

5878

ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BEYPAZARI LİNYİTLERİNİN  
ÇABUK (FLASH) PİROLİZİ

HORRİYET ERŞAHAN

DOKTORA TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

1988  
ANKARA

T. C.  
Yükseköğretim Kurulu  
Dokümantasyon Merkezi

ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BEYPAZARI LİNYİTLERİNİN  
ÇABUK (FLASH) PİROLİZİ

Hürriyet ERŞAHAN


DOKTORA TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez.17.11.1988 .... Tarihinde Aşağıdaki Jüri Tarafından  
D.Şeş.(95 ) Not Takdir Edilerek Oybirliği/~~oyçokluğu~~ ile  
Kabul Edilmiştir.







Yard.Doç.Dr. Ali Y.Bilgesü Prof.Dr. Aral Olcay Prof.Dr.Yuda Yürtü  
Danışman



ÖZET

Doktora Tezi

BEYPAZARI LİNYİTLERİNİN ÇABUK (FLASH) PİROLİZİ

Hürriyet ERŞAHAN

Ankara Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yard.Doç.Dr. Ali Y. Bilgesü

1988, Sayfa: 109

Jüri: Prof.Dr.A.Olcay

Prof.Dr.Y.Yürüm

Yard.Doç.Dr.A.Y.Bilgesü

Beypazarı (Ankara) linyitinin vakumda çabuk pirolizi incelenmiştir. Çabuk piroliz deneyleri ısıtma bölgesi 150 cm olan 7.5 cm çapında ve elektrikle ısıtılan serbest düşmeli bir reaktörde yapılmıştır.

Partikül boyutunun etkisini incelemek için -0.315+0.2 mm ve -0.1 mm. olmak üzere iki farklı boyutta örneklerle çalışılmıştır. Kömür beslemesi vidalı besleyici ile 5 gr/dk hızla yapılmıştır. Deneylerde 400°C dan başlayarak 50°C lık artırmalarla son sıcaklık olarak +0.2 mm örneklerde 750°C a, -0.1 mm boyutundaki örneklerde 800°C a çıkılmıştır.

Toplam ağırlık kaybı 750°C da +0.2 mm ve -0.1 mm örnekler için sırasıyla %46 ve %63.3 bulunmuştur. +0.2 mm boyutundaki örneklerde sıvı verimi sıcaklıkla artıp 650°C da maksimuma eriştikten sonra daha yüksek sıcaklıklarda düşmektedir. 650°C da sıvı verimi %8 bulunmuştur. -0.1 mm örneklerde ise sıvı verimi sıcaklıkla sürekli artmakta olup 800°C da %5.9 bulunmuştur. Her iki boyutta da gaz verimi sıcaklıkla artmakta olup 750°C da +0.2 mm ve -0.1 mm örnekler için sırasıyla %38.2 ve %48.4 bulunmuştur.

Gaz ürünler deney sistemine on-line bağlanan gaz kromatografisi ile analiz edilmiştir. Sıvı ürünler solvent fraksiyonlama yöntemi ile preasfalten, asfalten ve yağ fraksiyonlarına ayrıştırılmış, yağ ve asfalten fraksiyonları GC ve GC/MS ile analizlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: Linyit, çabuk piroliz, serbest düşmeli reaktör, ürün verimleri ve bileşimleri, solvent fraksiyonlama.

## ABSTRACT

PhD Thesis

## FLASH PYROLYSIS OF BEYPAZARI LIGNITES

Hürriyet ERŞAHAN

Ankara University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Asst.Prof.Dr.Ali Y.Bilgesü

1988, Page:109

Jury: Prof.Dr.A.Olcay

Prof.Dr.Y.Yürüm

Asst.Prof.Dr.A.Y.Bilgesü

The object of this study was to investigate flash pyrolysis of Beypazarı Lignite under vacuum. A 7.5 cm inside diameter tube was employed as a free fall flash pyrolysis reactor, equipped with electrical heater. The heated zone height of reactor was 1.5 m.

Two lignite particle distributions were used:  $-0.315 + 0.2$  mm and  $-0.1$  mm. The particles entered the reactor through a screw feeder at a rate of 5 g/min. Pyrolysis temperature was varied in steps of  $50^{\circ}\text{C}$  from  $400$  to  $800^{\circ}\text{C}$  for  $-0.1$  mm particles and from  $400$  to  $750^{\circ}\text{C}$  for  $-0.315 + 0.2$  mm particles.

Total weight loss was found to be for  $-0.315 + 0.2$  and  $-0.1$  mm particles at  $750^{\circ}\text{C}$  46% and 63.3% respectively. The liquid yield increased with temperature until about  $650^{\circ}\text{C}$  and decreased thereafter for  $-0.315 + 0.2$  mm particles. The maximum liquid yield was found to be 8 % at  $650^{\circ}\text{C}$ . In the case of  $-0.1$  mm particles the liquid yield steadily increased with temperature and the yield of liquid was 5.9 % at  $800^{\circ}\text{C}$ . The gaseous products yield also increased with temperature for the two distributions. The yields reached 38.2 % and 48.4 % at  $750^{\circ}\text{C}$  for particles  $-0.315 + 0.2$  mm,  $-0.1$  mm respectively.

Gaseous product were analysed with on-line GC equipped with manuel injection valve. Solvent fractination was applied to the liquid product to separate preasphaltenes, asphaltenes and oils fractions. Asphaltenes and oil fractions were analysed with GC and GC/MS system.

KEY WORDS: Lignite, flash pyrolysis, free falling reactor, product yields and compositions, solvent fractination.

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın bütün aşamalarında her türlü desteği esirgemeyen, bilgi ve önerilerinden her zaman yararlandığım hocam Sayın Yard. Doç.Dr. Ali Y. Bilgesü'ya samimi ve sonsuz teşekkürler ederim.

Bilgi ve görüşlerini esirgemeyen, GC/MS analizlerinde büyük yardımlarını gördüğüm Sayın Doç.Dr. Taner Toğrul'a içten teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	ix
TABLoların LİSTESİ.....	xi
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. GENEL BİLGİLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	9
2.1. Kömürün Oluşumu ve Yapısı.....	9
2.2. Kömür Dönüşüm Prosesleri.....	12
2.3. Piroliz.....	13
2.3.1. Yavaş piroliz.....	14
2.3.2. Çabuk piroliz.....	14
2.4. Çabuk Pirolizi Etkileyen Faktörler.....	15
2.4.1. Kömürün cinsi.....	15
2.4.2. Sıcaklık.....	16
2.4.3. Isıtma hızı.....	17
2.4.4. Basınç .....	17
2.4.5. Partikül büyüklüğü.....	17
2.5. Çabuk Pirolizde Kullanılan Deneysel Metodlar	18
2.5.1. Tutuklanmış örnek tekniği.....	19
2.5.2. Sürekli kömür akışlı teknikler.....	19
2.6. Endüstriyel Çabuk Piroliz Uygulamaları.....	21
2.6.1. COED prosesi.....	21
2.6.2. ORC prosesi.....	22
2.7. Daha Önce Yapılan Çalışmalar.....	22

	<u>Sayfa</u>
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	28
3.1. Deney Sistemi.....	28
3.1.1. Besleme ünitesi.....	28
3.1.2. Reaktör.....	30
3.1.3. Sıcaklık kontrolü.....	31
3.1.4. Yoğuşturucular ve sıvı toplama kapları.....	35
3.2. Deneylerde Kullanılan Kömür.....	36
3.3. Deneyin Yapılışı.....	38
3.3.1. Ürün verimlerinin hesaplanması.....	39
3.4. Sıvı Ürünün Fraksiyonlanması ve Yapısal Analizi.....	40
3.4.1. Sıvı ürünün fraksiyonlanması.....	40
3.5. Gaz Ürünlerin Analizi.....	45
4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	47
4.1. Çabuk Piroliz Sonunda Elde Edilen Ürün Verimleri.....	47
4.1.1. Sıcaklığın ürün verimlerine etkisi....	47
4.1.2. Ürün verimlerine partikül boyutunun etkisi.....	51
4.2. Katıların Analizleri.....	54
4.3. Sıvı Üründe Fraksiyonların Verimi ve Dağılımı	57
4.3.1. Sıcaklığın fraksiyon verimlerine etkisi	57
4.3.2. Partikül boyutunun fraksiyon verimle- rine etkisi.....	57
4.4. GC ve GC/MS Sonuçları.....	59
4.4.1. Yağ ve asfaltenlerin bileşimine sıcaklık ve partikül boyutunun etkisi.	63

	<u>Sayfa</u>
4.5. Gaz Analiz Sonuçları.....	92
4.5.1. Gaz ürün bileşimine sıcaklık ve partikül boyutunun etkisi.....	92
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	101
5.1. Sonuçlar.....	101
5.2. Öneriler.....	105
KAYNAKLAR.....	105





## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.1. : Deney sisteminin şematik görünümü.....	29
Şekil 3.2. : Besleme ünitesi.....	32
Şekil 3.3. : Reaktörün şematik görünümü.....	33
Şekil 3.4. : Deney sisteminin fotoğrafı.....	34
Şekil 3.5. : Sıvı ürün ayırma şeması.....	42
Şekil 4.1. : Ürün verimlerinin piroliz sıcaklığı ile değişimleri (-0.315+0.2 mm) ..	50
Şekil 4.2. : Ürün verimlerinin piroliz Sıcaklığı ile değişimleri (-0.1 mm).....	50
Şekil 4.3. : Partikül boyutunun toplam ağırlık kaybına etkisi.....	52
Şekil 4.4. : Partikül boyutunun sıvı ve gaz verimine etkisi.....	52
Şekil 4.5. : Partikül boyutunun katı verimine etkisi.....	53
Şekil 4.6. : Sıvı ürün fraksiyonlarının veriminin sıcaklıkla değişimi.....	60
Şekil 4.7. : Partikül boyutunun fraksiyon verimlerine etkisi.....	61
Şekil 4.8. : Yağların GC kromotogramları (-0.315+0.2 mm).....	65
Şekil 4.9. : Yağların GC kromotogramları (-0.1 mm).....	68

Şekil 4.10.: Asfaltlenlerin GC kromotogramları (-0.315+0.2 mm).....	74
Şekil 4.11.: Asfaltlenlerin GC kromotogramları (-0.1 mm).....	77
Şekil 4.12.: Yağlarda bulunan temel gurupların piroliz sıcaklığı ile değişimleri (-0.315+0.2 mm).....	84
Şekil 4.13.: Yağlarda bulunan temel gurupların piroliz sıcaklığı ile değişimleri (-0.1 mm).....	85
Şekil 4.14.: Asfaltlenlerde bulunan temel gurupla- rın piroliz sıcaklığı ile değişim- leri (-0.315+0.2 mm).....	86
Şekil 4.15.: Asfaltlenlerde bulunan temel gurupla- rın piroliz sıcaklığı ile değişimle- ri (-0.1 mm).....	87
Şekil 4.16.: Yağlarda bulunan temel gurupların partikül boyutu ile değişimleri....	88
Şekil 4.17.: Asfaltlenlerde bulunan temel gurup- ların partikül boyutu ile değişim- leri.....	90
Şekil 4.18.: Gaz ürünlerin kromotogramları.....	96
Şekil 4.19.: Gazın bileşiminin piroliz sıcaklığı ile değişimi (-0.315+0.2 mm).....	97
Şekil 4.20.: Gazın bileşiminin piroliz sıcaklığı ile değişimi (-0.1 mm).....	98
Şekil 4.21.: Partikül boyutunun gaz bileşimine etkisi.....	99

## TABLOLARIN LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 3.1. : Beypazarı linyitinin kısa ve elementel analizi(-0.315+0.2 mm).....	37
Tablo 3.2. : Beypazarı linyitinin kısa ve elementel analizi (-0.1 mm).....	37
Tablo 3.3. : Sıvı ürün fraksiyonlarının isimlendirilmesi.....	43
Tablo 3.4. : GC analiz şartları.....	44
Tablo 3.5. : Gaz ürünlerin analizinde uygulanan şartlar.....	46
Tablo 4.1. : Piroliz deney sonuçları (partikül boyutu (-0.315+0.2 mm).....	48
Tablo 4.2. : Piroliz deney sonuçları (partikül boyutu -0.1 mm).....	49
Tablo 4.3. : Piroliz sonunda elde edilen katıların kısa analizleri, C,H içerikleri (-0.315+0.2 mm).....	55
Tablo 4.4. : Piroliz sonunda elde edilen katıların kısa analizleri, C,H içerikleri (-0.1 mm).....	56
Tablo 4.5. : Sıvı ürün fraksiyonlarının verimi (-0.315+0.2 mm).....	58
Tablo 4.6. : Sıvı ürün fraksiyonlarının verimi (-0.1 mm).....	58
Tablo 4.7. : Sıvı üründe fraksiyonların dağılımı..	59

Tablo 4.8. : Yağ fraksiyonlarında tanımlanan maddeler.....	71
Tablo 4.9. : Yağ fraksiyonlarında tanımlanan maddelerin kantitatif sonuçları.....	73
Tablo 4.10.: Asfaltten fraksiyonlarında tanımlanan maddeler.....	80
Tablo 4.11.: Asfaltten fraksiyonlarında tanımlanan maddelerin kantitatif sonuçları.....	81
Tablo 4.12.: Yağ fraksiyonlarında temel gurupların miktarları.....	82
Tablo 4.13.: Asfaltten fraksiyonlarında temel gurupların miktarları.....	83
Tablo 4.14.: Gaz ürünün bileşimi (-0.315+0.2 mm).....	94
Tablo 4.15.: Gaz ürünün bileşimi (-0.1 mm).....	95

## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Günümüzde dünya enerji ihtiyacının karşılandığı kaynakları, klasik ve klasik olmayan enerji kaynakları olmak üzere iki grupta toplamak mümkündür. Dünya enerji ihtiyacının hemen tamamının karşılandığı esas kaynak olan klasik kaynaklar içinde, enerji üretiminin yaklaşık %90-95 ini karşılayan ve başlıca kömür, petrol ve doğal gazdan oluşan fosil yakıtlar başta gelmektedir. Klasik kaynaklar içinde sayılan nükleer ve hidrolik kaynakların enerji üretimindeki payı ise %5-10 civarındadır. Klasik olmayan enerji kaynaklarından en bilineni ve günceli güneş enerjisi başta olmak üzere rüzgar, dalga v.b. kaynakları bu grupta sayabiliriz.

Fosil yakıtlar içinde petrol enerji üretiminde kömürden sonra gelmekle beraber, özellikle kimyasal maddelerin üretiminde en çok bağımlı olunan kaynaktır. Hâlen pek çok kimyasal maddenin üretimi büyük ölçüde petrole dayalıdır ve günümüzde bu kimyasal maddeleri petrole başka bir hammadde kullanarak üreten ve teknolojik / ekonomik açıdan uygun bir proses henüz geliştirilememiştir. Bu konuda petrole alternatif olarak kömür üzerinde daha çok durularak, akademik ve endüstriyel alanda pek çok araştırmacı çalışmalar yapmaktadır.

Diğer taraftan, gelişmiş ülkelerde sanayi toplumuna geçtikten sonra ve özellikle içinde bulunduğumuz yüzyılda enerji ihtiyacı büyük oranda artmıştır. Bunun

yanında kimyasal hammadde, sıvı ve gaz yakıt talebi de artmaktadır. Ayrıca, Türkiye örneğinde olduğu gibi, pek çok ülke oldukça az petrol rezervine karşılık büyük miktarda kömür rezervlerine sahiptir, bir diğer deyişle; kömür rezervlerinin dünyada coğrafik dağılımı petrole göre daha homojendir. Hiç petrol rezervi olmayan bir çok ülkenin mevcut büyük orandaki kömür kaynakları uzun yıllar hem enerji hem de geliştirilecek teknolojilerle kimyasal madde ihtiyacını karşılar durumdadır. Yine bir çok ülkenin sahip olduğu kömür kaynaklarının düşük kaliteli oluşu, bunların kalitelerinin yükseltilmesi ve daha verimli kullanımını gündeme getirmiştir. Ayrıca niteliksiz yakıt kullanımı ve son yıllardaki yoğun enerji tüketiminin de etkisi ile bir çok ülke çevre kirliliği gibi tehlikelerle karşılaşmıştır. İşte tüm bu etkenler kömür konusundaki çalışmalara yoğunluk kazandırmıştır. Bu belirtilen sebeplerin yanında kömür araştırmalarına hız kazandıran önemli bir etken de, kömür rezervlerinin tahmini ömrünün petrole göre daha uzun olmasıdır (Pitt ve Millward 1979, Owen 1981). Bugünkü tüketim hızı ile kesinlik kazanmış petrol rezervlerinin ömrü 40-50 yıl olarak tahmin edilmektedir (Arioğlu ve Kural 1988). Oysa bu süre kömürde en güvenilir rezervler dikkate alındığında en az 200 yıl (Pişkin 1988) hatta daha uzun tahmin edilmektedir. Bunun yanında, 1973 petrol krizinde olduğu gibi dünya ekonomisini etkileyecek bir petrol darboğazına girilebileceğide muhtemeldir.

Günümüzde kömür kullanım prosesleri; kömürün enerji kaynağı olarak kullanıldığı prosesler (yakma,

gazlaştırma) veya sıvı yakıtlar ve kimyasal hammaddeler üretmek için kullanıldığı prosesler ve kok üretimi için kömürün hammadde olarak kullanıldığı prosesler olmak üzere iki guruba ayrılabilir. Fakat kömür uzun yıllar klasik diye nitelendirilebilecek şekilde yani sadece ısı enerjisi üretiminde kullanılmıştır, günümüzde de büyük ölçüde bu amaçla kullanılmaktadır. Ancak, yukarıda da belirtildiği gibi, yaşanan petrol kaynaklı enerji krizleri, ekonomik ve politik sebepler ve petrol kaynaklarının daha kısa ömürlü oluşu kömürlerin alternatif değerlendirilme konusunu, bir başka deyişle kömür dönüşüm proseslerini gündeme getirmiştir. Böylece kömürden sadece ısı enerjisi üretmek değil, petrolün tükenmesi ya da aşırı fiyat artışları halinde petrolün yerini alabilecek sıvı, gaz yakıtlar ve kimyasal hammaddeler üretme yollarının araştırılması önem kazanmıştır. Kömür bu alanda petrolün yerini alabilecek en önemli kaynak olarak görülmektedir (Stompel vd 1982, Durie 1982, Tyler 1980, Wen ve Dutta 1979, Conti ve Rausa 1987). Bu konudaki çalışmalar özellikle 1973 petrol krizi ile büyük ivme kazanmış ancak petrol fiyatlarındaki düşüşle 80 li yıllarda yavaşlamıştır.

Bu arada petrole alternatif olarak kömürün yanında tar sand, oil shale ve biomass'ında potansiyel kaynaklar olarak görüldüğünü söyleyebiliriz (Kumar vâ 1987, Ekinci vd 1982, Speight 1986).

Genel olarak, petrolden elde edilen direk ve rafinasyon ürünleri ile kömürden elde edilen ürünler temel kimyasal bileşenler açısından benzerlikler gösterir.

Bugün sadece petrolden elde edilen bazı sıvı ve gaz ürünlerin teorik olarak kömürden de üretimi mümkündür. Petrol ile kömürde H/C oranı farklı olup bu oran petrolde yüksektir, bu açıdan; örneğin kömür sıvılaştırma da yapıya hidrojen sokularak, pirolizde karbonu katıya alıp sıvıyı hidrojenle zenginleştirerek H/C oranı yükseltilmeye çalışılır.

Günümüzde kullanılan ve araştırmalar yapılan başlıca kömür dönüşüm prosesleri; gazlaştırma, sıvılaştırma (direk ve dolaylı) ve pirolizdir. Alternatif değerlendirmede amaç her proste değişik olup genellikle istenilen bir grup ürünün (katı, sıvı ya da gaz) miktar ve kalitesini artırmaya yöneliktir. Bu açıdan amaca uygun kömür ve proses seçimi kömür dönüşüm proseslerinde en önemli unsurlardır. Ayrıca, sıcaklık, basınç, ısıtma hızı, süre, kullanılıyorsa çözücü ve miktarı, katalizör, ortam, partikül boyutu gibi etkenler de uygulanan proses ve kullanılan kömüre göre değişebilen parametrelerdir.

Türkiye, kömür rezervleri özellikle linyit açısından oldukça büyük bir potansiyele sahiptir. 1983 yılı itibarı ile toplam taşkömürü rezervi  $1.4 \times 10^9$  ton, linyit rezervi  $9 \times 10^9$  ton civarındadır (Büyüktür 1983). Ancak, Türk linyitlerinin düşük nitelikli oluşları da gözönüne alınırsa, Türk linyitlerinin kalitelerinin yükseltilmesi ve uygun teknolojinin belirlenmesi bakımından araştırmaların gerekliliği açıktır.



Türk linyitlerinin çeşitli kömür dönüşüm proseslerinde değerlendirilebilirliği ile ilgili araştırmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalar daha çok sıvılaştırma ve karbonizasyona (yavaş piroliz) yöneliktir. Türk linyitleriyle yapılan karbonizasyon araştırmalarından bazıları şöyle özetlenebilir: Gürüz (1982) tarafından yapılan bir araştırmada Beypazarı ve Bolu linyitlerinde düşük sıcaklık karbonizasyonu ile kükürt giderimi, Çulfaz ve eser (1985) tarafından yapılan araştırmada dört Türk linyiti ve birer taşkömürü bitümlü şist ve asfaltit örneklerinde yavaş ısıtma hızında 400-800°C sıcaklık aralığında karbonizasyon ürünlerinin verim ve bileşimi, Akalın vd (1986) ise Çayırhan linyit örneğinde CO<sub>2</sub> ortamında karbonizasyon ile kükürt giderimini incelemiştir.

Bu çalışmada linyitlerin çabuk piroliz (flash pyrolysis) ile değerlendirilebilirliği araştırılmıştır. Piroliz, kömürün oksijensiz ya da inert bir ortamda katı, sıvı ve gaz ürünler vermek üzere sıcaklık etkisi ile bozundurulması işlemidir. Kömür dönüşüm proseslerinde sıcaklığın bir etken oluşu göz önüne alındığında piroliz işleminin hemen tüm kömür dönüşüm proseslerinde ilk adım olduğunu söyleyebiliriz. Klasik şekliyle piroliz (karbonizasyon) uzun yıllardır uygulanan bir prosestir, ancak flash pirolizin tarihçesi çok eski değildir (Desypris vd 1982, Eddinger vd 1966).

Yavaş piroliz (slow pyrolysis, karbonizasyon) ile çabuk piroliz arasında iki önemli fark vardır; bunlardan biri kömürün piroliz ortamında kalış süresi, ikincisi ise ısıtma hızıdır (heating rate). Yavaş pirolizde

kömürün piroliz ortamında kalış süresi saatler hatta kok üretiminde olduğu gibi gün mertebesindedir (Jüngen ve Van Heek 1979, Scott ve Piskorz 1986), oysa flash pirolizde kalış süresi milisaniye-saniye mertebesindedir (Tyler 1980, Tromp ve Moulijn 1988, Wen ve Dutta 1979). Isıtma hızı yavaş pirolizde  $1-10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ , flash pirolizde ise  $>10^2\text{C}/\text{sn}$  dir (Wen ve Dutta 1979, Steinberg 1982).

Flash pirolizde kalış süresinin az olması nedeniyle piroliz esnasında meydana gelen uçucu maddenin tekrar katıya dönüşümü daha az olmaktadır. Bu bakımdan, flash piroliz ile elde edilen uçucu madde miktarı düşük ısıtma hızı, düşük sıcaklık ve uzun kalma süresinin söz konusu olduğu Fisher Assay, ASTM gibi standart yöntemlerle elde edilen uçucu madde miktarından fazla olmaktadır. Literatürde, çabuk piroliz ile elde edilen uçucu madde miktarının standart yöntemlerle elde edilen uçucu madde miktarına oranının genellikle 1'in üzerinde olduğu görülmektedir (Tamhankar vd 1984, Torrest ve Meurs 1980, Kobayashi vd 1976, Scaroni vd 1981, Badzioch ve Hawksley 1970). Ayrıca yine, oluşan uçucu maddenin piroliz ortamında kalış süresinin az olması nedeniyle sekonder bozunma reaksiyonları en aza inmekte böylece daha çok sıvı ürün elde edilebilmektedir (Wen ve Dutta 1979, Eddinger vd 1966, Ko vd 1987, Tromp ve Moulijn 1988).

Flash piroliz ile, kömüre göre daha değerli bazı sıvı ve gaz ürünler alındıktan sonra kalan katının da bir başka proste hâlâ kullanılabilme imkânı göz önüne alındığında, flash pirolize deyim yerindeyse kömürün

"kaymağını alma" (skimming) işlemleri denilebilir (Furimsky vd 1982) . Çünkü elde edilen katı ürün (char) karbonca zenginleşmekte ve klasik yöntemlerle elde edilen katıya göre daha yüksek uçucu maddeye sahip (Tromp ve Moulijn 1988), ve aynı zamanda bazı yüzey özellikleri kazanmakta, yüzey alanı artmaktadır(Chitsora vd 1987).

Flash piroliz ile bir kısım sıvı ve gaz ürünler alındıktan sonra kalan katı bir başka proseste kullanıldığında piroliz işlemi çok daha ekonomik olacaktır. Bu açıdan, piroliz proseslerinin olabirlik çalışmaları piroliz prosesi ile bir başka prosesin, örneğin kömür yakan güç santrallerinin veya gazlaştırma proseslerinin kombine çalışabilmesi ile yakından ilgilidir.

Literatürde flash piroliz çalışmaları, genellikle çok az miktarlarda (mg-gr) örneklerle çalışılan tutulanmış örnek (captive sample) yöntemi ile veya akışkan yatak ve sürüklemeli akış (entrained flow) tekniği ile gerçekleştirilmektedir. Bu çalışmalarda amaç daha çok flash piroliz kinetiğini aydınlatmaya ve ürün verimlerini bulmaya yöneliktir (Tyler 1980, Scaroni vd 1981, Jungten ve Van Heek 1968, Anthony vd 1974, Suuberg vd 1977). Ürün açısından da özellikle gaz ürünlerin bileşimi üzerinde durulmaktadır, çünkü az miktarda örnekle ve akışkan yatak ve sürüklemeli akış reaktörlerinde olduğu gibi büyük oranda inert gaz akımı ile çalışıldığında kantitatif olarak sıvı ürün toplanması güç olmaktadır. Türk linyitleri ile yapılan çalışmalarda da önceden belirtildiği gibi daha çok klasik yöntemlerle sabit yatakta karbonizasyon ve sıvılaştırma prosesleri üzerinde araştırmalar yapılmıştır.

Bu çalışmada amaç, avantajlı bir yöntem olan ve bugüne kadar Türk kömürlerine uygulanmamış bulunan çabuk pirolizin önemli rezerve sahip bir Türk linyitine uygulanması ile elde edilecek ürünlerin verim ve bileşimini belirlemektir. Bunun için, iki farklı boyutta ( $-0.315 \pm 0.2$  mm ve  $-0.1$  mm) Beypazarı (Ankara) linyiti  $400-800^{\circ}\text{C}$  arasında  $50^{\circ}\text{C}$  lık sıcaklık artırımları ile flash pirolize tabi tutulmuştur. Piroliz işlemi elektrikle ısıtılan ve ısıtma bölgesi 150 cm, iç çapı 7.5 cm olan paslanmaz çelikten yapılmış serbest düşmeli (free falling) reaktörde vakum ortamında yapılmıştır. Piroliz sonunda elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimleri bulunmuştur. Deney sistemine on-line bağlanan gaz kromatografisi (GC) ile oluşan gaz ürünün analizi yapılmıştır. Toplanan sıvı ürün solvent fraksiyonlama tekniği ile preasfalten (PA), asfalten (A) ve yağ (O) fraksiyonlarına ayrılarak, asfalten ve yağların gaz kromatografisi (GC) ve gaz kromatografisi/kütle spektrometresi (GC/MS) ile analizleri yapılmıştır.

## 2. GENEL BİLGİLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Kömürün Oluşumu ve Yapısı

Kömür, büyük bitki artıklarının çok uzun bir zaman dilimi içinde, sıcaklık ve basıncın etkisi ile birtakım kimyasal ve fiziksel değişimler sonucunda oluşturduğu oldukça kompleks ve heterojen bir yapıya sahip maddedir.

Bitki artıklarının kömüre dönüşümü biyokimyasal ve metamorfik kademe olmak üzere iki aşamada gerçekleşir (Neavel 1981). İlk kademe turbalasma kademesidir, bu kademe bitki artıkları bataklık ortamında bakteriler tarafından biyokimyasal bozunmaya uğrar ve bu kademinin sonunda turba yapısına benzer madde oluşur. İkinci kademeye ise kömürleşme de denilebilir. İlk kademe oluşan turbanın su ve çamurla tamamen kaplanmasıyla ikinci kademe başlar. Bu kademe pek çok kimyasal değişimler sonunda linyitten antrasite kadar çeşitli rankta kömür oluşur. İkinci kademe en büyük etken ısıdır, bunun yanında basıncın da etkisi vardır (Özpeker 1988). Kömürleşme derecesi ya da rank linyitten antrasite doğru artar. Rankın artışı ile karbon miktarı artarken, oksijen ve hidrojen miktarı azalır.

Kömürleşmeye uğrayan bitkinin kökenine göre kömürlerde, kömürün organik yapı taşları diyebileceğimiz, çeşitli maseraller bulunur. Maserallerin birleşmesiyle vitrinit, eksinit ve inertinit adı verilen maseraller gurupları oluşur. Inertinit gurubu maseraller

karbonca zengin, hidrojen bakımından fakir, eksinit gurubu maseraller ise hidrojen zengindir. Yapıları mikroskopik yöntemlerle aydınlatılan maseral ve maseral gurupları arasındaki farklar kömürün rankı arttıkça azalır ve ayırım güçleşir.

Kömür başlıca C,H,O ve daha az miktarlarda N ve S'den oluşur, rankın artması ile C miktarı artarken H ve O miktarı azalır. Bugüne kadar kömürlerin yapısını tamamen açıklayan kesin bir model geliştirilememiş bu konuda çeşitli yapılar ileri sürülmüştür, ancak kömür çok kompleks bir yapıya sahip olduğundan bu modellerde konuyu tam olarak açıklayamamaktadır. Bu konuda daha çok benimsenen aromatik/hidroaromatik modele göre, kömürler aromatik ve hidroaromatik yapılardan oluşur ve bu yapıların köşelerinde fonksiyonel guruplar şeklinde heteroatomlar yer alır. Sözü edilen yapılar başlıca metilen, oksijen ve sülfür gurupları ile çapraz bağlanmışlardır (Tromp ve Moulijn 1988). Yapıdaki hidrojenin büyük bir kısmı karbon atomlarına bağlanmıştır, rankın artması ile aromatik yapıdaki hidrojen artarken alifatik hidrojen azalır. Oksijen ise hidroksil, karbonil, eter ve furan türü yapılarda bulunur.

Kömürdeki önemli heteroatomlardan olan kükürt başlıca inorganik ve organik kükürt olmak üzere iki türde görülür. İnorganik kükürt daha çok piritik ( $Fe S_2$ ) formdadır ancak sülfat yapısında inorganik kükürt de görülür. Kömürlerdeki toplam kükürdün genellikle büyük bir kısmını oluşturan organik kükürt ise daha çok tiofenik yapıdadır ve kömür bünyesine dağılmış olduğundan

mekanik yollarla giderilemez ancak kimyasal metodlarla giderilebilir.

Kömürlerin esas yapısını oluşturan organik yapının yanında mineral madde de denilen inorganik kısım vardır. İnorganik yapıda daha çok bulunan mineraller kaolinit, kalsit ( $\text{Ca CO}_3$ ), siderit ( $\text{FeCO}_3$ ), dolomit ( $\text{CaCO}_3\text{MgCO}_3$ ), daha çok pirit ve markasit şeklinde sülfürler ve  $\text{SiO}_2$  dir. Bunların yanında eser miktarlarda As, Cu, Cd, Pb, Hg, Se, B, Be, Mo, Mn ve Ni gibi elementler de inorganik yapıda bulunur.

Kömür konusundaki araştırmaların ve kömür ticaretinin artmasıyla, bir bakıma kömür hakkında ortak bir dil geliştirmek için sınıflandırma hususu gündeme gelmiştir. Günümüzde çeşitli kömür sınıflandırma yöntemleri kullanılmaktadır. Örneğin, bilimsel sınıflandırma yöntemlerinden olan Syler sisteminde H içeriğine karşı C içeriği grafiklenerek bir kömür bandı oluşturulur. Mott sisteminde ise; uçucu madde-ısı değeri grafiği kullanılır. Bilimsel sınıflandırmanın yanında özellikle ticari uygulamalara yönelik sınıflandırmalar da yapılmıştır. Örneğin, ASTM metodunda başlıca dört sınıf ve her sınıfta alt guruplar yer alır. İngiltere'de geliştirilen yöntemde ise farklı sınıf ve guruptaki kömürler için kodlama getirilmiş, ayrıca uçucu madde ve Gray-King katsayısı parametre olarak seçilmiştir. Birleşmiş Milletler tarafından geliştirilen bir başka sınıflandırmada ise ısı değeri 5700 kkal/kg dan az olan kömürler

yumuşak kömür olarak nitelendirilmiştir.

## 2.2. Kömür Dönüşüm Prosesleri

Kömürlerin daha etkili ve yararlı değerlendirilmesi konusu uzun yıllardır üzerinde durulan bir noktadır. Burada esas amaç; kömürlerden daha değerli ürünler elde ederek kaynakları verimli kullanmaktır. Bu amaçla, günümüzde de üzerinde araştırmalar yapılan çeşitli kömür dönüşüm prosesleri geliştirilmektedir. Bugün bilinen başlıca kömür dönüşüm prosesleri gazlaştırma, sıvılaştırma ve pirolizdir.

Gazlaştırma işlemi, kömürün reaktif bir ortamda gaz, sıvı ve katı ürünlere dönüştürülmesidir. Reaktif ortam olarak genellikle buhar, hava, oksijen, hidrojen veya karbondioksitli ortamlar kullanılır. Gazlaştırmada esas amaç gaz ürün elde etmektir ve başlıca hidrojen, metan, CO ve CO<sub>2</sub> üretilir. Elde edilen gaz direk yakıt olarak kullanılabilirdiği gibi, daha ileri işlemlerle başka sıvı ve gaz yakıtlar ile kimyasal maddelerin üretiminde hammadde olarak kullanılabilir.

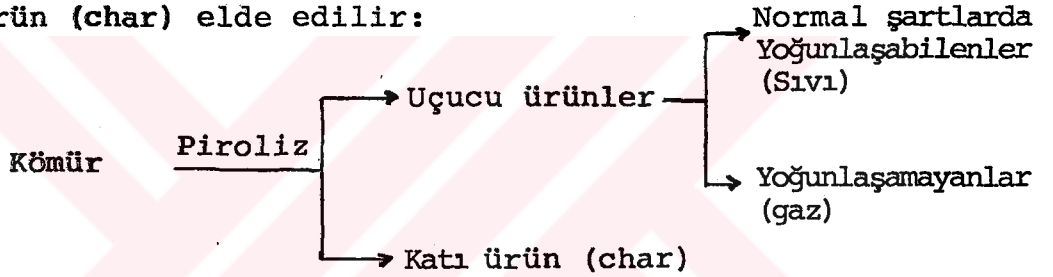
Sıvılaştırma işlemi ise kömürün sıvı ürünlere dönüştürülmesidir ve burada esas amaç kömürden sıvı ürün elde etmektir. Kömürlerde H/C oranı düşüktür bu açıdan sıvılaştırmada amaç, kömürün yapısına direk veya dolaylı yollardan hidrojen sokarak kömürdeki aromatik yapıyı parçalayıp bünyeyi hidrojenle zenginleştirmektir. Sıvılaştırma proseslerinde; kullanılan kömür, uygulanan basınç ve sıcaklık, katalizör, süre ve



kullanılan çözücü sıvılaştırma verimini ve ürünün yapısını etkileyen başlıca parametrelerdir.

