadır.

Bazı araştırmacılar, kritik sıcaklığın üstündeki akışkan fazın kullanıldığı prosesleri belirtmek için " süperkritik ekstraksiyon" terimini kullanmışlardır. Böylece, proste kritik sıcaklığın üstünde bir akışkan fazın kullanıldığı belirtilmektedir. Ancak akışkan fazın kritik sıcaklığın üstünde tutulması genellikle pratik bakımdan uygun olmakla birlikte, mutlaka gerekli değildir.

Kromatografik çalışmalardan türeyen bir adlandırma da "yoğun faz" ekstraksiyonu'dur. Bu gazın sadece yüksek basınçta, yani yüksek yoğunlukta iyi bir çözücü olduğu gerçeğine dikkati çekmek için kullanılmaktadır.

Son olarak, aynı doğrultuda, "basınç ekstraksiyonu" terimine de rastlanmaktadır. Bu şekilde isimlendirme ile gazların çözücü olarak kullanıldıklarında sadece basıncın ana değişken olmadığı, sistemin basınçla ideal halden uzaklaşmasından da yararlanıldığına işaret edilmektedir.

## 2.2- T a r i h ç e

Sıkıştırılmış gazların çözücü olarak kullanılabileceği ilk defa 1879 da Hannay ve Hogarth<sup>34</sup> tarafından yapılan deneylerle gösterilmiştir. Hannay ve Hogarth kritik sıcaklığının üzerindeki etanolda çözünmüş KI sistemiyle denemeler yapmışlar, neticede ölçülebilecek bir gaz basıncına sahip olmayan bir katının gaz fazında çözüldüğünü, basıncın ani olarak düşürülmesi ile katının çöktüğünü, basıncın tekrar artırılması ile yeniden çözüldüğünü belirtmişlerdir. Bu ilk denemeleri Booth ve Bidewell<sup>35</sup> tekrarlamış, ayrıca başka araştırmacılar da Hannay ve Hogarth'ı doğrulamışlar. Tyrer<sup>36</sup> sodyum iyodür/etanol, potasyum iyodür/metanol sistemiyle deney yapmıştır.

Bu ilk denemelerden sonra, uzunca bir süre bu konuda çalışma yapılmamış, ancak Niggli<sup>37</sup>, minerallerin oluşumunda kritik şartların üzerinde durmuştur. Son yıllarda petrolün yer değiştirmesi, petrolün metan gibi yüksek basınçlı gazlarda çözünmesi ile izah edilmiştir. Türbin kanatlarında biriken SiO<sub>2</sub> 'in, kritik sıcaklığının üzerindeki buharda çözünmesi ve sonra düşük basınçlı bölgelerde çökmesinden ileri geldiği anlaşılmıştır.

Gaz ekstraksiyonunun kimya mühendisliğindeki ilk uygulaması 1959 yılında Rusya'da Zhuze<sup>38</sup> tarafından gerçekleştirilmiştir. Petrol fraksiyonlarından asfaltı uzaklaştırmak için günde 150 kg petrolü ekstrakte edebilen bir tesis geliştirilmiş ve daha sonra büyük sistemlere geçilmiştir. Çözücü olarak % 6-27 propilen ihtiva eden propan-propilen karışımı kullanılmış ve bu çözücü karışımı ile petrol fraksiyonları 100°C ve 110 atm ' de sürekli ekstrakte edilmiştir.

İngiltere'de 1964 yılında, gaz ekstraksiyonu prensiplerini açıklayan bir patent<sup>39</sup> alınmıştır. Bu patente distilasyon ile

gaz ekstraksiyonu karşılaştırılmış ve gaz ekstraksiyonunun üstünlükleri belirtilmiştir.

1940 yılında Dreyfus<sup>40</sup>, sıcaklık ve basınç altında sulu NaOH ve ZnO ile ekstrakte edilen kömürde kükürt miktarının azaltılmasını ileri sürmüştür, bununla ilgili olarak yaptığı çalışmanın patentini almıştır. 1946 yılında Crawford<sup>41</sup>, kömürün 250°C ve 120 atm'de, % 2,5 lik NaOH ile 20 dakika ekstraksiyonundan, orjinal kömüre göre daha az külü olan bir ürün elde etmiştir. 1942 yılında Pott ve Broche<sup>42</sup>, 415°-430°C ve 100-150 atm'de, kömürü hidrojenlendirilmiş katran ile ekstrakte etmişlerdir.

Wise<sup>43</sup>, 4-12 C atomu ihtiva eden hidrokarbonların, kritik sıcaklık ve kritik basınçlarının üstünde, kömür için iyi birer çözücü olacaklarını ileri sürmüştür. Halen zamanımızda kömürden sıvı ürün elde edilmesinde ve yapısının aydınlatılmasında gaz ekstraksiyonu en çok ümit veren proseslerden biridir.

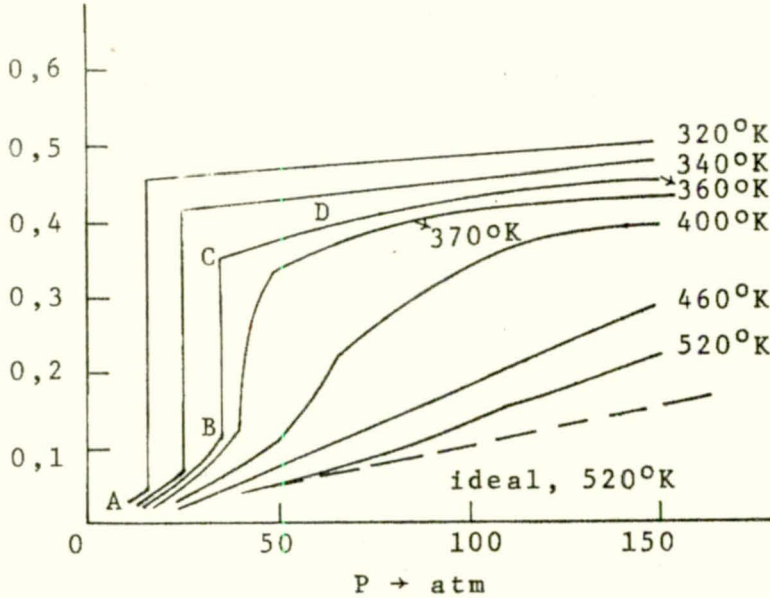
### 2.3- Sıkıştırılmış Gazların Yoğunluğu

Gazların çözücü olarak kullanılmasında, basit ve uygun teori Dalton'un<sup>43</sup> Kısmi Basınçlar Kanunu'dur. Eğer, saf katının doymuş buhar basıncı  $P^0$  ve toplam basınç  $P$  ise, katı maddenin buhar fazındaki mol kesri, Dalton Kanunu'na göre  $P^0/P$  ifadesi ile verilir. Çok uçucu katılar ve yüksek sıcaklıklar dışında,  $P^0$  normal olarak  $P$  den çok küçüktür. Bu takdirde, Dalton Kanunu gaz fazındaki çok küçük katı konsantrasyonlarını belirler. Bununla beraber, kapalı kaptaki çözücü gaz miktarının artması ile  $P$  artacağından, katının gaz fazındaki mol kesri  $P^0/P$  haliyle daha fazla azalacaktır.

Pek çok laboratuvar çalışmalarının sonuçlarına göre, gaz çözücüler Dalton Kanunu'na uymamaktadır. Gaz fazında çözünen katı konsantrasyonu basınç arttıkça, Dalton Kanunu'ndan bekle-

nenden sapmakta ve basınçla çözünürlük artmaktadır.

Sıkıştırılmış gazların çözücü gücünü anlamak için gazların yoğunluğunun basınçla değişiminin incelenmesi yerinde olacaktır. Şekil 2.1- de propanın farklı sıcaklıklardaki yoğunluklarının basınç ile değişimi görülmektedir<sup>44</sup>. Seçilen sıcaklıklar propanın kritik sıcaklığının altındaki ve üstündeki sıcaklıklardır.



Şekil 2.1- Propanın yoğunluğunun, farklı sıcaklıklarda basınçla değişimi.

Propanın kritik sıcaklığı  $370^{\circ}\text{K}$ , kritik basıncı  $42,4 \text{ atm}$ ' dir. Propanın kritik sıcaklığının bir hayli üstünde bulunan  $520^{\circ}\text{K}$ 'de, basınçla yoğunluk artışı, düşük basınçlarda lineer olup, yüksek basınçlarda lineerlikten sapma görülür.  $400^{\circ}\text{K}$ 'de, basınçla yoğunluğun artışı lineerlikten bir hayli uzaktır. Kritik sıcaklığın ( $370^{\circ}\text{K}$ ) altında bir sıcaklıkta, söz gelişi  $360^{\circ}\text{K}$  de, basınçla yoğunluğun değişimini inceleyelim :

AB eğrisi basınçla buhar yoğunluğunun artışı temsil eder. Propan gaz halindedir. B de ilk sıvı görülür ve BC boyunca basınç sabit kalır, propan sıvılaşır. C noktasında propan sıvı haldedir. Sıkıştırılmaya devam edildiğinde CD eğrisi boyunca sıvı yoğunlu-

ğu çok az artar.

Propan 360°K de doygun buhar basıncında tutulursa, iki faz, sıvı ve buhar denge halinde bulunur. Sıvının yoğunluğu, C noktasındaki, buharın yoğunluğu ise B noktasındaki yoğunluğa eşittir. Yoğunluğu C olan sıvının belirli çözücü özellikleri vardır. Söz gelişi, 400°K deki propanı sıkıştırarak, C yoğunluğuna erdştirmek düşünölebilir. Bu ancak, propanın 105 atm basınca getirilmesi ile temin edilir. Bu suretle gaz propan çözüme kabiliyeti C yoğunluğundaki çözücünönküne yaklaşıp. Sıcaklık yükselirse aynı özelliğe erişmek için gazın daha yüksek basınçlara sıkıştırılması gerekir. Sıkıştırılmış gazların, basınçlarıyla çözücölük özelliklerinin değişmesi, ekstraksiyon işleme yepyeni bir boyut kazandırmıştır.

#### 2.4- İstatistikî Mekanik

Şekil 1.2- deki sıkıştırılmış gazların yoğunluk-basınç değişim eğrisi gaz ekstraksiyon kavramına bir yaklaşım sağlamaktadır. Bu yaklaşım, büyük ölçüde sezgiye dayandığından, daha uygun bir teori klasik faz kanunları teorisinden ve istatistikî mekanikten türetilir.

Klasik faz kanunlarının sağladığı yaklaşım ile sistemlerin mümkün davranışlarını geniş kapsamlı olarak belirlemek mümkündür.

İstatistikî mekanik, katıların sıkıştırılmış gazlarda çözünlüğüünün hesaplanmasında kantitatif açıklama getirir. Rawlison ve Richardson<sup>45</sup> tarafından nisbeten basit bir teörinin izahı aşğıdaki şekilde yapılmıştır.

Saf bir gazın hal denklemini farklı şekillerde vermek mümkünse de elverişli ve basit bir şekli denklem 2.1-'de verilmiştir.

$$PV/RT = 1 + B/V + C/V^2 + \dots$$

(2.1)



Burada;  $V$  = molar hacim,  $R$  = ideal gaz sabiti,  $B, C$  katsayılarıdır.

İkili karışımlar için denklem 2.1-, 2.2- şeklini alır.

$$PV/RT = 1 + J_2/V + J_3/V^2 + \dots \quad (2.2)$$

Burada;  $J_2, J_3$  katsayıları aşağıdaki denklemlerle verilmiştir.

$$J_2 = x_1^2 B_{11} + 2x_1x_2B_{12} + x_2^2B_{22} \quad (2.3)$$

$$J_3 = x_1^3 C_{111} + 3x_1^2x_2C_{112} + 3x_1x_2^2C_{122} + x_2^3C_{222} \quad (2.4)$$

Burada;  $x_1$  gaz çözücünün mol kesrini,  $x_2$  katının gaz fazındaki mol kesrini göstermektedir. Denklem 2.3- ve 2.4- deki  $B_{11}, B_{22}, C_{111}, C_{222}, 1$  ve  $2$  saf gazlarının karakteristik katsayılarıdır.  $B_{12}$ ,  $1$  ve  $2$  komponenti arasındaki girişimi temsil eder. Gaz çözeltiler genellikle seyreltik olacağından, yaklaşık olarak  $x_2 = 0, x_1 = 1$  alınabilir. Bu durumda 2.3 ve 2.4 denklemleri, 2.5 ve 2.6 şeklini alırlar.

$$J_2 = B_{11} \quad (2.5)$$

$$J_3 = C_{111} \quad (2.6)$$

Benzer şekilde  $2$  bileşiğinin gaz fazındaki kimyasal potansiyeli  $\mu_2$ , denklem 2.7- ile verilmiştir.

$$\mu_2(g)/RT = \mu_2^0/RT + \ln(C_2RT) + 2J_{22}/V + 3J_{23}/2V^2 \quad (2.7)$$

Burada;  $C_2$  iki bileşiğinin (katı maddenin) gaz fazındaki molar konsantrasyonudur.  $J_{22}$  ve  $J_{23}$  değerleri 2.8- ve 2.9- denklemleriyle belirtilmiştir.

$$J_{22} = x_1B_{12} + x_2B_{22} \approx B_{12} \quad (2.8)$$

$$J_{23} = x_1^2 C_{112} + 2x_1 x_2 C_{122} + x_2^2 C_{222} \approx C_{112} \quad (2.9)$$

Denklem 2.7- de verilen  $\mu_2^0$  iki bileşiğinin standart potansiyeli olup, sadece sıcaklığa bağlıdır. Katı haldeki saf 2 bileşiğinin kimyasal potansiyeli ise;

$$\mu_2(k) = \mu_2^+ + PV_k \quad (2.10)$$

dır. Buradaki  $\mu_2^+$ , 2 bileşiğinin katı haldeki standart potansiyeli ve  $V_k$  katının molar hacmidir.

Ortamda 1 bileşiği bulunmadığı ve 2 katısı buharı ile dengede olduğu zaman,

$$\mu_2^+ = \mu_2^0 + RT \ln(C_2^0/RT) \quad (2.11)$$

2.11- denklemi yazılabilir. Burada ;  $C_2^0$  = doymuş buhar konsantrasyonu, denklem 2.11- de  $PV_k$  terimi ve katsayılar, basınç düşük olduğundan ihmal edilmiştir. 1 bileşiğinin mevcudiyetinde, yüksek basınçta, saf 2 katısı ile gaz faz arasında denge kurulduğunda,

$$\mu_2(g) = \mu_2(k)$$

olur ve  $\mu_2(g)$  ve  $\mu_2(k)$  yerlerine değerleri yazılarak, 2.12- denklemi elde edilir.

$$\ln \alpha = PV_k/RT - 2J_{22}/V - 3J_{23}/2V^2 \quad (2.12)$$

Buradaki  $\alpha$  artırılmış çözünürlük olup, aşağıdaki eşitlikte değeri verilmiştir.

$$\alpha = C_2/C_2^0 \quad (2.13)$$

Denklem 2.12-Poynting'in eşitliği olarak bilinir. Pratik kullanılması yönünden son iki terim atıldığında;

$$\ln \alpha = PV_k / RT$$

denklemleri elde edilir. Sözcüğü naftalin için  $\alpha$  (arttırılması çözünürlük) hesaplanırsa,  $V_k = 110 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $T = 308^\circ\text{K}$  ve  $P = 100 \text{ atm}$  de, çözücü gazın tabiatına bağılı olmaksızın,  $\alpha = 1,5$  bulunur. Bununla beraber ihmal edilen terimlerin büyük olması halinde, Poynting denklemi yetersiz olur.

Denklem 2.12 deki  $P/RT$  terimi yerine denklem 2.2- deki değeri yazılırsa yaklaşık bir denklem olan 2.14- elde edilir.

$$\ln \alpha = (V_k - 2B_{12}) / V \quad (2.14)$$

Denklem 2.14- katıların sıkıştırılmış gazlardaki çözünürlüğünün hesaplanmasında kullanılması bakımından önemlidir. Fakat hesaplar çok zaman alacağından, arttırılmış çözünürlüğün bulunmasında gerekli olan  $B_{12}$  'nin değeri empirik metodla bulunur.

$B_{12}$  'nin bulunmasında kullanılan empirik metodlardan en uygunu Prausnitz 'ininkidir<sup>4,6</sup>. Buna göre;

$$B_{12} / V_{12} = \Theta(T_R, \omega_{12}) \quad (2.15)$$

$$2V_{12} = V_1^* + V_2^* \quad (2.16)$$

$$2\omega_{12} = \omega_1 + \omega_2 \quad (2.17)$$

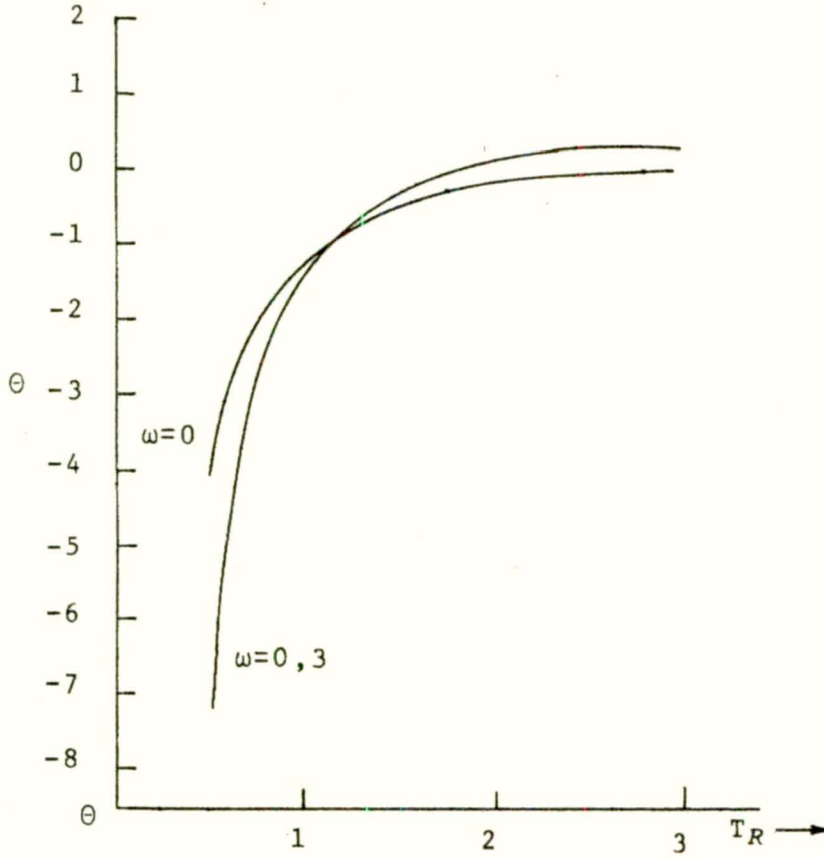
$$T_R = T / T_{12} \quad (2.18)$$

$$T_{12} = k(T_1^* T_2^*)^{1/2} \quad (2.19)$$

Buradaki \* terimler kritik değerleri göstermektedir.  $\omega$  saf bileşiğin buhar basıncı verilerinden hesaplanabilen parametre olup, değeri tablolar halinde verilmiştir.  $T_R$ , denklem 2.18- ve 2.19- yardımıyla hesaplanabilir.  $k$  empirik bir katsayıdır. Bazı hallerde bire eşit alınabilir.

### 2.5- Çözünürlüğün Artırılma Şartları

$\omega$  'nın değişik değerleri için  $\Theta$  ile  $T_R$  arasındaki empirik ilişkiyi şekil 2.2-'de görüldüğü şekilde Prausnitz<sup>46</sup> vermiştir. Şekilde, geniş bir aralıkta  $\Theta$  değeri negatif, dolayısıyla denklem 2.15-'deki  $B_{12}$  de negatif olacaktır. Bu suretle, 2.14- denklemindeki  $-2B_{12}$  değeri pozitif değer verecektir.



Şekil 2.2-  $\omega$  ve  $T_R$  'ye bağlı olarak  $\Theta$  nin değişimi<sup>46</sup>.

Şekil 2.2- ve denklem 2.14 gözönüne alınarak bazı genel neticeler çıkarılabilir :

1. Verilen bir gaz sistemi için, kritik sıcaklık sabit olduğundan  $T_R$  ekstraksiyon sıcaklığına bağlı olacaktır. Ekstraksiyon sıcaklığının düşüşü  $T_R$  değerini azaltır.  $T_R$  'nin azalması ise,  $\alpha$  'yı yani çözünürlüğü artırır. Buna göre, sıcaklık azaldıkça çözünürlük artar.

2. Ekstraksiyon sıcaklığı, bazı hallerde, söz gelişi yüksek sıcaklıklarda bozunabilen maddelerin olması halinde, belli bir değerde tutulabilir. Bu takdirde çözünürlük kritik sıcaklıkları farklı gazlar kullanarak değiştirilebilir. Seçilen kritik sıcaklığın ekstraksiyon sıcaklığına yakınlığı  $\alpha$  değerini artıracaktır. Şöyleki,  $570^{\circ}\text{K}$  yapılacak bir ekstraksiyon için benzen, propandan daha iyi bir çözücülük gösterir. Benzenin kritik sıcaklığı  $562^{\circ}\text{K}$ , propanınki  $370^{\circ}\text{K}$  olduğundan, benzenin kritik sıcaklığı ekstraksiyon sıcaklığına daha yakın, dolayısıyla çözünürlüğü daha fazladır. Yani ekstraksiyon sıcaklığına kritik sıcaklığı yakın olan çözücünün çözme gücü daha fazla olur.

3. Sıcaklık 2.14 denkleminde verilen  $V$  değeri içinde etkili olduğundan, verilen bir basınçta sıcaklığın düşmesi ile  $V$  değeri azalır,  $1/V$  artar, dolayısıyla 2.14 denkleminde göre sıcaklığın düşmesi  $\alpha$  'yı artıracaktır.

4. Ekstraksiyon sıcaklığının düşürülmesi  $\alpha$  'nın artışını sağlamakla beraber, bazı hallerde gaz fazındaki katı maddenin buhar konsantrasyonunun artışını sağlamayabilir. Çünkü, gaz fazındaki buhar konsantrasyonu  $C_2 = \alpha C_2^0$  dir. Sıcaklığın düşmesi  $C_2^0$  'ı düşürür,  $C_2^0$  'nin düşüşü  $\alpha$  'nın artışını bastırabilir. Bundan dolayı sıcaklığın seçimi,  $C_2^0$  'ın ve  $\alpha$  'nın üzerindeki sıcaklığın zıt etkileri göz önüne alınarak yapılmalıdır.

5. Denklem 2.14 'de basınca bağlı sadece  $V$  terimi vardır. Sabit sıcaklıkta basınç arttıkça  $1/V$  'de artacağından,  $\alpha$  değeri de artar. 2.14 denkleminde gereğince, sabit sıcaklıkta, basınç arttıkça, süperkritik gaz ekstraksiyon verimi de artacaktır.

6. 2.14 denklemindeki  $\alpha$  sadece çözücünün fiziksel özelliklerine bağlıdır. Kimyasal özellik denkleminde ayrı bir etken olarak yer almadığına göre, kritik özellikleri birbirine yakın olan  $\text{CO}_2$

gazi ile  $C_2H_4$  gazının çözücülük kuvveti birbirine yakındır.

7. 2.14 denklemini gaz ekstraksiyonunu izah etmekle birlikte, bazan hatalı neticeler verebilir. Çünkü, çözünürlük denklemini çıkarılırken, bazı terimler ihmal edilmiştir. Ayrıca,  $B_{12}$  empirik olarak hesaplanmıştır. Empirik tayinlerde de çok az deneyle dayanıldığı kaynakta<sup>6</sup> belirtilmiştir.

### 3. K R O M A T O G R A F İ

Kromatografi terimi, ilk defa Rus botanikcisi M.S.Tsvet<sup>47</sup> tarafından, bitkisel boyar maddelerin ayrıldığı bir çalışma sonunda yayınlanan makalede ileri sürülmüştür. O günden bu güne kromatografi, genellikle, fiziksel, kimyasal ve diğer metodlarla ayrılması mümkün olmayan maddelerin ayrılmasında kullanılmaktadır. Kromatografi, uygulanan tekniğe göre üçe ayrılır<sup>48</sup>. Bunlar:

- Kolon kromatografisi,
- Kağıt kromatografisi<sup>49</sup>,
- İnce tabaka kromatografisidir<sup>48</sup>.

Sunulan çalışmada kolon kromatografisi ile ayırım yapıldığından, diğer kromatografi çeşitleri üzerinde durulmayacaktır.

#### 3.1- Kolon Kromatografisi

Kolon kromatografisinde, kolonda hareketli ve sabit olmak üzere iki faz vardır. Ayırılacak maddeler bu iki faz arasında dağılırlar. Hareketli faza ilgisi fazla olan bileşikler, diğerlerine göre kolayca sürüklenerek, sabit faza meyilli daha fazla olan bileşiklerden ayrılırlar. Hareketli fazı sıvı olanlar ve hareketli fazı gaz olanlar olmak üzere kolon kromatografisinin iki çeşidi vardır. Hareketli fazı sıvı olanlara sıvı kolon kromatografisi -kısaca kolon kromatografisi- gaz olanlara da gaz kromatografisi adı verilir. (sıvı) kolon kromatografisi sabit fazın karakterine göre üçe ayrılır<sup>50</sup>. Bunlar adsorbsiyon, jel süzme-jel permasyon ( gel filtration- gel permeation ), iyon değiştirici kromatografilerdir.

