

**BİTÜMLÜ ŞİST VE LİNYİTLERDEN
BİRLİKTE PİROLİZ YÖNTEMİYLE
SENTETİK YAKIT ELDESİ**

35244

Kim. Y. Müh. Sevgi ŞENSÖZ

**Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.**

Danışman : Prof. Dr. Ersan PÜTÜN

Kasım-1994

**BİTÜMLÜ ŞİST VE LİNYİTLERDEN
BİRLİKTE PİROLİZ YÖNTEMİYLE
SENTETİK YAKIT ELDESİ**

Kim.Y.Müh. Sevgi ŞENSÖZ

Doktora Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

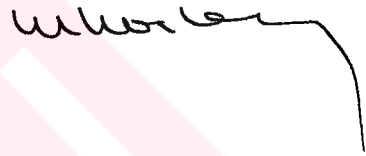
1994

Sevgi ŞENSÖZ'ün DOKTORA tezi olarak hazırladığı "Bitümlü Şist ve Linyitlerden Birlikte Piroliz Yöntemiyle Sentetik Yakıt Eldesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

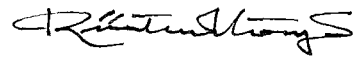
28 // 1994

Üye : Prof. Dr. Erhan Pütün 

Üye : Prof. Dr. M. Ercengiz Yıldırım 

Üye : Doç. Dr. Ö. Mete Koçkar 

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 14-12-1994..... gün
ve 94-26/3..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Rüstem KAYA

Enstitü Müdürü

ÖZET

Petrol eşdeğeri sentetik sıvı yakıtlara ve organik kimyasal maddelere kaynak oluşturan petrol türevi hammaddelere gereksinim giderek artmaktadır. Bu gereksinimleri karşılayacak enerji kaynaklarından birisi de bitümlü şistlerdir. Bitümlü şistler ülkemizde linyit rezervlerinden sonra ikinci en büyük katı fosil yakıt rezervlerimizi oluşturmaktadır. Bu rezervlerden Göynük bölgesi bitümlü şistleri 1×10^9 ton ile en büyük rezervi oluşturmakta, Seyitömer bölgesi bitümlü şistleri ise $0,5 \times 10^9$ ton ile bu sırayı takip etmektedir.

Bitümlü şistlerden enerji elde etme yolunda bir çok yöntem kullanılmakta olup, bunlardan en çok kullanılanı piroliz yöntemidir. Fakat konu ile ilgili olarak ülkemizde sınırlı sayıda çalışma yapılmıştır.

Bu çalışmada Seyitömer-Kütahya ve Göynük-Bolu linyiti ile bitümlü şistlerin çeşitli proses şartlarında birlikte pirolizi (copyrolysis) ile sentetik sıvı yakıt üretim olanakları araştırılmıştır. Bitümlü şist linyit oranı %0-100 arasında olacak şekilde hazırlanarak sıvı, katı, gaz ürün verimleri hesaplanmış, sıvı verim üzerine piroliz sıcaklığı, bitümlü şist linyit oranının etkisi ile piroliz ortamının etkileri incelenmiştir.

Piroliz işlemlerinin ilk aşamasında Seyitömer bölgesi örneklerinin sıvı ürün verimi üzerine normal piroliz ortamında piroliz sıcaklığı ve bitümlü şist linyit oranının etkisi araştırılmıştır.

Piroliz çalışmalarının ikinci aşamasında ise Göynük bölgesi örneklerinin sıvı ürün verimi üzerine normal piroliz ortamında ve sürükleyici gaz (N_2) akımı altında bitümlü şist linyit oranının ve sürükleyici gaz akım hızının etkisi incelenmiştir.

Çalışmada elde edilen sıvı ürünün IR, 1H NMR spektrumları, gaz kromatogramları alınmış ve elementel analizleri gerçekleştirilerek molar gösterimleri ortaya konmuştur. Ayrıca sıvı ürün sütun kromatografisinde alkanlar, aromatikler, esterler ve polarlar olarak fraksiyonlarına ayrılmış, bu fraksiyonların elementel analizleri yapılarak molar gösterimleri ortaya konmuştur. Sıvı ürünün elementel analizi sonucunda ham petrol ve şist petrolüne büyük bir yakınlık gösterdiği görülmüştür.

Genel olarak bitümlü şist ve linyitlerin birlikte pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünün (katran) büyük bir yaklaşımla sentetik yakıt olarak kullanılabileceği ortaya konmuştur.

ANAHTAR KELİMELER

fosil yakıt	piroliz
bitümlü şist	karakterizasyon
liniyit	sentetik yakıt

SUMMARY

The recent national concern for developing new sources of energy has increased the attempts in creating ways to utilize the oil shale deposits. Oil shales comprise the second largest solid fuel reserve in Turkey after lignites, with reserved totalling approximately 5×10^9 tonnes. The largest reserve, Göynük, is situated near Bolu with as estimated 1×10^9 tonnes. The Seyitömer shale, located near Kütahya, contains $0,5 \times 10^9$ tonnes. Both oil shale deposits are found above lignite deposits.

Many methods have been used for obtaining energy from oil shales. The most popular of the methods available are those of pyrolysis assay.

Only a limited number of studies of Turkish oil shales have been made. The studies so far showed potential for economic oil production especially from Göynük reserve. For the purpose of increasing the yield, new techniques were employed on the Heinze retort.

In this work, pyrolysis of blending oil shale with lignite in proportions of %0-100 were investigated and the yields of tar, char, gas and collected water were determined in every case. The investigations were carried out in two steps.

In the first step, pyrolysis experiments were carried out under normal pyrolysis atmosphere for Seyitömer shale. The experimental set up used in this is a Heinze type retort. The study conducted at different pyrolysis temperatures in order to investigate the effect of pyrolysis temperatures on pyrolysis yields.

In the second step, pyrolysis experiments were carried out under normal pyrolysis atmosphere and sweeping gas (nitrogen) atmosphere for Göynük shale. The flow rates of sweeping gas were 100, 200 cm^3/min . in the experiments which were carried out under sweeping gas atmosphere. The effect of sweeping gas flow rate on pyrolysis yields particularly on tar yields were investigated. The nitrogen gas used as a carrier gas in experiments, increased tar yields particularly with 200 cm^3/min flow rate.

The characterization of the oils were done by spectroscopic and chromatographic methods such as IR, $^1\text{HNMR}$ and GC.

Generally it was shown that the oils produced by the copyrolysis of oil shales and lignites could be used as synthetic fuels.

KEY WORDS

fossil fuel	pyrolysis
oil shale	characterization
lignite	synthetic fuel

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen, tezimin gerçekleşmesi için gerekli çalışma ortamını sağlayan, anlayış ve yardımını esirgemeyen, desteğini her an yanımda hissettiğim hocam Prof.Dr. Ersan PÜTÜN'e

Çalışmalarım süresince beni yönlendiren, çalışmalarımın en küçük ayrıntısına kadar titizlikle ilgilenen, her aşamada yardımlarını gördüğüm ve özellikle zaman açısından her türlü fedakarlığı gösteren Doç. Dr. Ö. Mete KOÇKAR'a

Çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan Yr.Doç. Dr. Sait YORGUN ve Araş.Gör. Ferdi GERÇEL'e

Analizlerin yapılmasında emeği geçen DoçDr. Gülaçtı TOPÇU'ya, Kim.Müh. Nilgün BİNGÖL'e, Fizik Müh. Ümide GÜCENMEZ'e

TBAM'da analizlerin yapılmasında gerekli izni sağlayan Prof.Dr. K.Hüsnü Can Başer'e, Araş.Gör.Dr. Temel ÖZEK'e ve Araş.Gör. Mine KÜRKÇÜOĞLU'na

Ayrıca ilgi ve yardımlarını gördüğüm Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim üyesi ve elemanlarına teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında her türlü fedakarlığı gösteren, her zaman yanımda olan ve destekleyen eşim Erol ŞENSÖZ'e minnet borçluyum.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. ENERJİ.....	6
2.1. Enerji Kaynakları	6
2.2. Dünya Enerji Kaynaklarının Üretimi ve Tüketimi	7
2.3. Ülkemiz Enerji Kaynaklarının Üretimi ve Tüketimi	10
3. BİTÜMLÜ ŞİSTLER	14
3.1. Bitümlü Şistlerin Özellikleri	14
3.2. Bitümlü Şistlerin Oluşumu ve Yapısı	15
3.3. Kerojenin Jeokimyasal Sınıflandırılması	18
3.3.1. Infrared spektroskopisi kullanılarak kerojenin sınıflandırılması ...	19
3.3.2. Van Krevelen diyagramı kullanılarak kerojenin sınıflandırılması ...	19
3.4. Dünya'daki Bitümlü Şist Rezervleri	24
3.5. Türkiye'deki Bitümlü Şist Rezervleri	26
3.5.1. Genel olarak jeolojik durum	26
3.5.2. Sahalar itibariyle rezervler	28
3.6. Türk Bitümlü Şistlerinin Özellikleri	30
3.6.1. Seyitömr bölgesi bitümlü şistlerinin özellikleri	30
3.6.2. Göynük bölgesi bitümlü şistlerin özellikleri	32

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4. BİTÜMLÜ ŞİST VE LİNYİTLERE UYGULANAN DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ	36
4.1. Fiziksel Süreçler	36
4.1.1. Temizleme	36
4.1.2. Kurutma	36
4.1.3. Biriktleme	37
4.2. Isıl Süreçler	37
4.2.1. Gazlaştırma, sıvılaştırma, yanma	37
4.2.2. "Piroliz" düşük sıcaklık karbonizasyonu	47
4.2.2.1. Sentetik yakıt üretimi teknolojisi olarak piroliz	49
4.2.2.2. Pirolize etki eden parametreler	49
4.3. Bitümlü Şistlerin Pirolizi	51
4.3.1. Bitümlü şistleri retortlama yöntemleri	52
4.4. Piroliz Ürünlerine Uygulanan Analiz Yöntemleri	53
4.4.1. Kromatografik yöntemler	53
4.4.1.1. Sütun kromatografisi	54
4.4.1.2. Gaz kromatografisi	56
4.4.2. Nükleer manyetik rezonans (NMR)	57
4.4.3. Infrared spektroskopisi	58
4.4.4. Termogravimetrik analiz	58
4.5. Bitümlü Şistlerin Pirolizi ile İlgili Yapılan Çalışmalar	60
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	70
5.1. Kullanılan Numunelerin Özellikleri	70
5.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi	70
5.1.2. Nem tayini	70
5.1.3. Kül tayini	71
5.1.4. Uçucu madde miktar tayini	72
5.1.5. Isıl değer tayini	72

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5.1.6. Elementel analizi	72
5.2. Hammaddenin Pirolizi	72
5.3. Piroliz Katranının İncelenmesi	75
5.3.1. Piroliz katranının infrared spekturumu (IR)	75
5.3.2. Piroliz katranının elementel analizi	75
5.3.3. Piroliz katranının ¹ H NMR spekturumu	75
5.3.4. Piroliz katranının sütun kromatografisinde fraksiyonlanması	76
5.3.4.1. Sütun kromatografisi n-pentan eluatının IR spekturumu	77
5.3.4.2. Sütun kromatografisi n-pentan eluatının gaz kromatografisi	77
5.3.4.3. Eluatın elementel analizi	77
6. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ	78
6.1. Kullanılan Numunelerin Özellikleri	78
6.2. Değer Ölçüm Sonuçları	80
6.3. Piroliz Sonuçları	80
6.3.1. Seyitömer bölgesi bitümlü şist ve linyitlerinin piroliz sonuçları ...	81
6.3.2. Göynük bölgesi bitümlü şist ve linyitlerinin piroliz sonuçları	92
6.3.2.1. Normal Piroliz ortamında yapılan çalışmalar	93
6.3.2.2. Sürükleyici gaz ortamında yapılan çalışmalar	101
6.4. Piroliz Katranının İncelenmesi	107
6.4.1. Piroliz katranının IR spekturumu	107
6.4.2. Piroliz katranının elementel analizi	110
6.4.3. Piroliz katranının ¹ N NMR spektroskopisi	111
6.4.4. Piroliz katranının sütun kromatografisinde fraksiyonlarına ayrılması	115
6.4.4.1. Sütun kromatografisi eluatlarının IR spekturumu	117

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

6.4.4.2. Sütun kromatografisi n-pentan eluatının gaz kromatografisi	121
6.4.4.3. Katranının sütun kromatografisi eluatının elementel analizi	130
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	131
8. KAYNAKLAR DİZİNİ	137



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Dünya enerji kullanımı ve olası enerji rezervleri	9
2.2. 1991 Birincil kaynaklara göre enerji üretim-tüketimi	11
3.1. Infrared spektroskopisinde elde edilen A ve C faktörlerine göre kerojen tiplerinin sınıflandırılması	20
3.2. Seyitömer ve Göynük bitümlü şistlerinin Van Krevelen diyagramındaki yeri	22
3.3. Seyitömer ve Göynük bitümlü şistlerinin n-Alkan dağılımları ve I, II, III. ktip şistlerinin n-Alkan dağılımlarıyla karşılaştırılması	23
3.4. Göynük ve Seytömer şist katranının n-Alkan dağılımları	24
3.5. Seyitömer bitümlü şist sahasının stratigrafik tip kesiti	32
3.6. Göynük bitümlü şist sahasının stratigrafik tip kesiti	34
5.1. Piroliz deney düzeneği	73
6.1. Piroliz sıcaklıklarında % bitümlü şiste göre % sıvı sıvı ürün verimi	84
6.2. Piroliz sıcaklıklarında % bitümlü şiste göre % katı ürün verimi	85
6.3. Piroliz sıcaklıklarında % bitümlü şiste göre % gaz ürün verimi	86
6.4. 300°C'de % sıvı ürün verimine göre deneysel ve teorik verilerin karşılaştırılması	87
6.5. 450°C'de % sıvı ürün verimine göre deneysel ve teorik verilerin karşılaştırılması	88
6.6. 520°C'de % sıvı ürün verimine göre deneysel ve teorik verilerin karşılaştırılması	89
6.7. 900°C'de % sıvı ürün verimine göre deneysel ve teorik verilerin karşılaştırılması	90
6.8. Piroliz sıcaklıklarında % bitümlü şiste göre % sıvı ürün verimi	95
6.9. Piroliz sıcaklıklarında % bitümlü şiste göre % katı ürün verimi	96
6.10. Piroliz sıcaklıklarında % bitümlü şiste göre % gaz ürün verimi	97

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.11. 520°C'de % sıvı ürün verimine göre deneysel ve teorik verilerin karşılaştırılması	98
6.12. 700°C'de sıvı ürün verimine göre deneysel ve teorik verilerin karşılaştırılması	99
6.13. Sürükleyici gaz ortamında % bitümlü şiste göre % piroliz ürün verimleri ...	102
6.14. Farklı piroliz ortamlarında % bitümlü şiste göre % sıvı ürün verimi	103
6.15. Deney süresince, retort sıcaklığının değişimine bağlı olarak gaz ürün akış hızı	106
6.16. Seyitömer bölgesi % 95 bitümlü şist linyit karışımının sıvı ürün IR spekturumu	108
6.17. Göynük bölgesi % 95 bitümlü şist linyit karışımının sıvı ürün IR spekturumu	109
6.18. Seyitömer bölgesi % 99 bitümlü şist linyit karışımının sıvı ürün ¹ H NMR'ı	113
6.19. Göynük bölgesi % 95 bitümlü şist linyit karışımının sıvı ürün ¹ H NMR'ı	114
6.20. Seyitömer bölgesi % 75 bitümlü şist linyit karışımı pentan eluatının IR spekturumu	118
6.21. Seyitömer bölgesi % 75 bitümlü şist linyit karışımı toluen eluatının IR spekturumu	119
6.22. Göynük bölgesi % 75 bitümlü şist linyit karışımı pentan eluatının IR spekturumu	120
6.23. Göynük bölgesi % 25 bitümlü şist linyit karışımı piroliz katranının n-pentanda elue olan ilk 50 cc'lik fraksiyonunun gaz kromatogramı	122
6.24. Göynük bölgesi % 50 bitümlü şist linyit karışımı piroliz katranının n-pentanda elue olan 50 cc'lik fraksiyonunun gaz kromatogramı	123
6.25. Göynük bölgesi % 75 bitümlü şist linyit karışımı piroliz katranının n-pentanda elue olan ilk 50 cc'lik fraksiyonunun gaz kromatogramı	124

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.26. Göynük bölgesi % 95 bitümlü şist linyit karışımı piroliz katranının n-pentanda elue olan ilk 50 cc'lik fraksiyonunun gaz kromatogramı	125
6.27. Göynük bölgesi % 99 bitümlü şist linyit karışımı piroliz katranının n-pentanda elue olan ilk 50 cc'lik fraksiyonun gaz kromatogramı	126
6.28. Göynük bölgesi bitümlü şist pirolizi katranının n-pentanda elue olan fraksiyonun gaz kromatogramı	127
6.29. Göynük bölgesi bitümlü şist piroliz katranının n-pentanda elue olan ikinci 100 cc'lik fraksiyonun gaz kromatogramı	128
6.30. Göynük bölgesi bitümlü şist katranının toluende elue olan fraksiyonun gaz kromatogramı	129



ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Dünya birincil enerji kaynaklarının üretimin yıllara göre değişimi	7
2.2. Dünya birincil enerji kaynaklarının tüketiminin yıllara göre değişimi	8
2.3. Dünya birincil enerji yakıt rezervleri	8
2.4. Türkiye'nin bilinen birincil enerji kaynak rezervleri	12
3.1. Bir bitümlü şistin genel yapısı	16
3.2. Genel kerojen bileşimi	17
3.3. Dünya fosil yakıt rezervleri	25
3.4. Dünya bitümlü şist rezervleri	25
3.5. Dünya doğal bitüm rezervleri	26
3.6. Türkiye bitümlü şist rezervleri	30
4.1. Akıma göre gazlaştırıcılar	38
4.2. Kömür sıvılaştırma prosesleri	45
4.3. Termoanalitik yöntemler	59
5.1. Piroliz katranının fraksiyonlarına ayrılması	76
6.1. Hammaddenin elementel analiz sonuçları.....	78
6.2. Seyitömer bitümlü şist-linyit analiz sonuçları	79
6.3. Göynük bitümlü şist-linyit analiz sonuçları	79
6.4. Bitümlü şist-linyit ısı değer tayin sonuçları	80
6.5. Bitümlü şist-linyit piroliz sonuçları	81
6.6. Bitümlü şist-linyit piroliz sonuçları	82
6.7. Bitümlü şist-linyit piroliz sonuçları	82
6.8. Bitümlü şist-linyit piroliz sonuçları	83
6.9. Bitümlü şist-linyit piroliz sonuçları	83
6.10. Bitümlü şist-linyit piroliz sonuçları	93
6.11. Bitümlü şist-linyit piroliz sonuçları	94
6.12. Sürükleyici gaz ortamında yapılan piroliz deney sonuçları	101
6.13. Sürükleyici gaz ortamında yapılan piroliz deney sonuçları	101

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
6.14. Piroliz katranının elementel analizi	110
6.15. Piroliz katranının elementel analizi	110
6.16. Piroliz katranının elementel analizi	111
6.17. Piroliz katranının elementel analizi	111
6.18. Piroliz katranına uygulanan sütun kromatografisi sonuçları	115
6.19. Piroliz katranına uygulanan sütun kromatografisi sonuçları	116
6.20. n-pentan eluatın elementel analizi	130



1. GİRİŞ ve AMAÇ

İnsanların ihtiyaçlarının karşılanmasında ve gelişmenin sağlıklı olarak sürdürülebilmesinde gerekli olan en önemli temel gereksinimlerinden biri de enerjidir. Enerji uzun süredir ülkelerin gündeminde ilk sıralarda yer almakta ve ekonomik gelişmelerde etkinliğini korumaktadır. Uluslararası düzeyde global enerji sorunlarının çözümü tüm insanlık için büyük bir önem taşımakta olup sonraki nesillerin geleceğini de belirleyecektir. Enerji sektöründeki sorunların maddi ve manevi sıkıntıları toplumsal, politik ve ekonomik spektrumun tamamında hissedilmektedir.

Türkiye'nin değişen ve gelişen ekonomik konjonktründe enerji gereksiniminin giderek arttığı bilinmektedir. Bu istemin karşılanması yönünden en uygun çözümlerin belirlenmesi ve alternatif çözümleri içeren projelerin sunulması gerekmektedir.

Bugün dünyada mevcut enerjiyi fazla üretimle artırmak yerine zaten sınırlı olan enerji kaynaklarının rasyonel kullanılmasını sağlayarak enerji tasarrufu sağlanmakta ve mevcut enerjiyi daha verimli hale getirmek düşüncesi hakim olmaktadır. Bütün dünyada bu düşünce hakimken Türkiye'de kullanılmayan enerji miktarı ise bir hayli büyük boyutlara ulaşmaktadır.

Ülkemiz enerji yönünden önemli ölçüde dışa bağımlı ülkeler arasında yer almaktadır. Birincil enerji kaynaklarının ülkemiz tüketimini karşılayamaması nedeniyle, ham petrol 1961 yılından itibaren, taşkömürü 1973 yılından itibaren, doğal gaz da 1987 yılından itibaren ithal edilmektedir.

Ülkemizin taşkömürü rezervi Zonguldak havzası ile sınırlı olduğu ancak, linyit ve daha genç kömürlerin oluşabilmesi için gerekli ortamı sağlayan havzalar konumunda çok geniş alana sahip olduğu bilinmektedir. Bu nedenle ülkemiz, kömürle ilgili geleceğini daha çok linyit ve onun daha genç olan kömürleri ile yeraltı zenginlikleri üzerine kurmalıdır.

Hızlı nüfus artışı, kaynakların giderek azalması, çevre kirliliği gibi yaşamsal önemi olan etkenlerin teknolojiyi yönlendirmede son 20-30 yılda oldukça başarılı oldukları söylenebilir. Yeni ve gelişim yolundaki teknolojiler yaşam standartlarını yükseltme, daha az hammadde ile daha çok üretme, çevreye atık bırakmama gibi konularda umut

vermektedir.

Ancak yeni teknolojilerin hepsinin de yararlı, iyi olacağı elbette kabul edilemez. Bunların olumsuz yönleri de tıpkı eskileri gibi uygulamalardan bir süre sonra ortaya çıkacaktır. Ancak bugün asıl sorun dünya ülkelerinin bu yeni teknolojileri uygulayabilmeleridir.

Dünya enerji kaynaklarının % 75 gibi önemli bir bölümünü oluşturması nedeniyle katı yakıtlarla ilgili teknolojik gelişmeler geleceğin en önemli konularından biridir.

Fosil yakıtlar içinde petrolün sınırlı rezerve sahip olması, petrol üretiminin 21. yüzyıl ilk çeyreğinden sonra azalan üretim ve artan fiyat nedeniyle düşüş göstereceği, doğal gazın 200 yıl kadar, kömürün ise 300 yıl kadar yetebileceği dikkate alınırsa en çok ve en uzun süre kullanılacak kaynağın kömür olduğu görülmektedir.

Bugün dünyada esas olarak yakıt hammaddesi olarak kullanılan petrol, dünyadaki birincil enerji kaynakları kullanımının % 39'unu oluşturmaktadır. Türkiye'de bu oran son yıllarda % 43'tür. Ancak petrol açısından Türkiye'nin elindeki ulusal kaynaklar ne yazık ki çok büyük değildir. Petrol rezervleri, son yıllarda yeni sahalar bulunmasına rağmen, halen toplam talebin ancak % 10'unu karşılayabilmektedir. Türkiye, bu nedenle yılda 20 milyon tonun üzerinde ithalat yapmak zorunda kalmakta ve ithal edilen mallar içinde en fazla döviz ödenen kalemi petrol oluşturmaktadır.

Birincil enerji hammaddesi olarak doğal gazın dünya tüketimindeki payı ise geçirilen petrol krizinden sonra artmıştır. 1988 yılı dünya enerji tüketiminin % 17'si doğal gaz ile karşılanmıştır. Doğal gaz kullanımı ülkenin sahip olduğu kaynaklara, yada başka ülkelerden dış alımlara bağlı bir olaydır. Ülkemiz doğal gaz açısından önemli bir rezerve sahip değildir. Türkiye'de ispatlanan doğal gaz rezervi, 37 milyar m³ olup, bunun ancak 18-19 milyar m³'ü üretilebilir rezervdir. Böylece, ülkemizin doğal gaz kullanımının hemen hemen tümü yurt dışından ithal yoluyla sağlanmaktadır.

Görülüyor ki birincil enerji kaynakları içinde kömürün çok önemli bir yeri bulunmaktadır. Dünya fosil kaynaklı enerji rezervi içinde kömür % 75-80 oranında yer almakta, kömürün dışında petrol % 10-15, doğal gaz ise % 8-13 oranında bir değere sahiptir.

1973 petrol şokundan sonra fosil kaynaklara alternatif yeni enerji arayışları içinde nükleer ve yenilenebilir enerji kaynakları gündeme gelmiştir. Ancak yakın gelecekte

yenilenebilir enerji kaynaklarının, halen dünya isteminin % 75'ini karşılayan fosil yakıtların yerini alması beklenmemektedir. Yenilenebilir enerjilere ticari olmayan enerjiler (hayvan ve bitki atıkları), yeni enerjiler (güneş, rüzgar, jeotermal, vd) ve hidrolik enerji girmektedir.

Yeni enerjilerin bugünkü gidişe göre 2000 yılında toplam tüketimdeki payı % 0,7'yi geçmeyecektir. 2020 yılında ise rekabet koşullarının uygunluğu dolayısıyla % 2,7 düzeyine yükselebilecektir.

Temiz enerji kaynakları olarak bilinen hidroelektrik enerjide, hidrolik çevrim sonucunda iklim ve bitki örtüsünde değişikliklere, geniş bir alanın sular altında kalması, taşkın ve yıkılma riski gibi olumsuz etkiler olabilmektedir. Bugün dünya bilançosunda % 6'lık bir yer tutan bu enerjinin 2020 yılında ancak % 8'e çıkacağı tahmin edilmektedir.

Tüm bu etkenler ülkeleri yeni kaynaklar aramaya zorlamaktadır. Bu arayışta fosil kaynaklar ön plana geçmekte ve "ısıtıldıklarında petrol veren kayaçlar" olarak tanımlanan bitümlü şistler kömürden sonra en önemli alternatif kaynak olarak görülmektedir. Son yıllarda ABD, Kanada, Avustralya, Çin Halk Cumhuriyeti gibi bitümlü şist rezervi bulunan bir çok ülkede çalışmalar tekrar yoğunlaştırılmıştır. 5 milyar ton gibi oldukça önemli sayılabilecek bitümlü şist rezervlerine sahip olan ülkemizde de bu alanda yoğun çalışmaların yapılması büyük önem taşımaktadır. Bitümlü şistler bugünkü teknolojinin gelişim çizgisini kesintiye uğratmayacak, hatta gelecek bir iki yüzyılın petrol sorununu çözebilecek alanlar taşımaktadır. Bitümlü şistlerin sıvılaşma potansiyellerinin, kömür ve linyite kıyasla daha yüksek olmaları yapay petrol üretiminde kullanılabilirliğini kolaylaştırmaktadır.

Türkiye, linyit üretilebilir ve potansiyel rezervi açısından dünya rezervinin % 1,6-2 arasında değişen değeri ile dünya ortalamasının üzerinde bir linyit potansiyeline sahipken, diğer enerji kaynakları açısından dünya ortalamalarının altındadır. Türkiye'nin 1993 tarihi itibarıyla belirlenmiş olan linyit rezervi toplam 8,375 milyar ton değerindedir. Ülkemiz linyit ve asfaltite 1470,5 milyon TEP (ton eşdeğer petrol) bir değere sahipken bu değer taşkömürü için 826,6, petrol için 37, doğal gaz için 12, güneş enerjisinde de 8,8 milyon TEP düzeyindedir.

Enerji kaynaklarımızın önemli bir kısmını oluşturan linyit ve bitümlü şistlerin kullanımı için yeni teknolojilerin incelenmesi, geliştirilmesi ve ülke koşullarına

uyarlanması gerekmektedir.

Düşük nitelikli yakıtlardan petrol üretimi konusunda ham petrolün yerini almaya en kuvvetli aday katı yakıtların pirolizidir.

Piroliz teknolojisinin basit oluşu ve ucuzluğu sıvılaştırma ve Fisher-Tropsch gibi alternatif teknolojilere üstünlük sağlamaktadır.

Linyitlerin bitümlü şistler ile yapılan karışımların pirolizi sonucu (copyrolysis), bu iki grup arasında birbirlerini kuvvetlendirici etkenlerin olduğu görülmüştür. Burada elde edilen sıvı ürünlerin ise petrol rafinerilerin atmosferik kolon dip ürünlerinin özelliklerine benzer nitelikte olduğu belirlenmiştir. Ancak piroliz sonucu toplam dönüşümü ve özellikle sıvı ürün verimini artırma hem ekonomik hem de çevre kirliliğinin önlenmesi açısından arzu edilmektedir.

Bu amaçla yapılan çalışmalar genelde laboratuvar düzeyinde sürdürülmekte ve sonuçların değerlendirilmesiyle uygun piroliz koşulları ve daha etkili retort tasarımları araştırılmaktadır. Bu nedenle fosil yakıtların pirolizi üzerine bu alanda bilgi birikimi sağlayacak sistemli çalışmalara büyük ölçüde gereksinim vardır. Ancak bu konuda ülkemizde yapılan çalışmaların sınırlı sayıda olması düşündürücüdür.

Bu çalışmada, ülkemizdeki linyit rezervleri arasında önemli bir yeri olan ve maden işletmeciliği yönünden bazı avantajları bulunan Seyitömer-Kütahya, Göynük-Bolu linyitleri ile bu linyitlerin üretimi sırasında çıkarıldığı halde hemen hemen hiç bir şekilde değerlendirilmeyen bitümlü şistlerin çeşitli proses şartlarında birlikte pirolizi (copyrolysis) gerçekleştirilerek sıvı ürün verimleri yükseltilmeye çalışılmış ve elde edilen ürünlerin yapısı araştırılmıştır.

Yapılan piroliz çalışmaları, Seyitömer-Kütahya linyit ve bitümlü şistleri için normal piroliz ortamında (statik), Göynük-Bolu linyit ve bitümlü şistleri için normal piroliz ortamı ve sürükleyici ortamı olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir.

Seyitömer bitümlü şist ve linyitlerin birlikte pirolizleri değişik piroliz şartlarında gerçekleştirilmiştir. 0,224-0,425 mm parçacık boyut aralığındaki örnek 300, 450, 520, 700 ve 900°C piroliz sıcaklıklarında, % 0-100 arasında değişen bitümlü şist-linyit oranlarında, 7°C/dk ısıtma hızında piroliz edilmiştir.

Göynük bitümlü şist ve linyitlerinin birlikte pirolizlerinde ise 0,244-0,425 mm parçacık boyut aralığındaki örnek 520 ve 700°C piroliz sıcaklıklarında, % 0-100 arasında

değişen oranlarda, 7°C/dk ısıtma hızında piroliz edilmiştir. Piroliz işlemlerinin ilk aşaması normal piroliz ortamında, piroliz sıcaklığı ve bitümlü şist-linyit oranının, piroliz ürün verimlerine etkisi araştırılmıştır. Piroliz çalışmalarının ikinci aşaması olan sürükleyici gaz (N₂) akımı altında yapılan çalışmada ise bitümlü şist-linyit oranının ve sürükleyici gaz akım hızlarının (100 cm³/dk, 200 cm³/dk) etkisi incelenmiştir.

Böylece Seyitömer ve Göynük bitümlü şist ve linyitleri için en uygun piroliz koşulları araştırılmıştır.

Çalışmalarda elde edilen sıvı ürünlerin ¹H NMR ve IR spekturumları alınmış, elementel analizleri gerçekleştirilerek molar gösterimleri ortaya konmuştur. Ayrıca sıvı ürün sütun kromatografisinde alkanlar, aromatikler, esterler ve polarlar olarak fraksiyonlarına ayrılmış, bu fraksiyonların elementel analizleri yapılarak molar gösterimleri ortaya konmuş, IR spektrumları alınarak fraksiyonel grupları belirlenmiştir.



2. ENERJİ

Enerji, bilimsel anlamda, bir maddenin veya maddeler sisteminin iş yapabilme yeteneğidir. Bir insanda, bir maddede, hareket eden bir cisimde her an iş yapabilme gücü olduğuna göre, bunlardan enerji elde etme olanağı mevcuttur. Enerji temelde her durum için aynıdır. Yanlız duruma göre değişen bu enerjinin kaynağıdır.

Endüstride hem hammadde, hem de ısıtıcı güç olarak kullanılan enerji kaynakları endüstrileşme süreci içindeki ülkelerin ekonomilerinde önemli bir yer tutmaktadır. Bir ulusun varlığını sürdürebilmesi ve geleceğinin güven içinde bulundurulması sağlıklı bir endüstriye sahip olmasını gerektirir. Ülkelerin endüstriyel gelişmişliğini belirleyen önemli bir gösterge olan ana unsur hiç kuşkusuz enerjidir.

2.1. Enerji Kaynakları

Yeraltı zenginliklerinin "rezerv" olarak tanımlanabilmeleri için jeolojik olarak bilinmeleri ve ekonomik olmaları gerekir. Bunların dışında kalanlar "kaynak" diye tanımlanırlar.

Fakat uygulamada "rezerv" ve "potansiyel" deyimleri kullanılmaktadır. "Potansiyel", varlığı bilinen, bugünkü yöntemlerle üretilemeyen, yakın bir gelecekte üretilmeleri mümkün olan miktarları belirtmektedir.

Ülkemiz coğrafi olarak enerji kaynakları bakımından zengin ülkelerle çevrilmiş bulunmaktadır. Ancak, bugüne kadar yapılmış olan araştırmalar bilinen kaynaklarımızla kendine yeterli enerjiyi sağlamasının olanaksız olduğunu göstermektedir.