### 2.3. Piroliz

Heterojen bir yapıya sahip olan kömürün yapısındaki ana unsur organik kısımdır, bu organik kısım sıcaklık etkisi ile bozundurulabilir. Bir ısıl işlem olan piroliz, kömürün inert ya da oksijensiz bir ortamda sıcaklık etkisi ile bozundurulması işlemidir. Aşağıda şematik olarak gösterildiği gibi, piroliz sonunda gaz ve sıvı ürünlerden meydana gelen uçucu ürünlerle katı ürün (char) elde edilir:



Piroliz ile kömürün bozundurulması sırasında oluşan reaksiyonlar, kömürün aromatik yapıları arasında yer alan kararsız metilen, oksijen ve kükürt köprülerinde bağ kırılmaları sonucunda başlamaktadır. Bu bağ kırılmaları sonunda çok sayıda ve oldukça reaktif radikaller oluşur. Oluşan bu radikaller kararlı hale geçmek için bir seri reaksiyona girerler ve hidrojen alarak uçucu ürünler oluşur. Bu arada uçucu ürünler ve radikaller arasında oluşan polimerizasyon ve kondensasyon reaksiyonları ile katı ürün meydana gelir (Tromp ve Moulijn 1988) .

Piroliz işleminde, sıcaklık, ısıtma hızı, kullanılan kömürün cinsi, basınç, süre ve partikül büyüklüğü en önemli parametrelerdir. Piroliz, ısıtma hızı ve

kalma süresi açısından yavaş piroliz (slow pyrolysis) ve çabuk piroliz (flash pyrolysis) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

### 2.3.1. Yavaş piroliz

Yavaş piroliz, uzun yıllardır uygulanan klasik bir yöntemdir. Çelik endüstrisinde gerekli olan kokun üretiminde uygulanan karbonizasyon işlemi yavaş pirolizin en bilinen ve tipik bir örneğidir ve istenilen ürüne göre düşük, orta ve yüksek sıcaklık karbonizasyonları uygulanmaktadır. Ayrıca Fisher, ASTM gibi standart tayin yöntemleri de bu guruba girer.

Isıtma hızı yavaş pirolizde  $1-10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$  dır (Wen ve Dutta 1979, Steinberg 1982, Nsakala vd 1977). Kömürün piroliz ortamında kalış süresi ise oldukça uzun olup saatler hatta metalurjik kok üretiminde olduğu gibi gün mertebesine ulaşabilmektedir (Jüngten ve Van Heek 1979, Scott ve Piskorz 1986, Nsakala vd 1977). Yavaş pirolizde en önemli parametreler sıcaklık ve süredir.

### 2.3.2. Çabuk piroliz

Kömürlerin alternatif değerlendirme yollarından biri olan çabuk piroliz kömürdeki hidrokarbonları kullanabilme açısından oldukça etkin bir methodur. Flash pirolizin en belirgin ve yavaş pirolizden ayıran özelliği ısıtma hızı ve kömürün piroliz ortamında kalış süresidir. Pulverize kömür kullanan endüstriyel kömür yakma sistemleri hızlı ısıtmaya örnek verilebilir.

Çabuk pirolizde kömürün piroliz ortamında kalış süresi milisaniye-saniye mertebesinde (Tyler 1980, Tromp ve Moulijn 1988 Wen ve Dutta 1979). Isıtma hızı ise  $> 10^2$  C/sn mertebesinde (Wen ve Dutta 1979, Steinberg 1982, Nsakala vd 1977).

Yavaş piroliz ile çabuk piroliz arasında uçucu ürün verimi açısından bir hayli fark vardır. Çabuk pirolizde uçucu ürün verimi büyük oranda artmaktadır (Smith ve Werner 1976, Howard 1981). Düşük ısıtma hızı ve uzun kalma süresinden dolayı yavaş pirolizde oluşan uçucu ürünler kraking ve tekrar katıya dönüşme reaksiyonları verebilmektedir, bu ise uçucu ürün verimini azaltmaktadır. Aynı şekilde, Fisher ve ASTM gibi bazı standart laboratuvar test yöntemlerinde de benzer durum söz konusudur. Bu bakımdan, çabuk pirolizde elde edilen uçucu maddenin standart yöntemlerle elde edilen uçucu maddeye oranı genellikle 1'in üzerindedir (Steinberg 1982, Badzioch 1970).

#### 2.4. Çabuk Pirolizi Etkileyen Faktörler

Çabuk pirolizde ürün verimini ve niteliğini etkileyen başlıca parametreler şunlardır:

- 1) Kömürün cinsi,
- 2) Sıcaklık,
- 3) Isıtma hızı,
- 4) Basınç ve
- 5) partikül büyüklüğü

##### 2.4.1. Kömürün cinsi

Pirolizde kullanılan kömürün rankı ürünlerin

verim ve bileşimini etkileyen önemli bir parametredir. Rankin etkisi genel olarak incelendiğinde örneğin, bitümlü kömürlerde sıvı ürün miktarı daha fazla olup ağırlık kaybının %50-80'i oranında olabilmektedir, geri kalan ürün ise gaz ürünlerden oluşmaktadır. Yarıbitümlü kömürlerde su, karbon monoksit ve karbon dioksit miktarı artmakta, sıvı ürün miktarı azalmaktadır. Linyitlerde ise sıvı ürün miktarı yüksek ranklı kömürlere göre çok daha düşük olup, gaz verimi artmaktadır (Gavalas 1982). Ayrıca linyit gibi düşük ranklı kömürlerde gaz ürünün büyük bir kısmı  $H_2O$ ,  $CO$  ve  $CO_2$  gibi oksijen içeren bileşenlerden oluşmaktadır (Tromp ve Moulijn 1988).

#### 2.4.2. Sıcaklık

Sıcaklığın artışı ile ağırlık kaybındaki artışa paralel olarak sıvı ve gaz ürün verimleri de artmaktadır. Katı ürün verimi ise piroliz sıcaklığının artması ile azalmaktadır. Ancak sıcaklığın etkisini piroliz süresini de göz önüne alarak incelemek daha doğru olur. Örneğin, tutuklanmış örnek reaktörlerinde belli bir sıcaklıkta ağırlık kaybı kalma süresinin artışı ile artmaktadır ve asimtotik ağırlık kaybı yüksek kalış süresinde daha fazla olmaktadır (Gavalas 1982). Sıcaklığın sıvı verimine etkisine bakıldığında ise sıvı veriminin sıcaklıkla arttığı ve bir maksimum değere ulaştikten sonra sıcaklığın daha da artmasıyla sıvı veriminin genellikle düştüğü görülür, bu noktada gaz veriminde daha fazla artış olur (Howard 1981).

### 2.4.3. Isıtma hızı

Isıtma hızının piroliz işleminde en belirgin etkisi uçucu ürün verimi üzerinedir. Daha önce de değinildiği gibi, çabuk pirolizde elde edilen uçucu ürün miktarı daha fazladır. Çabuk pirolizde ısıtma hızının etkisine bakıldığında, ısıtma hızının ağırlık kaybını pek etkilemediğini ancak belli bir sıcaklıkta elde edilen ağırlık kaybına yüksek ısıtma hızında daha kısa sürede ulaşıldığı görülür (Howard 1981).

### 2.4.4. Basınç

Literatürde basıncın çabuk pirolize etkisini incelemek amacıyla vakumda ve yüksek basınçlarda yapılan çeşitli araştırmalar yer almaktadır (Anthony vd 1974, Suuberg vd 1985). Genellikle basıncın artışı ile ağırlık kaybının azaldığı görülmektedir. Bu etki, uçucu ürünlerin kömür matriksinden difüzyonuna olan direncin basıncın yükselmesiyle arttığı şeklinde açıklanabilir. Ayrıca basınç ürün dağılımını da etkilemektedir. Basıncın artmasıyla sıvı verimi düşmekte, artan kraking türü reaksiyonlar sonucu sıvı daha fazla hafif ürünlere bozunarak gaz verimi artmaktadır (Howard 1981, Gavalas 1982). Ayrıca vakumun belli bir noktadan itibaren etkili olduğu, vakumu daha fazla düşürmenin ağırlık kaybını fazla etkilemediği de görülmektedir (Anthony vd 1974).

### 2.4.5. Partikül büyüklüğü

Partikül büyüklüğünün etkisi tutuklanmış örnek

ve serbest düşmeli reaktörlerde farklıdır. Örneğin, tutuklanmış örnek yönteminde, kullanılan kömürün partikül büyüklüğü arttıkça ağırlık kaybının az da olsa düştüğü görülmektedir. Bu konuda yapılan bir araştırmada, 53-1000  $\mu\text{m}$  aralığında partikül boyutunun artırımını ağırlık kaybında %3 azalmaya neden olmaktadır (Anthony 1974). Suuberg'e göre (1977) partikül büyüklüğünün artması ile ağırlık kaybı ve sıvı verimi azalırken metan ve karbonoksitleri artmaktadır (Howard 1981). Partikülün büyümesi ile ısı transferinin güçleşmesi ve ısınma hızının düşüşü ayrıca uçucu ürünlerin kömür matrisinden difüzyonuna olan direncin artması ağırlık kaybının azalmasına yol açmaktadır.

Partikül boyutunun etkisi serbest düşmeli reaktörlerde daha belirgindir. Çünkü partikül büyüklüğünün değişmesi reaktörde kalış süresini değiştirecektir, bu ise ağırlık kaybını etkileyen bir faktördür.

## 2.5. Çabuk Pirolizde Kullanılan Deneysel Metodlar

Çabuk piroliz çalışmaları incelendiğinde, başlıca iki deneysel yöntemin kullanıldığı görülür. Bu deneysel tekniklerin ilkinde, kömür örneği durgun/sabit durumdadır ve bu yönetime "tutuklanmış örnek" (captive sample) tekniği denilir. Diğer deneysel yöntemde ise kömür örneği piroliz cihazına sürekli beslenir, bu yönetime de "sürekli kömür akışlı" (Continuous coal flow) tekniği denilir.

### 2.5.1. Tutuklanmış örnek tekniği

Bu yöntem sistem açısından standart yöntemlerle uçucu madde tayininde kullanılan sistemlere benzer. Her ikisinde de kömürün konumu sabittir, ancak ısıtma hızları çok farklıdır.

Çabuk pirclizde bu yöntemin çok kullanılan ve bu yönteme güzel bir örnek olan şekli ısıtmalı ızgara sistemidir. Anthony (1974) tarafından kullanılan bu yöntemde, çok az miktarda kömür örneği paslanmaz çelikten bir ızgaraya konularak elektrik akımı ile ısıtılır. Deney öncesi ve sonrası kömür tartımlarından ağırlık kaybı, sistemi saran kabın duvarlarındaki ince alimünyum levhalarda yoğunlaşanlarda sıvı ürün miktarını vermektedir. Benzer sistem  $500^{\circ}\text{C}/\text{sn}$  ısıtma hızı ve son sıcaklık  $1200^{\circ}\text{C}$  olmak üzere Gavalas (1980) tarafından da kullanılmıştır (Gavalas 1982).

Tutuklanmış örnek yönteminin farklı bir şekli de "pyroprobe" tekniğidir. Bu yöntemde kömür örneği ısıtılan bir proba konulmakta ve direkt olarak gaz kromatografisinin injeksiyon kısmına bağlanarak oluşan ürünler bir taşıyıcı gaz ile kolona verilir. Isıtıcı eleman olarak genellikle platin telin kullanıldığı bu yöntemde yüksek sıcaklık ve yüksek ısıtma hızı elde edilmektedir (Gavalas 1982).

### 2.5.2. Sürekli kömür akışlı teknikler

Sürekli kömür akışlı çalışmalarda en çok kullanılan sistemler; akışkan yataklar, sürüklemeli akış

(entrained flow) reaktörler ve serbest düşmeli reaktörlerdir.

Akışkan yataklarda kömür, önceden ısıtılan ve genellikle kum içeren yataktan bir inert gaz ile geçirilerek pirolize uğratılır. Ticari ölçekte çalışan COED prosesinde bu yöntem kullanılmaktadır.

Daha yaygın kullanılan ve laminer akışlı reaktör de denilen sürüklemeli akış reaktörlerinde kömür partikülleri birincil inert gaz akımı ile taşınarak dikey konumdaki reaktöre verilir. Bu sırada ön ısıtmaya tabi tutulmuş ikincil inert gaz, ısıtma hızını artırmak amacıyla, laminer akış şartlarında reaktörde yukarıdan aşağıya doğru geçirilir. Bir toplayıcıda toplanan partiküller ve uçucu ürünler siklondon geçirilerek ayrıştırılır. Bu yöntemde, ikincil inert gazın akış hızı ya da hareketli olan toplayıcının konumu değiştirilerek kalma süresi ayarlanabilmektedir. Sürüklemeli akış reaktörlerinde ürün toplanması zordur ve her zaman toplama verimi %100 olmamaktadır. Bu durumda ağırlık kaybının char miktarından bulunması hatalı olacağından kül izleme yöntemi ile ağırlık kaybı bulunmaktadır, ancak burada da mineral madedeki bozunmadan dolayı bazı hatalar gelebilmektedir. Ayrıca bu teknikte, kullanılan inert gazın gaz ürünleri seyreltmesi ve inert gazın taşıdığı yoğunlaşabilir ürünlerin bu akımdan tamamen ayrılması güçtür.

Serbest düşmeli reaktörlerde, reaktöre üstten beslenen kömür, önceden ısıtılan reaktörde serbest düşme



sırasında pirolize uğrayarak sistemi terkeder. Serbest düşmeli reaktörlerde kalış süresi partikül büyüklüğüne ve reaktör uzunluğuna bağlıdır. Feldman (1970), 150-300 $\mu$ m boyutundaki partiküller için 91 cm lik reaksiyon bölgesinde kalma süresini 0.33 sn, Mosely ve Paterson (1967), 100-150 $\mu$ m boyutundaki partiküllerin 137 cm lik reaksiyon bölgesinde kalış süresini 0,5 sn bulmuşlardır (Howard'dan 1981).

## 2.6. Endüstriyel Çabuk Piroliz Uygulamaları

Piroliz işlemi, kömürlerin verimli ve etkin değerlendirilmesinde basit ve faydalı bir yöntemdir. Elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünlerin çeşitli şekillerde kullanılabilmesi prosesi cazip kılmaktadır. Ancak günümüzde uygulanan proseslerde de hâlâ birtakım problemler vardır. Aşağıda, günümüzde ticari anlamda çalışan ve başarıları olan iki prosese tanıtılmıştır.

### 2.6.1. COED Prosesi

COED (Char-Oil-Energy-Development) prosesi birbiriyle ilişkili dört akışkan yataktan ibaret olup, 1971-1973 döneminde 36 ton/gün kapasiteye sahip pilot ölçekte test edilmiştir. Proseste; kurutulan 1 mm boyutundaki kömür, yanma gazlarıyla ısıtılan ve 315 $^{\circ}$ C ta çalışan 1. yatağa beslenir burada oluşan uçucu ürünler ürün kazanma ünitesinde ayrılır. Char ise 455 ve 540 $^{\circ}$ C de çalışan 2.ve 3. yataklara verilir. 3. yatağı terkeden char 870 $^{\circ}$ C çalışan 4. yatağa beslenir ve burada oksijenle kısmi yanmaya tabi tutulur. 4. yatağı terkeden

sıcak char , gerekli ısının bir kısmını sağlamak için 3. yatağa recyle edilir. Bu arada 4. yataktan çıkan gazlar 3., 3. yataktan çıkan gazlar da 2. yatağa verilir. 1. ve 2. yataklardan elde edilen gaz ve sıvı ürünler ayrıştırılır, gazın bir kısmı 1. yatakta kullanılır (Gavalas 1982).

#### 2.6.2. ORC Prosesi

Başlangıç çalışmaları 1969 a kadar uzanan ORC (Occidental Research Corporation) prosesi 1976-1978 döneminde 3 ton/gün kapasiteye sahip proses geliştirme ünitesi ile denenmiştir. Proseste, pulverize kömür reaktöre beslenir ve reaktörde sıcak döngü charı ile karışır. Reaktörü terkeden katı ve gaz ürünler siklonda ayrılır, katının bir bölümü kısmen yakılarak reaktöre geri verilir, kalan katı, ürün olarak alınır. Başka bazı değişiklikler yapılarak ta denenilen proseste, bazı mekanik güçlükler olmasına rağmen verimli ve başarılı olduğu söylenebilir (Gavalas 1982).

#### 2.7. Daha Önce Yapılan Çalışmalar

Bu bölümde çabuk piroliz konusunda yapılan araştırmaların bazıları özetlenmiştir.

Peters ve Bertling(1965), düşük kalma süresinde (1-10sn), çeşitli sıcaklıklarda yaptıkları çalışmada uçucu ürün ve sıvı veriminin standart yöntemlerle bulunandan yüksek olduğunu bulmuşlardır.

Eddinger vd (1966), dışarıdan ısıtmalı ve taşıyıcı

gaz geçirilen bir reaktörde 8-40 msn kalma süresinde yarı bitümlü kömür örneğinin çabuk pirolizi sonunda toplam ağırlık kaybını %51 olarak bulmuşlardır. Bu miktar ASTM metodu ile bulunan miktarın (%41) üzerindedir.

Çeşitli parametrelerin çabuk pirolize etkisini incelemek için Anthony vd (1974) tarafından tutuklanmış örnek tekniği ile yapılan bir çalışmada; kalma süresi 0.05-0.2sn, sıcaklık 400-1100°C, ısıtma hızı  $10^2-10^4$  °C/sn, basınç 0.001-100atm ve partikül çapı 50-1000 µm aralığında seçilerek bu değişkenlerin etkisi incelenmiştir. Deneyler sonunda, linyit örneğinde ağırlık kaybının sıcaklıkla arttığını, ancak ısıtma hızı, basınç ve partikül çapının ağırlık kaybını etkilemediğini, bitümlü kömür örneğinde ise ağırlık kaybının azalan basınç ve partikül çapı ile arttığı bulunmuştur.

Linyit ve bitümlü kömürlerle laminer akışlı bir reaktörde  $10^4-2 \times 10^5$  K/sn ısıtma hızında, 1000-2100K aralığında yapılan bir çalışmada 2100 K de her iki örnekte ağırlık kaybı % 63 civarında olup, örneklerin ASTM metodu ile bulunan uçucu madde miktarı %46 civarındadır (Kobayashi vd 1976).

Scaroni vd (1981) tarafından sürüklemeli akış reaktöründe linyit örneğinin çabuk pirolizinde 1000°C da toplam ağırlık kaybı %66.7(kkt) bulunmuş, bu değer ASTM metodu ile bulunan uçucu maddenin 1.3 katı olduğu belirtilmektedir. Araştırmacılar bu artışı uçucu ürünlerin tekrar katıya dönüşümüne yol açan ikincil katı

oluşum reaksiyonlarının azalmasına ve ısıtma hızının etkisine başlamaktadırlar.

Stangeby ve Sears (1981) sürüklemeli akış reaktöründe atmosferik basınçta yaptıkları araştırmada, ısıtma hızının ağırlık kaybını etkilemediğini ancak ürün bileşimini etkilediğini belirtmektedirler. Metan ve etilen verimi yüksek ısıtma hızında (6000 K/sn) düşük ısıtma hızına (250 K/sn) göre daha yüksek bulunmuştur.

Anthony vd (1976) tarafından tutuklanmış örnek yöntemiyle yapılan bir başka çalışmada bitümlü kömür örneğinde 0-20 sn kalma süresi,  $65-10^4$ °C/sn ısıtma hızı, 400-1100°°C sıcaklık, 0.0001-7MPa toplam basınç, 0-7 MPa H<sub>2</sub> kısmi basıncı ve 70-1000 µm partikül çapı aralığında, bu değişkenlerin etkisi incelenmiştir. Deneyler sonunda, uçucu ürün miktarının azalan basınç, azalan partikül çapı, artan H<sub>2</sub> basıncı ve artan sıcaklıkla arttığı, ısıtma hızının fazla etkili olmadığı gözlenmiştir.

Tyler(1980) akışkan yataklı deney sisteminde on farklı bitümlü kömür örneği ile yaptığı araştırmada sıvı veriminin 600°°C ta maksimuma ulaştıktan sonra daha yüksek sıcaklıklarda düştüğünü gözlemiştir. Maksimum sıvı verimi örneklerde %12.4-32.0, toplam uçucu ürün verimi %30-61 arasında değişmektedir.

Arendt ve Van Heek(1981), basıncın ve ısıtma hızının etkisini gözlemek amacıyla iki ayrı deney sisteminde çalışmışlardır. Yüksek ısıtma hızı için tutuklanmış örnek tekniğini, düşük ısıtma hızı için termobalans

kullanılarak yaptıkları çalışmada, sıvı veriminin yüksek ısıtma hızında arttığını, basıncın artması ile sıvı veriminin düştüğünü belirtmektedirler. Basıncın artışı ile sıvı ürünün azalması, yüksek basıncın kömür yüzeyinden evaporasyonu kısıtlaması, ayrıca difüzyon direncinin artması ile ürünlerin kömür matriksinde kalışının artması, bu iki etkinin de kraking reaksiyonlarına yol açması ile açıklanmaktadır.

Cliff ve (1984) tarafından kül oranı oldukça düşük, kuru-külsüz temelde %50.7 uçucu madde ve %69 karbon içeren linyit kömürü ile akışkan yatakta yapılan bir çalışmada 600°C ta elde edilen sıvı verimi %19 (kkt) olup bu değer maksimum sıvı verimine karşılık gelmektedir. Ayrıca 560°C de %5.5 (kkt) olan su verimi 1000°C de %2.5 (kkt) civarına düşmektedir.

Torrest ve Van Meurs (1980) tarafından yapılan bir çalışmada linyit örneğinde çabuk piroliz ile kükürt giderimi serbest düşmeli bir reaktörde incelenmiştir. 91.4 cm boyunda, 5.08cm çapında ve önceden ısıtılan reaktöre üstten 5-10 gr/dk hızla kömür beslemesi yapılmıştır. Deneyler buhar ve azot akımlarında gerçekleştirilmiş, bunun için önceden ısıtılan azot gazı veya buhar reaktörün altından ve partiküllerin kalış süresini artırmayacak şekilde reaktöre beslenmiştir. 200 µm lik partiküllerde buhar ortamında ve 700-800°C aralığında organik kükürt değeri %1.3 ten %0.8'e düşmektedir.

Charlarda toplam kükürtte  $650^{\circ}\text{C}$ 'a kadar bir düşme görülmekte, daha yüksek sıcaklıklarda bir artma söz konusudur.

Scott vd (1986), atmosfer basıncında çalışan akışkan yatakta dört düşük ranklı kömürün  $500-800^{\circ}\text{C}$  arasında çabuk pirolizini incelemiştir. Linyit örneğinde sıvı verimi  $650^{\circ}\text{C}$  da %10 (kkt) ile bir maksimuma erişip, sıcaklığın daha da artırılması ile düşmekte, artan sıcaklıkla sürekli azalan katı verimi  $750^{\circ}\text{C}$  da %59 değerine erişmektedir, ayrıca önemli miktarda pirolitik su oluşumu da göze çarpmaktadır ( $550^{\circ}\text{C}$  da %11.9,  $650^{\circ}\text{C}$  ta %5,9 kkt). Gaz ürünün önemli bir kısmını CO ve  $\text{CO}_2$  oluşturmaktadır. Çalışmada, yarı bitümlü kömür örneğinin Gray-King testi ve akışkan yatakta elde edilen sıvı verimleri de karşılaştırılmıştır.  $600^{\circ}\text{C}$  da Gray-King ve akışkan yatakta çabuk piroliz ile elde edilen sıvı verimleri kuru külsüz temelde sırasıyla %6.6 ve %12.2 bulunmuştur.

Teo ve Watkinson (1986) tarafından yapılan bir başka çabuk piroliz araştırmasında, linyit örneğinde sıvı ürünün yaklaşık % 70'i pirolitik su olup susuz temelde maksimum sıvı verimi %8.8 dir, bitümlü kömür örneklerinde ise aynı durum söz konusu değildir ve sıvı verimi daha fazla olup pirolitik su oluşumu azdır. Gaz ürünler açısından, linyit örneğinde CO ve  $\text{CO}_2$  gazlarının daha fazla olduğu, bitümlü kömürde ise bu gazların azalıp metanın arttığı görülmektedir.

Tamhankar vd (1984) TGA (thermogravimetric analyser) da yüksek ısıtma hızında yaptıkları çalışmada, kullanılan kömürün nem içeriğinin ve partikül çapının etkisi incelenmiştir.  $CO_2$  ortamında linyit örneği ile yapılan deneyler sonunda, kömürün nem miktarını ve partikül boyutunun azalması ile ağırlık kaybının arttığı bulunmuştur.

Conti ve Rausa (1987) tarafından düşük ranklı kömürle akışkan yatakta  $460-900^{\circ}C$  sıcaklık aralığında yapılan deneylerde maksimum sıvı verimi  $600^{\circ}C$  da %18 olarak elde edilmiştir. Aynı çalışmada fraksiyonlanan sıvı üründe preasfalten ve asfaltenler sıcaklık artışı ile bir maksimumdan geçtikten sonra daha yüksek sıcaklıklarda azalmakta yağlar ise artmaktadır.

Rankın etkisini incelemek için Xu ve Tomita(1987) tarafından yapılan çalışma sonunda, düşük ranklı kömürlerde  $CO, CO_2$  ve  $H_2O$  veriminin yüksek,  $H_2$  veriminin çok düşük olduğu, ağırlık kaybının ise genellikle rankın artması ile azaldığı görülmektedir.

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1. Deney Sistemi

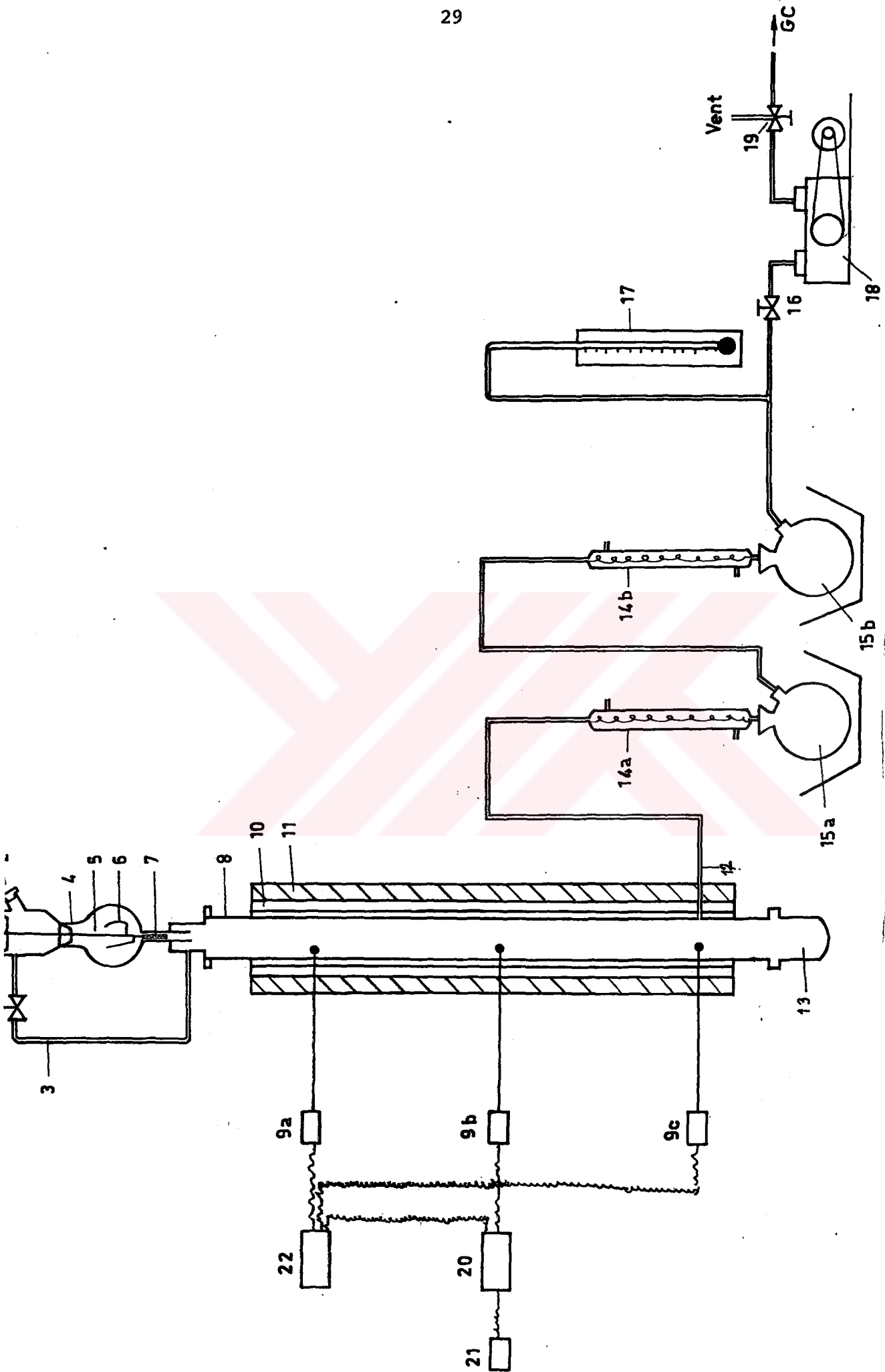
Çabuk piroliz deneyleri şekil 3.1.de gösterilen deney sisteminde yapılmıştır. Deney düzeneği başlıca dört kısımdan meydana gelmektedir. Bunlar;

1. Besleme ünitesi
2. Reaktör
3. Sıcaklık kontrolü,
4. Yoğuşturucular ve sıvı toplama kapları.

##### 3.1.1. Besleme ünitesi

Reaktöre kömür beslemesi şekil 3.2 de gösterilen, elektrik motoru ile döndürülen, bir sonsuz vidalı besleyici vasıtası ile yapılmıştır. Mevcut elektrik motorunun dönüş hızında istenilen kömür besleme hızını sağlayacak sonsuz vidanın tesbiti için önce çeşitli vida adımlarına ve diş dibi yüksekliğine sahip sonsuz vidalar denenmiş ve sonuçta 5 gr/dk kömür besleme hızını verecek sonsuz vida kullanılmıştır. Kömür konulan kabın (4) bir vana(3) vasıtası ile reaktördeki vakum ortamıyla bağlantısı temin edilerek kabın kömürle dolmayan üst kısmında da vakum sağlanmış ve aynı zamanda reaktörle kap arasında basınç dengesi kurularak kömür beslemesinin düzenli olması sağlanmıştır. Özellikle -0.1mm boyutundaki örneklerle çalışırken kömür beslemesindeki akış kesilmesini önlemek için mile(5)kanatçık (6) monte edilmiştir. Böylece vida ağzına sürekli kömür verilerek akıştaki kesilmeler önlenmiştir.





Şekil 3.1. Deneysel sistemin şematik görünümü

1. Motor
2. Kömür koyma yeri
3. Vakum hattı
4. Kömür kabı
5. Mil
6. Kanatçık
7. Sonsuz vida
8. Reaktör
- 9a,b,c: Termoçift
10. Ateştuğlaları (1. izolasyon tabakası)
11. Perlit (2. izolasyon tabakası)
12. Gaz çıkış borusu
13. Katı toplayıcı
- 14a,b. Yoğuşturucu
- 15a,b. Sıvı toplama kabı
16. Vakum kontrol vanası
17. Reaktör vakum göstergesi
18. Vakum pompası
19. 2 yollu vana
20. Sıcaklık set edici
21. Kontaktör devresi
22. Üç kanallı sıcaklık göstergesi

### 3.1.2. Reaktör

Şekil 3.3'de görülen piroliz işleminin gerçekleştirildiği reaktör serbest düşmeli (free falling) bir reaktördür. Reaktörün toplam uzunluğu 180cm. olup ısıtma bölgesinin uzunluğu 150 cm. iç çapı 7.5 cm dir ve paslanmaz çelikten yapılmıştır. Reaktörün üst ve altında

bulunan iki silikon contaalı flanşlı bağlantıdan(3), üst-tekine besleme ünitesi, alttakine ise reaktörü terkeden katı ürünü toplamak için camdan yapılmış katı toplayıcı (char collector) monte edilmiştir.

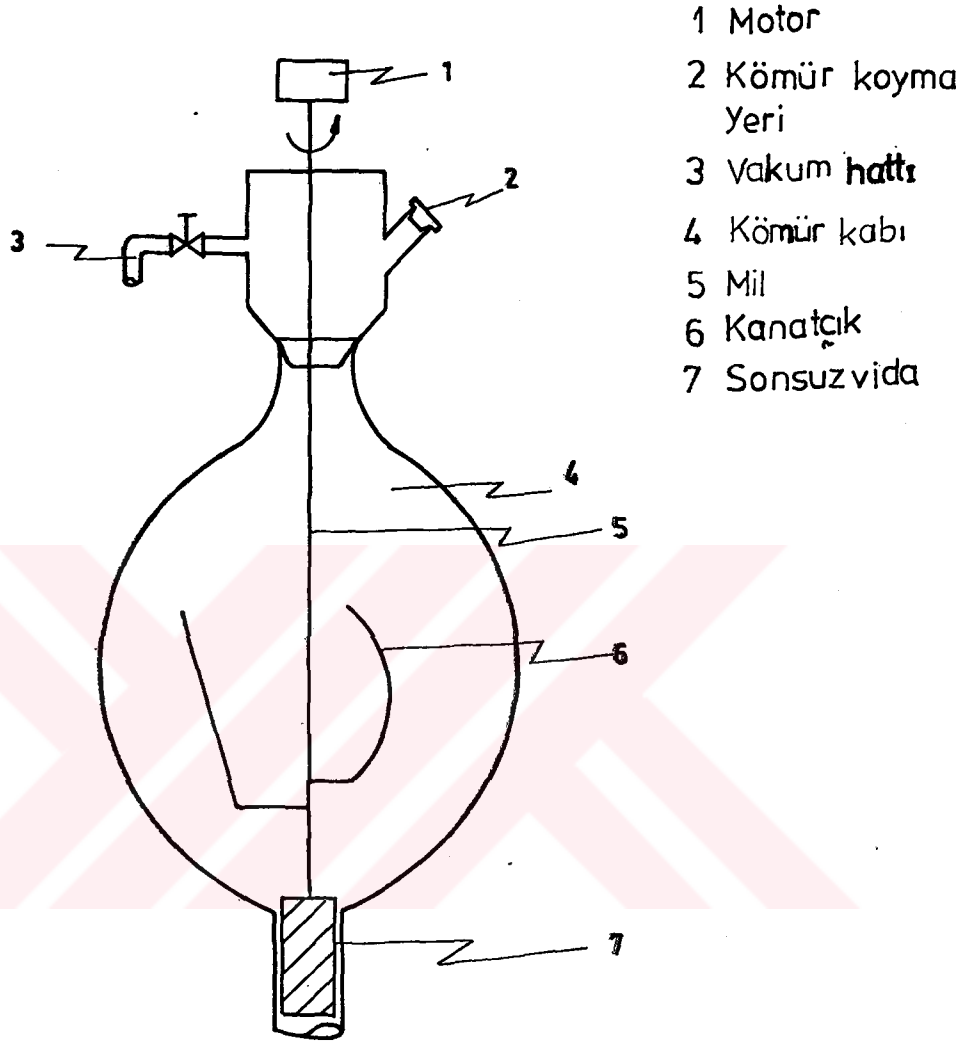
Reaktörün ısıtılması elektrikle yapılmıştır, bu amaçla reaktörün iki yanına dikey konumda ve reaktör dış duvarına çok yakın bir şekilde yerleştirilen direnç telleri kullanılmıştır. Direnç telleri spiral haline getirildikten sonra ısıya dayanıklı refrakterlerin kanallarına yerleştirilmiş, bu refrakterlerde dikey olarak reaktörün iki yanına monte edilmiştir. Isıtma elemanının gücü 7.5 kW dır.