### Adsorbsiyon Kromatografisi

Sabit faz, yüzeyi aktif-adsorblama kabiliyetine haiz alüminyum oksit, silikajel, aktif kömür gibi katı maddelerdir. Ayırma, ayrılacak bileşiklerin katı yüzeyinde (sabit fazda) farklı tutulmaları esasına dayanır. Kolonun üst tarafından ilave edilen hareketli fazla, maddeler, adsorblanma durumlarına göre farklı hızlarla sürüklenirler. Kolon boyutları maksada göre seçilir. Genellikle uzunluklarının çaplarına oranı 5:1, 20:1, 100:1 olan cam tüpler olabileceği gibi, 1 cm çapında 25 cm uzunluğunda veya 2 cm çapında 30-50 cm uzunluğunda analitik büretler de kolon olarak kullanılabilirler.

### İyon değiştirici kromatografi<sup>51</sup>

Sabit faz iyon değiştirici reçinelerdir. Reçineler fazla polimerleşmiş-çapraz bağlı- çok sayıda asidik veya bazik grup ihtiva eden organik maddelerdir. Bu reçineler çözücülerde çözünmezler, aktif grupları hidrofilik olup, iyonik çözücülere karşı değişik derecede ilgi duyarlar. Ayırma, bu ilginin ayrılacak maddelere karşı farklı olmasına dayanır.

### Jel süzme-jel permasyon kromatografisi

Sabit faz çözücü ile şişmiş jeldir. Jel süzmede sabit faz poroz, hidrofilik bir madde olup, hareketli faz sulu çözücüdür.<sup>52</sup>

Jel permasyon kromatografisinde (G.P.C), sabit faz çapraz bağlı polimerik hidrofob bir madde olup hareketli faz organik bir çözücüdür<sup>52</sup>. G.P.C.'de kullanılan sabit faz gözenekli polimerik maddelerdir<sup>53</sup>. Bu kromatografide daha ziyade Pharmacia firmasının imal ettiği Sephadex'ler uygulama alanı bulmuşlardır. Sephadex'ler çapraz bağlı dextran (karbonhidrat) türevleridir. Sephadex'lerden başka stiren kopolimerleri, divinil benzenler de kullanılırlar. G.P.C 'de genel olarak ayırımı yapılacak maddeler,



molekül ağırlıklarına, şekillerine ve dipol momentlerine göre ayrılırlar.

Sephadex LH-20 kömür ekstraktının ve katranın fraksiyonlanmasında kullanılmaktadır. B.C.B. Hsieh ve çalışma arkadaşları<sup>54</sup> Sephadex LH-20 ile düşük sıcaklık kömür katranını, tetrahidrofuran ile elue ederek, fraksiyonlarına ayırmışlardır. Fraksiyonlar sırayla, alifatik hidrokarbonlar, aromatik hidrokarbonlar, aromatikhetero atomlu bileşiklerdir.

### 3.2- Gaz Kromatografisi

Gaz kromatografisi ile ayırma fikri 1941 yılında ortaya atılmasına rağmen, 1952 yılına kadar önemi anlaşılamamıştır. 1952 yılında A.J.P. Martin'in çalışma arkadaşlarından R.L.M. Syng'e gaz kromatografisi ile başarılı analizlerinden dolayı Nobel kimya ödülünü almıştır<sup>55</sup>.

Bugün kimyanın hemen her dalında gaz kromatografisi geniş uygulama alanı bulmuştur. Bu teknikle izomerler dahil, başka yollarla ayrılması mümkün olmayan bileşiklerin pek çoğu ayrılabilir. Analizlerin hızlı bir şekilde yapılabilmesi, çok az numuneye ihtiyaç duyulması kullanılma alanını genişletmiştir. Ayrıca, gaz kromatografisi-kütle spektrometresi bileşik sistemiyle, kompleks karışımların ayrılması yanında, karışımda bulunan bileşiklerin teşhisi de mümkün olmaktadır.

Gaz kromatografisinde, kaynama noktası 500°C 'a kadar olan bileşiklerin analizi yapılabilir. Gaz kromatografisinde hareketli faz gazdır. Bu gaza taşıyıcı gaz denir. Sabit fazın katı veya katıya emdirilmiş sıvı olmasına göre gaz katı (G.S.C) ve gaz sıvı (G.L.C) kromatografisinden bahsedilir.

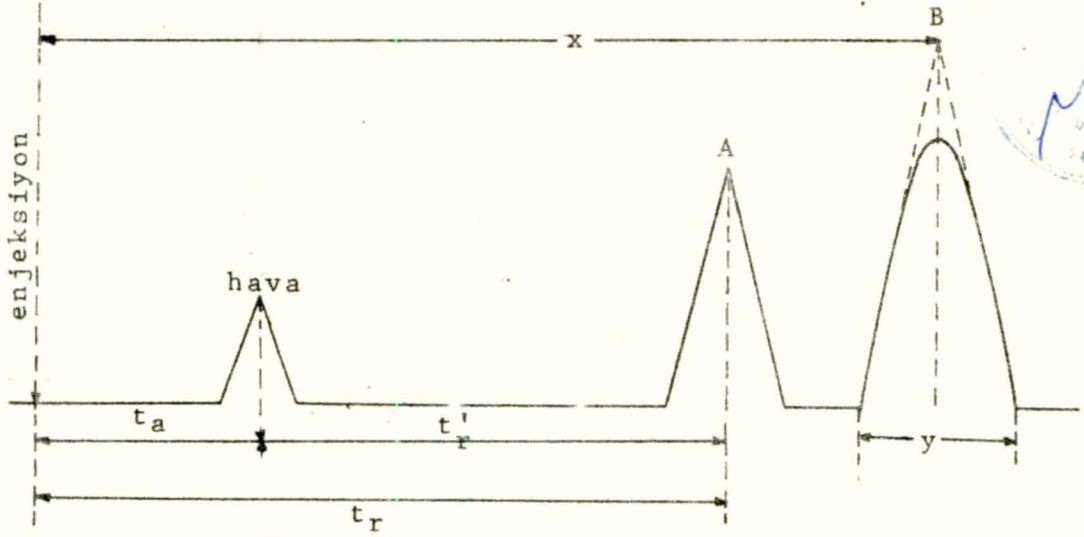
### Gaz katı kromatografisi (G.S.C)

Sabit faz alüminyum oksit, aktif kömür, silikajel gibi yüzeyleri geniş katı adsorban maddelerdir. Karışımın ayrılması, taşıyıcı gazla birlikte sürüklenen ayrılacak maddelerin, katı fazda seçimli tutulmaları esasına dayanır.

### Gaz sıvı kromatografisi (G.L.C)

Sabit faz olarak uçucu olmayan bir sıvı, katı ve inert bir destek maddesinin üzerine emdirilmiştir. Gaz katı kromatografisinde (G.S.C) genellikle kaynama noktaları düşük hidrokarbonla gazlar ayrılabilirdiği halde, gaz-sıvı kromatografisinde (G.L.C) daha kompleks bileşikler ayrılabilir<sup>56</sup>. Söz gelişi ilaç, gıda, biyokimya endüstrilerinde, odun ve kömürden değişik proseslerle elde edilen ürünlerin bileşenlerine ayrılmasında, organik kimyada analizlerin yapılmasında gaz-sıvı kromatografisinin yerini tutacak bir ayırım metodu henüz yoktur. Bu bakımdan gaz kromatografisi denince akla, gaz-sıvı kromatografisi gelir. Bu çalışmada gaz-sıvı kromatografisine sadece gaz kromatografisi demekle yetinilecektir.

Bu kromatografi çeşidinde geçen bazı terimlerin açıklanması yararlı olacaktır<sup>57</sup>. Kaba alıkonma zamanı, bir maddenin kolona enjekte edilmesinden, dedektöre gelinceye kadarki geçen zaman olup,  $t_r$  ile gösterilir. Sabit fazda hiç oyalanmadan koldondan ayrılan bir bileşenin alıkonma zamanı  $t_a$ , kaba alıkonma zamanından çıkartıldığında, net alıkonma zamanı bulunur; bu da  $t'$  ile gösterilir. Bu terimler şekil 3.1- de şematik olarak gösterilmiştir. Genellikle hava pikini görmek mümkündür. Hava, koldondan hiç oyalanmadan çıkar.



Şekil 3.1- İki bileşenli bir maddenin alıkonma zamanları  
 $t_r$  = kaba alıkonma zamanı,  $t'_r$  = net alıkonma zamanı.

Kaynakta<sup>57</sup> alıkonma zamanı yerine, alıkonma hacmi deyimi-  
 ne de rastlanmaktadır. Alıkonma hacmi,  $V_r$ , bir maddenin siny-  
 alinin (pikinin) dedektörde görünmesine kadar harcanan taşıyıcı  
 gaz hacmine denir ve  $V_r = t_r \cdot F_c$  eşitliği ile bulunur. Burada  
 $F_c$ , taşıyıcı gazın belirli sıcaklık ve basınçtaki debisidir.  
 Alıkonma hacmi, bileşikler için karakteristik bir ölçü olup,  
 bazı maddeler için cetveller halinde verilmiştir. Düzeltilmiş  
 alıkonma hacmi,  $V_r^0$ , uzun kolonlardaki basınç düşmesinden dola-  
 yı, alıkonma hacminin bir  $j$  faktörü ile çarpılmasından elde edi-  
 lir.  $V_r^0 = j \cdot V_r = j \cdot t_r \cdot F_c$  dir.

$$j = \frac{3((P_i/P_d)^2 - 1)}{2((P_i/P_d)^3 - 1)} \quad (3.1)$$

3.1 denklemindeki  $P_i$  ve  $P_d$  sırayla kolona giren ve kolondan çı-  
 kan gazların basınçlarını gösterirler.

### 3.2.1- Gaz Kromatografisi Teorisi

Genel olarak, sabit faz katı ise ayrılması istenen bile-  
 şenler, bu katı fazdaki adsorbsiyon farkından dolayı, sıvı ise,

bu sıvı faz içindeki çözünme farkından ötürü birbirlerinden ayrılırlar. Sabit basınç ve sıcaklıkta bir bileşenin hareketi ve sabit fazlar içinde dağılması, dağılma katsayısı ile belirlenir<sup>57</sup>. k, dağılma katsayısı,

$$k = \frac{\text{Bileşenin sabit fazdaki konsantrasyonu}}{\text{Bileşenin hareketli fazdaki konsantrasyonu}} = \frac{C_L}{C_G}$$

ifadesiyle verilir. Sabit fazdaki konsantrasyonu fazla olan bileşen, bu fazdaki konsantrasyonu daha az olana oranla, kolon içersinde daha fazla tutulacak, böylece kolondan ilk defa k sabiti daha küçük olan bileşen çıkmaya başlayacaktır.

k = 1 olduğunda, taşıyıcı gazdaki madde gaz fazı ile sıvı faz arasında eşit olarak dağılacak ve bu sebeple yarı zamanı gaz, diğer yarısını da sıvı fazda geçirecektir. Bu nedenle de maddenin alıkonma zamanı, havanın alıkonma zamanının tam iki katı olacaktır. Dağılma izotermi lineer ise, dağılma katsayısı gaz fazındaki madde konsantrasyonuna bağlı olmayacaktır. Gaz kromatografisinde kullanılan düşük konsantrasyonlardaki çalışma şartlarında, k yalnız gaz fazında çözünmüş olan maddenin özelliklerine, kolon dolgu maddesine ve kolon sıcaklığına bağlıdır<sup>58</sup>.

Kolon çıkışında bulunan dedektör, birbirlerinden ayrılarak çıkan bu maddelerin bazı fiziksel özelliklerini elektrik sinyallerine çevirir. Bu suretle farklı zamanlarda kolondan çıkan bileşenlerin pikleri elde edilir.

Bir gaz kromatografin ayırma gücü, kolonunun ihtiva ettiği teorik tepsi sayısına bağlıdır. Teorik tepsi sayısı da, o kolonun tesirliliğini gösterir. Kolonların tesirliliğine sabit fazın yapı ve miktarı, destek (katı) maddesinin taneciklerinin büyüklüğü, kolonun homojenliği, uzunluğu, çapı, taşıyıcı gazın debisi,

enjekte edilen maddenin miktarı ve cinsi, tatbik edilen sıcaklık programı etki eder. Teorik tepsi sayısı bir madde karışımı için, söz gelimi, 4000 dir demek, bu karışımın normal bir fraksiyonlu destilasyon cihazı ile bileşenlerine ayrılabilmesi için destilasyonu 4000 kez tekrarlamak gerekir demektir.

Kimya mühendisliğinde sık sık başvuru alan empirik metot, gaz kromatografisi komitesi tarafından, kolon teorik tepsi sayısının bulunması için de tavsiye edilmiştir. Buna göre teorik tepsi sayısı 3.2 formülünden bulunur<sup>59</sup>.

$$n = 16 \left( \frac{x}{y} \right)^2 \quad (3.2)$$

Burada; n teorik tepsi sayısı, x, alıkonma zamanı, y, pik genişliğidir ( x ve y şekil 3.1 de belirtilmiştir ). Kolon uzunluğunun teorik tepsi sayısına bölümü, teorik tepsiye eşdeğer yüksekliği ( HETP ) verir. Kolon uzunluğu L ise  $L/n = H = \text{HETP}$  'dir.

HETP 'yi teorik olarak veren eşitlik van Deemter<sup>60</sup> eşitliği olarak bilinir. Buna göre,

$$H = A + \frac{B}{\bar{v}} + C\bar{v} \quad (3.3)$$

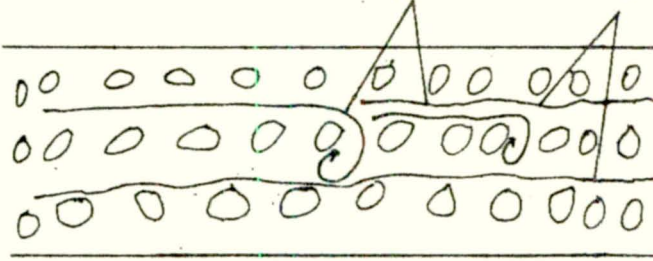
Burada ;  $\bar{v}$ , taşıyıcı gazın ortalama hızı; A, hareketli fazdaki eddy akımını gösteren sabit bir sayıdır A, kolon dolgusuna ve kolon çeperlerine bağlı olarak değişir. Başka bir deyimle gaz akımının çalkantılı ( turbulently ) veya düzgün olup olmadığını gösterir ve 3.4 eşitliği ile belirlenir.

$$A = 2\lambda d_p \quad (3.4)$$

$\lambda$  kolon dolgusundaki heterojenliği gösterir  $d_p$  ise ortalama tanecek çapıdır. Eğer kolon tam homojen doldurmuş ve taşıyıcı gaz hızı da yeter derecede yavaşsa A sıfır alınabilir. Fakat tatbi-

katte kolonları tamamen homojen doldurmaya imkan olmadığından, A sıfırdan farklı pozitif bir değer gösterir. Şekil 3.2- 'de şematik olarak eddy akımı gösterilmektedir.

eddy akımı düzgün akış

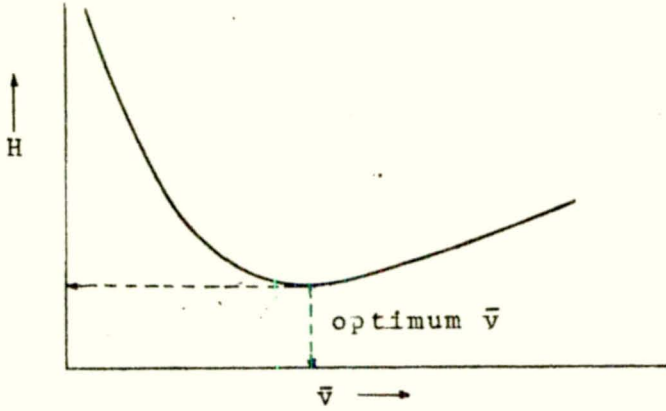


Şekil 3.2- Eddy akışı ve düzgün akış.

B terimi ise, maddenin gaz ve sıvı fazdaki yayılmasına (diffüzyonuna) bağlı bir sabit olup, sıcaklıkla değişir. Küçük moleküllü bileşiklerin yayılma sabiti büyük moleküllerinkinden daha fazladır. Bu nedenle, gaz fazındaki maddenin molekül ağırlığı küçüldükçe ve sıcaklık arttıkça diffüzyon sabiti artacak, bu ise HETP 'yi büyültürken, teorik tepsi sayısının (n) küçülmesine yol açacaktır.

C, terimi ise, gaz fazındaki maddenin gaz ve sıvı fazlar arasındaki geçişini (transferini) belirleyen bir terimdir.

Van Deemter eşitliğinden görüleceği gibi, taşıyıcı gaz hızı  $HETP = H$  'nin (teorik tepsi yüksekliğinin) hesaplanmasında son derece önemli bir faktördür. Taşıyıcı gaz hızı arttıkça  $B/\bar{v}$  terimi küçülürken,  $C\bar{v}$  terimi artacaktır. Pratikte  $H$  'ye karşı  $\bar{v}$  grafiğe geçirilerek optimum akış hızı bulunur. Eğrinin minimum noktası, optimum akış hızını işaret eder. Şekil 3.3- de optimum  $\bar{v}$  hızı görülmektedir.



Şekil 3.3- Taşıyıcı gazın akış hızına karşı HEPT = H 'nin değişimi.

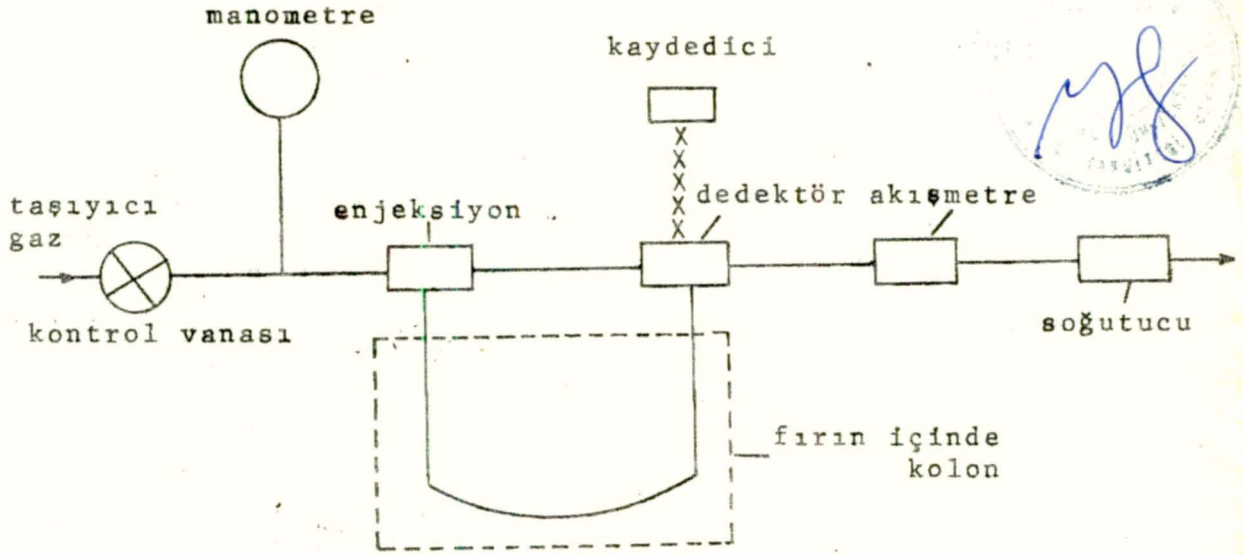
### 3.2.2- Gaz Kromatografisi

Bir gaz kromatografisi cihazı şekil 3.4 de görüldüğü gibi dört ana bölümden meydana gelmektedir. Bunlar, gaz sistemi, numune enjeksiyon bölümü, kolon ve dedektördür.

#### Gaz sistemi

Gazlar kromatografide genellikle taşıyıcı olarak kullanılır.\* Taşıyıcı gaz, karışım içindeki maddeleri kolon boyunca sürükleyeceğinden hız kontrolü iyi yapılmalıdır. Bunun için kontrol vanası ve monometre akış yoluna konulur. Taşıyıcı gaz olarak azot, helyum, karbondioksit, hidrojen kullanılırsa da en fazla helyum ve azot kullanılmaktadır. Helyum yüksek ısı iletkenliği ve dayanıklı olduğundan, azot ise ucuz ve dayanıklılığından tercih edilirler<sup>61</sup>. Taşıyıcı gazın sıvı fazı bozmaması için çok saf ve kuru olması istendiğinden, gaz çıkışına nem tutucu silika jel, moleküler elek ( molecular sieve ) gibi maddeler konur.

\* FID dedektörlü cihazlarda, H<sub>2</sub> ve havada taşıyıcı gaza ilave olarak kullanılmaktadır.



Şekil 3.4- Bir gaz kromatografi cihazı.

#### Numune enjeksiyon sistemi

Genel olarak enjeksiyon bloku, kolonun üst tarafında olup, aletlerde ufak-tefek farklılıklar olabilir. Sıvı numuneler mikro şiringalar ile, gazlar, gaz şiringasıyla veya bir valf sistemi ile enjekte edilirler. Katı numuneler, özellikle piroliz edilebilecek maddeler pirolizatör denilen aygıt ile enjekte edilirler. Bu bölümde, numune uçucu bileşenlere dönüştürüldükten sonra, kolona gönderilir. Bu sebepten, pirolizatör ısıtma tertibatıyla ısıtılır. Sıcaklık kontrolü kontrol tablosundan yapılır. Enjektör iğnesinin delip geçtiği silikon lastiğinden yapılmış tıpa, kullanıldıkça yapranacağından, zamanla değiştirilmelidir.

#### Kolon

Kolonlar gaz kromatografisinin en önemli bölümüdür. Genellikle kolonlar yumuşak paslanmaz çelik, bakır, alüminyum veya camdan yapılırlar. Son yıllarda, inert olmalarından ve pik kuyruklanmasının daha az olmasından dolayı cam kolonlar tercih edilmektedir. Kolonlar dolgulu ve kılcal (kapiler) olmak



üzere ikiye ayrılırlar. Kolon çeşitleri ve bazı özellikleri Tablo 3.1-'de gösterilmiştir<sup>62</sup>.

Tablo 3.1- Kolon çeşitleri ve özellikleri<sup>62</sup>.

	D o l g u l u		K ı l c a l	
	Analitlik	Preparatif	Açık tüp	Dolgu
İç çap mm	2-6	6-50	0,1-0,5	0,3
Uzunluk m	0,5-6	2-6	10-100	0,5-50
H mm	1	1-5	0,5	0,5

Dolgu kolonlarda, kolon dolgu maddeleri kati bir destek maddesi ile bu desteğe emdirilmiş sıvıdan ibarettir. Kolon destek maddeleri eksrilyetle 30-120 mesh tane iriliğindedirler. Bu maddeler taşıyıcı gaza, numuneye, sıvı faza karşı inert, sıcaklığa karşı da dayanıklı olmalıdır. Katı destek maddeleri genel olarak silikatlardır. Bunlara ilave olarak son yıllarda gözenekli polimerler de kullanılmaya başlanmıştır. Bunlar etil vinilbenzen stiren yapısındadırlar ( Propak Q,R,T gibi ).

Katı desteğe emdirilen sıvılarda inertliklerinin yanında, uçuculuklarının az olması da istenir. Sıvı maddeler polar ve apolar olmak üzere ikiye ayrılırlar. Genellikle polar fazlar, polar bileşiklerin apolar fazlar da apolar bileşiklerin ayrılmasında kullanılırlar. Sözgelimi, squalen (  $C_3H_6_2$  ) ve SE 30 ( silicon rubber gum ) hidrokarbonların ayrılmasında kullanılırken alkoller, aminler gibi polar bileşiklerin ayrılmasında polar karakter gösteren carbowax 20 M ve benzerleri kullanılır. Literatürlerde<sup>63</sup> ne tip bileşiklerin ne tip sıvı fazlarda ayrılabilceğine ait bilgiler verilmektedir.

Sıvı fazlar, aseton, eter, alkol, kloroform gibi organik çözücülerle çözüldükten sonra, katı destek maddesi ile iyice karıştırılarak sulu hamur kıvamına getirilir. Çözücü uçurulduktan sonra, özel tekniklerle kolanlara doldurulur.

Kılcal kolonlar ise, çok daha özel tekniklerle doldurulur. Bunun için kılcal kolonlar belli firmalardan doldurulmuş olarak alınır. Açık tüp kılcal kolonlarda katı destek görevini, kolon çeperleri üstlenir. Kılcal kolonların en önemli özelliği yüksek verim ve ayırma gücüne sahip olmalarıdır. Söz gelimi, normal dolgulu kolonlarla 10 000 tepsi elde etmek güç iken, 40 metrelik kılcal kolonlar ile kolaylıkla, 50 000 teorik tepsi elde edilebilir.

Kolonlar doldurulduktan sonra, çalışma sıcaklığının 15-20°C üzerinde bir sıcaklıkta, taşıyıcı gazı 12-24 saat süreyle geçirerek şartlandırılır. Bu şartlandırma kolonun kararlı hale gelmesiyle temel çizginin ( baseline ) düzgün olması için gereklidir.