Ülkemizde çeşitli enerji kaynakları kullanılmakta, henüz kullanma safhasına geçmemiş olan bazı enerji kaynaklarından da yararlanma çalışmaları yapılmaktadır. Halen ülkemizde taşkömürü, linyit, asfaltit, petrol, hidrolik enerji gibi ticari, odun, hayvan ve bitki artıkları gibi ticari olmayan primer (birincil) enerji kaynakları ile bunlardan yararlanılarak üretilen enerji, petrol ürünleri (sıvılaştırılmış petrol gazları, benzin, fuel-oil, gazyağı v.b), kömür ürünleri (kok, şehirci, yüksek fırıncı v.b) gibi ikincil enerji kaynakları kullanılmaktadır. İlerki yıllarda yararlanılması planlanan ve bunun için çeşitli

araştırmalar başlatılan enerji kaynakları ise nükleer enerji, jeotermal enerji, güneş enerjisi, bütümlü şistler ve biyogazdır. Bugün için bilinen enerji kaynaklarımız sınırlı olduğundan yeni enerji kaynaklarının geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır.

2.2. Dünya Enerji Kaynaklarının Üretimi ve Tüketimi

Dünyanın genel olarak sahip olduğu enerji potansiyeli 250 Q TEP ($Q = 25 \times 10^6$ TPE) civarında olup petrol 134 Q, Gaz 35 Q, kömür 80 Q oranlarında dağılmıştır.

Dünyanın yıllık enerji tüketim artışı %5 civarındadır. Dünyanın yıllık ortalama nüfus artış oranı ise %2,2'dir. %5 yıllık tüketim artışı her 14 yıllık dönemde enerji talebini ikiye katlamaktadır (Enerji İstatistikleri, 1990).

Dünyanın enerji tüketimi %5 artışla devam ettiğinde, tüm ispatlanmış enerji kaynakları 38 yıl, bilinen tüm konvansiyonel enerji rezervleri, 51 yıl sonra tamamen tükenecektir.

Genel anlamda, dünyanın sosyal ve ekonomik etkinlikleri için gerekli enerji dengesini oluşturan birincil enerji kaynaklarının üretimi Çizelge 2.1'de, tüketimi Çizelge 2.2'de, ülkelere göre rezervleri ise Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.1. Dünya birincil enerji kaynakları üretiminin yıllara göre değişimi (Enerji İstatistikleri, 1990)

Kaynak	YILLAR				
	1970	1975	1980	1985	1987
Kömür (milyon ton/yıl)	2138	2361	2728	3161	3334
Linyit (milyon ton/yıl)	854	924	1042	1202	1239
Ham petrol (milyon metrik ton/yıl)	2271	2650	2979	2654	2787
Doğal gaz (milyar m ³ /yıl)	985	1189	1382	1576	1709
Elektrik enerjisi 12x10 kwh/yıl (Termik, hidrolik nükleer, jeotermal)	4956	6519	8247	9747	10467

Çizelge 2.2. Dünya birincil enerji kaynakları tüketiminin yıllara göre değişimi (Enerji İstatistikleri, 1990)

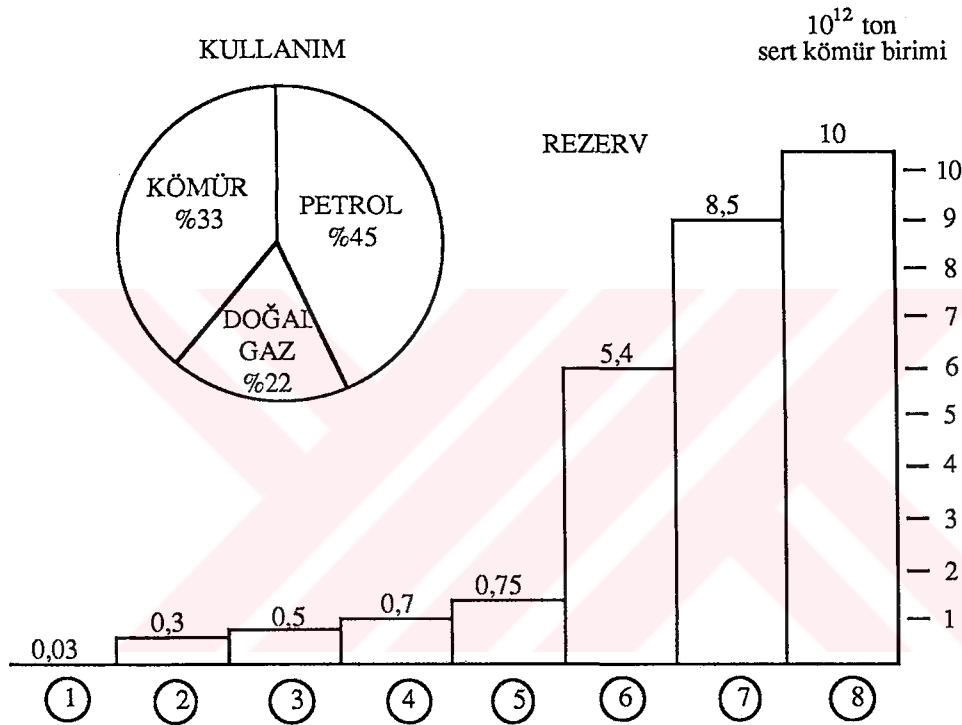
Kaynak	YILLAR				
	1970	1975	1980	1985	1987
Kömür (milyon ton/yıl)	2148	2340	2705	3169	3125
Linyit (milyon ton/yıl)	854	922	1042	1199	1233
Ham petrol (milyon metrik ton/yıl)	2268	2649	2990	2741	2837
Doğal gaz (milyar m ³ /yıl)	972	1232	1377	1580	1711
Elektrik enerjisi 12x10 kwh/yıl (Termik, hidrolik nükleer, jeotermal)	1355	1626	1851	2009	2085

Çizelge 2.3. Dünya birincil enerji yakıt rezervleri (Enerji Raporu, 1991)

Bölge	Petrol (milyar ton)	Doğal gaz (trilyon m ³)	Taş Kömürü (milyar ton)	Linyit (milyar ton)
Kuzey Amerika	5,3	7,5	117,177	132,006
Latin Amerika	16,9	6,8	6,900	4,530
OECD Üyesi Avrupa	1,9	5,1	29,333	69,238
OECD Dışı Avrupa	8,0	50,0	136,167	179,282
Orta Avrupa	89,4	37,4	0,193	-
Afrika	8,0	8,8	60,811	1,267
Asya ve Okyanusya	5,9	8,4	170,832	132,793
TOPLAM	135,4	124,0	521,413	519,116

*Eski SSCB ve Orta Avrupa Ülkeleri

Diğer bazı enerji rezervlerinin de dahil edildiği, Dünya enerji kullanımı ve olası enerji rezervleri Şekil 2.1'de verilmiştir. Şekil 2.1'de görüldüğü gibi, sadece doğal gaz ve petrol, dünya enerji gereksiniminin yaklaşık %67'sini karşılamakta, buna karşın rezervleri ise tüm dünya enerji kaynaklarının çok az kısmını oluşturmaktadır (Yeryuvarı ve İnsan, 1985).



Şekil 2.1. Dünya enerji kullanımı ve olası enerji rezervleri (Yeryuvarı ve İnsan, 1985).

1. Su, 2. Doğal gaz, 3. Petrol, 4. Kömür, 5. Bitümlü şist + Petrollü kum (Oil shale + Oil sand), 6. Toryum, 7. Sert kömür (Antrasit), 8. Uranyum

Birincil enerji kaynaklarından olan petrol üretimi, taşınması ve kullanımındaki kolaylıklar nedeniyle, 20. yüzyılda hem enerji kaynağı hem de petrokimya endüstrisi girdisi olarak kısıtlı rezervlerine rağmen büyük bir hızla tüketilmektedir. Petrol ürünlerinin büyük bir kısmı güç santrallerinde, endüstride, ısınmada ve ulaşım sektöründe sıvı yakıt olarak kullanılmaktadır. Günümüzde organik madde üretiminin %95'inin petrol ve doğal

gaz kökenli olduğu ve 1987 üretim/tüketim seviyesine göre petrol rezervlerinin yaklaşık 41 yıl, doğal gaz rezervlerinin ise 58 yıl sonra tamamen tükeneceği tahmin edilmektedir (Aybar, 1990). Yıllık tüketiminin artmaması durumunda 2000 yılına kadar tüketilecek petrol 65 milyar ton, %3 artması halinde 89, %6 artması halinde ise 143 milyar ton olacaktır (Köksoy, 1985). Görüldüğü gibi, dünya petrol rezervleri yönünden tüketimde bir artış söz konusu olmayacaktır. Bu nedenle yeni rezervlerin bulunması gerekmektedir.

Günümüzde petrolün fiyat artışı 1973 petrol krizinden sonra yavaşlamış olmasına rağmen her an yeni bir fiyat artışı olası görülmektedir. Bu nedenlerden dolayı dünyanın dikkati, kullanımını oldukça yaygın, petrole göre daha ucuz ve rezervi daha fazla olan kömüre yönelmiştir.

Dünyanın görünür taşkömürü rezervleri antrasit ve bitümlüler dahil olmak üzere 521,413 milyar ton olarak, linyit rezervleri ise yarı bitümlüler dahil olmak üzere 519,116 milyar ton olarak hesaplanmaktadır (Enerji Raporu, 1991). Bilinen Dünya kömür rezervleri, diğer fosil kaynaklara göre daha uzun yıllar kullanılabilir. Bugünkü verilerle Dünya kömür rezervlerinin 1991 yılı üretim seviyesi ile 239 yıl kullanılabilir (Enerji Raporu, 1991), diğer bir kaynağa göre ise dünya taşkömürü rezervinin 320 yıl, linyit ve yarı bitümlü rezervlerinin ise 420 yıl daha dünya talebini karşılayabilecek düzeyde olduğu saptanmıştır (Aybar, 1990).

Bugünkü tüketim hızıyla yüzyılımızın sonunda mevcut petrol rezervlerinin %87'si, doğal gaz rezervlerinin de %73'ünün tüketilebileceği tahmin edilmektedir. Kömür ise 9. yy'dan bu yana kullanılmasına rağmen bu yüzyılın sonunda ancak %2'si tüketilmiş olacaktır (Enerji İstatistikleri, 1990).

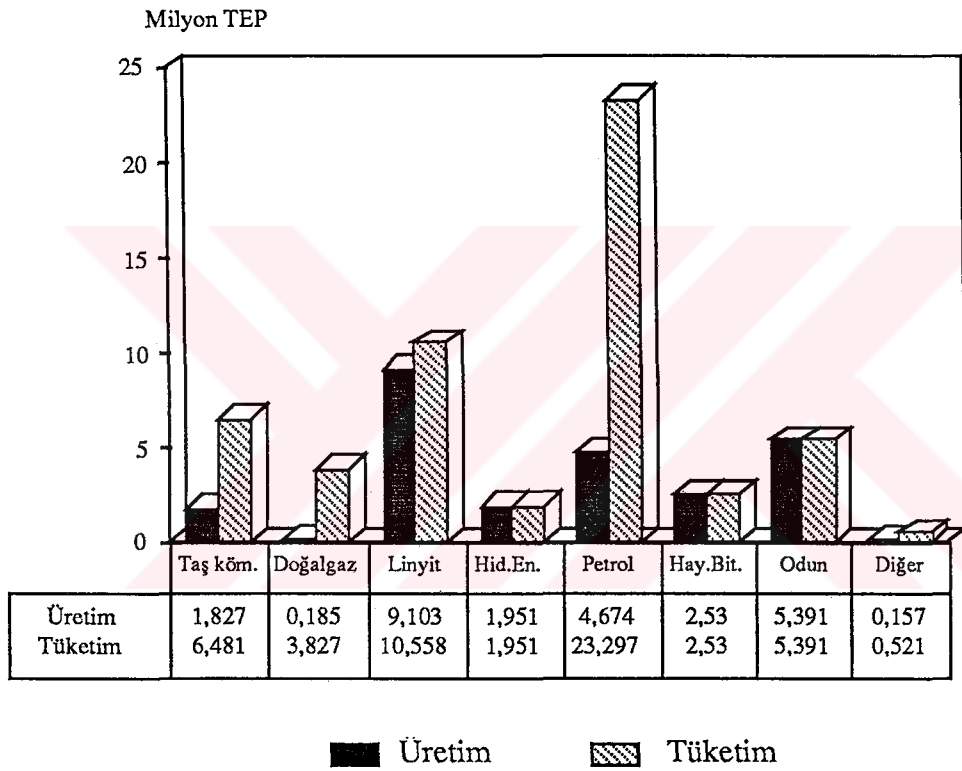
2.3. Ülkemiz Enerji Kaynaklarının Üretimi ve Tüketimi

Henüz gelişme aşamasında bulunan ülkemiz enerji bakımından doyma noktasına gelmediğinden, enerji talebindeki artışın düşürülmesi kalkınmamız yönünden sakıncalı görülmektedir. Bu bakımdan öz kaynaklarımızın en iyi şekilde değerlendirilmesi, yeni enerji kaynaklarının araştırılmasına hız verilmesi, enerji tüketiminde optimizasyon sağlanması gerekmektedir.

Halen ülkemizde birincil enerji arzının %54'ü ithalatla karşılanmakta ve toplam

tüketimde en büyük payı petrol oluşturmaktadır. Üretim ve tüketim arasındaki fark, petrol, kömür ve doğal gaz ithali şeklinde ülkenin ödeme açığının en ağırlıklı kalemleri olmaya devam edecektir. Tüm bu nedenlerle enerji sorununu çözmeye elden geldiğince yerli kaynaklara dayandırmak zorunlu görülmektedir.

Ülkemizde taşkömürü, linyit, asfaltit, petrol, doğal gaz, hidrolik, jeotermal, odun, hayvan ve bitki artıkları ve güneş enerjisi gibi birincil enerji kaynakları ile elektrik enerjisi, kok, briket ve havagazı gibi ikincil enerji kaynakları üretilmekte ve tüketime sunulmaktadır. Birincil kaynaklara göre üretim ve tüketim grafiği Şekil 2.2'de gösterilmektedir.



Şekil 2.2. 1991 yılındaki Birincil enerji kaynaklarına göre enerji üretimi ve tüketimi (Enerji Raporu, 1991)

Enerji kaynaklarımızın son belirlemelere göre rezerv ve potansiyelleri Çizelge 2.4'te toplu olarak verilmektedir. Kaynak rezervlerinin dünya rezervleri içerisindeki yeri incelendiğinde dünya rezervlerinin yüzde birine yakın olduğu görülmektedir. Petrol ve doğal gaz rezervlerinin ise yüzde birine yakın olduğu görülmektedir. Petrol ve doğal gaz rezervlerimiz ise son derece kısıtlıdır.

Çizelge 2.4. Türkiye'nin bilinen birincil enerji kaynak rezervleri(1990) (milyon ton)
(Enerji Raporu, 1991)

<u>Kaynaklar</u>	<u>Görünür</u>	<u>Muhtemel</u>	<u>Mümkün</u>	<u>Toplam</u>
Taşkömürü	185*	526	765	1376
Linyit				
Elbistan	3357	-	-	3357
Diğer	3982	626	110	4718
Toplam	7339	626	110	8075
Asfaltit	45	29	8	82
Hidrolik*****				122
(TWh/yıl)				
Petrol**				43,8
(Metrik M ton)				
Doğal Gaz***				34,5
(Milyar m ³)				
Bitümlü Şist	497	665	-	1162
Nükleer En.Ky.(ton)				
Tabii Uran. (U3O8)	9129	-	-	9139
Toryum (ThO2)	-	-	-	380000
Jeotermal				
Elektrik (MW)	-	-	-	200
Termal (MW)	-	-	-	1000
Güneş (Milyon TEP)				
Elektrik	-	-	-	8,8
Isı	-	-	-	26,4

Kaynak: Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı ile Bağlı ve İlgili Kuruluşların Amaç ve Faaliyetleri 1992.

* Hazır Rezerv dahil

** PİGM 1991 Petrol faaliyetleri, PİGM Dergisi No:36'dan alınan bilgilere göre yerinde, petrol

*** PİGM 1991 Petrol faaliyetleri, PİGM Dergisi No:36'dan alınan bilgilere göre rezervuardaki toplam gaz

**** Yararlanılabilir, ekonomik hidrolik potansiyel

Ülkemizde, petrol eşdeğeri olarak 1989'da 27,7 milyon ton olan enerji üretimi 2000 yılında 51 milyon tona, 2010 yılında 77 milyon tona yükseleceği öngörülmektedir. 1989 yılında 52,3 milyon ton olan enerji tüketiminin 2000 yılında 110,5 milyon ton, 2010 yılında ise 202,4 milyon ton petrol eşdeğerine ulaşacağı düşünülmektedir. Halen %53 olan yerli üretim karşılama oranı, 2000 yılında %46, 2010 yılında %39'a düşecektir. Bütün bu değerlerden ülkemizin büyük bir enerji sorunu olduğu anlaşılmaktadır (Enerji Kongresi, 1990).



3. BİTÜMLÜ ŞİSTLER

Bu bölümde öncelikle bitümlü şistlerin özellikleri, oluşumu ve yapısı verilmiş daha sonra Dünya'daki ve Türkiye'deki bitümlü şist rezervleri belirtilmiş, ayrıca Türk bitümlü şistlerinin genel olarak jeokimyasından kısaca bahsedilmiştir.

3.1. Bitümlü Şistlerin Özellikleri

Bitümlü şistler, kömür sınıfına girmeyen ve petrol esaslı çözücülerde çözünmeyen, ancak oksijensiz ortamda petrokimyasal sıvı veren katı yakıtlar olarak tanımlanır (Kural, 1991).

Bitümlü şist, "kerojen içeren ince taneli kayaç" (Çıtıroğlu, 1989) olarak da tanımlanabilmektedir.

Bitümlü şistler önemli oranda kerojen içerip, yakıldıklarında en az %33 oranında kül bırakan tortul kayaçlar. Kayacı oluşturan başlıca mineral bileşenler şunlardır: Kuars, feldspat, kil (illit ve klorit), karbonat (kalsit ve dolomit) ve pirit. Kerojen bu bileşenler arasında, daha çok kil minerallerine bağlı olarak bulunur.

Bu kayaçlar içinde mineral bileşenler ve kerojenden başka, az miktarda, karbon tetraklorür ve kloroform gibi çözücülerde eriyen bitüm bulunabilir.

Türk standartlarında bitümün tanımı şu şekilde yapılmıştır; "Genellikle hidrokarbonlar ve bunların türevlerinden oluşan karbon sülfürde eriyen az akışkan, yarı katı veya katı bir petrol ürünüdür". Bitüm, uygun ham petrolerin damıtma artıklarına veya bazı durumlarda en ağır fraksiyonlarına gerekli işlem uygulanarak elde edilir.

Kerojen, yukarıda belirtilen çözücüler içinde çözünmeyen ve floresan ışık altında portakal rengini alan bir çeşit organik maddedir. Karbon, hidrojen, oksijen, azot ve kükürt elementlerinden oluşur. Bu elementlerin kerojen içindeki yüzdeleri değişiktir. Kerojen içindeki C/H ağırlıklı oranı 7,5 ile 10 arasında değişir. Kömürün C/H oranı 15, petrolün ise 6-7 arasındadır. Bu yönüyle kerojen, kömür ile petrol arasında yer alır (Güneyman, 1986). Bir enerji hammaddesi olan kerojenin ısı değeri 10000 kcal/kg'dır.

Bitümlü şist içindeki kerojenin yüzdesi değişken olup, genellikle %25'in altındadır.

Bitümlü şistlerin değerlendirilmeleri, ton başına üretilebilen petrol miktarı yada ısı değerine göre olmaktadır. Petrol üretiminde, bitümlü şistin ton başına en az 8-10 galon (30-38 litre) petrol üretmesi gerekir, katı yakıt olarak kullanımında ise ısı değeri yaklaşık 900 kcal/kg yada daha yüksek olmalıdır (Ünal, 1978).

Yukarıda belirtilen kullanım alanları dışında söz konusu kayaçların uranyum, altın, demir, vanadyum, nikel, molibden, alüminyum vb. metalleri içerdikleri bilinmektedir.

Amerika Birleşik Devletleri'nde ton başına 0,042 m³ veya daha fazla şist petrolünü veren bitümlü şistlere "Oil Shale" denir. Bu rakam ağırlık yüzdesi olarak yaklaşık %10 organik madde içeren şistlere karşılık gelir.

Bitümlü şistlerin özgül ağırlığı 1,6-2,5 gr/cm³ arasında değişir. Organik maddenin özgül ağırlığı 1 gr/cm³ dolayında olduğundan düşük özgül ağırlığı olan bitümlü şistler organik madde yönünden zengin olan şistlerdir (Williams, 1983).

3.2. Bitümlü Şistlerin Oluşumu ve Yapısı

Bitümlü şistler, sığ göllerin dibinde, odun, ağaç kabuğu, yaprak gibi bitki kalıntılarının, suda yetişen organizmaların, sporların, bitki polenlerinin ve hayvan kalıntılarının inorganik maddelerle uzun süre havasız ortamda bir arada bulunmasıyla çeşitli kimyasal ve fiziksel değişimler sonucu meydana gelmişlerdir.

Çeşitli ortamlarda çökebilan bitümlü şistler için en uygun çökelme ortamları, kömür oluşan bataklıklar, göller, lagünler, kıta platformları ve selflerdir. Bitümlü şistlerin oluşumu belirli bir jeolojik zamana bağlı olmayıp Kambriyen, Paleozoyik, Mezozoyik, Tersiyer, Oligo, Osen, Eosen, Niojen gibi değişik yaşta olabilmektedir.

Oluştukları ortamlara göre bitümlü şistleri üç ana grupta toplamak mümkündür.

1. Büyük göl basenlerinde çökelen bitümlü şistler; bu tip havzalarda oluşan bitümlü şistler dağ oluşumu ve blok faydalanmalar ile meydana gelmiş olup geniş yayıllımlıdır ve kalınlıkları 600 m'ye kadar ulaşmaktadır. ABD'ndeki Eosen yaşlı Green River bitümlü şistleri bu tip yataklarda oluşmuşlardır.

2. Kıta sahanlığında ve platformlarında, sığ denizlerde çökelen bitümlü şistler; geniş alanlar kaplayan fakat kalınlığı az olan bitümlü şistler bu tip ortamlarda oluşurlar. Kambriyen yaşlı Kuzey Sibiry ve Kuzey Avrupa Devoniyen yaşlı, doğu ve merkezi

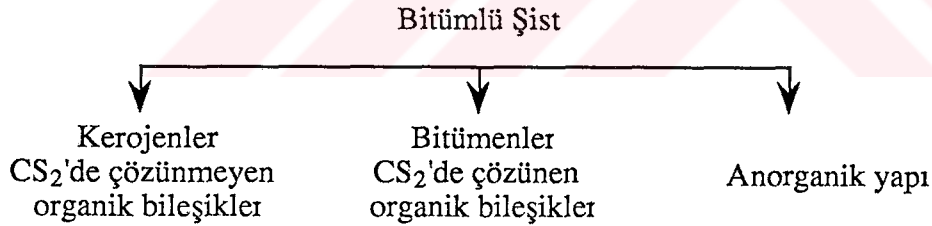
Kuzey Amerika ve Permiyen yaşı Güney Brezilya bitümlü şistleri bu tip ortamlarda oluşmuşlardır.

3. Küçük göller, lagünler ve bataklıklarda oluşan bitümlü şistler; bu tip sahalarda oluşan bitümlü şistler kömürle beraber (kömürün altında veya üstünde) bulunmakta olup iyi kaliteli fakat küçük rezervlidirler.

Bitümlü şistlerin önemli bir kısmı fungi ve ölü organik maddede yaşayan bakterilerden oluşan sapropelik kaynaklıdır. Bu husus meserallerde exinite grubu olarak gözlenebilir. Ağaç ve humik kökenli organik maddeye ilk kez kerojen tanımlaması da Cnum-Brown tarafından geliştirilmiştir (Kirk-Othmer, 1969).

Bitümlü şistler bileşim, litolojik bağlantı ve oluşum yönünden farklılık göstermesine karşılık yapısı iki ana gruptan oluşur: Organik yapı, inorganik yapı (Çizelge 3.1). Bitümlü şistlerin organik kısmı, kerojen ve bitümen adı verilen karbon, hidrojen, azot, oksijen ve kükürt içeren kompleks yapıli bileşiklerdir. Bitümlü şistler yaklaşık üçte bir oranda inorganik madde içerirler. İnorganik maddeler kil, kalsit, dolomit ve demir bileşiklerinden oluşur (Kirk-Othmer, 1969).

Çizelge 3.1. Bir bitümlü şistin genel yapısı



İnorganik yapı, tane boyutu 44 μ 'dan daha küçük küresel olmayan partiküllerden oluşur. Yapı bir yataktan diğerine değişiklikler gösterir. Çoğunlukta olan mineral maddeler kuvars, feldspat, kil, opal, kalsit ve dolomit gibi karbonat ve silikatlardır. Bu minerallerden daha az oranlarda pirit ve diğer metal sülfürlürlü ile fosforlu mineraller de bulunur. Öte yandan bitümlü şistlerdeki inorganik yapı, bitümlü şistlerin sınıflandırılmasında da önemli bir rol oynamaktadır (Gözoğul, 1983).

Yüzey alanları verilerinden hareketle yapılan bir yaklaşımda organik maddelerin çok az kısmının inorganik maddelerle direkt veya kimyasal bağlarla bağlandığı söylenebilir.

Bu da göstermektedir ki şistdeki organik yapının büyük bir kısmı, inorganik partiküller arasında sıkışmış bir şekildedir.

Bitümlü şistlerin organik yapısı iki gruba ayrılır; kerojenler ve bitümenler. Kerojen doymamış hidrokanbonları içeren, kömür ile petrol arasında yer alan, karbon sülfür, kloroform, aseton, eter, benzen gibi çözücülerde çözünmeyen organik bileşiklerdir. Bitümenler ise organik çözücülerde çözünen bileşiklerdir.

Kerojen, molekül ağırlığı 3000'nin üzerinde olan bir polimerdir. II. tip kerojenler $C_{200}H_{200}SN_5O_{11}$ şeklinde ampirik bir formül ile ifade edilmektedir (Uzluk, 1990). Kerojenin yapısı; azotla, serbest dağılımlı halkalı heterosiklik, kükürt bileşikleriyle ve aromatiklerle birleşmiş yüksek dereceli naftaniklerdir (Kirk-Othmer, 1969).

Genel olarak kerojenin bileşimi Çizelge 3.2'deki gibidir.

Çizelge 3.2. Genel Kerojen Bileşimi (Güneyman, 1986).

Bileşenler	Miktar (%Ağırlık)
C	80,52
H	10,30
N	2,39
S	5,75
O	1,04
Kütle C/H oranı	7,81

Bitümen olarak da adlandırılan bitümler katı, sıvı veya gaz olabilirler. Parafin, karışık bazlı, asfaltit bazlı ve nafta bazlı petroller sıvı bitümler sınıfına girer. Doğal gaz, kömür gazı ve bataklık gazı gaz bitümenlerdendir. Petrol bitümenler, pirobitümler ile kömürler ise katı bitümler olarak sınıflandırılır (Gözoğul, 1983).

İnorganik maddeler, bitümlü şistin ısı değerini olumsuz yönde etkilediği gibi kerojenin fiziksel ve kimyasal özelliklerin araştırılmasında çeşitli güçlükler doğurmaktadır. Bunun için yapıdaki inorganik kısmın giderilmesi bir değerlendirme yoludur. Kerojen üzerine yapılan çalışmalarda, yapıdaki mineral maddeler, hidroklorik asit (karbonhidratlı ve çözünebilir maddeleri uzaklaştırmak için), hidroflorik asit (silika ve silikatları uzaklaştırmak için) ve nitrik asit (piriti uzaklaştırmak için) ile ekstrakte edilerek uzaklaştırılabilir.

Bitümlü şistlerin rengi açık griden koyu kahverengiye kadar değişmektedir. Bunun dışında siyah, mat sarı, mat tuğla kırmızısı, zeytin yeşili, kırmızı, koyu kırmızı renklerinde de olabilirler.

3.3. Kerojenin Jeokimyasal Sınıflandırılması

Bitümlü şistlerin bulundukları çevreye bağlı olarak içerdikleri organik madde çeşidine göre jeokimyasal sınıflandırmaya ayrılır (Çalışır, 1987).

Jeokimyacılar kerojenleri kimyasal özelliklerinden faydalanarak sıvı yakıt ya da gaz yakıt oluşturma eğilimlerine göre sınıflandırır. Bu yönden bitümlü şistlerin kerojenleri ve oksijensiz indeksleri kullanılarak üç tip olarak sınıflandırılmışlardır. (I., II. ve III. tip kerojenler). Kerojen sınıflandırılması için çok değişik yöntemler geliştirilmiştir. Bunların başlıcaları kromatografik yöntemlerdir.

I. tip kerojenler; Bu tip kerojenler çoğunlukla deniz ve sulu ortamdan gelen organiklerden oluşmuştur. Bu nedenle kıyaslamalı olarak yüksek hidrojen içeriğine sahiptir. Tüm katı yakıt sıvılaşma prosesinde olduğu gibi bitümlü şistten sentetik yakıt üretimi sırasında da bu özelliği bir avantaj sağlamaktadır. Piroliz ürünleri daha çok lineer ve zincirli hidrokarbon bileşikleridir (Çıtıroğlu, 1989).

II. tip kerojenler; Bu gruba giren kerojenlerin kökeni karasal kaynaklı organik maddelerdir. Bu tip kerojenlerin hidrojen içerikleri tip I'e kıyasla daha düşükken oksijen oranları daha yüksektir. Bu nedenle sıvılaşma eğilimi tip I'e kıyasla daha düşüktür. II. tip kerojenlerin yapısına hakim olan bileşikler naftenler ve aromatiklerdir. Piroliz ürünleri daha çok siklik yapıdadır (Çıtıroğlu, 1989).

III. tip kerojenler; Kaynağı tamamen karasal hidrokarbonlar olan III. tip kerojenler en düşük hidrojen ve en yüksek oksijen içeriğine sahiptirler. Kerojen tipleri içerisinde gaz ürün özelliği gösteren ve kömür yapısını en fazla andıran türdür. Yapıya hakim bileşikler polisiklik aromatik ve oksijen içeren aromatik bileşikler açısından diğer iki tipe kıyasla daha ağırlıklıdır (Pütün, et al., 1989).

3.3.1. Infrared spektroskopisi kullanılarak kerojenlerin sınıflandırılması

Infrared spektra, minerali uzaklaştırılmış kerojende, potasyum bromür pellet kullanılarak 200-4000 cm^{-1} aralığında ölçülmektedir. Özellikle 2860 cm^{-1} ve 2930 cm^{-1} dalga boyundaki piklerde farklılık gösterir. 1710 cm^{-1} ve 1630 cm^{-1} dalga boyundaki aromatik C = C bağı gösteren piklerde net bir değişim görülmezken alifatik pikler azalır. Alifatik piklerde ve aromatik karboksil/karbonil piklerindeki ani değişimlerde kerojen tipleri tayin edilir. Alifatik gruplardaki piklerde meydana gelen ani değişimler A faktörü ile aşağıdaki şekilde tanımlanabilir.

$$A \text{ faktörü} = \frac{2930 \text{ cm}^{-1} + 2860 \text{ cm}^{-1}}{2930 \text{ cm}^{-1} + 2860 \text{ cm}^{-1} + 1630 \text{ cm}^{-1}}$$

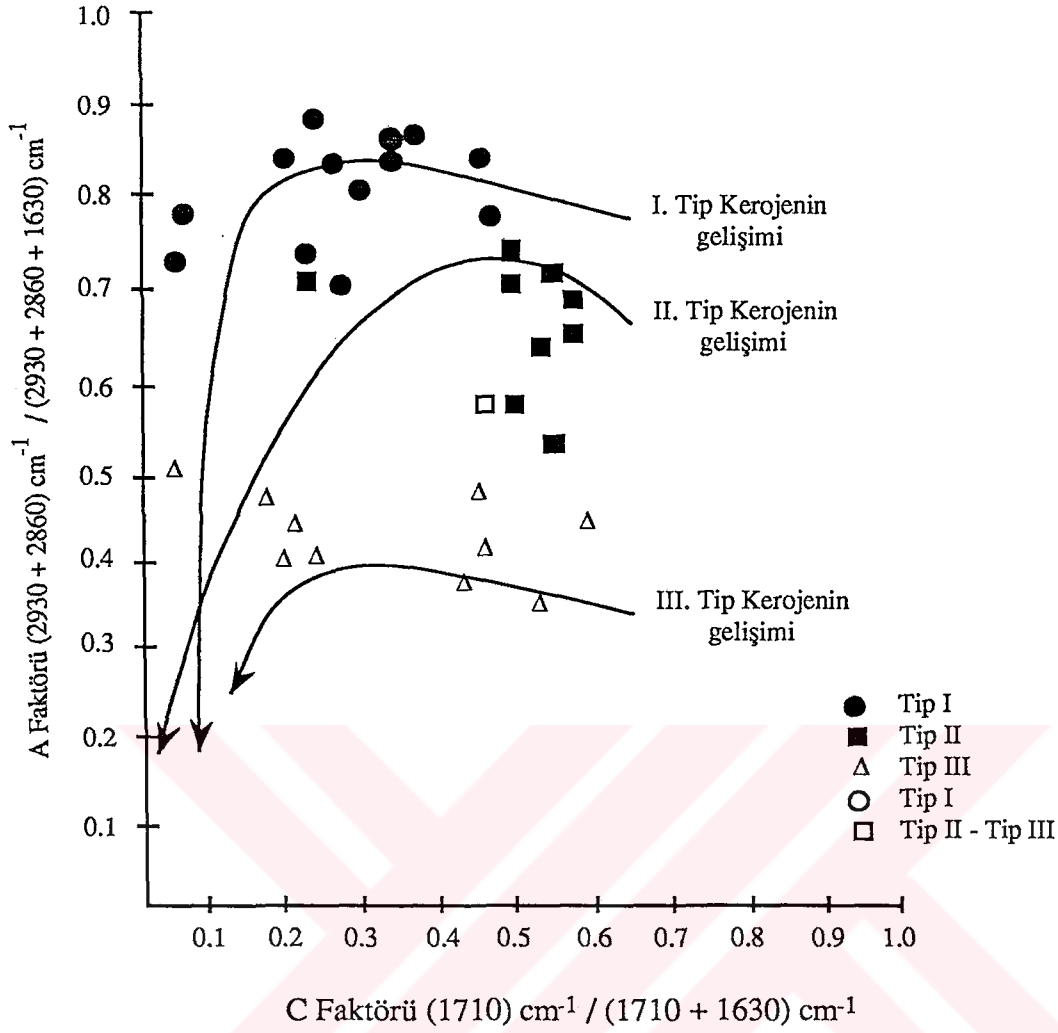
karboksil/karbonil gruplarındaki pik değişimleri ise C faktörü ile tanımlanır.

$$C \text{ faktörü} = \frac{1710 \text{ cm}^{-1}}{1710 \text{ cm}^{-1} + 1630 \text{ cm}^{-1}}$$

çeşitli havuzlardaki kerojen tipleri için elde edilen spektroskopik verilerle ani değişimlerden yararlanarak A ve C faktörleri bulunur. Bunlar grafiğe geçirilerek kerojenin hangi tipte olduğu anlaşılır (Çalışır, 1987). Bu durum Şekil 3.1.'de görülmektedir.