Piroliz ile oluşan uçucu ürünleri reaktörden uzaklaştırmak için Şekil 3.3.de de görülen gaz çıkış borusu (2) kullanılmıştır. Gaz çıkış borusuna iç çapı 3 mm dir.

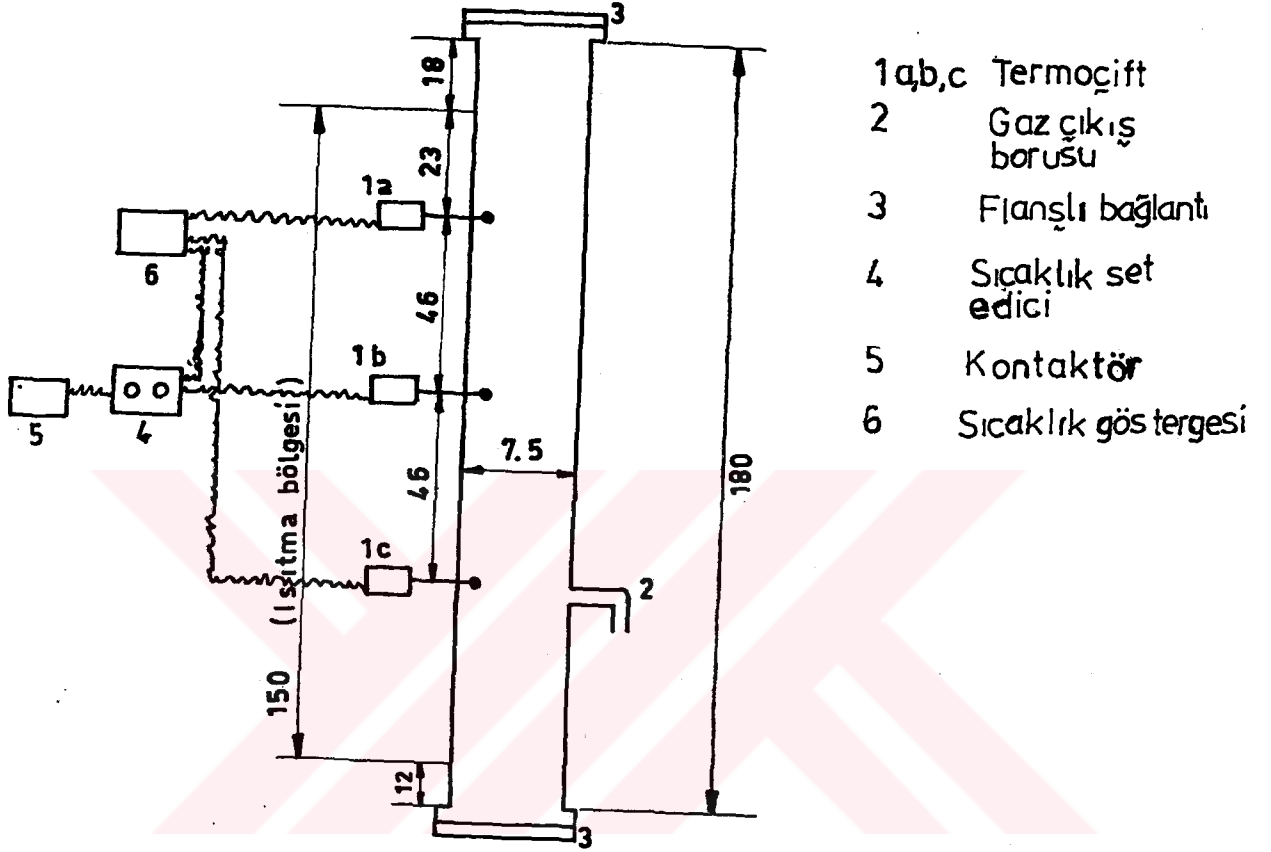
Özellikle-0.1 mm boyutundaki örnekle çalışırken, toz halinde olan bu örneğin oluşan gaz ürünler ile gaz çıkış borusundan yoğuşturuculara sürüklenmesini önlemek için, reaktör iç duvarında gaz çıkış borusunun ağzına delik açıklığı çok küçük olan paslanmaz çelikten elek konulmuştur. Böylece gaz çıkış borusundan kömürün sürüklenmesi önlenerek sadece gaz ürünün geçişi sağlanmıştır.

### 3.1.3. Sıcaklık kontrolü

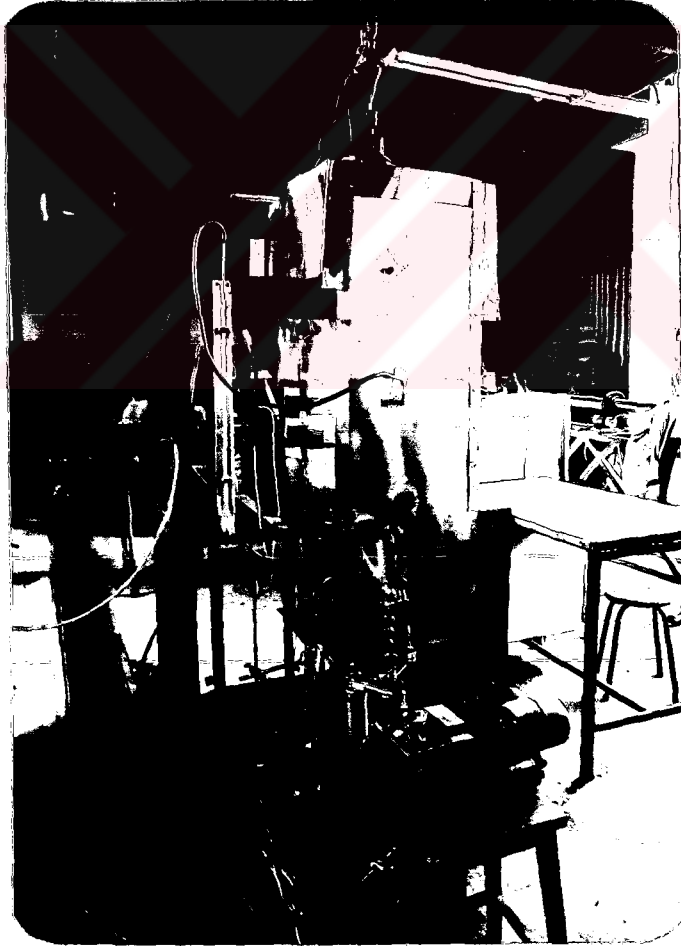
Reaktörde sıcaklık ölçümü reaktör boyunca üç ayrı yere yerleştirilen 50cm. boyunda 4mm çapında



Şekil 3.2. Besleme ünitesi



Şekil 3.3. Reaktörün şematik görünümü (Boyutlar cm olarak verilmiştir)



Şekil 3.4. Deney sisteminin fotoğrafı

Ni-Cr-Ni termoçiftlerle yapılmıştır. Termoçiftlerin konumları şekil 3.3'de verilmiştir(la,b,c). Paslanmaz çelik borulara yuvalandırılan termoçiftlerin uç noktaları reaktör iç duvarını 0.5 cm. geçecek kadar sokularak sıcaklığın tam piroliz bölgesinde ölçülmesi sağlanmıştır. Ortadaki termoçift aynı zamanda sıcaklık kontrol termoçifti olarak kullanılmıştır. Bunun için bu termoçift şekil 3.3 de de görüldüğü gibi sıcaklık set edicisine(4) bağlanmış, set edici de bir kontaktör devresi(5) ile ilişkilendirilerek sistemin istenilen sıcaklıkta tutulması temin edilmiştir. Deneylerde, set edici çalışma sıcaklığına ayarlanarak sistem istenilen sıcaklığa getirilmekte, çalışma sıcaklığına ulaşıldığında kontaktör devresinin elektrik akımını kesmesiyle ısıtma durdurulmaktadır. Bu şekilde sistem sıcaklığı  $\pm 3^{\circ}\text{C}$  sapma ile kontrol edilmiştir.

Reaktör ısıtma bölgesinin yalıtımı iki kademe sağlanmıştır. Şekil 3.1'de de görüldüğü gibi, ilk olarak reaktörün etrafı ateş tuğlaları(10) ile çevrilmiş, bunun dışına da ikinci izolasyon tabakası olarak perlit(11) konulmuş ve sistem en dıştan alimünyum levhalarla çevrilmiştir. Yapılan izolasyon ile ısı kaybı enaz düzeye indirilmiştir.

#### 3.1.4. Yoğuşturucular ve sıvı toplama kapları

Piroliz sırasında elde edilen ve uçucu madde diye isimlendirilen ürün gaz ve sıvı ürünlerden meydana gelir. Ancak uçucu ürünler piroliz ortamında tamamen gaz fazındadır. Sıvı ya da katran (tar) denilen ürün ise oda sıcaklığında yoğunlaşabilen ürünlerdir. Sıvı ürünü toplayabilmek için şekil 3.1.'de görüldüğü gibi gaz çıkış

borusu (12) birinci yoğuşturucuya (14a), bu yoğuşturucuda seri olarak bağlı ikinci yoğuşturucuya (14b) bağlanmıştır. Böylece reaktörü gaz fazda terkedilen uçucu ürünler bu yoğuşturuculardan geçirilerek yoğuşabilenler sıvı toplama kaplarında (15a,b) toplanmıştır. Birinci kondenserin altındaki sıvı toplama kabı (15a) suya, ikinci sıvı toplama kabı (15b) ise izopropil alkol-buz karışımına konulmuştur.

### 3.2. Deneylerde Kullanılan Kömür

Deneylerde M.T.A. enstitüsünden temin edilen Bey-pazarı (Ankara) linyiti kullanılmıştır. Jeolojik yaşı miyosen olan havzanın toplam linyit rezervi yaklaşık 400 milyon tondur.

Alınan örnekler kapalı naylon torbalara konulduktan sonra su altında muhafaza edilmiştir. Kırma ve öğütme işlemlerinden sonra eleme işlemi yapılarak çalışılacak fraksiyonlar deneyler için kapalı kaplarda muhafaza edilmiştir.

Deneylerde,  $-0.315 \pm 0.2$  mm ve  $-0.1$  mm boyutundaki iki ayrı örnekle çalışılmıştır. Böylece iki farklı boyutta örnekle çalışmak suretiyle reaktörde numunenin kalma süresi değiştirilerek partikal boyutunun etkisi de incelenmiştir. Zaman tutularak yapılan ölçümlerde,  $-0.315 \pm 0.2$  mm boyutundaki örneğin reaktörde kalış süresi yaklaşık 1.5-4 sn,  $-0.1$  mm boyutundaki örneğin kalış süresi 6-27 sn bulunmuştur. Deneylerde kullanılan  $-0.315 \pm 0.2$  mm ve  $-0.1$  mm boyutundaki örneklerin kısa ve elementel analizleri Tablo 3.1 ve 3.2 de verilmiştir.



Tablo 3.1. Beypazarı linyitinin kısa ve elementel  
analizi (-0.315 + 0.2 mm)

Kısa analiz(%)		Elementel analiz		
		Kuru temel (kt) (%)		Kuru külsüz temel (kkt) (%)
Nem	7.7	C	44.9	64.9
Uçucu madde	32.9	H	4.2	6.1
Kül	28.4	N	1.5	2.1
Sabit karbon	31.0	S	4.8	6.9
		Kül	30.7	-
		O (farktan)	13.9	20.0

Tablo 3.2. Beypazarı linyitinin kısa ve elementel  
analizi (-0.1 mm)

Kısa analiz(%)		Elementel analiz		
		Kurutemel (kt) (%)		Kuru külsüz temel (kkt) (%)
Nem	5.0	C	33.7	60.8
Uçucu madde	29.5	H	3.5	6.4
Kül	42.4	N	1.4	2.6
Sabit karbon	23.1	S	4.6	8.3
		Kül	44.6	-
		O (farktan)	12.2	21.9

### 3.3. Deneyin Yapılışı

Sıcaklık set edicisi deneyin yapılacağı sıcaklığa ayarlanarak sistemin bu sıcaklığa ısınması sağlandıktan sonra kömür, besleme kabına konulmuş, ve reaktörden bir süre azot gazı geçirildikten sonra vakum pompası ile sistemde vakum yapılmıştır. (16) Vanası ve vakum pompası kapatılıp ulaşılan vakumda bir süre beklenerek sistemde kaçak olup olmadığı kontrol edilmiştir. Sistemde kaçak olmadığı gözlemlendikten sonra (16) vanası ve vakum pompası tekrar çalıştırılarak, vidalı besleyici ile sisteme kömür beslemesine geçilmiştir. Kömür besleme hızı 5gr/dk dır. Tüm deneylerde 600 mmHg vakum temin edilmiştir. Sistem başlangıçta bu vakum değerinde olmakla beraber, piroliz işleminin başlamasıyla (sisteme kömür verilmesiyle) birlikte oluşan uçucu ürünlerin etkisiyle doğal olarak vakum 250-300 mmHg seviyesine düşmektedir. Sistemde kömür beslemesi bittiğinde vakum tekrar yükselmeye başlamakta ve başlangıçtaki değerine ulaştığında deney bitirilerek ürünler alınmıştır.

Deneyler 400°C dan başlayarak 50°C lık sıcaklık artırımları ile yapılmıştır. -0,315±0,2 mm boyutundaki örneklerde son sıcaklık olarak 750°C'a, -0,1 mm boyutundaki örneklerde 800°C a çıkılmıştır. Sistemin büyüklüğü nedeniyle ortaya çıkan ısıtma gücülüğü ve malzeme dayanımından dolayı daha yüksek sıcaklıklarda çalışılamamıştır. Yapılan her deney sıcaklığında sisteme 200 gr. kömür beslemesi yapılmıştır.

### 3.3.1. Ürün verimlerinin hesaplanması

Reaktöre beslenen kömür serbest düşme ile reaktör boyunca pirolize uğradıktan sonra reaktörü terkeden katı ürün (char), reaktörün altına monte edilen katı toplayıcıda toplanmıştır. Deney bittikten sonra bu katı ürün hemen ağzı kapalı kaplara alınıp tartılarak katı ürün miktarı bulunmuştur.

Kondenserleri geçerek sıvı toplama kaplarında biriken sıvı ürün cam kaba alınmış ayrıca kondenserlerde kalan sıvı ürün de THF (tetrahidrofuran) ile çözülüp alınarak her iki sıvı birleştirilmiştir. Daha sonra THF döner buharlaştırıcıda buharlaştırılarak pirolitik suyu da içeren sıvı ürün miktarı bulunmuştur.

Elde edilen katı ürün miktarı beslenen kömür miktarından çıkarılarak toplam ağırlık kaybı (pirolize uğrayan kömür miktarı) bulunmuştur. Toplam ağırlık kaybından, elde edilen sıvı ürün miktarı çıkarılarak gaz verimi bulunmuştur.

Ürün verimlerinin hesabında kullanılan bağıntılar aşağıda verilmiştir:

Toplam ağırlık kaybı (TAK):

$$m_T = m - m_k \quad (3.1)$$

$$\% \text{ TAK} = \frac{m_T}{m} \times 100 \quad (3.2)$$

Katı ürün (char) verimi:

$$\% \text{ katı} = \frac{m_k}{m} \times 100 \quad (3.3)$$

Sıvı ürün verimi:

- Pirolitik su dahil

$$\% \text{ Sıvı} = \frac{m_s}{m} \times 100 \quad (3.4)$$

- Pirolitik su hariç

$$\% \text{ Sıvı} = \frac{m_s - m_{su}}{m} \times 100 \quad (3.5)$$

Gaz ürün verimi:

$$\% \text{ gaz} = \frac{m_T - m_s}{m} \times 100 \quad (3.6)$$

Burada;

m: beslenen kömür (gr)

$m_k$ : elde edilen katı (gr)

$m_T$ : toplam ağırlık kaybı (gr)

$m_s$ : elde edilen sıvı (pirolitik su dahil) (gr)

$m_{su}$ : Pirolitik su miktarı (gr)

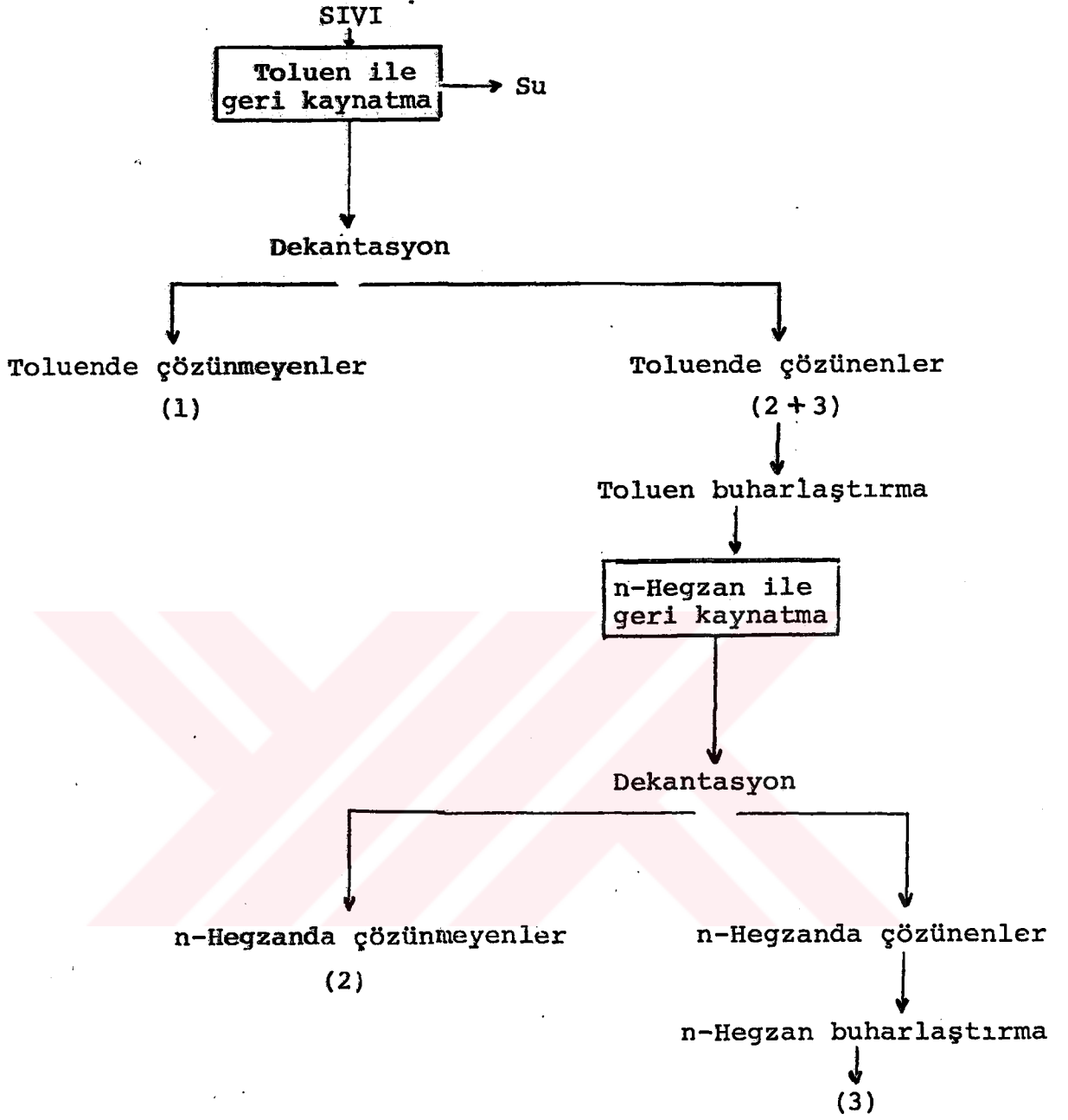
### 3.4. Sıvı Ürünün Fraksiyonlanması ve Yapısal Analizi

Tanım olarak sıvı ürün, piroliz ortamında gaz fazda olan uçucu ürünlerin oda sıcaklığında yoğunlaşabilenlerinin meydana getirdiği ve çeşitli alifatik, doymamış, cyclic ve aromatik bileşenlerden oluşan üründür. Bütün kömür dönüşüm proseslerinde olduğu gibi, flash pirolizde de elde edilen sıvı ürünün oldukça kompleks yapıda oluşu ve çok sayıda bileşen içermesi, sıvı ürünün direkt olarak aydınlatma ve tanınmasını güçleştirmektedir. Bu bakımdan sıvı ürünün fraksiyonlanıp daha sonra fraksiyonların aydınlatılması, sıvı üründeki bileşenlerin tanımlanabilmesi bakımından yararlı olmaktadır.

#### 3.4.1. Sıvı ürünün fraksiyonlanması

Deneyler sonucu elde edilen sıvı ürün solvent

fraksiyonlama yöntemi ile fraksiyonlanmıştır. Sıvı ürüne uygulanan ayırma yöntemi Şekil 3.5 de ve fraksiyonların isimlendirilmeleri Tablo 3.3 de verilmiştir. Şekil 3.5 de verilen şemadan da görülebileceği gibi sıvı önce ağırlığının 20 katı toluen ile geri soğutucu altında 2st. kaynatmaya tabi tutulmuştur. Piroliz sonunda elde edilen sıvı ürün pirolitik su da içerdiğinden, toluen ile geri kaynatma sırasında su toplama kabıda kullanılarak pirolitik suyun ayrılması temin edilmiştir (TSE 1972). Ayrılan su miktarından pirolitik su miktarı bulunmuştur. Pirolitik su piroliz sonunda elde edilen sıvı miktarından çıkarılarak susuz sıvı miktarı elde edilmiştir. Toluenile geri kaynatma işleminden sonra ürün, ayırma hunisine konulup dekante edilerek, toluende çözünenler (asfalten yağlar, A+O) ve çözünmeyenler (preasfaltenler, PA) fazları ayrıştırılmıştır. Toluende çözünen kısımda (A+O) toluen döner buharlaştırıcıda buharlaştırıldıktan sonra geriye kalan (A+O) karışımı ağırlığının 20 katı n- hegzan ile 1 st. geri soğutucu altında kaynatmaya tabi tutulmuştur. Geri kaynatma işleminden sonra dekantasyon ile n- Hegzanda çözünenler (O) ve çözünmeyen (A) fazları ayrıştırılmış, yağ fraksiyonunda n-Hegzan döner buharlaştırıcıda buharlaştırılmıştır. Elde edilen bu üç fraksiyon THF ile çözümlenip alınarak, asfalten ve yağ fraksiyonları GC ve GC/MS analizlerine tabi tutulmuştur.



Şekil 3.5: Sıvı ürün ayırma şeması

Tablo 3.3: Sıvı ürün fraksiyonlarının isimlendirilmesi

Fraksiyon	Çözünme Çözünür/Çözünmez	İsim
1	THF/Toluen	Preasfaltenler
2	Toluen/n-Hegzan	Asfaltenler
3	n-Hegzan/-	Yağlar

#### 3.4.2. Sıvı Ürünün Yapısal Analizi

Solvent fraksiyonlama tekniği ile elde edilen asfalten ve yağ fraksiyonlarının içerdiği bileşenlerin tanımlanabilmesi için bu fraksiyonlar GC ve GC/MS sisteminde analiz edilmiştir. Preasfaltenler yüksek molekül ağırlıklı olmaları nedeniyle analizlenmemiştir.

Gaz kromatografisi analizleri Varian 3400 model gaz kromatografisinde yapılmıştır. Nicel analizler için gaz kromatografisine bağlı Varian 4290 model integratör kullanılmıştır. Gaz kromatografisinde alev iyonlaşma dedektör (Flame ionization dedector, FID) ile çalışılmıştır. Kolon olarak iç çapı 0.53 mm olan 15 m boyunda durgun fazın kalınlığı 1.5µm olan megabore DB1 (%100 metil polisiloxane) kolon ve taşıyıcı gaz olarak He kullanılmıştır. Gaz kromatografisi çalışmalarında uygulanan analiz şartları Tablo 3.4 de verilmiştir.

Tablo 3.4 GC analiz şartları

Kolon	Dedektör
Kolon: DB1	Dedektör: FID
Kolon başlangıç sıcaklığı: 50°C	Dedektör sıcaklığı:280°C
Başlangıç sıcaklığında tutma: 5 dk	Taşıyıcı gaz hızı: 3ml/dk
Sıcaklık yükselme hızı: 5°C/dk	Hava akış hızı: 300ml/dk
Son kolon sıcaklığı:250°C	H <sub>2</sub> akış hızı: 30ml/dk
Son sıcaklıkta tutma:20dk	İnjesiyon miktarı:0,5µl
İnjesiyon sıcaklığı:250°C	Kağıt hızı: 0,5 cm/dk

GC/MS analizleri Packard 427GC ve GC ye cam jet seperatör ile bağlı Finnigan 3000 E Quadropole kütle spektrometresinde yapılmıştır. GC/MS sisteminde EI (electron impact) dedektör kullanılmış, iyonlaşma 70 eV,  $1.6 \times 10^{-5}$  mmHg basınçta gerçekleştirilmiştir. GC/MS analizlerinde 1/8 inç çapında 3.6 m. uzunluğunda paslanmaz çelikten 30V-101 dolgulu kolonda çalışılmış, taşıyıcı gaz olarak He kullanılmıştır. GC/MS analiz şartları GC analizinde uygulanan şartlarla aynı tutulmuştur.



### 3.5. Gaz Ürünlerin analizi

Piroliz ile oluşan uçucu ürünlerden yoğunlaşabilenler sıvı ürün olarak alındıktan sonra, yoğunlaşmayıp gaz fazla kalanlar gaz ürünler olarak tanımlanır.

Deneylerde elde edilen gaz ürünlerin analizi, deney sistemine on-line bağlanan Varian 3400 gaz kromatografisinde yapılmıştır. Gaz ürünlerin oluşumu ile birlikte şekil 3.1'de (19) ile gösterilen vananın gaz kromatografisine olan yolu açılarak gaz ürünler bu hattan kromatografinin gaz örnekleme girişine verilmiştir. İyi bir örnekleme yapabilmek için gaz ürünler 250 µl hacmindeki gaz örnekleme döngüsünden (gas sampling loop) belli bir süre geçirilmiş ve daha sonra örnek gaz enjeksiyon vanası ile kolona verilmiştir.

Gaz ürünlerin analizinde 1/8 inç çapında 1.20m uzunluğunda paslanmaz çelikten yapılmış propak Q dolulu kolon ve TCD (thermal conductivity dedector) dedektör kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak He kullanılmıştır. Nicel analizler gaz kromatografisine bağlı Varian 4290 model integratör ile yapılmıştır. Gaz ürünlerin analizinde uygulanan şartlar tablo 3.5'de verilmiştir.

Tablo 3.5. Gaz ürünlerin analizinde uygulanan şartlar

Kolon	Dedektör
<p>Kolon: Propak Q</p> <p>Başlangıç kolon sıcaklığı: 40°C</p> <p>Başlangıç sıcaklığında tutma: 1dk</p> <p>Sıcaklık yükselme hızı: 5°C/dk</p> <p>Son kolon sıcaklığı: 80°C</p> <p>Son sıcaklıkta tutma: 15 dk</p> <p>İnjesiyon sıcaklığı: 100°C</p>	<p>Dedektör: TCD</p> <p>Dedektör sıcaklığı: 180°C</p> <p>Dedektör filament sıcaklığı: 210°C</p> <p>Taşıyıcı gaz hızı: 30ml/dk</p> <p>İnjesiyon miktarı: 250µl</p> <p>Kağıt hızı: 0.5 cm/dk</p>

#### 4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

##### 4.1. Çabuk Piroliz Sonunda Elde edilen Ürün Verimleri

Deneylemler sonunda elde edilen ürün verimleri her iki boyuttaki örnek için Tablo 4.1-2'de verilmiştir.

##### 4.1.1. Sıcaklığın ürün verimlerine etkisi

Katı, sıvı ve gaz ürünlerin verimlerinin piroliz sıcaklığı ile değişimleri her iki boyuttaki örnek için Şekil 4.1-2'de verilmiştir.

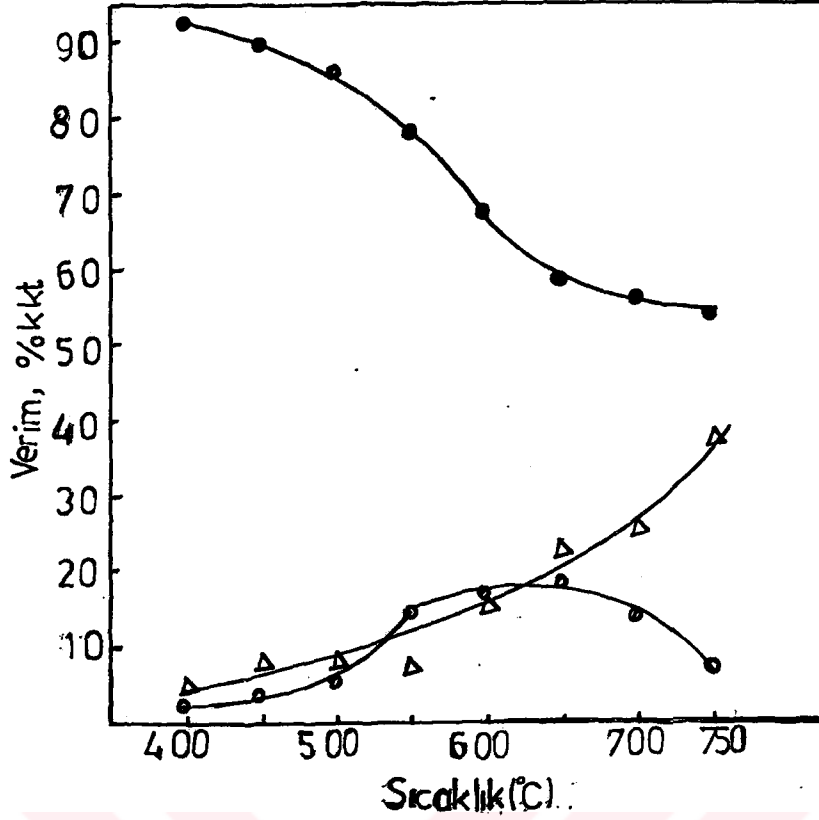
Şekil 4.1 ve 4.2 den de görüleceği gibi, her iki boyuttaki örnekte de sıcaklık artışı ile gaz verimi artarken katı verimi düşmektedir. Katı verimlerindeki düşme 650°C a kadar yüksek bir eğimle olurken daha yüksek sıcaklıklarda düşme görülmekle beraber eğim azalmaktadır. Sıvı verimi bakımından her iki boyut farklılık göstermektedir. +0.2mm boyutundaki örnekte sıvı verimi sıcaklıkla artıp 650°C da maksimuma erişip daha yüksek sıcaklıklarda düşerken, -0,1 mm örneklerde sıcaklıkla sürekli artış görülmektedir. 650°C da +0.2mm lik örneklerde pirolitik su hariç sıvı verimi kkt de % 8 dir. Linyit gibi düşük ranklı kömürlerde sıvı verimi yüksek ranklı kömürlere göre daha düşüktür. Benzer durum literatürdeki bazı çalışmalarda da görülmektedir (Teo ve Watkinson 1986, Scott vd 1986).

Tablo 4.1 Piroliz deney sonuçları (partikül boyutu:  $-0.315 + 0.2$  mm)

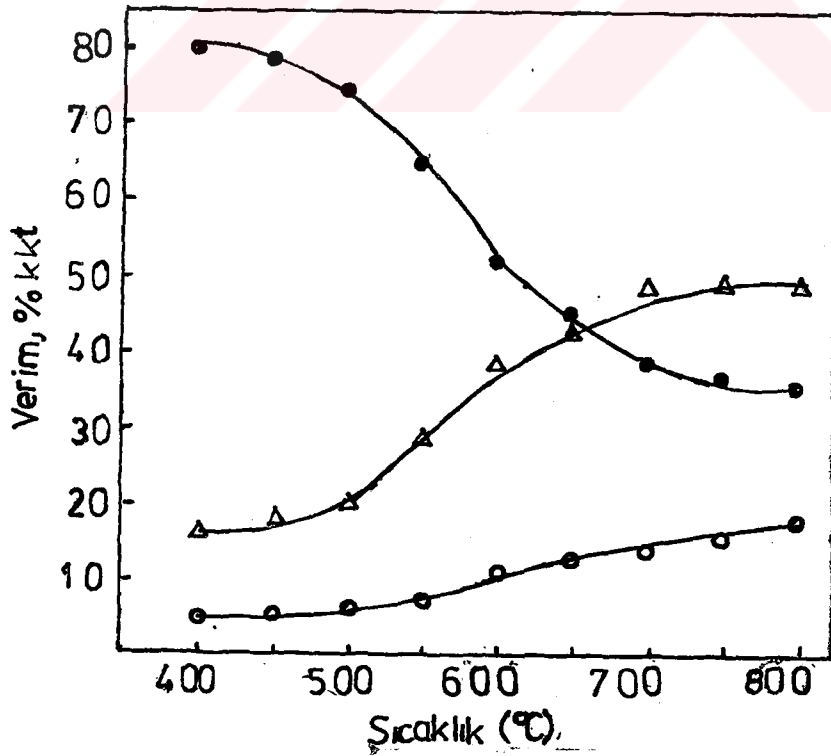
ürünler														
Orjinal kömür (%)														
Sıcaklık (°C)	Orjinal kömür (%)							kkt (%)						
	Katı	Sıvı	Gaz	Pirolitik Su	Susuz Sıvı	TAK	Katı	sıvı	gaz	Pirolitik su	susuz sıvı	TAK		
400	89.1	1.80	9.1	1.8	-	10.9	92.8	2.8	4.4	2.8	-	7.2		
450	87.6	2.00	10.4	2.0	-	12.4	89.7	3.1	7.2	3.1	-	10.3		
500	82.7	4.10	13.2	3.3	0.8	17.3	86.0	6.4	7.6	5.1	1.3	14.0		
550	78.8	9.55	11.65	7.25	2.3	21.2	78.5	14.9	6.6	11.3	3.6	21.5		
600	75.0	10.90	14.1	6.50	4.4	25.0	67.4	17.1	15.5	10.1	7.0	32.6		
650	66.4	11.50	22.1	6.40	5.1	33.6	58.8	18.0	23.2	10.0	8.0	41.2		
700	64.7	9.20	26.1	5.50	3.7	35.3	56.8	14.4	28.8	8.6	5.8	43.2		
750	62.1	5.00	32.9	2.50	2.5	37.9	54.0	7.8	38.2	3.9	3.9	46.0		

Tablo 4.2. Piroliz deney sonuçları (partikül boyutu : -0.1 mm )

Sıcaklık(°C)	Ürünler											
	Orjinal kömür (%)						k.k.t.(%)					
	Katı	sıvı	Gaz	Pirolitik su	susuz sıvı	TAK	Katı	sıvı	Gaz	Pirolitik su	Susuz sıvı	TAK
400	85.1	2.10	12.80	2.10	-	14.9	79.3	4.0	16.7	4.0	-	20.7
450	85.0	2.50	12.50	2.50	-	15.0	77.7	4.7	17.6	4.7	-	22.3
500	83.4	2.90	13.70	2.90	-	16.6	74.6	5.5	19.9	5.5	-	25.4
550	76.4	3.55	20.05	3.00	0.55	23.6	64.5	6.7	28.8	5.7	1.0	35.5
600	63.3	5.45	31.25	4.70	0.75	36.7	51.5	10.3	38.2	8.9	1.4	48.5
650	57.9	6.50	35.60	5.50	1.00	42.1	44.8	12.3	42.9	10.4	1.9	55.2
700	55.0	6.90	38.10	5.50	1.40	45.0	38.3	13.2	48.5	10.4	2.8	61.7
750	54.5	7.85	37.65	5.60	2.25	45.5	36.7	14.9	48.4	10.6	4.3	63.3
800	54.0	9.30	36.70	6.25	3.05	46.0	34.9	17.7	47.4	11.8	5.9	65.1



Şekil 4.1. Ürün verimlerinin piroliz sıcaklığı ile değişimi (partikül boyutu:  $-0,315+0,2$  mm, ●: Katı, ○: Sıvı, Δ: Gaz)



Şekil 4.2. Ürün verimlerinin piroliz sıcaklığı ile değişimi (partikül boyutu:  $-0.1$  mm, ●: Katı, ○: Sıvı, Δ: Gaz)

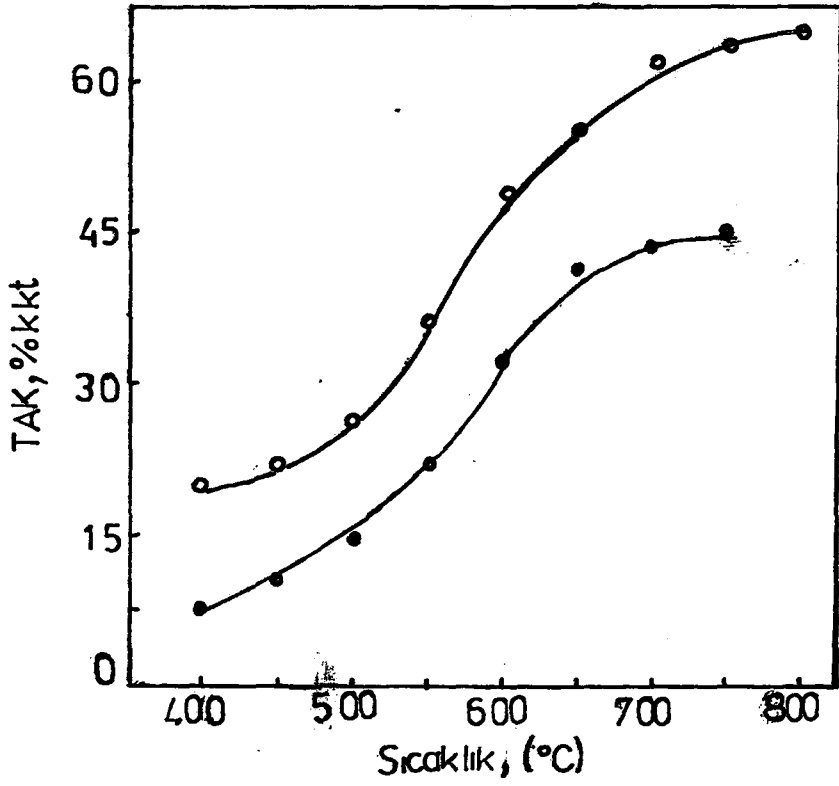
#### 4.1.2. Ürün verimlerine partikül boyutunun etkisi

Partikül boyutunun toplam ağırlık kaybı (TAK) sıvı/gaz ve katı ürün verimlerine etkisi sırasıyla Şekil 4.3-5 de verilmiştir.