#### Dedektörler<sup>64</sup>

Dedektörlerin görevi kolondan çıkan bileşiklerin cins ve miktarlarının tesbitini sağlamaktır. Gaz kromatografilerinde çeşitli dedektörler kullanılır. Bunların çalışma prensipleri ve teknikleri birbirlerinden farklıdır. Dedektör seçimi kolon seçiminde olduğu gibi analizi yapılacak maddeye bağlıdır. Fazlaca kullanılan dedektörler, argon iyonizasyon dedektörü ( AID ), alev iyonizasyon dedektörü ( FID ), ısı iletkenlik dedektörü ( katharometer ) ve elektron yakalayıcı ( ECD ) dedektörüdür. Bunların içinde de en fazla alev iyonizasyon dedektörü ile ısı iletkenlik dedektörü kullanıldığından, bu iki dedektörün kısaca çalışma prensibi üzerinde durulacaktır.

Alev iyonizasyon dedektörü ( FID )<sup>64</sup>

Alev iyonizasyon dedektöründe hidrojen ve kuru hava ile oluşan bir alev vardır. Kolondan çıkan maddeler bu alevde yanarak, yanma ürünlerinin yanı sıra birtakım iyonlar oluşturur. İyonlaşmadan meydana gelen akım, dedektördeki yükselticilere, yükselticilerden de kaydedicilere yollanır.

Isı iletkenlik dedektörü ( Katharometer )<sup>64</sup>

Isı iletkenlik dedektörünün bünyesinde bir Wheatstone köprüsü vardır. Bileşiklerin ısı iletkenliklerinin farklı olması esasına dayanır. Köprünün hücrelerinden sadece taşıyıcı gaz geçecek olursa, köprüde voltaj değişikliği olmaz. Şayet referans hücresinden taşıyıcı gaz geçerken, ölçü hücresinden de taşıyıcı gazla birlikte numunenin komponentleri geçecek olursa, köprüde voltaj değişikliği olacaktır. Bu da bir akım meydana getirecektir. Meydana gelen akım yükselticilerden kaydedicilere geçerek, bir pik şeklinde kaydedilecektir.

Dedektörlerin hassasiyeti<sup>65</sup>

Tablo 3.2- den de görüleceği gibi dedektörlerin hassasiyetleri ( duyarlılıkları ) birbirlerinden farklıdır.

Tablo 3.2- Dedektörlerin duyarlılıkları<sup>65</sup>

D e d e k t ö r	D u y a r l ı k g, sn <sup>-1</sup>
Isı iletkenlik	10 <sup>-5</sup>
Alev iyonizasyon	10 <sup>-11</sup>
Argon iyonizasyon	10 <sup>-12</sup>
Elektron yakalayıcı	10 <sup>-14</sup>

Duyarlık, saniyede dedekte edilebilen minimum ağırlık(gram) olarak tarif edilmektedir. Buna göre ısı iletkenlik dedektörünün

duyarlılığı en düşük, fakat bu dedektör gazlar dâhil her türlü bileşimin analizinde kullanılırken, hassasiyeti fazla olan FID ancak yanabilen bileşiklerin analizinde kullanılır. AID ve ECD'nin kullanılma alanları daha sınırlıdır.

### 3.2.3- Uygulama

Gaz kromatografisi ile bileşiklerin kalitatif ve kantitatif analizleri yapılabilir. Numuneyi gaz kromatografisine tatbik etmeden önce, mümkün olan bütün ayırım metodları denenerek numune fraksiyonlanmalıdır. Uygun dedektör ve kolon seçimi yapıldıktan sonra, en iyi ayırım için çalışma şartları tesbit edilmelidir.

#### Kalitatif analiz<sup>66</sup>

Belli işletme şartlarında bileşiklerin alıkonma zamanı veya alıkonma hacminin karakteristik oluşuna dayanır. Bilinmeyen karışım ile bilinen ( standart ) maddeler aynı şartlarda geçirilerek mukayeseleri yapılır. Birden fazla maddenin standartla aynı alıkonma zamanına sahip olması hataya sebebiyet verebilir. Bunu önlemek için değişik şartlarda söz gelişi kolon ya da diğer şartları değiştirerek analiz tekrar edilmelidir. Değişik şartlarda aynı alıkonma zamanına sahip olan bileşiklerin aynı bileşik olduğu ileri sürülebilirse de tam teşhis için numunenin spektroskopik metodlarla da analizi gereklidir.

#### Kantitatif analiz

Kantitatif analiz, pik yüksekliği veya pik alanı ile madde konsantrasyonu arasındaki ilgi esasına dayanır<sup>67</sup>. Pik yüksekliği ölçümü bileşiklerin alıkonma zamanı küçük olduğu takdirde, doğru sonuç verir. Çünkü böyle bir maddenin pikleri çok dar ve yüksektir. Bunun dışında genellikle pik alanı ölçümü yapılır. Pik alanı pek çok yolla ölçülürse de, en çok kullanılanlar şunlardır:

- Piki milimetrik kâğıt üzerine çizerek,
- Piki kesip tartarak,
- Otomatik integratörlerle,
- Pik yüksekliği ile alıkonma zamanını çarparak,
- Plânimetri ile,
- Üçgene tamamlama metodu ile ( pikin yan yüzlerine çizilen teğetlerle temel çizgi arasında kalan alan hesaplanır ),
- Yarı yükseklikteki pik genişliği ile pik yüksekliği çarpılarak,

Dedektörlerin duyarlılıkları her madde için aynı olmayabilir.

Bu takdirde pik alanları miktarlarla orantılı değildir. Ölçülen pik alanlarından istifade için kalibrasyon eğrisi gereklidir. Kalibrasyon eğrileri bilinen standart maddeler yardımı ile çizilir. Bununla beraber, numunedeki bileşiklerin molekül ağırlıkları yüksek ise, veya birbirlerine çok benzeyen maddelerse, kalibrasyon eğrisine gerek duyulmayabilir<sup>61</sup>. Çünkü bu hallerde bir çok dedektör için hata payı yok denecek kadar azdır.

#### 4. KÜTLE SPEKTROMETRESİ

Kütle spektrometresi, buharlaştırılmış bir bileşiğin elektron demetine çarptırılarak iyonlaştırılması ve iyonlaşan yüklü partiküllerin bazı tekniklerle kütlelerine göre ayrılmaları esasına dayanır<sup>68</sup>.

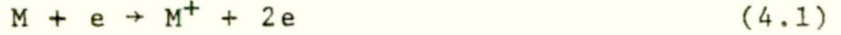
Önceleri fizikçiler tarafından izotopların varlığı ve izotop kütlelerinin ölçülmesinde kullanılan bu metot, sonraları organik bileşiklerin molekül ağırlıklarının tayininde ve yapılarının aydınlatılmasında kullanılmaya başlanmıştır. Bileşiklerin iyonlaştırılmasında fazla enerji verildiği takdirde (70 eV), bileşikler iyonlaşmakla kalmayıp, parçalanmaya uğramakta, parçalanma iyonları da organik bileşikler için karakteristik olduğundan, yapı aydınlatmak mümkün olmaktadır.

Günümüzde çeşitli amaçlar için pek çok değişik tiplerinin yapıldığı kütle spektrometreleri ile, başka hiç bir şekilde varlıklarının tesbiti mümkün olmayan iyonlarla ilgili çalışmalar yapılabilmektedir. Ayrıca gaz kromatografisi, kütle spektrometri-bilgi sayar toplu sistemleri başta petrol, kömür ürünleri olmak üzere pek çok tabii maddelerin analizine imkân vermektedir. Bu üstünlüklerinin yanında aletin pahalı oluşu, kullanılmasında fazlaca ustalık istemesi, bu metodun arzu edilmeyen yönleridir.

##### 4.1- Kütle Spektrometresinin Teorisi

Gazlar doğrudan doğruya, sıvı ve katılar ise buharlaştırılarak iyon kaynağı ya da iyonlaşma odası adı verilen bir bölgeye alınır. İyon kaynağı yaklaşık  $10^{-6}$  torr gibi düşük basınçta tutulur. Numune üzerine 50-70 eV enerjili bir elektron demeti gönderilir. Yüksek enerjili elektronlar numune moleküllerine çarparak enerjilerinin yaklaşık 10-20 eV kadarını bunlara aktarırlar<sup>69</sup>.

Bu aktarılan enerji moleküllerinin ilk anda genellikle bir, bazan daha fazla elektronlarını kaybederek iyonlaşmalarına ve parçalanmalarına yol açar. Parçalanmış ürünler yapılarına göre daha küçük parçacıklara ayrılabilirler. Bu parçalanma ürünleri organik maddeler için karakteristik olduğundan, yapı aydınlatılmasında bunlardan yararlanılır.



Burada M, molekül, e, elektron, M<sup>+</sup> yüklü molekülü göstermektedir. Bazı hallerde bir molekülden ya da iyondan aynı anda iki elektron birden kopar. Bu tür iyonlara karşılık gelen çizgiler m/2e değerinde gözükürler.

İyon kaynağında oluşan iyonlar, iyon kaynağına yerleştirilmiş (+) yüklü bir iyon hızlandırıcı levha tarafından yarıktan dışarı itilirler. Bu levha genellikle 2kV potansiyele sahiptir<sup>69</sup>. Dışarı itilen iyonlar, kullanılan aletin tipine, uygulanan farklı metodlara göre ayrılırlar. Burada magnetik alanda saptırma metodu ile çalışan bir aletin kütle ayırmasının teorik esasını kısaca belirtmek yararlı olacaktır<sup>70,71</sup>.

İyon kaynağından çıkan iyonlar küçük bir ara bölgeden geçerek alan şiddeti H olan bir mıknatıs içine yerleştirilmiş 60° ya da 90° lik yay çizen bir tüpe girerler. İyonların hızları v, kütlesi m, hızlandırma potansiyeli V, e 'de elektron yükü olsun. Partiküle verilen enerji eV, partikülün kinetik enerjisine eşit olduğundan 4.2- denklemi yazılabilir.

$$\frac{1}{2} mv^2 = eV \quad (4.2)$$

Buradan, 4.3- denklemi çıkarılır.

$$v = \left( \frac{2eV}{m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

(4.3)

Yüklü partiküller magnetik alanda çember çizmeğe zorlanırlar. Bu magnetik kuvvet, parçacığın santrifüj kuvvetine eşit olacağından, aşağıdaki denklemler yazılabilir.

$$\frac{mv^2}{r} = Hev \quad (4.4)$$

ve

$$r = \frac{mv}{eH} \quad (4.5)$$

4.5 denkemindeki v yerine 4.3 deki değeri konursa, 4.6 denklemini elde edilir.

$$r = \left( \frac{2Vm}{H^2 e} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.6)$$

veya

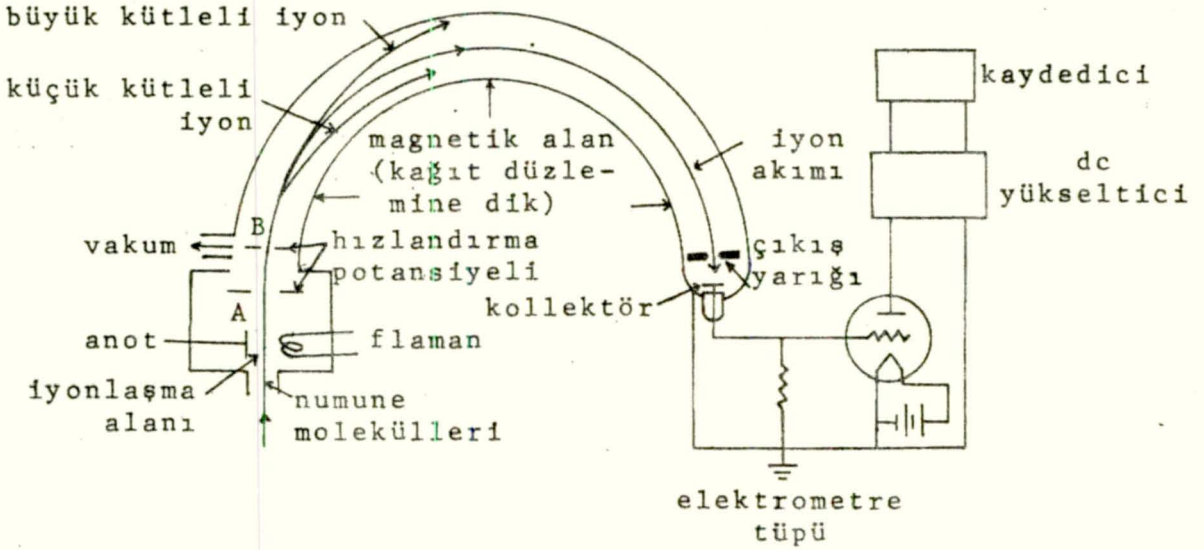
$$\frac{m}{e} = \frac{H^2 r^2}{2V} \quad (4.7)$$

Burada r, magnetik alanda yüklü parçacığın çizdiği çemberin yarıçapıdır. 4.6 denkleminden görüleceği gibi r, uygulanan voltajla, magnetik alan şiddetiyle ve yüklü taneciğin kütlesiyle değişmektedir. Aletlerde yüklü partikülün çizdiği yol (yani r) sabit tutulduğundan, m/e uygulanan voltajla veya magnetik alanla değiştirilebilirse de daha çok magnetik alan sabit tutularak voltaj değiştirilerek farklı kütleler birbirlerinden ayrılırlar.

#### 4.2- Kütle Spektrometre Cihazı

Günümüzde pek çok tipte kütle spektrometre cihazları imal edilmekteyse de esas olarak alet dört ana kısımda incelenebilir. Bunlar ; iyonlaştırma ünitesi, kütle ayırma ünitesi, iyon toplama ve kaydetme ünitesi, numune enjeksiyon ünitesidir<sup>72,73</sup>. Şekil 4.1- de tek odaklıyanlı bir kütle spektrometresinin şematik diyagramı görülmektedir.





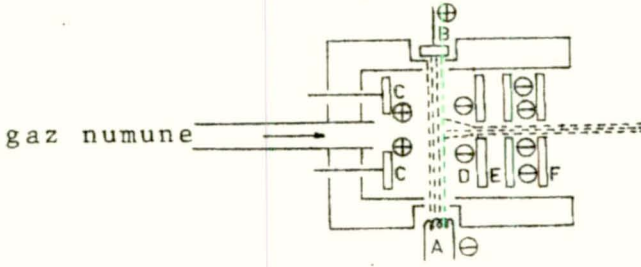
Şekil 4.1- Tek odaklı iyonlu kütle spektrometresinin şematik diyagramı<sup>72</sup>.

#### 4.2.1- İyonlaştırma Ünitesi

İyonlaştırma ünitesinin iyonlaştırma metot ve maksadına göre pek çok çeşidi varsa da en çok uygulananı elektron iyonizasyon ( EI ) metodudur. Özel uygulamalar için kimyasal iyonizasyon - CI - ( Chemical ionisation ) ve molekülleri çok yüksek bir elektriksel alandan geçirerek iyonlaştırma ( Field ionisation ) metodları kullanılmaktadır. Burada ilk iki metot incelenecektir.

#### Elektron iyonizasyon ( EI )<sup>74</sup>

Elektron iyonizasyon metodu, numune moleküllerinin elektronlarla bombardıman edilmesiyle ( Electron impact ) iyonlaştırılması esasına dayanır. Şekil 4.2 de elektron iyonizasyon kaynağı görülmektedir.



Şekil 4.2- Elektron iyonizasyon kaynağı<sup>74</sup>.

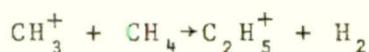
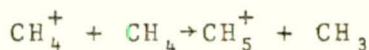
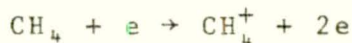
Numune molekülleri basınç farkından dolayı ( $10^{-2}$  den  $10^{-5}$  torr'a) kolaylıkla iyonlaşma odasına girerler. Elektrikle ısıtılan A flamanının hasıl ettiği elektronlar B anoduna çekilir. Bu suretle oluşan elektron demeti numune moleküllerine çarparlar. Pozitif olarak yüklenen iyonlar C anoduyla itilirken D katoduyla da çekilir. Pozitif iyonların hızlandırılması D ile F elektroduları arasında olur ki, bu iki elektrodun potansiyel farkı bir kaç yüzden bir kaç bin volta kadar çıkabilir.

Elektron akımının enerjisi B anot potansiyeli ile değişir. Pek çok organik bileşiğin birinci iyonizasyon enerjisi yaklaşık 10 eV 'dur. Kütle spektrumu elde edilirken, 50 ile 70 eV ' luk bir enerji verilir. Bu suretle bileşikler sadece bir elektron kaybetmekle kalmayıp, yapılarına uygun olarak parçalanırlar.

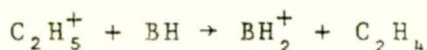
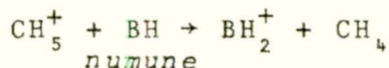
#### Kimyasal iyonizasyon ( CI )<sup>75</sup>

Elektronları çarptırarak iyonlaştırma metodunda moleküle fazla enerji aktarıldığından, parçalanma fazla olur, bu nedenle bazı maddelerin molekül iyonları çok az meydana gelir. Bu da molekül iyonun görülmesini hayli zorlaştırır. Kimyasal iyonizasyonda molekül iyon rahatlıkla görülür. Bu metotta iyonlaşma odasında, iyonlaşma odasının basıncından daha yüksek basınçta reaktand gazı adı verilen ikinci bir gaz bulunur. İyonlaşma odasının ba-

sıncı  $10^{-6}$  torr veya daha düşükken reaktand gazının basıncı 0,2-0,3 torr'dur. İyonlaşma odasında her iki gaz elektron bombardımanına tabi tutulduğunda, konsantrasyonu daha yüksek olan reaktand gazı iyonlaşır. Reaktand gazı olarak en fazla metan, isobütan gibi basit hidrokarbonlar kullanılır. Metan kullanıldığında, elektron bombardımanı ile en fazla  $\text{CH}_5^+$  ve  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  iyonları oluşur.

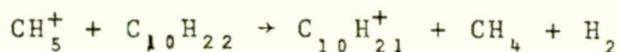
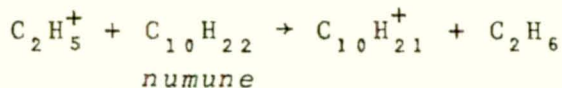


oluşan  $\text{CH}_5^+$  ve  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  iyonları numune moleküllerine çarparak onları aşağıdaki denklemler gereğince iyonlaştırırlar. Numune proton alan bir madde ise,



görüldüğü gibi  $(M+1)^+$  iyonları oluşmaktadır.

Eğer numune iyi bir proton alıcı değilse ;



Bu takdirde de  $(M-1)^+$  iyonları fazlaca oluşurlar.

#### 4.2.2- Kütle Ayırma Ünitesi

Oluşturulan pozitif iyonlar, elektriksel alan kullanarak hızlandırılıp, bir yöne yönlendirildikten sonra değişik tekniklerin kullanıldığı kütle ayırma ünitesine gelirler. Kütle ayırma ünitesinde m/e oranlarına göre birbirlerinden ayrılıp tes-

bit edilirler. Başlıca kütle ayırıcıları ; elektro manyetik odaklama elektrostatik-elektromanyetik çift odaklama, sikloidal odaklama, uçuş zamanlı spektrometreler ( Time-of-flight ) ve kuadro-pol spektrometrelerdir.

Elektro manyetik odaklama ( tek odaklıyan )

İyon demetleri bir manyetik alandan geçirildiklerinde, çapları farklı dairesel bir yol çizerek m/e oranlarına göre birbirlerinden ayrılırlar. Bu sistemin daha önce teorik esasları anlaşıldığından, burada üzerinde durulmayacaktır ( Bkz.Bölüm 4.1-s. 37-39 ).

Elektrostatik-elektromanyetik odaklama ( çift odaklıyan )<sup>76</sup>

Bu sistemin tek odaklıyandan farkı, manyetik alana ilave olarak elektrostatik alanın da kütle ayırmasında kullanılmasıdır. İyon demetleri önce elektrostatik alandan geçirilerek farklı enerjili iyonların birbirlerinden ayrılması sağlanır. Sonra iyonlar manyetik alandan geçerek m/e değerlerine göre birbirlerinden ayrılırlar. Çift odaklıyan kütle ayırıcılarının ayırma gücü yüksektir.

Sikloidal odaklama<sup>77</sup>

Bu sistemde, manyetik alanla, elektrostakik alan aynı anda ve aynı yerde üst üste uygulanır. İyonlar sikloidal bir yol izliyerek birbirlerinden m/e değerlerine göre ayrılırlar.

Uçuş zamanlı ( Time-of-flight ) ayırıcı<sup>78</sup>

Burada yüklü partikülleri ayırmak için ağır mıknatıs yoktur. İyonlar hızlandırıldıktan sonra uçuş hızlarındaki farklılardan dolayı ayrılırlar. İyon demetlerini hızlandırmak için kullanılan elektrikselsel alan, derbeler halinde uygulanır. Partiküllere veri-

len enerji sabit olup, eV değerindedir. Bu y¼kl¼ parçacığın kazandığı kinetik enerjiye eğit olacağından,

$$\frac{1}{2} mv^2 = eV$$

yazılır. Buradan ;

$$\frac{m}{e} = \frac{2eV}{v^2}$$

eğitliği elde edilir.

Hızlandırma potansiyeli sabit olduğundan, m/e y¼kl¼ taneciğin hızına bağlıdır. Bağka bir deyimle farklı k¼tledeki parçacıkların hızları da farklı olur. Bu suretle y¼kl¼ partik¼ller k¼tle ağırlıklarına g¼re dedekt¼re ulaşırlar. Bu k¼tle ayırıcısının ayırma g¼c¼ az olduğundan, gaz kromatografisi-k¼tle spektrometresi bileşik sistemi için uygundur.

Kuadropol ayırıcı<sup>79,80,81</sup>.

Bu k¼tle ayırıcısında, birbirine paralel d¼rt metal çubuk karşılıklı ikişer ikişer iki tip akımla beslenir. Bu akımlar , U, gerilimindeki doğru akımla ( dc ),  $V_0 \cos \omega t$  gerilimindeki radyo frekans akımıdır. Burada  $\omega = 2\pi f$  olup, f, frekanstır. Karşılıklı iki çift çubuk arasındaki potansiyel farkı  $U \pm V_0 \cos \omega t$  olacaktır. Burada ne doğru akım ne de alternatif akım kaynağının çubuklara paralel bir bileşkesi olmadığından, iyonların çubuklar boyunca hareketini temin için manyetik odaklıyan k¼tle ayırıcısında gerekli olan binlerce voltaja ihtiyaç yoktur. İyonları hızlandırmak için sadece 5-30 volt yeterlidir.

Farklı k¼tlelerin ayrılması ya, alternatif akım frekansını, ya da, doğru ve alternatif akım potansiyelinin birbirine oranı sabit kalmak şartı ile bu iki potansiyelin değiştirilmesiyle sağlanır<sup>82</sup>.

Belli bir zamanda, ancak belli m/e değerindeki yüklü parçacık çubuklara çarpmadan dedektöre ulaşır. Bu sistemde ağır miktarda tıs yoktur. Bu sistemin ucuzluğuna karşılık ayırma gücü zayıftır. Kuadropol kütle ayırıcısı gaz kromatografi-kütle spektrometri bileşik sistemleri için uygundur.

#### 4.2.3- İyon Toplayıcı-oğaltıcı ve Kaydedici<sup>83</sup>

Tipik iyon toplayıcısı bir veya daha fazla yön verici yarıklar ( Collimating slits ) ile Faraday silindirinden ibarettir. İyon akımı toplayıcıya ( Collector ) arpar ve sinyaller vakum tüplü elektrometre veya elektron çoğaltıcılar ile çoğaltılır.

Elektron oğaltıcısının çıkışı bir ossiloskopa veya galvanometreli kaydediciye bağlıdır. Ekseriyetle mor ötesi ışınlarla duyarlı fotoğraf kağıdına kayıt yapan üç galvanometreli sistem kullanılır. Fotoğraf kağıdı üzerinde boyları oranı, yaklaşık 1 : 10 : 100 olan üç spektrum elde edilir.

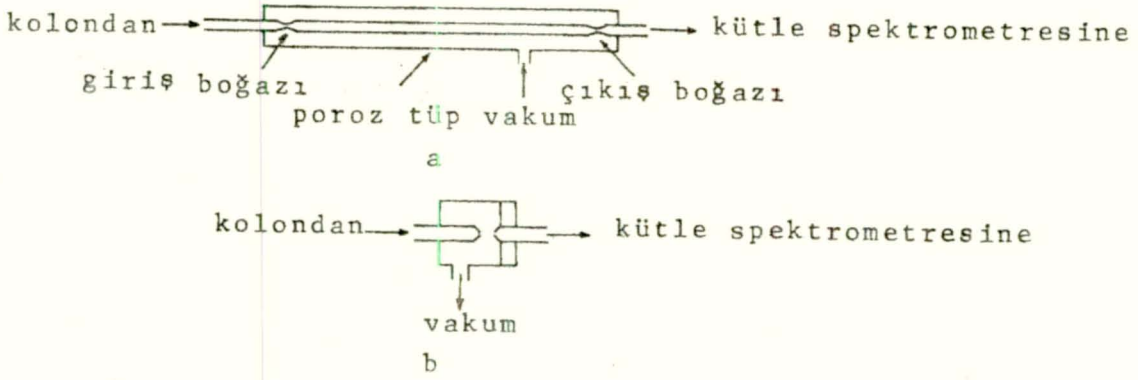
#### 4.2.4- Numune Enjeksiyon niteleri

Alete numunenin konması, numunenin fiziksel özelliklerine ve aletin iyonlaştırma mekanizmasına bağlıdır. Gazlar ve uçucu sıvılar için soğuk giriş sistemi ( Cold inlet system ), az uçucu birleşikler için ısıtılmış giriş sistemi ( Heated inlet system ) uygundur. Bunlardan farklı olarak gaz kromatografisi giriş sistemi vardır. Bu sistem gaz gramatografisi-kütle spektrometresi birleşik sisteminde kullanıldığından, ayrıntılı olarak incelenmesi yararlı olacaktır.