3.3.2. Van Krevelen diyagramı kullanılarak kerojen sınıflandırılması

Infrared spektrumundan elde edilen alifatik grup piklerinden hesaplanan A faktörü ile karboksil/karbonil gruplarının piklerinden hesaplanan C faktörüne benzer bir yaklaşımla Van Krevelen diyagramında H ve O faktörlerinin grafiklenmesi ile üç ayrı kerojen tipi belirlenebilmektedir. Van Krevelen diyagramında ayrıca kerojenlerin ısısal yaşlanma derecesini göstermek amacıyla iso-vitrinil reflektans çizgileri çizilmiştir. Isısal yaşlanma derecesine göre iso-vitrinil reflektans indeksleri diyagram aksına doğru akmaktadır.



Şekil 3.1. Infrared spektroskopisinden elde edilen A ve C faktörlerine göre kerojen tiplerinin sınıflandırılması (Çalışır, 1987).

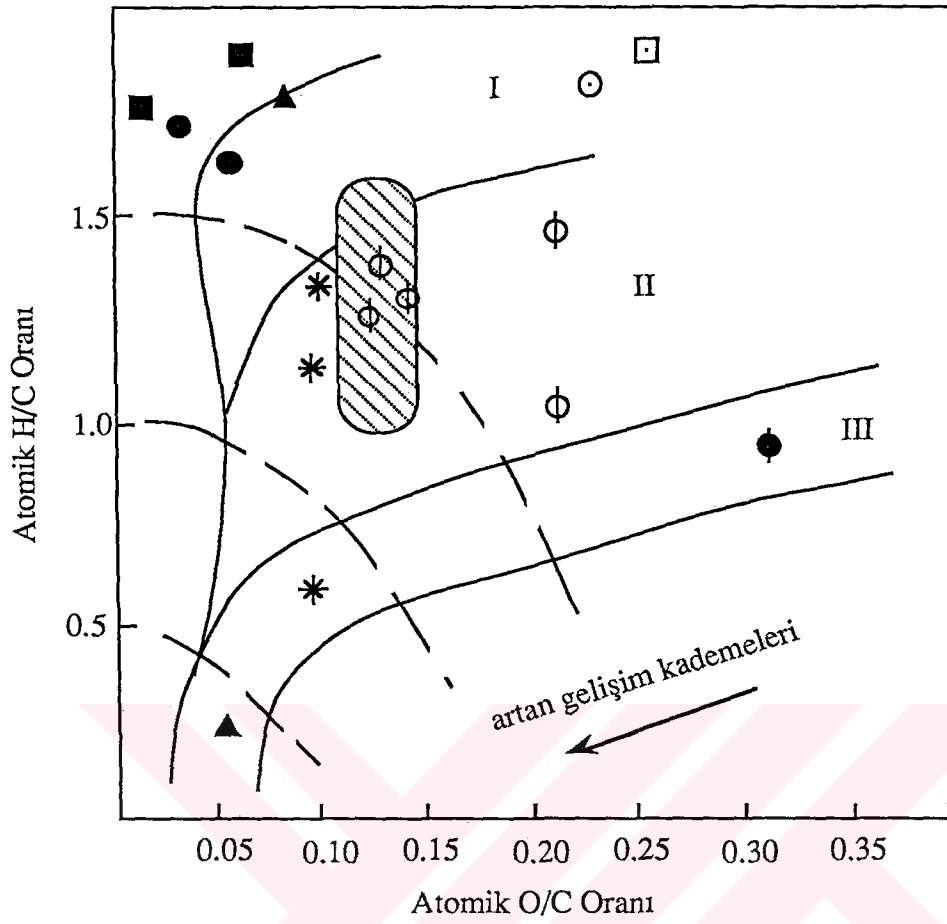
Van Krevelen diyagramı üzerine Condor, Wrundle, Hempy, Greek, Ontorio, Desaster, Amerika Birleşik Devletleri ve Green River bitümlü şistleri ile birlikte Göynük ve Seyitömer bitümlü şistleri işlenmiştir (Şekil 3.2). Her iki Türk bitümlü şistlerinde sıvılaşmaya yatkın, I. tip kerojen içerdikleri anlaşılmaktadır (Pütün, et al., 1988).

Türk bitümlü şistlerinden Göynük ve Seyitömer'in piroliz ürünlerinin analiz sonuçlarına göre belirlenen Van Krevelen diyagramındaki konumundan bu yakıtların genç ve ısısal olgunluğa ermemiş türden oldukları görülmektedir.

I., II. ve III. tip olarak tanımlanan kerojen tiplerinin esasta kaynağa dayalı olarak

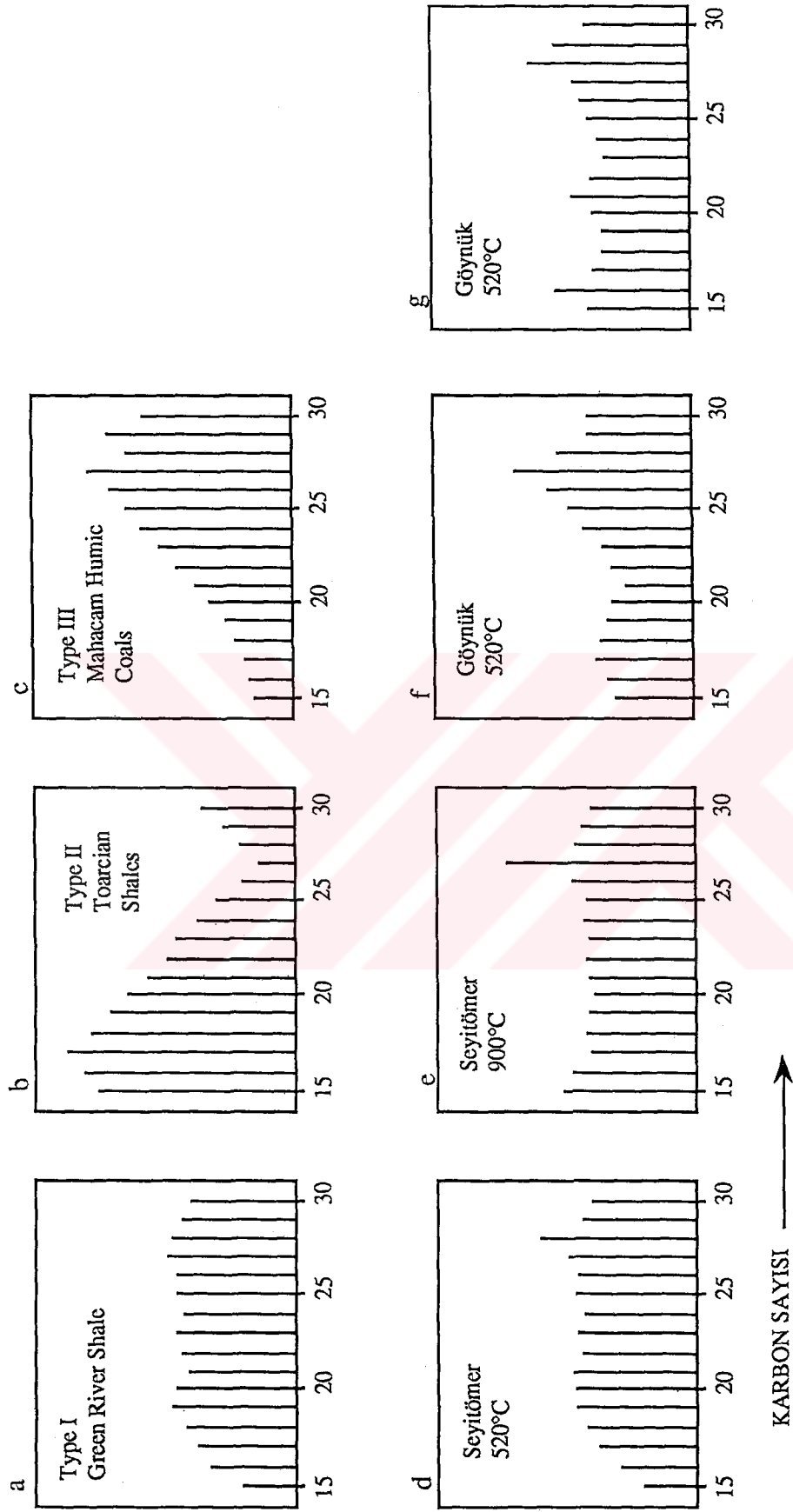
değişiklikler gösterdiği bilinmektedir. Bu nedenle değişik kerojen sınıfından elde edilen ürün dağılımları, kaynağı ile ilgili özelliklerini de içermektedir. Bir bakıma parmak izi etkisi göstermektedir. Bu nedenle I., II. ve III. tip kerojene ait doğal bitümen ve piroliz sonucu elde edilen şist katranına kapiler kolon kromatografisi uygulanmaktadır (Uzluk, 1990). Kıyaslama yapmak amacıyla, Göynük ve Seyitömer bitümlü şistlerin n-alkan dağılımları Şekil 3.3 ve şist katranının kromatografik n-alkan dağılımları Şekil 3.4'te gösterilmiştir. Bu kıyaslamalardan Göynük ve Seyitömer bitümlü şistlerin, I. tip kerojen sınıfına girdiği bir kez daha gösterilmiştir (Pütün, et al., 1988).



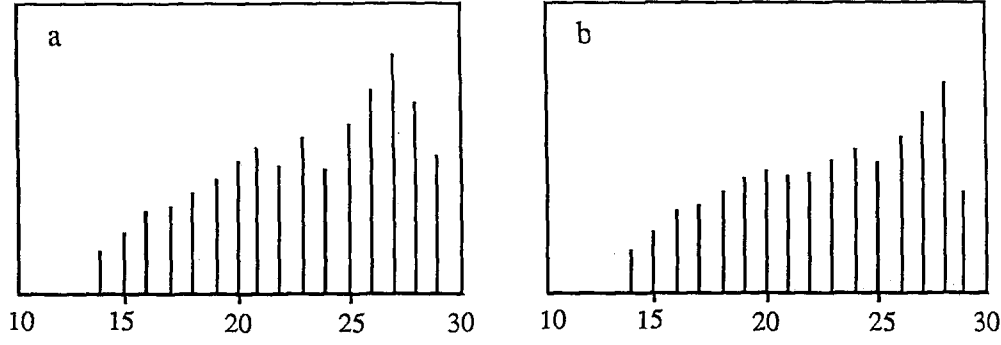


- ◊ Condar Brown bitümlü şisti
- Rundle Humpy Greek
- Ortorio şistleri
- * Upper Devonian Lestern USA
- ▲ GRS
- Göynük kerojeni
- ◻ Seyitömer kerojeni
- Göynük katranı (520° ve 900°C)
- Seyitömer katranı (520° ve 900°C)

Şekil 3.2. Seyitömer ve Göynük bitümlü şistlerinin Van Krevelen diyagramındaki yeri.



Şekil 3.3. Seyitömer ve Göynük Bütümlü Şistlerinin n-Alkan dağılımları ve I, II, III. tip şistlerin n-Alkan dağılımlarıyla karşılaştırılması



Şekil 3.4. Göynük (a) ve Seyitömer (b) şist katranlarının n-Alkan dağılımları.

3.4. Dünyada'ki Bitümlü Şist Rezervleri

Dünya Bitümlü şist rezervlerine ilişkin bilgiler, hızla gelişme ve değişme eğilimi göstermektedir. Bitümlü şist rezervlerinin ifade ettiği ekonomik değer gerçek boyutlarıyla anlaşıldıkça, bu konudaki arama-değerlendirme çalışmaları da yoğunlaşmakta ve ülkeler itibariyle belirlenmiş rezerv rakamlarına ilaveler olmaktadır. Örneğin Kanada-Alberta şistleri hakkındaki bilgiler rezervlerin yaklaşık 80 milyon ton yerine, bir kaç yıl içinde 153 milyon ton olduğunu göstermiştir (Kim. Sektör araşt, 1979). Değişik kaynaklardaki dünya rezerv miktarlarındaki önemli farklılıklar kısmen bu nedene, kısmen bazı tabloların petrolü kumları kapsamalarına, bazı tabloların ise rezervleri yapay petrol eldesi açısından ele alışlarına dayanmaktadır. Çeşitli yazarlara göre yeryüzünde 300 ile 550 milyar ton arasında değişen değerlerde ham petrole eşdeğer bitümlü şist rezervi bulunmakta ve bunun günümüz teknolojisi ile 30-112 milyar tonunun ekonomik olarak işletmeye elverişli olduğu belirtilmektedir (Ünalın, 1978).

Çizelge 3.3 yeryüzündeki fosil yakıt rezervlerini göstermektedir (Güneyman, 1986).

Çizelgeden anlaşılabileceği gibi, dünya bitümlü şist kaynakları, enerji değeri olarak oldukça önemli bir yere sahiptir.

Çizelge 3.3. Dünya fosil yakıt rezervleri (Güneyman, 1986).

Fosil Yakıt	Rezerv (10 ⁹ ton kömür eşdeğeri)	%
Kömür	600	47,3
Petrol	160	12,6
Doğal gaz	80	6,3
Bitümlü şistler	430	33,8

Yukarıdaki verilere göre, dünya fosil enerji kaynakları içindeki bitümlü şistlerin rezervleri petrol eldesi açısından Çizelge 3.4'te, doğal bitüm açısından Çizelge 3.5'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.4. Dünya bitümlü şist rezervleri (Enerji İstatistikleri, 1990).

Ülkeler	Mevcut (milyon T.)	Çıkarılan (milyon T.)	Petrol Oranı (kg/ton)	İlave Edilebilir (milyon T.)
Avustralya	-	-	-	3500
Brezilya	965	352	70	8876
Çin	...	...	-	-
İsrail	11000	700	63	-
Ürdün	44000	44000	100	-
Fas	-	1600	70	7400
Yeni Zelanda	-	-	31	-
Güney Afrika	...	-	200-450	240
Tayland	18000	807	45	-
Türkiye	842	27	40-50	693
ABD	217000	-	574	326000
SSCB	6546	2000	100-260	35000
Uruguay	825	40	50	-

(...) Değeri bilinmiyor

Çizelge 3.5. Dünya doğal bitüm rezervleri (Enerji İstatistikleri, 1990).

Ülkeler	Mevcut (milyon T.)	Çıkarılan (milyon T.)	Petrol Oranı (kg/ton)	İlave Edilebilir (milyon T.)
Arnavutluk	59	9	-	-
Kanada (Açık)	5000	350	68	3500
Kanada (Kapalı)	267575	40136	-	19788
Çin	1675	251	-	-
Batı Almanya	50	8	130	-
Endonezya	2	0,3	-	-
İtalya	200	33	-	-
Madagaskar	6	0,9	60	-
Nijerya	159	24	-	-
Romanya	4	1	-	-
Suriye	2	0,3	-	-
Tirinidad/Tobago	10	1	-	-
ABD	3623	543	-	805
SSCB	13	-	80-110	1900
Venezuela	10	2	-	14422
Zaire	5	1	-	-

3.5. Türkiye'deki Bitümlü Şist Rezervleri

Bu bölümde Türkiye Bitümlü Şistlerinin durumları genel olarak ve sahalar itibariyle ayrı ayrı verilmiştir.

3.5.1. Genel olarak jeolojik durum

Türkiye'de bitümlü şistlerle ilgili bilimsel araştırmalar 1928 yılından beri yapılmaktadır. 1965 yılına kadar birkaç tane çalışma yapılmış fakat ayrıntılı incelemelere geçilmemiştir. Yakın geçmişte konunun önemini ve düşük tenörlü bitümlü şistlerden termik santrallerde yakıt olarak yararlanılabileceğinin anlaşılması ile, 1965'den itibaren

MTA'ca ayrıntılı çalışmalara başlanmıştır. MTA Enstitüsü tarafından bugüne kadar yapılan çalışmalar sonucunda Türkiye'nin çeşitli bölgelerinde (Trakya, Orta ve Doğu Anadolu hariç) değişik stratigrafik horizonlara dağılmış çok zengin bitümlü şist yataklarının olduğu anlaşılmıştır. Bu yataklar genellikle tektonik hareketler sonucu meydana gelen sığ basenlerde oluşmuş olup Kretase, Mezozoyik, Oligasen, Neojen, Eosen gibi değişik jeolojik yaşlara sahiptirler.

Bitümlü şistlerin bulunduğu çukurlar, büyük bir eosen kayanın aşınmış kısımlarından ibaret olmayıp, müstakil tektonik yapılardır. Fakat litolojik ve tektonik gelişmenin ana hatları aynıdır. Bitümlü küvetler flis fasiyesli sedimanlar ile doldurulmuş olup bu birikintilerde bitümlü şistlerin yanında daima linyit damarları da gelişmiştir. Küvetler arasındaki farklar, bazen deniz ortamının (Bolu-Mengen, Çeltek), bazen ise gölkara ortamının (Göynük, Nallıhan) fazla gelişmiş olmasından ibarettir.

Tüm bu şist havzalarının bulunduğu zonda, jeolojik bakımından bu havzalardan farklı olmayan ve içinde bitümlü şistler belirlenmemiş eosen kayaları mevcuttur (Dodurga linyit madeni, Kastamonu-Araç, Taraklı-Osmaneli, Düzce kuzeyi ve Akyazı güneyi).

Devonien bitümlü şistler; Bitümlü şist, devonien kireçtaşı ve şist oluşumlarında Kayseri-Adana arasında görülür.

Jura-Kretase bitümlü şistler; Bunlar Güneybatı Anadolu'da Konya, Afyon ve Antalya şeridi üzerinde bulunurlar. Bu arada Güneydoğu Anadolu'da Adıyaman, Gaziantep ve Siirt civarında, Kuzeybatı Anadolu'da Sakarya ilinin güneyine kadar görülürler, kireçtaşı ve şistle yataklanmışlardır. Kalınlıkları 10 cm ile 100 m arasında değişir.

Eosen bitümlü şistler; Çorum-Samsun, Tokat-Ordu ve Adıyaman-Diyarbakır arasında görülürler. Kireçtaşı ve killi toprak arasında, ayrıca kumtaşı, killi toprak ve bitümlü şist değişimi olarak görülürler. Kalınlıkları 10 cm ile 30 m arasında değişir.

Oligosen bitümlü şistleri; Bu şistler genellikle Bolu ve Bilecik arasında gelişmiştir. Erzincan'ın batısında da görülürler. Bunlar kırmızı kilimsi ve kireçtaşı arasında yataklanmışlardır. Kalınlıkları birkaç metreden 300 m'ye kadar yükselebilmektedir.

Neojen bitümlü şistler; Batı ve Orta Anadolu'da bulunmaktadır. Kalınlıkları 35 cm ile 30 m arasında değişmektedir.

3.5.2. Sahalar itibariyle rezervler

Ülkemizin sahip olduğu bitümlü şist sahaları ayrıntılı jeolojik incelemeleri tamamlanmış ve tamamlanmamış sahalar olmak üzere iki ana grup altında toplanmaktadır. Ayrıntılı jeolojik incelemeleri tamamlanmış bitümlü şist sahaları aşağıda verildiği gibidir (MTA, 1993).

Göynük (Bolu) Sahası: Bolu-Göynük ile Nallıhan ilçeleri arasında yer alan büyük sahalardan biridir. Bitümlü şistlerin önemli bir bölümü, kalınlığı 100-150 m arasında değişen bir zon içinde stril tabakalar şeklindedir.

Sahada saptanan jeolojik rezerv 800 milyon tondur. Şistlerin bitüm yüzdeleri 14,6 ya kadar çıkabilmekte, ısı değeri 2450 kcal/kg'dır. Kül oranı %65 dir. Kerojen oranı %1-15 arasındadır.

Gölpazarı (Bilecik) Sahası: Bilecik ilinin 35 km kuzeydoğusundadır. Göynük sahasının devamı niteliğindedir. Bitümlü şistler, yatık sürümdere senkinalinin iki kanadında yer alırlar. Bitümlü zonun kalınlığı ara katlarla birlikte 25-75 m arasındadır. Şistlerin ısı değeri en fazla 1265 kcal/kg, ortalama kül oranı %71 dir. Kerojen oranı %10, muhtemel jeolojik rezerv 356 milyon ton olarak tahmin edilmektedir.

Ulukışla (Niğde) Sahası: Niğde'ye bağlı Ulukışla ilçesinin 8 km batısında yer alır.

Bitümlü şistler, Ulukışla formasyonu içinde ve birkaç seviye şeklindedir. Bu seviyelerin toplam kalınlıkları yer yer 13m'ye varabilir. Şistlerin ısı değeri 630-2790 kcal/kg arasında değişmekte olup, kül oranı %65 dir. Kerojen oranı %10-13,7 arasındadır. Jeolojik rezerv 130 milyon tondur.

Ulukışla bitümlü şistleri üzerinde yapılan ilk yakma deneylerinde sinterleşme nedeni ile başarı sağlanamamıştır.

Bahçecik (İzmit) Sahası: İzmit körfezinin güneyinde Bahçecik bucağının batısındadır.

Bitümlü şistler, oligosen çökelleri içinde ve kalınlıkları 20-270 cm arasında değişen 16 seviye oluşturlar. Şistlerin ısı değeri 418-1875 kcal/kg arasında değişmekte olup en fazla bitüm yüzdesi %12,8, ortalama kül oranı %70 dir. Kerojen oranı %3-13 tür. Jeolojik rezerv 100 milyon tondur.

Burhaniye (Balıkesir) Sahası: Burhaniye ilçesinin 1 km doğusunda yer alan küçük bir sahadır.

Bitümlü şistler Şarköy formasyonu içinde yer almakta ve en fazla 4 m kalınlığa ulaşabilmektedir. Isıl değeri 1768 kcal/kg'a kadar çıkabilir. Kerojen oranı %5-6 arasındadır. Jeolojik rezerv 80 milyon tondur.

Beypazarı (Ankara) Sahası: Ankara'nın 130 km batısındadır. Bitümlü şistlerle linyitler arasında yer alan kesimin yaklaşık kalınlığı 15 m'dir.

Beypazarı şistlerinde ölçülen maksimum ısıl değer 2616 kcal/kg'dır. Ortalama kül oranı %65, kerojen oranı %4-5 arasındadır. Jeolojik rezerv 150 milyon tondur.

Seyitömer (Kütahya) Sahası: Saha, Kütahya'nın 20 km kadar kuzeybatısındadır. Yöredeki istif, ofiyalitli molanj ile onun üzerine uyumsuz olarak gelen Neojen'e ilişkin karasal çökellerden oluşur.

Seyitömer bitümlü şistleri işletilmekte olan linyitlerin üzerinde ve her ikisi miyosen yaşlı gölsel çökeller içinde yer alırlar.

Bitümlü şistlerin ortalama kalınlığı 12 m, bitüm yüzdeleri en fazla 31,9, ısıl değerleri maksimum 3887 kcal/kg, kül oranı, ortalaması ise %70 dir. Kerojen miktarı %2,5-12,8 arasındadır, jeolojik rezerv 1 milyar tondur.

Bu sahalardan başka henüz çalışma yapılmamış ancak varlığı tespit edilmiş bitümlü şist rezervleri de bulunmaktadır. Bunlar; Acıpayam -Konya, Akşehir, Akyazı, Andıran - Kahramanmaraş, Balıkesir, Bayatı, Besni-Adıyaman, Bozdoğan, Bucak, Burdur, Devli-Kayseri, Eğridir, Erzincan, Hafik-Sivas, Ilgaz, Isparta, İnegöl, Kahta, Kaleciler, Karaviran, Kayadibi, Merzifon, Sungurlu, Tarsus, Üçpınar ve Zivank bölgeleridir (Güneyman, 1986).

Bugünkü durumları itibariyle homojen olmayan ısıl değerleri ve jeolojik yapısı bakımından atıl potansiyel durumda olan Türkiye bitümlü şist rezervleri Çizelge 3.6'da görülmektedir.

Çizelge 3.6. Türkiye bitümlü şist rezervleri (MTA, 1993).

Sahalar	Görünen	Toplam (Binton)
Ankara-Beypazarı	327,684	327,684
Kütahya-Seyitömer	83,320	122,170
Bolu-Göynük	0,800	400,000
Niğde-Ulukışla	-	130,000
Balıkesir-Burhaniye	-	18,600
Bolu-Mengen	-	50,000
İzmit-Bahçecik	-	42,000
Bolu-Himmetoğlu	74,900	74,000

3.6. Türk Bitümlü Şistlerinin Özellikleri

Bu bölümde Türkiye bitümlü şistleri içinde önemli bir yer tutan Seyitömer-Kütahya ve Göynük-Bolu bitümlü şistlerinin özellikleri verilmiştir.

3.6.1. Seyitömer bölgesi bitümlü şistlerinin özellikleri

Bölüm 3.5.2'de kısaca değinilen Seyitömer bitümlü şistleri T.K.İ.'nin bölgede daha önce yapmış oldukları sondajların değerlendirilmeleri sonucu buradaki bitümlü şistlerin gerek kalite gerekse kalınlık yönünden yatay ve düşey değişkenlik gösterdiği belirlenmiştir.

Seyitömer bölgesinde önceki çalışmalara göre 1 milyar tonluk bitümlü şist rezervi hesaplanmıştır (MTA, 1993). Bu çalışmada yüzey verilerinin yanı sıra bölgede yapılan çok sayıdaki sondajlardan da yararlanılacak kantitatif bir değerlendirmeye gidilmiştir.

Seyitömer neojen çökelti havzasının ülkemiz ekonomisinde önemli bir yeri vardır. Bu sahada linyit ve bitümlü şistler birlikte bulunmaktadır. Her iki cevher de birer enerji kaynağı olduğundan burada gerekli yatırımlar yapılarak bunları değerlendirme yoluna gidilmelidir.

Sahada bulunan bitümlü tabakalar şist özelliğinden çok marn özelliği de göstermektedirler. Litolojik olarak bölgede bitümlü şist yapısı gösteren numuneler en yüksek ısı değeri ve bitüm yüzdesine sahip (petrol tenörü) olandır. Bölgedeki bitümlü marn örnekleri daha düşük değerler vermektedir. Kalker ve ardından silislenmiş kalker numunelerinde değerler iyice düşmekte ve bu numuneler çoğu zaman yakılamamaktadır.

Kırılan taze kayadan çıkan, hidrokarbürlerin neden olduğu, mazot kokusunu aldırان özel koku Seyitömer bitümlü sahalarında çok belirgin değildir. Bu özel koku, kayacın içinde bazen bitüm bulunduğunu belirtmekten öteye bir bilgi vermez. Yani çıkan bu koku ile ısı değeri ve bitüm yüzdeleri arasında doğru bir orantı yoktur.

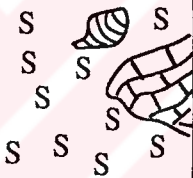
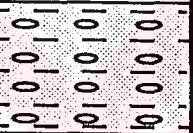
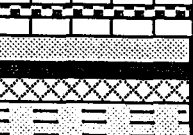
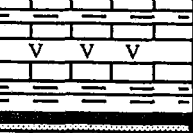
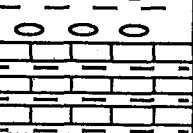
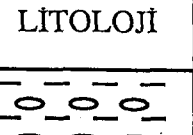
Genellikle bitümlü kayaçlara koyu rengi veren siyah kerabitümdür. Renk koyulaştıkça bitüm yüzdesi ve ısı değeri de artar. Ülkemizdeki diğer bitümlü şist sahalarında gözlenen kendine has bu koyu rengi burada görmek hemen hemen olanaksızdır. Sahada koyu renkli seviyelerin de bulunmasına karşın, çok açık renkli bitümlü çökeller çoğunluktadır. Renk, bitüm yüzdesi ve ısı değeri için geçerli olan bu doğru orantının, Seyitömer sahası için kesin olarak doğru olduğu söylenemez.

MTA tarafından incelenen ve kimyasal analizleri yapılan çeşitli açık renkli bitümlü şistlerin de yüksek ısı değerine sahip oldukları görülmüş fakat buna paralel bitüm yüzdesi fazla artmamıştır. Buna göre, bitümlü çökelleri oluşturan organizmanın cinsinin ve bitümlü normların oluşumunu denetleyen faktörlerin etkili olduğu anlaşılmıştır.

Seyitömer bitümlü şist sahasından MTA tarafından alınan örneklerde bitüm yüzdeleri (petrol tenörü) Fischer distilasyonu ile tayin edilmiş olup, ortalama %7'dir. Değişiklik göstermekle beraber ortalama %3 su, %70 kül içerirler. Isıl değerleri orjinal numunede 3887 kcal/kg'a kadar yükselmekle birlikte, ortalama 1000 kcal/kg dolayındadır. Kloroform gibi alışılmış petrol çözücülerde çözünmeyen ağır yağ kokulu koyu kahverengi rengine olan kerojenin ısı değeri ise 10000 kcal/kg'dır.

Bitümlü şistin özgül ağırlığı 1,90 gr/cm³'tür (Besseme, 1968). Seyitömer bölgesi bitümlü şistlerinin değişik numuneleri üzerinde yapılan analizler sonucu ise 1,42-2,29 gr/cm³ arasında değişen değerler elde edilmiştir (MTA, 1993).

Seyitömer bitümlü şist sahasının stratigrafik kesiti Şekil 3.5'de gösterilmiştir.

KRETASE		T E R S İ Y E R				SİSTEM		
ÜST		MIYOLEN	PLİYOSEN		SERİ			
		YANIK SERİ			KAT			
			Alt konglo- meratik seri	ÜST DAMAR	KELKERLİ TÜFLÜ SERİ			
		100	30	20	50	50	FORMASYON	KALINLIK (m)
								LİTOLOJİ
		AÇIKLAMA						
		Çakıltıtaşı-marn						
		Marn ve ara katkılı kireçtaşı						
		Linyit, bitümlü şist, marn, kumtaşı, kireçtaşı ve çört ardalanması						
		Kumlu marn						
		Çakıltıtaşı ve kumtaşı						
		Kireçtaşı, radyolarit ve yeşil kayalar						

Ölçek : 1/5000

Ölçek : 1/5000

Şekil 3.5. Seyitömer bitümlü şist sahasının stratigrafik tip kesiti

3.6.2. Göynük bölgesi bitümlü şistlerinin özellikleri

Göynük bölgesi bitümlü şistleri Himmetoğlu, Kuyupınar ve Kayabaşı köyleri bitümlü şistleri olarak ayrı ayrı değerlendirmeye alındığında; bunlardan Kayabaşı sahasındaki bitümlü şistlerin görsel bir ortamda çökdikleri bazı delillerle anlaşılmaktadır. Kayabaşı bitümlü çökellerinde bitümleşmiş bitkisel kalıntıların bulunması Kayabaşı Miyosen'inde Ostracadların varlığı bir göl ortamına kuvvetli bir şekilde işaret eder. Bu sahaya yakın Kuyupınar ve Himmetoğlu Köylerine ait Miyosen oluşukları içinde

linyitleşmiş durumda bitki kalıntılarının görülmesi ortam için tahmin edilen bu düşünceyi doğrulamaktadır.

Kayabaşı köyüne ait bitümlü şistlerin yer aldığı gölsel alanların, bitüm oluşumuyla yakın ilişkide olabilecek tarzda zaman zaman acı su özelliği kazandığı görülmektedir. Sahadaki bitümlü marn ve bitümlü silt taşları arasında ince bantlar şeklinde ortaya çıkan jipsler de bu görüşü desteklemektedir.

Göynük bitümlü şistlerin rengi gri-morumsu, kırıldığında ise daha koyu gri renklidir. Kırıldığında hidrojen sülfür, yakıldığında yanık lastik kokusu verir. Yoğunluğu $2,07-2,78 \text{ gr/cm}^3$ arasında değişir.

Bitümlü şistlerin rengi kayacın bitümlü olup olmadığının bir kriteri değildir. Fakat kayaç renginin koyulaşması, kokusunun çok keskin olması da aynı şekilde kayacın bitüm yönünden zenginliğine büyük ihtimalle işaret eder. Bu kokunun bitümle birlikte bulunan tabii gazdan ileri geldiği ve bu gazın ısı değeri bakımından yatağın değerini arttırabileceği düşünülmektedir (Koşan, 1977).

Göynük sahasında genelde ısı değeri 0-2450 kcal/kg olan kayaçlar tespit edilmiştir. Bunlardan Kayabaşı bitümlü şistleri 760-970 kcal/kg arasında ısı değeri olan kayaçlardır. Daha önceden yapılan bir çalışmada Kayabaşı bitümlü şistlerinin bitüm yüzdesinin %1-3, ısı değeri 760-970 kcal/kg gibi düşük bir değerde bulunması ve rezervinin de az olması nedeniyle ekonomik olmadığı sonucuna varılmıştır (Koşan, 1977).

Göynük bitümlü sahasının stratigrafik kesiti Şekil 3.6'da gösterilmiştir.

T E R S İ Y E R					SİSTEM
PALEOSEN	EOSEN	OLİGOSEN		MİYOSEN	SERİ
BARTONİYEN SANUYAZİYEN-STAMPİYEN			ŞATİYEN		KAT
KALKERLİ SERİ	ALT KIRMIZI SERİ	BİTÜMLÜ SERİ	ÜST KIRMIZI SERİ	ÜST MARNLI SERİ	FORMASYON
150	920	35-390	350		KALINLIK (m)
					LİTOLOJİ
					A Ç I K L A M A
					Beyaz, yeşil marn
					Beyaz ile mavi marn arakatlı kırmızı marn 150 m
					Bitümlü gölsel kçt.
					Bitümlü şist
					Bitümlü gölsel kçt.
					Gölsel kat arakatlı kırmızı marn 150 m
					Gri-sarı renkli kireçtaşı

Ölçek : 1/5000

Ölçek : 1/5000

Şekil 3.6. Göynük bitümlü şist sahasının stratigrafik tip kesiti

Bolu-Göynük sahasında yapılan sondaj çalışmaları sonucunda sahada 30 milyon ton görünür linyit ve 400 milyon ton görünür bitümlü şist rezervlerinin varlığı tespit edilmiştir (MTA, 1986). Açık işletme yöntemiyle üretilen linyit, herhangi bir yıkama işlemine tabi tutulmadan sadece basit bir ayıklamadan sonra tüketime sunulmaktadır. Kömür üzerinde bulunan ve bitüm yüzdesi 19,6'ya kadar çıkan bitümlü şistler dekapajla çıkarılarak atılmaktadır. Önemli bir enerji kaynağı olan bitümlü şistlerden 40 lt/ton şist petrolü üretilmiştir (MTA, 1986). Yapılan çalışmalar, bitümlü şistlerden sentetik ham petrol eldesi olanaklarının araştırılması yönünde kapsamını genişletmektedir (Ekinci, 1991).