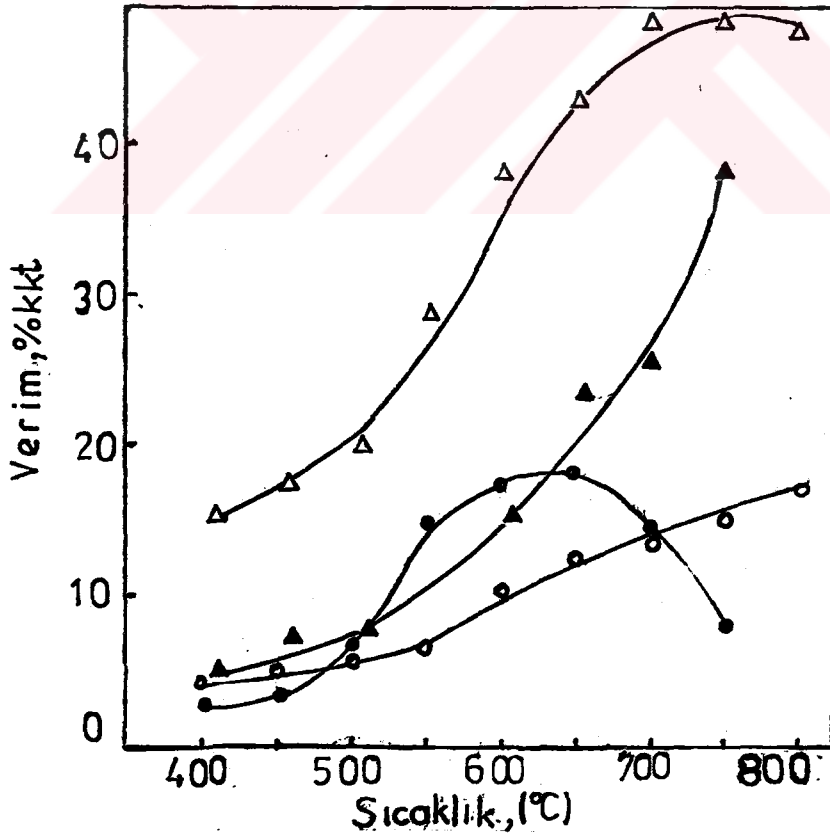
Şekil 4.3 den de görüleceği gibi, -0.1 mm boyutundaki örnekte toplam ağırlık kaybı diğer boyuta göre daha fazladır. Bunun bir nedeni; -0.1 mm lik örneğin reaktörde kalış süresinin + 0.2 mm örneğe göre daha fazla olmasıdır. Bunun yanında, + 0.2 mm örneklerde partikül çapının diğer boyuta göre büyük oluşunun partiküllerin ısınma hızını ve partiküllere ısı transferini azaltması ve uçucu ürünlerin kömür matriksinden difüzyonuna olan direnci artırması da etken olabilir. Partikül çapının azalması ile toplam ağırlık kaybının arttığı literatürde bazı araştırmalarda da görülmektedir (Tamhankar vd 1984, Bliet vd 1985).

Şekil 4.4'den de görüleceği gibi, -0.1 mm örneklerde gaz ürün verimi daha fazladır, bu örneklerde toplam ağırlık kaybının da fazla oluşu doğal olarak gaz ürün veriminin de artmasına neden olmaktadır. Aynı nedenden katı ürün verimi de -0.1 mm örneklerde daha azdır (Şekil 4.5). Yine -0.1 mm örneklerde susuz sıvı verimi daha azdır ve diğer boyutta görülen maksimum sözkonusu olmayıp sıvı üründeki artış devam etmektedir.

Deneylerde elde edilen toplam ağırlık kaybı, kısa analizde bulunan uçucu madde ile karşılaştırıldığında

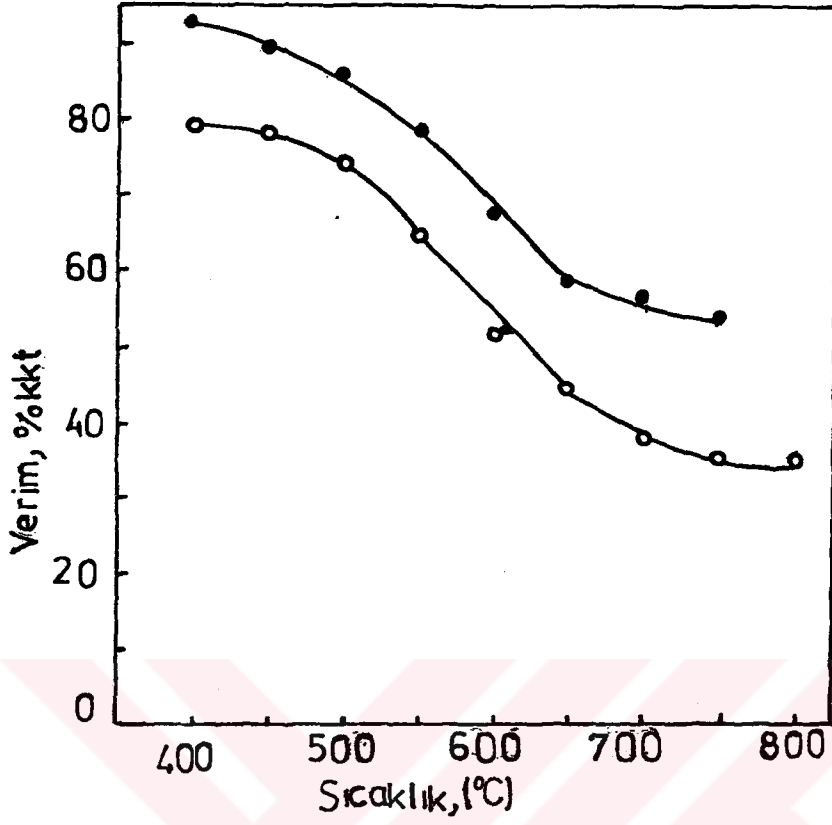


Şekil 4.3. Partikül boyutunun toplam ağırlık kaybına (TAK) etkisi (●: -0.315+0,2mm, ○: -0.1 mm)



Şekil 4.4. Partikül boyutunun sıvı ve gaz verimine etkisi (Sıvı: ●: -0,315+0,2mm, ○: -0.1 mm, Gaz: ▲: -0,315+0,2 mm, △: -0.1 mm)





Şekil 4.5. Partikül boyutunun katı verimine etkisi  
(●: -0,315 mm, ○: -0,1 mm)

her iki boyutta da yüksek olduğu görülmektedir. Örneğin, 750°C da +0.2 mm örneklerde toplam ağırlık kaybının kısa analizde bulunan uçucu maddeye oranı 1.15, -0.1 mm örneklerde 1.54 dür. Bu durumda çabuk pirolizde klasik yöntemlere göre daha fazla uçucu madde elde edilmektedir. Benzer durum başka araştırmalarda da görülmektedir (Tamhankar vd 1984, Kobayashi vd 1976).

#### 4.2. Katıların analizleri

Her iki partikül boyutunda elde edilen katıların kısa analizleri ile C ve H içerikleri Tablo 4.3-4. de verilmiştir. Tablolardan da görüleceği gibi, her iki partikül boyutunda da kül ve sabit karbon miktarı sıcaklıkla artarken uçucu madde miktarı azalmaktadır. Toplam ağırlık kaybının -0.1 mm boyutundaki örnekte daha fazla oluşu, bu örneklerdeki uçucu madde azalmasının daha fazla olmasından da görülmektedir. Orijinal kömürde bulunan uçucu madde "yüz" olarak alınıp karşılaştırıldığında, 750°C da -0.1 mm örneklerde katıda % 15.5 uçucu madde bulunduğu, elde edilen uçucu maddenin ise % 154.2, +0.2 mm örneklerde katıda % 30.9 uçucu madde kaldığı, elde edilen uçucu maddenin ise % 115,2 olduğu görülmektedir.

Tablo 4.3. Piroliz sonunda elde edilen katıların  
kısa analizleri, C,H içerikleri  
(-0.315+0.2 mm)

Katı (T: °C )	Kısa analiz						(%kkt)	
	(% )				% kkt <sup>***</sup>			
	Nem	Kül	U.M <sup>*</sup>	S.C <sup>**</sup>	U.M <sup>*</sup>	S.C <sup>**</sup>	C	H
Orjinal	7.7	28.4	32.9	31.0	51.4	48.6	64.9	6.1
T= 400	2.0	31.5	30.2	36.3	45.4	54.6	65.6	5.83
T= 450	1.0	33.6	29.6	35.8	45.2	54.8	66.2	4.51
T= 500	-	33.5	28.0	38.5	42.1	57.9	66.9	4.20
T= 550	-	36.4	25.0	38.6	39.3	60.7	68.3	4.33
T= 600	-	42.6	19.6	37.8	34.1	65.9	70.5	4.35
T= 650	-	43.5	18.2	38.3	32.2	67.8	72.1	3.95
T= 700	-	44.0	17.5	38.5	31.2	68.8	74.1	3.75
T= 750	-	44.6	16.4	39.0	29.6	70.4	74.2	3.86

\* U.M:Uçucu madde

\*\* S.C:Sabit karbon

\*\*\* kkt:kuru külsüz temel

Tablo 4.4. Piroliz sonunda elde edilen katıların kısa kısa analizleri, C,H içerikleri (-0.1 mm)

Katı (T: °C)	Kısa analiz						(%kkt)	
	(%)				(%kkt)			
	Nem	Kül	U.M*	S.C**	U.M*	S.C**	C	H
Orjinal	5.0	42.4	29.5	23.1	56.1	43.9	60.8	6.40
T= 400	1.0	50.0	21.5	27.5	43.8	56.2	62.2	6.00
T= 450	0.7	51.2	20.4	27.7	42.4	57.6	64.1	4.98
T= 500	-	52.9	20.2	26.9	42.8	57.2	65.8	4.56
T= 550	-	55.6	16.8	27.6	37.8	62.2	69.1	4.05
T= 600	-	57.2	14.9	27.9	34.8	65.2	70.0	3.50
T= 650	-	59.3	10.6	30.1	26.0	74.0	67.3	3.34
T= 700	-	63.3	9.9	26.8	26.9	73.1	73.5	3.40
T= 750	-	64.5	8.4	27.1	23.6	76.4	74.2	3.38
T= 800	-	66.0	6.7	27.3	19.7	80.3	76.2	2.67

\* U.M:Uçucu madde

\*\* S.C:Sabit karbon

#### 4.3. Sıvı Üründe Fraksiyonların Verimi ve Dağılımı

Elde edilen sıvı ürünlerde solvent fraksiyonlama tekniği ile ayrıştırılan preasfalten (PA), asfalten (A) ve yağ (O) fraksiyonlarının verimleri her iki boyut için Tablo 4.5-6'da, sıvı üründe fraksiyonların dağılımı Tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.7 incelendiğinde, +0.2 mm örneklerden elde edilen sıvılarda yağların oranının genel olarak daha fazla olduğu görülmektedir. - 0.1 mm örneklerden elde edilen sıvılarda ise, düşük sıcaklıklarda preasfaltenlerin oranı yüksek olup daha yüksek sıcaklıklarda asfaltenlerin oranı artmaktadır.

##### 4.3.1. Sıcaklığın fraksiyon verimlerine etkisi

Sıvı ürün fraksiyonlarının veriminin piroliz sıcaklığı ile değişimleri her iki boyut için Şekil 4.6 da verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi, her iki boyutta da fraksiyonların verimi toplam sıvı verimine benzer değişim göstermektedir. + 0.2 mm örneklerde her üç fraksiyonun verimi 650°C da maksimuma erişip daha yüksek sıcaklıklarda düşüş görülmektedir. -0.1 mm örneklerde ise her üç fraksiyon sıcaklıkla artış göstermektedir.

##### 4.3.2. Partikül boyutunun Fraksiyon verimlerine etkisi

Şekil 4.7 de partikül boyutunun fraksiyon verimlerine etkisi verilmiştir. Preasfalten ve yağ verimleri +0.2 mm örneklerde daha yüksektir. -0.1 mm örneklerde

asfalten verimi sıcaklıkla artmakta ve 800°C civarında +0.2 mm örneklerde elde edilen maksimum asfalten verimine yaklaşmaktadır.

Tablo. 4.5. Sıvı ürün fraksiyonlarının verimi (%kkt)  
(-0.315 +0.2 mm, PA:preasfalten, A:asfalten, O:yağlar)

Sıcaklık (°C)	Susuz sıvı	PA	A	O
550	3.6	1.43	0.90	1.27
600	7.0	2.19	1.95	2.86
650	8.0	2.23	3.06	2.71
700	5.8	2.06	1.75	1.99
750	3.9	0.97	1.34	1.59

Tablo. 4.6 Sıvı ürün fraksiyonlarının verimi(%kkt) (-0.1mm)

Sıcaklık (°C)	Susuz sıvı	PA	A	O
550	1.0	0.62	0.15	0.23
600	1.4	0.57	0.26	0.57
650	1.9	1.10	0.47	0.33
700	2.8	0.35	1.95	0.50
750	4.3	0.57	1.84	1.89
800	5.9	1.29	2.71	1.90

Tablo. 4.7 Sıvı üründe fraksiyonların dağılımı

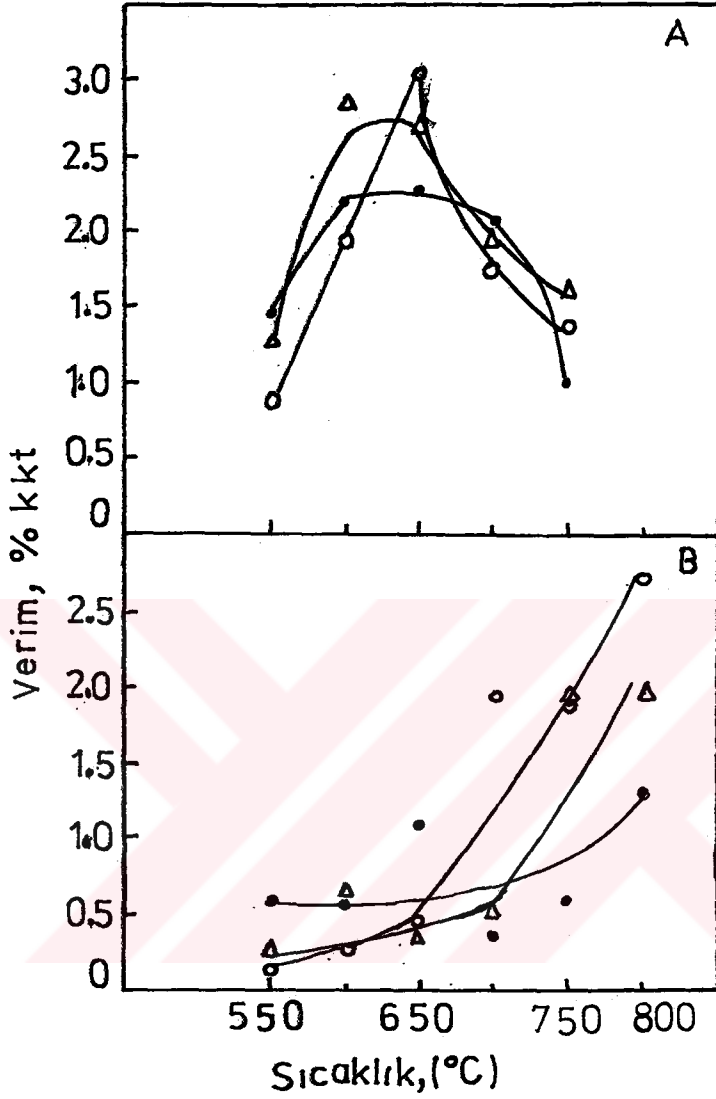
Sıcaklık (C <sup>o</sup> )	Sıvı ürün					
	-0.315+0.2 mm			-0.1 mm		
	PA(%)	A(%)	O(%)	PA(%)	A(%)	O(%)
550	39.7	25.0	35.3	62.0	15.0	23.0
600	31.2	27.8	41.0	40.7	18.6	40.7
650	27.8	38.2	34.0	57.8	24.7	17.5
700	35.5	30.1	34.4	12.5	69.6	17.9
750	24.8	34.3	40.9	13.2	42.7	44.1
800	-	-	-	21.8	45.9	32.3

#### 4.4. GC ve GC/MS Sonuçları

Yağların GC kromotogramları + 0.2 ve -0.1 mm örnekler için Şekil 4.8-9'da, yağlarda GC ve GC/MS analizleri sonucunda tanımlanan maddeler Tablo 4.8'de her iki parçacık boyutunda yağlarda tanımlanan maddelerin kantitatif sonuçları Tablo 4.9'da verilmiştir.

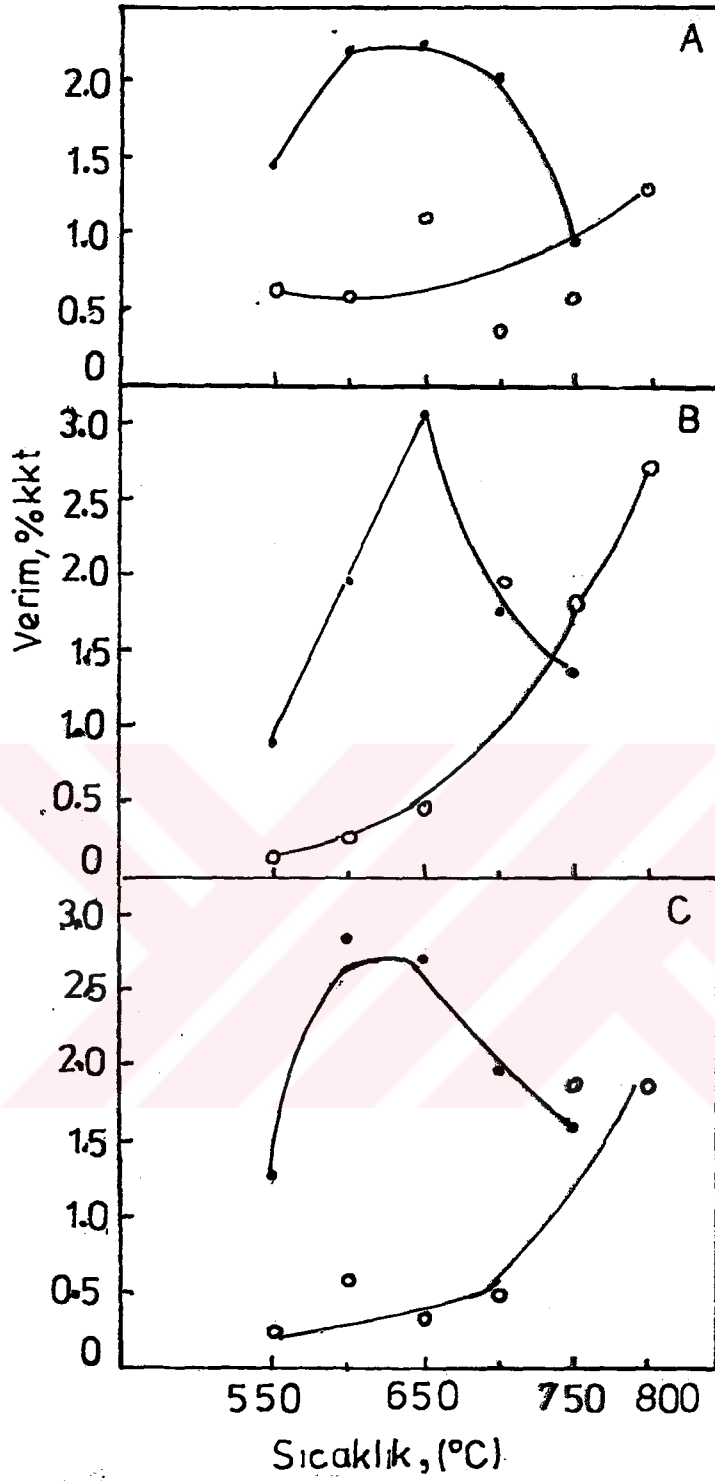
Asfaltın GC kromotogramları Şekil 4.10-11'de asfaltın tanımlanan maddelerin isimleri Tablo 4.10'da bunların kantitatif sonuçları Tablo 4.11'de verilmiştir. Kantitatif sonuçlar integratörden alınan % pik alanı değerlerine göre verilmiştir.

Tablo 4.8 ve 4.10 'dan da görüleceği gibi, yağ ve asfaltın fraksiyonlarında, oksijen ve kükürt içeren



Şekil 4.6. Sıvı ürün fraksiyonlarının veriminin sıcaklıkla değişimi (A: -0,315+0,2mm, B: - 0,1mm, ●: PA, ○: A, △ : O, PA:preasfalten, A:asfalten, O:yağlar)





Şekil 4.7. Partikül boyutunun fraksiyon verimlerine etkisi (A: PA, B: A, C: O, ●:  $-0.315+0,2\text{mm}$ , ○:  $-0,1\text{ mm}$  PA:preasfalten, A:asfalten, O:yağlar)

heteroatomlu bileşikler, fenoller, 1-4 halkalı aromatik yapılar görülmektedir. İki halkalı aromatik yapılarda  $C_1, C_2, C_3$  alkil naftalinler, asenaften ve asenaftalin, poliaromatik bileşiklerden ise xanten, antrasen/fenantren ve piren bulunmaktadır. Asfaltenlerde bulunmayan  $C_{14}-C_{20}$  alkan-alken çiftleri özellikle + 0.2 mm örneklerin yağ fraksiyonlarında belirgin olup - 0.1mm örneklerin yağ fraksiyonlarında  $600^{\circ} C$ 'dan yüksek sıcaklıklarda görülmemektedir.

Yağlarda bulunan benzer yapıların miktarları toplanarak Tablo 4.12, asfaltenlerde bulunan benzer yapıların miktarları toplanarak Tablo 4.13 oluşturulmuştur. Bu tablolarda yer alan temel guruplara dahil edilen bileşikler şunlardır:

- Fenoller: Fenol,  $C_1, C_2, C_3$  ve  $C_4$  fenol.
- Kükürtlü bileşikler: Benzotiofen, metil ve dimetil benzotiofen, dibenzotiofen
- Oksijenli bileşikler: 2-metil benzofuran, 4,7-dimetil benzofuran, dihidrobenzofuran, 3-fenil furan, dibenzofuran
- Benzen türevleri: Toluen, propenil benzen,  $C_3, C_4$  benzen, 1,2,4-trimetil, 4-propenil benzen, hegzametil benzen.
- Naftalin ve türevleri: Naftalin, 2 ve 1-metil naftalin, 1,6 ve 2,3 dimetilnaftalin; asenaften, dimetil naftalin, asenaftalin ve  $C_3$ -naftalin
- Floren ve türevleri: Floren, 2-metoksi floren, 4-metil floren, dimetil floren
- Poliaromatikler: Xanten, antrasen /fenantren, metilfenantren, Piren

- n-alkanlar:  $C_{14}-C_{20}$
- alkenler:  $C_{14}-C_{20}$

#### 4.4.1. Yağ ve asfaltın bileşimine sıcaklık ve partikül boyutunun etkisi

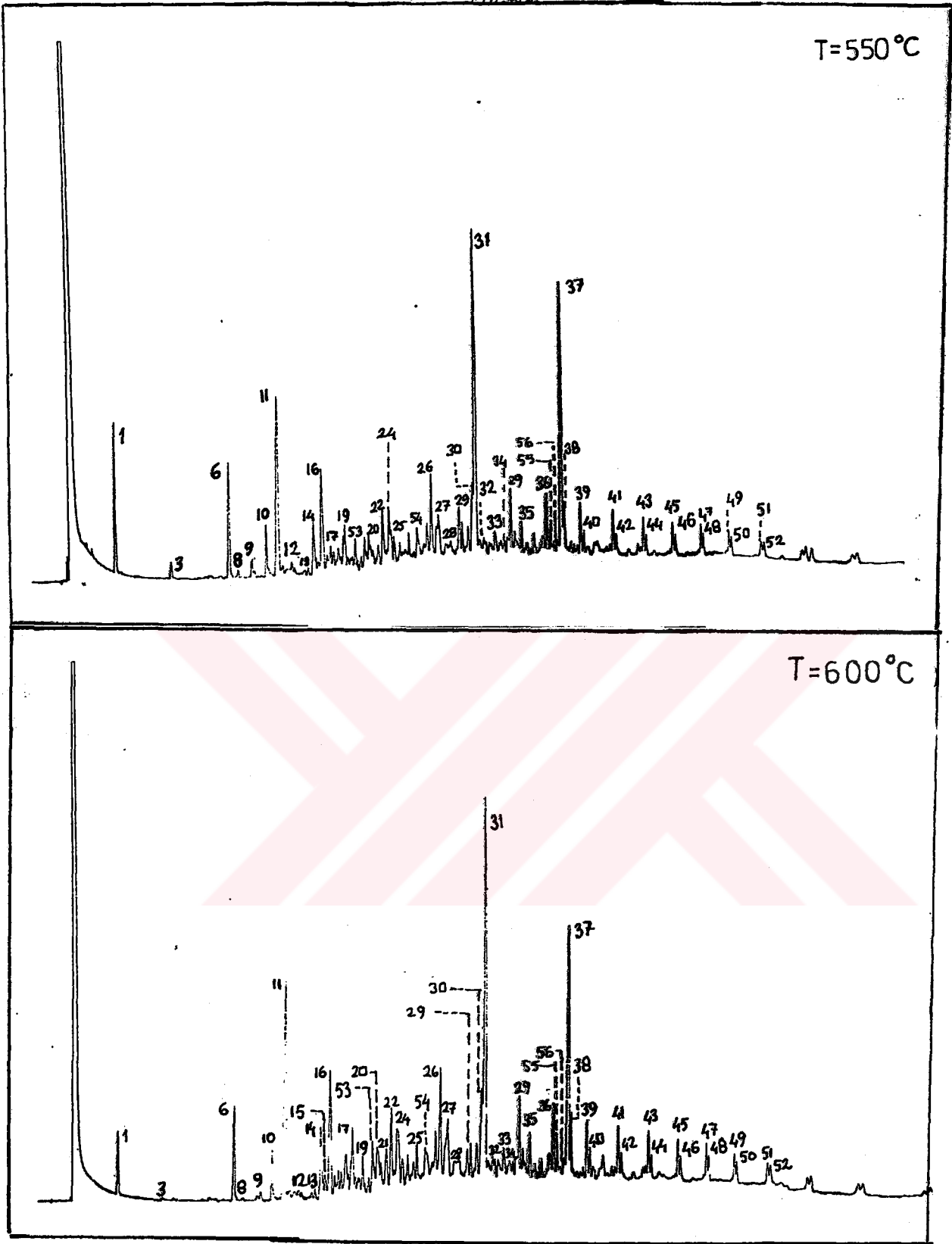
Sıcaklığın bileşime etkisini incelemek için temel gurupların piroliz sıcaklığı ile değişimleri grafiklenmiştir. Şekil 4.12-13 de yağlarda, Şekil 4.15-15 de asfaltın içinde bulunan temel gurupların miktarlarının piroliz sıcaklığı ile değişimleri her iki partikül boyutu için verilmiştir.

Yağlarda her iki boyutta da naftalin ve türevlerinin miktarı diğer guruplara göre daha fazla olup sıcaklıkla artmaktadır. Alkan ve alkenler ise her iki boyutta da sıcaklık artışı ile düşmektedir. Poliaromatik bileşikler her iki boyutta da sıcaklıkla artış gösterirken, benzen türevlerinin azaldığı görülmektedir, ancak -0.1 mm örneklerde  $750^{\circ}C$  nin üzerinde poliaromatik bileşikler azalırken benzen türevleri artmaktadır. Fenoller ve oksijenli guruplar her iki boyutta bir maksimuma ulaşmış daha sonra azalmakta, kükürtlü bileşikler de ise her iki boyutta sıcaklıkla artış görülmekte, -0.1 mm örneklerde  $750^{\circ}C$  ın üzerinde düşme başlamaktadır. Şekil 4.16'da yağlardaki temel guruplar her iki boyut için karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi, -0.1 mm örneklerde benzen türevleri, floren ve türevleri ve poliaromatikler daha fazla olup naftalin ve türevleri benzer miktarlardadır. -0.2 mm örneklerde ise fenoller ve oksijenli bileşiklerin diğer boyuta göre nispeten fazla olduğu

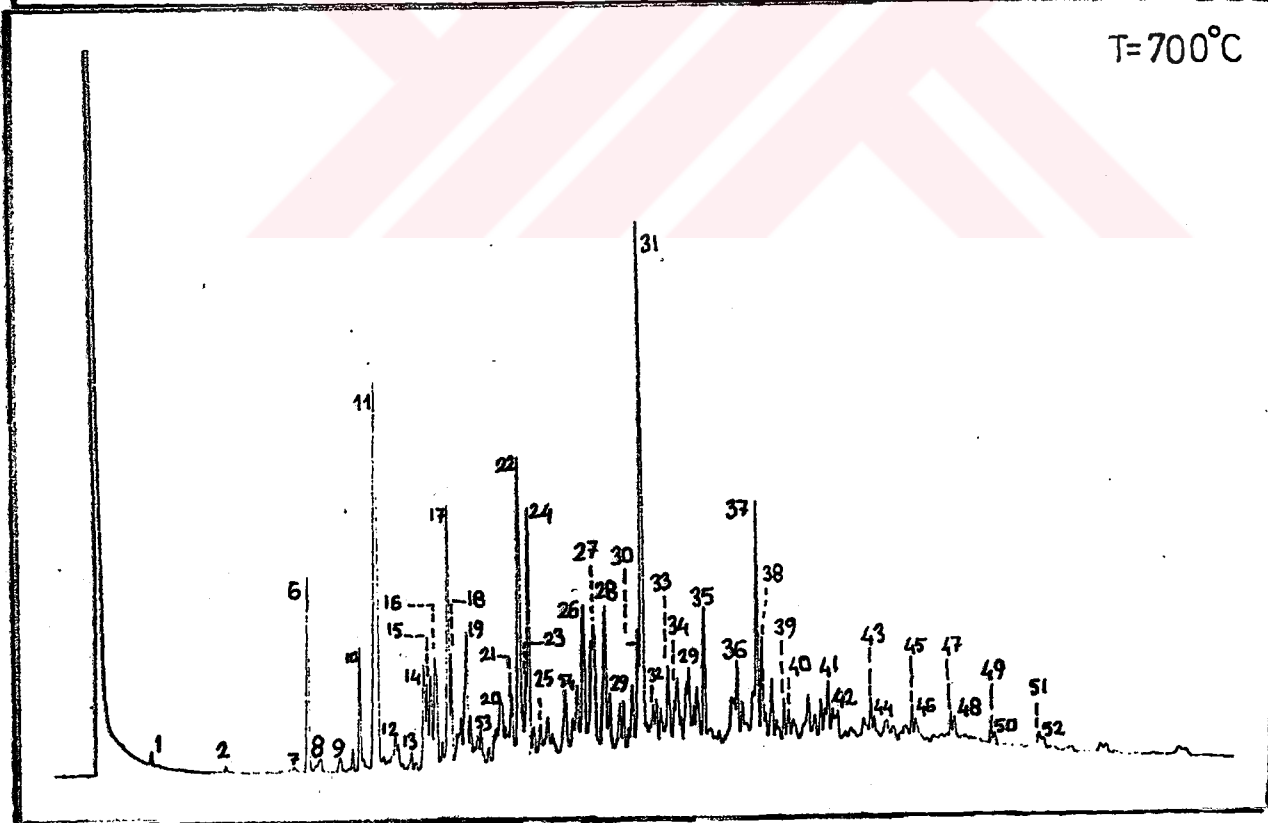
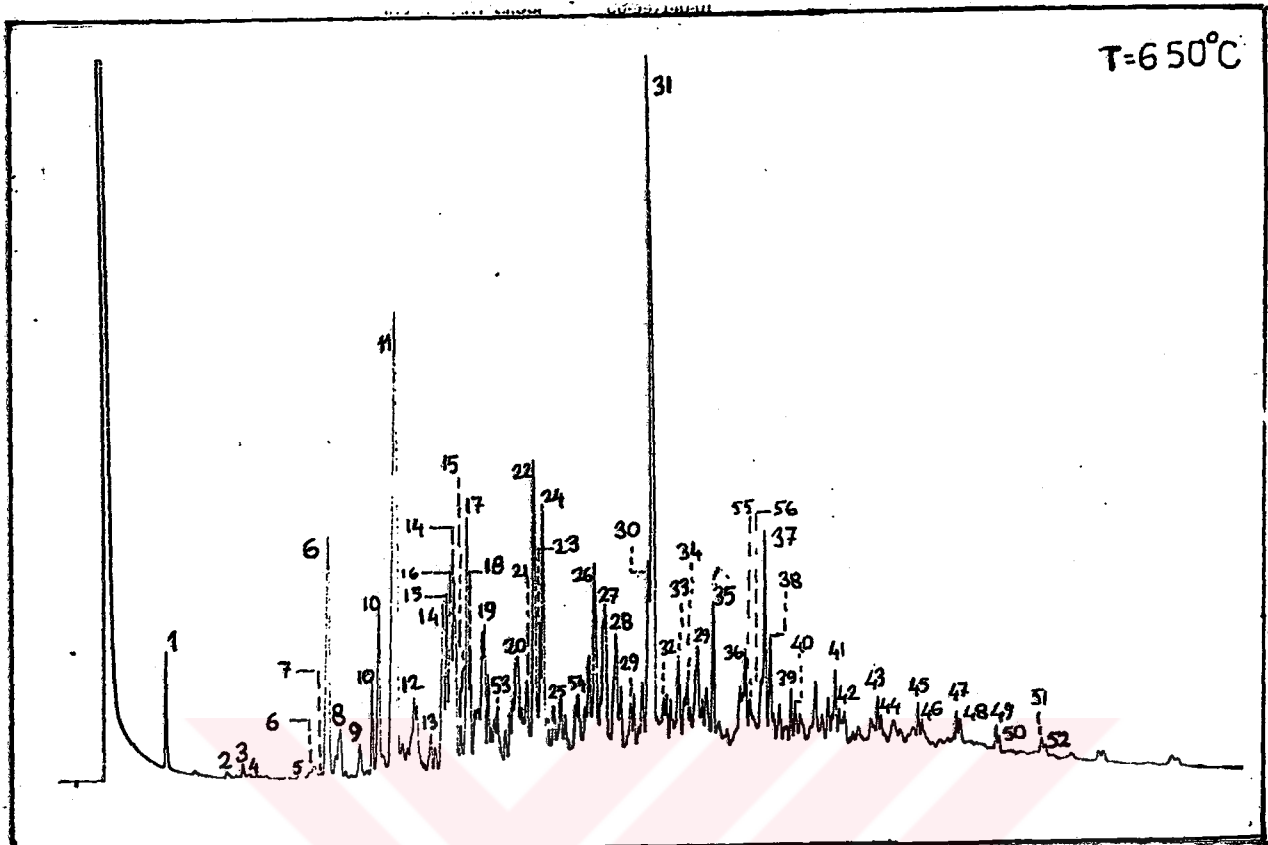
söylenbilir.