Gaz kromatografisi giriş sistemi ( Gas liquid chromatographic inlet system )<sup>84</sup>

Gaz kromatografisine verilen karışım, çalışma şartlarında

kolondan taşıyıcı gaz yardımıyla geçirilerek birbirlerinden ayrılarak saflaştırılır. Saf maddeden taşıyıcı gaz bir ayırıcı düzenek yardımıyla uzaklaştırılır. Düzenek olarak şekil 4.3- de görülen moleküler ayırıcılar ( molecular separator ) kullanılır.



Şekil 4.3- Moleküler ayırıcılar<sup>84</sup>.  
a. poroz tüp,  
b. cam jet.

Bu ayırıcılar, poroz tüp ile cam jet ayırıcısıdır ( glass jet separator ). Birinci tip ayırıcıda, kolondan gelen gaz, vakum odasına yerleştirilmiş poroz camın arasından geçirilir. Taşıyıcı gaz (helyum) kolaylıkla poroz camdan geçerek vakumla uzaklaştırılırken daha ağır ve büyük olan numune molekülleri yollarına devam ederek kütle spektrometresine giderler. Cam jet ayırıcıda ise kolondan gelen gaz, havası boşaltılmış odaya girer. Vakumla taşıyıcı gaz molekülleri uzaklaştırılırken numune molekülleri kütle spektrometresinin iyonlaşma odasına girerler.

#### 4.3- Kütle Spektrumlarının Açıklanması

Spektrumların değerlendirilmesinde bilinmesi gerekli bazı terimlerin açıklanması yararlı olacaktır.

Ayırma gücü ( Resolution )<sup>85,86</sup>

Bir spektrumda iyi bir ayırma için iki pik arasındaki vadinin yüksekliğinin, maksimum pik yüksekliğinin % 10 ' unu aş-

maması gerekir. Bazı araştırmacılar % 10 yerine % 2 'yi kullanmaktadırlar. Genel olarak ayırma gücü  $\frac{M}{\Delta M}$  olarak ifade edilir. M kütle,  $\Delta M$  ile birbirine bitişik kütlelerin farkıdır. Çift odaklıyanlı aletlerde ayırma gücü 50 000 sayısına erişebilir.

Temel pik ( Base peak )

Elektron akım enerjisi 70 eV olduğunda orjinal moleköl parçalanır. Parçalanma ürünlerinden en fazla meydana gelenin pikine ( en yoğun olana ) temel pik denir. Temel pikin yüksekliği 100 kabul edilip, diğer pikler buna göre değerlendirilir.

Molekül iyon piki

Molekül iyon pikine denir. Bir kütle spektrumunun değerlendirilmesi, spektrumdaki çizgilerin sayılması ile başlar. Molekül iyon bazı metodlarla tayin edilir. Ekseriya en yüksek kütle numaralı çizgi moleköl iyonu gösterir. Molekül iyonların kararlılığı başka bir deyişle iyon yoğunluğu aşağıdaki sırayla git-tikçe azalır:<sup>87</sup>Aromatik hidrokarbonlar, konjuge olefinler, alisiklik bileşikler, sülfidler, dallanmış hidrokarbonlar, merkaptanlar, ketonlar, aminler, esterler, eterler, karboksilli asitler, alkoller. Kütle spektrumlarında aromatik bileşiklerin moleköl iyonları en yoğunken, alkollerinki en az yoğundur.

Kütle spektrumunun değerlendirilmesi

Bir spektrumda moleköl iyon tayin edildikten sonra, temel pik ve diğer piklerin ( çizgilerin ) sayımı yapılır. Organik bileşiklerin parçalanma ürünleri karakteristik olduğundan, bu konuda hazırlanmış atlaslardan istifade ederek bilinmiyen bileşiğin yapısı aydınlatılabilir<sup>88</sup>.

Eğer, kütle ayırıcısının gücü fazla ise ( high resolution ),



molekül ağırlığı çok hassas olarak, -virgülden sonra dördüncü haneye kadar- tayin edilir. Bu ise, maddenin teşhisi imkanını verebilir. Şöyleki, bilinmeyen bir bileşiğin molekül ağırlığı 150,0681 olarak bulunmuş olsun. Hazırlanmış tablolardan bu maddenin  $C_9H_{10}O_2$  olduğu bulunur. Kolaylıkla molekül ağırlığı, 150,0641 olan  $C_4H_{10}N_2O_4$  'den ve diğer bileşiklerden ayırt edilebilir<sup>89</sup>.

Yapı aydınlatmada, izotop tesirinden de istifade edilebilir. Molekül iyon tayininden sonra M+1 ve M+2 kütle numaralarının relatif büyüklükleri bileşikteki izotoplar hakkında bilgi verir. Elementlerin izotoplarının tabiatte belli oranlarda bulunduğu bilindiğinden, birtakım hesaplarla veya hazırlanmış tablolardan istifade edilerek, bilinmeyen madde hakkında fikir edinilir<sup>89,90</sup>.

Ayrıca, azot kaidesi ( nitrogen rule ) olarak bilinen bir kurala göre bilinmeyen madde hakkında bilgi sahibi olunur. Buna göre, " bütün organik bileşikler eğer çift sayıda ( sıfır da dahil ) azot atomu ihtiva ediyorlarsa, molekül kütleleri çift sayılıdır . Şayet tek sayıda azot atomları varsa, molekül ağırlıkları tek sayılıdır"<sup>90,91,92</sup>.

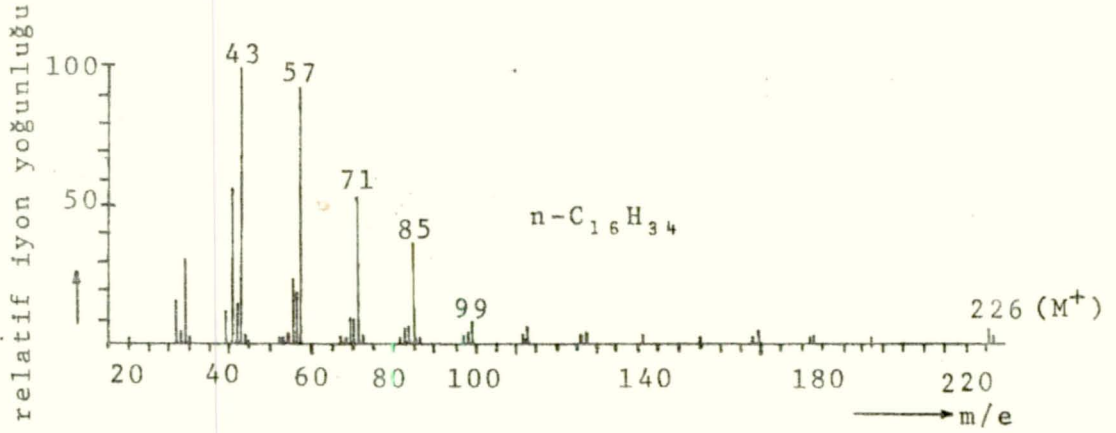
#### 4.3.1- Bazı Organik Bileşiklerin Kütle Spektrumları

Burada kömürün ekstraksiyon ürünlerinde fazlaca rastlanan doymuş alifatik hidrokarbonlar ile aromatik hidrokarbonların spektrumları üzerinde kısaca durulacaktır.

Doymuş alifatik hidrokarbonlar<sup>93,94,95,96</sup>

Şekil 4.4 'de görüldüğü gibi doymuş alifatik hidrokarbonların molekül iyon piki zayıftır. Parçalanma ürünlerinin iyon pikleri (  $C_nH_{2n+1}$  )<sup>+</sup> genel formülüne uyar. İyon piklerinin yoğunluğu karbon sayısı arttıkça azalır. En yoğun pikleri 3,4,5 karbonlu

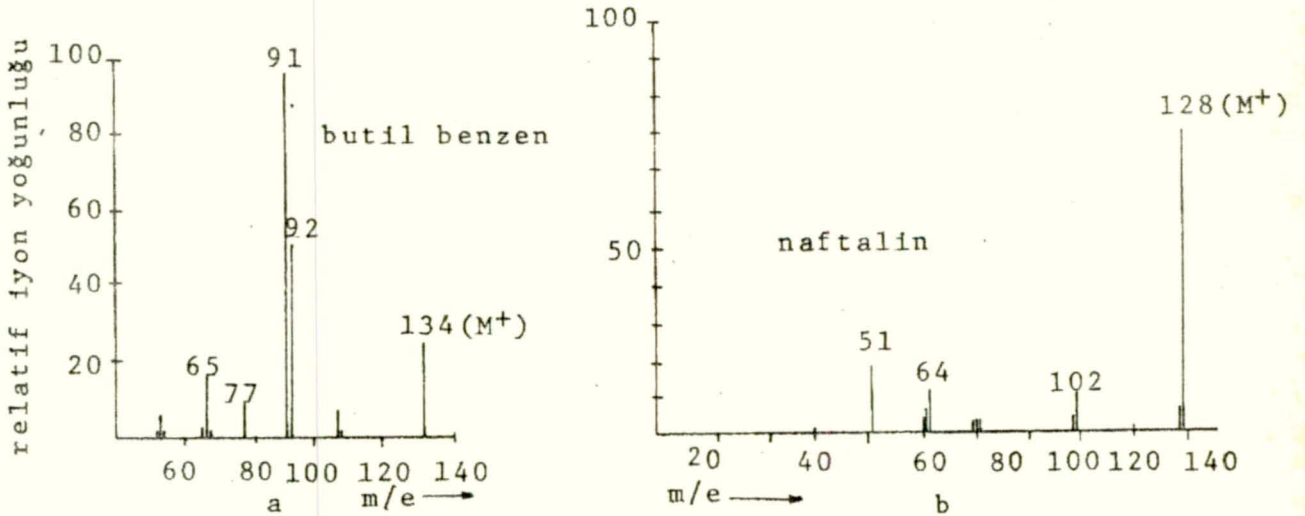
iyonlar verir. Dallanmış doymuş hidrokarbonlar, dallanmanın olduğu yerden daha kolay bölündüklerinden, spektrumlarından dallanmanın yeri bulunabilir.



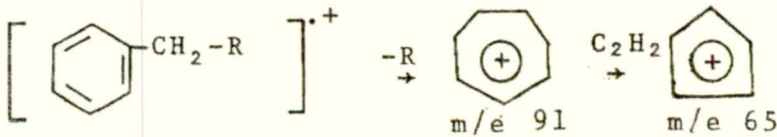
Şekil 4.4- n-hekzadekanın kütle spektrumu<sup>94</sup>.

#### Aromatik hidrokarbonlar

Alkil benzenler basit aromatik hidrokarbonlara örnek teşkil ederler. Bunlarda m/e 91 (Tropolium iyon) ve m/e 65 pikleri oldukça yoğundur. Genel olarak 77,78,79,91 kütle numaralı çizgiler alkil benzenlerde bariz olarak görülürler.



Şekil 4.5- a) butil benzenin, b) naftalinin kütle spektrumları<sup>93</sup>.



Şekil 4.5 (a) da da görüldüğü gibi temel pik alkil benzenlerde tropolium iyon pikidir. Naftalin, antresen gibi polisiklik aromatik hidrokarbonlarda ise, en yoğun pik molekül iyon pikidir<sup>93,95,97</sup>.

## 5. D E N E Y L E R

### 5.1- Numunenin Hazırlanması ve İmmediat ( Proximate ) Analiz

0-10 mm Zonguldak taşkömürü, Ankara Elektrik Hava Gazı ve Otobüs İşletmesi Müdürlüğü deposundan alınmıştır. Öğütülen numune 64 meshlik elekten geçirilerek, elek altı deneylerde kullanılmıştır. Zonguldak taşkömürü, süperkritik gaz ekstraksiyonuna tabi tutulmadan, immediat analizi<sup>19</sup> yapılmıştır. Ayrıca üç farklı sıcaklıkta ( 900°C, 550°C, 360°C ) havasız ortamda, 7 'şer dakika bekletilerek ağırlık kaybı tesbit edilmiştir.

### 5.2- Otoklavda Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu ve Ekstraktın Elde Edilmesi

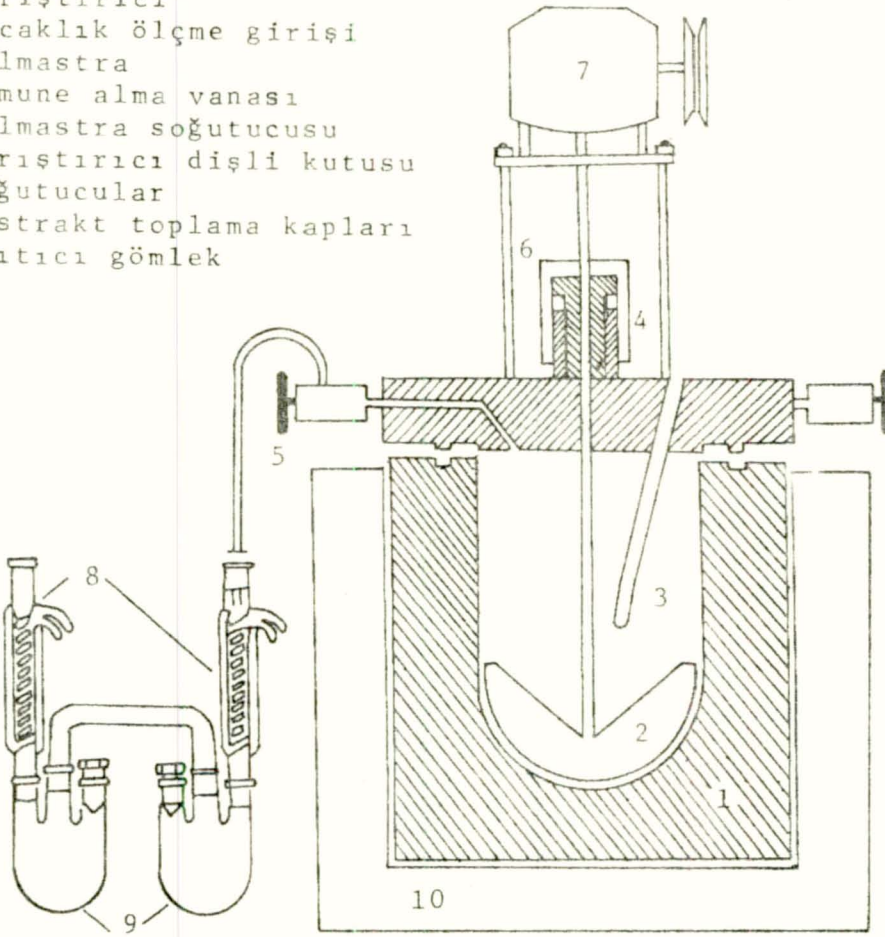
Prensipleri 2. bölümde anlatılan gaz ekstraksiyonu, şekil 5.1 'de görülen bir otoklavda gerçekleştirilmiştir. Cooks ( İngiltere ) firmasından alınan otoklavın en yüksek çalışma basıncı 350 atm ve sıcaklığı 500°C 'tır.

Şekilden de görüldüğü gibi, sistem genel olarak üç kısımdan oluşmaktadır. Bunlar ; 1. Gövde ve ısıtıcı, 2. Yüksek basınçta karıştırmayı sağlayan karıştırıcı ve 3. Çıkan ürünleri taşımak için soğutucular ve toplama kaplarıdır.

Gövde paslanmaz çelikten yapılmıştır. Isıtıcı, 3 000 wattlık rezistansları ile, daha önce de belirtildiği gibi, sistemi 500°C 'a kadar ısıtabilmektedir. Isıtıcı kontrol ünitesinin hassasiyeti, istenilen sıcaklık için  $\pm 5^{\circ}\text{C}$  'tır. Yüksek basınçta karıştırmayı sağlayan karıştırıcı mili, basınç ve sıcaklığa dayanıklı salmastralar ve elektrik motorundan kayış yardımı ile aldığı hareketi 1/9 azaltarak mile veren dişli kutusundan meydana gelmiştir. Üçüncü ünite ise, ekstraksiyonda elde edilen



- 1 gövde
- 2 karıştırıcı
- 3 sıcaklık ölçme girişi
- 4 salmastra
- 5 numune alma vanası
- 6 salmastra soğutucusu
- 7 karıştırıcı dişli kutusu
- 8 soğutucular
- 9 ekstrakt toplama kapları
- 10 ısıtıcı gömlek



Şekil 5.1- Otoklav ve Soğutucu Sistemi

ve buhar fazına geçen ürünleri yoğunlaştırabilecek soğutucu ve yoğunlaşan ürünlerin toplanacağı balonlardan oluşmuştur.

Ekstraksiyon, piroliz ile uçucu ürünlerin olduğu sıcaklığın altında bir sıcaklıkta<sup>98</sup> ( 360°C ) ve değişik basınçlarda yapılmıştır. Çözücü olarak kritik sıcaklığı 318,57°C, kritik basıncı 40,55 atm olan toluen kullanılmıştır. Denemelerde toz haline getirilmiş kömür çözücü ile birlikte ( yaklaşık 1/10 oranında ) otoklava konarak otoklavın kapağı iyice kapatıldıktan sonra, karıştırıcı çalıştırılmış ve istenilen sıcaklığa kadar ısıtılmıştır.

İstenilen sıcaklığa ( 360°C ) erişildikten sonra ekstraksiyonun tamamlanması için 30 dakika beklenmiştir. Bu sürenin son 5 dakikasında, toz halindeki kömürün çıkan gazla sürüklenmemesi ve dibe çökmesi için karıştırıcı durdurularak beklenmiştir. Sonra çıkış vanası yavaş yavaş açılarak, çıkan gaz ürün soğutucularda soğutularak balonlarda yoğunlaşması sağlanmıştır. Balonlarda toplanan madde çözücü, bir miktar su ve ekstrakt'dan oluşmaktadır. Çıkış borusu ve balonlar çözücü ile ( Aseton ya da tetrahidrofuran ) yıkanarak ekstrakt'ın tamamının alınmasına çalışılmıştır.

Otoklavda kalan bakiye kömürün üzerine aynı miktar çözücü ( toluen ) ilave edilerek, ekstraksiyon ikinci defa aynı şartlarda tekrar edilmiş ve her iki işlemde elde edilen ürünler birleştirilmiştir.

Ekstrakt süzülerek katı parçacıklarından kurtarılmış, suyun ayrılması için de ürün ksilol cihazına alınarak, su tamamen uzaklaştırılmıştır. Çözücü döner buharlaştırıcılarda uzaklaştırılmış, geriye kalan ekstrakt etüvde ( 50°C ) vakum altında deşişmez ağırlığa kadar ısıtılmış ve ekstraktın miktarı tayin edilmiştir.

## Deneme şartları

- |                       |          |
|-----------------------|----------|
| 1. Sıcaklık (°C)      | : 360    |
| Kömür (g)             | : 47,50  |
| Toluen (g)            | : 484,20 |
| Süre (dk)             | : 30     |
| Erişilen basınç (atm) | : 115    |
| 2. Sıcaklık           | : 360    |
| Kömür                 | : 47,20  |
| Toluen                | : 530,00 |
| Süre                  | : 30     |
| Erişilen basınç       | : 140    |
| 3. Sıcaklık           | : 360    |
| Kömür                 | : 42,60  |
| Toluen                | : 533,00 |
| Süre                  | : 30     |
| Erişilen basınç       | : 140    |
| 4. Sıcaklık           | : 360    |
| Kömür                 | : 44,60  |
| Toluen                | : 626,00 |
| Süre                  | : 30     |
| Erişilen basınç       | : 290    |

## 5.3- Ekstraktın Fraksiyonlanması

Süperkritik gaz ekstraktının bileşiminin aydınlatılması için yalnız 2. denemeden elde edilen ekstrakt kullanılmıştır. Bu amaçla, şekil 5.2 'de görüldüğü gibi, organik çözücülerle çözücü ekstraksiyonu, kimyasal ayırma, adsorbsiyon kromatografisi ( silikajel ), jel-permasyon ( sephadex LH-20 ) kromatografisi uygulanmıştır. Böylece, elde edilen fraksiyonlarda bulunan maddeler gaz kromatografisi-kütle spektrometresi yardımı ile tanımlanmışlardır.

## 5.3.1- Çözücü Ekstraksiyonu İle Ayırma

Ekstrakt geri soğutuculu bir balona alınarak, yarım saat yaklaşık 20 katı petrol eteriyle ( 40-60°C kaynayan ) kaynatılmıştır. Sonra soğuması ve fazların birbirinden ayrılması için yaklaşık 3 saat bekletilmiştir. Bunu takiben petrol eterinde çözünen kısım üstten dekantasyon yolu ile başka bir kaba aktarıl-

KÖMÜR EKSTRAKTI

40-60°C  
petrol eterle kaynatma

ÇÖZÜNENLER  
(P.E.Ç)

ÇÖZÜNMEYENLER  
(P.E.Ç.M)

silikajel  
kolon

benzen ile  
kaynatma

ÇÖZÜNENLER  
(B.Ç.)

ÇÖZÜNMEYENLER  
(B.Ç.M)

kimyasal yolla  
ayırma

HEKSAN AKANI  
(H.A)

BENZEN AKANI  
(B.A)

METANOL+BENZEN AKANI  
(M+B.A)

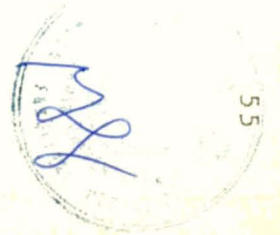
FENOLLER+ASİTLER  
(A)

BAZLAR  
(B)

NÖTRALLER  
(N)

THF  
ile  
G.P.C

Şekil 5.2- Zonguldak taşkömürü süperkritik gaz ekstraktının fraksiyonlanması.





miştir. Petrol eteri döner buharlaştırıcıda uçurulduktan sonra, çözünen kısım tartılmış, böylece ekstraktın % 3,9 'unun petrol eterinde çözüldüğü tesbit edilmiştir. Literatürde<sup>32</sup> belirtildiği gibi petrol eterinde çözünenlerin ( P.E.Ç. ) parafinler gibi alifatik bileşiklerle, küçük moleküllü aromatik hidrokarbonları, aromatik oksijenli bileşikleri ( fenoller ) ihtiva ettiği bulunmuştur.

Petrol eterinde çözünmeyen kısım ( P.E.Ç.M. ) benzenle aynı şekilde kaynatılarak, petrol eterinde çözünmeyen benzende çözünen ( B.Ç. ) ve her iki çözücüde çözünmeyenler ( B.Ç.M. ) birbirlerinden ayrılarak miktarları tayin edilmiştir.

Böylece, ekstrakt petrol eterinde çözünenler ( % 3,9 ), petrol eterinde çözünmeyip, benzende çözünenler ( % 40,5 ) ve hem petrol eterinde hem de benzende çözünmeyenler ( % 55,6 ) olarak üçe ayrılmıştır.

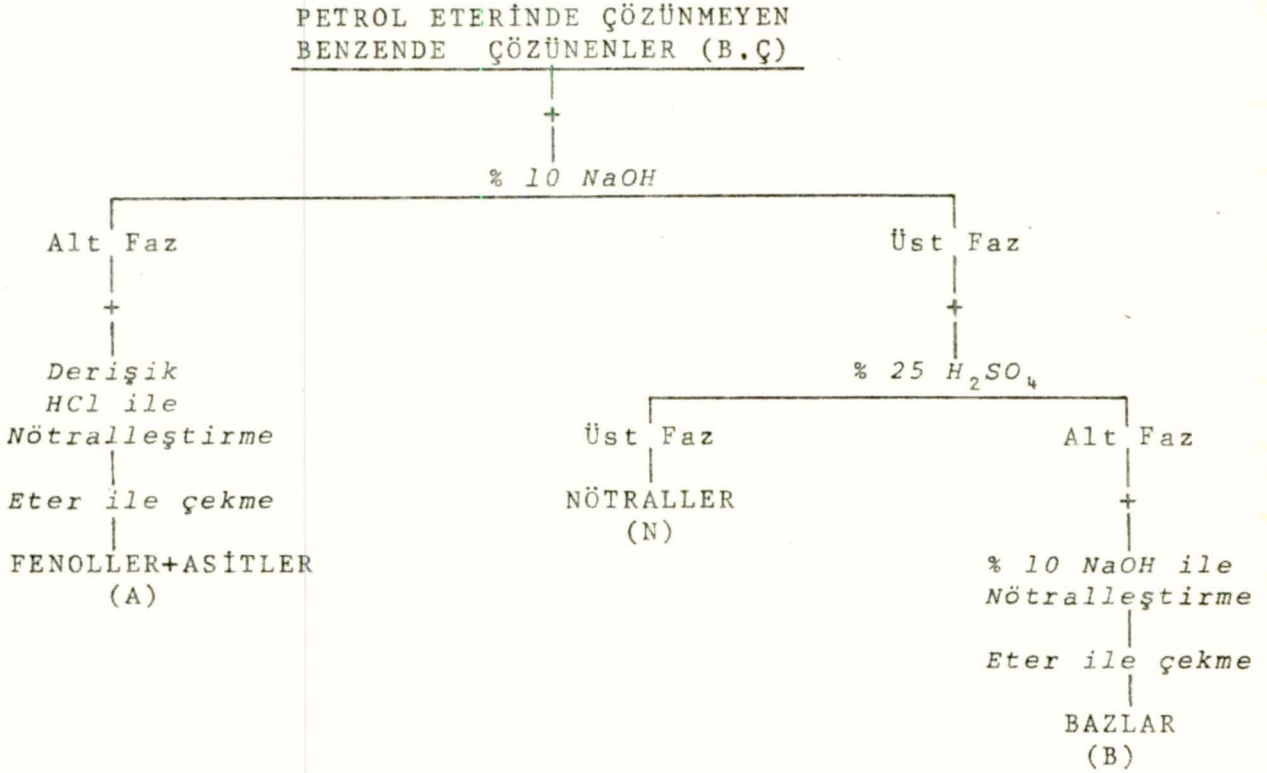
Sonraki analizlerde, benzende çözünmeyenler ( B.Ç.M. ) çok büyük moleküllü kompleks maddeler olduklarından ve kaynama noktalarının gaz kromatografik analizle incelenemeyecek kadar yüksek bulunmalarından dolayı, bu çalışmada dikkate alınmamışlardır.