4. BİTÜMLÜ ŞİST ve LİNYİTLERE UYGULANAN DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ

Dünya'da en fazla miktarda bulunan enerji kaynağı olan fosil yakıtlara uygulanabilecek dönüşüm süreçleri fiziksel ve ısı süreçler olmak üzere iki ana grupta incelenebilir.

4.1. Fiziksel Süreçler

Kömürü zenginleştirme (benefication) deyimi aynı zamanda arıtma (upgrading) anlamına da gelmektedir. Bu yönüyle kömürün kalitesi artırılarak kullanımında, taşımada ve depolamada kolaylık sağlanır. Bununla beraber bu terim daha çok temizleme ve kurutma anlamı ile sınırlandırılır. İyi kaliteli bir yakıt söz konusu olduğundan ise biriktirme tercih nedeni olmaktadır.

4.1.1. Temizleme

Kömürün kantitatif olarak nasıl temizleneceği kullanım amacına göre değişiklik gösterir. Kok oluşumunda veya kömür fazla miktarda inorganik kükürt içeriyorsa kömürdeki mineral maddenin giderilmesi zorunludur. Kömürün uzak mesafeye taşınması durumunda inorganik maddelerin giderilmesi kullanılan karbonun tonu başına (veya milyon Btu başına, 1Btu= 1,055 kJ) ulaşım maliyetini büyük ölçüde düşürecektir (Berkowitz, 1979).

4.1.2. Kurutma

Kömürdeki nem içeriğinin azaltılması kömür türüne ve parçacık boyutuna bağlıdır. Nemin %8-%10 gibi değerlere getirilmesi modern drenaj kulelerinde ve santrifujlarda çok az bir maliyetle yapılabilir. Orta boyutlu kurutucularda nemin %1 azaltılması 0,25-0,35 DM arasında değişen bir maliyet getirir (Lowry, 1963).

Öte yandan kömürün çok fazla kurutulması da bir takım dezavantajları beraberinde getirir. Tutuşma tehlikesi, aşırı toz kayıpları, taşımada ve depolamada oluşan hava sürtünme kaybı örnek olarak verilebilir. Bu nedenle nem problemi her kullanım amacı için ayrı ayrı düşünülmelidir.

4.1.3. Biriketleme

Biriketleme, herhangi bir katı maddeyi bir kalıp içerisinde sıkıştırarak, üniform ve sağlam bir ürün haline getirmektir. Bu sırada kömürün su içeriği optimuma düşürülmekte ve ısı değeri yüksek bir yakıt elde edilmektedir.

Genelde, kömürün biriketlenmesinde iki ana amaç söz konusudur. Birincisi, yeterli ısı değere sahip tozlaşan kömürleri değerlendirmek; ikincisi ise yüksek su içerikleri nedeniyle tuvenan olarak yakılması güç olan kömürlerin kurutma yoluyla ısı değerlerinin artırılması ve arkasından biriketleme ile yüksek ısı değerli sağlam bir yakıt haline dönüştürülmesidir. Böylece, kırılgan ve yüksek su içerikli linyitler, yüksek bitümlü veya yarı bitümlü kömürler de parça yakıt haline dönüştürülmektedir.

4.2. Isıl Süreçler

Fosil yakıtlara uygulanan ısı süreçleri gazlaştırma, sıvılaştırma, yanma ve pirolizden meydana gelmektedir.

Genel olarak piroliz oksijensiz ortamda gerçekleşir ve genelde başka kimyasal maddeler kullanılmazken, gazlaştırma süreçlerinde bir veya daha fazla reaksiyon girdisi örneğin oksijen, buhar veya hidrojen sisteme ilave edilebilir. Bu kimyasal girdiler yüksek gazlaştırma sıcaklığında katı karbon ile reaksiyona girer ve katı ürünün azalmasına bağlı olarak, gaz veriminin de artışına neden olurlar.

4.2.1. Gazlaştırma, sıvılaştırma, yanma

Gazlaştırma, kömürü buhar, hava, oksijen ve hidrojen ile tepkimeye sokarak gaz ürünlerin elde edildiği bir yöntemdir. Kömürün gazlaştırılmasıyla elde edilen gazların

bileşimi ve miktarı, kömürün cinsine, aktivitesine, kullanılan gazların türüne ve uygulanan gazlaştırma işlemine (basınç, sıcaklık) bağlıdır. Üflenen gazın bileşimine göre sistemden, jeneratör gazı, su gazı, şehir gazı, sentez gazı elde edilmektedir. Kömür gazı ısı değerine göre düşük ısı değerli ($800-1800 \text{ kcal/m}^3$), orta ısı değerli ($1800-3600 \text{ kcal/m}^3$) ve yüksek ısı değerli (8500 kcal/m^3) olmak üzere üç grup altında toplanır (Kural, 1991).

Gazlaştırıcılar çeşitli şekilde sınıflandırılmaktadırlar. En önemli sınıflandırma biçimleri gaz ve kömür akımlarının birbirine göre durumları ile külün gazlaştırıcıdan uzaklaştırma yöntemine dayanmaktadır. Çizelge 4.1 akıma göre kömür gazlaştırıcılarını göstermektedir.

Çizelge 4.1. Akıma göre kömür gazlaştırıcılar

Sabit yatak gazlaştırıcı	Lurgi Gasifier Ruhr 100 Gasifier British Gas/Lurgi slagging Gasifier KGN Gasifier	
Akışkan yatak gazlaştırıcı	U-Gas Gasifier Winkler Gasifier High-temperature Winkler Westinghouse Gasifier	Kilngas Gasifier COGAS Process Catalytic Gasifier
Sürüklenmeli yatak gazlaştırıcı	Koppers-totzek Process Texaco Gasifier Shell-Koppers Gasifier	Saaberg-Otto Gasifier Combustion Engineering Gasifier

Bu çalışma sırasında yapılan kaynak taramasında fosil yakıtlar üzerine birçok gazlaştırma çalışmalarına rastlanmıştır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

ABD Michigan Antrim bitümlü şistin pirolizi sonucu oluşan katı ürünün

gazlaştırma reaksiyon kinetiği incelenerek, sıcaklığın fonksiyonu olarak CO/CO₂ oranı zamana karşı grafiğe geçirilmiş ve gazlaştırma hızları karşılaştırılmıştır. Sonuçta ABD Green River ve İsveç Ranstad bitümlü şisti için bulunan sonuçlara uyumlu veriler elde edilmiştir (David, et al., 1986).

Kanada Estavan linyit kömürü (16,713 MJ/kg ısı değeri) hava ve hava/buhar karışımı ile atmosferde ve 6MPa'nın üzerindeki yüksek basınçlarda gazlaştırılmıştır. Her bir deney sonucu toplanan gaz örnekleri ısı değeri ve metan içeriği ile yakın bir ilişkide olduğu belirlenmiştir. Estevan linyit kömürünün hava ve hava/buhar karışımı ile metan, hidrojen, karbon monoksit ve karbon dioksit içeren gaz ürünü vermek üzere gazlaştırılabilirliği görülmüştür (Van der Heijden and Verma, 1981).

KENTORT III akışkan yatak gazlaştırıcıda geri döngülü gazlaştırılmış şist kullanıldığında yağ veriminin azaldığı fakat düşük viskozite ve ortalama molekül ağırlığı ile daha yüksek H/C mol oranına sahip yüksek kaliteli ürünün elde edildiği saptanmıştır (Toulbee and Carter, 1991).

Diğer bir çalışmada ekonomik olarak sıvı yakıt eldesinde ne tür bir kömür gazlaştırıcı kullanılması gerektiği araştırılmış, elde edilen ürün fiyatının gazlaştırıcı tipi ve kömür türü ile %100 bir paralellik gösterdiği saptanmıştır (Bridwater and Anders, 1991).

Azuhata ve arkadaşları (1986) yaptıkları bir çalışmada O₂/kömür oranı, kömür besleme hızı ve basınç gibi parametreleri incelemişler ve O₂/kömür oranının 0,8'lik bir değeri ile basınçtaki artışın karbon dönüşümünü artırdığını ortaya koymuşlardır.

Kömürün gazlaştırılması sırasında gaz-katı reaksiyon modeli kullanılarak demirin katalitik etkisi yapılan diğer bir çalışma ile gösterilmiştir. Bu çalışma ile kinetik hız sabitleri ve aktivasyon enerjileri de ayrıca hesaplanmıştır (Hastaoğlu, et al., 1988).

Akışkan yatakta, karbondioksit ile char (katı ürün) ın gazlaştırılması Maksui ve arkadaşları (1987) tarafından yapılmıştır. Electroresistivity probe kullanılarak gazlaştırma koşulları altında kabarcık boyutu (bubble size) ölçülmüştür. Kabarcık yatak modeli (bubbling bed model) kullanılarak char ve CO₂ dönüşümü hesaplanmıştır. Akışkan yatak gazlaştırıcı sonuçlarının modifiye edilmiş kabarcık yatak modeli (modified bubbling bed model) ile açıklanabileceği gösterilmiş, etkin kabarcık boyutu seçilmiştir.

Yapılan bir çalışmada, 1030-1200 K arasındaki ortamda bir yatak sıcaklığında 810 kPa basınçta akışkan yatak reaktör kullanılarak buhar ve oksijen ile Teksas linyiti

gazlaştırılmış, bir model geliştirilerek deneysel olarak test edilmiştir (Rhinehart, et al., 1987).

Diğer bir çalışmada Baker ve Mudge (1987), sabit yataklı bir reaktörde katalizörlerin etkilerini incelemişlerdir. Asit kraking katalizörlerinin daha etkin, hidrokraking katalizörlerinin (Co veya Mo, Ni, W, Pd vd.) ise tar krakinginde kok verimini indirdiği, katalizör deaktivasyon hızının indirgenmediğini göstermişlerdir.

Atmosfer basıncında, CO₂ atmosferinde, 800-900°C sıcaklık aralığında char (katı ürün) - CO₂ reaksiyonu Sotirchos ve Crowley (1987)'in yaptıkları bir çalışma ile incelenmiştir. Sonuçta yaklaşık olarak %85 dönüşümle elde edilen tüm reaksiyon hız eğrilerinin bir maksimum gösterdiği, reaksiyon hızının maksimumdayken başlangıç reaksiyon hızından 2-3 kez daha yüksek olduğu gösterilmiştir.

San Ardo (ABD) ağır petrol yağları değişik ısıtma hızlarında ve indirgenmiş sıcaklıklarda gazlaştırılmıştır. Çalışmanın amacı reaksiyon sonucu üretilen atığı (carbon residue) minimuma indirmek ve ürünlerdeki BTX'i maksimum düzeye çıkarmaktır. 700 psig basıncın üzerindeki artan hidrojen basıncında atık oluşumunun minimum, BTX oluşumunun ise maksimum olduğu görülmüştür (Walsh and Chen, 1983).

Mandal ve Kunzru (1986) buhar atmosferinde kokun katalitik gazlaşma kinetiğini çalışmışlar ve reaktör duvarının potasyumkarbonatla kaplanması ile koklaşma hızının azaldığı görülmüştür. Kokun katalitik gazlaşma hızının K₂CO₃ derişimine, sıcaklığa, kok konsantrasyonuna ve buharın kısmi basıncına bağlı olduğunu belirlemişlerdir.

Bir çalışmada da farklı sürüklenmeli akım (entrained flow) ile kömür gazlaştırma teknolojilerini karşılaştırmak üzere bir araştırma yapılmış, bunlardan iki kademeli gazlaştırma sisteminin tek kademeli gazlaştırma sistemine göre kömürün metanole dönüşümünde yaklaşık %6 daha avantajlı olduğu sonucuna varılmıştır. Aynı zamanda oksijen tüketiminde %10-15 dolayında indirgenebileceği gösterilmiştir (Abichandani and Woodroffe, 1989).

Timple ve arkadaşları (1991), linyit, yarı bitümlü kömür ve bitümlü kömürleri katalizörsüz, katalizörlü ve mineralleri giderilmiş şekilde laboratuvar ölçeğinde gazlaştırarak bunların özelliklerini ve katı ürün (char) reaktivitelerini kıyaslamışlardır. 650-800°C arasındaki sıcaklıklarda termogravimetrik analiz (TGA) ile char-buhar reaksiyonlarının kinetiğini çalışmışlardır. Termodinamik denge modeli ile H₂, CO, CO₂

ve CH_4 gaz derişimleri belirlenmiştir. Düşük dereceli kömürlerin bitümlü kömürlerden daha reaktif olduğu görülmüştür. Potasyum karbonat, demirli amonyum sülfat (FAS), doğal minerallerden trona, taconite ve kireçtaşının char reaktivitesindeki etkisini araştırmıştır. Bunlardan trona, taconite ve kireçtaşının katalizörsüz reaksiyonlara göre char'ın gazlaşma hızını 2-10 kez daha arttırdığı gözlenmiştir.

Linyitin buharla gazlaştırılmasında, sodyum klorür ve potasyum klorürün katalizör olarak kullanıldığı bir çalışmada klorür iyonlarının tümünün iyon değıştikten sonra su ile geri kazanılabileceği Takarada ve arkadaşları (1989) tarafından gösterilmiştir.

Diğer bir çalışmada ise atmosfer basıncında çalışan, hava akış hızı 25-100 kg/h, arasında olan siklon reaktörde öğütülmüş kömürün yanma ve gazlaşması çalışılmıştır. Makroskopik, izotermal bir model kullanılarak kömür pirolizi, katı ürün (char) oksidasyonu ve CO oksidasyonunun kinetik türetimleri yapılmış, deneysel ve teorik sonuçlar arasında büyük bir uyum gözlenmiştir (Barnhart, et al., 1982).

Wyodac kömürü ve katı ürünün laboratuvar ölçeğinde gazlaştırılması Bhattacharya ve arkadaşlarının (1986) yaptıkları bir çalışmada incelenmiştir. Burada geliştirilen modelin gazlaşmanın ilk kademelerinde deneysel verilerle çok daha uygunluk gösterdiği saptanmıştır. Reaksiyon hızındaki belirsizliğin daha büyük Reynold sayılarında (büyük parçacık boyutu) daha az olduğu düşüncesinden hareketle kurulan modelin büyük boyutlu ticari işletmeler için uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Termogravimetrik aparatında CO_2 kullanımıyla kömür char'ının gazlaştırılması ise bir diğer araştırmada ortaya konulmuştur. Dönüşüm-zaman eğrisinin eğiminden Langmuir-Hinshelwood tipi hız eşitliği türetilip bu eşitlikteki hız sabitleri elde edilmiştir. Böylece termogravimetrik analiz ile nasıl bir kinetik eşitlik elde edilebilir sorusunun yanıtı bu çalışmada belirlenmiştir (Matsui, et al., 1987).

Karbon-buhar ($\text{C-H}_2\text{O}$) ve karbon dioksit (C-CO_2) reaksiyonları için akışkan yatak kullanılarak hız eşitliklerinin türetimi başka bir çalışmada gerçekleştirilmiştir. Sonuçların Langmuir-Hinshelwood ve Ergun hız ifadeleri ile uyum içinde olduğu, böylece gazlaştırıcı performasyonunu belirlemede kurulan modelin katı ürünün reaktivitesini hesaplamada etkin bir rol oynadığı sonucuna varılmıştır (Katta and Keairns, 1981).

Bitümlü kömür, yarı bitümlü kömür ve linyit örnekleri için pilot ölçekte akışkan yatak reaktörde hidrojen sülfürün oluşum hızı Ma ve arkadaşlarının yaptıkları bir inceleme

ile elde edilmiştir (1989). Sonuçta tüm girdiler için kükürt dönüşümünün yatak sıcaklığındaki artışla arttığı görüşüne varılmıştır.

Kentucky bitümlü kömürlerinden üretilen katı ürünün (char) gazlaşma hızını belirlemek için ticari boyutta akışkan yatak gazlaştırıcı kullanarak kinetik bir model geliştirilmiştir. Buhar, H_2 , buhar- H_2 ve sentez gaz karışımları gaz ortamı olarak kullanılmıştır. Katı ürünün gazlaşma hızının buhar ortamı ile en yüksek düzeyde olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçların Çizelge 4.1'de görülen akışkan yatak U-Gas gazlaştırıcıda elde edilen sonuçlarla büyük bir uyum içinde olduğu gösterilmiştir (Goyal, et al., 1989).

Adanez ve Labino (1990) hareketli yatak (moving bed) kömür gazlaştırıcı için bir matematik model geliştirmişlerdir. Model, katı-gaz reaksiyonlarını açıklamak üzere "shrinking core" modelini kullanarak farklı sıcaklıklarda adyabatik bir reaktörü kapsamaktadır. Burada kütle ve enerji denkliği için eşitlikler 4. mertebeden Runge-kutta-erson yöntemiyle çözülmektedir. Parametre olarak buhar, CO_2 ve O_2 , parçacık boyutu, kül tabakasının yayını (emissivity), maksimum sıcaklık ve gaz bileşimi çalışılmıştır.

Brown ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada (1986), atmosfer basıncında sürüklenmeli akım gazlaştırıcıda değişik derecelerde kömür türlerinin etkisi incelenmiştir. Sonuçlar, O_2 /kömür oranı, parçacık boyutu, kömürün ısı değeri, girdilerin karışımı ve katı ürün reaktivitesinin karbon dönüşümü için önemli birer etken olduklarını göstermiştir.

Sabit yatak reaktörde piroliz ve gazlaştırma işlemleri sırasında H_2S , COS ve SO_2 oluşumu Furimsyk ve arkadaşlarının yaptıkları bir araştırma ile incelenmiştir (1991). İncelenen kömürlerin üç tanesi yarı bitümlü diğer ikisi ise bitümlü kömür türlerini kapsamaktadır. Kömür türlerinin hepsi için H_2S ve SO_2 'in çoğunun piroliz basamağı sırasında oluştuğu, COS 'ün ise yalnızca gazlaşma sırasında oluştuğu düşünülmektedir. Kömürdeki mineral maddenin gazlaşma sırasında rol oynadığı böylece kükürt içeren ürünlerin çoğunun piroliz basamağında oluştuğu, gazlaşmada ise mineral ve organik maddeler arasındaki etkileşmelerin kükürt bileşenlerinin oluşumunda etkili olduğu belirtilmektedir.

Gaz-char reaksiyon kinetiğinde kömür char'ındaki aktif merkezlerin rolü McEnaney'in yaptığı bir çalışma ile gösterilmiştir (1991). Mineral madde ve katalizörlerin aktif merkezler üzerindeki etkileri ise net olarak açıklanamamaktadır. Sonuç olarak

gazlaştırma işlemlerinde aktif merkezlerin önemli rolü olduğu düşüncesiyle tanıma daha açıklık getirilmesi ve endüstriyel boyuttaki gazlaştırıcılarda, yüksek basınçta hızlı piroliz işlemlerinde ve izotermal olmayan şartlar altında yapılan gazlaştırma işlemlerinde konunun çalışılması gerekliliği ortaya konmuştur.

Brezilya mineral kömürü üzerinde kinetik bir çalışma termobalans kullanılarak atmosfer basıncında 800-1000°C sıcaklık aralıklarında gerçekleştirilmiştir. Gazlaştırma işleminden önce piroliz yapılmıştır. Başlangıç olarak yayınlılığın önemini vurgulamak üzere buhar akışı ve parçacık boyutunun etkisi incelenmiş, belli koşullar için bu etkiler ihmal edilmiştir. Deneysel sonuçlar "unreacted core" modeli ile yorumlanmıştır. Gaz ürünler başlıca H_2 , CO ve CO_2 olmak üzere farklı zamanlarda ve sıcaklıklarda hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar diğer literatür verileri ile karşılaştırıldığında kömürün oldukça yüksek derecede reaktif olduğu sonucuna varılmıştır (Schmal, et al., 1982).

Piroliz edilmiş bitümlü kömür ile yarı bitümlü kömür akışkan yatak reaktörde, 790 kPa basıncında, buhar ve oksijen ortamında gazlaştırılmıştır.

"İki kademeli reaktör modeli" ve "üç kademeli reaktör modeli" kullanılarak karbon dönüşümü, gaz üretim hızı ve gaz bileşimi arasında bir korelasyon yapılmıştır. Gaz üretim hızı üzerine etkin olan en önemli değişkenlerin ortalama yatak sıcaklığı ve buhar/karbon mol oranı olduğu belirlenmiştir. Yatak sıcaklığındaki küçük bir değişimin gaz akış hızında önemli değişikliklere neden olduğu, gazlaştırıcıdaki kükürt dönüşümünün yaklaşık olarak karbon dönüşümüne eşit alınabileceği Prdy ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada saptanmıştır (1981, 1984).

Laboratuvar ölçeğinde akışkan yatakta 650-920°C sıcaklık aralığında buhar ve CO_2 ortamında İsveç bitümlü şistin gazlaştırılması ise diğer araştırma konusunu oluşturmaktadır. Araştırma bu şistin yüksek uçuculuğa sahip kömür gibi aynı kimyasal davranış içinde olduğunu, gazlaşma hızının Langmuir-Hinshelwood ifadesiyle tanımlanabileceğini göstermiştir (Bjerle, et al., 1980).

Hareketli yatak kömür gazlaştırma reaktörleri için yataşkın durumda heterojen bir model de Cho ve Joseph (1981) tarafından geliştirilmiştir. Diferansiyel eşitlikler sahte yataşkın durum (pseudosteady state) varsayımı ile çözülmüş, sonuçlar "Morgantown Enerji Teknoloji merkezi" ve "Westfield" gazlaştırıcı verileri ile karşılaştırılmıştır. Bulgular, katı ve gaz akımı arasındaki önemli enerji değişikliklerinin özellikle yanma

bölgesinde meydana geldiğini göstermiştir.

Linyit char'ın gazlaşmasında kalsiyumun katalitik aktivitesi hava, buhar, CO_2 ve H_2 gibi farklı atmosferde çalışılmış, gazlaşma hızının kalsiyum yükselmesindeki artışla doğru orantılı olarak arttığı bu çalışma ile saptanmıştır (Solano, et al., 1986).

Demir katalizörü eşliğinde termobalans ile H_2 veya H_2O ortamında linyitin gazlaşması Ohtsuka ve arkadaşları (1987) tarafından gerçekleştirilmiştir. Demirin aktivitesinin hem yükselen demire hem de ilave edilen yabancı metallere bağlı olduğu, yabancı madde varlığının (özellikle potasyum) demir katalizörün aktivitesini önemli ölçüde arttırdığı, H_2 - H_2O karışımında demirin çok az bir aktivite gösterdiği belirlenmiş demirin ağırlıkça %2 gibi düşük bir yükleme ile katalitik etkinlikte yeterli olduğu görüşüne varılmıştır.

Başka bir araştırmada üç tür Kanada kömürü 1,4 ton/gün besleme hızı ile gazlaştırılmıştır. Kömür besleme hızı, parçacık boyutu, geri döngü edilen katı ürün (char), beslemenin yatağın hangi bölgesinden yapılması gerektiği (alt veya üst bölge) ve diğer işletme parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Çalışma sonucu püskürtmeli yatak (spouted bed) gazlaştırıcılar için beslemenin yatağın alt bölgesinden yapılması gerektiği, yaklaşık %20 nem içeren kömürler için buhar kullanımının gerekli olmadığı, büyük parçacık boyutuna sahip kömürlerin daha yüksek ısı değere sahip gaz ürün verdiği, reaktör boyutundaki artışla gazın kalite ve verimi ile ısı veriminin arttığı sonucuna varılmıştır (Foong, et al., 1981).

Yukarıdaki çalışmaya paralel olarak kömür gazlaşmasında akışkan yatak ve püskürtmeli yatak için bir karşılaştırma Watkinson ve arkadaşları (1983) tarafından yapılmıştır. Gazın ısı değeri ve verimindeki farklılıklara rağmen sonuç olarak her iki sistemin de temelde benzer olduğu kanısına varılmıştır.

Petrollü kum kokunun (oil sands coke) gazlaşma kinetiği Nguyen ve Watkinson (1990) tarafından araştırılmıştır. Çalışma atmosfer basıncında, 800-930°C sıcaklık aralığında yarı kesikli karıştırılmalı yatak "stirred bed" reaktöründe gerçekleştirilmiş, karbon ve kükürt dönüşümü için hız ifadeleri geliştirilmiştir.

II. Dünya Savaşı sırasında, kömürler için geliştirilen "katalitik hidrojenasyon" ve "sentez" prosesleriyle temeli atılmış olan "sıvılaştırma" çalışmaları, geniş rezervlerinden dolayı, sonradan da en çok kömürler üzerinde araştırılmıştır.

"Sıvılaştırma, kömürün gerek sıvı yakıt, gerekse kimyasal hammadde gereksinimlerini karşılamak üzere yüksek enerji yoğunluğu olan, kolayca depolanıp taşınabilecek ve çevre kirliliği yaratmayacak sıvılara dönüştürülmesi olarak tanımlanabilir".

Kömür sıvılaştırma prosesleri üç kategoride sınıflandırılabilir. Bu kategorilere ait önemli proses örnekleri Çizelge 4.2'de görülmektedir.

Çizelge 4.2. Kömür sıvılaştırma prosesleri

Doğrudan Sıvılaştırma	SRC-I SRC-II Exxon Doner Solvent Rheinbroun Liquefaction	Two-stage Liquefaction H-Coal Bottrop liquefaction plant Saabergwerke process
Piroliz	Lurgi Ruhrgas TOSCOAL	COED Occidental pyrolysis process
Dolaylı Sıvılaştırma	Fischer-Tropsch Methanol	Mobil MTG

Fosil katı yakıtların sıvılaştırılması üzerine yapılan bazı çalışmalar da aşağıda özetlenmiştir.

Wyodak yarı bitümlü ve Kentucky bitümlü kömürlerinin Çizelge 4.2'de görülen SRC-I prosesinde doğrudan sıvılaştırmaları sonucunda elde edilen distilatın kalitatif ve kantitatif bileşimi tayin edilmiş, hidrokarbon fraksiyonlarının analizinde çeşitli analiz yöntemleri kullanılmıştır (Boduszynski, et al., 1985).

Narain (1985), yaptığı çalışma ile sıvılaştırma verimi üzerine sıcaklığın, kömür türünün, çözücünün ve hidrojenin nasıl bir etki yarattığını incelemiştir. Elde ettiği verilerle şu sonuçlar doğrulanmaktadır; sıcaklıktaki artışla tetrahidrofuran (THF) ve pentanda çözünenlere dönüşüm artmakta, tetralinin veya hidrojenin varlığı THF ve pentanda

çözünenlere dönüşümü arttırmakta, tetralin ve hidrojenin birlikte olması pentanda çözünenlere dönüşüm için bir katkı yaratmakta fakat THF'da çözünenlere dönüşümde bir katkı oluşturmamaktadır.

Bienkowski ve arkadaşları (1987a), buhar ve amonyak karışımı bir çözücü ile kömürün sulandırılmasını çalışmışlar, 750 psig basıncında, 400°C sıcaklığında, %2,5 NH_3 derişiminde ağırlıkça %42,5 maksimum dönüşüm elde etmişlerdir. Burada kömür dönüşümü için NH_3 bir katalizör rolü oynamıştır. Yine Bienkowski ve arkadaşları (1987b) tarafından kömür sıvılaşması için yarı akışlı bir mikro reaktörde (semiflow microreactor) iki basamaklı proses geliştirilmiştir. Proses, önce düşük sıcaklıktaki bir buharla ve daha sonra superkritik bir buharla kömürün ön öşleme tabi tutulmasını kapsamakta, bunun sonucunda ağırlıkça %40 gibi bir maksimum dönüşüm sağlamaktadır.

Avustralya bitümlü kömürlerinin tetralin kullanılarak izotermal koşullarda sıvılaştırılması, bu amaç için yapılmış hızlı enjeksiyon reaktörde (rapid injection reactor) gerçekleştirilmiştir. Ürünlerin yapısı ve verimi üzerine reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon zamanının etkileri araştırılmış, 450°C'de aromatiklerde önemli ölçüde bir artış görülmüş, ilk 2,5 dakikada da kömürdeki alifatik bileşenlerin büyük bir kısmının gaza dönüştüğü gözlenmiştir (Foster, et al., 1983).

Grens ve arkadaşları (1980), yarı bitümlü kömürün, uygun bir çözücü ile karıştırılmış ZnCl_2 çözeltisinin kullanıldığı reaksiyon ortamında, piroliz sıcaklığının altındaki sıcaklıkta (yaklaşık 325°C'nin altı) sikloheksan ve piridinde çözünen maddelere dönüşümünü yüksek bir oranda elde etmişlerdir. 250°C'de ve 35 atm hidrojen basıncında piridinde çözünenler %28 lik bir dönüşümle elde edilirken, tetralinin ilavesiyle bu dönüşüm %68 gibi yüksek bir değere ulaşmıştır.

Yıldırım (1985), kırmızı çamur + Na_2S katalizörü eşliğinde 435°C'de 60 dak tepkime süresinde sallantılı bir otoklavda kesikli olarak yaptığı deneylerde değişik linyit kömürlerinin birbirine göre sıvılaştırılabilme potansiyelini değerlendirmiştir.

Sonuç olarak incelenen altı Türk linyit kömürlerinin sıvılaştırılmaya uygunlukları açısından Çan, Seyitömer ve Elbistan kömürleri oldukça yeterli görülmekte; Tunçbilek, Soma ve Beypazarı kömürleri ise bu amaçla kullanılmak için pek de uygun bulunmamaktadır.

Kaynak taramasında fosil yakıtların yanması ve değerlendirilmeleri de göz önünde

bulundurulmuştur. Tüm dünyada enerji krizine çözüm olarak, düşük kaliteli kömür ve fosil yakıtların yakılması ve teknolojinin geliştirilmesi zorunluluğu doğmaktadır. Ancak bu konuda önemli bilgi ve veri eksiklikleri mevcuttur. Yakma sistemleri sabit yatakta yakma (fixed-bed combustion), süspansiyon halinde yakma (suspension firing) ve akışkan yatakta yakma (fluidized beds combustion) olmak üzere üç gruba ayrılır (Berkowitz, 1979). Bu yakma sistemlerini kendi aralarında da alt gruplara ayırmak mümkündür (Bkz. Berkowitz, 1979).

Yanma ile ilgili pek çok çalışma yapılmış olup bunlardan bir kaç tanesi burada aktarılmıştır.

Ekinci ve arkadaşları (1985), akışkan yatakta bazı Türk kömürlerinin davranışını incelemiş, farklı sıcaklıklarda parçacık boyutunun fonksiyonu olarak uçucu maddenin yanması deneysel verilerin regresyon analizi ile formüle edilmiştir.

Yanma olayında kömürün yapısının, boyutunun ve şeklinin nasıl bir etki yarattığı ise Vleeskens (1987)'in yaptığı çalışma ile incelenmiştir.

4.2.2. "Piroliz" düşük sıcaklık karbonizasyonu

Kömürün oksijensiz bir ortamda ısıtılarak, gaz, sıvı ve katı ürünlere ayrılması işlemine "karbonizasyon" denir. Karbonizasyon işlemi ile gaz, sıvı ve katı yakıt üretilebildiği gibi kimyasal hammaddeler de üretilebilir. Karbonizasyon işleminin koşulları üretim amacına yönelik olarak belirlenir. Karbonizasyonla sıvı ve gaz yakıt üretilerek, içten yanmalı motorlar için sentetik yakıt elde edilebilmekte, katı yakıtlardaki kükürten oluşan çevre kirliliği de önlenebilmektedir.

Karbonizasyon işleminde çıkılan son sıcaklık ürün yapısını etkilemektedir. Sıvı ve katran çıkışı 300°C civarında başlamakta ve 550-600°C'de sona ermektedir. Buna karşın, gaz çıkışı 900-1000°C'ye kadar devam etmektedir. Karbonizasyon sıcaklığı 600°C'ye kadar olan işlemlere "düşük sıcaklık karbonizasyonu"; 900°C'ye kadar olan işlemlere "orta sıcaklık karbonizasyonu"; 900°C'den yüksek olan işlemlere ise "yüksek sıcaklık karbonizasyonu" denmektedir. Kömürde karbonizasyon sırasında, sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen değişimler genel olarak şöyledir (Güneyman, 1986).

- 110-150°C : Absorblanmış (soğurulmuş) su ayrılır.
- 150-300°C : Absorblanmış gazlar (CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , H_2S) ayrılırlar.
- 270-300°C : İnce dağılmış piritlerden ve organik maddeden H_2S oluşur.
- 330-350°C : Organik madde, yüksek karbonlu artık (semi kok) ile kaynama noktası 330-350°C olan uzun dallanmış kompleks moleküllerden oluşan pirobitüme ayrışır.
- 350-450° : 350°C'de pirobitüm buharlaşmaya başlar. Meydana gelen buharlar ısı transfer oranını düşürdüğü için bu yavaş endotermik bir reaksiyondur. Bundan dolayı her taneciğin dış kısımlarında sıcaklık yükselmesi olur. Bu sırada orta kısımlarda pirobitüm ve koka parçalanma devam etmektedir.
- 450-600°C : Kararlı olmayan pirobitüm buharları 460°C'nin üstünde gaz, hafif hidrokarbonlar ve karbonsal artığa parçalanma eğilimindedir. Karbonsal artıktan metan ve etan şeklinde daha başka hidrokarbon gazları ile H_2 , CO ve CO_2 ayrılarak geriye sadece bir karbon iskeleti kalır.
- 600°C'nin üstü : Koktan CH_4 , H_2 , CO ayrılması devam ederek reaksiyon yeteneği düşük olan yüksek oranda grafitleşme kok meydana gelir.