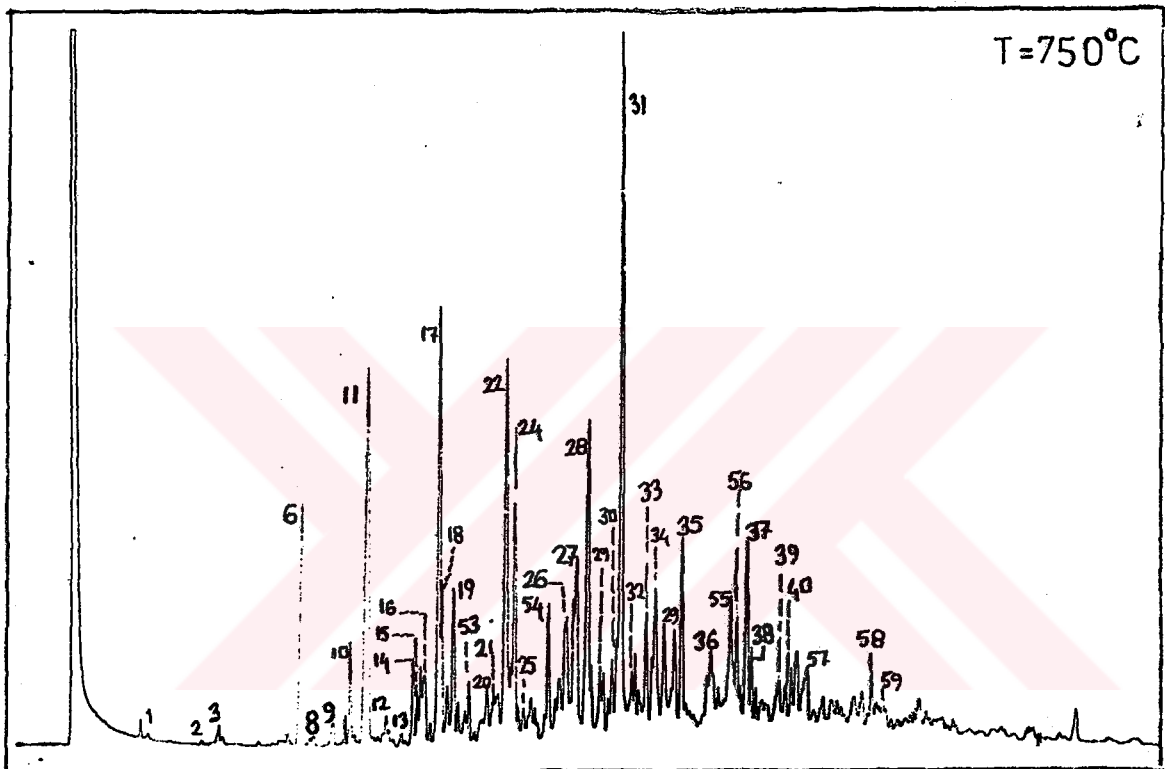
Asfaltenlerde de yağlarda olduğu gibi her iki boyutta naftalin ve türevleri diğer guruplara göre daha fazladır. Sıcaklık artışı ile bir maksimumdan geçen naftalin ve türevleri daha yüksek sıcaklıklarda düşmekte ancak -0.1 mm örneklerde 750°C dan sonra tekrar yükselme görülmektedir. Yağlara göre asfaltenlerde daha fazla bulunan fenoller artan sıcaklıkla bir maksimumdan geçip azalmakta, poliaromatik bileşikler ise + 0.2 mm örneklerde daha belirgin olmak üzere sıcaklıkla artma göstermektedir. Floren ve türevleri -0.1 mm örneklerde artan sıcaklıkla devamlı düşerken +0.2 mm örneklerde 700° C'a kadar artıp daha sonra düşüş görülmekte. Benzen türevleri her iki boyutta bir maksimumdan geçip azalmakta ancak sıcaklığın daha da artışı ile tekrar yükselme görülmektedir. Yağlara göre asfaltenlerde daha az olan kükürtlü bileşikler; her iki boyutta bir maksimumdan geçtikten sonra düşmekte, aynı durum oksijenli bileşiklerde de görülmektedir.

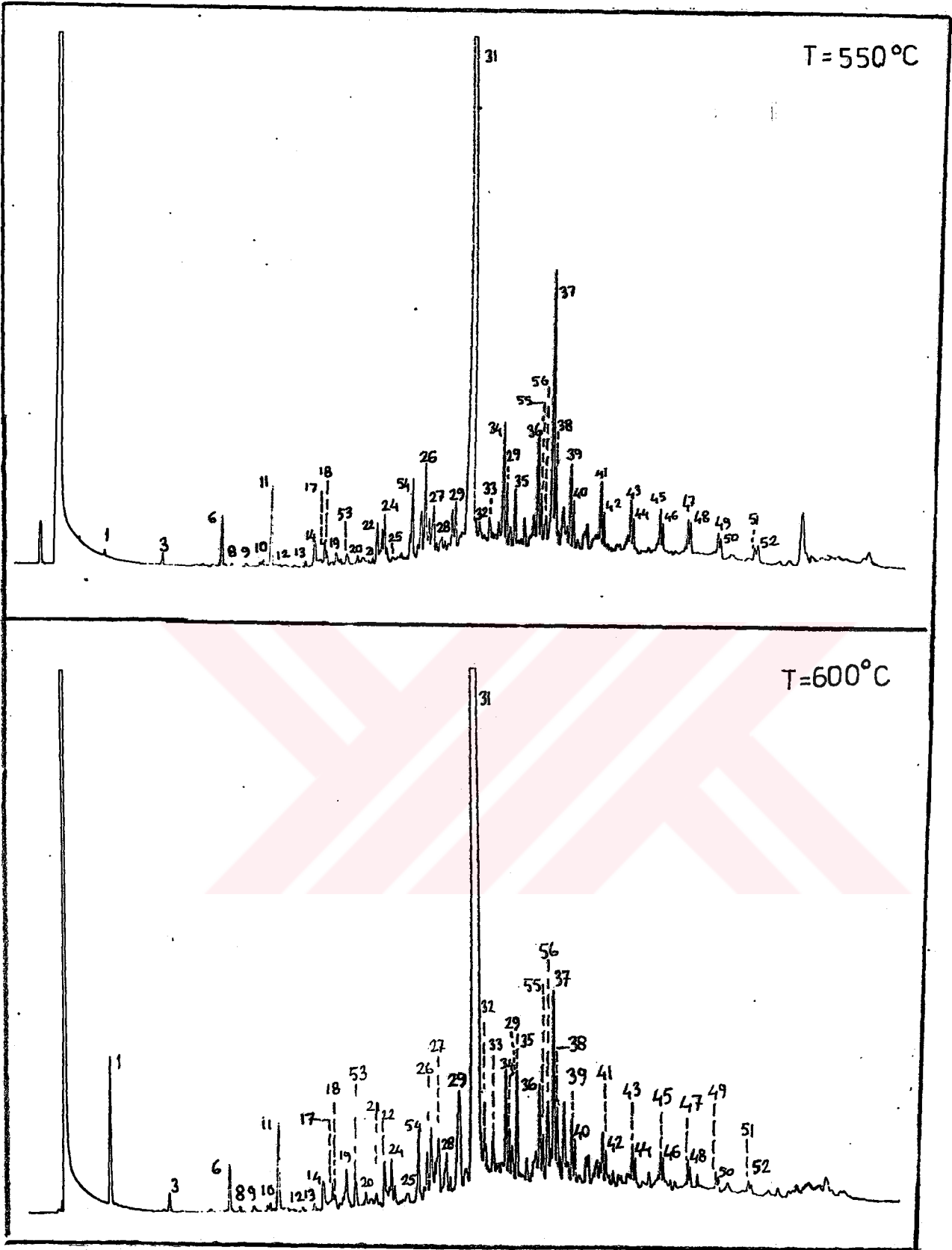
Asfaltenlerde temel guruplar, her iki boyutta karşılaştırmalı olarak şekil 4.17'de verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi asfaltenlerde fenoller, naftalin ve türevleri +0.2 mm örneklerde daha fazla, -0.1 mm de ise kükürtlü bileşikler, floren ve türevleri daha fazladır.



Şekil 4.8. Yağların GC kromotogramları ( $-0,315 \pm 0,2$  mm,  
Piklerin isimleri Tablo 4.8'de verilmiştir)

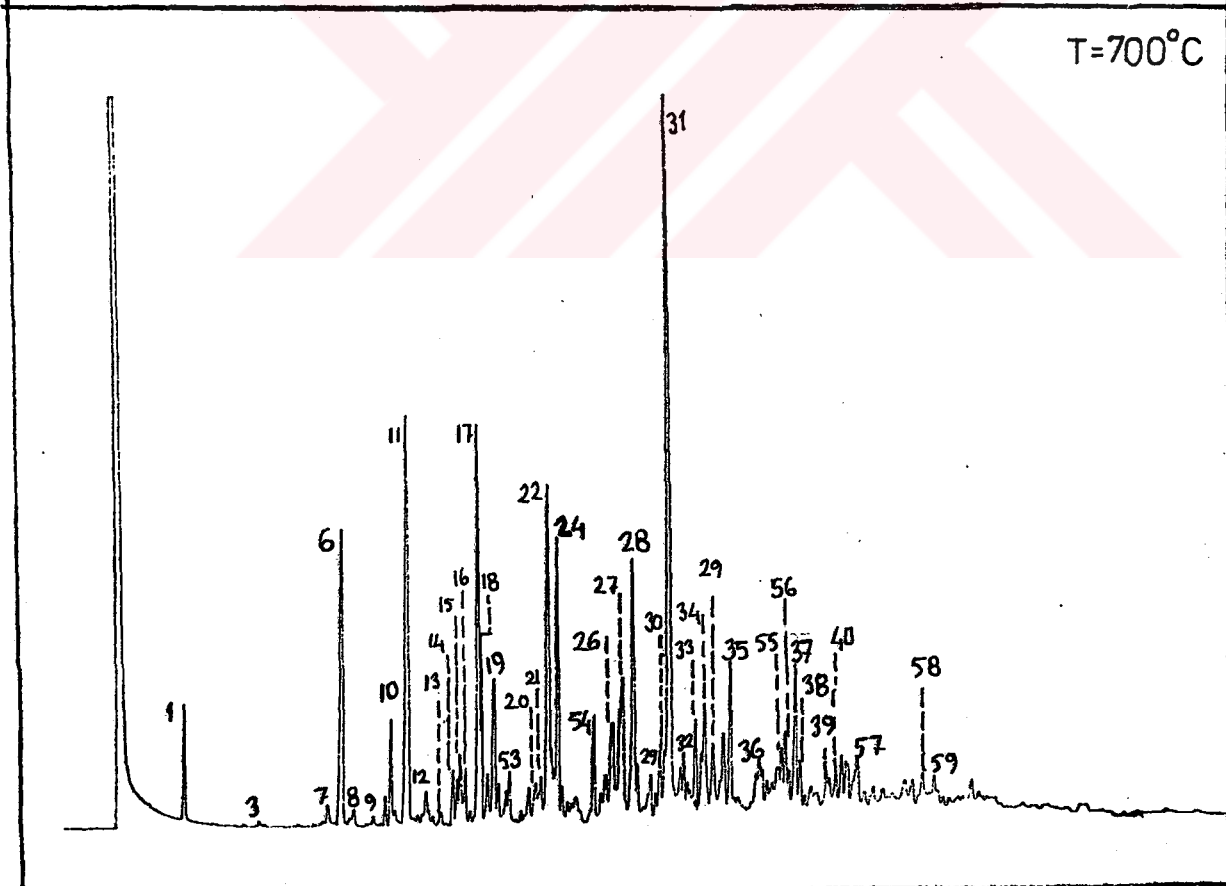
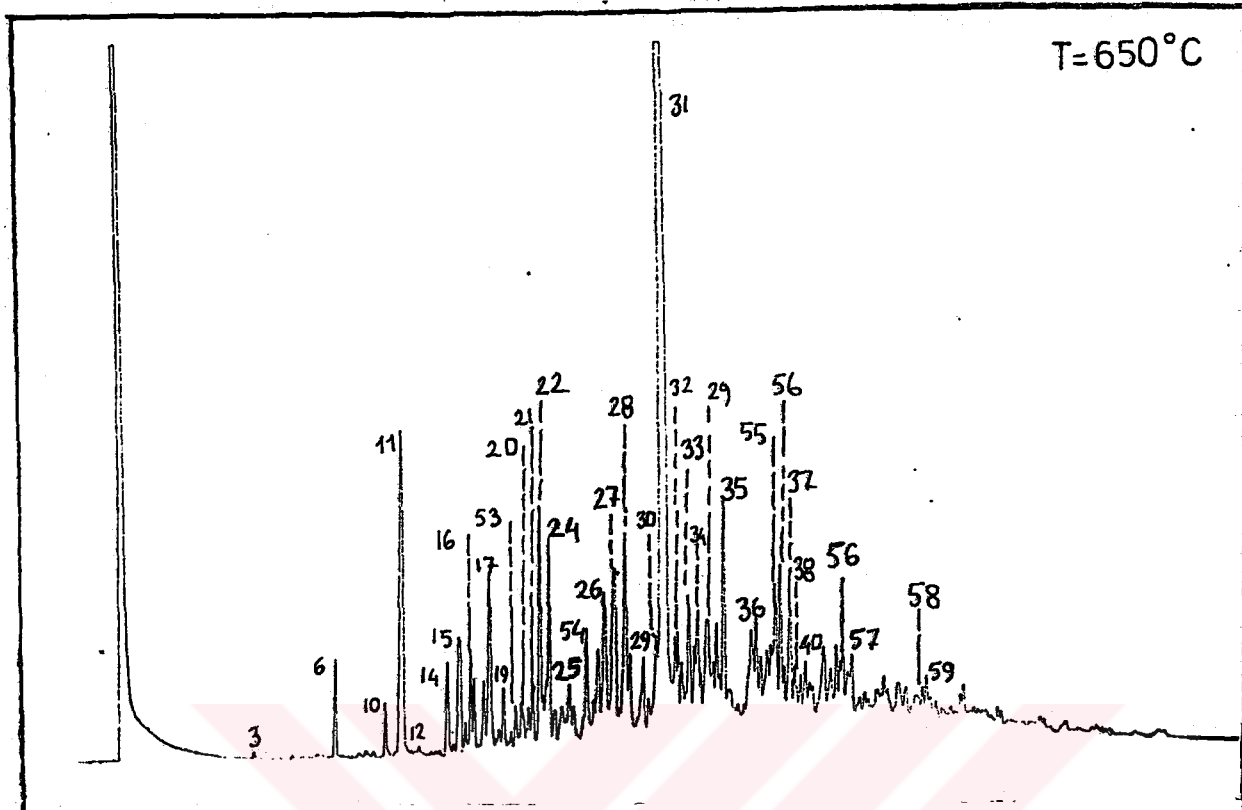


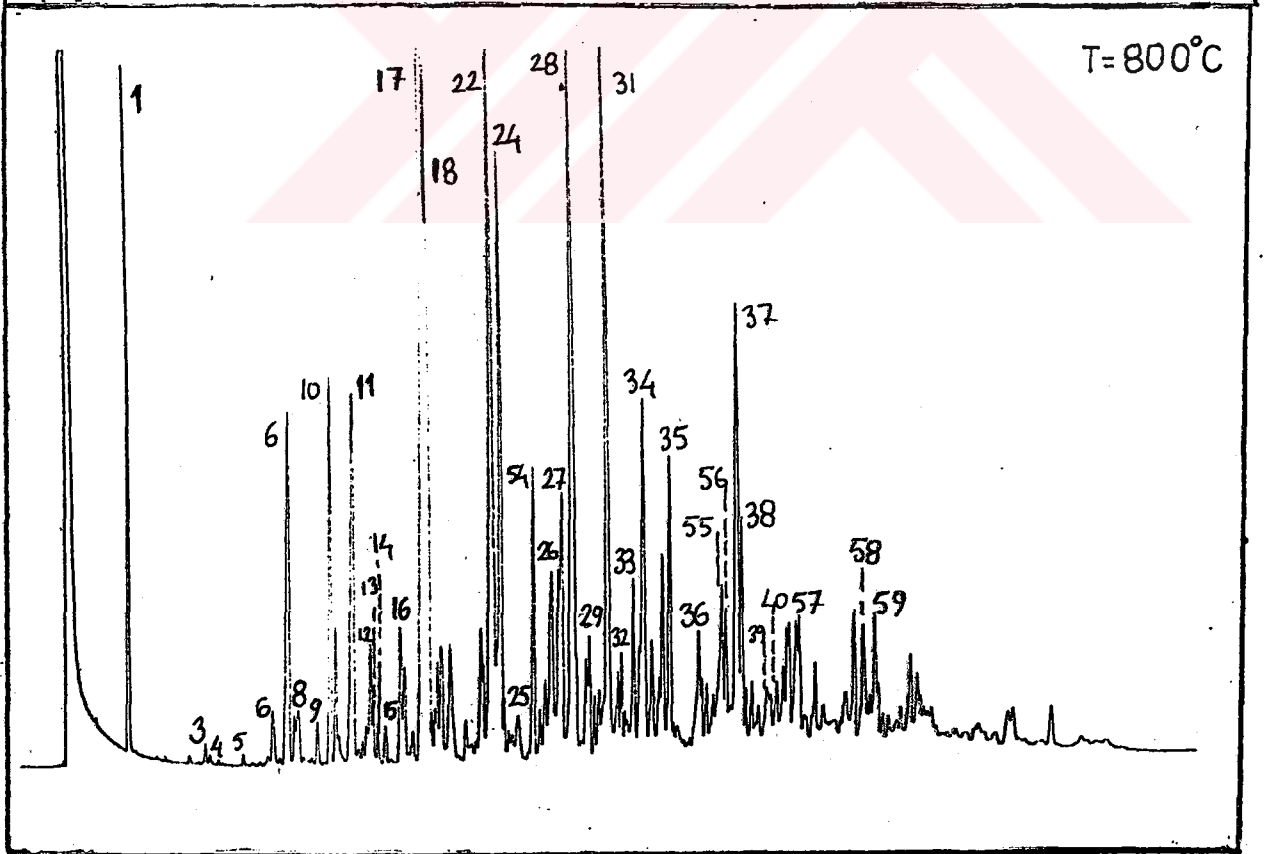
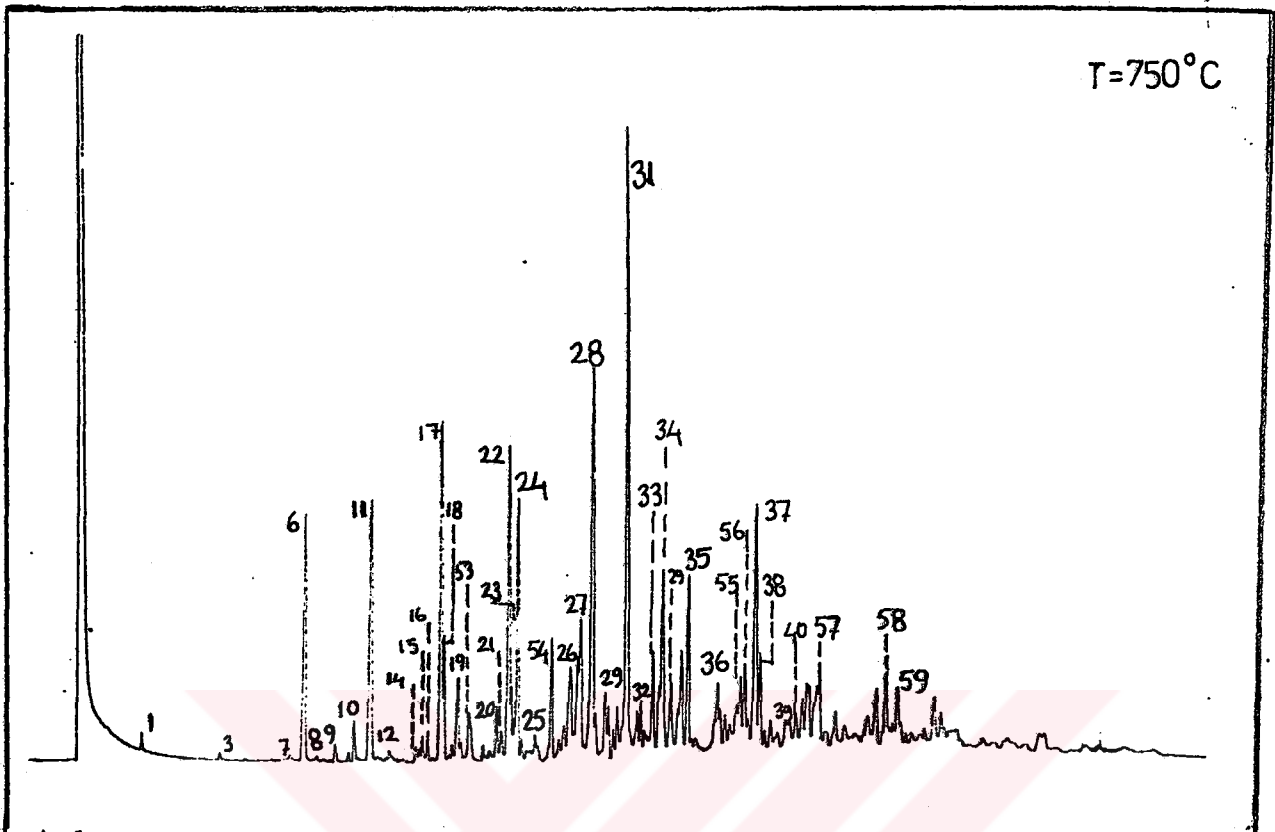




Şekil 4.9. Yağların GC kromatogramları (-0,1 mm, piklerin isimleri Tablo 4.8 de verilmiştir)







Tablo 4.8. Yağ fraksiyonlarında tanımlanan maddeler  
(- 0.315 + 0.2 mm ve -0.1 mm)

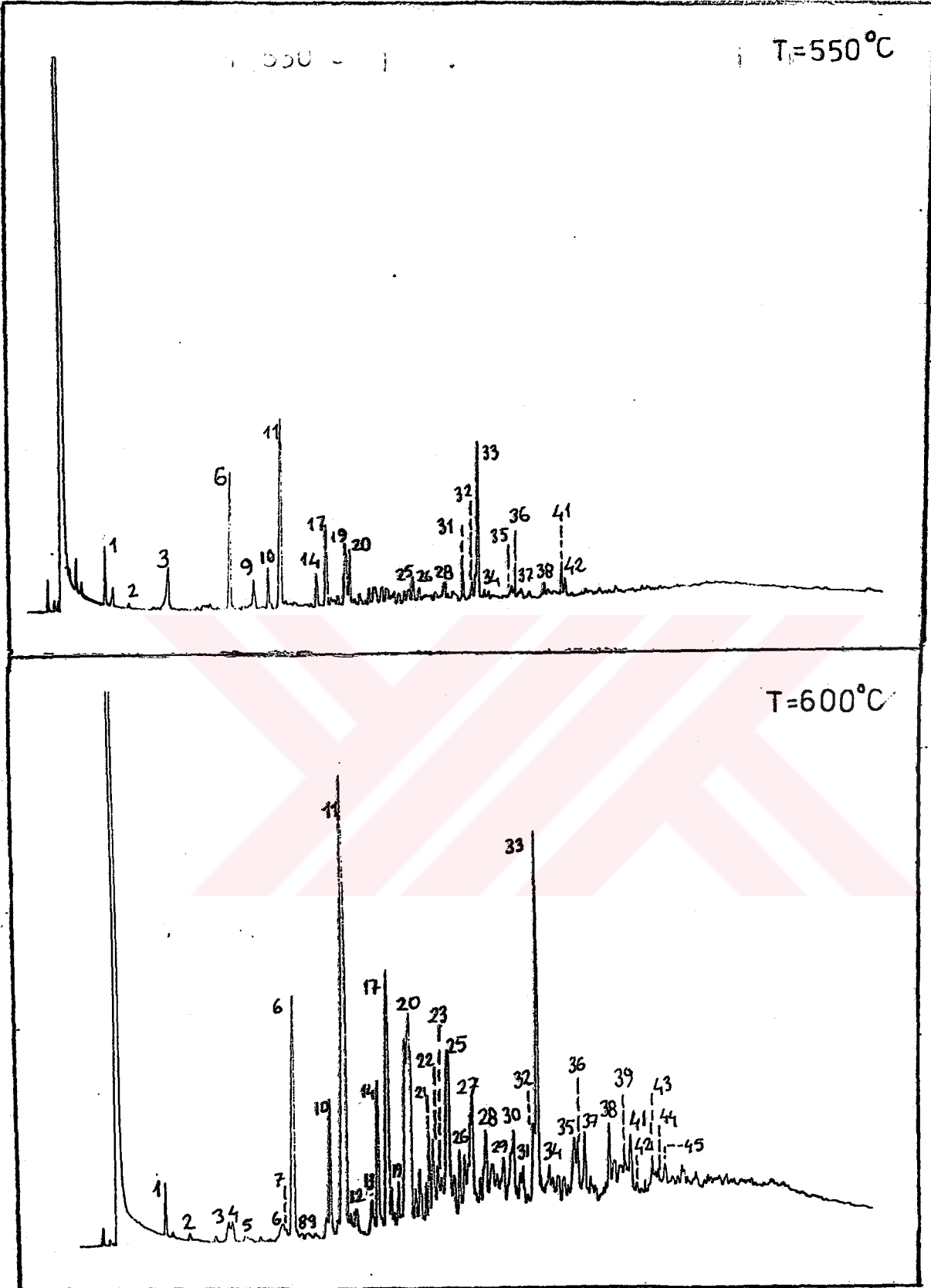
<u>Pik no</u>	<u>Bileşik adı</u>
1	Toluen
2	Propenil benzen
3	Fenol
4	C <sub>3</sub> -benzen
5	İnden
6	C <sub>1</sub> -fenol
7	C <sub>4</sub> -benzen
8	2 <sup>1</sup> -metilbenzofuran
9	3-metilinden
10	C <sub>2</sub> -fenol
11	Naftalin
12	Benzotiofen
13	4,7-dimetil benzofuran
14	C <sub>3</sub> -fenol
15	Dimetilinden
16	Dihidrobenzofuran
17	2-metil naftalin
18	1-metil naftalin
19	Metilbenzotiofen
20	3-metil,4-fenil,3-büten, 2-on
21	asenaften
22	1,6-dimetil naftalin
23	1-fenil,2-isopropilen sikloprapan
24	dimetil naftalin
25	C <sub>4</sub> - fenol
26	dimetil benzotiofen
27	2,3-dimetil naftalin
28	asenaftalin
29	C <sub>3</sub> -naftalin
30	siklodekan
31	Çözücüden (THF) den gelen (Stabilizatör)
32	3-fenilfuran
33	Dibenzofuran
34	floren
35	Xanten
36	İsoparafin
37	Dibenzotiofen
38	Antrasen/fenantren
39	n-C <sub>14</sub> alkan
40	C <sub>14</sub> alken
41	n-C <sub>15</sub> alkan
42	C <sub>15</sub> alken
43	n-C <sub>16</sub> alkan
44	C <sub>16</sub> alken
45	n-C <sub>17</sub> alkan
46	C <sub>17</sub> alken
47	n-C <sub>18</sub> alkan

(Tablo 4.8 in devamı)

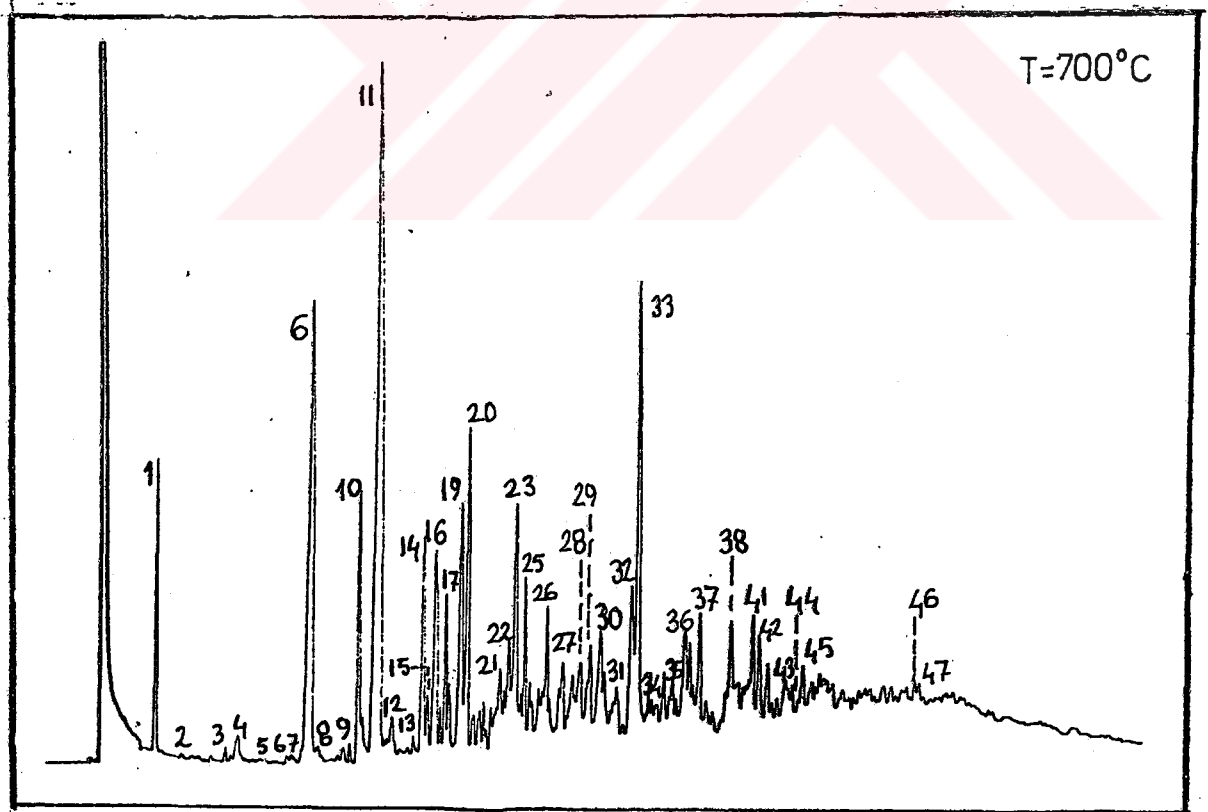
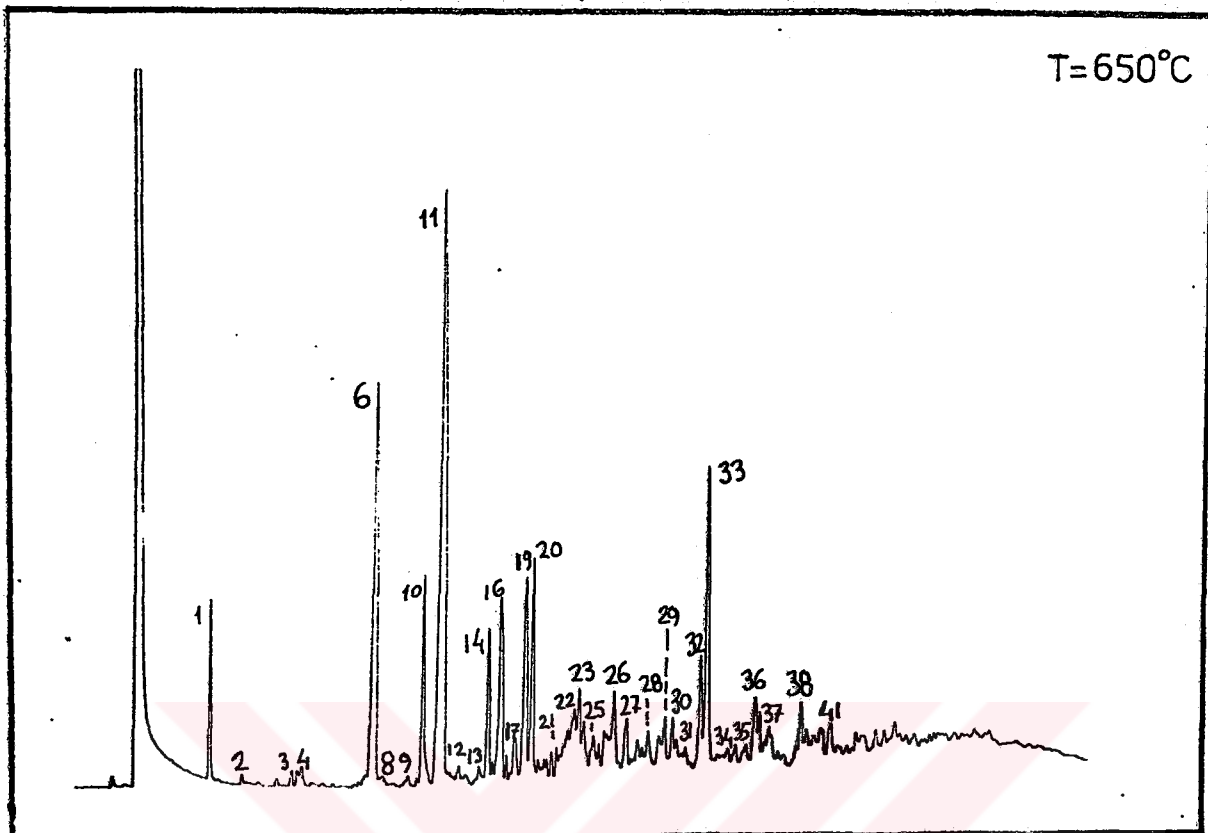
<u>Pik no</u>	<u>Bileşik adı</u>
48	C <sub>18</sub> alken
49	n-C <sub>19</sub> alkan
50	C <sub>19</sub> alken
51	n-C <sub>20</sub> alkan
52	C <sub>20</sub> alken
53	1,2,4, trimetil-5-propenil benzen
54	Hegzametil benzen
55	2-metoksifloren
56	4-metilfloren
57	dimetil floren
58	Metil fenantren
59	Piren