### 5.3.2- Kimyasal Yolla Ayırma

Kimyasal yolla, petrol eterinde çözünmeyip benzende çözünenler ( B.Ç. ) fenoller + asitler, bazlar ve nötraller olmak üzere üçe ayrılmışlardır<sup>99</sup>.

Bunun için 1,0 g numune ( B.Ç. ) 10 ml eterle 500 ml'lik ayırma hunisine alınmıştır. Şekil 5.3 'de şematik olarak görüldüğü gibi, numune üzerine % 10 'luk NaOH çözeltisinden 350 ml konarak, 5 dk kadar çalkalandıktan sonra fazların ayrılması için

beklenmiştir. Sonra sulu faz ( alt faz ) huniden akıtılarak alınmıştır. Sulu faz derişik HCl ile nötralleştirildikten sonra, eter ilave edilerek çalkalanmıştır. Fenollerin ve asitlerin çözünmüş olduğu eterli faz ( A ) ayrılarak eteri uçurulduktan sonra tartılmıştır.



Şekil 5.3- Kimyasal yolla ayırma.

Aynı işlemler şekil 5.3 'de görüldüğü gibi kalan üst faza, % 25 'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edilerek nötraller ve bazlar birbirlerinden ayrılmışlardır.

Böylece, petrol eterinde çözünmeyip benzende çözünenlerin ( B.Ç. ) % 2,6'sını asitlerin (A), % 2,3'ünü bazların (B), % 95,1'ini nötrallerin (N) oluşturduğu bulunmuştur.

Görüldüğü gibi B.Ç. 'nin esas ana kısmı nötral aromatik bileşiklerdir. Bundan dolayı, bu çalışmada nötral bileşikler üze-

rinde bilhassa durulmuş ve nötral bileşiklerin tanımlanmasına çalışılmıştır.

### 5.3.3- Petrol Eterinde Çözünenlerin ( P.E.Ç.) Kolon Kromatografisi İle Ayrılması

Petrol eterinde çözünenler, silikajelle doldurulmuş kolonda heksan, benzen ve benzen + metanol ile elue edilerek parafinler, aromatik hidrokarbonlar ( küçük moleküllü ) ve oksijenli aromatik bileşikler olmak üzere üç kısma ayrılmışlardır.

Bunun için, 250°C 'lık etüvde 2-3 saat tutularak aktive edilmiş silikajel ( 70-230 mesh ), 33 cm uzunluğunda 2 cm çapında cam kolona kuru usulle doldurulmuştur. Ucuna lastik geçirilmiş bağıtle kolona sık sık vurularak doldurma esnasında kolonun homojenliği sağlanmıştır.

Kolon dolgusunun üstüne, kolon çapında bir süzgeç kağıdı yerleştirildikten sonra, 0,38 g numune 10 ml heksanla çözülerek kolona üstten konmuştur. Numunenin kolonda kendiliğinden yayılmasından sonra 500 ml heksanla elue edilmiştir\*. Heksan eluatı ( heksan akanı-HA ) bir balona alınarak döner buharlaştırıcıda heksanı uzaklaştırılmış ve tartılmıştır.

Heksandan sonra aynı şekilde benzen kolondan, kolon akıntısı renksizleşinceye kadar geçirilmiştir. Benzenden sonra 2 kısım benzen- 1 kısım metanol karışımı\*\* ile kolon elue edilmiş ve işleme akıntı renksiz oluncaya kadar devam edilmiştir.

Böylelikle petrol eterinde çözünenlerin (P.E.Ç.) heksan akanı ( % 25,4 ), benzen akanı ( % 44,1 ), benzen + metanol akanı ( % 30,5 ) olmak üzere üçe ayrılması sağlanmıştır.

\* Heksanın aşırısının parafinlerin yanında naftalin ve türevlerini de sürüklediği görülmüştür.

\*\* Benzen + metanol yerine sırf metanol da kullanılabilir.

5.3.4- Benzende Çözünen Nötral Bileşiklerin (N) Jel-Permasyon ( Gel-Permeation ) Kromatografisi İle Ayrılması

Jel-permasyon kromatografisi (G.P.C.) ile nötral bileşiklerin molekül ağırlıklarına ve molekül şekillerine göre fraksiyonlanması düşünülmüştür. Kolon dolgusu olarak kömür katranının fraksiyonlanmasında iyi netice verdiği bilindiğinden, sephadex LH-20 kullanılmıştır<sup>54</sup>.

Çok iyi bir çözücü oluşu, kırılma indisinin ve vizkositesinin düşük oluşu sebebiyle hareketli faz olarak tetrahidrofur (THF) tercih edilmiştir<sup>100</sup>. Bunun için sephadex LH-20 ( Pharmacia Fine Chemicals ) THF ile karıştırılarak sulu çamur haline getirilmiş ve THF 'nun aşırısı ilave edildikten sonra yaklaşık 3 saat beklenerek -zaman zaman karıştırarak- jelin çözücü ile şişmesi sağlanmıştır. Hazırlanan jel 2 cm çapında cam kolona -jelin yüksekliği 25 cm olana kadar- aktarılmak suretiyle doldurulmuştur. Alttan musluk açılarak fazla çözücü akıtıldıktan sonra, 2 cm çapında süzgeç kağıdı jelin üstüne yerleştirilmiştir.

1,0 g numune çok az THF ile çözüldükten sonra kolona üstten konmuştur. Numunenin kolonda kendiliğinden yayılmasını takiben, üstten THF konarak fraksiyonlar 5 'er ml olarak toplanmağa başlanmıştır. İlk 30 tüpte fraksiyonlar toplandıktan sonra, akıntı renginin bir hayli açıldığı görülmüştür. Akıntı rengi iyice açılıncaya kadar düşen damlalar bir kaptan toplanmıştır. Bu suretle nötral bileşiklerin (N) 31 tüpte toplanması sağlanmıştır.

5.3.5- Gaz Kromatografisi İle Yapılan Analizler

Çalışmada 7 300 model, alev iyonizasyon dedektörlü Packard gaz kromatografisi kullanılmıştır. Gaz kromatografi kolonu 4 mm iç çapında, 183 cm uzunluğunda camdan yapılmıştır. Taşıyıcı gaz

60  
olarak azot, yanıcı gaz hidrojen, yakıcı gaz olarak da hava kullanılmıştır. Kolon sıcaklığı programlı olarak ayarlanmıştır.

Gaz kromatografik analize petrol eterinde çözünenlerin heksan akarı (HA), benzen akarı (BA), metanol+benzen akarı (M+BA) ve petrol eterinde çözünmeyip, benzende çözünen nötral bileşiklerin (N) alt fraksiyonları tabii tutulmuştur.

Çalışmada en iyi ayırımı sağlamak için optimum şartlar -kolon dolgu maddeleri, sıcaklık programı ve diğer değişkenler- tesbit edilmiştir. Kolon sıvı fazı olarak OV-101 ve SE 30 ile iyi netice alındığı görülmüş, ancak hem daha düşük sıcaklık gerektirdiği, hem de laboratuvarda daha fazla bulunduğundan, analizlerde SE 30 ile doldurulmuş kolonlar kullanılmıştır.

HA,BA, M+BA numunelerinin analizi

Bu üç fraksiyonunun ( petrol eterinde çözünenlerin heksan akarı-HA, benzen akarı-BA, metanol+benzen akarı-M+BA ) gaz kromatogramları, sıcaklık programı hariç aynı şartlarda alınmıştır.

Kromatogramların alınma şartları

Kolon	: % 5 SE 30, Chromosorb W-AW (80-120 mesh) üzerine emdirilmiş
Azot(ml/dk)	: 22
Hidrojen(ml/dk)	: 23
Hava(ml/dk)	: 300
Çözücü	: THF
Kağıt hızı(dk/inc)	: 2
Duyarlık	: $10^{-11}$ , Att.64

## Sıcaklık programları

HA  $T_{ilk} = 120^{\circ}\text{C}$ , İlk sıcaklıkta tutuş süresi = 2 dk,  
Sıcaklık artış hızı =  $5^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ,  $T_{son} = 250^{\circ}\text{C}$ ,  
Son sıcaklıkta tutuş süresi = 12 dk'dır.

BA  $T_{ilk} = 70^{\circ}\text{C}$ , İlk sıcaklıkta tutuş süresi = 1 dk,  
Sıcaklık artış hızı =  $5^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ,  $T_{son} = 250^{\circ}\text{C}$ ,  
Son sıcaklıkta tutuş süresi = 1 dk'dır.

M+BA  $T_{ilk} = 80^{\circ}\text{C}$ , İlk sıcaklıkta tutuş süresi = 0 dk,  
Sıcaklık artışı =  $6^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ,  $T_{son} = 250^{\circ}\text{C}$ ,  
Son sıcaklıkta tutuş süresi = 1 dk'dır.

## Nötral bileşiklerin alt fraksiyonlarının analizi

Bölüm 5.3.4 'de nötral bileşiklerin G.P.C. ile fraksiyonlanarak 31 tüpte toplandığı söylenmişti. Tüplerin gruplandırılması için, kırılma indislerine bakılmış ise de, iyi sonuç alınmadığından, fraksiyonların gaz kromatogramları alınarak benzer kromatogramlar veren tüpler aşağıdaki şekilde gruplandırılmıştır.

1,2,3,4,5 ; 6,7 ; 8,9,10 ; 11,12,13,14 ; 15 ; 16,17,18,19,  
20,21,22 ; 23,24,25 ; 26,27,28,29 ; 30,31.

Bunlardan 1,2,3,4 ve 5 numaralı tüplerde toplanan fraksiyonları gaz kromatografisi ile ayırma mümkün olamamıştır. Bunlar G.P.C. den elde edilen ilk fraksiyonları oluşturduklarından molekül ağırlıkları büyük, uçuculukları da az olan maddelerdir<sup>54</sup>. Bu nedenle gaz kromatografisinde uygulanan şartlarda pik elde edilememesi normaldir.

6,7 numaralı tüplerde eser miktarda parafinlerin olduğu gaz kromatografisi-kütle spektrometresi ile incelenmesinden anlaşılmıştır. 8,9 ve 10 numaralı tüpler N1 ; 11,12,13 ve 14 numaralıları N2 ; 15 numaralı N3 ; 16,17,18,19,20,21 ve 22 numaralıları N4 ; 26,27,28 ve 29 numaralıları N5 ; 30 ve 31 numaralıları N6 sembolleriyle gösterilmiştir. Bunların kromatogramları şekil 6.4'den

şekil 6.9 'a kadar olan grafiklerde görülmektedir.

Nötral fraksiyonların kromatogramlarının alınma şartları

Kolon : % 3 SE 30, Chromosorb W-AW (80-100 mesh) üzerine emdirilmiş  
Azot (ml/dk) : 25  
Hidrojen (ml/dk) : 25  
Hava (ml/dk) : 300  
Çözücü : THF  
Kağıt hızı (dk/inc) : 2  
Duyarlık :  $10^{-11}$ , Att.32

$T_{ilk} = 100^{\circ}\text{C}$ , İlk sıcaklıkta tutulan süre = 1 dk, Sıcaklık artış hızı =  $8^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ,  
 $T_{son} = 250^{\circ}\text{C}$ , Son sıcaklıkta tutulan süre = 5 dk'dır.

#### 5.4- Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC/MS) Birleşik Sistemiyle Yapılan Analiz

Birbirlerinden ayrı olarak gaz kromatografisi karışımların ayrılmasına; prensipleri bölüm 4 'de verilen kütle spektrometresi de, saf maddelerin karakteristik kütle spektrumlarının tanınmasına yarıyan, iki güçlü alettir. Bunların birleşmesiyle, kompleks karışımlar bir yandan saf bileşenlerine ayrılırken, diğer yandan karışımın bileşenlerini doğrudan doğruya bulmak mümkün olmaktadır.

Sunulan bu çalışmada, kütle spektrometresi olarak Funnigan 300 E kuadropol kütle spektrometresi ile Packard 427 model gaz kromatografisi birleşik sistemi kullanılmıştır. Gaz kromatografisi-kütle bağlantısı, bölüm 4.2.4 'de esaslı anlatılan, kapiler cam jet separatörle temin edilmiştir.

Aletin elektron iyonizasyon enerjisi 70 eV, iyonlaşma basıncı  $8.10^{-6}$  mm Hg 'dir. Gaz kromatografisi kolonu 6 mm dış çap-

pında 120 cm uzunluğunda olup, % 3 SE 30 ; 80-120 mesh'lik Chromosorb W-AW 'ya emdirilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmıştır. Gaz kromatografisi sıcaklık programlaması, her bir numune için bölüm 5.3.5 'de verilen programlamanın aynı olarak alınmıştır.

Analize HA, BA, M+BA, N1, N2, N3, N4, N5 ve N6 fraksiyonları tabii tutulmuştur. Her bir bileşiğin kütle spektrumunun fotoğrafı çekilerek elde edilen spektrumlar, spektral atlaslar yardımı ile değerlendirilmiştir<sup>66</sup>.

Bileşiklerin miktarları gaz kromatogramlarının alanlarından yararlanılarak hesaplanmıştır. HA, BA, M+BA, N1, N2 ve N3 gaz kromatogramlarının alanı otomatik integratörle bulunmuştur. N4, N5 ve N6 numunelerinin alanları ise, kromatogramları üçgene tamamlama ve üçgen alanlarını bulmak suretiyle hesaplanmıştır<sup>61,67</sup>.



## 6. DENEY SONUÇLARI ve YORUMU

0-10 mm Zonguldak taşkömürü, süperkritik gaz ( toluen ) ekstraksiyonuna tabi tutulmadan önce, laboratuvarında analizleri yapılmıştır. İmmediat analiz sonucu tablu 6.1 'de, farklı sıcaklıklarda yapılan ağırlık kaybı miktarı ise, tablo 6.2 'de verilmiştir.

Tablo 6.1- 0-10 mm Zonguldak taşkömürünün immediat analiz sonuçları.

%	Havada kuru kömürde	Susuz kömürde	Susuz-külsüz kömürde
Nem	0,51	-	-
Uçucu madde	25,91	26,04	30,49
Kül	14,52	14,59	-
Sabit karbon	59,06	59,37	69,51
T o p l a m	100,00	100,00	100,00

Tablo 6.2- Zonguldak taşkömürünün farklı sıcaklıklardaki ağırlık kayıpları.

Sıcaklık °C	Havada kuru kömürde	Susuz kömürde
900	26,42	25,91
550	12,95	12,44
360	1,05	0,54

Taşkömürünün ;

Üst ısı değeri = 6977 kcal/kg,

Alt ısı değeri = 6745 kcal/kg,

% S (susuz kömürde) = 0,51

bulunmuştur.

6.1- Zonguldak Taşkömürünün Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu  
 Zonguldak taşkömürünün süperkritik gaz ekstraksiyonu çalış-  
 lavda sabit sıcaklıkta ( 360°C ) ve farklı basınçta yapılmıştır.  
 Ekstraksiyon ürünlerinin verimleri 6.3 'den 6.6 'ya kadar olan  
 tablolarda gösterilmiştir. 1. denemede 115 atm 'e, 2. denemede  
 140 atm 'e, 3. denemede 140 atm 'e ve 4. denemede 290 atm 'e  
 erişilmiştir.

Tablo 6.3- Ekstraksiyon ürünlerinin verimi (1.deneme 115 atm)

	g miktar	%,havada kuru kömürde	%,susuz kömürde
Ekstrakt	7,78	16,38	16,48
Su	0,30	0,63	-
Bakiye kömür	38,92	81,94	82,46
Kayıp	0,50	1,05	1,06
T o p l a m	47,50	100,00	100,00

Tablo 6.4- Ekstraksiyon ürünlerinin verimi (2.deneme 140 atm)

Ekstrakt	9,87	20,91	21,00
Su	0,20	0,42	-
Bakiye kömür	36,75	77,86	78,18
Kayıp	0,38	0,81	0,82
T o p l a m	47,20	100,00	100,00

Tablo 6.5- Ekstraksiyon ürünlerinin verimi (3.deneme 140 atm)

Ekstrakt	8,86	20,80	20,90
Su	0,20	0,47	-
Bakiye kömür	33,24	78,03	78,39
Kayıp	0,30	0,70	0,71
T o p l a m	42,60	100,00	100,00

Tablo 6.6- Ekstraksiyon ürünlerinin verimi (4.deneme 290 atm)

	g miktar	%,havada kuru kömürde	%,susuz kömürde
Ekstrakt	11,99	26,88	27,00
Su	0,20	0,45	-
Bakiye kömür	32,16	72,11	72,43
Kayıp	0,25	0,56	0,57
T o p l a m	44,60	100,00	100,00

Sabit sıcaklıkta ( 360°C ) yapılan süperkritik gaz ekstraksiyon verimi, tablo 6.7 'de görüleceği gibi, basınçla artmaktadır. Susuz-külsüz kömürde, ekstraksiyon verimi basınç 115 atm iken , % 19,30, 140 atm iken, 24,58 ve basınç 290 atm 'e çıkınca % 31,61 'e erişmektedir. Otoklavda, basınçla ekstraksiyon veriminin artışı, süperkritik gaz ekstraksiyon teorisine uymaktadır (bkz.bölüm 2.5 ).

Tablo 6.7- 360°C 'ta basınçla ekstraksiyon veriminin değişimi

Denemeler	Basınç atm	% ekstrakt, kuru kömürde	% ekstrakt, susuz külsüz kömürde
1	115	16,48	19,30
2	140	21,00	24,58
3	140	20,89	24,45
4	290	27,00	31,61

Sunulan çalışmada bulunan süperkritik gaz ekstraksiyon verimi, soxhelet ekstraksiyon veriminden çok yüksektir<sup>26</sup>. Son yıllarda gerçekleştirilen süperkritik gaz ekstraksiyon veriminden daha yüksek iken<sup>32</sup>, A. Olcay'ın<sup>101</sup> yönetiminde pek yakında sonuçlandırılan bir çalışmada bulunan Tunçbilek ve Elbistan-Afşin linyitleri süperkritik gaz ekstraksiyon verimine yakındır. Palmer ve Vahrman'ın<sup>11</sup> birlikte farklı şartlarda elde ettikleri düşük sı-

67  
caklık piroliz katran verimi en fazla % 11,0 ( susuz-külsüz kömürde ) iken, sunulan çalışmada 290 atm ve 360°C sıcaklıkta gerçekleştirilen süperkritik gaz ekstraksiyon verimi % 31,61 'e erişmektedir. Bu sonuçlar dikkate alındığında, kömürden sıvı yakıt üretiminde, süperkritik gaz ekstraksiyon metodunun piroliz prosesinden üstünlüğü kolaylıkla kabul edilebilir.

Süperkritik gaz ekstraksiyonu esnasında oluşan ürünlerin, sıcaklığın etkisiyle, kömürün molekül bağlarının kopmasından dolayı pirolizle oluşmadığı sunulan çalışmada açıklığa kavuşmuştur. Şöyleki ;

- Sunulan çalışmada, süperkritik gaz ekstraksiyon sıcaklığı ( 360°C ), kömürün bozunmağa başladığı sıcaklığın altında seçilmiştir. Literatürde<sup>98</sup> kömürün bozunma sıcaklığı, ihtiva ettiği uçucu madde miktarına bağlı olarak verilmektedir. Deneyde kullanılan Zonguldak taşkömürünün % 30,49 uçucu madde ( susuz-külsüz kömürde ) ihtiva ettiği göz önüne alındığında, Zonguldak taşkömürünün 380°C 'da bozunmağa başlayacağı görülecektir.

- Ekstraksiyon sıcaklığında yapılan ağırlık kaybı deneyinde, susuz kömürde ağırlık kaybının % 0,54 gibi çok küçük bir değer olarak bulunması ( bkz tablo 6.2 ), pratik bakımdan Zonguldak kömürünün 360°C 'da bozunmadığını göstermektedir.

- Ekstraktaki su miktarı, ekstraksiyon sırasında bozunma ile su oluşmadığını ifade etmektedir.

- M. Rahman ve M. Vahrman<sup>9</sup> düşük sıcaklık kömür katranında bulunan olefinlerin, katrandaki alifatik bileşiklerin yarısına yakın kısmını teşkil ettiğini, buna karşılık soxhelet kömür ekstraktında olefinlerin bulunmadığını göstermişlerdir. Bunu, katranın oluşumunda pirolizin olduğu, soxhelet ekstraksiyonu esnasında pirolizin olmadığı şeklinde yorumlamışlardır.

Sunulan çalışmada da, n-alkanların yanında alkinlerin ( olefinlerin ) bulunmaması, ekstraksiyon sırasında ürünlerin pirolize uğramadığını göstermektedir.

-Tezde, tek karbon atomlu n-alkanların, çift karbon atomlu n-alkanlara oranı 0,91 bulunmuştur. Çift karbon atomlu n-alkanların, tek karbon atomlu alkanlardan az fazla oluşu, süperkritik gaz ekstraksiyonunda, hemen hemen hiç pirolizin olmadığını göstermektedir<sup>102</sup>.

Bu suretle, süperkritik gaz ekstraksiyonu esnasında pirolizin olmadığı - olsa bile çok sınırlı olabileceği- ispat edilmektedir. Yüksek sıcaklıkta basınçla ekstraksiyon veriminin artması ise, M. Rahman ve Vahraman'ın<sup>9</sup> ideri sürdürdüğü -kömür porlarının basıncın etkisiyle açılması, bu suretle çözücü moleküllerin diffüzyonunun artışı çözücünün etkinliğini doğurur- görüşüyle açıklanabilir.

#### 6.2- Kömür Ekstraktının Fraksiyonlanması

Süperkritik gaz ekstraktı ( 2.deneme tablo 6.4 ) susuz kömürün % 21,00 'ini susuz-külsüz kömürün % 24,58 'ini oluşturmaktadır. Ekstrakt çözücü ekstraksiyonu ile petrol eterinde çözünenler(P.E.Ç.),petrol eterinde çözünmeyip benzende çözünenler (B.Ç.), hem petrol eterinde hem de benzende çözünmeyenler ( B.Ç.M. ) olmak üzere üç ana kısma ayrılmıştır. Tablo 6.8 'de Zonguldak taşkömürü ekstraktının çözücü ekstraksiyon verimleri gösterilmiştir.Tablo 6.9 'da Zonguldak taşkömürü süperkritik gaz ekstraktından ayrılan ana fraksiyon verimleri ile linyit ana fraksiyon verimleri karşılaştırılmıştır.

Tablo 6.8- Süperkritik gaz ekstraktı çözücü ekstraksiyon verimleri.

	% ,ekstrakt 'ta	% ,susuz-külsüz kömürde
Petrol eterinde çözünenler	3,90	0,96
Petrol eterinde çözünmeyip benzende çözünenler	40,50	9,95
Petrol eteri ve benzende çözünmeyenler	55,60	13,67

Tablo 6.9- Taşkömürü süperkritik gaz ekstraktı çözücü ekstraksiyonu verimleri ile linyit verimlerinin karşılaştırılması.

	Zonguldak taşkömürü	Tunçbilek linyiti <sup>101</sup>	Elbistan-Afşin linyiti <sup>101</sup>
Petrol eterinde çözünenler	3,90*	35,0*	37,1*
Petrol eterinde çözünmeyip benzende çözünenler	40,50	37,5	35,5
Petrol eterinde ve benzende çözünmeyenler	55,60	27,5	27,4

\* Ekstrakt % 'leri olarak

Tablo 6.9 'a bakıldığında, taşkömürü ekstraktının petrol eterinde çözünen fraksiyonu ( % 3,9 ), linyit fraksiyonlarından ( % 35,0, % 37,1 ) çok az olmasına karşılık, petrol eterinde çözünmeyen, benzende çözünen ve hem petrol eterinde hem de benzende çözünmeyen taşkömürü ekstrakt fraksiyonunun linyit fraksiyonlarından daha fazla olduğu görülmektedir. Petrol eterinde çözünen maddelerin, parafinler ve küçük molekülü aromatik bileşiklerden oluştuğu anlaşıldığına göre, parafin ve küçük molekülü aromatik bileşiklerin taşkömüründe, linyitlerinkinden daha az olduğu sonucuna varılabilir. Bunun nedeni ise, kömür menşelerinin farklılığı ve kömürleşme şartlarının değişikliği olabilir.

Ayrıca kömür yaşlandıkça içerdiği küçük moleküllü bileşiklerin azaldığı, buna karşılık polisiklik yapıda aromatik bileşiklerin arttığı da ileri sürülebilir.

Petrol eterinde çözünenler (P.E.Ç.) silikajelle doldurulmuş kolonda heksanla, benzenle ve metanol+benzenle sırayla elue edilmiş, heksan akarı (HA), benzen akarı (BA), metanol+benzen akarı (M+BA) olmak üzere üçe ayrılması sağlanmıştır. Bunların kolon kromatografisi verimleri tablo 6.10 'da verilmiştir.