Değişik kömürlerin sıvılaşılabilmek özelliğini belirlemede önemli bir parametre H/C oranıdır. Kömürler için bu oranını düşük olduğu bilinmektedir. H/C atom oranı linyit, bitümlü kömür ve kerojen için sırayla 0,8; 0,5-0,9 ve 1,5 iken benzin ve 6 numara fuel-oil için 2,0-2,2 ve 1,3-1,6'dır. Sıvılaştırma işleminin başarılı olabilmesi için yakıttaki hidrojen eksikliği ortama hidrojen ilavesiyle sağlanabildiği gibi, oluşan üründen karbonun uzaklaştırılmasıyla da yapılabilir. Tüm bu açıklamalar sonucunda genel olarak "kimyasal yapının ısı tekniği ile değişimi" şeklinde tanımlanan piroliz, esas itibarıyla, "kömürün hidrojen zengin uçucu bir fraksiyonla, karbonca zengin katı artık kısmına ayıran bir işlem" olarak da tanımlanabilir.

Günümüzde katı fosil yakıtlarından sentetik gaz, sıvı ve katı yakıt eldesinin önem kazanması üzerine piroliz sözcüğü yukarıdaki genel anlamının dışında "kömürden sentetik gaz ve sıvı yakıt eldesini amaçlayan özel bir prosesin tanımı" olarak değişik bir anlamda

da kullanılmaya başlanmıştır.

Çok amaçlı piroliz prosesleri, laboratuvar ölçülerinden başlayıp büyük ekonomik endüstriyel tesislere kadar uzanan geniş bir alanda uygulanmaktadır. Bunlara örnek olarak; koklaştırma (cooking) yüksek sıcaklık karbonizasyonu (high temperature carbonization), düşük sıcaklık karbonizasyonu (low temperature carbonization), parçalayıcı distilasyon (destructive distillation), volatilizasyon (volatilization), retortta ısıtma (retorting) sayılabilir.

Geliştirilmekte olan piroliz prosesleri, yüksek basınçlara çıkmadan ve öncelikle kükürt uzaklaştırılmasına yönelmeden, kömürden ana ürün olarak sıvı yakıt eldesini amaçlayan proseslerdir. Proseslerde yan ürün olarak gaz ve katı yakıt da meydana gelmektedir. Bu proseslerde elde edilen sıvı yakıt hidrojenlendirilerek kalitesi yükseltilmekte ve kükürttten arındırılmaktadır.

Günümüzde en gelişmiş piroliz prosesleri COED (Char-Oil-Energy-Development process "FMC Corp."), Garrett (Garrett Research and Development Co. Inc.), Toscoal (Oil Shale Corp.) ve Lurgi-Ruhrgas prosesleridir.

4.2.2.1. Sentetik yakıt üretim teknolojisi olarak piroliz

Katı yakıt açısından değerlendirildiğinde, karbonizasyon olarak anılan ısıl bozundurma işlemi; sıvı ve gaz yakıt açısından değerlendirildiğinde piroliz olarak bilinir. Isıl bozundurma sırasında kömür yapısındaki bağlardan, önce en zayıfları sonra da kuvvetlileri kırılarak sıvı ürünlere ve gaza dönüşürler. Sıvı ürünler, düz ve dallanmış zincirli yapıdaki bileşiklerin yanı sıra altı halkaya kadar çıkan polisiklik aromatik hidrokarbonlardan oluşabilirler. Gaz ürünler ise, esas olarak H_2 , CO_2 , CO , CH_4 ve daha az olmak kaydıyla da C_2H_6 , C_3H_8 ve C_2H_4 gibi hidrokarbonlardan oluşurlar. Sıvı ve gaz ürünlerin verim ve ürün yapıları, kullanılan ısıtma hızları ve çıkılan sıcaklık kadar, kullanılan kömür cinsiyle de ilgili bir konudur.

4.2.2.2. Pirolize etki eden parametreler

Pirolize etki eden en önemli parametreler, sıcaklık, tanecik büyüklüğü, ısıtma hızı ve

basıncıdır. Konu ile ilgili ayrıntılı bilgi Ekinci ve Okutan (1991) tarafından verilmiştir.

Literatürde 1000°C'a kadar çıkılan piroliz deneylerinde piroliz olayının uçucu madde çıkışına kadar hızla geliştiği, daha sonra çok yavaş gelişen yarı kokun gazlaşması olayının söz konusu olduğu bildirilmektedir.

Tanecik boyutunun artması ile kömür bünyesinde oluşan uçucuların gaz atmosferinde geçiş yolu uzamaktadır. Yani, kütle iletimi sınırlaması söz konusu olmaktadır. Bu nedenle, uçucular yüzeyle daha uzun süre temas etmekte ve ikincil tepkimelerin oluşumu artmaktadır. Koklaşma tüm piroliz verimini düşürürken, yüzeyde parçalanma tepkimeleri sıvı verimini azaltıp gaz verimini artırma yönünde etki etmektedir. Ayrıca, piroliz ortamında sürükleyici gaz kullanılarak kütle iletimi sınırlamasını ortadan kaldırmak mümkündür.

Isıtma hızının sıvı verim üzerine etkisi ise değişiklik göstermektedir. Yüksek ısıtma hızlarında, reaksiyon hızının daha kısa integral süresinden dolayı, sıvı daha yüksek sıcaklıklarda oluşmaya başlar. Isıtma hızı arttıkça, sıvının kömür partikülünde kalma zamanı kısalıp, ikincil tepkimelerin oluşumu azalacağından, sıvı verimi artar. İkedo ve ç.a., 1000°C'ye kadar 10°C/dak ısıtma hızı ile yaptıkları deneyde, başlangıç katranının sadece %50'sinin, 105°C/dak ısıtma hızında ise neredeyse hepsinin katran olarak kömür partikülü dışına çıktığını gözlemişlerdir. Yorgun (1993) ayçiçek yağ endüstrisi yan ürününden piroliz yöntemi ile sentetik yakıt üretimini incelediği çalışmasında 7°C/dak ve 30°C/dak olmak üzere iki farklı ısıtma hızı kullanmıştır. 30°C/dak ısıtma hızında yapılan deneylerde piroliz sıcaklıklarıyla piroliz dönüşümünde az da olsa bir artış gözlenmiş, buna paralel olarak sıvı üründe sadece 900°C gibi yüksek sıcaklıklarda çok az bir artış görülmüştür. Güneyman'ın (1986) yaptığı çalışmada ise seçilen ısıtma programının Göynük bitümlü şistin sıvı verimi üzerine etkisi incelendiğinde, ısıtma hızının sıvı verimi üzerine fazla bir etkisi olmadığı gözlenmiştir. Görüldüğü üzere ısıtma hızının etkisi çalışmada kullanılan maddeye göre değişiklik göstermektedir.

Azot atmosferinde yüksek basınç, başlangıç katranının kömür partikülünde kalma süresini artıracığından, katran oluşumunu azaltır. Hidrojen atmosferinde ise, basınç arttıkça, katran oluşumu da artar. Çünkü, yüksek basınçlarda başlangıç katranının kararlı hale gelmesine hidrojenin etkisi, katranın kömür partikülünde kalma süresinin artmasından daha fazladır (İkedo, 1989; Arabacıoğlu'dan. 1991). Sabit hidrojen

basınçlarında ise, gaz hızının etkisi büyüktür. Eğer gaz hızı düşerse, basınç artsa bile, difüzyon sınırlamalarının artmasından ve devolatilizasyon hızının düşmesinden dolayı verim düşer (Bolton, 1987; Arabacıoğlu'dan, 1991).

4.3. Bitümlü Şistlerin Pirolizi

Bitümlü şistler, kömür sınıfına girmeyen ve petrol esaslı çözücülerde çözünmeyen, ancak oksijensiz ortamda petrokimyasal sıvı veren katı yakıtlar olarak tanımlanır (Ekinci ve Okutan, 1991). Bitümlü şistlerden sentetik yakıt üretim proseslerinde, ilk ve en önemli adım olan piroliz işlemi, bitümlü şist tanımlamada etkin bir rol oynamaktadır. Ayrıca ülkemizde bulunan kömür, linyit gibi diğer katı yakıtlara oranla sıvılaşmaya yatkınlığı ve 5 milyar ton dolaylarında olduğu bildirilen jeolojik rezervleriyle ülkemiz açısından çok önemlidir.

Bitümlü şistlerin, piroliz için uygun bir girdi oluşturması, bu mineralin, bu yönde endüstriyel ölçüde uygulamasının 150 yılı aşkın süredir yapılagelmesinin nedenidir. Nitekim bitümlü şist pirolizi konusundaki veri birikimi, linyit ve kömüre oranla çok daha zengindir.

Bitümlü şistlerin anorganik kısmı katı yakıtın kalitesini belirleme, çeşitli proseslere katalitik etkide bulunma, doğrudan kimyasal tepkimeye girme ve proses sonrası kalıntı olarak çevre kirliliği konusunda çok önem taşımaktadır.

Bitümlü şist değerlendirme yöntemi olarak piroliz yöntemi benimsenmişse, anorganik yapı, şistin ve katının mekanik dayanıklılığını belirlemede çok etken rol oynayacaktır. Mekanik dayanıklılık madencilik, kırma, retortlama ve atık giderme konularında ekonomik ve teknolojik kolaylık ya da güçlükler getirebilecek bir özelliktir.

Genel olarak bitümlü şistlerin %50'sine yakın bölümü magnezyum ve kalsiyum karbonatlardan oluşmaktadır. Bu minerallerin kalsine edilmesi halinde, SO_2 tutucu özelliği olduğu bilinmekte ve akışkan yataklarda, SO_2 tutma işlemi için kullanılmaktadır. Oksijensiz ya da oksijence fakir bir ortamda piroliz yapıldığı durumlarda (480-540°C dolaylarında) bu minerallerin H_2S tuttuğu bilinmektedir. Piroliz sıcaklığı 760°C dolayında çıkarıldığı zaman, oluşan H_2S 'in tümünün tutulabildiği bildirilmektedir.

Bitümlü şistlerden hidrokarbon yakıt veya kimyasal madde girdisi üretmek için

kullanılabilecek bir yöntem de, yapıdan anorganik kısımları uzaklaştırmaktır. Organik yapının zenginleştirilmesi için fiziksel ve kimyasal yöntemler birlikte kullanılabilir. Ekonomik açıdan daha uygun olan küçülterek sınıflandırma ve flotasyon işlemlerinden sonra piritlerin geri kalan kısmı, hidroklorik asitle; sülfatlar hidroklorik asit ve çinko ile; silikatlar hidroflorik asitle kaynatılarak uzaklaştırılabilmektedir.

Kimyasal yolla iki aşamalı zenginleştirme Türk asfaltitleri için Bartle ve çalışma arkadaşları (1981), üç aşamalı olarak Tolay ve Ekinci (1982) tarafından uygulanmıştır (Kural, 1991). Her iki çalışmada da elde edilen son ürün piroliz girdisi olarak kullanılmıştır.

4.3.1. Bitümlü şistleri retortlama yöntemleri

Retortlama, bitümlü şistin içerdiği organik madde, kerojenin ısı etkisiyle sıvı ve gaz hidrokarbonlara, suya ve karbonsal artığa parçalanması prosesidir (Biron vd., 1979: Güneyman'dan, 1986). Aynı zamanda bir piroliz yöntemidir.

Bitümlü şistlerin retortlanması ile ilgili ön bilgi Fischer Assay denemesinden elde edilebilir. U.S. Bureau of Mines tarafından geliştirilen Fischer Assay yöntemi Stanfield, Frast (1945) ve Hubbart (1965) tarafından ayrıntılı bir şekilde tanımlanmıştır.

Bir ton bitümlü şistin oluşturulabileceği şist petrolü galon olarak saptanır. Bu deneme için 100 gr numune alüminyum retort içine yerleştirilir ve hava girişini önlemek için sıkıca kapatılır. Numune 40 dakika 500°C'ye gelecek şekilde ısıtılır. 500°C'de 20 dakika tutulur. Kerojenin parçalanması ile oluşan buhar halindeki piroliz ürünleri soğutulur. Şist petrolü, su ve kondense olmayan gaz ayrı ayrı cihazlarda toplanır.

Fischer Assay çok kullanılır bir yöntem olmasına rağmen kusurlu yönleride bulunmaktadır (Bkz. Güneyman, 1986).

Günümüzde sentetik petrol eldesi konusunda en önemli gelişmeler ABD ile Almanya'da yoğunlaşmıştır. Her iki ülkede de yapılan çalışmalar temelde ikiye ayrılır.

- 1- Yerüstü (Ex - Situ)
- 2- Yeraltı (In - Situ) retortlama teknikleri.

Yerüstü retortlama tekniklerinde ortak özellik bitümlü şistlerin uygun madencilik yöntemleri ile yerüstüne çıkarılıp retortlama tesislerinde işlenmesidir. Yerüstü

tekniklerinde kullanılan retortlar ısıtma yönünden gaz yanmalı (gas combustion) ve dolaylı ısıtmalı (indirect heating) olmak üzere ikiye ayrılırlar.

Dolaylı ısıtmalı tekniklerden biri Tosco II yöntemidir. Teknik 1970'lerden bu yana yapılan çalışmalarda büyük ölçüde gelişmiştir (MTA, 1978: Güneyman'dan, 1986).

Diğer dolaylı ısıtmalı retortlama prosesleri Lurgi-Ruhrgas yöntemi, Petrosix yöntemi, Union-SGR yöntemi, Institute of Gas Technology yöntemleridir.

Gaz yanmalı retortlama yöntemlerine örnek olarak ABD'de geliştirilmiş olan Union Oil Company yöntemi verilebilir.

Yeraltı retortlama tekniklerindeki ortak özellik bitümlü şistin yeryüzüne çıkarılmamasıdır. Bitümlü şist yeraltında, yani maden yatağı içerisinde işlenir. Yeraltı piroliz sonucu üretilen şist petrolü, üretim kuyularından dışarıya alınır. Böylece bu yöntemle maliyeti arttıran madencilik masrafları azaltılmış olur. Ayrıca artık şistin ve dekapaj malzemesinin doğayı kirletme tehlikesi ortadan kalkar.

4.4. Piroliz Ürünlerinde Uygulanan Analiz Yöntemleri

Sentetik yakıt ve organik kimyasal maddelere alternatif olabilme özelliklerinden dolayı, kömür ve benzeri katı yakıtların kimyasal yapıları hakkında geniş çalışmalar yapılmaktadır. Kömür katranları ve sıvılaştırma ürünü ekstraktları gibi molekül ağırlığı geniş bir aralıkta değişen kompleks hidrokarbon karışımlarının analizi için, tek tek bileşiklerin tanınmasına yönelik gaz kromatografisi ve kütle spektrometresi gibi yöntemler yeterli olmamaktadır. Binlerce bileşikten oluşan bu karışımların yapıları, çeşitli kromatografik ve spektroskopik yöntemin birlikte kullanılmasıyla aydınlatılmaya çalışılmaktadır (Şenatalar, 1984).

4.4.1. Kromatografik yöntemler

Kömür sıvılarının karakterizasyonu, temelde çözünürlük karakterine dayanır. En çok kullanılan sınıflandırma pentan ve toluende çözünen (yağlar ve asfaltenler) gruplara ayırmaktır (Schlosberg, 1985: Arabacıoğlu'dan, 1991). Fakat yağ ve asfaltenleri ayırmak için ekstraksiyon yönteminin kullanılması çok kısıtlı bilgi sağlar. Çünkü bir maddenin

çözünürlüğü sadece onun C-H iskeletine ve kimyasal fonksiyonlarına bağlı değildir. Yardımcı solvent olarak davranan diğer maddeler arasındaki reaksiyonlarda önemlidir. Bu yüzden, kömür sıvılarının daha detaylı karakterizasyonu için, faz yayılımına dayanan kromatografik yöntemler kullanılır (Whitehurst, et al., 1980; Roberts, et al., 1985; Arabacıoğlu'dan, 1991). Kromatografi, bir karışımdaki maddelerin başlangıçta bulunduklarından farklı bölge veya fazlarda ayrılmasını sağlayan bir ayırma yöntemidir (Jones, 1970). Başka bir deyişle kromatografi, çeşitli maddelerin, hareketli bir faz yardımıyla, sabit bir faz üzerinde, değişik hızlarla hareket etmeleri veya sürüklenmeleri esasına dayanır (Gündüz, 1990).

Hareketsiz katı destek maddesine göre kromatografi dört alt bölüme ayrılır.

- Sütun kromatografisi
- Gaz kromatografisi
- İnce tabaka kromatografisi
- Kağıt kromatografisi

4.4.1.1. Sütun kromatografisi

Sütun kromatografisinde genellikle cam, metal veya dayanıklı plastik maddelerden yapılmış sütunlar kullanılır. Burada sabit faz olarak kullanılacak adsorban madde; hareketli fazda çözünmemeli, inert olmalı yani sistemdeki maddelerle kimyasal reaksiyona girmemeli, partiküller eşit büyüklükte ve beyaz renkli olmalıdır. En çok kullanılan adsorbanlar silikajel, alümine, aktif kömür, kalsiyum karbonat, kaolin, alüminyum silikat, magnezyum silikat, şeker ve nişastadır. Adsorbsiyon gücü, örnekte bulunan fonksiyonel gruplara, adsorbana ve solventin polaritesine bağlıdır. Kömür sıvılarındaki polar maddeleri ve asfaltinleri kimyasal olarak ayırmak için orta-asidik özellikler uygun olduğundan ve diğer solventlerden daha az karışım maddesinden adsorbe ettiğinden, silikajel tercih edilir (Whitehurst, 1980; Arabacıoğlu'dan, 1991). Adsorban madde sütuna ya kuru halde veya çözücüye karışmış olarak doldurulur. Daha çok ikinci şekil kullanılır. Çünkü adsorban madde sütuna kuru halde uygulandığında hava kabarcıklarının kolayca giderilmesi engellenir. Bu bakımdan tercih edilen yöntem minimum miktarda çözücü ile dolgulama yapılmasıdır. Sütun adsorbanla doldurulduktan sonra hava boşluğu, yarı,

çatlak olmamalıdır. Devamlı çözücü ilave edilmeli, adsorbanın kurummasına imkan verilmemelidir.

Kolonda hareketsiz faz, non-adsorbant ve gözenekli bir tıkaç ile muhafaza edilir. Bu genellikle cam pamuğudur.

Çözücüde çözünmüş halde bulunan madde karışımı bir miktar adsorban ile karıştırılır ve çözücü uçurulur. Kuru toz haldeki madde çözücü ile dolu olan sütuna doldurulur. Yine burada da hava boşluğu, yarık, çatlak olmamalıdır. Bundan sonra çözücü üstten devamlı ilave edilir ve musluk açılarak iki saniyede bir damla olacak şekilde sıvı (eluat) toplanmaya başlar.

Kromatografik ayırma işlemi sırasında sütunu oluşturan hareketsiz faz, çözücü ve meydana gelen bantların tümüne "kromatogram" denir. Elüsyon sağlayan çözücüye "eluent", elüsyon olan bileşen çözeltisi ise "eluat" adını alır. Çözücü kolondan karışımdaki bileşenleri çözmeksizin geçerse bunu da süzüntü (filtrate) denir.

Elüsyon sırasında karışımdaki maddeler kullanılan çözücüdeki çözünürlükleri ve adsorpsiyon kabiliyetleri oranında sütundan aşağı doğru ilerlemeye başlar. Maddelerin polariteleri hem hareketli fazdaki sürüklenme hızını, hem de adsorbans yüzeyindeki tutunma derecesini tayin eder. Polar maddeler polar çözücülerde, apolar maddeler apolar çözücülerde en iyi sürüklenir. Bir molekülün polaritesi yapısındaki fonksiyonel grupların cinsi, sayısı ve pozisyonuna bağlıdır. Buna dayanarak çözücüler elüsyon kuvvetlerine göre elüotropik seride apolardan başlayarak polara doğru sırayla kullanılır. Yani çözücünün polaritesi sırayla arttırılır. Apolardan polara doğru bu sınıf: Petrol eteri, hekzan, karbontetraklorür, toluen, benzen, diklorametan, kloroform, eter, etilasetat, aseton, izopropanol, etanol, metanol şeklindedir.

Genelde adsorpsiyon etkisi non-polar ortamda en güçlüdür.

Ayrılan maddeler sütunda bantlar oluşturur. Eğer maddeler renkli ise sütunda değişik büyüklükte renkli bantlar meydana gelir. Her bant sütunda sırayla elüe edilir. Yeni bantların oluşmadığı hallerde elüotropik serideki daha polar bir çözücü veya çözücü karışımı ile elüsyona devam edilir. En son olarak sütunda kalan en polar maddeler metanol gibi polar bir çözücü ile elüe edilir.

Silikajel sütunu ile basit bir ayırım sonucunda, alifatik hidrokarbonlar (n-pentan veya n-hekzan ile elüsyon), nötral aromatikler (benzen/toluen) ve polar bir fonksiyon

(metanol veya tetrahidrofuran) elde edilir (Roberts, et al., 1985; Lee and Bartle, 1985; Arabacıoğlu'dan, 1991).

Ayrılan maddeler renksiz ise toplanan fraksiyonlar yoğunlaştırıldıktan sonra ince tabaka kromatografisine tabi tutulur. Böylece aynı maddeleri taşıyan fraksiyonlar birleştirilir.

Toplanan fraksiyonlardan rotavapor ile çözücü uzaklaştırılır ve miktarları tayin edilir. Daha sonra apolar bir çözücü ile veya kendi çözücüsüyle çözülerek gaz kromatografi cihazında incelenir.

4.4.1.2. Gaz kromatografisi

Gaz kromatografisi, yüksek sıcaklıklarda buharlaşabilen maddelerin ayırımı ve tayini için kullanılan analiz yöntemidir. Gaz kromatografisi iki kısımda incelenebilir: gaz-katı kromatografisi ve gaz-sıvı kromatografisi. Gaz sıvı kromatografisi için hareketsiz faz, gözenekli katı destek maddesi üzerine adsorblanan sıvıdır. Gaz-katı kromatografisinde ise hareketsiz faz bir katıdır. Her iki sistemde de hareketli faz genellikle "taşıyıcı gaz" denilen inert bir gazdır (Jones, 1970).

Gaz-katı tekniğinde kolonda farklı bileşenler farklı derecelerde adsorbe edilir ve bunun sonucunda kolonda farklı hızda geçerler. Adsorpsiyon olayı olduğu için elde edilen piklerin kuyruklu olması ayırmaları güçleştirir. Bu yüzden yöntem çok az kullanılır.

Gaz-sıvı kromatografisi ise geniş bir kullanım alanı yaratmıştır. Burada rol oynayan mekanizma sadece partisyondur. Hareketli olan gaz fazı, sabit fazla doldurulmuş kolondan kolayca geçer. Analizi yapılacak numune içindeki maddeler bu iki faz arasında özelliklerine göre dağılırlar.

Sütun cam veya paslanmaz çelikten yapılır. İç çapı 2-6 mm ve en az 1m uzunluktadır. Fazla yer kaplamaması için sütun helezon şekline getirilir. Sütunun bir ucu enjektör ve gaz giriş kısmına, diğer ucu ise dedektöre bağlıdır. Taşıyıcı gaz akımından ayrılan bileşenlerin çıkışı gözlenir ve dedektörle derişimi ölçülür.

En çok kullanılan taşıyıcı gaz hidrojen, azot, karbondioksit ve argondur. En önemlisi taşıyıcı gaz inert olmalı, ideal bir dedektör ise yüksek hassasiyete sahip, stabil, büyütülebilen ve kaydedebilen bir sinyal vermeli ve asal gaz ile taşınan bileşenin

derişimiyle lineer olarak değişmelidir.

En çok kullanılan dedektörler, katharometre (ısıl iletmeli), ısıl çift, argon (β -ışını), alev iyonlaşmalı gibi dedektörlerdir. Dedektör kolondan gelen taşıyıcı gaz içinde binde bir kaç oranındaki yabancı bir gazı belirleyen düzeneek olarak tanımlanır.

Uygulanan numune miktarı 0,5-2 μ l arasındadır. Katı örnekler ise uçucu bir çözücünde çözelti haline getirilerek enjekte edilir.

Destek maddesi silikajel ve ateş tuğlası gibi adsorban özellikte olan maddelerdir. Analizi yapılacak numunedeki maddeler polarsa polar sıvılı, apolarsa apolar sıvılı sütunlar kullanılır. Numunenin enjekte edilmesi ile geçen gaz karışımındaki bir bileşenin görünmesi için geçen zaman madde için tutunma zamanı (retention time) olarak bilinir (Uzluk, 1990).

Gaz kromatografisinin esas uygulama alanı kompleks karışımlardan organik maddelerin belirlenmesi ve tayinidir (Bekaroğlu vd., 1980: Uzluk'tan, 1990).

4.4.2. Nükleer manyetik rezonans (NMR)

Çekirdek spin sayısı ($I=1/2$) olan hidrojen atomunun bir manyetik alanda rezonansa girerek enerji alıp, spinin yön değiştirmesi prensibine dayanan bir spektroskopi yöntemidir. Manyetik alan şiddetindeki (H_0) artmaya karşılık adsorblanan enerjiyi veren bir spektrum çizilir. Hidrojenden başka $I \neq 0$ olan diğer çekirdeklerde de bu gözlenebilir. Bu yüzden NMR spektroskopisinin 1H , ^{10}F , ^{31}P , ^{13}C türleri vardır.

Tanım olarak ise NMR spektroskopisi, sıvı ürünlerin içindeki farklı kimyasal yapılarıdaki hidrojen ve karbon miktarlarını saptamak için kullanılan analitik bir yöntemdir. 1H NMR yöntemi ile alifatik ve aromatik hidrojen dağılımı görülebilmekte, ^{13}C NMR ile karbon atomlarının yapıdaki dağılımı incelenebilmektedir (Yardım, 1984: Güneyman'dan, 1986).

1H ve ^{13}C NMR spektroskopisi ile bulunan hidrojen ve karbon atomları dağılımları, fonksiyonel grup bilgisi, elementel analiz sonuçları ve ortalama moleköl ağırlığı verileri birleştirilerek sıvı ürünlerin ortalama moleköl yapıları hakkında bilgi sahibi olunabilir.

4.4.3. Infrared spektroskopisi

Bu yöntem, fotometrik analiz yöntemidir. Fotometrik tayinler bir numuneye giren ışıqla çıkan ışıqlın radyasyon güçleri arasındaki oranın ölçülmesi esasına dayanır.

Bir kaynaktan çıkan ışıql paralel bir demet haline getirilir, bir monokromatörden geçirilir ve adsorbsiyonun meydana geldiğı küvete girer, küvetten çıkan ışıql demeti gelen ışıql demetinin radyasyon gücüyle orantılı bir elektriksel sinyal oluşturan fotoelektrik dedektörüne çarpar. Buradan gelen ışıqla çıkan ışıql arasındaki oran belirlenir.

Infrared spektroskopisinde, genellikle dalga boyları 2500-25000 nm arasında olan ışıqlardan yararlanılır. Bu nedenle görünür sahada kullanılan cihazlardan biraz farklıdır. Camların çoğı, daha kısa dalga boyları için, saydam değildir ve prizmalar, şebekeler, mercekler, küvetler özel camdan veya kuartzdan yapılmalıdır.

Infrared adsorbans ölçümleri daha çok organik maddeler için yapılarını aydınlatmaya yardımcı olarak spektrumları elde etmek üzere kullanılır. Çoğı kez elektronik ve NMR spektroskopileriyle birlikte uygulanır. Yöntem ile fonksiyonel grupların dağılımları hesaplanıp diğer parametrelerden de yararlanılarak ortalama molekül yapısındaki atom ve atom gruplarının yerleri belirlenebilir. Bu konuda daha ayrıntılı bilgi için Güneyman'ın (1986) yaptığı çalışma incelenebilir.

4.4.4. Termogravimetrik analiz

Termogramivetrik analiz yöntemi, termoanalitik analiz yöntemlerindendir. Termoanalitik yöntemler Çizelge 4.3'te sınıflandırılmıştır.

Çizelge 4.3. Termoanalitik Yöntemler

Yöntem	Ölçülen özellik	Cihaz
Termogravimetrik analiz (TGA)	Ağırlıktaki değişim	Termobalans
Türevsel Termogravimetrik analiz (DTG)	Ağırlıktaki değişim hızı	Termobalans
Differansiyel Termal analiz (DTA)	Isı absorpsiyonu	DTA cihazı
Kalorimetrik Differansiyel termal analiz	Isı absorpsiyonu	Diferansiyel Kalorimetre
Termometrik Titrasyon	Sıcaklık değişimi	Titrasyon kolorimetresi

Termogravimetrik yöntemde sabit hızla artan sıcaklıkla birlikte belli bir zaman aralığında ağırlık kaybı ölçülmektedir. TGA tekniği, numunenin ağırlık kaybı ile ilgili olan petrol oluşumu hakkında kantitatif bir fikir verir. Ayrıca kantitatif verilerden şist petrolü içinde bulunan mineral türleri ve onların parçalanması hakkında bilgi elde edilebilir. Yani elde edilen termogramlar yardımıyla incelenen maddenin hangi sıcaklıklar arasında stabil olduğu ve hangi sıcaklıklarda dekompoze olduğu belirlenebilir (Synder and Sounders, 1979; Uzluk'tan. 1990).

Differansiyel Termal analiz yöntemiyle, herhangi bir maddenin ısı adsorpsiyonu belirlenmektedir. Böylece bitümlü şistin piroliz kinetiği DTA tekniği ile de araştırılabilir. Williams (1983), Jordan bitümlü şistleri ile yaptığı çalışmada iki tane endoterm

gözlemiştir. Bu endotermilerden birincisi 40 ve 303°C'ler arasında, kerojenin yumuşamasını gösteren, ikincisi 320 ve 540°C'ler arasında, kerojenin parçalanmasını ve petrol oluşumunu göstermektedir.

TGA ve DTA termogramları birlikte incelenerek termal çalışma koşulları belirlenebilmektedir. Örneğin birleştirilmiş DTA ve TGA ile açığa çıkan gaz analizi birlikte kullanılarak daha fazla bilgi sahibi olunabilir. Böylece oluşan buharları teşhis etmek ve bitümlü şist numunesi içinde meydana gelen ağırlık kaybı olayları ile spesifik ısı arasında bağlantı kurmak mümkün olabilir. Allred ve Rojeshwar TGA yöntemini kullanarak bitümlü şist içindeki kerojenin termal parçalanmasını incelemişlerdir. Her ikisi de DTA yöntemini kullanan Heady ve çalışma arkadaşlarının belirttiği gibi prosesin iki adımda geliştiğini, yumuşama ve bitüm oluşumunu izleyen buharlaşmadan oluştuğunu öne sürmüşlerdir (Williams, 1983).

4.5. Bitümlü Şistlerin Pirolizi ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Dünya enerji kaynaklarının %75 gibi önemli bir bölümünü oluşturması nedeniyle katı yakıtlarla ilgili araştırmalar geleceğin en önemli konularından biridir.

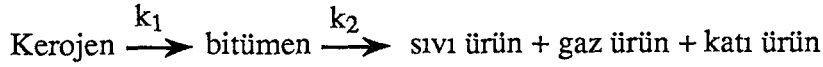
Çeşitli ülkelerde bitümlü şistlerin, yapısı ve özellikleri üzerine, bir çok araştırmacı tarafından değişik çalışmalar yapılmıştır. Bunların yanında, sıvı ürün verimini arttırmak için değişik proses şartları ve değişik retortlama yöntemleri üzerine çalışmalar yapılmış, bu proses şartlarının ve retortlama yöntemlerinin, sıvı ürün bileşimi üzerine etkileri araştırılmıştır.

Ülkemizde ise bitümlü şistler konusunda yürütülen çalışmalar genelde yüzeysel olmuş, ayrıntılı incelemeler safhasına ulaşamamıştır. Ancak son yıllardaki teknolojik ve bilimsel gelişmeler düşük tenörlü bitümlü şistlerin değerlendirilmesini ekonomik olarak mümkün kılmıştır. Nitekim MTA enstitüsü 1965 yılından beri bitümlü şist araştırmalarına yeniden başlamıştır.

Bu bölümde fosil yakıtları üzerine dünyada ve ülkemizde yapılan araştırmalar kısaca özetlenmiştir.

Yapılan çalışmalarda, genel olarak, bitümlü şistlerin parçalanmasının birinci mertebeden bir proses olduğu öne sürülmektedir. Ayrıca bitümlü şistlerin

parçalanmasında son ürünler elde edilene kadar farklı ara kademelerin olduğu söylenmektedir. En iyi bilinen ve kullanılan bozunma modeli aşağıdaki şekilde verilmektedir.



Modelde k_1 ve k_2 kerojen ve bitümene bağlı sabitlerdir. Bu model, kerojenin parçalanmasının global ve makroskopik olarak tanımlanmasını yeterli bir şekilde açıklamaktadır. Ancak, sıvı ürün eldesinde, ürünün verimi ve dağılımı açısından gerekli olan, kerojenin yapısındaki kimyasal fonksiyonu açıklamaya yeterli değildir (Miknis, et al., 1978; Uzluk'tan, 1990).

Avustralya'da Rundle bitümlü şistleri üzerine yapılan bir araştırmada 350-500°C ve 10-240 dakika zaman aralıklarında piroliz yapılarak, zaman ve sıcaklıkla ağırlık kaybı ve sıvı ürün veriminin değişimi, değişik sıcaklık aralıklarında aromatik fraksiyonlardaki değişim incelenmiştir. Zaman ve sıcaklık arttıkça aromatik fraksiyonun da arttığı gözlenmiştir (Wilson, et al., 1985).

Bitümlü şist ve kömür üzerine yapılan bir çalışmada, her ikisinin de piroliz ürünlerinde, pirolizden arta kalan organik karbon ile alınan orjinal örneklerdeki aromatik karbon arasında bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Piroliz sırasında orjinal örnekteki aromatik karbonun, sıvı ürünlerin oluşumunda direnç etkisi yarattığı gözlenmiştir. Yapıdaki alifatik karbon ile piroliz sonrası arta kalan organik karbon arasında da herhangi bir ilişki olmadığı saptanmıştır (Miknis and Conn, 1985).

^{13}C Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) tekniklerindeki gelişmeler bitümlü şistin pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünlerin ve artığın içindeki aromatik karbon fraksiyonunun ölçülmesini mümkün kılmıştır. Miknis ve ç.a. harcanan şist içindeki aromatik karbon veriminin 25 ve 550°C'lerdeki piroliz sıcaklığından bağımsız olduğunu saptamışlardır (Wilson, et al., 1985).