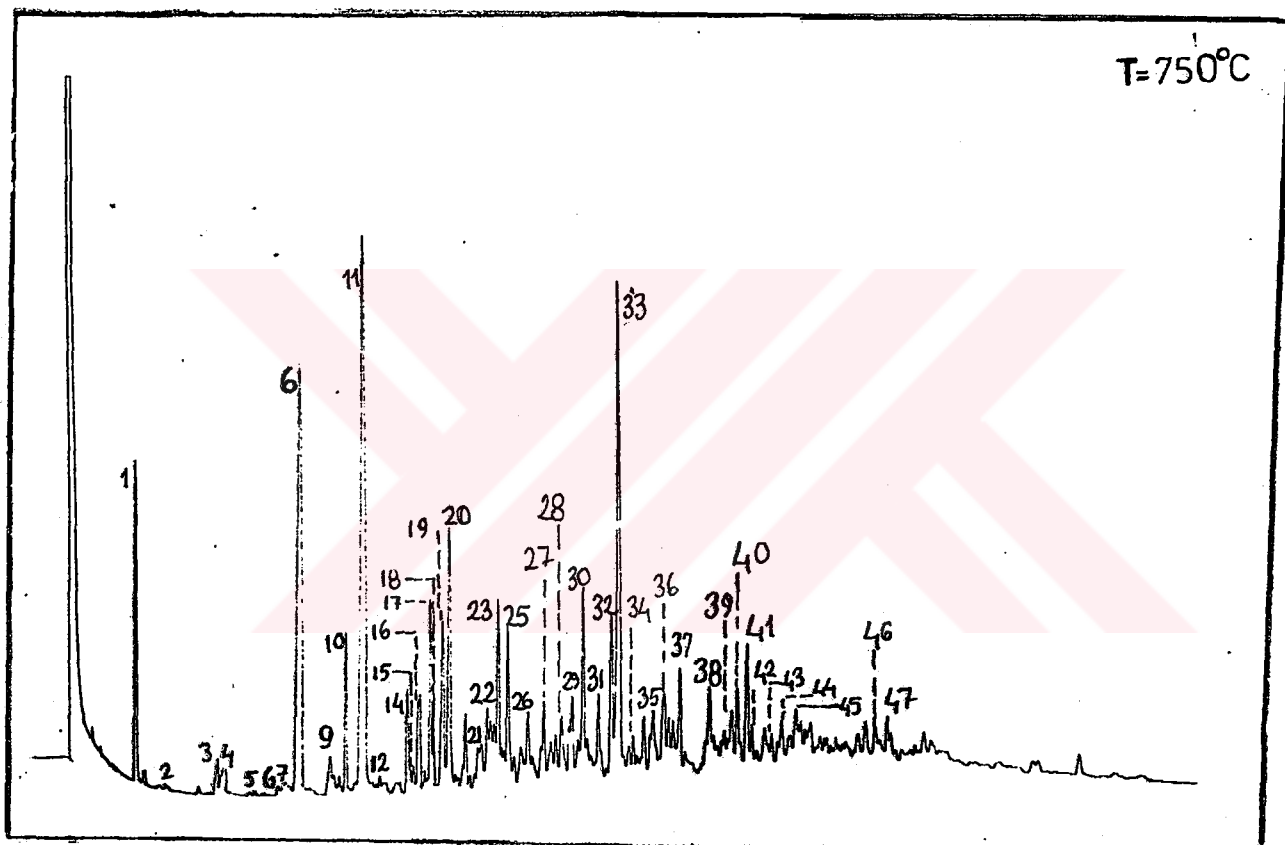
Tablo 4.9. Yağ fraksiyonlarında tanımlanan maddelerin kantitatif sonuçları (% pik alanı)

K	- 0.315 + 0.2 mm sıcaklık (°C)					- 0.1 mm sıcaklık (°C)					
	550	600	650	700	750	550	600	650	700	750	800
	1.90	0.76	1.04	0.30	0.37	1.85	1.27	-	1.07	0.16	2.98
	0.28	0.19	0.11	0.09	0.22	0.20	0.20	-	-	-	-
	1.52	0.79	2.61	2.10	2.90	0.44	0.55	0.83	3.95	2.73	2.65
	0.15	0.10	0.63	0.19	0.15	-	-	-	0.33	0.08	0.28
	0.34	0.11	0.49	0.15	0.37	-	0.09	-	0.17	0.19	0.26
	0.64	0.46	1.23	1.23	0.95	0.17	0.43	0.51	1.12	0.47	1.79
	3.60	3.13	6.85	5.57	5.82	0.77	1.17	4.85	6.02	3.58	2.92
	0.18	0.17	1.58	0.67	0.44	-	-	-	0.65	0.13	0.70
	0.10	0.14	0.35	0.26	0.16	-	0.09	-	0.19	0.25	0.22
	0.88	0.85	3.57	1.84	1.39	0.34	0.87	1.49	0.63	0.16	0.78
	-	-	1.17	0.90	0.41	-	-	1.72	1.16	0.26	0.25
	2.06	1.83	1.29	1.25	0.75	-	-	0.85	0.52	0.26	0.80
	0.48	0.73	2.40	2.13	4.72	0.45	0.55	2.13	5.31	3.84	14.40
	0.45	0.35	1.17	0.70	0.95	0.14	0.18	0.19	0.66	0.85	1.74
	0.56	0.43	1.81	1.57	1.77	0.32	0.64	2.13	2.24	0.96	0.83
	0.60	1.06	2.75	0.72	0.84	0.22	0.28	0.57	0.78	0.59	0.80
	0.47	0.99	1.17	0.91	0.78	0.17	0.34	0.80	0.58	0.43	0.74
	1.23	1.20	2.92	3.06	5.16	0.84	0.83	2.46	4.56	3.89	6.65
	-	0.75	0.85	0.80	0.85	-	-	-	0.52	0.62	-
	1.06	0.86	1.95	2.61	2.79	1.11	0.93	1.77	3.22	3.62	4.15
	0.65	0.48	0.77	0.86	0.60	-	0.36	0.86	0.99	0.66	0.57
	1.89	1.85	1.69	2.13	4.14	1.71	1.46	1.46	3.14	3.61	3.20
	1.16	1.70	2.56	2.93	3.90	1.99	1.50	2.58	3.20	1.94	1.86
	0.63	0.65	1.90	2.26	4.45	0.96	1.30	3.34	4.13	6.63	7.42
	2.92	2.51	2.24	1.45	1.90	4.09	3.48	2.23	2.54	2.00	2.10
	1.63	1.47	1.09	1.01	1.32	1.08	1.32	1.66	0.64	0.87	-
	0.61	0.63	0.82	0.28	0.41	1.43	1.00	0.42	0.85	0.40	0.40
	0.99	1.34	1.23	0.74	1.04	1.45	0.72	1.07	1.36	1.18	0.83
	0.98	1.36	1.77	1.27	1.50	2.17	1.99	1.46	3.87	2.96	2.75
	0.84	1.02	1.39	1.07	1.76	1.56	2.00	2.05	2.10	2.19	1.60
	1.23	1.35	1.67	0.51	1.90	2.27	1.82	1.04	2.54	1.50	0.89
	4.10	3.98	2.45	2.08	2.16	4.66	2.96	1.79	2.08	4.31	3.24
	1.04	1.35	1.59	1.16	0.74	1.61	1.48	0.53	0.77	1.35	0.99
	0.94	0.98	0.60	0.71	1.13	1.53	1.27	0.23	0.82	0.93	0.42
	0.62	0.85	0.61	0.58	0.63	1.13	0.97	0.47	0.90	0.88	0.50
	1.17	1.03	1.35	0.82	-	1.35	1.05	-	-	-	-
	0.22	0.63	0.58	0.60	-	1.75	0.88	-	-	-	-
	0.79	1.06	0.82	1.24	-	1.19	0.98	-	-	-	-
	0.65	0.88	0.58	0.65	-	1.06	0.45	-	-	-	-
	0.69	0.78	0.55	0.67	-	2.28	0.70	-	-	-	-
	0.69	0.53	0.31	0.66	-	1.22	0.67	-	-	-	-
	0.61	0.78	0.67	0.39	-	2.07	0.66	-	-	-	-
	0.49	0.59	0.28	0.38	-	1.11	0.54	-	-	-	-
	0.54	0.67	0.52	0.43	-	1.52	0.52	-	-	-	-
	0.43	0.63	0.29	0.34	-	0.68	0.47	-	-	-	-
	0.48	0.58	0.30	0.41	-	0.70	0.55	-	-	-	-
	0.52	0.53	0.30	0.38	-	0.93	0.40	-	-	-	-
	0.50	0.67	0.72	0.47	0.53	0.37	0.60	0.19	0.50	0.99	1.20
	0.68	0.79	0.92	1.42	0.56	1.59	1.47	1.48	1.31	1.53	1.72
	0.73	0.96	0.40	0.24	2.10	1.14	1.04	1.77	0.83	1.21	1.44
	0.71	0.90	0.46	0.20	1.22	1.37	2.07	1.64	1.58	1.20	0.75
	-	-	-	-	0.68	-	-	0.89	1.71	1.68	0.91
	-	-	-	-	0.60	-	-	0.67	1.28	1.64	0.89
	-	-	-	-	0.70	-	-	0.44	1.05	1.75	0.62
Lam	46.63	48.23	67.37	55.39	65.76	54.99	45.05	48.57	71.87	63.41	77.36

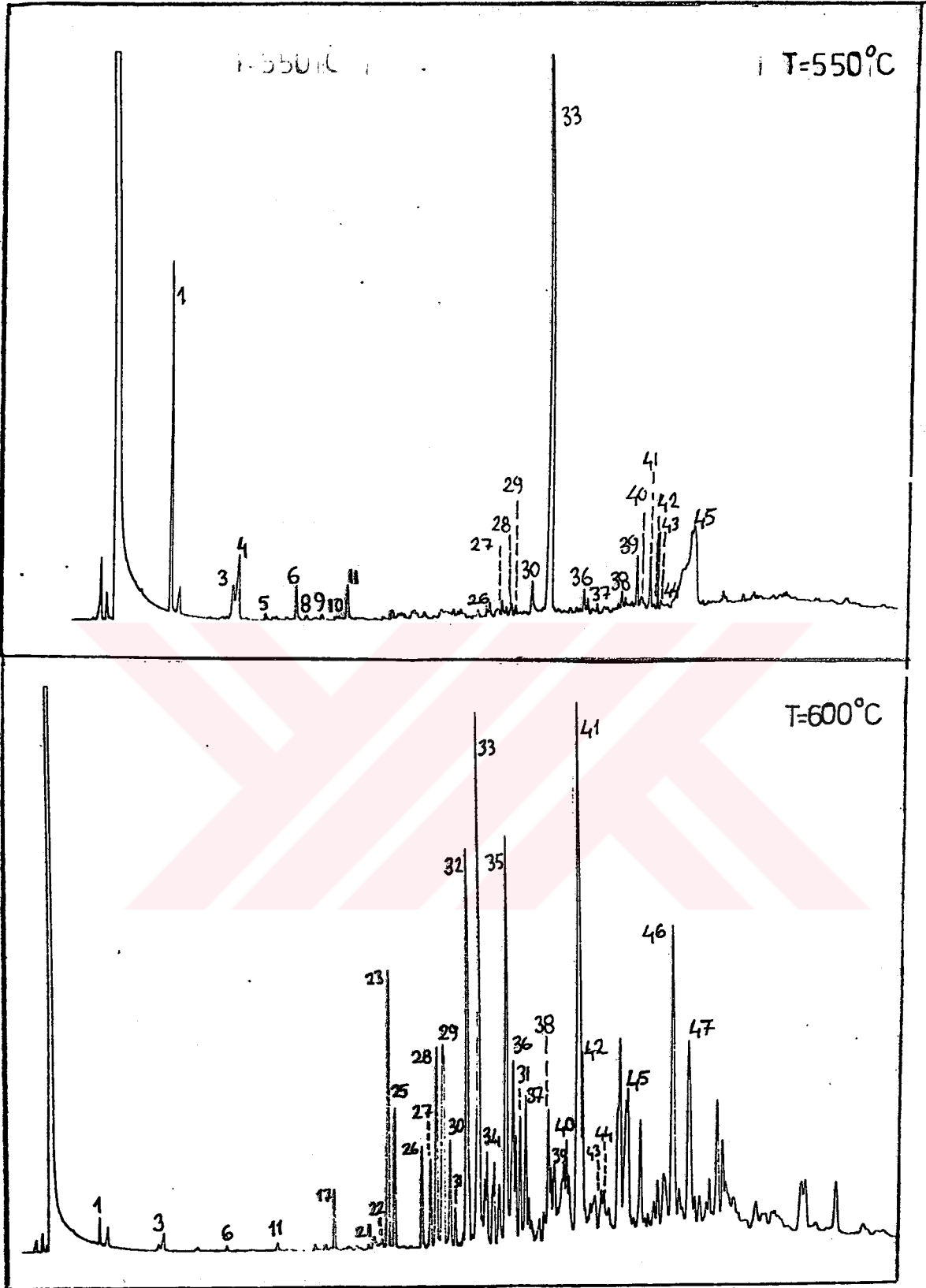


Şekil 4.10. Asfaltlenlerin GC kromotogramları  
 (-0,315+0,2 mm, piklerin isimleri Tablo  
 4.10 da verilmiştir)



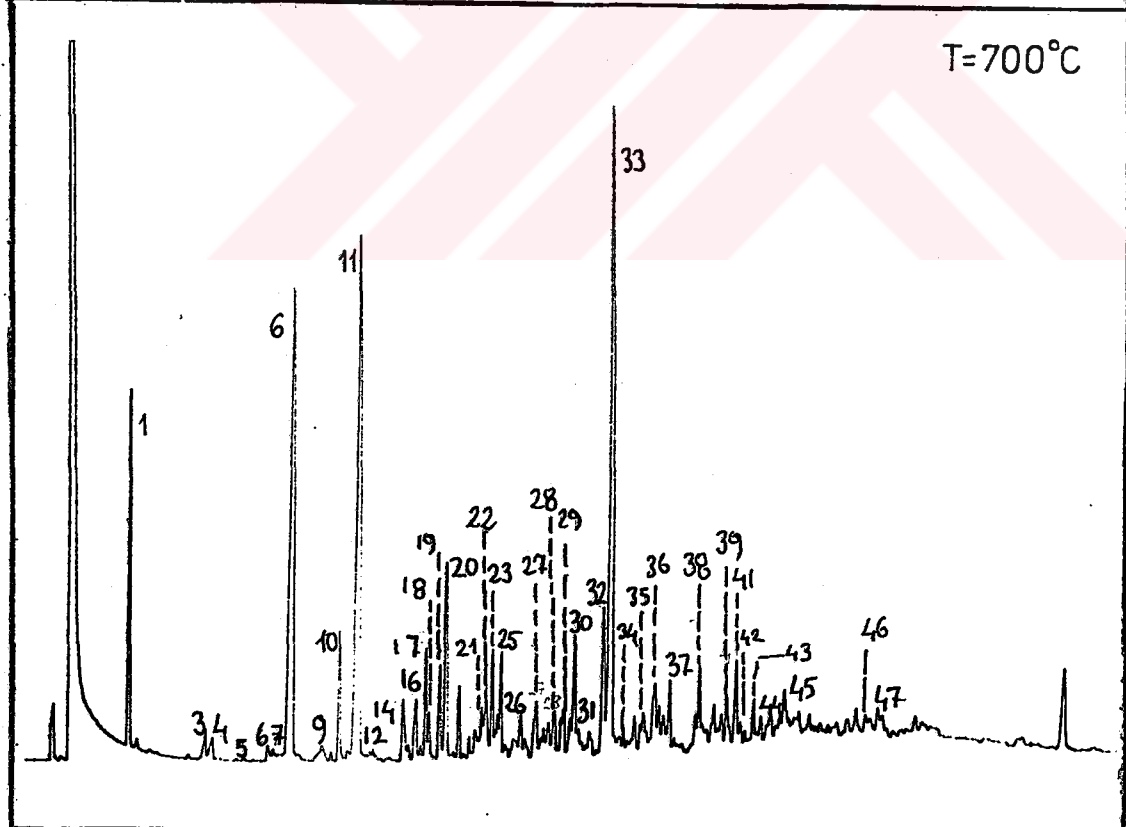
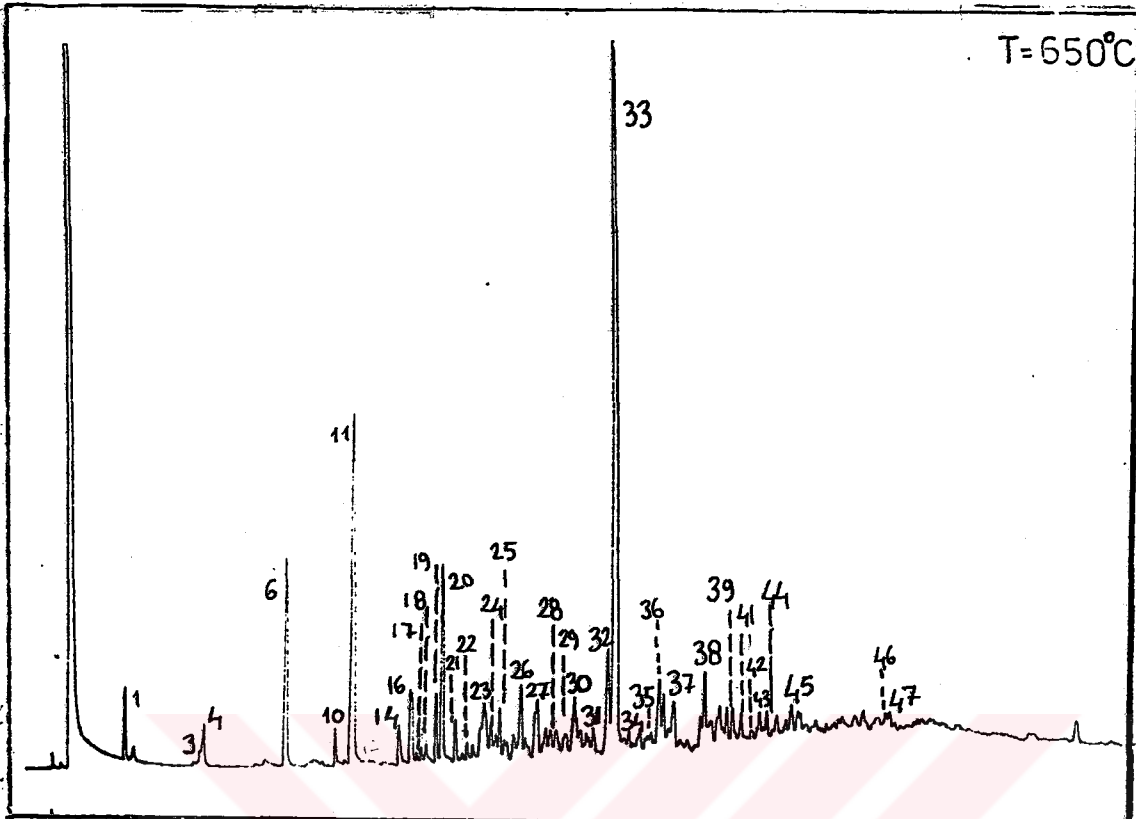


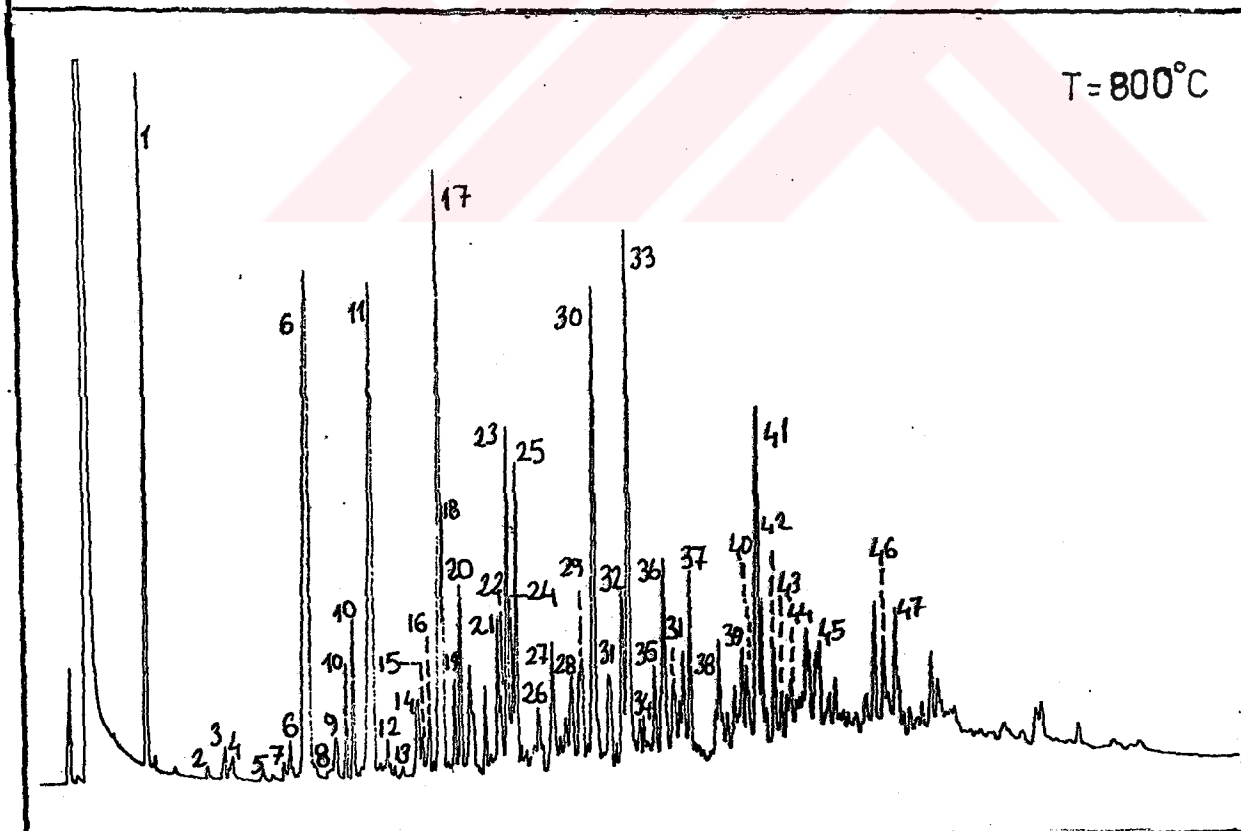
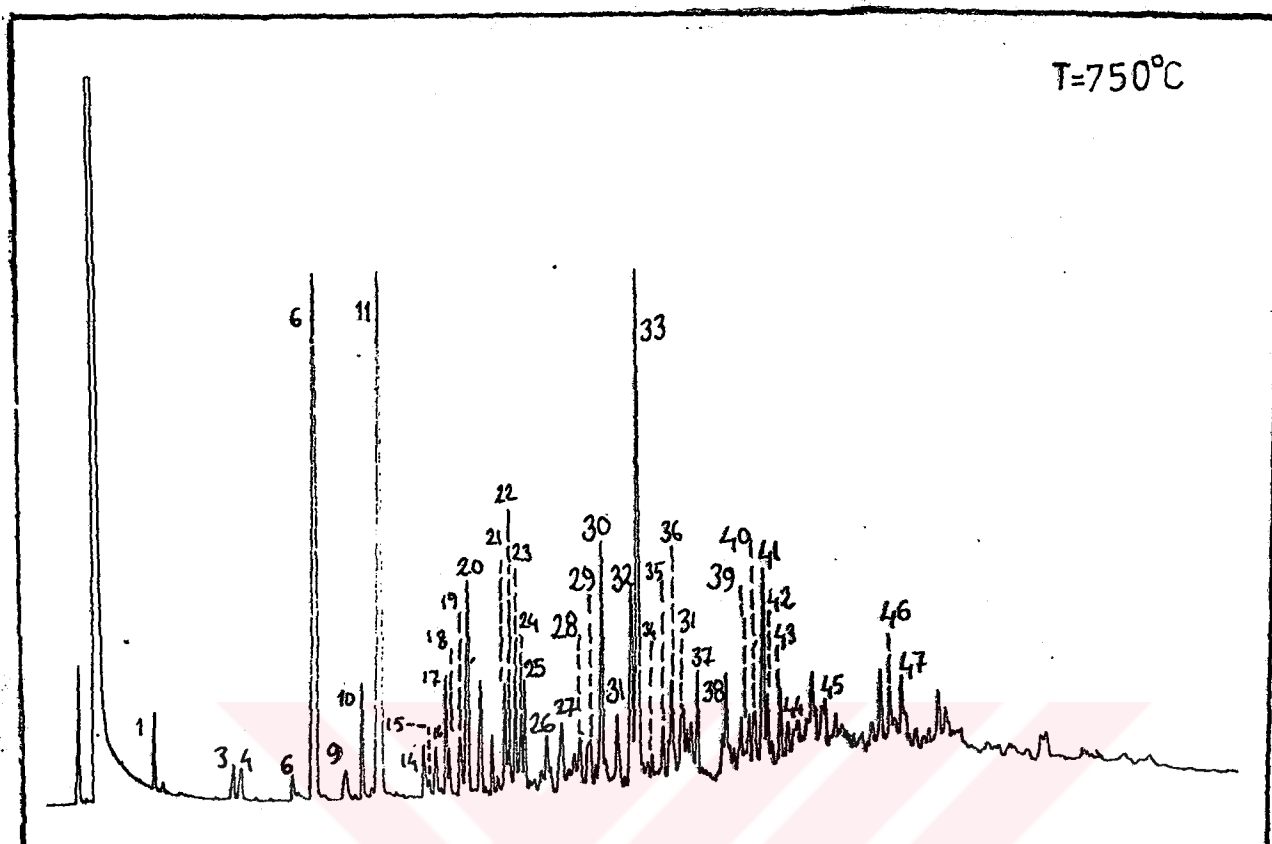




Şekil 4.11. Asfaltın GC kromatogramları

(-0,1 mm, piklerin isimleri Tablo 4.10 da verilmiştir)





Tablõ 4.10Asfaltın fraksiyonlarında tanımlanan maddeler (-0.315 +0.2  
ve -0.1 mm)

<u>Pik no</u>	<u>Bileşik adı</u>
1	Toluen
2	Propenil benzen
3	Fenol
4	C <sub>3</sub> benzen
5	İnden
6	C <sub>1</sub> -Fenol
7	C <sub>1</sub> benzen
8	2 <sup>4</sup> -metil benzofuran
9	3-metil inden
10	C <sub>2</sub> -fenol
11	Naftalin
12	Benzotiofen
13	4,7- dimetil benzofuran
14	C <sub>3</sub> -fenol
15	Dimetil inden
16	Dihidrobenzofuran
17	2-metil naftalin
18	1- metil naftalin
19	metil benzotiofen
20	1,2,4-trimetil, 5 propenil benzen
21	3-metil, 4-fenil, 3-büten 2-on
22	Asenaften
23	1,6-dimetil naftalin
24	1-fenil, 2-isopropilen siklopran
25	Dimetil naftalin
26	C <sub>4</sub> -fenol
27	Hegzametil benzen
28	Dimetil benzotiofen
29	2,3- dimetil naftalin
30	Asenaftalin
31	C <sub>3</sub> -naftalin
32	Siklodekan
33	THFden gelen stabilizatör
34	3-fenil furan
35	Dibenzofuran
36	Floren
37	Xanten
38	İsoparafin
39	2-metoksifloren
41	Dibenzotiofen
42	Antrasen/Fenantren
43	C <sub>14</sub> -alkan
44	C <sub>14</sub> -alken
45	Dimetilforen
46	Metil fenantren
47	Piren

Tablo 4.11. Asfaltten fraksiyonlarında tanımlanan maddelerinin kantitatif sonuçları (% pik alanı)

Pik no	-0.315+0.2 mm Sıcaklık (°C)					-0.1 mm sıcaklık (°C)					
	550	600	650	700	750	550	600	650	700	750	800
1	1.16	0.43	1.40	1.47	3.0	4.64	0.48	1.24	3.77	0.72	4.38
3	1.47	0.19	0.17	0.24	0.84	1.35	0.17	0.94	0.54	0.40	0.34
4	-	0.20	0.30	0.35	0.45	0.75	-	0.40	0.32	0.34	0.21
6	2.91	2.88	8.83	4.77	5.60	1.43	0.30	2.65	9.70	6.90	7.40
8	-	0.09	0.10	0.16	-	1.30	-	-	0.22	-	0.14
9	0.77	0.16	0.14	0.26	0.38	0.55	-	0.40	0.60	0.39	0.28
10	0.77	1.14	2.31	1.59	0.76	0.30	-	0.37	1.32	0.52	1.38
11	4.75	8.03	16.12	9.59	7.46	2.09	0.47	7.42	10.10	8.63	5.40
14	0.85	1.44	2.14	1.38	0.67	-	-	0.60	0.94	0.37	0.57
15	-	-	0.35	0.21	0.21	-	-	-	-	0.12	0.22
16	-	-	3.41	1.38	0.65	-	-	1.36	0.89	0.42	0.43
17	2.04	3.46	0.47	0.74	1.32	-	0.75	0.17	1.05	0.70	4.66
18	0.56	0.32	0.52	0.54	0.50	-	-	0.38	0.54	0.31	1.03
19	2.37	0.43	3.72	2.39	1.46	-	-	1.45	1.06	0.55	0.46
20	1.16	4.17	3.09	2.54	2.24	-	-	3.35	2.75	1.88	1.05
21	0.69	0.89	1.29	1.45	0.88	-	0.14	0.75	1.00	0.82	0.87
22	0.67	0.99	1.30	1.13	1.05	-	0.15	0.40	0.97	0.34	0.36
23	1.17	0.81	2.52	2.37	1.44	-	2.46	1.90	1.25	0.78	2.11
24	-	-	0.46	0.38	-	-	-	0.58	-	0.60	0.74
25	0.85	3.33	0.72	1.12	1.59	-	1.19	1.10	1.17	0.67	1.59
26	0.57	0.81	1.60	0.93	0.94	1.32	0.82	1.31	0.71	0.58	0.49
27	0.57	2.43	1.40	0.97	0.67	0.93	0.83	1.30	0.70	0.57	0.86
28	0.75	1.04	0.89	1.15	0.97	0.92	2.15	0.98	1.02	0.38	0.83
29	-	1.04	1.11	1.30	2.62	0.92	2.00	0.62	0.76	0.49	-
30	0.83	1.46	1.16	1.43	1.95	2.52	1.04	1.40	1.87	2.06	3.35
31	1.11	1.40	0.43	0.77	0.84	-	1.64	0.49	0.61	1.96	1.52
32	1.32	1.12	1.89	1.58	1.27	-	4.86	2.17	2.33	1.39	1.12
34	0.64	1.25	0.34	0.50	0.24	-	0.78	0.51	0.42	0.32	0.26
35	1.05	1.45	0.27	0.16	0.79	-	4.86	0.68	0.74	0.19	0.68
36	0.61	0.82	1.19	1.47	1.04	1.33	2.33	1.39	1.29	1.47	1.81
37	0.82	1.43	1.00	0.85	0.83	0.73	1.54	1.16	0.92	0.89	1.03
38	0.75	1.21	1.06	1.06	0.88	0.85	1.59	1.30	1.11	1.06	0.80
39	-	0.84	0.31	0.88	0.79	2.64	1.19	0.81	0.80	0.99	0.76
40	-	0.68	0.92	1.10	0.83	1.81	0.97	0.80	0.26	1.15	0.27
41	1.02	1.23	0.99	1.05	1.39	2.28	8.96	1.14	1.31	2.06	2.66
42	1.20	0.65	0.55	0.90	0.47	1.05	1.32	0.49	0.44	0.78	0.89
43	-	0.66	0.77	0.53	1.14	0.80	0.73	0.81	0.76	1.06	1.03
44	-	0.75	0.79	0.44	0.79	0.40	0.65	0.98	0.22	0.76	0.57
45	-	1.09	0.62	0.98	0.85	1.26	3.56	1.27	1.00	1.05	0.79
46	-	-	0.53	0.90	1.05	-	5.12	1.19	1.10	1.32	1.30
47	1.16	0.79	1.10	0.55	0.75	1.10	3.09	1.28	0.79	1.10	1.00
Doplama	33.43	50.32	67.68	53.76	49.40	33.22	56.14	47.63	57.29	47.11	55.64

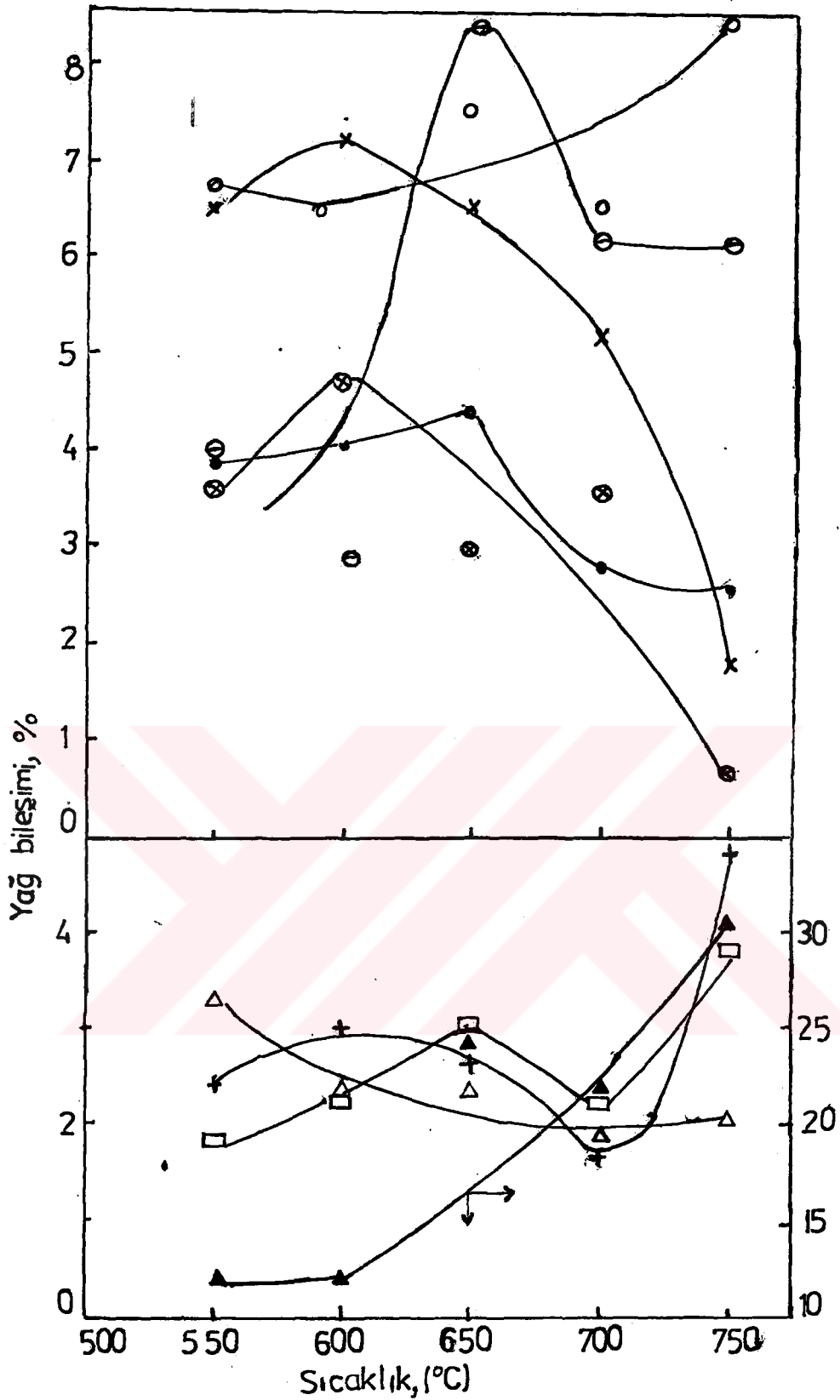
Tablo. 4.12 Yağ fraksiyonlarında temel gurupların miktarları (%)\*