Tablo 6.10- Petrol eterinde çözünenlerin kolon kromatografisi ile ayrılması

	%,petrol eterinde çözünenlerde	%,ekstrakt'ta	%,susuz-külsüz kömürde
HA	25,40	0,99	0,24
BA	44,10	1,72	0,42
M+BA	30,50	1,19	0,29

HA 'nın parafinlerle, naftalin ve bazı naftalin türevlerini, BA 'nın küçük moleküllü aromatik hidrokarbonları, M+BA 'nın ise, küçük moleküllü aromatik oksijenli, kükürtlü bileşikleri ihtiva ettikleri görülmüştür (bkz tablo 6.12, 6.13 ve 6.14 ). Parafinlerin yanında naftalin ve bazı tüevrelerinin birlikte bulunması, kolondan heksanın aşırısının akıtılmasından olmuştur.

Petrol eterinde çözünmeyip benzende çözünenler (BA), kimyasal ayırımaya tabi tutularak, nötral bileşikler (N), fenoller+asitler ve bazlar (B) olmak üzere üçe ayrılmıştır.

Tablo 6.11 'den görüleceği gibi petrol eterinde çözünmeyip, benzende çözünenlerin nötral bileşikleri, petrol eterinde çözünmeyip benzende çözünenlerin % 95,10'unu, ekstraktın % 38,51 'ini , susuz ve külsüz kömürün %9,46'sını oluşturmaktadır. Görüldüğü gibi ekstraktın ana kısmı, nötral bileşiklerden meydana gelmiştir.

Fenoller+asitler linyitlere nazaran taşkömüründe daha az bulunmuştur<sup>101</sup>.

Tablo 6.11- Petrol eterinde çözünmeyip benzende çözünenlerin kimyasal yolla ayrılmaları.

	% ,petrol eterinde çözünmeyip benzen- de çözünenlerde	%,ekstrakt'ta	%,susuz-külsüz kömürde
Nötraller (N)	95,10	38,51	9,46
Fenol+asitler	2,60	1,05	0,43
Bazlar (B)	2,30	0,94	0,38

Nötral bileşikler (N), jel permasyon kromatografisine (G.P.C.) tabi tutularak daha fazla fraksiyonlanmaları sağlanmıştır. İlk fraksiyonları molekül ağırlıkları büyük, uçuculukları az olan maddeler oluşturduklarından ( Nötrallerin % 36,97 'si ), gaz kromatografisi ile ayrılmaları mümkün olmamıştır. Büyük molekülü bileşiklerin arkasından aromatik hidrokarbonların ( nötrallerin % 55,68 'i ) bunu takiben de aromatik hetero atomlu bileşiklerin ( nötrallerin % 7,35 'i ) fraksiyonları oluşturdukları görülmüştür.

### 6.3- Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi Birleşik Sistemi ile Yapılan Analiz.

Süperkritik gaz ekstraktının petrol eterinde çözünenlerin heksan akanı (HA), benzen akanı (BA), metanol+benzen akanı (M+BA); petrol eterinde çözünmeyip benzende çözünen nötral maddelerin THF akanları ( N1,N2,N3,N4,N5 ve N6 ) gaz kromatografisi-kütle spektrometresi birleşik sisteminde analize tabi tutulmuş, fraksiyonları oluşturan bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasına çalışılmıştır. Bu fraksiyonların gaz kromatogramları 6.1 'den 6.9 'a kadar olan şekillerde, yapıları aydınlatılan bileşikler ise 6.12 'den 6.20 'ye kadar yer alan tablolarda verilmiştir.



Bulunan sonuçlara göre HA 'yı oluşturan bileşiklerin % 73,25'i BA 'nın % 80,75 'i ; M+BA 'nın % 32,25 'i, N1 'in % 86,46 'ı, N2 'nin % 89,08 'i, N3 'ün % 54,11 'i, N4 'ün % 75,36 'ı, N5 'in % 82,00 'ı ve N6 'nın % 64,84 'ü tanımlanabilinmiştir.

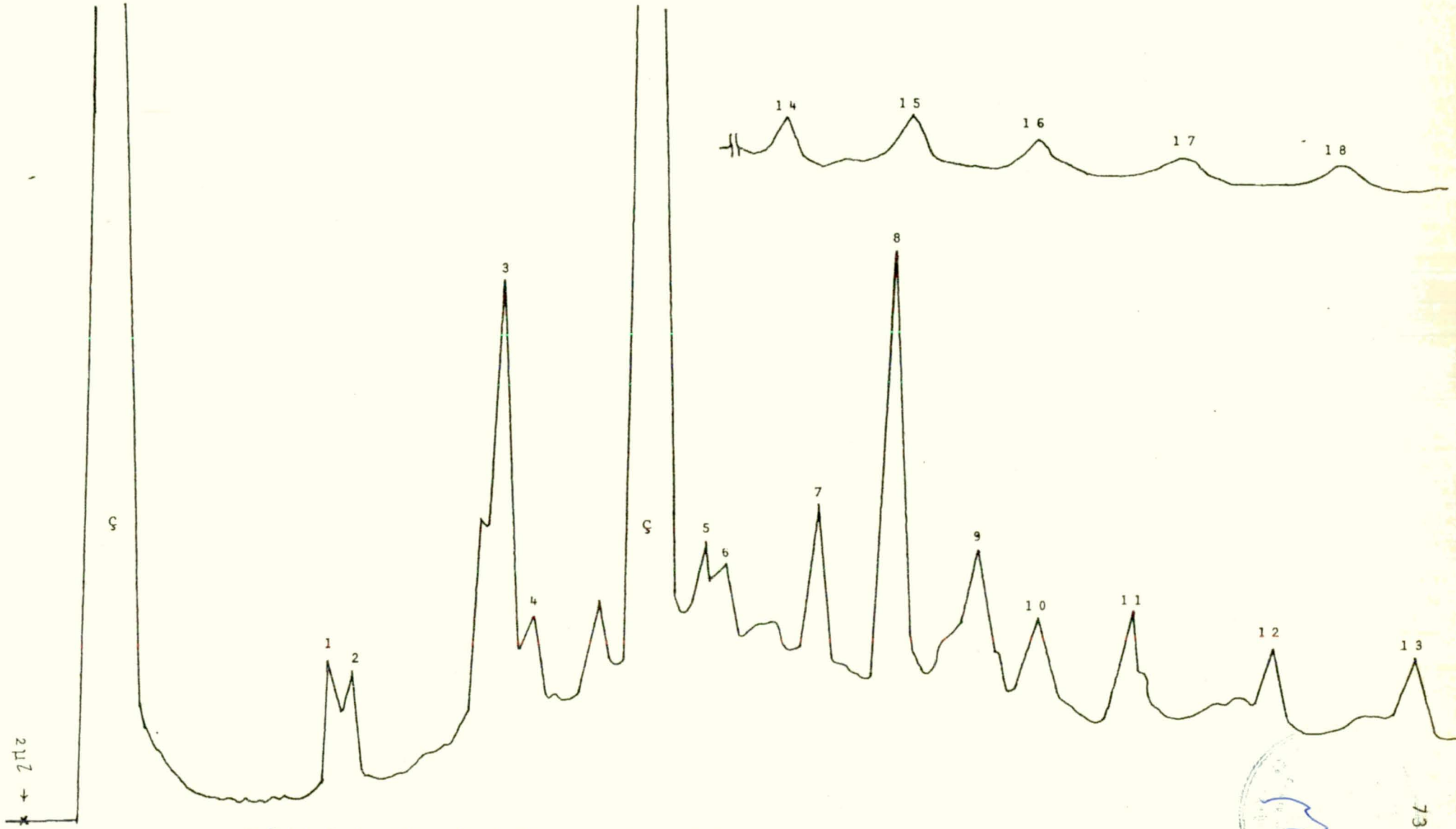
#### 6.4- Alifatik Hidrokarbonlar.

Alifatik hidrokarbonların tamamının n-C<sub>16</sub> dan n-C<sub>25</sub> 'e kadar olan n-alkanlardan ( parafinlerden ) oluştukları tesbit edilmiştir ( bkz. tablo 6.12 ). Literatürde<sup>32</sup>, düşük kaliteli bir taşkömüründen elde edilen süperkritik gaz ekstraktında, düz zincirli doymuş parafinlerin ( n-alkanlar ) yanında dallanmış parafinlerin ve isoprenoid bileşiklerin bulunduğu belirtilmektedir. Zonguldak taşkömüründen elde edilen ekstrakta dallanmış parafinlerin ve isoprenoid hidrokarbonların bulunmayışı Zonguldak taşkömürünün farklı şartlarda ( basınç ve sıcaklık ) kömürleştiğini gösterebilir.

Zonguldak taşkömürü süperkritik gaz ekstraktındaki n-alkanlar ( parafinler ) susuz ve külsüz kömürün yaklaşık % 0,1'i kadar bulunmuştur. Brook ve Smitt<sup>103</sup> değişik kömürlerdeki parafin miktarlarının % 0,007 ile % 0,078 arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Son zamanlarda yapılan bir çalışmada<sup>32</sup> süperkritik gaz ekstraktında parafin miktarı % 0,4 bulunmuştur. Bu değişik rakamlar kömür cinslerinin ve oluşumlarının farklı olmasından meydana gelebilir.

Canlı organizmadan günümüze kadar geçen kömürleşme süresi içinde, ağaç bünyesi içinde bulunup günümüze kadar çok az değişerek gelebilen sadece parafinlerdir<sup>101</sup>.

Tek sayıda karbon atomu ihtiva eden parafinlerin, çift sayıda karbon atomlulara oranı Zonguldak taşkömürü süperkritik gaz ekstraktında 0,91 bulunmuştur. Bitkilerin soxhelet ekstraktlarında, tek sayılı karbon atomlu parafinlerin, çift sayılılara oranı



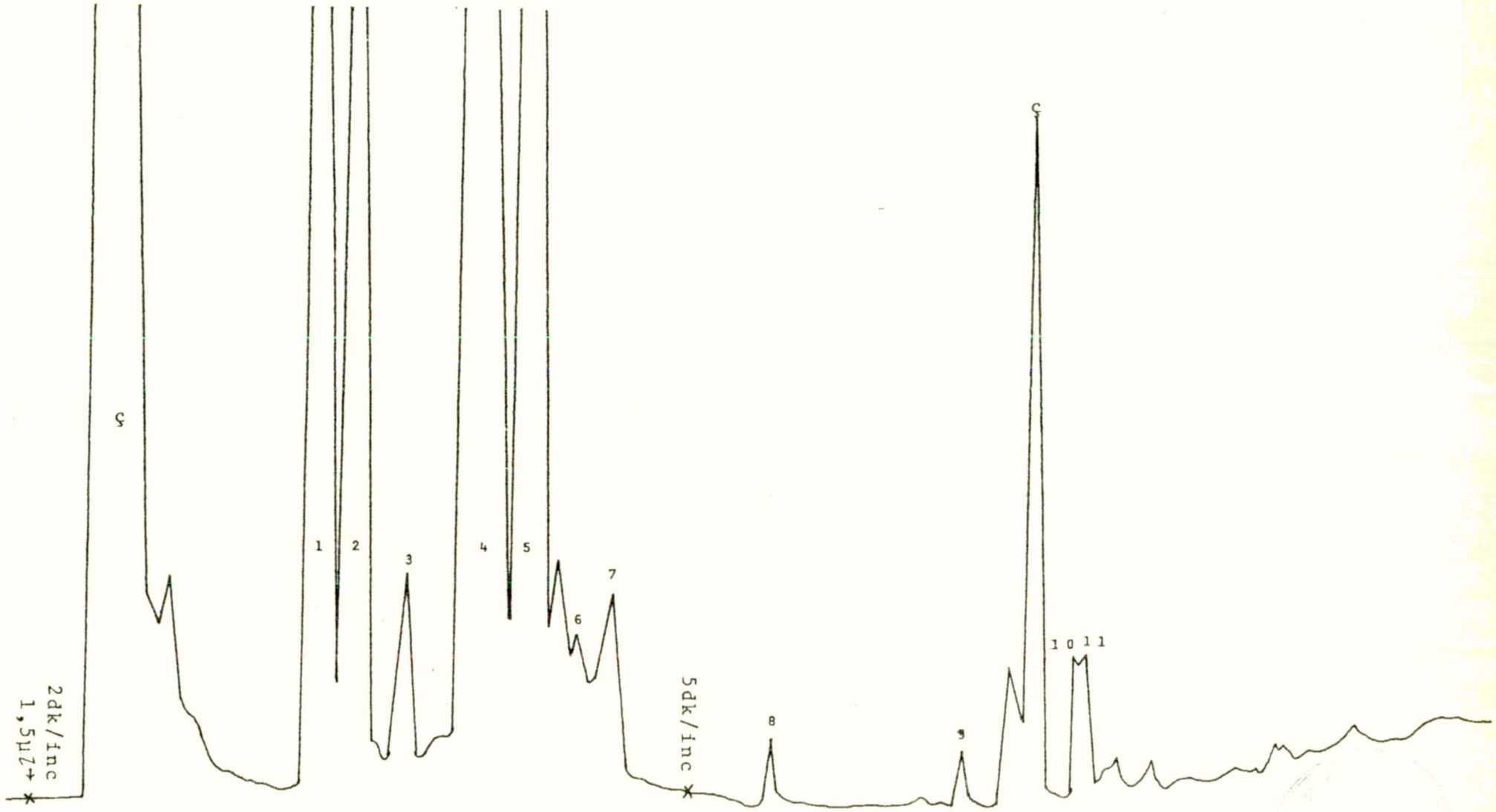
Şekil 6.1- Süperkritik gaz ekstraktının petrol eterinde çözünenlerinin heksan akarı (HA) gaz kromatogramı.



Tablo 6.12- Süperkritik gaz ekstraktının petrol eterinde çözünenlerinin heksan akarı (HA) bileşikleri

	Bileşikler	% akan
1	2 metil naftalin	1,34
2	1 metil naftalin	1,28
3	1,3 dimetil naftalin	8,73
4	1,2 dimetil naftalin	1,81
5	isoprapil naftalin	3,08
6	trimetil naftalin	2,66
7	n-C <sub>16</sub> *	5,22
8	1,1 difenil 1 hepten	7,99
9	n-C <sub>17</sub>	6,00
10	fenantren	4,56
11	n-C <sub>18</sub>	4,93
12	n-C <sub>19</sub>	4,39
13	n-C <sub>20</sub>	4,09
14	n-C <sub>21</sub>	3,22
15	n-C <sub>22</sub>	4,82
16	n-C <sub>23</sub>	3,55
17	n-C <sub>24</sub>	2,84
18	n-C <sub>25</sub>	2,74
	T o p l a m	73,25

\* n-C<sub>x</sub> , x karbonlu normal alkani göstermektedir.



Şekil 6.2- Süperkritik gaz ekstraktının petrol eterinde çözünenlerinin benzen akarı (BA) gaz kromatogramı.

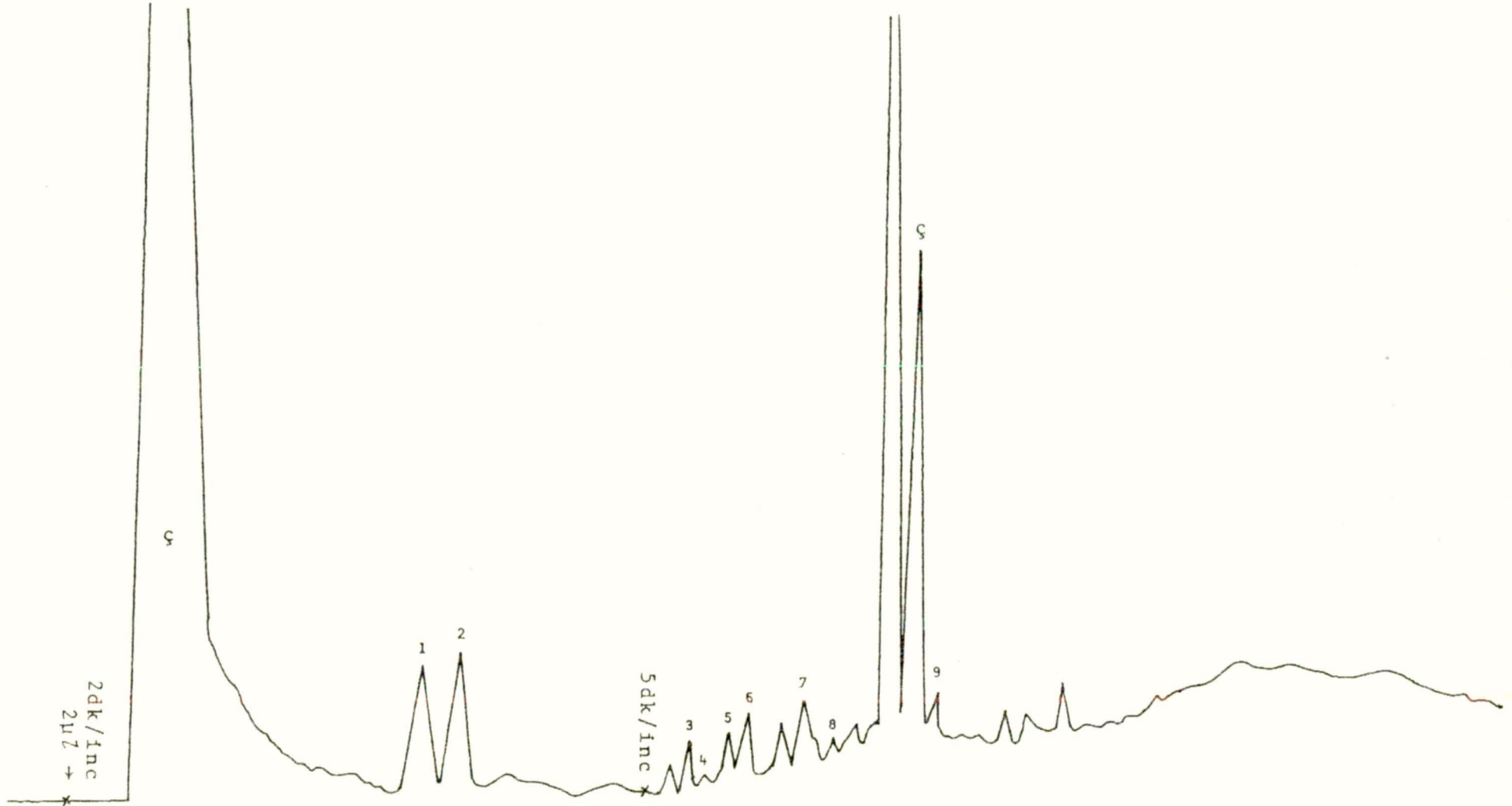


Tablo 6.13- Süperkritik gaz ekstraktının petrol eterinde çözünenlerinin benzen akarı (BA) bileşikleri.

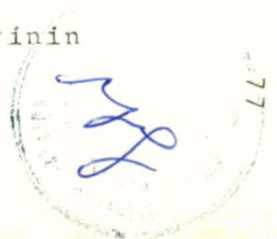
	Bileşikler	% akan
1	p-ksilen	14,83
2	o-ksilen	9,41
3	1,3,5 trimetil benzen	1,74
4	1,2,4 trimetil benzen	29,08
5	1,2,3 trimetil benzen	17,39
6	Allil benzen	1,25
7	İnden	2,67
8	Naftalin	0,69
9	Metil bifenil	0,64
10	3,3' dimetil bifenil	1,55
11	3,4' dimetil bifenil	1,50
	T o p l a m	80,75

Tablo 6.14- Süperkritik gaz ekstraktının petrol eterinde çözünenlerinin metanol+benzen akarı (M+BA) bileşikleri.

1	1,3,5 trimetil benzen	3,71
2	1,2,4 trimetil benzen	3,71
3	3 metil fenol	2,59
4	Naftalin	1,13
5	p-isopropil fenol	3,27
6	3 etil 5 metil fenol	4,47
7	p-sec.butil fenol	5,16
8	o-sec.butil fenol	3,64
9	2,5 di isobutil tiyofen	4,57
	T o p l a m	32,25



Şekil 6,3- Süperkritik gaz ekstraktının petrol eterinde çözünenlerinin metanol+benzen akarı (M+BA) gaz kromatogramı.



10 civarındadır<sup>103</sup>. Bitki artıklarının kömürleşmesi sırasında, kömürleşme ilerledikçe, tek karbon atomlu parafinlerin, çift karbon atomlu parafinlere olan oranı azalmaktadır. Bu bakımdan, bu oran kömürleşmenin ve kömür yaşının bir ölçüsü olarak alınabilmektedir. Son yıllarda İngiltere'de yapılan bir çalışmada<sup>32</sup> düşük kaliteli bir kömürün süperkritik gaz ekstraktındaki tek karbon atomlu parafinlerin çift karbon atomlu parafinlere olan oranı 1,14 bulunmuştur.

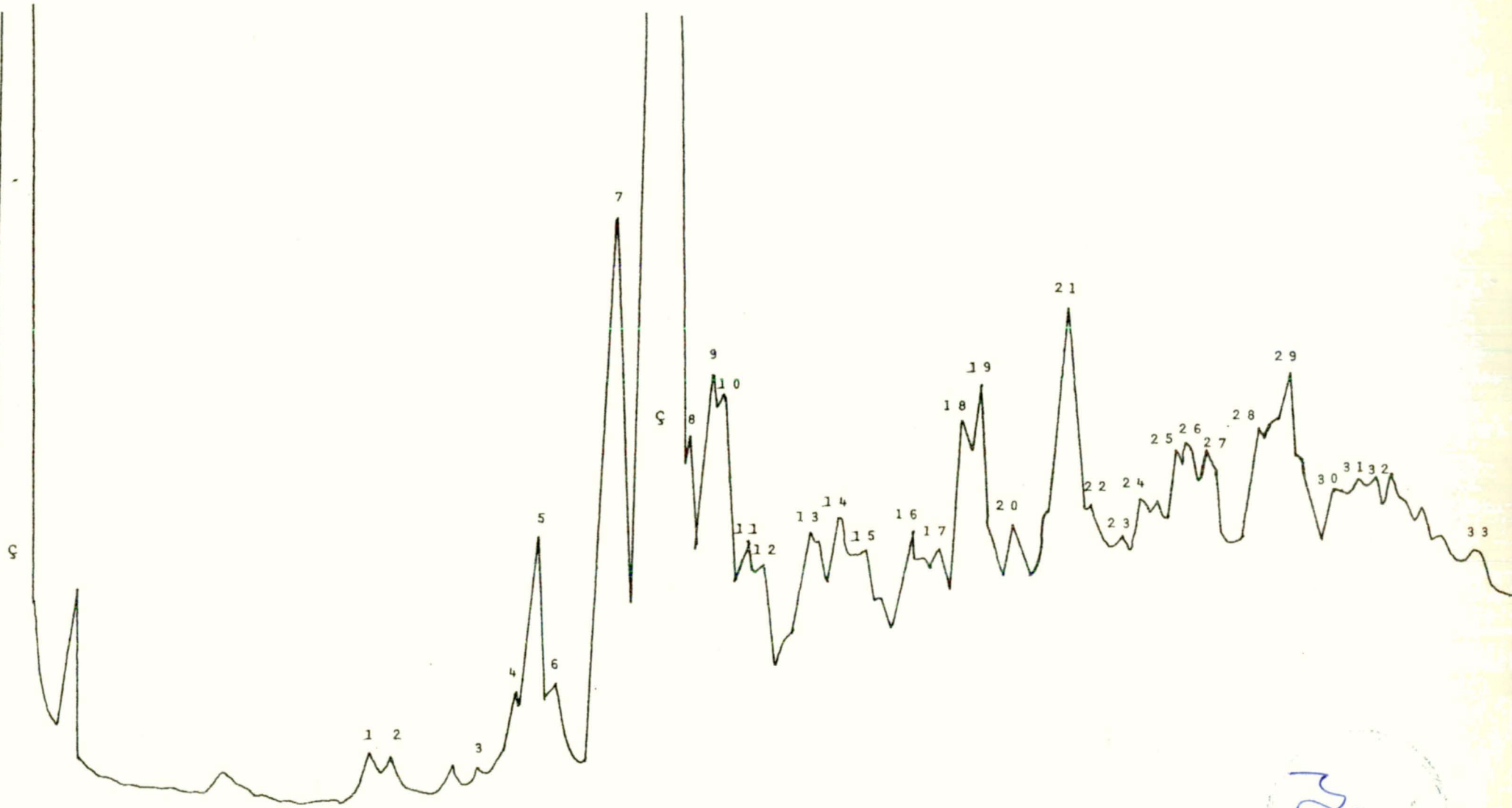
Zonguldak taşkömürünün süperkritik gaz ekstraktında, bu oranın 0,91 olduğu dikkate alındığında, Zonguldak kömürünün yaşlı bir kömür olduğu ileri sürülebilir.

#### 6.5- Petrol Eterinde Çözünmeyen Benzende Çözünen Nötral Bileşikler

Petrol eterinde çözünmeyen benzende çözünen nötral bileşiklerin % 36,97 'sinin büyük molekül ağırlıklı maddelerden, % 55,68 'inin aromatik hidrokarbonlardan, % 7,35 'inin ise, aromatik hetero atomlu bileşiklerden oluştuğu bulunmuştur.