Wilson ve ç.a. ürünlerin elementel bileşimi üzerine sıcaklığın ve zamanın etkisini de incelemişlerdir. Sonuçlar göstermiştir ki şist petrolü içindeki karbon içeriği artan sıcaklıkla önemli ölçüde azalmakta fakat reaksiyon süresi ile birlikte artmaktadır. Hidrojen içeriği sıcaklık ve süreden bağımsız, azot içeriği ise artan sıcaklıkla artmaktadır.

MTA Enstitüsü (1978) tarafından yapılan bir çalışmada Beypazarı bitümlü şistlerinden retortlama yöntemi ile sentetik ham petrol ve sentetik yakıt gazı eldesi olanakları laboratuvar düzeyinde araştırılmıştır. Çalışmalar 550, 570, 755 ve 900°C sıcaklıklarda yapılmış, elde edilen ürünlerin dağılımı ve özellikleri incelenmiştir. Şist katranı veriminin 550 ile 900°C'ler arasında sabit kaldığını, bu nedenle Beypazarı bitümlü şistlerinin yalnız sentetik ham petrol eldesine yönelik değerlendirilmesinin düşünülmesi halinde 550 ve 600°C'ler arasında retortlanması zaman ve enerji kazanılması yönünden en uygun sıcaklık olacağı belirtilmiştir (Güneyman, 1986).

Düşük sıcaklık ve basınçta elde edilen ürünün, değişik sıcaklık ve ısıtma hızlarında elde edilen ürün ile karşılaştırılması sonucunda, düşük ısıtma hızında elde edilen sıvı ürünün yüksek ısıtma hızında elde edilen sıvı ürüne kıyasla daha düşük molekül ağırlığına, viskoziteye, kükürt içeriğine ve daha yüksek H/C atomik oranına (sıvı kalitesi) sahip olduğu belirlenmiştir (Khan, 1989a).

Khan (1989b) yaptığı başka bir çalışmada ise sabit yatak, akışkan yatak ve sürüklenmeli yatak reaktörlerinde elde ettiği sıvı bileşimini birbirine göre kıyaslamıştır. Çalışması sonucunda yapılması gerekenin, farklı reaktör geometrisinde elde edilen sıvı ürünler arasındaki bileşim farklılıklarını anlamak ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip yakıt için en iyi reaktör geometrisine karar vermek olduğu vurgulanmıştır.

Krabiell ve arkadaşları (1987) düşük ısıtma hızlarında yaptıkları deneylerde aşağıdaki bulguları elde etmişlerdir.

Kömür pirolizinde özellikle hidropirolizde, ürünlerin oluşumu ve bileşimi ard arda gelen iki reaksiyon basamağına bağlıdır. Birinci reaksiyonda kömürün katı organik kısmının molekül yapısı ısıl bozunması ile bozundurulur. İkinci reaksiyonlar da ise, birinci basamakta oluşan ürünler birbirleriyle veya çevre gaz atmosferi ile reaksiyona girerler. Bu reaksiyonlar son ürün dağılımını ve piroliz verimini tayin eder. İkinci reaksiyonlar esas olarak kalış süresi, gaz atmosferi ve basınç gibi proses parametreleriyle ilgilidir. Aynı sıcaklıkta hem kömürün ısıl bozunması hem de sıvı ürün verimini yükseltmek istenilen ürün verimini sağlamaktadır. Bu nedenle piroliz iki ayrı basamakta incelenmek durumundadır. Birincisi kömürün 650°C'nin altındaki sıcaklıklarda ve orta basınçta (~7,5 MPa) ısıl bozunması, ikincisi ise 400°C'nin altındaki sıcaklıklarda

10 MPa'nın üzerindeki hidrojen basıncında katalitik tar veriminin arttırılması olmalıdır (Karabiell, et al., 1987).

Gibbins ve Kandiyoti (1987) süpürücü gaz olarak Helyum kullandıkları deneylerinde düşük ısıtma hız programlı deneylerinde (Fischer Assay, Gray King, thermobalance), uçucu ürünlerin aynı yerde sirkülasyonundan dolayı ikincil reaksiyonların etkili olduğunu, yüksek ısıtma hız programlı deneylerinin çoğunda (akışkan yatak, wire-mesh reaktör) ise uçucu verimlerdeki artışları hesaplamanın mümkün olmadığını görmüşlerdir.

Flash piroliz $100^{\circ}\text{C sn}^{-1}$ den daha büyük ısıtma hızlarındaki pirolizdir (Takeuchi and Berkowitz, 1989). Hızlı piroliz, düşük ısıtma hızındaki pirolize göre daha yüksek sıvı verimi sağlamasına rağmen, tüm kömür türleri için uygun bir yöntem olmamaktadır. Çünkü üretilen sıvı hidrokarbonların miktarı kadar kalitesi de önemlidir. Kömür türünde isabetli bir seçim ve iyi optimize edilen proses koşulları daha iyi sonuçların alınmasında önemli etkenlerdir.

Çelik bir retortta, linyitin hızlı ısıtma programlı pirolizinde sıvı bileşiminde aromatik bileşen veriminin yavaş ısıtma hız programlı piroliz sonucu elde edilen aromatik bileşen verimine göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir (Nieh, et al., 1984).

Aynı çalışmada katı ürünün adsorbsiyon özellikleri de incelenmiştir. Uygun ön işlemlerden sonra katı ürün için yüksek adsorbsiyon özelliği elde edilir. Sıvı fazdaki yapılan adsorbsiyon testleri ticari aktif karbonun özelliklerine oldukça yakınlık göstermiştir. Bu katı ürün ucuz, iyi kaliteli yakıt olarak ve düşük ateşleme noktasından dolayı iyi bir tutuşma maddesi olabilmektedir.

Flash piroliz üzerine yapılan başka bir çalışmada, parametre olarak reaksiyon sıcaklığı, basınç ve gaz kalış süresi incelenmiştir. Sonuç olarak sıcaklığın en önemli parametre olduğu, diğerlerinin çok az bir etkiye sahip olduğu görülmüştür (Bissett, 1988).

Fynes ve arkadaşları (1984) tek kademeli bir reaktörde İngiliz kömürü ile Avustralya linyitini hidrojen ve azot ortamında piroliz etmişlerdir. Çalışmanın amacı, farklı derecelerdeki kömürlerin sıvı ve katı ürünlerinin fiziksel, kimyasal özellikleri üzerine hidrojen ve azotun etkilerini incelemek ve karşılaştırmaktır. Piroliz sonucu tüm örnekler için sıvı ve gaz verimlerinin artan hidrojen basıncıyla arttığı gözleniyor. 5

MPa'dan 30 MPa'a kadar olan hidrojen basıncında üretilen sıvının diğer koşullarda elde edilen sıvıdan oldukça aromatik olduğu da işaret ediliyor. Aromatiklikteki bu artış ise hidrojen zengin yan zincirlerin kaybına bağlıyor.

Linyitten antrasite kadar değişen derecelerde, yüksek ısıtma hızında (105 K s^{-1}) ve yüksek sıcaklıklarda (1600-2400 K), kesikli bir reaktörde 13 farklı örnek üzerinde uçucu verim tayinleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonunda kuru ürün gazları (başlıca H_2 , N_2 , CO , CO_2 ve CH_4) analizleri gaz kromatografisi ve infrared spektroskopisinde gerçekleştirilmiştir. Uçucu verimi ile karbon içeriği arasında 13 kömürden 12'si için (antrasit hariç) lineer bir bağıntı elde edilmiştir (Neoh and Gannon, 1984).

Parçacık boyutu, nem içeriği ve kömür türü gibi parametreler başka bir çalışmanın konusunu oluşturmaktadır. Yüksek sıcaklık ($800\text{-}1600^\circ\text{C}$) ve basınçlarda (1-20 atm) azot, karbondioksit ve subuharı ortamlarında yapılan deneylerde yüksek ısıtma hızları ($10^2 - 10^3 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$) denenmiştir. Karbondioksit ve subuharı ortamlarında gerçekleştirilen pirolizin saf azot ortamına göre daha az olduğu gözlenmiştir. Burada piroliz yüzdesi aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır (Tamhankar, et al., 1984).

$$\% \text{piroliz} = \frac{(W_c - W_m - W_{\text{min.m.}} - W_g) \times 100}{(W_c - W_m - W_{\text{min.m.}})}$$

Burada,

W_c = kömür miktarı,

W_m = nem miktarı

$W_{\text{min.m.}}$ = mineral madde miktarı,

W_g = katı ürünün gazlaşması sırasında gerçek ağırlık kaybı.

Kömür pirolizinin kinetiği, ya kimyasal reaksiyonla ya da taşınım işlemleriyle etkili olabilir. Eğer belli parçacık boyutundaki kömürün pirolizi için çevre gaz basıncı ve ısıtma hızı bilinirse, prosesin kimyasal reaksiyon hızıyla mı yoksa taşınım hızıyla mı kontrollü olduğu bulunabilir. Bu konuda Wagner ve arkadaşları (1985) yaptıkları çalışmada kritik parçacık çapının ısıtma hızındaki artışla azaldığını saptamışlardır, aynı zamanda gaz basıncının da benzer bir etkiye sahip olduğunu görmüşlerdir. Deneyler basınçlı Curie-point piroliz reaktöründe yapılmıştır.

Çulfaz ve Eser (1985) Elbistan, Tunçbilek, Seyitömer, Beypazarı linyitleri ile Beypazarı bitümlü şisti, Kozlu taş kömürü ve Şırnak asfaltitinin ısıl bozunma ürünleri verim ve bileşimlerini tayin etmişlerdir. Çalışmada asfaltit ve bitümlü şist gibi kömür dışı katı yakıtların ısıl bozunma davranışları kömür ile karşılaştırılmıştır. Isıtma hızındaki artış ile sıvı veriminin düştüğü, gaz veriminde artış olduğu saptanmıştır.

Isıl bozunma deneylerinde sıcaklık, gaz çıkış hızı, toplanan gaz ürün hacim verileri zamana karşı sürekli alınmış, katı ürün, bozunma suyu ve sıvı ürün verimleri ölçülmüş, gaz analizleri yapılmıştır. Piroliz girdisi katı yakıtın ısıl değeri ile piroliz ürünlerinin toplam ısıl değerleri hesaplanarak karşılaştırılmıştır.

Ürün dağılımının nikel katalizörün kullanımı ile değiştirilebileceği Dror ve arkadaşlarının (1985) yaptıkları bir çalışmada belirlenmiştir. Katalizörün sadece gaz bileşimini değerlendirmekle kalmayıp, aynı zamanda katalizörsüz piroliz sırasında oluşan katının oluşmamasını sağladığı gözlenmiştir. Gaz kromatografisine kütle spektrometresinin ilavesiyle her bir bileşen kantitatif olarak tayin edilmiştir. Kullanılan bu yöntemle alifatik, aromatik, naftanik ve heterosiklik türevler aydınlatılmıştır. Deneyler sonucunda H_2 , H_2O , H_2S , CO , CO_2 , doymuş ve doymamış alifatik hidrokarbonlar benzen, toluen, ksilen teşhis edilmiş ve kantitatif olarak belirlenmiştir. Pirolizde farklı ürünleri elde etmede katalizör seçiminin bir yöntem olabileceği, bitümlü şist ve sıvı ürün (tar) karışımlarını kullanmanın denenebileceği ve küçük miktarda (burada 2 mg alınmıştır) katalitik metalleri kullanmanın göz önünde bulundurulması gereken konular olduğu görülmüştür.

Wu ve Harrison (1986) üç tür Louisiana linyiti ile yaptıkları piroliz ve hidropiroliz deneylerinde uçucu bileşenler üzerinde N_2 ve H_2 etkilerinin önemli olduğunu belirlediler. Çalışmada uçucu bileşenler GC-MS'de analiz edilerek 150 bileşen belirlenmiştir. Kömürün pirolizi (veya hidropirolizi) sonucu oluşan uçucu ürünler genellikle düşük miktarda alkanlar, alkenler ve fenoller ile daha büyük konsantrasyonlarda benzen ve halkalı bileşenleri içermektedir. Linyit fenol üretimi için daha çok oksijen içerirken, kömür molekülü daha çok aromatik halkaları içermektedir.

Sıcaklık, kömürün bozunma hızını önemli ölçüde kontrol etmekle birlikte ürün verimi için şu dört parametre bir kombinasyon oluşturmaktadır; son (ultimate) sıcaklık, ısıtma hızı, parçacık boyutu ve piroliz ortamı Sabit bir yatakta Mississippi linyiti ile yapılan

piroliz deneylerinde gaz üretiminin son sıcaklıktaki artışla arttığı görülmüştür. Buna karşı sıvı verimi sıcaklıktaki artışla azalmıştır. CO, CH₄ ve H₂'nin son sıcaklıktaki artışla arttığı, CO₂'in ise relatif olarak sabit kaldığı gözlenmiştir (Farage, et al., 1987).

Kanada kömürlerinin pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürün üzerinde detaylı karakterizasyon çalışmaları ise Teo ve Watkinson (1987) tarafından yapılmıştır. Çözücü fraksiyonlarına ayrılan sıvı ürün, yüksek-performans sıvı kromatografisi, yüksek çözünürlüklü kapiler gaz kromatografisi ve gaz kromatografi-kütle spektrometresi (GC-MS) ile analiz edilmiştir. Çalışmada hızlı pirolizle (rapid pyrolysis) elde edilen sıvı ürünün konvansiyonel pirolizle elde edilen sıvı üründen daha kompleks ve bileşimlerinin daha farklı olduğu görülmüştür.

Reaktör geometrisinin parametre olarak çalışıldığı bir başka araştırma Gönenç ve arkadaşları (1990) tarafından yapılmıştır. Önemli ölçüde farklı tasarım özelliklerine sahip akışkan yatak, wire-mesh reaktör ve hot-rod sabit yatak reaktörlerinde 400-800°C sıcaklıkları arasında, atmosfer basıncında yapılan pirolizde sıvı ve katı ürün verimleri ölçülmüştür. Hot-rod reaktöründe süpürücü gaz akış hızının ve yatak yüksekliğinin nasıl bir etki yarattığı incelenmiştir.

Sundaram ve arkadaşları (1985) New Mexico yarı bitümlü kömürünün 50 psi basıncında, 700-1000°C'de, sürüklenmeli reaktörde (entrained reactor) flash pirolizini gerçekleştirmiştir. Artan piroliz sıcaklığı ile sıvı veriminin ve sıvı ürünlerdeki non-aromatik hidrojen içeriğinin azaldığı, aromatik hidrojen içeriğinin ise arttığı görülmüştür. Sıvı ürünün kimyasal özelliklerinin proses koşullarına bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. Örneğin bazı tür kömürlerde piroliz olayı reaktörün bir kaç feet derinliğinde çok kısa kalış süresinde tamamlanabilmektedir. Oluşan bu birincil reaksiyon basamağının eğer reaktörün tüm bölgesinde ilerlemesine izin verilirse ikincil reaksiyonun takip ettiği görülür. Burada oluşan ürünlerin miktarı ve kalitesi büyük bir oranda proses parametrelerine bağlıdır. Karakterizasyon çalışmaları daha çok yüksek uçuculuğa sahip ürünler üzerine yapılmaktadır. Düşük uçuculuğa sahip, yüksek molekül ağırlıklı ve çok fonksiyonel sıvı fraksiyonu kompleks bir yapıya sahip ve özel çalışma gerektirir. Aynı zamanda diğer yüksek uçucu özelliklere sahip ürünlerle kıyaslandığında sıvı ürün verimi genellikle daha düşüktür. Bu nedenlerle düşük uçuculuğa sahip sıvı ürünün karakterizasyon çalışmaları kısıtlıdır.

Düşük dereceli kömürlerin verim ve ürün kalitesi üzerine etkileri büyük ölçekteki bir flash piroliz reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın fonksiyonu olarak dönüşüm, sıvı ve gaz verimi, CO verimi ve hidrokarbon gaz verimi grafiğe geçirilmiştir. Çalışma sonucu yüksek oksijen içeriğine rağmen düşük dereceli kömürlerin piroliz beslemesi olarak cazip olabileceği görüşüne varılmıştır (Tatterson, et al., 1990).

“ Verilen bir fosil yakıt için belli bir proses koşullarında bileşim yönünden ne tür bir piroliz sıvı ürünü elde edilebilir? ” sorusunun yanıtı Chakravarty ve arkadaşlarının (1990) yaptıkları çalışmada aranmıştır. Çalışmada fosil yakıt örnekleri ve bunların piroliz sıvı ürünleri arasındaki bileşim yönünden benzerlikleri ve farklılıklarını ortaya koymak üzere "canonical korelasyon analizi" yapılmıştır. Yüksek kaliteli sıvı yakıt üretiminin (düşük kükürt içeriği, yüksek H/C oranı) düşük sıcaklık pirolizi ile sağlandığı gösterilmiştir. Düşük sıcaklıkta üretilen sıvı ürünün akışkan veya sürüklenmeli akış reaktörü kullanılarak elde edilen piroliz sıvısından daha yüksek H/C oranına ve daha düşük heteroatom içeriğine sahip olduğu gözlenmiştir.

Genel olarak ve bitümlü şistlerin analizi hakkında ayrıntılı bir çalışma Williams (1983) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada bitümlü şistlerin özellikleri, ticari yönü, terminolojisi, türüne ve organik madde morfolojisine göre sınıflandırılması, rezerv durumu, bitümlü şistlerde bulunan kerojen (çözünmeyen organik madde) miktarı ile piroliz, literatürdeki piroliz aparatları, spektroskopi, kromatografi, yağ verimi korelasyonları, termal analizler ve konu ile ilgili en son teknikler açıklanmaktadır. Bitümlü şistlerin yanısıra petrolün gelecekteki politik ve ekonomik durumu da söz konusu çalışmada tartışılmaktadır.

Bitümlü şistlerdeki organik karbon dağılımını gösteren ^{13}C NMR ölçümlerine dayanarak bitümlü şistteki karbonun büyük bir kısmının ısıtılma sırasında inert durumda olduğu söylenebilir (Miknis, et al., 1982). Miknis sıvı verimlerini modifiye edilmiş Fischer yöntemine (ASTM D-3904) göre hesaplanmıştır. Kinetik ve modelleme çalışmaları yapılarak katı ürün ve dönüşmeyen kerojen arasındaki farkın bitümlü şistin piroliz kinetiğini anlamada önemli bir faktör olduğu vurgulanmıştır.

Sentetik yakıtların kompleks yapıları nedeniyle bireysel olarak ayrılmadan önce kimyasal sınıflara göre ayrılması gerekmektedir. Bu ön ayırma işlemi, az miktarda alümina (Al_2O_3) ve silisyum oksit (silicic acid) kullanılarak adsorpsiyon sütun

kromatografisiyle iki basamakta gerçekleştirilebilir (Later, et al., 1981). Sentetik yakıtlarda spesifik bileşenlerin saptanmasında bazı nedenler de bulunmaktadır. Spesifik zararlı ve kanserojen bileşenlerin tespiti ve ayrılması, sentetik yakıtların yakılması ve üretilmeleri sonucu ortaya çıkan çevresel ve mesleki sağlık risklerini önemli ölçüde ortadan kaldıracaktır.

Katı yakıtların pirolizinde sıvı ürünün verimi ve bileşimi üzerine su buharının etkisi Minkova ve arkadaşları (1991) tarafından incelenmiştir. Eğer katı yakıtların yapı tayini için büyük miktarlarda ürün isteniyorsa pirolizde su buharı kullanımının uygun bir yöntem olduğu görüşü bu çalışma ile ortaya konulmuştur.

Pütün ve arkadaşları (1988) yaptıkları çalışmada Seyitömer ve Göynük bitümlü şistlerini Heinze retordunda 520 ve 900°C'de piroliz etmişlerdir. Elde edilen sıvı ürün elementel analiz, IR, NMR spektroskopisi, size exclusion kapiler sütun kromatografisi ve benzetimli distilasyon ile karakterize edilmiştir. Van Krevelen diyagramında H/C ve O/C atomik oranlarının çizilmesiyle her iki kerojenin de Bölüm 3.3'te anlatılan I. tip kerojen grubuna girdiği görülmüştür.

Tunçbilek linyitinin sabit yataklı reaktörde 500°C'de karbonizasyon deneyleri Durusoy ve Gürüz (1990) tarafından yapılmıştır. Katalizör olarak kobalt-molibden ve zeolit kullanıldığı deneylerde gaz verimi değişmezken, katran veriminin düştüğü, yarı kok verimlerinin ise arttığı bulunmuştur. Katalizör varlığında gaz ürünlerinin değişimi de incelenmiş karbondioksit, metan ve hidrojen sülfür verimlerinin düştüğü, etan ile su verimlerinin değişmediği, buna karşılık propan ve bütanın arttığı görülmüştür.

İki aşamalı kömür sıvılaştırma proseslerinin bir uzantısı olarak geliştirilen, kömür ve ağır petrolün birlikte katalitik olarak sıvılaştırılmasına dayanan "Coproprocessing" yöntemi, gelecekteki sıvılaştırma teknolojisinin en ciddi adayı olmuştur (Speight and Moschopedis, 1986: Denizci vd.,'den,1990). Bu görüş doğrultusunda Denizci ve arkadaşları (1990), petrol kökenli asfaltik bir pirobitüm olan Avgamasya asfaltiti ile Çayırhan linyit karışımlarının Fischer retordunda, düşük sıcaklık pirolizine uğratarak ürün verimlerini izlemişlerdir. Asfaltit-linyit karışımlarının pirolitik bozunmaları sırasında, bu ikisi arasında kuvvetlendirici (sinerjistik) bir etkileşim saptanmıştır. Karışımların teorik verimlerine kıyasla toplam sıvı ve gaz verimlerinde artış, semikok veriminde ise düşüş olarak somutlanan bu etkinin özellikle linyite az miktarda asfaltit eklendiği durumlarda

kuvvetlendiği gözlenmiştir.

Su buharının sıvılaştırma ve gazlaştırma prosesi üzerindeki olumlu etkisi literatürde değişik yakıtlar için ortaya konmuştur. Bitümlü şistlerin su buharı ile süpürülen modifiye edilmiş Heinze retordundaki verim ve ürün Çıturoğlu ve arkadaşları (1990 a) tarafından incelenmiştir. Göynük ve Seyitömer bitümlü şist sahalarından alınan örnekler 4°C/dak ısıtma hızıyla 550°C'de piroliz edilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda bitümlü şistlerin pirolizinde su buharı uygulamasının sıvı ürün verimini %60 mertebelerine kadar arttırabildiğini saptamışlardır. Su buharının etkisi verim artışının yanısıra ürün dağılımının polar yapıdan, alifatik ve daha az nötral aromatik yapıya doğru kaydırmaktadır. Bu değişimle kırılma mekanizmasının önemli rol oynaması nedeniyle ürünlerin dağılımının küçük moleküllere doğru kayması prosesleme ve hidrojen tüketimi açısından olumlu gelişmeler olarak görülmüştür.

Başka bir çalışmada Göynük ve Seyitömer bitümlü şistleri, Göynük, Seyitömer, Çan ve Yatağan linyitlerinin sabit yataklı Incoloy reaktörde hidropiroliz ve Molibden katalistiyle hidropirolizi gerçekleştirilmiştir (Çıturoğlu vd. 1990 b). Bitümlü şistlerin hidropiroliz sonuçlarının kıyaslanmasında Seyitömer için çok daha yüksek toplam verim elde edildiği gözlenmektedir. Hidropirolizin molibden katalizör ortamında gerçekleştirilmesi durumunda Göynük ve Seyitömer bitümlü şistleri sırasıyla %90 ve %80 sıvı ürün verimine ulaşmışlardır. Linyitlerin hidropiroliz ve katalitik hidropiroliz sonuçları kıyaslandığında ise linyitlerin hiçbirisinde Göynük bitümlü şistinde olduğu kadar etkin bir artış görülmemiştir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan çalışmada ülkemizde rezerv açısından önemli bir yeri olan Seyitömer-Kütahya ve Göynük-Bolu linyiti ile bitümlü şistlerinin çeşitli proses şartlarında birlikte pirolizi (co-pyrolsis) gerçekleştirilerek sentetik sıvı yakıt üretim olanakları araştırılmıştır.

Piroliz çalışmaları normal piroliz ortamı (statik) ve sürükleyici gaz (N_2 , sweeping gas) ortamı olmak üzere iki ayrı grupta yürütülmüştür. Çalışmalarda, piroliz ürünlerinin verimleri belirlenmiş ve sıvı ürün verimi göz önüne alınarak en uygun piroliz şartları araştırılmıştır.

5.1. Kullanılan Numunelerin Özellikleri

Seyitömer-Kütahya ve Göynük-Bolu sahalarından alınan bitümlü şist ve linyit numuneleri deneylerde kullanılmak üzere laboratuvarında stoklanmıştır.

Bu bölümde, örneklerle uygulanan analizler, boyut küçültme ve elek analizi, nem tayini, kül tayini, uçucu madde miktar tayini, ısı değeri tayini ve elementel analiz gibi başlıklarla belirtilmiştir.

5.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi

Bitümlü şist ve linyit örnekleri (Retac, 1985) çekiçli değirmende elek analizi yapılmak üzere öğütülmüştür. Öğütülen örnekler oda sıcaklığında kurutulduktan sonra Retsch-Vibra elek setinde -0,425 mm (40 mesh); +0,224 mm (60 mesh) elekler arasında kalacak şekilde elenmiştir.

5.1.2. Nem tayini

Saat camına 1 gr madde konularak 110°C'ta etüvde tutulur. Madde ile birlikte sabit tartıma gelmesi sağlanır. Sabit tartıma gelen saat camındaki örnek desikatörde soğumaya bırakılır. Soğuduktan sonra tartılır (TS 972).

$$B = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (5.1)$$

Burada,

B : % de nem

m_1 : Boş kabın ağırlığı, (g)

m_2 : Kabın örnek ile birlikte ağırlığı, (g)

m_3 : Kabın nemi giderilmiş örnek ile birlikte ağırlığı, (g)

5.1.3. Kül tayini

Ham örnek karıştırılarak açık havada kurutulur. Delik büyüklüğü 0,425 mm olan mekanik elekten en az 1 dakika elenerek geçirilir. Temiz ve kuru bir kap tartılır. İçine 0,15 gr/cm³ ten fazla olmayan bir tabaka meydana getirilecek şekilde 1 g. kadar örnek düzgün bir şekilde yayılır. Kap oda sıcaklığında fırına konulur. Fırın sıcaklığı ilk 30 dakika 250°C'a kadar yükseltilir, 30 dakika daha ısıtılarak sıcaklık 500°C'a yükseltilir ve 500°C'tan 840°C'a çıkarılmak için 60 dakika ısıtılır. Fırın bu son sıcaklıkta 60 dakika tutulur.

Kap fırından çıkarılır ve kalın bir metal levha üzerinde, önce 5 dakika soğutulur daha sonra bir desikatöre konularak soğutulur. Desikatörde 15 dakika soğutulduktan sonra tartılır (TS 1042).

$$A = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (5.2)$$

Burada,

A : % de kül ağırlığı

m_1 : Boş kabın ağırlığı, (g)

m_2 : Kabın örnek ile birlikte ağırlığı, (g)

m_3 : Kabın kül ile birlikte ağırlığı, (g)

5.1.4. Uçucu madde miktar tayini

Havada veya etüvde kurutulmuş, tamamı 200 mikron elekten geçirilmiş örnekten 1 g civarında özel kuvars kroze içine tartım alınır. Kapağı kapatılarak 900°C'a ayarlanmış fırına konur (işlem çabuk ve fırının ortasına gelecek şekilde yapılır). Fırının sıcaklığının 800°C'tan aşağı, 940°C'tan yukarı olmamasına dikkat edilerek tam 7 dakika sonra kroze çıkarılır. Desikatörde soğutularak tartılır (TS 711).

5.1.5. Isıl değer tayini

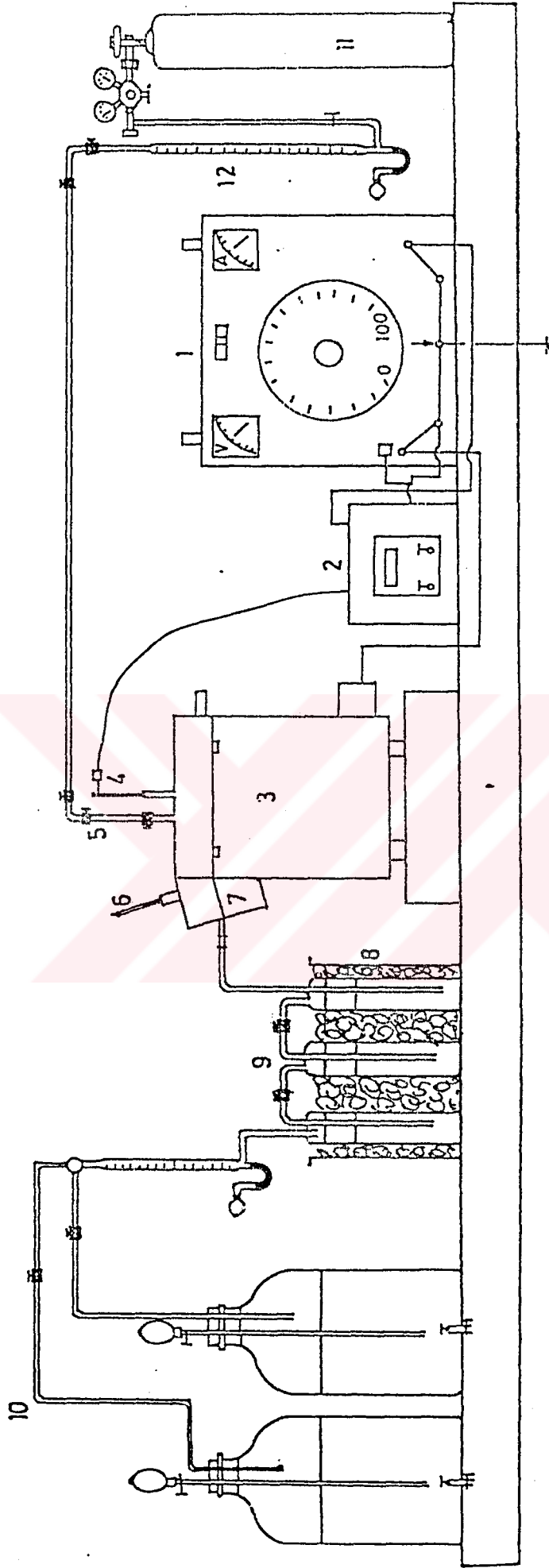
Deneylerde kullanılan Bitümlü şist ve linyit örneklerinin (ASTM D-3286)'a göre Eskişehir şeker fabrikası kimya laboratuvarında ve Eskişehir çimento fabrikası analitik kimya-yakıt analizi laboratuvarlarında ısı değer tayinleri yapılmıştır.

5.1.6. Elementel analiz

Hammaddenin içerdiği azot, karbon, hidrojen, ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla TÜBİTAK-Gebze ve University of Leeds, Department of Fuel and Energy-İngiltere'de elementel analizleri yapılmıştır.

5.2. Hammaddenin Pirolizi

Seyitömer-Kütahya, Göynük-Bolu bitümlü şist ve linyitlerinden sentetik sıvı yakıt üretiminin araştırılması amacıyla birlikte piroliz (Co-pyrolysis) yöntemi uygulanmıştır. Piroliz işlemleri modifiye edilmiş Heinze retordunda gerçekleştirilmiştir. Piroliz sisteminde, 316 paslanmaz çelikten yapılmış "Heinze" retordu ve bu retordu çevreleyen 2000 watt ısıtıcı rezistanslı, izolasyonu yapılmış fırın kullanılmıştır. Konik ağızlı retort çıkış borusu, sıvı ürünün yoğunlaşmasını önlemek amacıyla 600 watt'lık bir ısıtıcıyla ısıtılmıştır. Konik ağıza teflon bant sarılarak katranın toplandığı toplama şişelerine sızdırmaz bir bağlantı sağlanmıştır. Piroliz deney düzeneği ve düzeneği oluşturan birimler Şekil 5.1'de gösterilmiştir.



1. Variak
2. Kontaktör ve dijital gösterge
3. Fırın ve retort
4. Isıl çift
5. Gaz besleme borusu
6. Termometre
7. Retort çıkış borusu ısıtıcısı
8. Buz banyosu
9. Sıvı ürün toplama kapları
10. Gazometreler
11. Azot tüpü
12. Gaz akış ölçeri

Şekil 5.1.1. Piroliz deney düzeniği

Birinci grup çalışma, Seyitömer-Kütahya linyit ve bitümlü şistleri ile normal piroliz ortamında (statik) yürütülmüştür. Öğütülmüş linyit ve bitümlü şistten %0-100 arasında değişen oranlarda karıştırılarak 40 g tartılıp Heinze retorduna konulmuş ve retort fırın içine yerleştirilmiştir. Piroliz düzeneğinin diğer birimleri ile gereken bağlantılar yapılmıştır. Daha sonra, ayar noktasından istenilen sıcaklık ve ısıtma hızına göre sisteme uygulanacak voltaj ayarlanmıştır. Piroliz sıcaklığı istenilen değere geldikten sonra 30 dakika daha bu sıcaklıkta beklenmiş ve deneye daha sonra son verilmiştir. Deney süresince, sistemde elde edilen gaz ürün akış hızları belirli aralıklarla sabun köpüğü akım ölçer yardımıyla ölçülmüştür.

Deney sonunda sıvı toplama şişelerinde toplanan katran (tar) ve su ayrılmış, katran diklorometan ile yıkanarak bir balona toplanmıştır. Katran, döner buharlaştırıcıda çözücünden uzaklaştırıldıktan sonra tartılmış ve katran (sıvı ürün) verimi hesaplanmıştır. Ayrılan su ölçülerek, oluşan su yüzdesi, retort içinde kalan katı madde (char) katı ürün verimi belirlenmiştir. Gaz ürünün ağırlıkça verimi toplam kütle denkleğinden (farktan) bulunmuş, tüm hesaplamalar kuru külsüz madde üzerinden yapılmıştır.

Seyitömer bitümlü şist ve linyitlerin birlikte pirolizleri, değişik piroliz şartlarında gerçekleştirilmiştir. Öncelikle, 0,224-0,425 mm parçacık boyutu aralığındaki örnek, 300, 450, 520, 700, 900°C piroliz sıcaklıklarında, %0-100 arasında değişen oranlarda 7°C/dk ısıtma hızında piroliz edilmiştir. Böylece piroliz sıcaklığının ve bitümlü şist linyit oranının sıvı ürün verimlerini ne ölçüde etkilediği araştırılmıştır.