Grup	-0.315 + 0.2 mm sıcaklık (°C)					-0.1 mm sıcaklık (°C)					
	550	600	650	700	750	550	600	650	700	750	800
Fenoller	3.97	2.7	8.29	6.12	6.06	1.15	2.36	3.69	7.01	4.02	5.79
Oksijenli Bileşikler	3.91	4.04	4.32	2.72	2.51	2.88	1.81	2.34	2.94	2.17	2.65
Kükürtlü Bileşikler	6.73	6.43	7.53	6.45	8.51	6.69	5.06	5.38	8.11	9.01	7.97
Benzen Türevleri	3.29	2.45	2.42	1.92	2.15	4.8	4.33	3.12	3.96	2.89	5.45
Naftalin ve türevleri	12.00	12.05	23.17	21.62	30.47	10.52	10.28	20.35	30.22	25.98	41.98
Floren ve Türevleri	2.42	3.02	2.63	1.71	4.82	4.68	4.11	5.76	7.99	6.78	5.85
Poliaromatikler	1.88	2.37	2.98	2.23	3.80	3.17	3.48	3.69	5.20	6.93	4.10
n alkanlar	6.45	7.22	6.49	5.18	1.77	12.91	7.55	1.27	3.36	2.43	1.31
Alkenler	3.62	4.64	2.95	3.59	0.63	7.88	4.38	0.47	0.90	0.88	0.50
Diğerleri	2.36	3.24	6.59	3.85	5.04	0.31	1.69	2.50	2.18	2.32	1.76
Toplam	46.63	48.23	67.37	55.39	65.76	54.99	45.05	48.57	71.87	63.41	77.36

%pik alanı

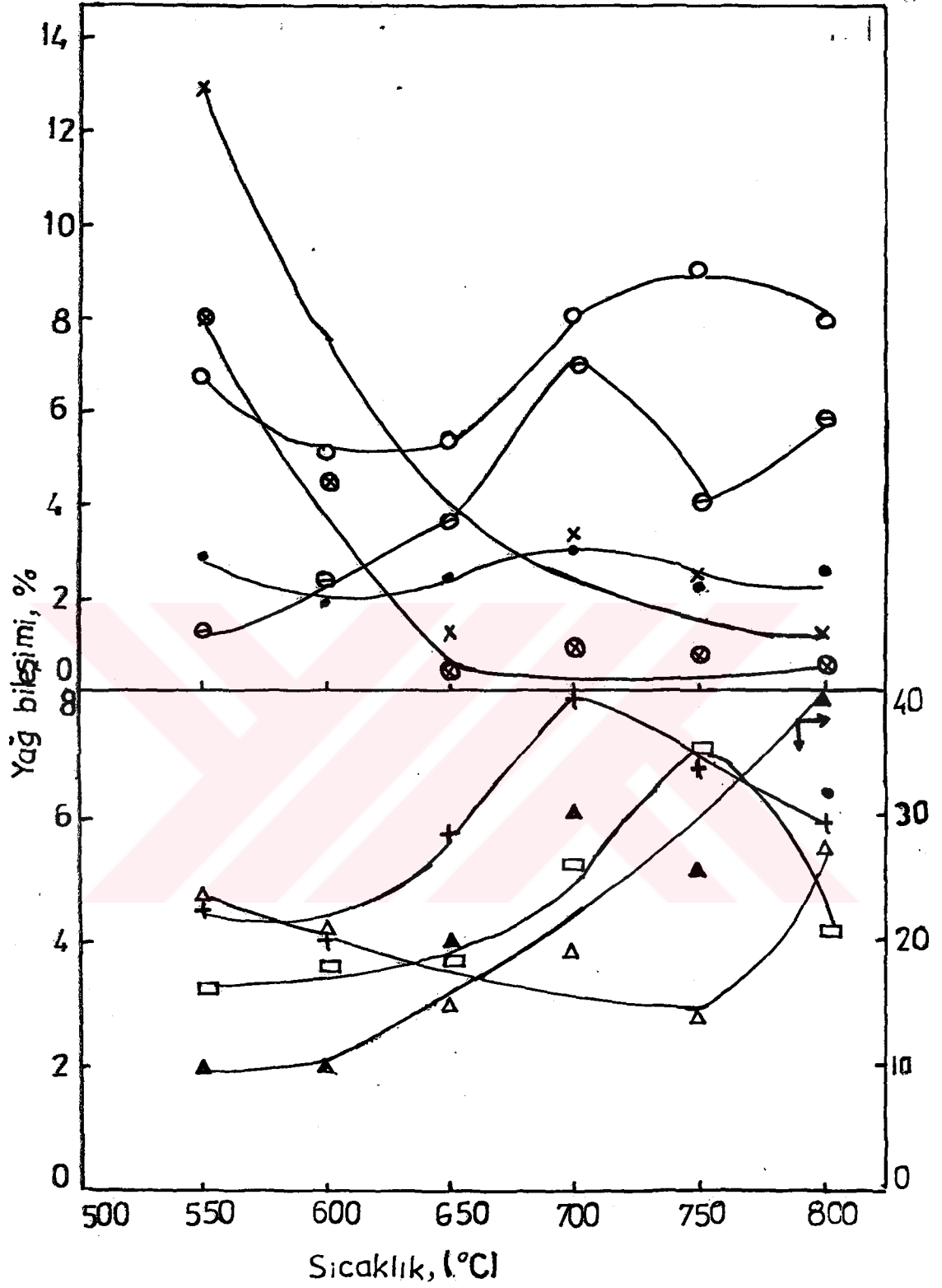
Tablo 4.13 Asfaltten fraksiyonlarında temel gurupların miktarları(% pik alanı)

Grup	-0.315 +0.2 mm sıcaklık (°C)					-0.1 mm sıcaklık (°C)					
	550	600	650	700	750	550	600	650	700	750	800
Fenoller	6.57	6.46	15.05	8.91	8.81	4.40	1.29	5.87	12.49	8.77	10.88
Oksijenli bileşikler	1.69	2.79	4.10	2.2	1.68	1.03	5.64	1.78	2.99	0.93	1.51
Kükürtlü bileşikler	4.14	2.70	5.60	4.59	3.82	3.20	11.11	3.57	3.39	1.71	2.18
Benzen türevleri	2.89	7.23	6.19	5.33	6.38	6.27	1.31	6.38	7.49	3.51	6.5
Naftalin ve türevleri	11.98	20.84	24.35	18.99	18.17	5.53	9.70	14.40	18.32	15.94	20.02
Floren ve türevleri	0.61	3.43	3.04	4.43	3.51	7.04	8.05	4.27	3.35	4.66	3.63
Poli-aramatikler	2.02	2.08	2.68	3.40	3.45	1.78	11.07	4.12	3.25	4.09	4.22
Diğerleri	3.53	4.79	6.67	5.91	3.58	3.97	7.97	7.24	6.01	7.50	7.40
Toplam	33.43	50.32	67.68	53.76	49.40	33.22	56.14	47.63	57.29	47.11	55.64

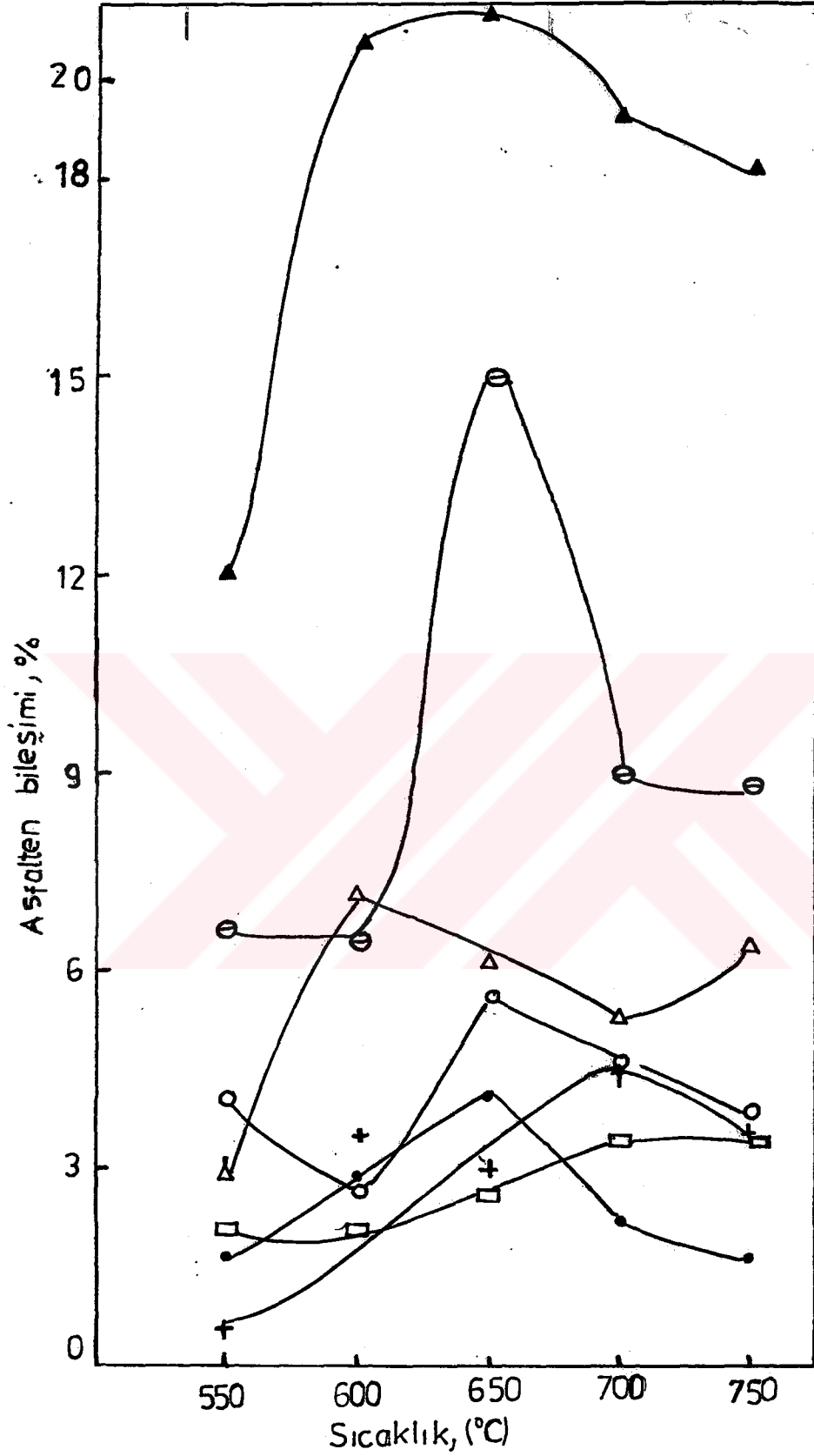


Şekil 4.12. Yağlarda bulunan temel grupların piroliz sıcaklığı ile değişimleri (P. boyutu:  $-0,315 \pm 0,2$  mm,  $\theta$ : fenoller, ●: oksijenli gruplar, ○: kükürtlü gruplar,  $\Delta$ : benzen türevleri,  $\blacktriangle$ : naftalin ve türevleri, +: floren ve türevleri,  $\square$ : poliaromatikler, X: n-alkanlar,  $\otimes$ : alkenler)

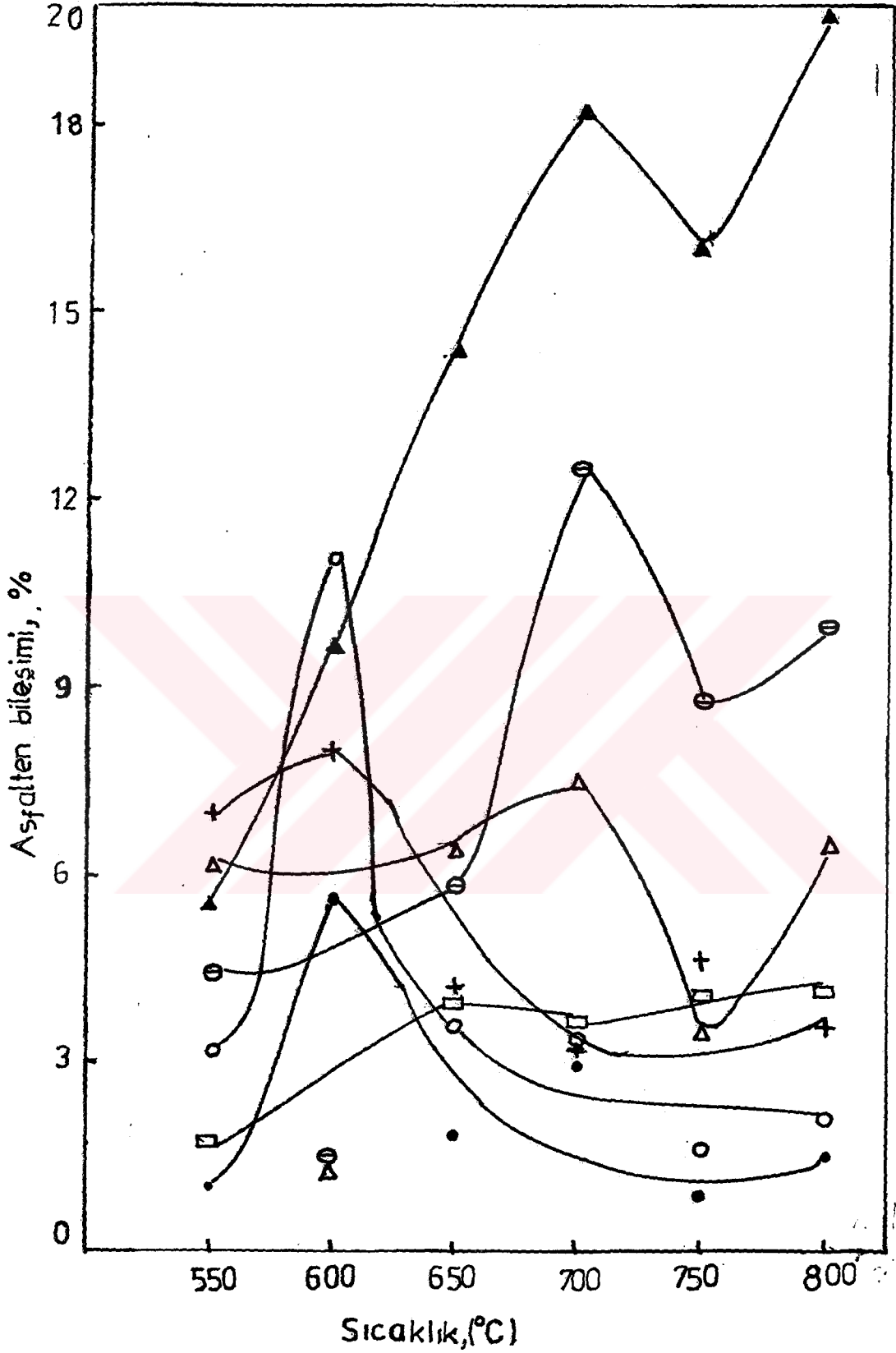




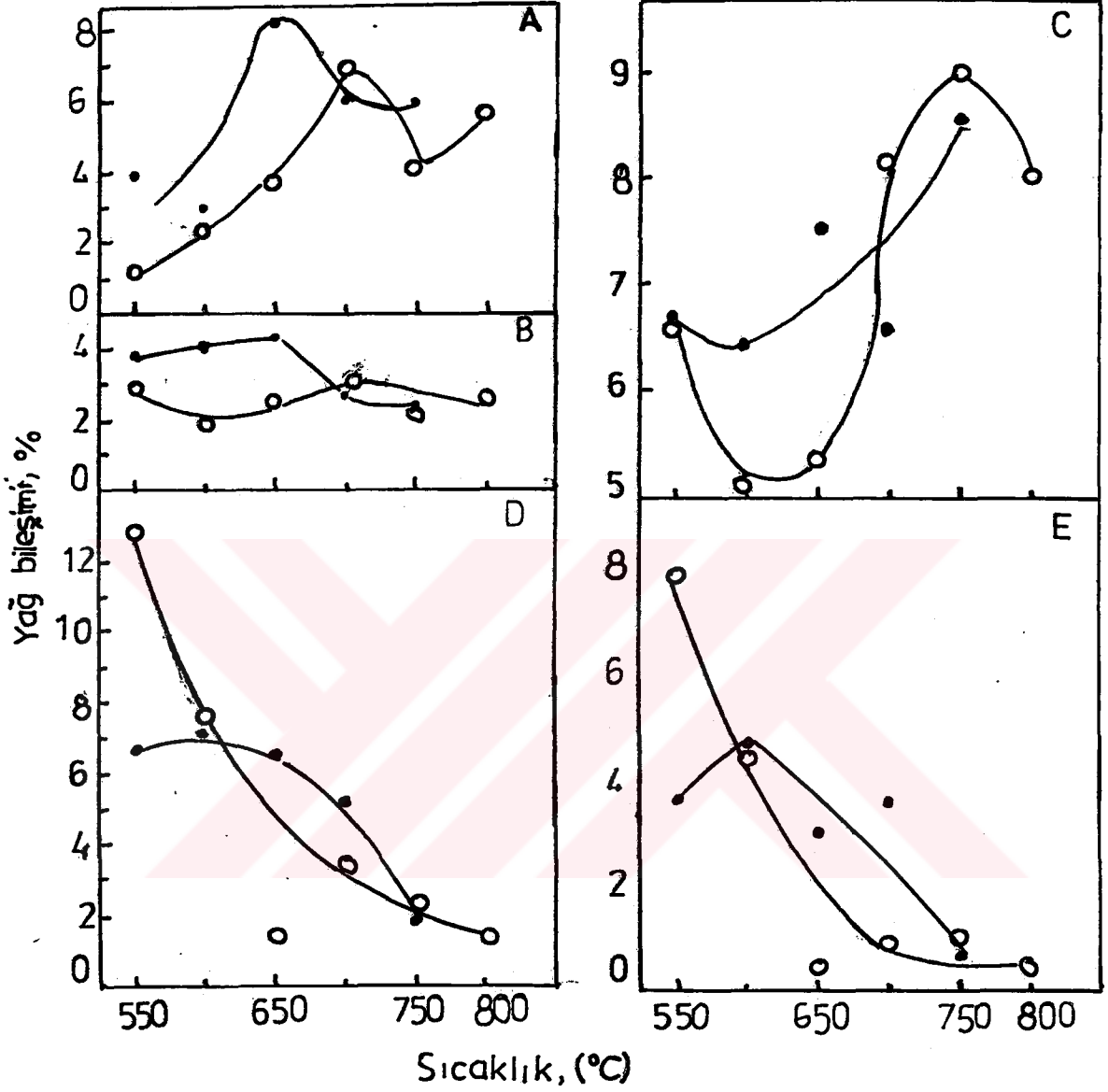
Şekil 4.13. Yağlarda bulunan temel gurupların piroliz sıcaklığı ile değişimleri (partikül boyutu: -0,1 mm, semboller Şekil 4.12 deki gibidir)



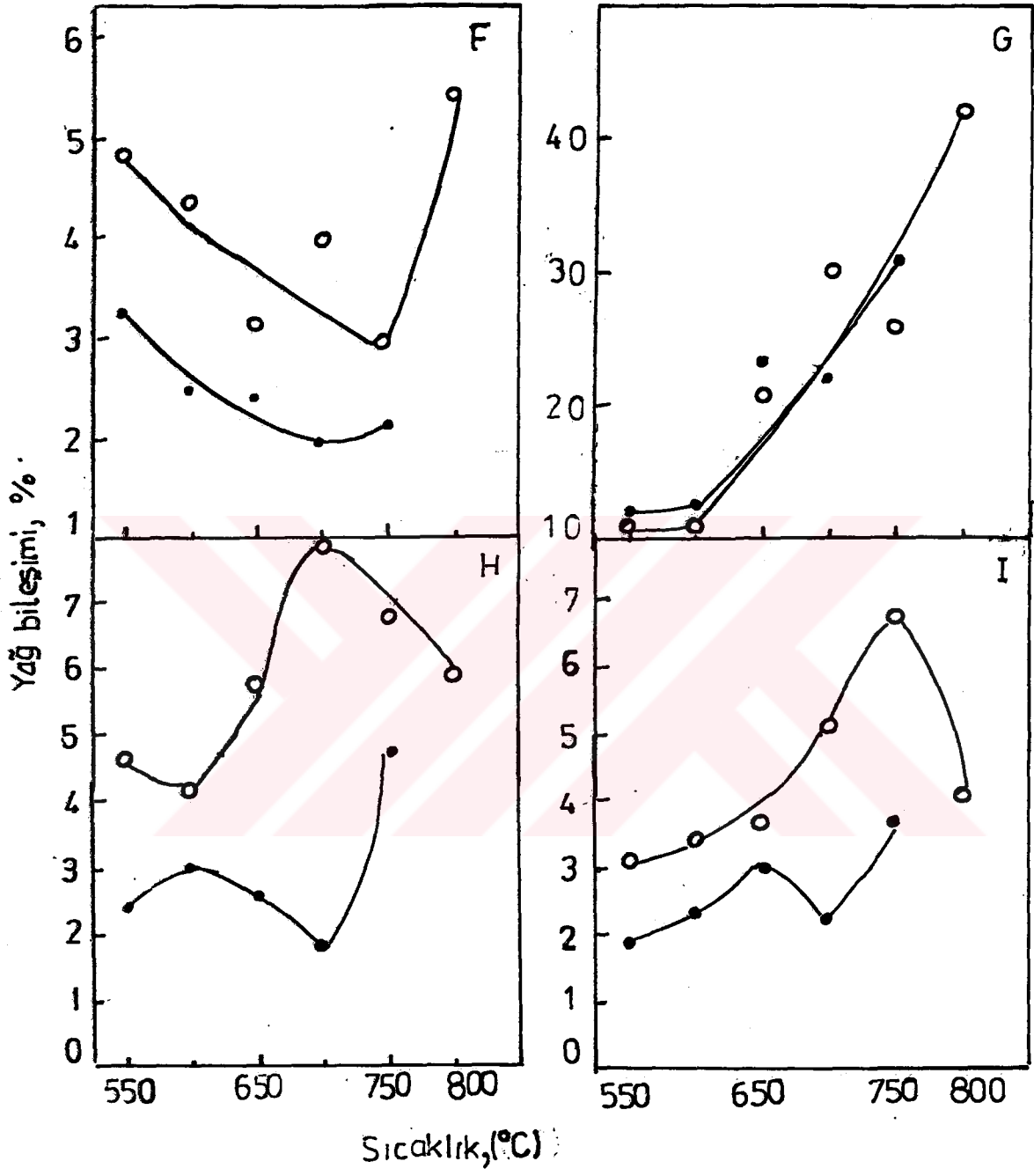
Şekil 4.14 Asfalttenlerde bulunan temel gurupların piro-  
liz sıcaklığı ile değişimleri (Partikül bo-  
yu:  $-0,315+0,2$  mm, semboller Şekil 4.12 de  
verilmiştir)

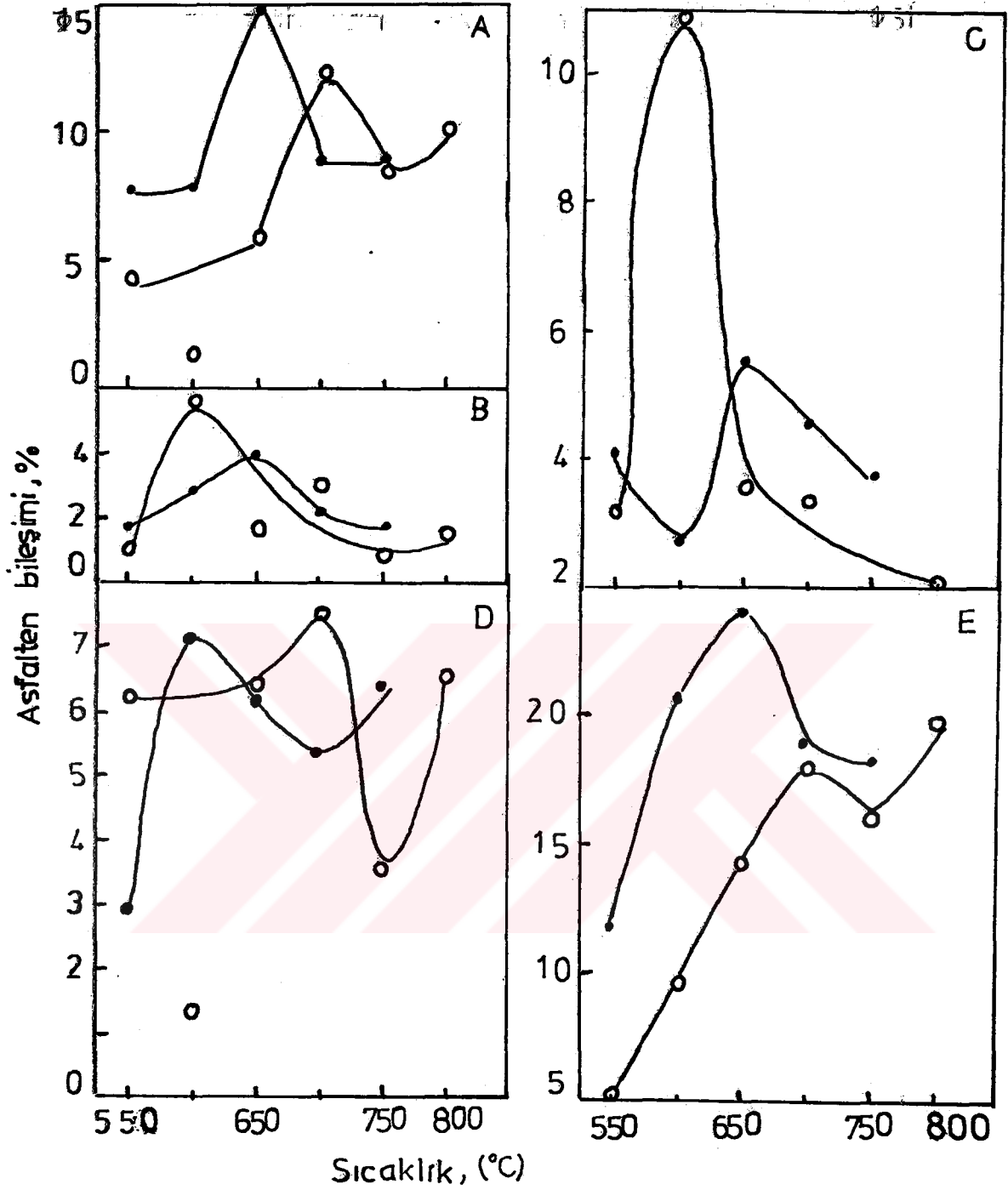


Şekil 4.15. Asfalttenlerde bulunan temel gurupların piro-liz sıcaklığı ile değışimleri (partikül bo-yutu: -0,1 mm, semboller Şekil 4.12 de veril-miştir.

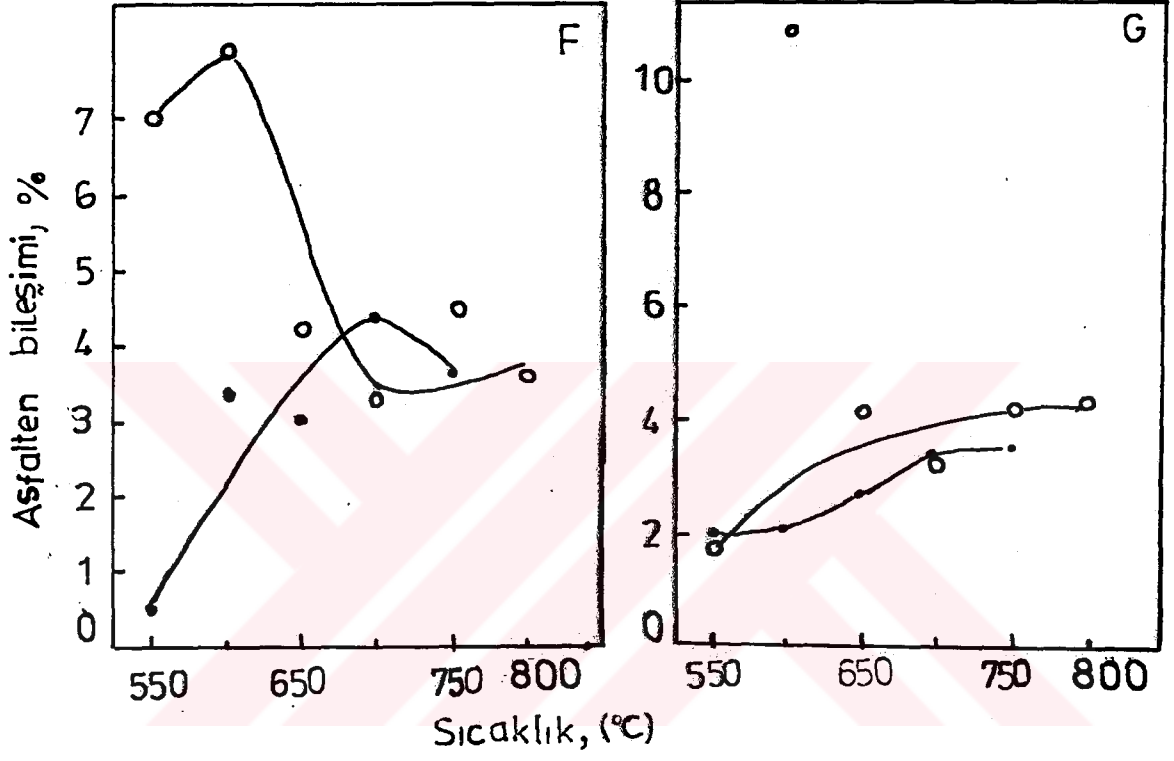


Şekil 4.16. Yağlarda bulunan temel grupların partikül boyutu ile değişimleri (A: Fenoller, B: oksijenli guruplar, C: kükürtlü guruplar, D: n-alkanlar, E: alkenler, F: benzen türevleri, G: naftalin ve türevleri, H: floren ve türevleri, I: poliaromatikler, ●: -0,351+0,2 mm, ○: -0,1 mm)





Şekil 4.17. Asfalttenlerde bulunan temel grupların partikül boyutu ile değişimleri (A: fenoller, B: oksijenli gruplar, C: kükürtlü gruplar, D: benzen türevleri, E: naftalin ve türevleri, F: floren ve türevleri, G: poliaromatikler, ●: -0.315 0,2 mm, ○: -0,1 mm)



#### 4.5. Gaz Analiz Sonuçları

Elde edilen gaz ürünlerin bileşimi  $-0.315 +0.2$  mm ve  $-0.1$  mm örnekler için sırasıyla Tablo 4.14-15'de verilmiştir. Kantitatif sonuçlar integratörden alınan % pik alanı değerlerine göre verilmiştir. Örnek kromotogram olarak  $+0.2$  mm örnekler için  $750^{\circ}\text{C}$ ,  $-0.1$  mm örnekler için  $750^{\circ}\text{C}$  da elde edilen GC kromotogramları Şekil 4.18'de verilmiştir.

Tablo 4.14-15 den de görüleceği gibi her iki boyuttaki örneklerde de gaz ürünün büyük bir bölümü CO ve  $\text{CO}_2$  den oluşmaktadır. Linyit gibi düşük ranklı ve oksijen içeriği yüksek kömürlerde CO ve  $\text{CO}_2$  miktarlarının fazla oluşu belirgindir (Scott ve Piskorz 1986, Teo ve Watkinson 1986, Desypris vd 1982).  $\text{H}_2$  gazı muhtemelen çok az oranda olması nedeniyle görülememiştir. Yine düşük ranklı kömürlerde,  $\text{H}_2$  miktarının çok az hatta hiç dedekte edilemediği literatürde belirtilmektedir (Xu ve Tomita 1987, Conti 1987). Gaz üründe CO ve  $\text{CO}_2$  in yanında metan ve etan oluşumu da belirgindir.

##### 4.5.1. Gaz ürün bileşimine sıcaklık ve partikül boyutunun etkisi.

Gaz ürün bileşiminin piroliz sıcaklığı ile değişimi  $+0.2$  ve  $-0.1$  mm örnekler için sırasıyla Şekil 4.19-20 de verilmiştir.

$+0.2$  mm örneklerde metanı etan ve bütan  $650^{\circ}\text{C}$  da maksimumdan geçip daha yüksek sıcaklıklarda düşmekte,  $-0.1$  mm örneklerde ise bu gazlar sıcaklıkla devamlı artmaktadır.



Aynı şekilde  $H_2S$  ve etilen gazları +0.2 mm örneklerde  $650^{\circ}C$  da maksimuma erişip sonra düşerken, -0.1 mm de etilen sürekli artmakta  $H_2S$  ise  $750^{\circ}C$  tan sonra düşmekte. Her iki boyuttada propilen gazı artan sıcaklıkla az da olsa artış göstermekte, propan ise düşmektedir.  $CO_2$  gazı her iki boyutta sıcaklıkla artmakta ancak +0.2 mm örneklerde  $650^{\circ}C$  dan sonra düşme başlamakta, aynı şekilde  $CO$  her iki boyutta sıcaklıkla düşmekte, +0.2 mm örneklerde  $650^{\circ}C$  dan sonra tekrar bir artma görülmektedir.

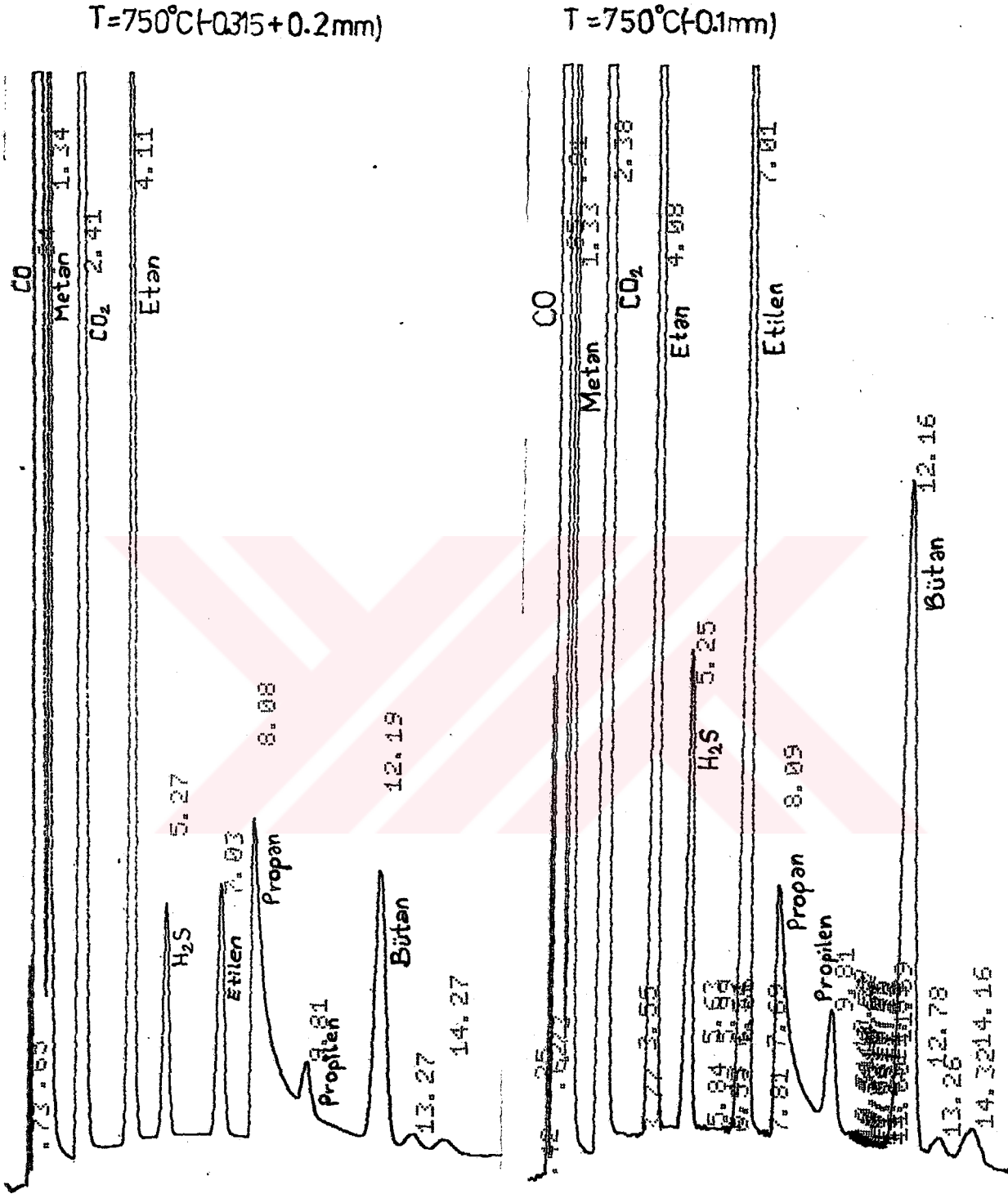
Şekil 4.2.1'de gaz ürünler iki boyut için karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi -0.1 mm örneklerde metan, etan ve etilen oranları daha fazladır.  $CO_2$  ise +0.2 mm örneklerde bir maksimumdan sonra düşerken -0.1 mm örneklerde artış devam etmekte,  $CO$  ise yüksek sıcaklıklarda -0.1 mm örneklerde daha azdır.  $H_2S$ , propilen ve propan gazları ise her iki boyutta da benzer değişimler göstermektedir.