##### 6.5.1- Aromatik Hidrokarbonlar

Aromatik hidrokarbonlar 6.13, 6.15, 6.16 ve 6.17 numaralı tablolarla sırayla, süperkritik gaz ekstraktının petrol eterinde çözünenlerin benzen akanı (BA), petrol eterinde çözünmeyen, benzenle çözünen nötral bileşiklerin tetrahidrofuran akanları ( N1, N2 ve N3 ) verilmiştir. BA küçük moleküllü aromatik hidrokarbonları ihtiva etmekte olup, ekstraktın % 1,72 'sini, susuz-külsüz kömürün % 0,42 'sini oluşturmaktadır. N1, N2 ve N3 ise büyük moleküllü, ekserisi alkillenmiş polisiklik aromatik hidrokarbonları içermektedir. Aromatik hidrokarbonların yaklaşık olarak nötral bileşiklerin % 55,67 'sine ekstraktın % 21,44 'üne, susuz-külsüz kömürün % 5,27 'sine eşdeğer olduğu bulunmuştur.



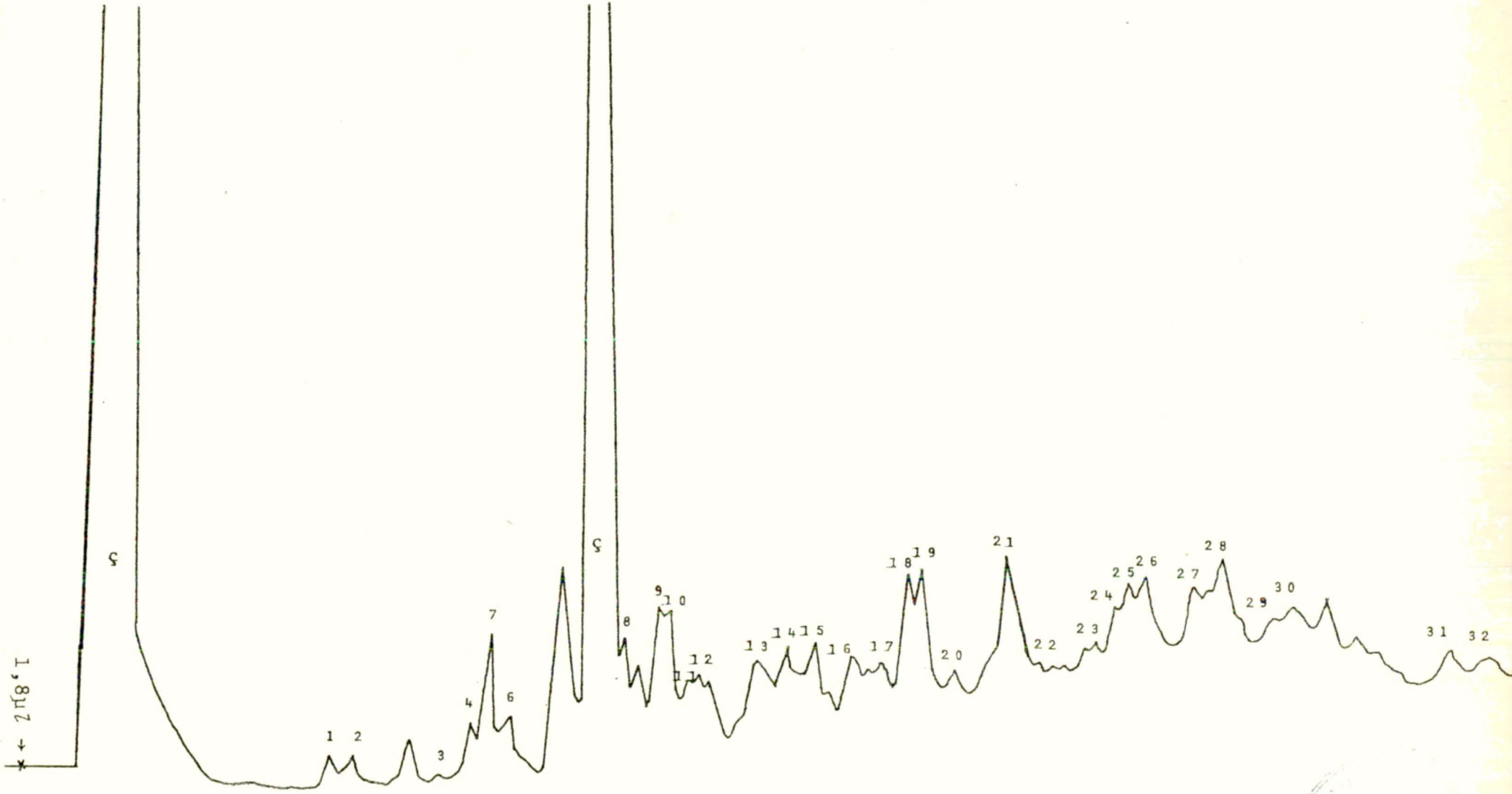
Şekil 6.4- Süperkritik gaz ekstraktının petrol eterinde çözünmeyip benzende çözünen nötral bileşiklerinin THF akarı ( N1 ) gaz kromatogramı.





Tablo 6.15- Süperkritik gaz ekstraktının petrol eterinde çözünmeyip benzende çözünen nötral bileşik - lerinin THF akarı (N1) bileşikleri.

	Bileşikler	% akan
1	1 metil naftalin	0,88
2	2 metil naftalin	0,86
3	Bifenil	0,47
4	1 etil naftalin	1,32
5	2 etil naftalin	2,47
6	1,2 dimetil naftalin	1,27
7	1,4 dimetil naftalin	4,07
8	İsopropil naftalin	1,88
9	3,4' dimetil difenil	3,33
10	3,3' dimetil difenil	3,10
11	4,4' dimetil difenil	1,57
12	1,1 difenil etan	1,27
13	4 metil fluoren	3,23
14	2 metil fluoren	4,33
15	Antresen+fenantren	2,17
16	2,3 dimetil fluoren	2,55
17	3,3',4,4' tetra metil bifenil	2,24
18	2 metil fenantren	3,55
19	3 metil fenantren	4,03
20	2,5 dimetil fenantren	2,28
21	9,10 dimetil fenantren	5,28
22	Hekzadekahidro piren	2,10
23	Piren	2,06
24	2,3,5 trimetil fenantren	2,41
25	1,2 benzo fluoren	2,55
26	1,3 benzo fluoren	2,92
27	metil piren	3,16
28	1,2 difenil benzen	2,43
29	1,3 difenil benzen	4,25
30	Kresen	2,64
31	Penta etil stiren	2,81
32	5,8 dimetil benzo(c) fenantren	3,75
33	9,10 dimetil 1,2 benzo antresen	3,25
	T o p l a m	86,46

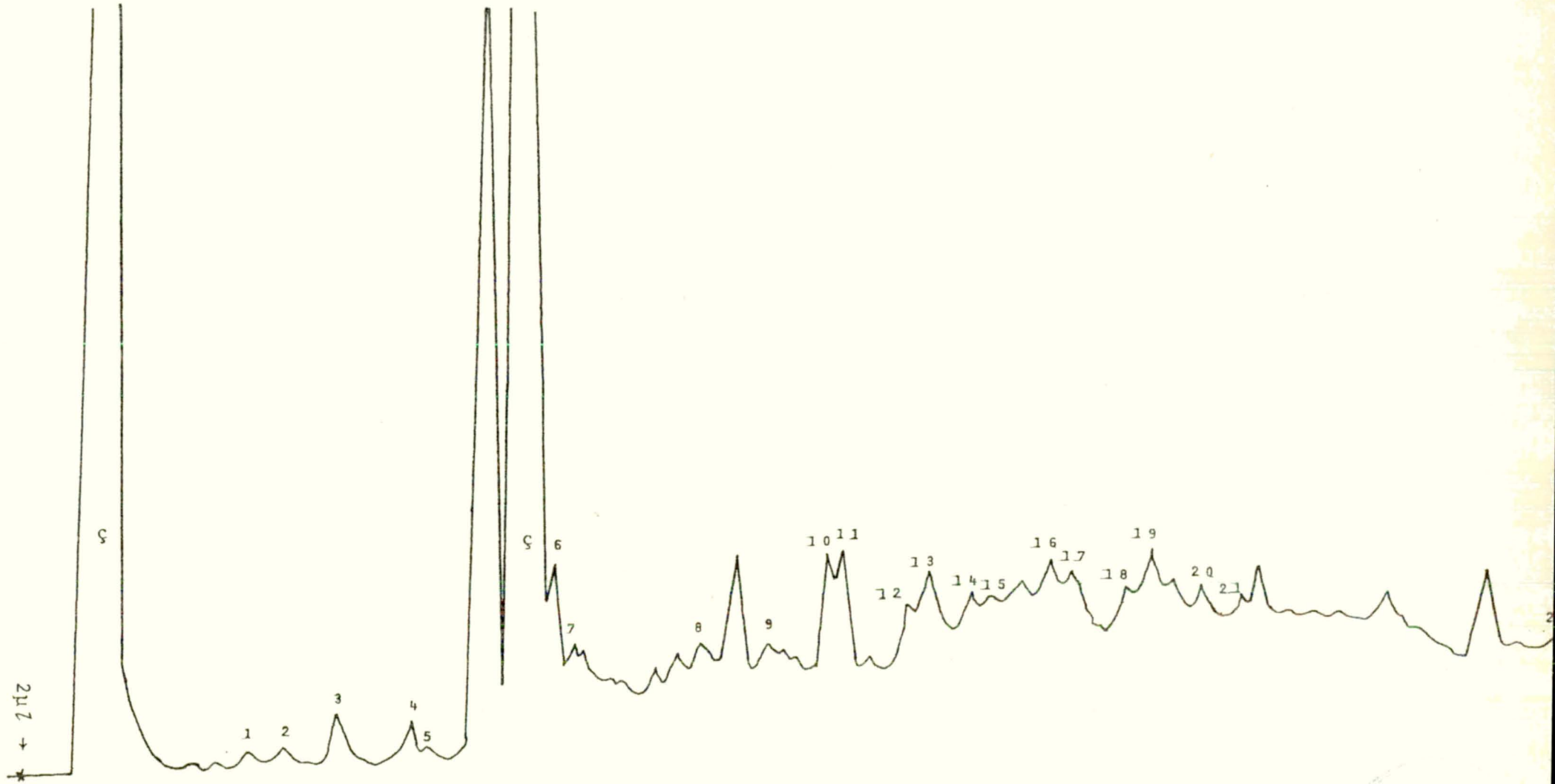


Şekil 6,6- Süperkritik gaz ekstraktının petrol eterinde çözünmeyip benzende çözünen nötral bileşiklerinin THF akarı ( N2 ) gaz kromatogramı.



Tablo 6.16- Süperkritik gaz ekstraktının petrol eterinde çözünmeyip benzende çözünen nötral bileşiklerinin THF akarı (N2) bileşikleri.

	Bileşikler	% akan
1	1 metil naftalin	1,53
2	2 metil naftalin	1,53
3	Bifenil	0,99
4	1 etil naftalin	1,82
5	2 etil naftalin	3,44
6	1,2 dimetil naftalin	1,83
7	1,4 dimetil naftalin	3,76
8	İsopropil naftalin	1,70
9	3,4' dimetil difenil	2,85
10	3,3' dimetil difenil	2,84
11	4,4' dimetil difenil	1,54
12	1,2 difenil etan	1,64
13	4 metil fluoren	2,53
14	2 metil fluoren	3,43
15	Antresen+fenantren	2,21
16	2,3 dimetil fluoren	2,96
17	3,3', 4,4' tetra metil bifenil	2,55
18	2 metil fenantren	2,84
19	3 metil fenantren	3,82
20	2,5 dimetil fenantren	2,38
21	9,10 dimetil fenantren	4,95
22	Piren	1,05
23	2,3,5 trimetil fenantren	1,95
24	1,2 benzo fluoren	2,04
25	1,3 benzo fluoren	4,78
26	metil piren	4,90
27	1,2 difenil benzen	3,56
28	1,3 difenil benzen	4,06
29	Kresen	2,55
30	Penta etil stiren	4,03
31	5,8 dimetil benzo (c) penantren	4,02
32	9,10 dimetil 1,2 benzoant- resen	3,00
	T o p l a m	89,08



Şekil 6.5.- Süperkritik gaz ekstraktının petrol eterinde çözünmeyip benzende çözünen nötral bileşiklerinin THF akarı ( N3 ) gaz kromatogramı.

Tablo 6.17- Süperkritik gaz ekstraktının petrol eterinde çözünmeyip benzende çözünen nötral bileşik - lerinin THF akarı (N3) bileşikleri.

	Bileşikler	% akan
1	2 metil naftalin	1,11
2	1 metil naftalin	1,11
3	6 ter. butil kresol	2,90
4	1 etil naftalin	1,86
5	1,2 dimetil naftalin	1,11
6	2,5 di isobutil tiyofen	3,10
7	3,4 dimetil difenil	2,36
8	Antresen+fenontren	2,30
9	2,3 dimetil fluoren	2,60
10	2 metil fenantren	3,10
11	3 metil fenantren	3,35
12	2,5 dimetil fenantren	3,99
13	9,10 dimetil fenantren	4,83
14	Piren	2,10
15	Trimetil fenantren	2,34
16	1,2 benzo fluoren	2,23
17	Metil piren	2,05
18	1,2 difenil benzen	1,75
19	1,3 difenil benzen	3,05
20	Kresen	2,00
21	Penta etil stiren	2,78
22	Benzpiren	2,09
	T o p l a m	54,11

Ekstraktaki aromatik hidrokarbonların toplamı ise susuz-külsüz kömürün % 5,69 'unu oluşturmaktadır. Aromatik hidrokarbonların kömürden sıvı yakıt üretmede ve kimyasal ham madde temininde büyük rolü vardır.

Genel yapıları itibariyle alkillenmiş aromatik hidrokarbon olan bu maddeler, düşük sıcaklık piroliz katranının nötral bileşiklerine benzemektedir<sup>104</sup>.

Bazı araştırmacılar<sup>32,104,105</sup> kömür katranı ve ekstraksiyon ürünlerindeki benzen halkalarına bağlanmış metilden butile kadar alkil gruplarının varlığını göstermişlerdir. Metil, etil, propil, butil gruplarının, metilden butile doğru gidildikçe, halkada bulunma ihtimallerinin azaldığını ileri sürmüşlerdir.

Sunulan çalışmada, Zonguldak taşkömürü süperkritik gaz ekstraktında, alkil gruplarının bağlı olduğu benzen ve polisiklik benzen halkalı bileşiklerin miktarları bulunmuş ve Tunçbilek, Elbistan-Afşin linyitlerinin süperkritik gaz ekstraksiyon ürünlerindeki alkil gruplarının dağılımı ile karşılaştırılmıştır.

Tablo 6.21- Benzen ve polisiklik benzen halkalarına bağlı alkil gruplarının dağılımı

	Zonguldak taşkömürü	Tunçbilek linyiti <sup>101</sup>	Elbistan-Afşin linyiti <sup>101</sup>
Metil grubu	12,63*	5,8*	1,6*
Etil grubu	1,73	0,6	0,7
Propil grubu	0,54	-	0,5
Butil grubu	0,50	0,2	0,3

\* Ekstrakt % 'si olarak

Tablo 6.21 de en fazla metil grubunun bağılı olduğu halkalı bileşikler görülmektedir. Sırayla metilden butile doğru alkil grupları azalmaktadır.

Literatürde<sup>101</sup> naftalin, bifenil ve daha büyük polisiklik aromatik hidrokarbon bileşiklerinde, halkalara sadece metil grubunun bağılı olduğu savunulmuştur. Sunulan çalışmada da bifenil ve polisiklik aromatik hidrokarbon halkalarına sadece metil grubunun bağılı olduğu bulunmuştur ( Bkz tablo 6.15, 6.16 ). Taşkömürü süperkritik gaz ekstraktında, linyit ekstraktınıninkinden daha fazla metil grubunun bulunması, kömür menşelerinin farklılığından ileri gelebileceği gibi, taşkömürü ekstraktında bulunan büyük molekülü polisiklik aromatik hidrokarbonların, linyitte bulunandan daha fazla olmasından da ileri gelebilir.

Tablo 6.22 de Zonguldak taşkömürü süperkritik gaz ekstraktında bulunan trimetil benzenler ile düşük sıcaklık kömür katranında bulunan trimetil benzen miktarları karşılaştırılmıştır.

Tablo 6.22- Zonguldak taşkömürü süperkritik gaz ekstraktında bulunan trimetil benzenler ile düşük sıcaklık kömür katranındakilerin karşılaştırılması

	Zonguldak	English (No.1) <sup>106</sup>	English (No.2) <sup>106</sup>	English (Derbyshire) <sup>106</sup>	French <sup>106</sup> (% 80C)
1,2,3 trimetil	0,30*	0,30**	0,27**	0,29**	-
1,2,4 trimetil	0,56	0,27	0,36	0,19	0,59**
1,3,5 trimetil benzen	0,09	0,10	0,14	0,11	0,16

\* Ekstrakt % leri olarak

\*\* Katran % leri olarak

Tablo 6.22 de görüleceği gibi, genellikle çeşitli kömür katranında bulunan trimetil benzen miktarları, Zonguldak taşkömürü süperkritik gaz ekstraktındaki trimetil benzen miktarlarına yakındır.

Tablo 6.23 Zonguldak taşkömürü ekstraktında ve düşük sıcaklık piroliz ürünlerinde bulunan naftalin, metil naftalinler, antresen+fenantren miktarları karşılaştırılmıştır.

Tablo 6.23- Bazı aromatik hidrokarbonların dağılımı.

	Zonguldak taşkömürü	Palmer ve Vahrman <sup>11</sup>	West Virginia Bitüminous <sup>107</sup>	English 107 N.Derbyshire
Naftalin	0,014* 0,003**	0,015**	0,15 ***	0,66***
1 metil naftalin	0,26	0,063	0,050	0,24
2 metil naftalin	0,26	0,063	0,066	0,20
Antresen + fenantren	0,46	0,11	0,077	-
Antresenden sonrakiler	11,71	2,87	1,05	-

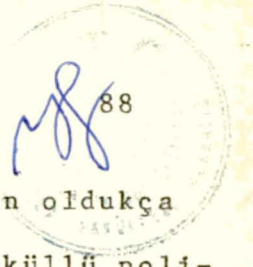
\* Ekstrakt'ta % olarak

\*\* Susuz ve külsüz kömürde % olarak

\*\*\* Katranda % olarak

Tablo 6.23 ten de görüleceği gibi, naftalin, antresen+fenantren miktarlarının farklı değerlerde olmasına karşılık, kömür katranında ve süperkritik gaz ekstraktında bulunan 1 metil naftalin ve 2 metil naftalin değerleri oldukça yakındır. Antresenden daha büyük moleküllü polisiklik aromatik hidrokarbon miktarı, Zonguldak taşkömürü ekstraktında % 2,87 (susuz-külsüz kömürde) iken, Palmer ve Vahrman'ın<sup>11</sup> üzerinde çalıştıkları düşük sıcaklık piroliz katranında % 1,05 bulunmuştur. Ekstrakt'taki antresenden daha büyük





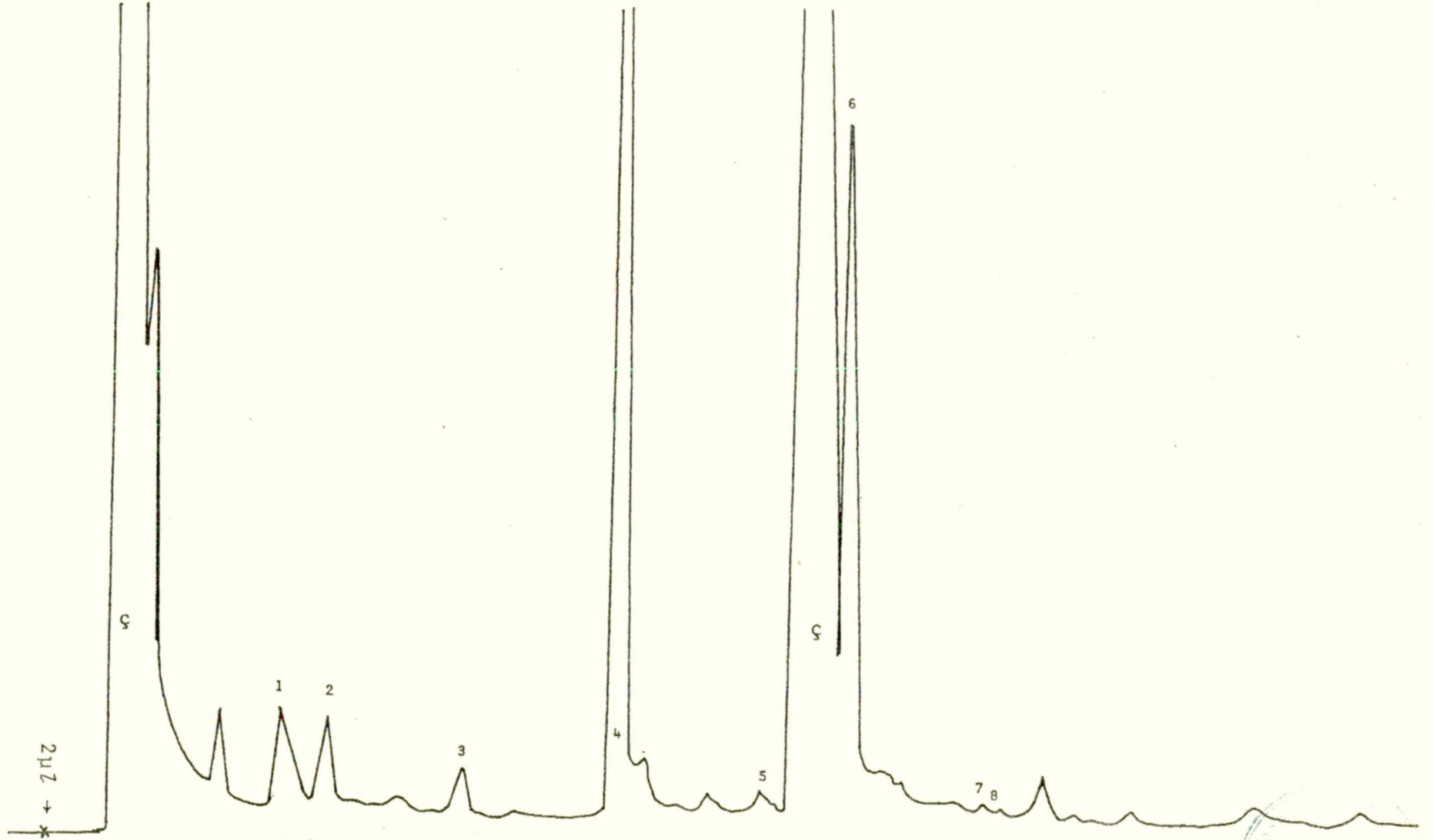
polisiklik aromatik hidrokarbonlar, katranda bulunandan oldukça fazladır. Bu fark, katran elde edilmesinde, büyük moleküllü polisiklik aromatik hidrokarbonların, sıcaklığın tesiriyle parçalanmalarından ileri gelebilir.

#### 6.5.2- Hetero Atomlu Aromatik Bileşikler

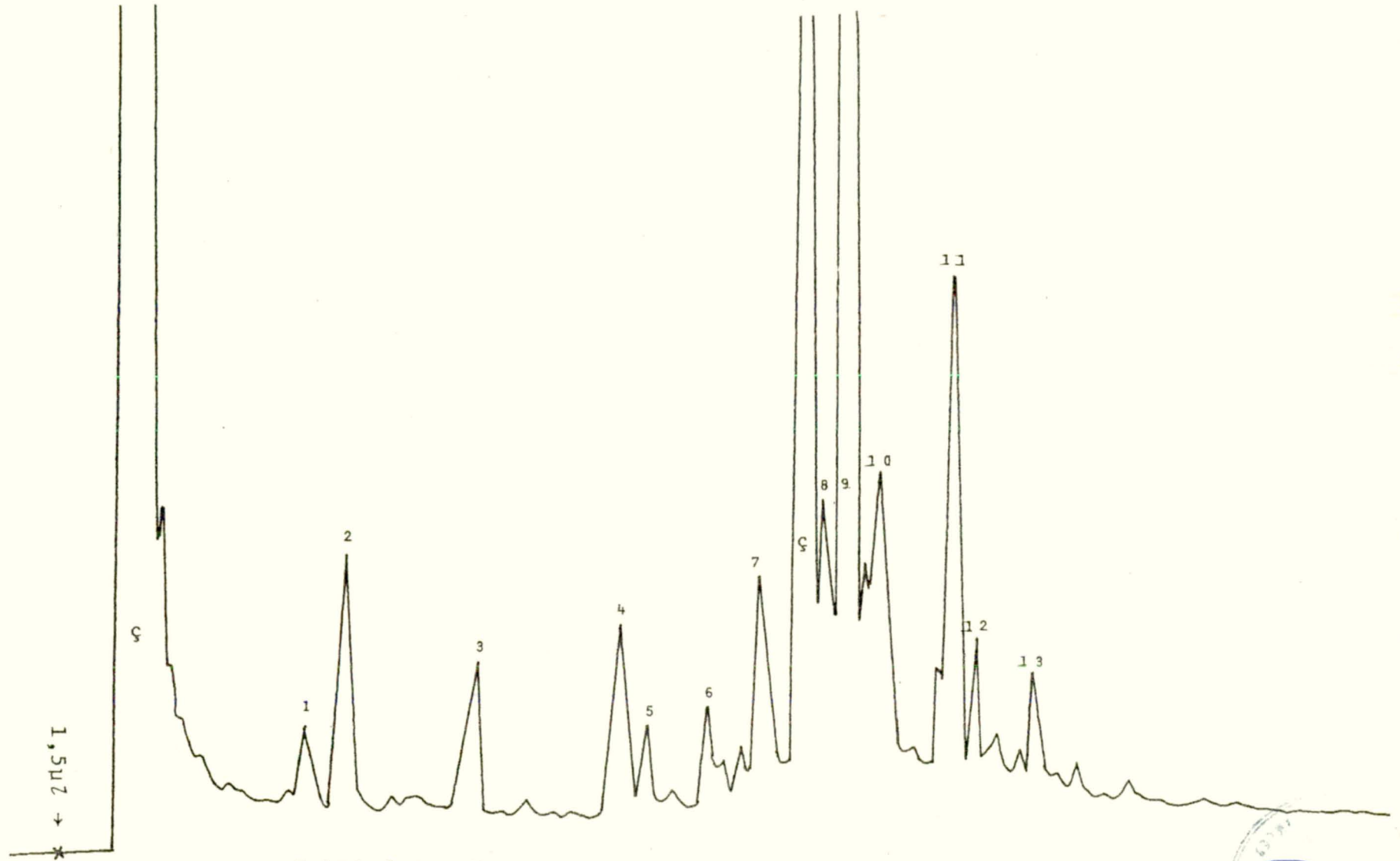
Zonguldak taşkömürü süperkritik gaz ekstraktında oksijenli, kükürtlü, azotlu aromatik bileşikler bulunmuştur. Bu bileşikler 6.18-, 6.19-, ve 6.20- numaralı tablolarında verilmiştir. Hetero atomlu aromatik bileşikler nötral bileşiklerin % 7,35 'ini, ekstraktın % 2,83 'ünü, susuz-külsüz kömürün % 0,70 'ini oluşturmaktadır. Tablolardan da görüleceği gibi kresoller, asetofenonlar, fenoller, benzokinonlar oksijenli bileşikleri ; benzokinolinler, anilinler, pirroller, indoller, piridinler, azotlu bileşikleri ve tiyofenler kükürtlü bileşiklerin tamamını oluşturmaktadırlar.