M.T.A. Enstitüsü tarafından yapılan bir çalışmada parçacık boyutunun retortlamada etkisi araştırılmış ve etkin olmadığı sonucuna varılmıştır (MTA-1976). Bu nedenle bu çalışmada parçacık boyutu parametre olarak incelenmemiştir.

İkinci grup çalışma, Göynük-Bolu linyit ve bitümlü şistleri ile normal piroliz ortamında ve sürükleyici gaz (N_2) ortamında yürütülmüştür. Piroliz işlemlerinde yine 40 g örnek tartılarak retorda konulmuş, retort fırın içine yerleştirilmiştir. Piroliz için gereken sistem bağlantıları yapıldıktan sonra sisteme sürükleyici gaz olan N_2 sabit yatağın altından belirli akış hızında verilmiştir.

Deneyler bir önceki grupta açıklandığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Parçacık boyut aralığı 0,224-0,425 mm olan örnek, 520 ve 700°C piroliz sıcaklıklarında, %0-100

arasında değişen oranlarda, 7°C/dk ısıtma hızında normal piroliz ortamında (statik) piroliz edilmiştir. Sürükleyici gaz ortamındaki deneylerde ise piroliz sıcaklığı 520°C, bitümlü şist miktarı %75, %95, %100 ve ısıtma hızı 7°C/dk olarak alınmıştır. Deneyler 100 ve 200 cm³/dk süpürücü gaz akım hızlarında yürütölmüştür.

Tüm bu deneylerden piroliz dönüşüm verimi, katı ürün, sıvı ürün, gaz ürün verimleri ve oluşan su yüzdeleri hesaplanmıştır. Çalışmalarda sıvı ürün veriminin artırılması düşünölererek en uygun piroliz koşulları araştırılmıştır.

5.3. Piroliz Katranının İncelenmesi

Çalışmalarda normal ortam piroliz katranlarının yapısının belirlenmesi ve bunun yanında diğer sıvı yakıtlarla karıştırılabilmesi amacı ile çeşitli kromatografik ve spektroskopik yöntemler uygulanmıştır.

5.3.1. Piroliz katranının Infrared spektrumu (IR)

Piroliz katranının fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla IR spekturumları Shimadzu IR-435 Infrared Spectrophotometer cihazında alınmıştır.

5.3.2. Piroliz katranının elementel analizi

Piroliz katranının iğerdiği azot, karbon, hidrojen ve oksijen miktarlarını belirlemek üzere Carlo Erba 1106 elementel analiz cihazı ile elementel analizleri yapılmıştır.

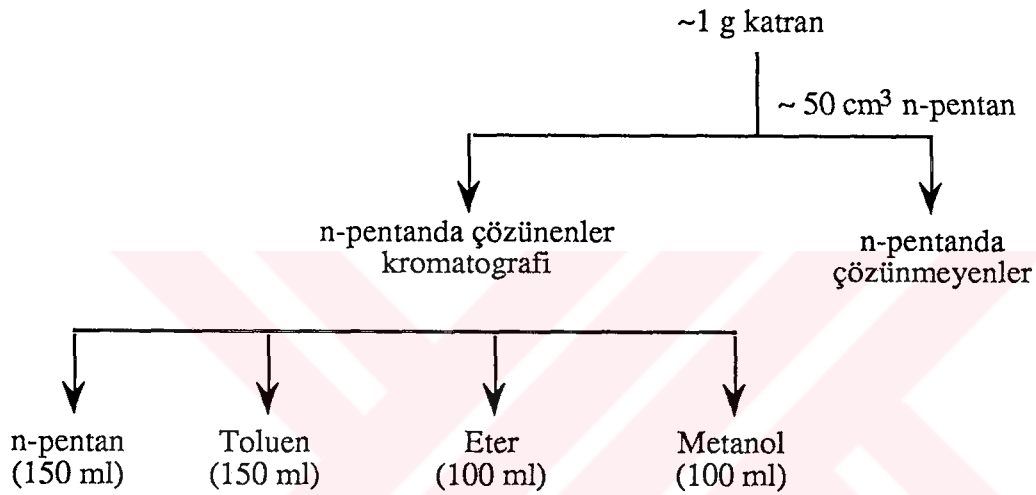
5.3.3. Piroliz katranının ¹H NMR spekturumu

Piroliz katranlarının farklı kimyasal yapılarıdaki hidrojen ve karbon bağlarını belirlemek amacıyla ¹H NMR spekturumları Anadolu Üniversitesi Tıbbi Bitkiler Araştırma Merkezinde alınmıştır.

5.3.4. Piroliz katranının sütun kromatografisinde fraksiyonlanması

Piroliz sonucu elde edilen fraksiyonun alifatik, aromatik ve polar fraksiyonlarına ayrılması için kömürden elde edilen sıvı ürünlere uygulanan yöntemden (ASTM 285-62) hareketle bitümlü şist ve linyit katranı için modifiye edilmiş fraksiyon yöntemi kullanılmıştır (Bartle, et al., 1981) (Çizelge 5.1).

Çizelge 5.1. Piroliz katranının fraksiyonlara ayrılması



1 g numune 50 ml n-pentan içinde çözümlenerek bir gece oda sıcaklığında bırakılmıştır. Çözünmeyen kısım filtre edilerek ayrılmıştır. n-pentanda çözünen kısım alifatik-aromatik, ester ve polar fraksiyonlarına sırası ile 150 ml n-pentan, 150 ml toluen, 100 ml eter ve 100 ml metanol kullanılarak silikajel kolonda elue edilerek ayrılmıştır. Bunun için 1 cm iç çapında 50 ml'lik kolon 600°C'de 8 saat aktive edilen 70-230 mesh parçacık boyutundaki silikajel ile doldurulmuştur. Toplanan eluatların rotavaporda çözücüsü uzaklaştırılmış ve yüzde miktarları hesaplanmıştır. Sütun kromatografisi normal ortam piroliz katranlarına uygulanmıştır.

5.3.4.1. Sütun kromatografisi n-pentan eluatın IR spektrumu

Piroliz katranının pentanda çözünenler kısmının sütun kromatografisi sonucunda elde edilen n-pentan eluatının IR spektrumu Shimadzu IR-435 Infrared spectrophotometer cihazı ile alınmış ve fonksiyonel gruplar belirlenmiştir.

5.3.4.2. Sütun kromatografisi n-pentan eluatın gaz kromatografisi

Piroliz katranının n-pentanda çözünenler kısmının sütun kromatografisi sonucunda elde edilen n-pentan eluatının gaz kromatografisi, Hewlett Packard Series II gaz kromatografi cihazı ile kromatogramları alınmıştır.

5.3.4.3. Eluatın elementel analizi

Piroliz katranının n-pentanda çözünenler kısmının sütun kromatografisi sonucu n-pentan eluatında karbon, hidrojen, oksijen, azot ve kükürt analizleri yapılmıştır.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu bölümde yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar verilmiştir. Öncelikle deneylerde kullanılan bitümlü şist ve linyitlerin nem, kül, uçucu madde, ısı değer tayin ve elementel analiz sonuçları verilerek numune tanıtılmıştır. Hammadde belirlendikten sonra, piroliz deneylerinde elde edilen sonuçlar çizelgeler halinde verilmiş, piroliz ürün verimlerine; piroliz sıcaklığı, bitümlü şist yüzdesi, sürükleyici gaz akış hızının etkisi grafiklerle gösterilerek tartışılmıştır. Daha sonra, elde edilen sıvı ürün üzerinde yapılan spektroskopik ve kromatografik çalışma sonuçları verilmiş ve petrol türü sıvı yakıtlarla karşılaştırılması yapılmıştır.

6.1. Kullanılan Numunelerin Özellikleri

Seyitömer-Kütahya ve Göynük-Bolu bitümlü şist ve linyitleri üzerine gerçekleştirilen elementel analiz sonuçları Çizelge 6.1'de ayrıca kullanılan örnekte yapılan nem, kül, uçucu madde tayinlerinin sonuçları Çizelge 6.2'de ve Çizelge 6.3'te verilmiştir.

Çizelge 6.1. Hammaddenin elementel analiz sonuçları

Bileşen	% Ağırlık			
	Seyitömer B. şist	Seyitömer linyit	Göynük B. şist	Göynük linyit
C	18,64	50,12	55,87	49,33
H	2,45	4,25	7,07	3,99
N	0,39	1,13	1,18	1,58
O	78,52	44,5	35,88	45,10

Seyitömer bitümlü şist ve linyitleri ile gerçekleştirilen deneylerde nem ve kül tayinleri belirli aralıklarla tekrar edilmiş ve ortalama değer olarak Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Seyitömer bitümlü şist-linyit analiz sonuçları

Analiz	% Ağırlık	
	Bitümlü şist Havada kuru kömür	Linyit Havada kuru kömür
Kaba rutubet	-	-
Higroskopik rutubet	5,24	10,26
Uçucu madde	20,10	39,60
Sabit karbon	9,66	34,34
Kül	65,0	15,80
Kükürt bütünü	1,60	2,05

Çizelge 6.3. Göynük bitümlü şist ve linyit analiz sonuçları

Analiz	% Ağırlık			
	Bitümlü şist Havada kuru kömür		Linyit Havada kuru kömür	
	520°C	700°C	520°C	700°C
Kaba rutubet	-	-	-	-
Higroskopik rutubet	6,25	7,70	16,98	17,08
Uçucu madde	56,30	56,30	30,60	30,60
Sabit karbon	15,42	22,32	37,79	37,36
Kül	22,03	13,68	14,63	14,96
Kükürt bütünü	3,25		2,06	

Çizelge 6.3'te görülen Göynük bitümlü şist ve linyitleri ile 520°C ve 700°C piroliz sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneylerde nem ve kül tayinleri daha sağlıklı sonuç alabilmek amacıyla iki kez yapılmıştır.

Öncelikle 520°C piroliz sıcaklığı uygulanırken bu değerler belirlenmiş daha sonra 700°C piroliz sıcaklığı için analizler tekrar edilmiştir.

6.2. Isıl Değer Ölçüm Sonuçları

Seyitömer bitümlü şist-linyiti ve Göynük bitümlü şist-linyiti ısı değer tayin sonuçları Çizelge 6.4'te verilmiştir.

Çizelge 6.4. Bitümlü şist-linyit ısı değer tayin sonuçları

Isıl değer (kcal/kg)	Seyitömer		Göynük	
	Bitümlü şist	Linyit	Bitümlü şist	Linyit
Üst ısı değer	1625	4600	5744	4355
Alt ısı değer	1515	4320	5493	4050

6.3. Piroliz Sonuçları

Bitümlü şist ve linyitlerin birlikte pirolizi ile sıvı yakıt üretim olanaklarının araştırıldığı bu çalışmada piroliz parametrelerinin piroliz ürünlerinin dağılım oranını ve özelliklerini nasıl etkilediği araştırılmıştır.

Yapılan çalışmada, piroliz deneyleri iki grupta yürütülmüştür. Birinci olarak normal piroliz ortamında (statik) Seyitömer bitümlü şist ve linyiti için, ikinci olarak da normal piroliz ortamında ve sürükleyici gaz ortamında Göynük bitümlü şist ve linyiti için piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Deney sonuçları kendi aralarında, birbiri ile ve literatür verileri ile kıyaslamalı olarak bir sıra içinde verilmiştir.

Bitümlü şist ve linyitlerinin organik yapıları daha önceki bölümde verilen çeşitli analiz sonuçları ile belirlenmiştir. Bu nedenle organik ve anorganik yapılarda olabilecek etkileşmeler göz önünde tutularak bitümlü şist ile linyit örnekleri %0-100 arasında değişen oranlarda karıştırılarak piroliz edilmiştir.

6.3.1. Seyitömer bölgesi bitümlü şist ve linyitlerinin piroliz sonuçları

Literatürde değişik katı yakıtların birlikte pirolizlenmesi sonucu genelde bir verim artışı gözlenmektedir. Birbirini kuvvetlendirici "Synergic" etki olarak bilenen bu etki daha önce yapılan Göynük bitümlü şist ve Yatağan linyiti ile yürütülen piroliz deneylerinde gözlenmiştir (Çıtroğlu, 1989).

Rezerv açısından ülkemizde önemli bir yeri olan Seyitömer bitümlü şist ve linyitlerinin değerlendirilmesi doğrultusunda birbirini kuvvetlendirici etki (synergic) bu çalışmada araştırılmıştır.

Seçilen piroliz sıcaklıklarında elde edilen ürün dağılımları Çizelge 6.5-6.9'da verilmiştir.

Çizelge 6.5. Bitümlü şist-lyinit piroliz sonuçları

Karışımdaki B.Ş. yüzdesi (%)	Piroliz Sıcaklığı : 300°C				
	Sıvı ürün verimi (%)	Katı ürün verimi (%)	Toplanan su (%)	Gaz ürün verimi (%)	Piroliz dönüşümü (%)
0	7,15	55,40	26,24	11,21	44,60
50	15,18	48,50	23,38	13,04	51,50
100	28,90	42,99	21,48	6,63	57,01

Çizelge 6.6. Bitümlü şist-lyinit piroliz sonuçları

Karışımındaki B.Ş. yüzdesi (%)	Piroliz Sıcaklığı : 450°C				
	Sıvı ürün verimi (%)	Katı ürün verimi (%)	Toplanan su (%)	Gaz ürün verimi (%)	Piroliz dönüşümü (%)
0	6,84	51,17	26,49	17,43	48,83
25	13,65	49,14	20,95	16,25	50,86
50	15,48	43,26	21,67	20,93	56,76
75	21,40	36,00	25,10	17,50	64,01
95	31,60	31,46	21,40	15,53	68,54
100	26,70	31,43	25,32	16,55	68,57

Çizelge 6.7. Bitümlü şist-lyinit piroliz sonuçları

Karışımındaki B.Ş. yüzdesi (%)	Piroliz Sıcaklığı : 520°C				
	Sıvı ürün verimi (%)	Katı ürün verimi (%)	Toplanan su (%)	Gaz ürün verimi (%)	Piroliz dönüşümü (%)
0	5,94	46,54	26,99	20,52	53,46
20	10,33	42,74	26,16	20,76	57,26
25	12,20	43,93	24,10	19,74	56,08
33	11,80	39,61	29,03	19,63	60,40
50	17,80	38,93	25,33	16,90	61,10
66	20,30	31,71	24,45	23,59	68,30
75	24,14	31,30	22,56	22,00	68,71
80	26,20	27,33	24,66	21,77	72,67
95	25,90	19,27	23,23	31,60	80,73
99	32,00	14,63	23,47	29,90	85,37
100	25,83	31,64	19,28	23,24	68,36

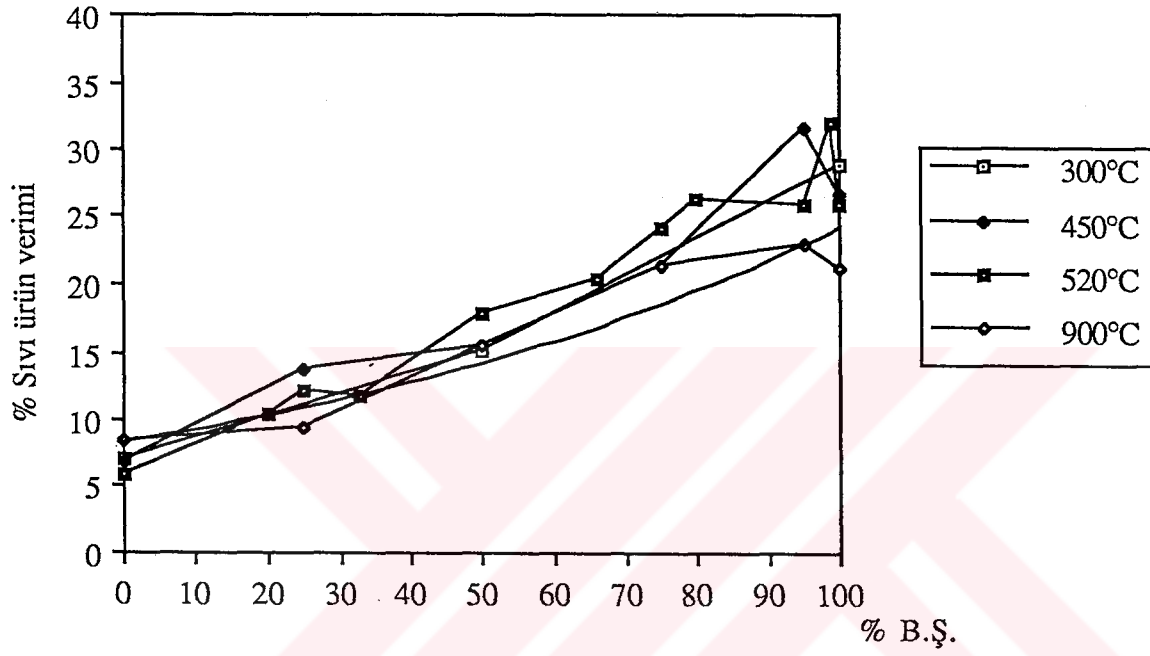
Çizelge 6.8. Bitümlü şist-linyit piroliz sonuçları

Karışımındaki B.Ş. yüzdesi (%)	Piroliz Sıcaklığı : 700°C				
	Sıvı ürün verimi (%)	Katı ürün verimi (%)	Toplanan su (%)	Gaz ürün verimi (%)	Piroliz dönüşümü (%)
0	8,73	46,52	16,68	28,07	53,48
100	29,64	7,00	31,20	32,16	93,00

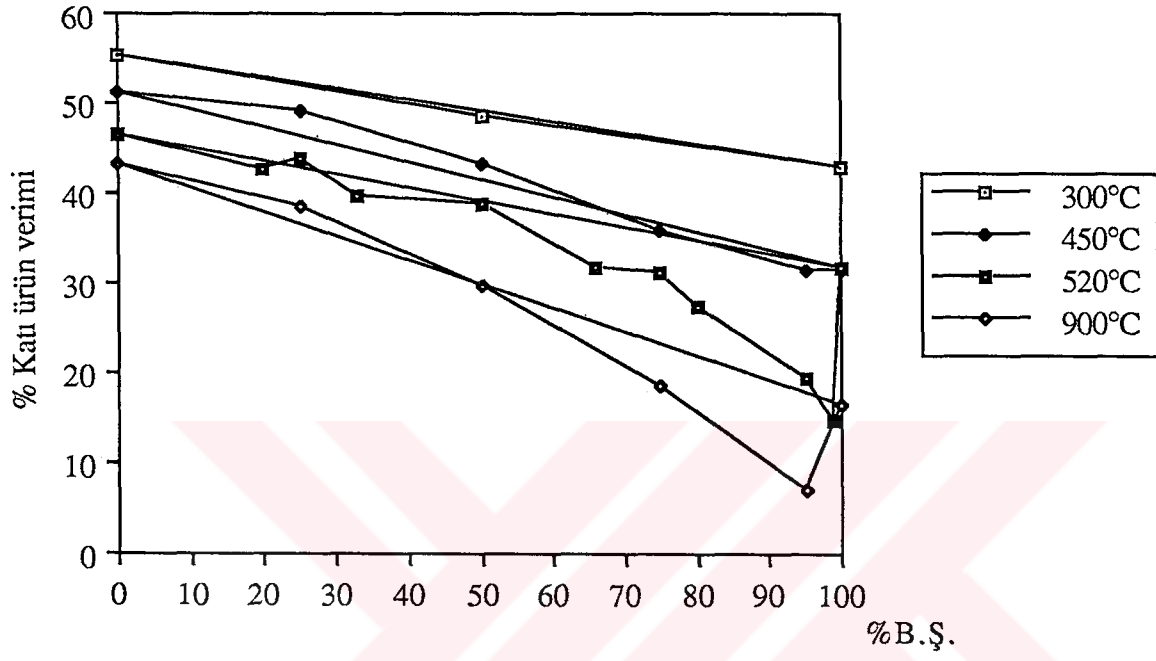
Çizelge 6.9. Bitümlü şist-linyit piroliz sonuçları

Karışımındaki B.Ş. yüzdesi (%)	Piroliz Sıcaklığı : 900°C				
	Sıvı ürün verimi (%)	Katı ürün verimi (%)	Toplanan su (%)	Gaz ürün verimi (%)	Piroliz dönüşümü (%)
0	8,38	43,09	22,60	25,93	56,91
25	9,50	38,57	22,76	29,15	61,44
50	15,52	29,83	24,47	30,19	70,17
75	21,40	18,53	24,52	35,52	81,47
95	22,93	7,17	22,18	47,72	92,83
100	21,11	16,52	20,78	41,58	83,48

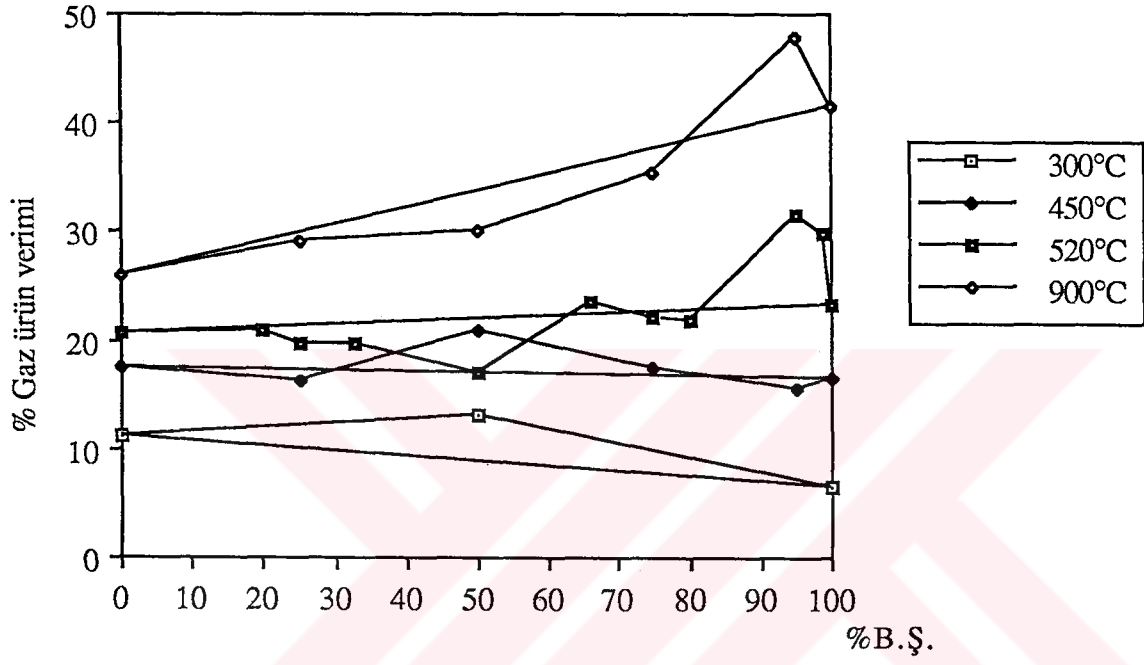
Çizelgedeki sonuçlar her bir piroliz sıcaklığı için bitümlü şist yüzdesine karşı sıvı ürün verimi, katı ürün verimi, gaz ürün verimi Şekil 6.1, 6.3'te grafik olarak sırası ile verilmiştir.



Şekil 6.1. Piroliz sıcaklıklarında % Bitümlü Şist'e göre % sıvı ürün verimi

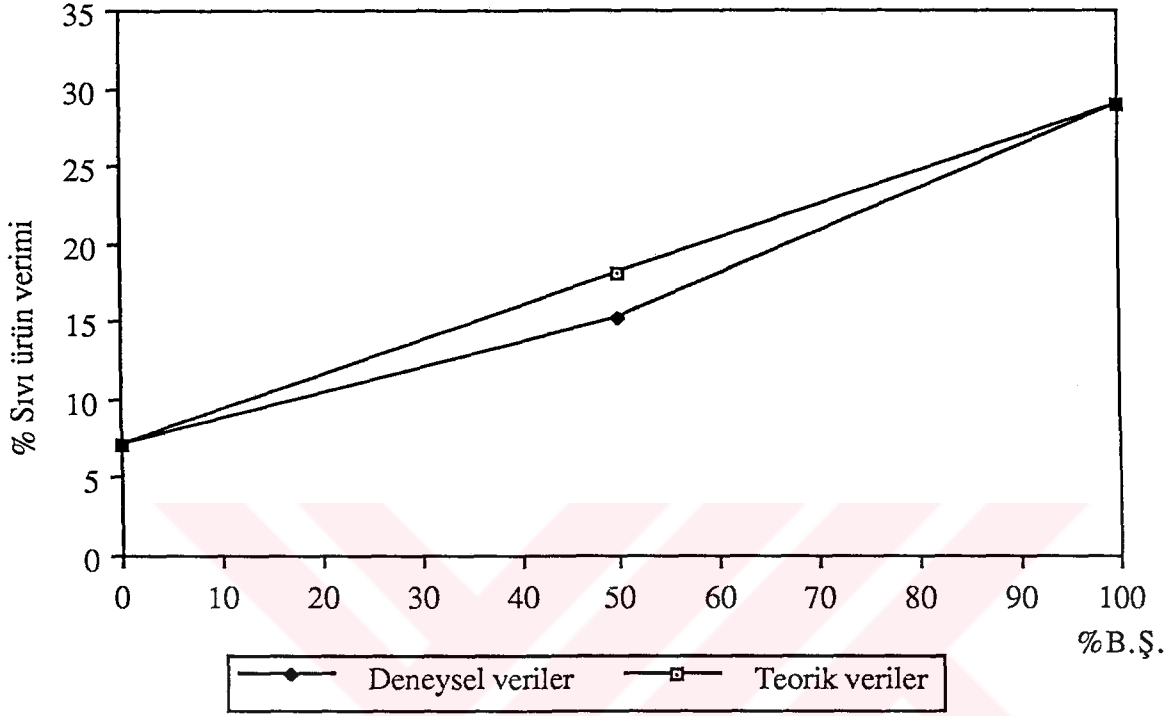


Şekil 6.2. Piroliz sıcaklıklarında % Bitümlü Şist'e göre % katı ürün verimi

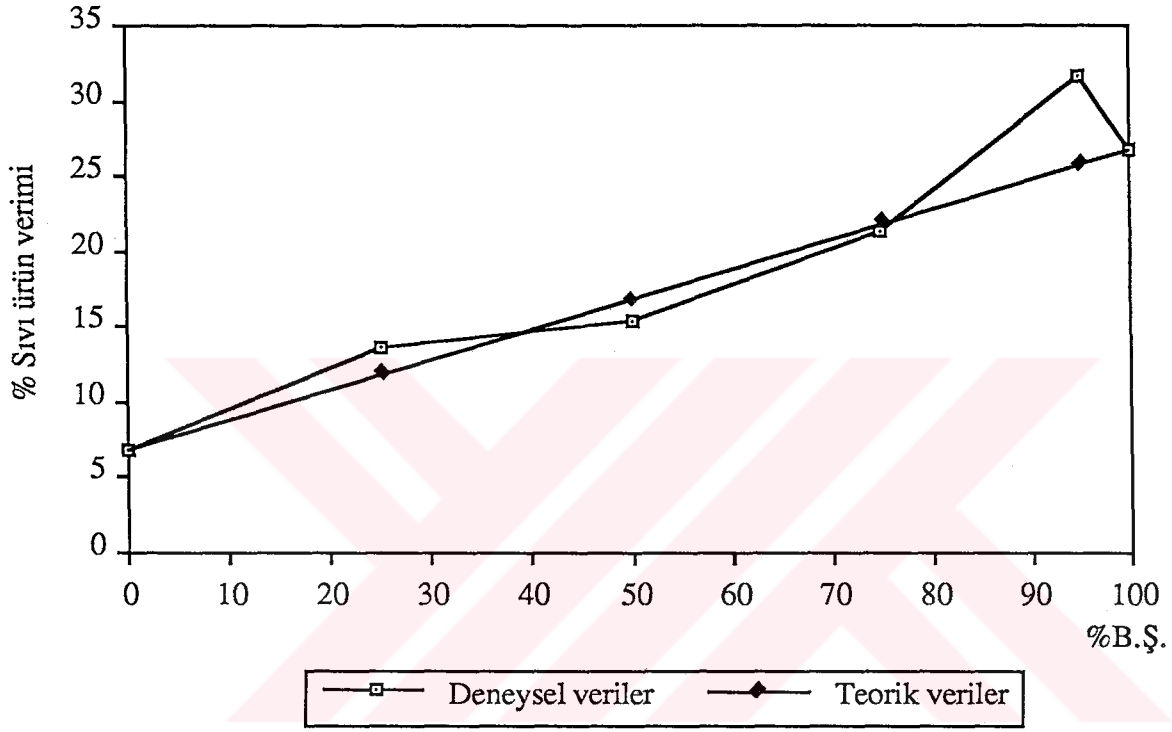


Şekil 6.3. Piroliz sıcaklıklarında % Bitümlü Şist'e göre % gaz ürün verimi

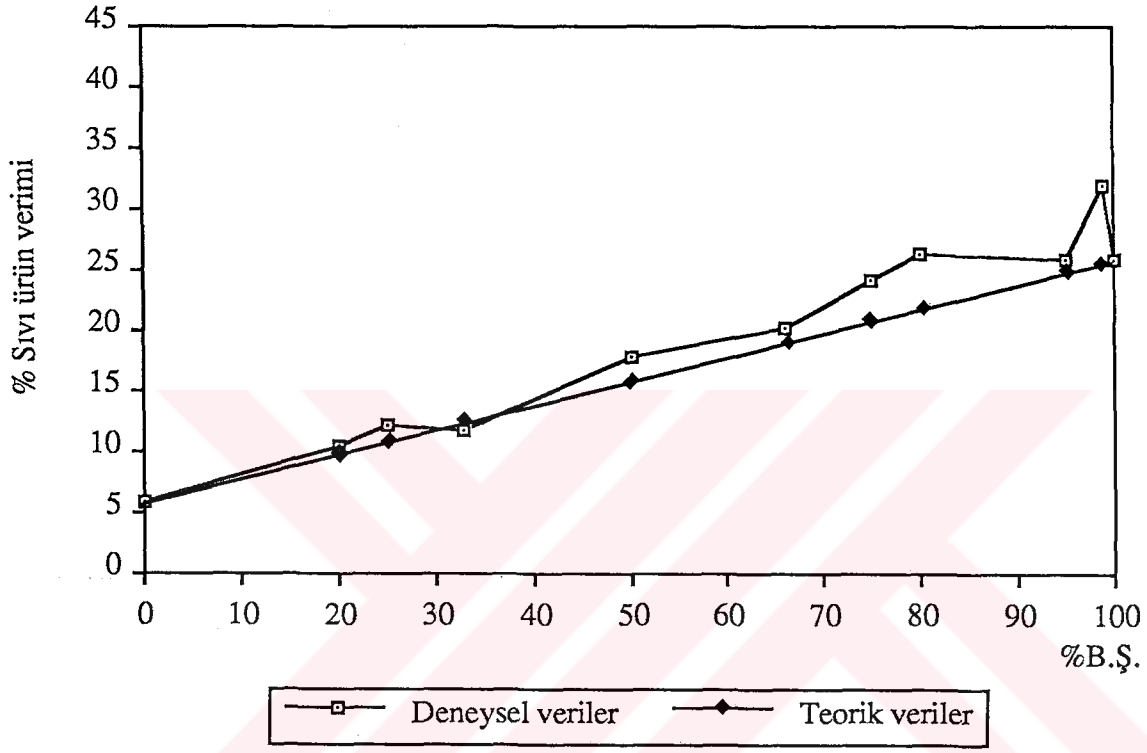
Çalışılan piroliz sıcaklıklarında % sıvı ürün verimine göre deneysel ve teorik verilerin karşılaştırılması ise Şekil 6.4., 6.7.'de verilmiştir.