Tablo 4.14 Gaz ürünün bileşimi (%) (-0.315±0.2 mm)

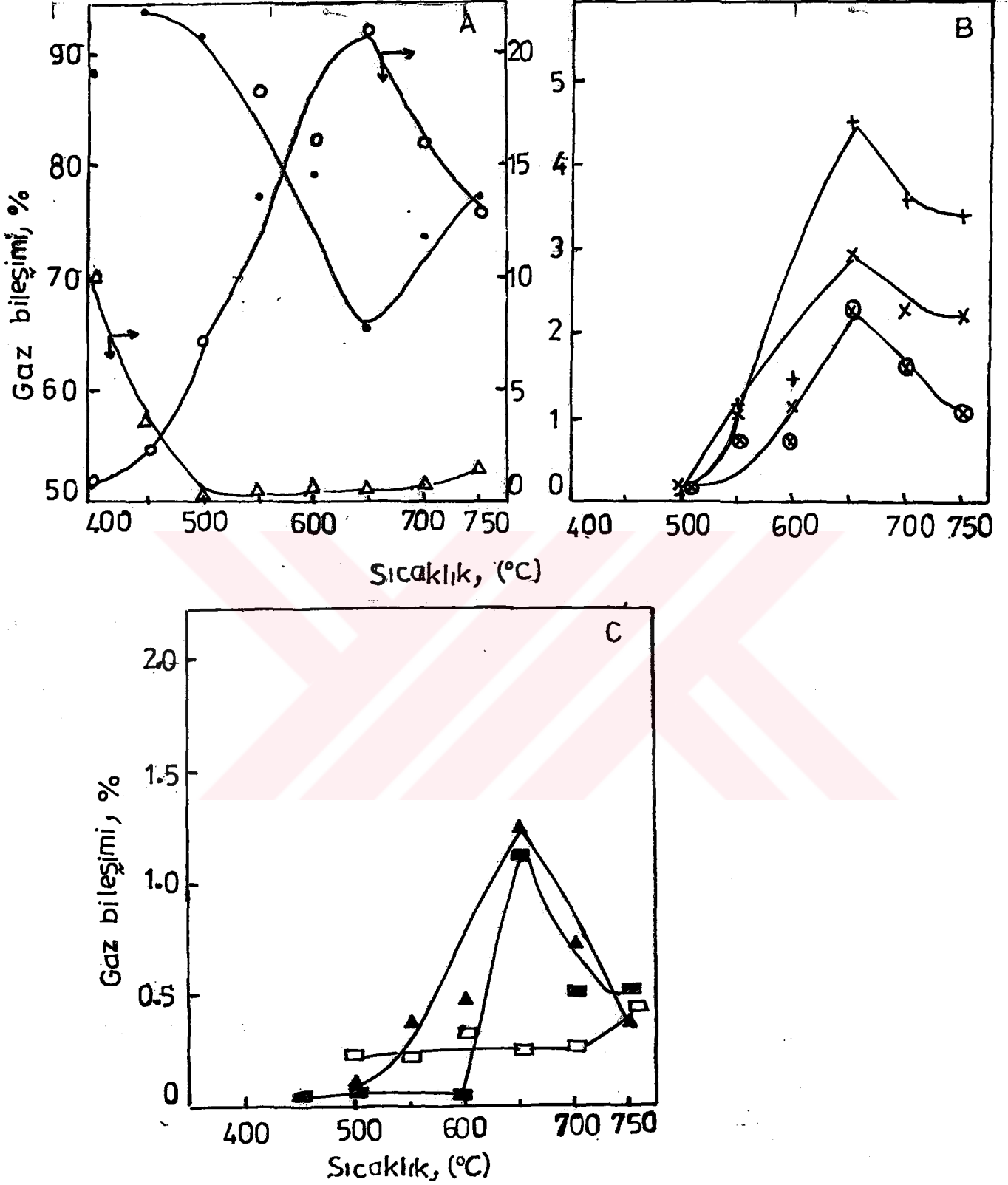
Sıcaklık (°C)	CO	Metan	CO <sub>2</sub>	Etan	H <sub>2</sub> S	Etilen	Propan	Propilen	Bütan
400	88.16	-	1.08	-	-	-	10.76	-	-
450	94.03	-	2.34	0.02	0.01	0.01	3.56	0.03	-
500	91.52	0.16	7.04	0.23	0.11	0.08	0.47	0.27	0.12
550	77.19	1.17	18.63	1.07	0.38	0.04	0.52	0.23	0.77
600	79.27	1.50	16.03	1.14	0.48	0.09	0.47	0.32	0.70
650	65.69	4.56	21.13	2.97	1.27	1.13	0.67	0.27	2.31
700	73.90	3.64	16.00	2.35	0.76	0.53	0.92	0.26	1.64
750	77.15	3.50	12.94	2.29	0.42	0.52	1.56	0.46	1.16

Tablo 4.15 Gaz ürünün bileşimi (%) (-0.1 mm)

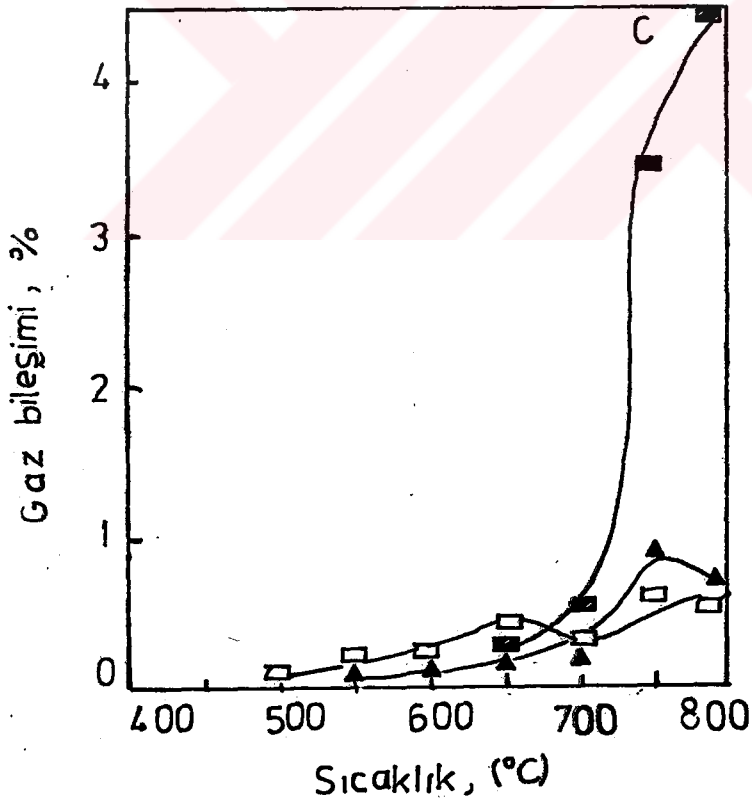
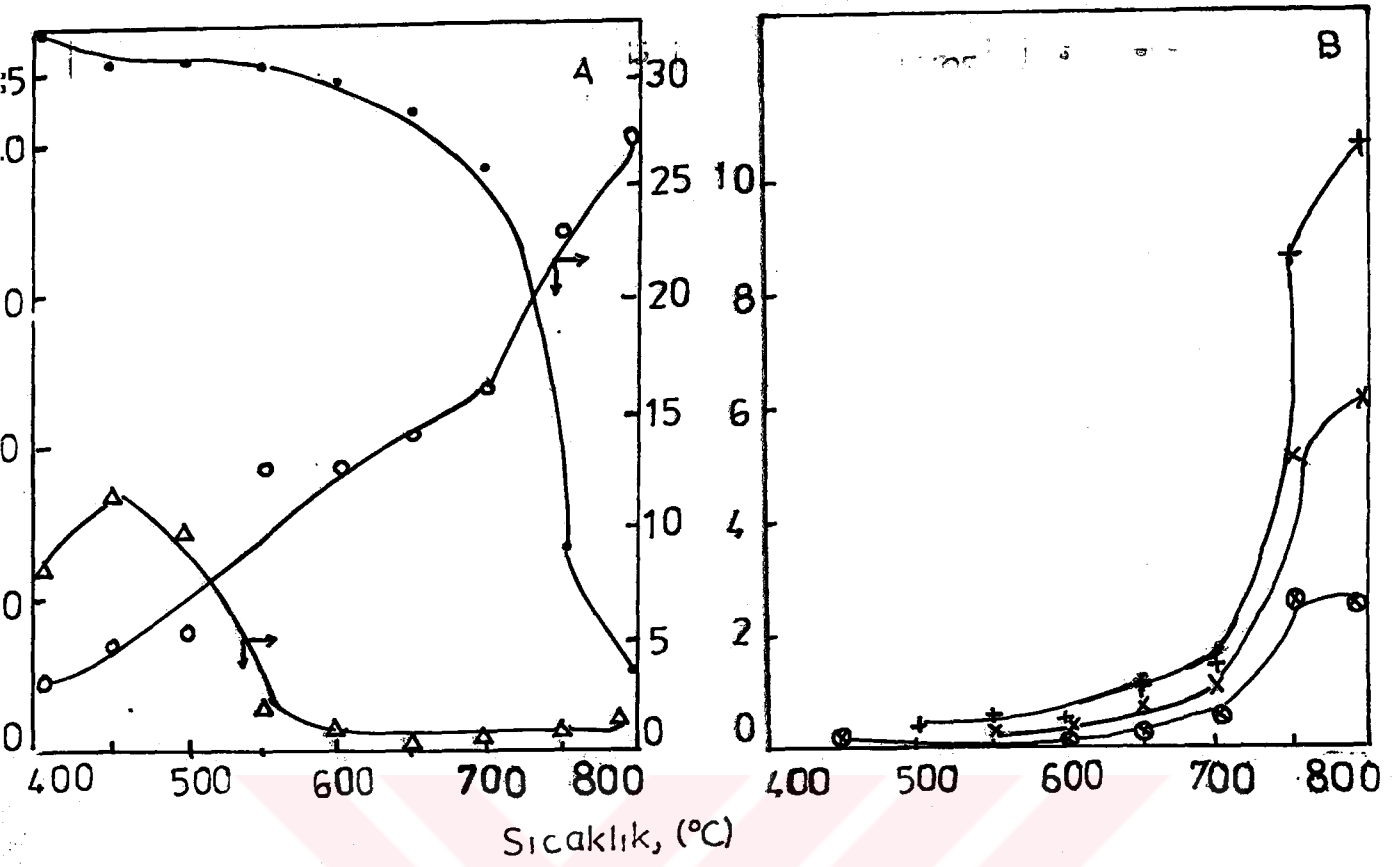
Sıcaklık (°C)	CO	Metan	CO <sub>2</sub>	Etan	H <sub>2</sub> S	Etilen	Propan	Propilen	Bütan
400	88.46	-	3.06	-	-	-	8.48	-	-
450	83.72	-	4.56	0.03	0.02	-	11.32	-	0.35
500	83.91	0.49	5.32	0.13	0.03	-	9.82	0.10	0.20
550	83.28	0.60	12.80	0.38	0.09	-	2.31	0.30	0.24
600	84.22	0.42	12.76	0.43	0.12	-	1.50	0.20	0.35
650	82.57	1.10	14.20	0.70	0.18	0.30	0.55	-	0.40
700	78.76	1.44	16.00	1.10	0.20	0.60	1.00	0.30	0.60
750	53.81	8.67	23.30	5.11	0.96	3.48	1.40	0.60	2.67
800	45.78	10.67	27.44	6.21	0.73	4.53	1.68	0.56	2.40



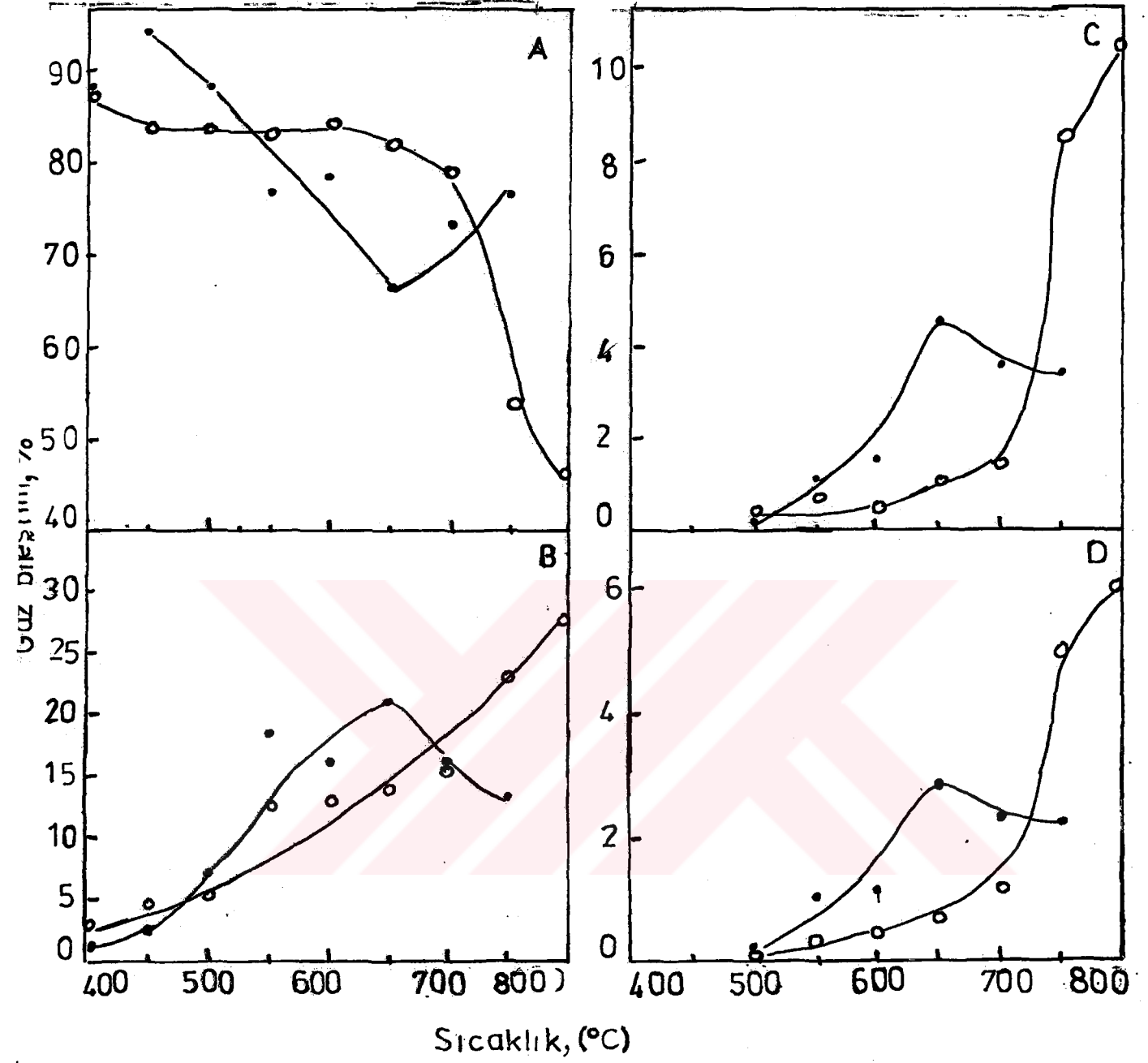
Şekil 4.18. Gaz ürünlerin kromotogramları



şekil 4.19. Gazın bileşiminin piroliz sıcaklığı ile değişimi (P. boyutu:  $-0.315 \pm 0,2$  mm, A) ●: CO, ○: CO<sub>2</sub>, △: propan, B) +: metan, x: etan, o: butan, C) ▲: H<sub>2</sub>S, ■: etilen, □: propilen)



Şekil 4.20. Gazın bileşiminin piroliz sıcaklığı ile değişimi (P.boyutu: -0.1 mm, semboller Şekil 4.19 da verilmiştir)

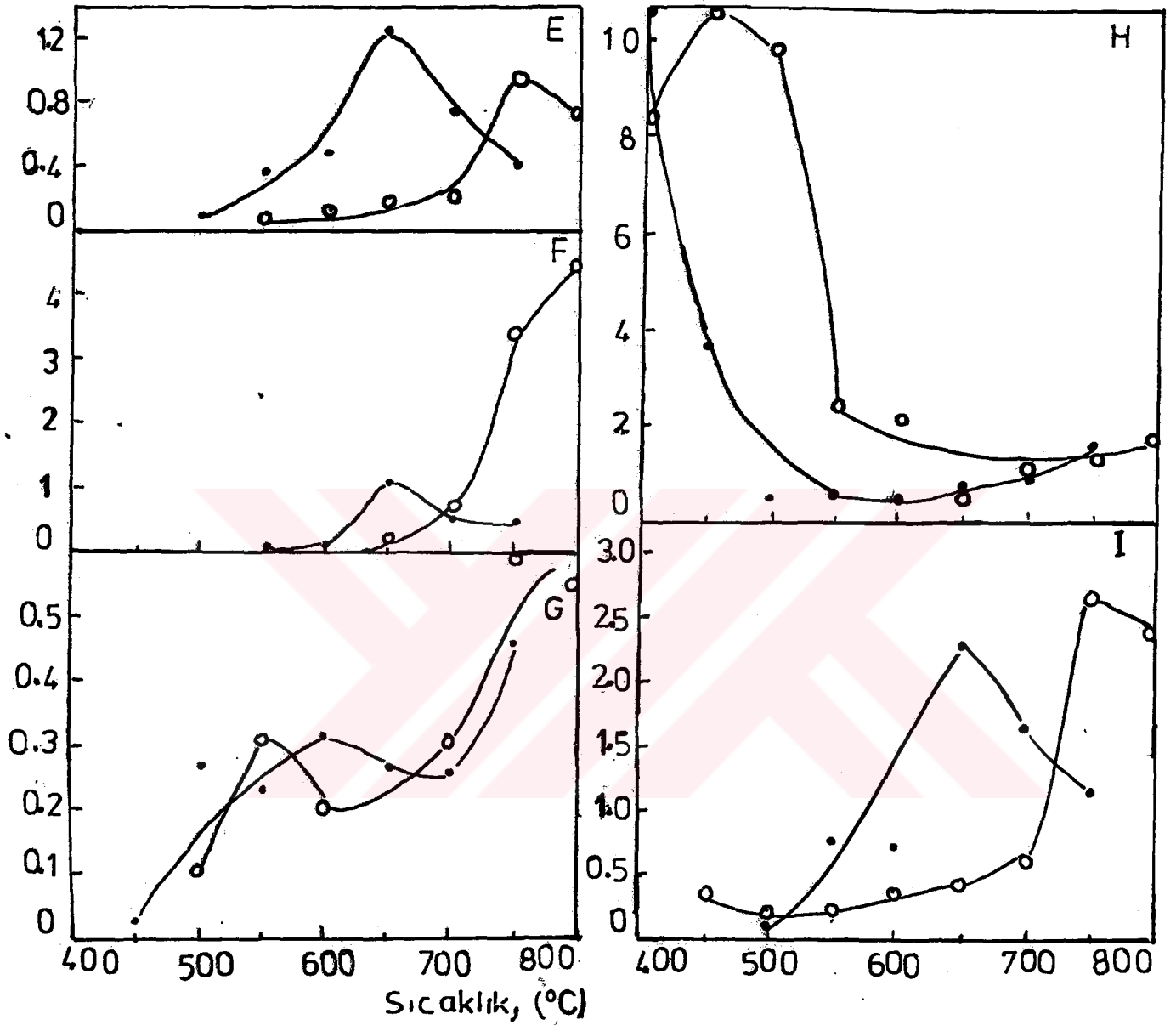


Şekil 4.21. Partikül boyutunun gaz bileşimine etkisi

(A: CO, B: CO<sub>2</sub>, C: metan, D: etan, E: H<sub>2</sub>S,

F: etilen, G: propilen, H: propan, I: bütan,

● : -0.315+0,2 mm, ○ : -0,1 mm)





## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1 Sonuçlar

Bu çalışmada, ısıtma bölgesinin uzunluğu 150 cm olan 7.5 cm çapında serbest düşmeli bir reaktörde Beypazarı (Ankara) linyitinin çabuk pirolizi incelenmiştir. Partikül boyutunun etkisini incelemek için  $-0.315 + 0.2$  mm ve  $-0.1$  mm olmak üzere iki farklı boyutta örneklerle çalışılmış, piroliz deneyleri  $400^{\circ}\text{C}$  dan başlayarak  $50^{\circ}\text{C}$ lık artırımlarla  $+0.2$  mm örneklerde  $750^{\circ}\text{C}$  a,  $-0.1$  mm örneklerde  $800^{\circ}\text{C}$  a kadar yapılmıştır. Piroliz sonunda elde edilen katı, sıvı ve gaz verimleri bulunmuştur. Gaz ürünler deney sistemine on-line bağlanan GC ile analizlenmiştir. Sıvı ürünler solvent fraksiyonlama yöntemi ile preasfalten, asfalten ve yağ fraksiyonlarına ayrıştırılmış, asfalten ve yağ fraksiyonları GC ve GC/MS sistemi ile analizlenmiştir.

İki farklı boyutta örneklerle yapılan deneyler sonunda, partikül boyutunun toplam ağırlık kaybı ve ürün verimlerini etkileyen bir parametre olduğu bulunmuştur. Kuru külsüz kömür temelinde toplam ağırlık kaybı,  $+ 0.2$  mm boyutunda  $750^{\circ}\text{C}$  da % 46.0,  $-0.1$  mm boyutundaki örneklerde  $800^{\circ}\text{C}$  da %65.1 bulunmuştur. Partikül çapının azalması ile örneğin reaktörde kalış süresinin artması bu durumun bir nedenidir, ayrıca partikül çapının küçülmesi ile ısı transferi ve difüzyon direçlerinin azalması da etken olabilir.

Elde edilen toplam ağırlık kaybı her iki boyutta da kısa analiz ile bulunan uçucu madde miktarından fazladır.  $750^{\circ}\text{C}$ 'da elde edilen toplam ağırlık kaybının kısa analizde bulunan uçucu maddeye oranı,  $+0.2$  ve  $-0.1$  mm örneklerde

sırasıyla 1.15 ve 1.54 dür. Ayrıca 750°C'da elde edilen katılarda kalan uçucu madde miktarı +0.2 ve -0.1 mm örneklerde sırasıyla %29.6 ve %23.6(kkt) dir. Piroliz sonunda elde edilen katıların bir başka proste, örneğin yakma proseslerinde, değerlendirilmesinde uçucu madde miktarı önemli bir etkidir. Bu bakımdan elde edilen katılarda hâlâ önemli oranda uçucu madde kaldığını söylemek mümkündür.

Uygulanan piroliz sıcaklığı ürün verimlerini ve bileşimini etkileyen bir parametredir. Her iki boyutta da sıcaklığın artışı ile gaz verimi artarken katı verimi düşmektedir. Sıvı verimi +0.2 mm örneklerde 650°C a kadar artmakta daha yüksek sıcaklıklarda ise düşmektedir, bu örneklerde maksimum susuz sıvı verimi 650°C da kurukülsüz temelde % 8 bulunmuştur. -0.1 mm örneklerde ise sıvı verimi sıcaklıkla sürekli artmakta olup, 800°C'da kuru külsüz temelde susuz sıvı verimi %5.9 bulunmuştur. -0.1 mm örneklerde gaz ürün verimi daha fazladır, 750°C da +0.2 ve -0.1 mm örneklerde gaz verimi (kkt) sırasıyla % 38.2 ve %48.4 dür.

Her iki boyutta da gaz ürünün büyük kısmını CO ve CO<sub>2</sub> gazları oluşturmaktadır. Düşük ranklı kömürlerle yapılan çalışmalarda bu durum literatürde de belirgindir. Kullanılan kömürün düşük ranklı ve oksijen içeriğinin yüksek oluşu bu duruma neden olan başlıca etkidir. Her iki boyuttada gaz üründe CO ve CO<sub>2</sub> in yanında metan, etan ve düşük sıcaklıklarda propan oluşumu belirgindir.

Sıvı üründe, +0.2 mm örneklerde yağların oranı genel olarak daha fazladır. -0.1 mm örneklerde, düşük sıcak-

lıklarda preasfaltların oranı artmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda preasfal

GC ve GC/MS analizleri sonucunda yağ ve asfaltelerde başlıca oksijen ve kükürt içeren heteroatomlu bileşikler, fenoller, 1-4 halkalı aromatik bileşikler bulunmaktadır. Yağlarda  $C_{14}$ - $C_{20}$  n-alkan-alken bileşikleri mevcut olup bunlar asfaltelerde bulunmamaktadır.

Yağ ve asfaltelerde her iki boyutta da naftalin ve türevleri diğer bileşiklere oranla daha fazladır. Bunun yanında yağlarda her iki boyutta fenoller, kükürtlü bileşikler ve n-alkanlar, asfaltelerde ise fenoller, kükürtlü bileşikler, benzen türevleri belirgindir.

## 5.2 Öneriler

Bu çalışmada sadece linyit örneği ile çalışılmıştır. Daha yüksek ranklı kömür örnekleri ile çalışılarak özellikle sıvı verimleri karşılaştırılabilir.

-0.1 mm örneklerde sıvı verimi sıcaklıkla sürekli artmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda deneyler yapılarak sıvı ürün veriminin sıcaklıkla davranımının incelenmesi yararlı olabilir.

Piroliz sonunda elde edilen önemli orandaki katı ürünün daha sonra bir başka proste değerlendirilmesi, piroliz işlemini çok daha ekonomik kılacaktır. Bu açıdan katının örneğin gazlaştırma veya yakma proseslerinde değerlendirilebilirliğinin incelenmesi için karakterizasyonu önemli bir husustur. Bu amaçla katı ürünlerde yüzey alanı ve gözenek yapısının, gazlaştırma reaktivitesinin, oksidasyon eğiliminin belirlenmesi yararlı olabilir.

Sıvı ürünlerde elde edilen fraksiyonların daha ileri ayırmalarla alt fraksiyonlara ayrıştırılması sıvı ürünün yapısal analizi hakkında daha geniş bilgi vermesi bakımından yararlı olacaktır.

## K A Y N A K L A R

AKALIN, M., KÜÇÜKBAYRAK, S., ve KADIOĞLU, E., 1986. Çayırlıhan linyitinin kükürdünün CO<sub>2</sub> ortamında yapılan karbonizasyonla giderilmesi, Isı Bilimi ve Tekniği, 9(4), 35-40.

ANTHONY, D.B., HOWARD, J.B., HOTTEL, H.C., ve MEISSNER, H.P. 1974. Rapid devolatilization of pulverized coal, 15. Int. Symposium on Combustion, the Combustion Institute, Pittsburgh.

ANTHONY, D.B., HOWARD, J.B., HOTTEL, H.C., ve MEISSNER, H.P. 1976. Rapid devolatilization and hydrogasification of bituminous coal, Fuel, 55, 121-128.

ARENDRT, P., ve VAN HEEK, K.H., 1981. Comparative investigations of coal pyrolysis under inert gas and H<sub>2</sub> at low and high heating rates and pressures up to 10 MPa, Fuel, 60, 779-787.

ARIOĞLU, E., ve KURAL, O., 1988. Linyit ve Kullanım Alanları, Kömür Kimyası ve Teknolojisi, (Ed .O.Kural), 10. bölüm, İstanbul.

BADZIOCH, S., ve HAWKSLEY, P.G.W., 1970. Kinetics of thermal decomposition pulverized coal particles, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 9(4), 521-530.

BLIEK, A., POELJE, W.M.V., SWAAI Z, W.P.M. BECKUM, F.P.H., 1985. Effects of intraparticle heat and mass transfer during devolatilization of a single coal particle, AIChE Journal, 31(10), 1666-1981.

BÜYÜKTÜR, A.R., 1983. Türkiye kömür yatakları ve kullanılması, 1. Yanma Sempozyumu, Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Bursa.

CHITSORA, C.T., MUHLEN, H.J., VAN HEEK, K.H., ve JUNG TEN, H., 1987. The influence of pyrolysis conditions on the reactivity of char in H<sub>2</sub>O, Fuel Processing Technology, 15, 17-29.

CLIFF, D.I., DOOLAN, K.R., MACKIE, J.C., ve TYLER, R.J., 1984. Products from rapid heating of a brown coal in the temperature range 400-2300°C, Fuel, 63, 394-400.

CONTI, L., ve RAUSA, R., 1987. Flash pyrolysis of an Italian low rank coal, Fuel Processing Technology, 17, 107-115.

- ÇULFAZ, A., ve ESER, S., 1985. Katı yakıtların ısıl bozunma ürünleri verim ve bileşimleri, Doğa Bilim dergisi, B, 9, 1-11.
- DESYPRIS, J., MURDOCH, P., ve WILLIAMS, A., 1982. Investigation of the flash pyrolysis of some coals, Fuel, 61, 807-816.
- DURIE, R.A., 1982. Coal properties and their importance in the production of liquid fuels-an overview, Fuel, 61, 883-888.
- EDDINGER, R.T., FRIEDMAN, L.D., ve RAU, E., 1966. Devolatilization of coal in a transport reactor, Fuel, 45, 245-252.
- EKİNCİ, E., SARAÇ, S., ve BARTLE, K.D., 1982. Characterization of pyrolysis products of Harbolite and Avgamasya asphaltites: comparison with solvent extracts, Fuel, 61, 346-350.
- FURIMSKY, E., BELANGER, R., ve JORGENSEN, J.G., 1982. The pyrolysis of Canadian coals for production of fuels and petrochemicals, Atlantic Research Laboratory Technical Report 30, Canada.
- GAVALAS, G.R., 1982. Coal Science and Technology 4: Coal pyrolysis, Elsevier Scientific Publishing Company.
- GÜRÜZ, G., 1982. Sulfur removal from lignites by low-temperature carbonization, Fuel Processing Technology, 5, 183-201.
- HOWARD, J.B., 1981. Fundamentals of Coal Pyrolysis and Hydropyrolysis, Chemistry of Coal Utilization (Ed. Elliott, M.A.), 2. Supp. Vol., 12. Bölüm, John Wiley and Sons.
- JUNGTEN, H., ve VAN HEEK, K.H., 1979. An update of German non-isothermal coal pyrolysis work, Fuel Processing Technology, 2, 261-293.
- JUNGTEN, H., ve VAN HEEK, K.H., 1968. Gas release from coal as a function of the rate of heating, Fuel, 47(2), 103-117.

- KO, G.H., PETERS, W.A., ve HOWARD, J.B., 1987. Correlation of tar yields from rapid pyrolysis with coal type and pressure, *Fuel*, 66, 1118-1122.
- KOBAYASHI, H., HOWARD, J.B., ve SAROFIM, A.F. 1976. Coal devolatilization at high temperatures, 16. Int. Symposium on Combustion, MIT, Massachusetts.
- KUMAR, P., KUCHHAL, R.K., CHANDOLA, H.C., ve GUPTA, P.L., 1987. Characterization and compositional study of lighter fractions from coal-derived liquids, *Fuel*, 66, 1036-1045.
- NEAVEL, R.C., 1981. Origin, Petrography and Classification of Coal, *Chemistry of Coal Utilization*, (Ed. Elliott, M.A.), 2. Supp. Vol., 3. bölüm, John Wiley and Sons.
- NSAKALA, N., WALKER, Jr., P.L., ESSENHIGH, R.H., 1987. Characteristics of chars produced by pyrolysis following rapid heating of pulverized coal, U.S. Department of Energy Technical Report 2.
- OWEN, J., 1981. Conversion and uses of liquid fuels from coal, *Fuel*, 60, 755-761.
- ÖZPEKER, I., 1988. Kömürün oluşumu Petrografisi ve Sınıflandırılması, *Kömür Kimyası ve Teknolojisi* (Ed. O.Kural), 2. Bölüm, İstanbul.
- PETERS, W., ve BERGLING, H., 1965. Kinetics of the rapid degasification of coals, *Fuel*, 44, 317-331.
- PIŞKIN, S., 1988. Kömürlerin Sıvılaştırılması. Kömür Kimyası ve Teknolojisi, (Ed. O.Kural), 15. Bölüm, İstanbul.
- PITT, G.J., ve MILLWARD, G.R., 1979. *Coal and Modern Coal Processing: An Introduction*, Academic Press, London.
- SCARONI, A.W., WALKER, P.L., ve ESSENHIGH, R.H., 1981. Kinetics of lignite pyrolysis in an entrained-flow, isothermal furnace, *Fuel*, 60, 71-76.
- SCOTT, D.S. ve PISKORZ, J., 1986. Pyrolysis of low rank Canadian coals, *Fuel Processing Technology*, 13, 157-186.
- SMITH, H.I., ve WERNER, G.J., 1976. *Coal Conversion Technology*, Noyes Data Corporation.
- SPEIGHT, J.G., 1986. The co-processing of coal with heavy feedstocks, *Fuel Processing Technology*, 13, 215-232



- STANGEBY, P.C., ve SEARS, P.L., 1981. Rapid pyrolysis and hydrolysis of Canadian coals, *Fuel*, 60, 131-135.
- STEINBERG, M., 1982. The flash pyrolysis and hydrolysis of coals, Atlantic Research Laboratory. Technical Report 30, Canada.
- STOMPTEL, Z.J., BARTLE, K.D., ve FRERE, B., 1982. Structural analysis of tars from fluidized-bed pyrolysis of coal, *Fuel*, 61, 817-823.
- SUUBERG, E.M., PETERS, W.A., ve HOWARD, J.B., 1977. Product composition and kinetics of lignite pyrolysis, American Chemical Society, Div. of Fuel Chemistry, Preprint, 22(1). 112-136.
- SUUBERG, E.M., UNGER, P.E., ve LILLY, W.D., 1985. Experimental study on mass transfer from pyrolysing coal particles, *Fuel*, 64, 956-962.
- TAMHANKAR, S.S., SEARS, J.T., ve WEN, C.Y., 1984. Coal pyrolysis at high temperatures and pressures, *Fuel*, 63, 1230-1235.
- TEO, K.C., ve WATKINSON, A.P., 1986. Rapid pyrolysis of Canadian coals in a miniature spouted bed reactor, *Fuel*, 65, 949-959.
- TORREST, R.S., ve VAN MEURS, P., 1980. Laboratory studies of the rapid pyrolysis and desulphurization of a Texas lignite, *Fuel*, 59, 458-464.
- TROMP, P.J.J., ve MOULIJN, J.A., 1988. Slow and Rapid pyrolysis of coal, New Trends in Coal Science NATO ASI, D.Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland/Boston, USA (Baskıda).
- TSE 1051, 1972. Turb ve linyitlerde volumetrik metodla rutubet tayini, TSE, Ankara.
- TYLER, R.J., 1980. Flash pyrolysis of coals. Devolatilization of bituminous coals in a small fluidized-bed reactor, *Fuel*, 59, 218-226.
- XU, W.C., ve TOMITA, A., 1987. Effect of coal type on the flash pyrolysis of various coals, *Fuel*, 66, 627-631.



WEN, C.Y., ve DUTTA, S., 1979. Rates of Coal Pyrolysis and Gasification Reactions, Coal Conversion Technology (Ed. Wen, C.Y., ve Lee, E.S.), Addison Wesley Publishing Company, Massachusetts.

**T. C.**  
**Yükseköğretim Kurulu**  
**Dokümantasyon Merkezi**