#### 6.6- Petrol Eterinde ve Benzende Çözünmeyenler

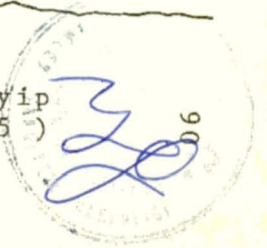
Süperkritik gaz ekstraktının petrol eterinde ve benzende çözünmeyen kısmı, ekstraktın % 55,60 'ını, susuz-külsüz kömürün % 13,67 'sini oluşturmaktadır. Petrol eteri ve benzende çözünmeyen kısım, büyük moleküllü kompleks maddelerden oluştuklarından, kaynama noktaları yüksek, uçuculukları az bileşiklerdir. Bu nedenle gaz kromatografileri ile analizleri yapılamamıştır. Bunların incelenmesi ancak ileride sıvı kromatografisi ile mümkün olabilecektir.

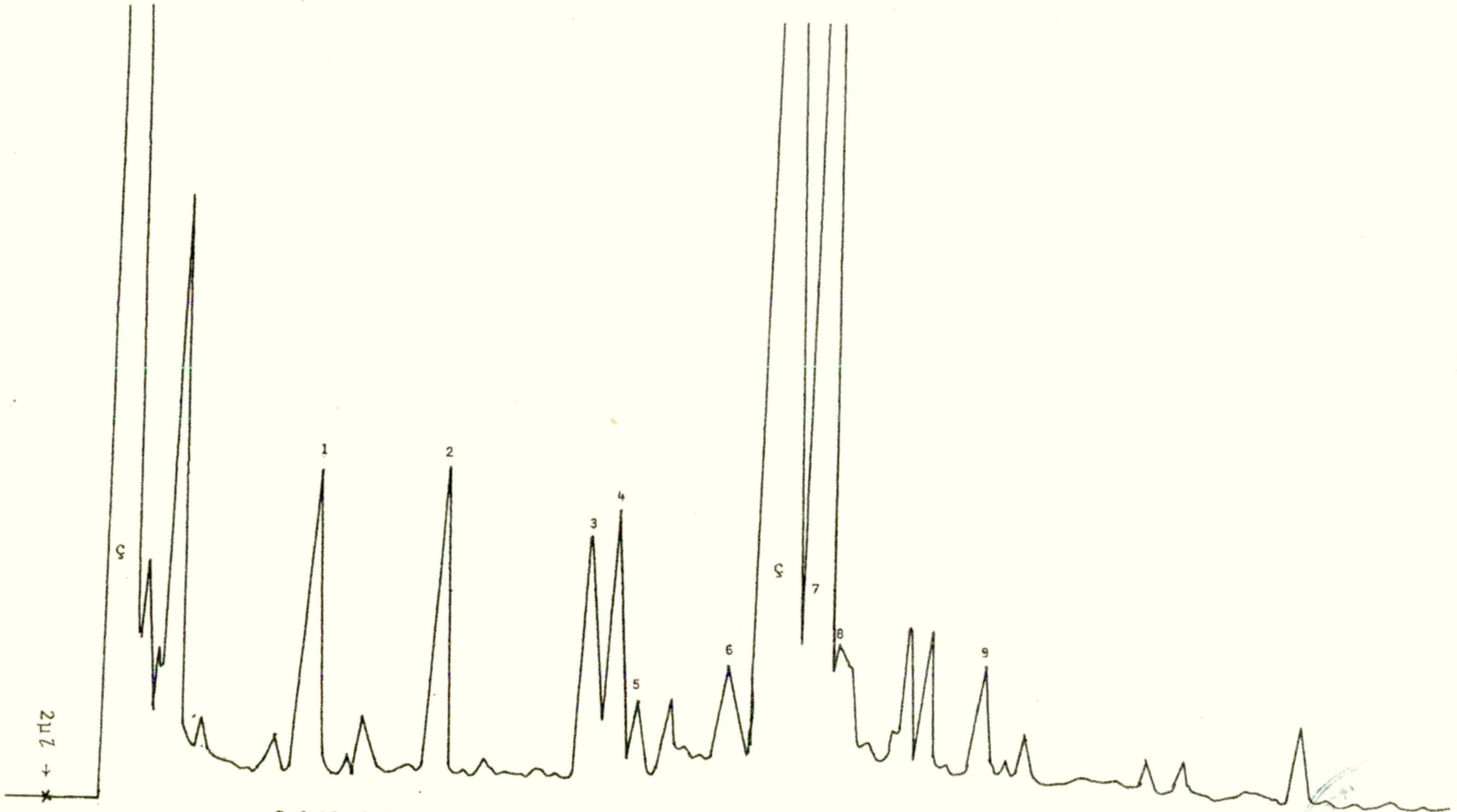


Şekil 6,7- Süperkritik gaz ekstraktının petrol eterinde çözünmeyen benzende çözünen nötral bileşiklerinin THF akarı ( N4 ) gaz kromatogramı.



Şekil 6,8- Süperkritik gaz ekstraktının petrol eterinde çözünmeyen benzende çözünen nötral bileşiklerinin THF akarı ( N5 ) gaz kromatogramı.





Şekil 6.9- Süperkritik gaz ekstraktının petrol eterinde çözünmeyip benzende çözünen nötral bileşiklerinin THF akarı ( N6 ) gaz kromatogramı.

Tablo 6.18- Süperkritik gaz ekstraktının petrol eterinde çözünmeyip benzende çözünen nötral bileşiklerinin THF akarı (N4) bileşikleri.

	Bileşikler	%
1	P-kresol	3,43
2	2,4 dihidroksi asetofenon	3,08
3	2,5 dietil tiyofen	1,45
4	6 ter. butil 0-kresol	44,30
5	2,6 diter. butil 1,4 benzokinon	0,90
6	2,5 di isobutil tiyofen	21,30
7	3 metil benzokinolin	0,54
8	2 metil benzokinolin	0,36
	T o p l a m	75,36

Tablo 6.19- Süperkritik gaz ekstraktının petrol eterinde çözünmeyip benzende çözünen nötral bileşiklerinin THF akarı (N5) bileşikleri.

1	2,4 dimetil piridin	1,38
2	2,4 dihidroksi asetofenon	5,78
3	2,5 dimetil tiyofen	3,69
4	6 ter. butil m-kresol	4,16
5	3 metoksi 2,4,6 trimetil anilin	2,08
6	3 metoksi 4,5,6 trimetilfenol	0,80
7	2,6 diter. butil 1,4 benzokinon	4,27
8	isobutil tiyofen	1,38
9	2,5 disobutil tiyofen	35,83
10	2N propil 5 isoamil tiyofen	6,24
11	3 metil benzo (f) kinolin	10,50
12	2 fenil indol	3,00
13	2,4 difenil pirrol	2,89
	T o p l a m	82,00

Tablo 6.20- Süperkritik gaz ekstraktının petrol eterinde çözünmeyip benzende çözünen nötral bileşiklerinin THF akarı (N6) bileşikleri.

1	2,4 dihidroksi asetofenon	6,50
2	2,5 dimetil tiyofen	6,71
3	6 ter. butil m-kresol	5,41
4	3 metoksi 2,4,6 trimetil anilin	5,52
5	3 metoksi 4,5,6 trimetilfenol	2,05
6	2,6 di ter. butil 1,4 benzokinon	2,81
7	2,5 di isobutil tiyofen	30,33
8	2N butil 5 isopropil tiyofen	2,70
9	2,4 difenil pirrol	2,81
	T o p l a m	64,84

## 7. S O N U Ç



- Süperkritik gaz ekstraktında teşhis edilebilen bileşiklerin yapısı ve ekstraksiyon sırasında oluşan gaz ve su veriminin çok düşük oluşu, süperkritik gaz ekstraksiyonunda pirolizin olmadığını -olsa bile çok sınırlı olabileceğini- ispat etmektedir. Bu nedenle ekstraktın incelenmesi kömürün molekül yapısı hakkında doğrudan bilgi edinme imkanını kazandırmaktadır.

- Süperkritik gaz ekstraksiyonu ile elde edilen ekstrakt verimi pirolizden elde edilen katran veriminden çok yüksektir. Buna karşılık, piroliz sırasında oluşan gaz miktarı fazladır. Ancak, son yıllarda gaz yakıtlar da sıvı yakıtlardan üretildiklerinden, gaz yakıt üretimi için kömürün pirolizine gerek kalmamıştır. Sıvı ürün verimi süperkritik gaz ekstraksiyonunda çok daha yüksek olduğundan, bu prosesin pirolizin yerini alacağı aşikardır.

- Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi bileşik sistemiyle yapıları aydınlatılan bileşikler, K.D. Bartle, T.G. Martin ve D.F. Williams<sup>32</sup>'in, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C nmr spektrometreleri ve gaz kromatografisi yardımıyla elde ettikleri verilere dayanarak önerdikleri model yapılarla uyum halindedir.

8. K A Y N A K L A R



1. I. ULUSAL KÖMÜR KONGRESİ  
T.K.İ. Çağrılı Tebliği, (1976) s.1-14.
2. COED PLANT FOR COAL CONVERSION  
Chemical Engineering progress, 67 , No.3 (1973) 75-80.
3. TOSCOAL  
The Oil and Gas Journal, 26 , (1974) 85.
4. GARRETT'S COAL PROLYSIS PROCESS  
Chemical Engineering Progres, 70 , (1974) 72-73.
5. LURGI/RUHRGAS SHALE OIL PROCESS  
Hydrocarbon Processing, september, (1976) 269-271.
6. SYNTHOIL  
The Oil and Gas Journal, 26, (1974) 84.
7. R.R. MADDOCKS, J. GIBSON  
Chemical Engineering Progress, june, (1977) 59-63.
8. P.F.M. PAUL, W.S. WISE  
The Principles of Gas Extraction, Mills sand Boon Limited, London, (1971) s.52.
9. M. RAHMAN and M. VAHRMAN  
Fuel (London), 50, (1971) 318-327.
- 10.M. VAHRMAN  
Fuel (London), 49, (1970) 5.
- 11.T.J. PALMER and M. VAHRMAN  
Fuel (London), 51, (1972) 14-21.
- 12.B.C. PARKS  
Chemistry of Coal Utilization, Supplementary Volume  
(Ed.H.H.Lowry), Wiley, New York, (1963) s.1.
- 13.KIRK-OTHMER  
Encyclopedia of Chemical Technology, 2 nd Edition Vol.  
5. s.607.
- 14.F. BERGIUS  
Die Anwendung hoher Drucken bei Chemischen Vorgängen  
und eine Nachbildung der Entstehung der Kohle, Halle,  
(1913)
- 15.F. FISCHER, H.SCHRADER  
Entstehung und chemische Struktur der Kohle, Essen(1922)
- 16.C.ENDERS  
Angew, Chem., 56, (1943) 281.

17. W.FLAIG  
Geochim. Cosmochim. Acta, 28, (1964) 1523.
18. A. OLCAY, H. EVLIYA, A.F. GAINES and (in part) J.HOMER  
Fuel (London), 52, (1973) 20-25.
19. W.H. ODE  
Chemistry of Coal Utilization, Supplementary Volume  
(Ed. H.H.Lowry), Wiley (1963) s.202-214.
20. G.C. DRYDEN  
Ibid., s. 272-288.
21. WILSON and WELLS  
Coal Coke and Coal Chemicals, McGraw-Hill Book Company,  
Inc, (1950) s.183-189.
22. G.C. DRYDEN  
Chemistry of Coal Utilization, Supplementary Volume  
(Ed. H.H. Lowry), Wiley, (1963) s.270-272.
23. Ibid., s. 289-290.
24. D.W.van KREVELEN  
Coal Typology, Chemistry, Physics- Constitution, Elsevier  
Publishing Company (1961) s. 177-178.
25. E. NAKOMAN  
Kömür, MTA Yayınları, Eğitim Serisi No.8, (1971) s.238.
26. W.A. BONE, G.W. HIMUS  
Coal, "its Constitution and uses", s.169.
27. W.S. WISE  
Solvent Treatment of Coal, Mills and Boon Limited, London,  
s.13.
28. W.J.D. KREULEN  
Elements of Coal Chemistry, (1948) s.175.
29. D.W. van KREVELEN  
Coal Typology, Chemistry, Physics-Constitution, Elsevier  
Publishing Company, (1961) s.192.
30. G.C. DRYDEN  
Chemistry of Coal Utilization, Supplementary Volume  
(Ed.H.H.Lowry), Wiley, (1963) s.251.
31. Ibid., s. 293.
32. K.D. BARTLE, T.G. MARTIN and D.F. WILLIAMS  
Fuel (London), 54, (1975), 226.
33. P.E.M. PAUL, W.S. WISE  
The Principles of Gas Extraction, Mills and Boon Limited  
London, (1971) s.11.



34. D.J. HANNAY, J. HOGARTH  
Proc. Roy. Soc., Ser. A, 29, (London), (1879) 324-326.
35. S.H. BOOTH, R.M. BIDEWELL  
Chem. Rev., 44, (1949) 477-513.
36. J.D. TYRER  
Chem. Soc., 97, (1910) 621-632.
37. P. NIGGLI  
Anorg. Allgem. Chem., 75, (1912) 161-188.
38. P.T. ZHUZE  
Vestnik Akad. Nauk S.S.S.R. 29, (11) ; (1959) 47-52 ;  
Petroleum, (London), 23, (1960) 298-300.
39. BRIT. PAT.  
1057911, (April 10, 1964).
40. H. DREYFUS  
U.S. Pat. 2221866 (1940).
41. A. CRAWFORD  
BIOS Final Rept. No. 522, Item 30, (1946).
42. H.H. LOWRY, J.H. ROSE  
U.S. Mines, Inform. Circ. No. 7420, (1947).
43. WISE, D.S. WILLIAM  
(Coal Industry (Patents) ltd), S. African 690420209  
(Jan. 1970) Brit. Appl. 21 jun (1968) 7 pp.
44. P.F.M. PAUL, W.S. WISE  
The Principles of Gas Extraction, Mills and Boon Limited,  
London (1971) s. 14-16.
45. S.J. ROWLINSON and J.M. RICHARDSON  
Advan. Chem. Phy., 2, (1959) 85-118.
46. M.J. PRAUSNITZ,  
J. Am. Inst. Chem. Eng., 5, (1), (1959) 3-9.
47. Y.I. KHOL'HIN  
Chromatography in wood Chemistry, Israel Program for  
Scientific Translations, Jerusalem (1969) s.3.
48. Ibid., s.6.
49. Ibid., s. 15-16.
50. Ed. G. ZWEIG and J. SHERMA  
CRC Handbook of Chromatography, Vol II, CRC Press (1972)  
s.25.
51. G.W. EWING  
Instrumental Methods of Chemical Analysis, Student  
Edition, McGraw-Hill Book Company Inc. s. 487.

- 97
52. Ed. G. ZWEIG and J. SHERMA  
CRC Handbook of Chromotography, Vol II, CRC Press (1971)  
s.44.
53. G.W. EWING  
Instrumental Methods of Chemical Analysis, Student  
Edition, McGraw-Hill Book Company Inc, s.481.
54. B.C.B. HSIEH, R.E. WOOD, L.L. ANDERSON and G.K.HILL  
Analitical Chemistry, 41, No. 8, (1969) 1066-1073.
55. J.W. ROBINSON  
Undergraduate Instrumental Analysis, Marcel Dekker Inc,  
New York, (1970) s.241.
56. G.W. EWING  
Instrumental Methods of Chemical Analysis, Student  
Edition, McGraw-Hill Book Company Inc, s.450-473.
57. D.A. SKOOG, D.M. WEST  
Principles of Instrumental Analysis, Holt, Rinehard and  
Winston Inc., New York (1971), s.641-643.
58. H.H. WILLARD, L.L. MERRITT, A.A. DEAN  
Instrumental Methods of Analysis, D. van Nostrand Company,  
s. 507.
59. C.E. BENNETT, S.D. NOGARE  
Treatise on Analitical Chemistry Part 1, Theory and  
Practise, Vol.3 (1968), 1671-1672.
60. J.W. ROBINSON  
Undergraduate Instrumental Analysis Marcel Dekker, Inc,  
New York, (1970), s.243-245.
61. S.L. ETTRE, A. ZLTKIS  
The Practise of Gas Chromotography, Wiley, New York  
(1967).
62. Y.YÜRÜM  
Kimya Mühendisliği Dergisi, 82, (1977) 52.
63. D.A. SKOOG, D.M. WEST  
Principles of Instrumental Analysis, Holt, Rinehard  
and Winston, Inc, (1971) s.673.
64. J.W. ROBINSON  
Undergraduate Instrumental Analysis, Marcel Dekker Inc,  
New York (1970) s.249-252.
65. Ibid., s. 253.
66. Ibid., s. 259.
67. K. RUDOLF  
Gas Phase Chromotography, Vol 1, Butter Worths, London  
(1963).

68. K. BIEMANN  
Mass Spectrometry, McGraw-Hill Book Company Inc, (1962) s.1-6.
69. T. DEMİR  
Kimya Mühendisliği Dergisi, 83, (1977) 28.
70. J.W. ROBINSON  
Undergraduate Instrumental Analysis, Marcel Dekker, Inc, New York (1970) s. 289-291.
71. G.W. EWING  
Instrumental Methods of Chemical Analysis, McGraw-Hill Book Company Inc, (1960) s. 278-280.
72. D.A. SKOOG, D.M. WEST  
Principles of Instrumental Analysis, Holt, Rinehard and Winston, Inc, New York, (1971) s.362.
73. J. W. ROBINSON  
Undergraduate Instrumental Analysis, Marcel Dekker, Inc, New York (1970) s.292.
74. R.L. PECSOK, L.D. SHIELDS, T. CAIRNS, I.G. McWILLIAM  
Modern Methods of Chemical Analysis, Wiley (1976) s.317.
75. W.H. McFADDEN  
Techniques of Combined Gas Chromatography Mass Spectrometry, Wiley (1973) s.24-25.
76. K. BIEMANN  
Mass Spectrometry, McGraw-Hill Book Company Inc, (1962), s.14-15.
77. Ibid., s.17.
78. J.W. ROBINSON  
Undergraduate Instrumental Analysis, Marcel Dekker, Inc, New York, (1970) s.301.
79. R.M. SILVERSTEIN, G.C. BASSLER, T.C. MORRILL  
Spectrometric Identification of Organic Compounds, Third edition, Wiley, (1974) s.9.
80. W.H. McFADDEN  
Techniques of combined Gas Chromatography Mass Spectrometry, McGraw-Hill Book Company Inc, (1973) s.51.
81. R.L. PECSOK, L.D. SHIELDS, T. CAIRNS, I. G. McWILLIAM  
Modern Methods of Chemical Analysis, Wiley (1976), s.323.
82. D.A. SKOOG, D. M. WEST  
Principles of Instrumental Analysis, Holt, Rinehard and Winston, Inc, New York (1971). s.368.
83. R.M. SILVERSTEIN, G. C. BASSLER, T.C. MORRILL  
Spectrometric Identification of Organic Compounds, Third edition, Wiley, (1974) s.7.

84. R.L. PECSOK, L.D. SHIELDS, T. CAIRNS, I.G. McWILLIAM  
Modern Methods of Chemical Analysis, Wiley (1976) s.327.
85. Ibid., s. 328.
86. W.H. McFADDEN  
Techniques of combined Gas Chromatography Mass Spectrometry,  
Wiley, (1973) s. 35-36.
87. D.A. SKOOG, D.M. WEST  
Principles of Instrumental Analysis, Hold, Rinehard and  
Winston, Inc, ( 1971 ) s.372.
88. E. STENHAGEN, S.ABRAHAMSON, F.W. McLAFFERTY  
Registry of Mass Spectral Data, Wiley Interscience, (1975)
89. R.L. PECSOK, L.D. SHIELDS, T. CAIRNS, I.G. McWILLIAM  
Modern Methods of Chemical Analysis, Wiley (1976) s.331.
90. R.M. SILVERSTEIN, G.C. BASSLER, T.C. MORRILL  
Spectrometric Identification of Organic Compounds, third  
Edition, Wiley (1974) s.13.
91. D.A. SKOOG, D.M. WEST  
Principles of Instrumental Analysis, Hold, Rinehard and  
Winston, Inc, (1971) s.376.
92. R.L. PECSOK, L.D. SHIELDS, T. CAIRNS, I.G. McWILLIAM  
Modern Methods of Chemical Analysis, Wiley, (1976) s.333.
93. Ibid., 334-336.
94. F.W. McLAFFERTY  
Interpretation of Mass Spectra, 2nd edition, W.A. Benjamin  
Inc, (1973), s. 98-99.
95. R.M. SILVERSTEIN, G.C. BASSLER, T.C. MORRILL  
Spectrometric Identification of Organic Compounds, 3rd  
edition, Wiley, (1974) s. 19-21.
96. D.A. SKOOG, D.M. WEST  
Principles of Instrumental Analysis, Holt, Rinehard and  
Winston, Inc (1971), s.330.
97. F.W. McLAFFERTY  
Interpretation of mass spectra, 2nd edition, W.A. Benjamin,  
Inc, (1973) s.108-109.
98. J.GIBSON and D.H. GREGORY  
Carbonisation of Coal, Mills and Boon Limited, London,
99. P.ERBAŞI, A.F. GAINES ve ARKADAŞLARI  
TBTAK IV. Bilim Kongresi Tebliğleri (Kim.Müh.) (1973) s.9.
100. J.G. HENDRICKSON and J.C. MOORE  
Journal of Polymer Science, Part A-1, 4, (1966) 167-188.

101. A. OLCAY, T. TUĞRUL  
Fuel (London) 1978.
102. W. HENDERSON, E.J. LOVELOCK  
Nature (London) 219, (1968) 1012.
103. J.D. BROOKS and J.W. SMITT  
Geochimica Acta, 31, (1967) 2389-2397.
104. C. KARR, Jr.  
Chemistry of Coal Utilization, Supplementary Volume  
(Ed. H.H. Lowry) Wiley, New York, (1963) s. 554-555.
105. K.D. BARTLE  
Rev. Pure and App. Chem., 22, (1972) 79.
106. C. KARR, Jr.  
Chemistry of Coal Utilization Supplementary Volume  
( Ed. H.H. Lowry ), Wiley, New York, (1963) s.544.
107. Ibid., s. 551.



## Ö Z G E Ç M İ Ş

15. Kasım 1945 'de Kırşehir-Kaman'da (Hacımirza köyü) doğan Ramazan CEYLÂN, ilk öğrenimini müteakip yatılı öğrenci olarak Mimar Sinan İlköğretmen okuluna girmiştir. Son sınıfta iken, Ankara Yüksek Öğretmen Okulu Hazırlık sınıfına seçilerek, aynı okulun hazırlık lisesini bitirdikten sonra Milli Eğitim Bakanlığı adına AÜ Fen Fakültesi Kimya Lisans bölümüne kayıt olup, bilahare aynı Fakültenin Kimya Yüksek Mühendisliği bölümüne MTA Enstitüsü bursiyeri olarak geçmiştir.

1971 yılında Kimya Yüksek Mühendisliği öğrenimini iyi derece ile tamamlayarak 1971-1973 Mayıs'ına kadar MTA Enstitüsü Teknoloji şubesinde çalışmış ve 22. Mayıs 1973 'de KTÜ Temel Bilimler Fakültesi Kimya Bölümü Uzmanlığına atanarak, 26. Şubat 1974 'de aynı bölüme Asistan olmuştur.

Halen aynı fakültenin Sinaî Kimya Kürsüsünde Asistan olarak görevine devam eden Ramazan CEYLÂN, evli ve bir çocuk babasıdır.