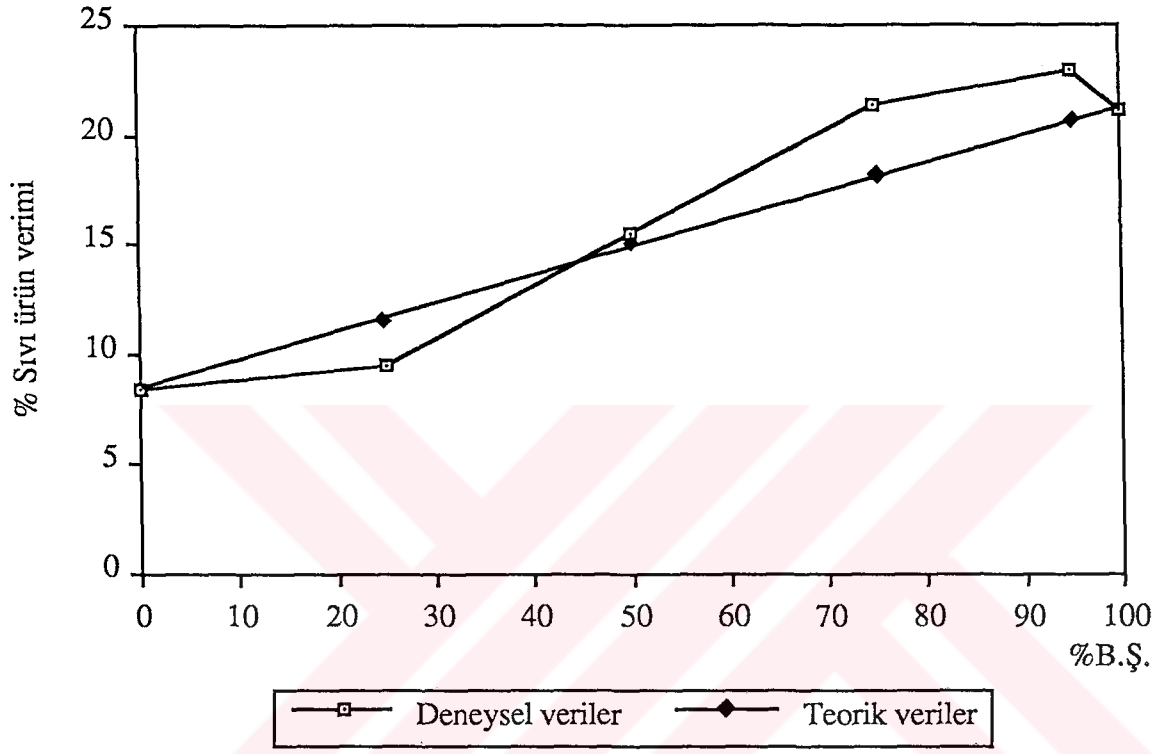
Şekil 6.4. 300°C'de % sıvı ürün verimine göre deneysel ve teorik verilerin karşılaştırılması



Şekil 6.5. 450°C'de % sıvı ürün verimine göre deneysel ve teorik verilerin karşılaştırılması



Şekil 6.6. 520°C'de % sıvı ürün verimine göre deneysel ve teorik verilerin karşılaştırılması



Şekil 6.7. 900°C'de % sıvı ürün verimine göre deneysel ve teorik verilerin karşılaştırılması

Şekil 6.1, 6.3'te bitümlü şist yüzdesine karşı sıvı, katı ve gaz ürün verimleri grafiğe geçirilmiştir. Piroliz sıcaklığının artmasıyla birlikte katı ürün veriminde düşüş dolayısıyla piroliz dönüşümünde bir artış gözlenmekte, 300°C'de %100 bitümlü şist için % 57,01 olan piroliz dönüşümü, 450°C'de % 68,57'ye çıkmış, 900°C'de ise %83,47'e kadar ulaşmıştır. Buna paralel olarak 300°C'de yine % 100 bitümlü şist için % 42,99 olan katı ürün verimi 450°C'de % 31,43, 520°C'de % 31,64 değerlerine düşmüş, 900°C'de ise, % 16,52 gibi oldukça düşük bir değerde kalmıştır. Bitümlü şist-linyit karışımları için sonuçlar değerlendirildiğinde ise Şekil 6.2'de görüldüğü gibi 300°C'de katı ürün verimi genelde teorik olarak beklendiği düzeyde olmuştur. 450°C'de % 25 bitümlü şist linyit karışımı için teorik olarak % 45 dolayında olan katı ürün verimi % 49,14 düzeyinde görülmüş, % 50 bitümlü şist linyit karışımından itibaren ise teorik olarak beklendiği düzeye inmiştir. 520°C piroliz sıcaklığında % 50 bitümlü şist linyit karışımına kadar katı ürün verimi teorik olarak beklendiği düzeyde olmuş ancak % 66 bitümlü şist karışımında normal olarak % 36 düzeyinde beklenirken % 31,71 seviyesine düşmüştür. Bu da bize bu noktadan itibaren piroliz dönüşümündeki artışın başlamış olduğunu göstermektedir. Özellikle % 95 bitümlü şist linyit karışımı için teorik olarak yaklaşık % 31 civarında olması beklenen verim % 19,27 düzeyinde görülmüştür. 900°C piroliz sıcaklığında ise % 50'lik karışıma kadar katı ürün teorik olarak beklenen düzeyin üzerinde kalmış, % 75'lik karışımında % 22,5 olarak beklenen verim % 18,53 seviyesinde % 95'lik karışımında % 17 olarak beklenen verim ise % 7,17 seviyesinde görülmüştür.

Deneylerde oluşan su miktarında da sıcaklıkla belirgin bir değişiklik görülmemiş ve böylece sıcaklıkla piroliz dönüşümünde görülen artış, kendisini gaz ürün olarak göstermiştir. Piroliz sıcaklığının artmasıyla beraber gaz üründe de bir artış görülmüş, gaz ürün verimi % 100 bitümlü şist için 300°C'de % 6,63 gibi oldukça düşük bir değerde iken 900°C'de %41,58'e kadar ulaşmıştır.

Bitümlü şistlerin pirolizi sırasında sıvılaşmaları linyite nazaran daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Yine bitümlü şist ve linyitlerin değişik oranlarda karıştırılarak pirolizi sonucunda sıvı ürün veriminde bir artış sağlanmıştır. Bu artış linyitin anorganik yapısından ileri gelen katalitik etkileşimden ve bitümlü şistin bir ekstraksiyon ortamı oluşması ve güçlendirici (synergic) etkilerle açıklanabilir.

Deneylerde Seyitömer linyiti % 5,94-8,73 arasında değişen sıvı ürün verimi göstermiştir. Bitümlü şist örneklerinde yürütülen çalışmalarda ise 300, 450, 520 ve 700°C'de sırasıyla % 28,9, % 34,7, % 25,83 ve % 29,64 olan sıvı ürün verimi 900°C piroliz sıcaklığında % 21,11'e düşmektedir.

Bitümlü şist-lyinit karışımları ile yürütülen çalışmalarda piroliz çalışmaları 300, 450, 520 ve 900°C piroliz sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. 300°C piroliz sıcaklığında yapılan çalışmalarda sıvı ürün verimi genelde teorik olarak beklenen düzeyin altında kalmıştır. 450°C'de % 25, % 50, % 75 bitümlü şist-lyinit karışımlarının sıvı ürün verimi teorik değerlere yaklaşmış ancak % 95 bitümlü şist linyit karışımında normal olarak sıvı ürün verimi % 25 düzeyinde beklenirken % 31,6 seviyesine çıkmıştır. 520°C piroliz sıcaklığında yürütülen çalışmada ise, güçlendirici etki % 50 bitümlü Şist linyit karışımından itibaren kendisini göstermeye başlamış, özellikle % 80'lik karışımında teorik olarak % 22 olması beklenen verim % 26,2, % 99'luk karışımında teorik olarak % 25 olması beklenen verim % 32,0 düzeyinde görülmüştür. 900°C piroliz sıcaklığında yürütülen çalışmalarda ise güçlendirici etki % 50'lik karışımından sonra kendisini göstermeye başlamış, % 75'lik karışımında % 18 düzeyinde beklenen sıvı ürün verimi % 21,5 düzeyine ulaşmış, % 95'lik karışımında teorik olarak % 20 düzeyinde sıvı ürün verimi beklenirken verim % 22,93 olarak ortaya çıkmıştır.

Görüldüğü gibi, 900°C piroliz sıcaklığında yürütülen çalışmalarda her bir karışım yüzdesi için önemli sayılabilecek ölçüde güçlendirici etki gözlenmemiştir.

6.3.2. Göynük bölgesi bitümlü şist ve linyitlerinin piroliz sonuçları

Göynük bitümlü şist ve linyiti için gerçekleştirilen piroliz deneyleri normal piroliz ortamında (statik) ve sürükleyici gaz akımı (N_2) altında yapılmıştır.

Piroliz işlemlerinin ilk aşaması normal piroliz ortamında piroliz sıcaklığı ve bitümlü şist-lyinit yüzdesi gibi piroliz değişkenlerinin, piroliz ürün verimine etkisi araştırılmıştır.

Piroliz çalışmalarının ikinci aşaması olan sürükleyici gaz akımı altında yapılan çalışmada ise, piroliz değişkenleri olarak bitümlü şist-lyinit yüzdesi ve sürükleyici gaz akım hızları incelenmiştir. Böylece Göynük bitümlü ve linyiti için en uygun piroliz koşulları araştırılmıştır.

6.3.2.1. Normal piroliz ortamında yapılan çalışmalar

Bölüm 6.3.1'de verilen Seyitömer bitümlü şist ve linyitlerinin birlikte pirolizlenmesi sonucu görülen kuvvetlendirici (synergic) etki (Şensöz, 1994), Göynük bitümlü şisti ile linyit karışımlarında gözlenmemiştir.

Seçilen piroliz sıcaklıklarında elde edilen ürün dağılımları Çizelge 6.10-6.11'de verilmiştir.

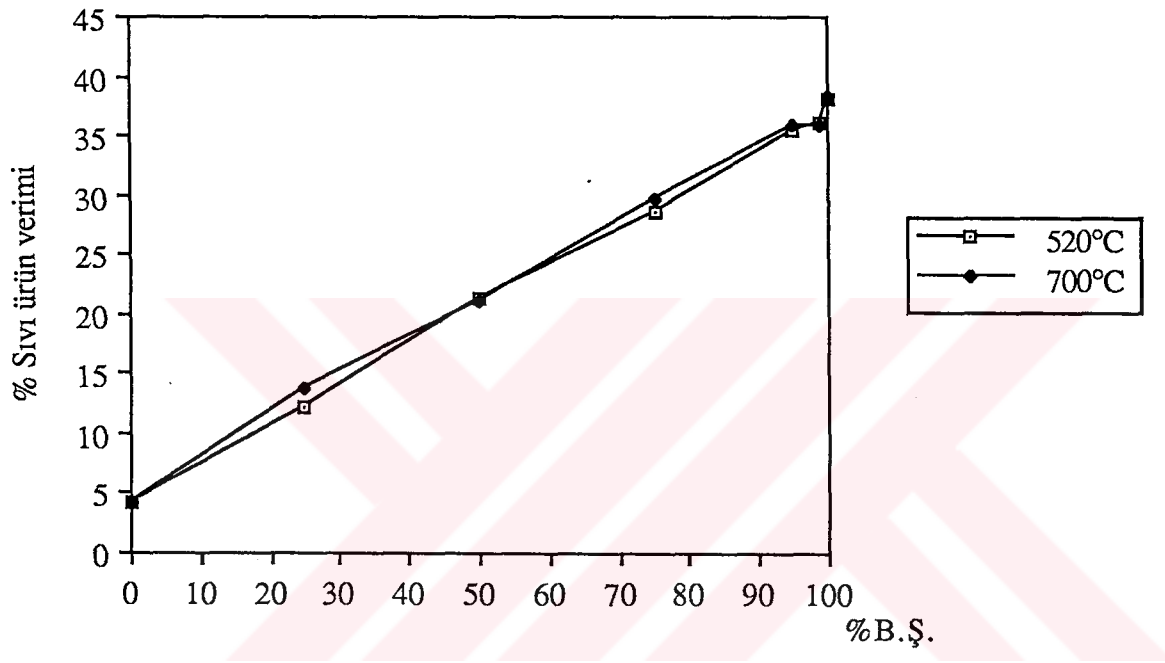
Çizelge 6.10. Bitümlü şist-linyit piroliz sonuçları

Karışımdaki B.Ş. yüzdesi (%)	Piroliz Sıcaklığı : 520°C				
	Sıvı ürün verimi (%)	Katı ürün verimi (%)	Toplanan su (%)	Gaz ürün verimi (%)	Piroliz dönüşümü (%)
0	4,18	43,84	26,64	25,34	56,16
25	12,14	39,24	18,11	30,51	60,76
50	21,26	34,23	18,52	25,99	65,77
75	28,54	29,16	15,27	27,03	70,84
95	35,40	24,85	10,78	28,97	75,15
99	36,13	22,86	11,55	29,46	77,14
100	38,13	24,65	11,14	26,08	75,35

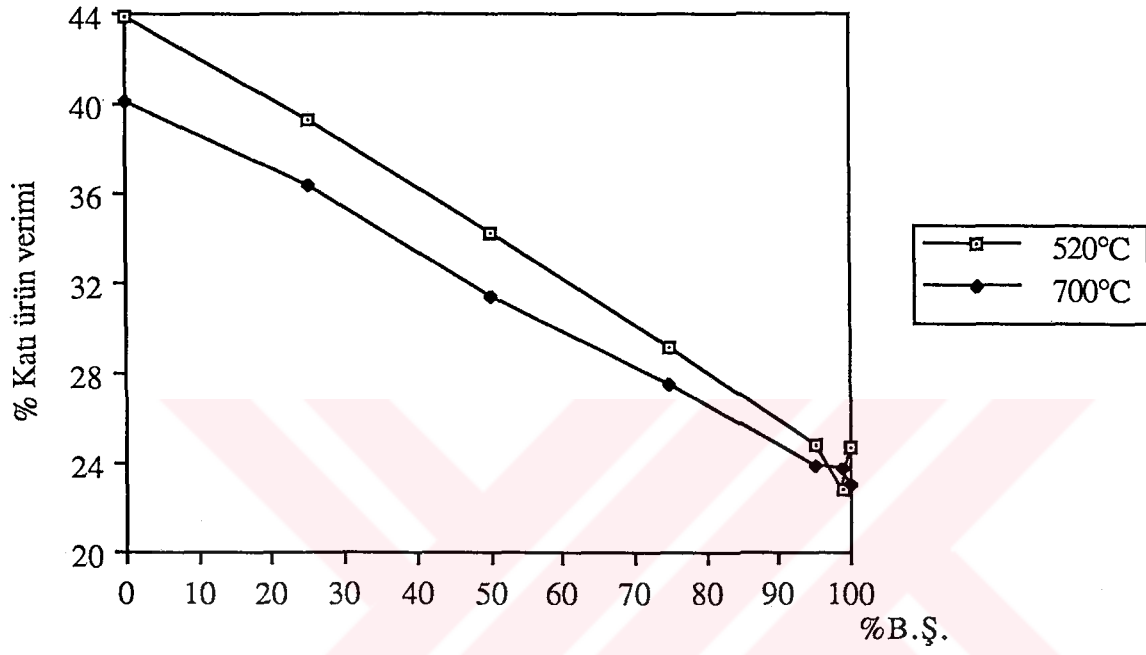
Çizelge 6.11. Bitümlü şist-linyit piroliz sonuçları

Karışımdaki B.Ş. yüzdesi (%)	Piroliz Sıcaklığı : 700°C				
	Sıvı ürün verimi (%)	Katı ürün verimi (%)	Toplanan su (%)	Gaz ürün verimi (%)	Piroliz dönüşümü (%)
0	4,16	40,15	27,41	28,28	59,85
25	13,83	36,41	21,30	28,46	63,59
50	21,05	31,44	22,07	25,44	68,56
75	29,65	27,53	14,51	28,31	72,47
95	35,87	23,86	7,85	32,42	76,14
99	36,02	23,72	10,66	29,60	76,28
100	38,36	23,03	11,44	27,17	76,97

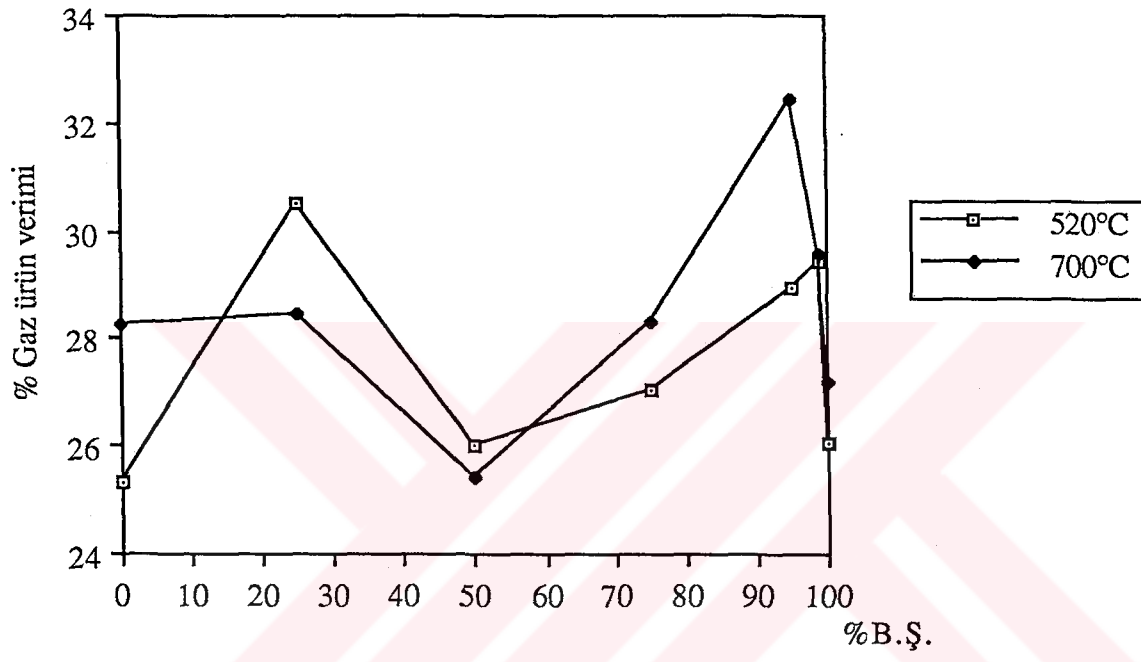
Çizelge 6.10, 6.11'de verilen sonuçlar her bir piroliz sıcaklığı için bitümlü şist yüzdesine karşı sıvı ürün verimi, katı ürün verimi ve gaz verimi Şekil 6.8, 6.10'da grafik olarak sırası ile verilmiştir.



Şekil 6.8. Piroliz sıcaklıklarında % bitümlü şiste göre % sıvı ürün verimi

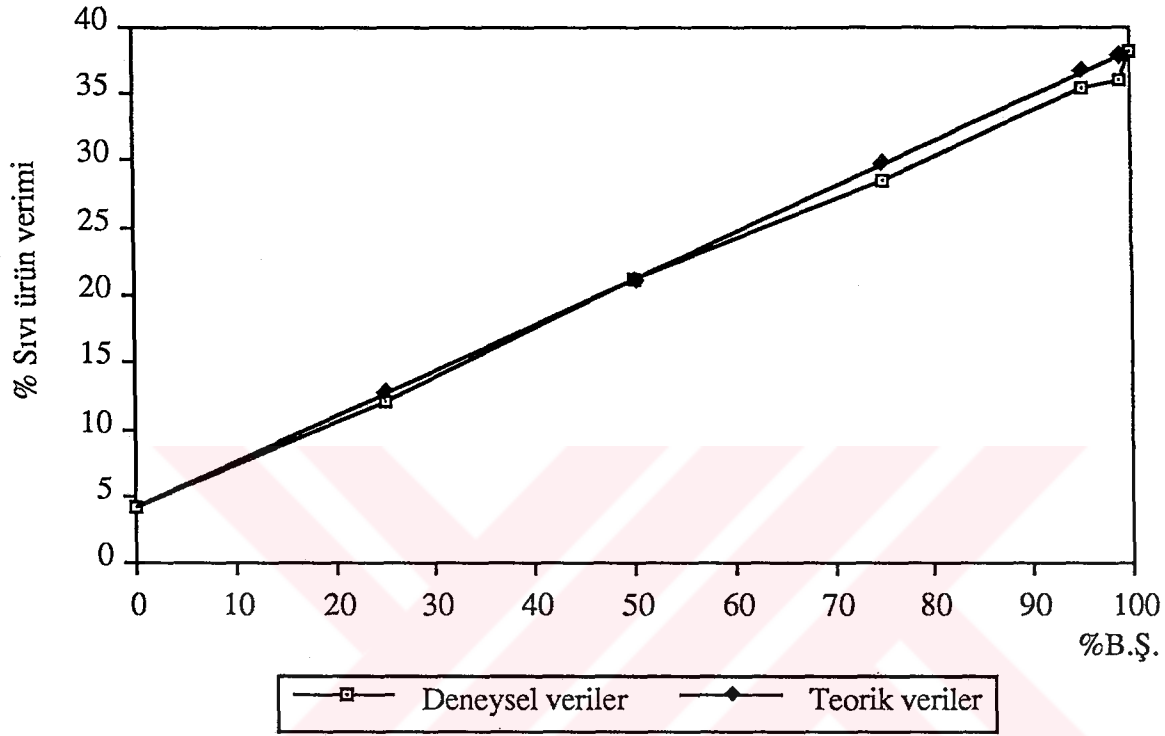


Şekil 6.9. Piroliz sıcaklıklarında % bitümlü şiste göre % katı ürün verimi

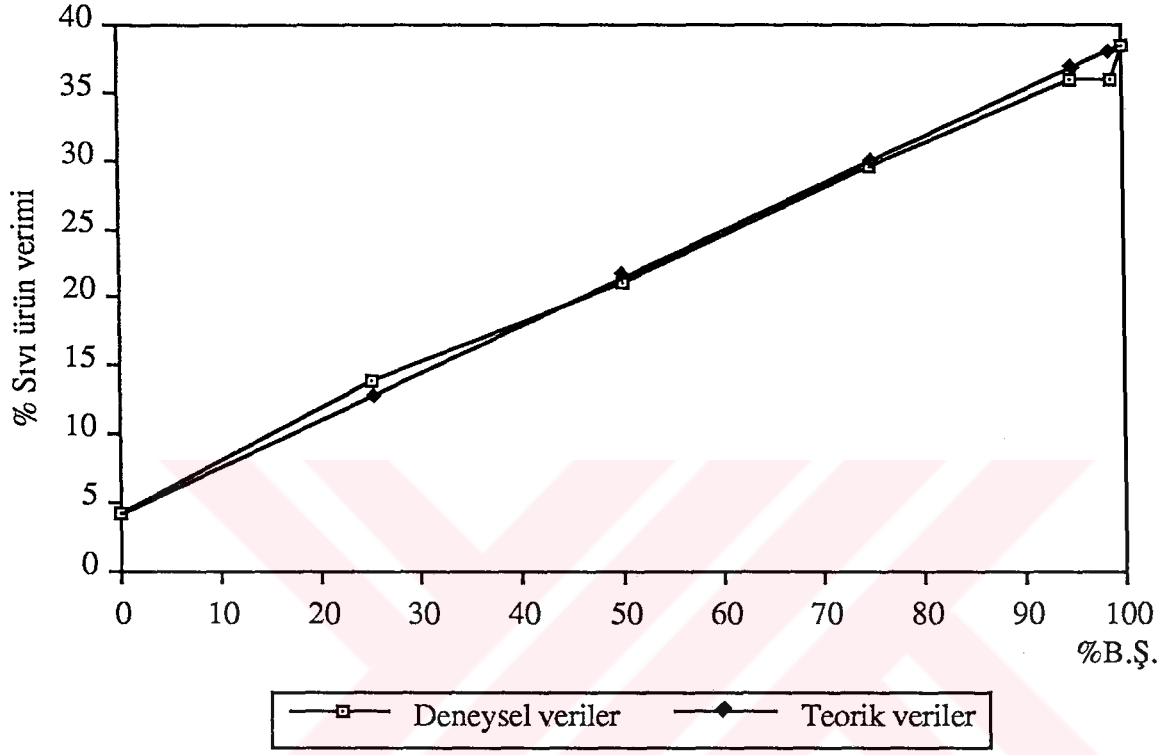


Şekil 6.10. Piroliz sıcaklıklarında % bitümlü şiste göre % gaz ürün verimi

520°C ve 700°C piroliz sıcaklıklarında % sıvı ürün verimine göre deneysel ve teorik verilerin karşılaştırılması ise Şekil 6.11, 6.12'de verilmiştir.



Şekil 6.11. 520°C'de % sıvı ürün verimine göre deneysel ve teorik verilerin karşılaştırılması



Şekil 6.12. 700°C'de % sıvı ürün verimine göre deneysel ve teorik verilerin karşılaştırılması

Şekil 6.8, 6.9 ve 6.10'da görüldüğü gibi bitümlü şist yüzdesine karşı sıvı, katı ve gaz ürün verimleri grafiğe geçirilmiştir. Katı ürün verimi 520°C ve 700°C piroliz sıcaklıkları için bitümlü şist yüzdesindeki artışla birbirine paralel doğrultuda azalmıştır (Şekil 6.9). Buradan piroliz sıcaklığı ve bitümlü şist yüzdesindeki artışın yüzde piroliz dönüşümünü artırdığı sonucuna varabiliriz.

Çizelge 6.10, 6.11'de görüldüğü gibi değişik piroliz sıcaklıklarında % su değerleri fazla değişiklik göstermekte aynı zamanda bu değişimler düzensiz olduğundan herhangi bir eğilim (trend) gözlenmemektedir. Bu bulgulara göre % su miktarının pratikte retortlama koşullarından bağımsız ve kullanılan hammaddeye özgü olduğu düşünülebilir.

Piroliz sıcaklığının artışı ile gaz üründe bir artış görülmüş, linyit için 520°C'de % 25,34 olan değer 700°C'de % 28,28'e bitümlü şist için 520°C'de % 26,08 olan değer 700°C'de % 27,17'ye yükselmiştir. Aynı durum bitümlü şist-lyinyit karışımları için de geçerlidir.

Şekil 6.8 incelendiğinde Göynük linyitinin 520°C ve 700°C piroliz sıcaklıklarında pirolizi sonucunda sıvı ürün veriminde dikkate değer bir farklılık gözlenmemiştir, verim yaklaşık olarak % 4 düzeyinde olmuştur. Bitümlü şist örneklerinde yürütülen çalışmalarda ise 520°C ve 700°C'de sırasıyla % 38,13 ve % 38,16 gibi sıvı ürün verimleri alınmıştır. Bitümlü şist linyit karışımları ile yürütülen çalışmalarda ise sıvı ürün verimi genelde teorik olarak beklediği düzeye yakın olmuştur. Ancak 520°C ve 700°C piroliz sıcaklıklarında % 95 ve % 99 bitümlü şist linyit karışımlarında sıvı ürün verimi teorik olarak beklenenlerden düşük seviyede gözlenmiştir. Bu ise deney hataları sınırları içerisinde değerlendirilebilir. 520°C piroliz sıcaklığında % 95 bitümlü şist linyit karışımı için % 36,5 düzeyinde sıvı ürün verimi beklenirken % 35,40, % 99 bitümlü şist linyit karışımı için % 37,5 düzeyinde sıvı ürün verimi beklenirken % 36,13 gibi teorik olarak beklenenlerden düşük seviyede değerler elde edilmiştir. Aynı şekilde 700°C piroliz sıcaklığında % 95 ve % 99 bitümlü şist linyit karışımı için sırasıyla teorik olarak % 36,5 ve % 38 olması beklenen verim % 35,87 ve % 36,02 düzeyinde görülmüştür.

Görüldüğü gibi Seyitömer bitümlü şist ve linyit karışımları için gözlenen birbirini kuvvetlendirici etki Göynük bitümlü şist linyit karışımları için 520°C ve 700°C piroliz sıcaklıklarında yürütülen çalışmaların hiçbirisinde gözlenmemiştir.

6.3.2.2. Sürükleyici gaz ortamında yapılan çalışmalar

Bu bölümde, sürükleyici gaz (N_2) ortamında yapılan çalışma sonuçları verilmiştir. Deneyler $7^\circ C/dk$ ısıtma hızında, $520^\circ C$ piroliz sıcaklığında, 0,225-0,424 mm parçacık boyut aralığında ve 100, 200 cm^3/dk sürükleyici azot gazı akım hızlarında yürütülmüştür. Sonuçlar Çizelge 6.12, 6.13'te verilmiş, ayrıca 100 cm^3/dk gaz akış hızında elde edilen piroliz ürün verimleri Şekil 6.13'te gösterilmiştir.

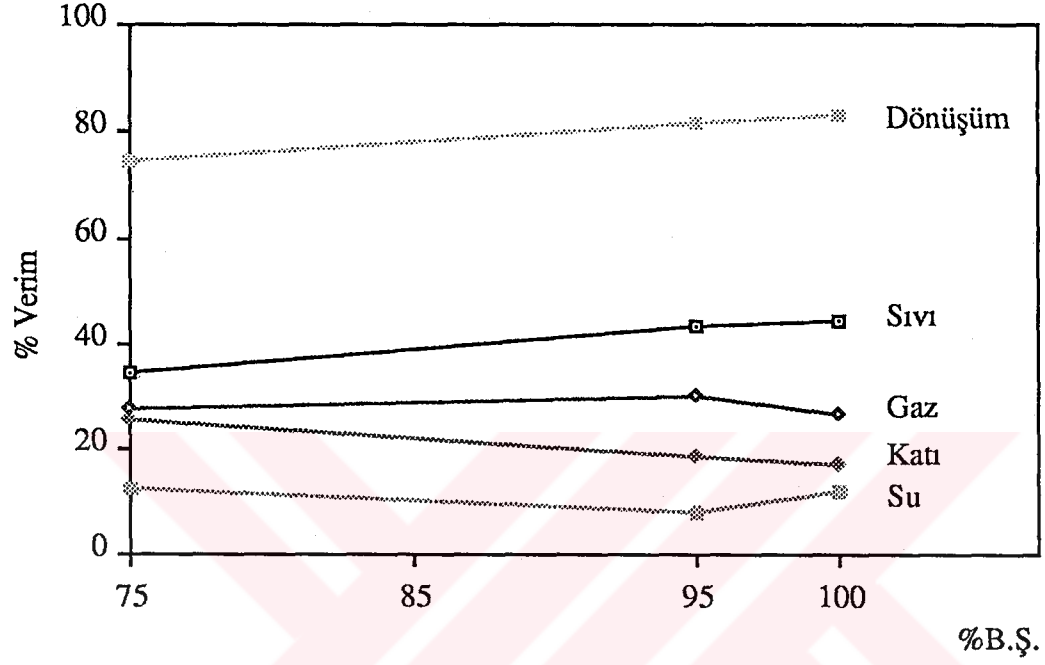
Normal piroliz ortamına göre azot ortamında yapılan deneylerde sıvı ürün miktarlarında görülen artış Şekil 6.14'te görülmektedir.

Çizelge 6.12. Sürükleyici gaz ortamında yapılan piroliz deney sonuçları

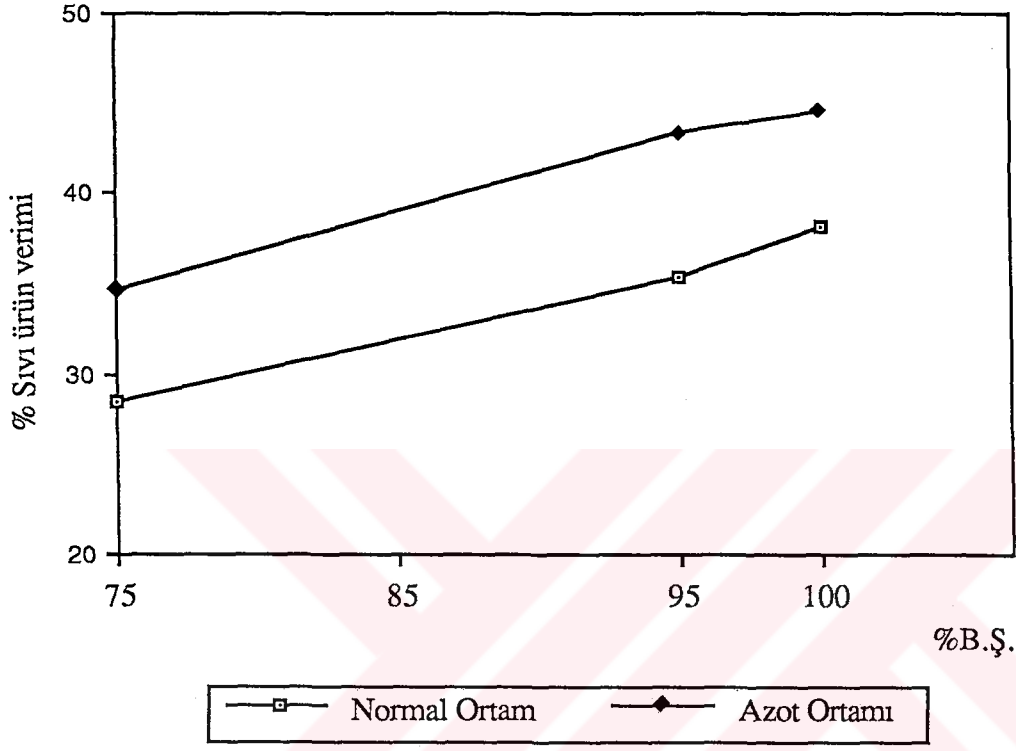
Karışımdaki B.Ş. yüzdesi (%)	N_2 akış hızı : 100 cm^3/dk				
	Sıvı ürün verimi (%)	Katı ürün verimi (%)	Toplanan su (%)	Gaz ürün verimi (%)	Piroliz dönüşümü (%)
75	34,60	25,33	12,55	27,52	74,67
95	43,39	18,59	8,20	29,82	81,41
100	44,58	16,88	12,15	26,39	83,12

Çizelge 6.13. Sürükleyici gaz ortamında yapılan piroliz deney sonuçları

Karışımdaki B.Ş. yüzdesi (%)	N_2 akış hızı : 200 cm^3/dk				
	Sıvı ürün verimi (%)	Katı ürün verimi (%)	Toplanan su (%)	Gaz ürün verimi (%)	Piroliz dönüşümü (%)
75	35,75	24,42	12,70	27,13	75,58
100	47,10	16,29	9,75	26,86	83,71



Şekil 6.13. Sürükleyici gaz ortamında % Bitümlü şiste göre % piroliz ürün verimleri (N_2 akış hızı: $100 \text{ cm}^3/\text{dk}$)



Şekil 6.14. Farklı piroliz ortamlarında % Bitümlü şiste göre % sıvı ürün verimleri

Piroliz ortamının piroliz verimine etkilerini görebilmek amacıyla azot atmosferi altında gerçekleştirilen deneylerde azotun sürüklenme hızının etkisini görebilmek için 100 cm³/dk ve 200 cm³/dk hızlarında çalışılmıştır.

Çizelge 6.12 ve 6.13'te görüldüğü gibi azot akım hızındaki artış ile sıvı ürün miktarlarında bir artış meydana gelmektedir. Normal piroliz ortamında yapılan deneylerde % 75 bitümlü şist linyit karışımı için sıvı ürün verimi % 28,54 değerinde iken 100 cm³/dk ve 200 cm³/dk gaz akım hızlarında sıvı ürün verimi sırası ile % 34,60 ve % 35,75 olarak saptanmıştır. Dolayısıyla azot ortamı ile sıvı ürün veriminde % 17,5 ve % 20,2 gibi bir artış sağlanmıştır. Aynı durum % 100 bitümlü şist için de geçerli olmaktadır. Sıvı ürün verimi normal piroliz ortamında % 38,13 seviyesindeyken 100 cm³/dk ve 200 cm³/dk gaz akım hızlarında sırasıyla % 44,58 ve % 47,10 olarak belirlenmiştir. Burada da % 14,5 ve % 19,0 gibi sıvı üründe bir verim artışı gözlenmiştir.

Gaz ürün veriminde normal piroliz ortamına göre azot atmosferinde çok az da olsa bir artış kaydedilmiştir. Bu artış piroliz dönüşümünde ise çok daha belirginleşmiştir. % 75 bitümlü şist linyit karışımı için piroliz dönüşümü normal piroliz ortamında % 70,84, 100 cm³/dk gaz akım hızında % 74,67, 200 cm³/dk gaz akım hızında ise % 75,58 olarak kaydedilmiştir. % 100 bitümlü şist için ise piroliz dönüşümü normal piroliz ortamında % 75,35, 100 cm³/dk gaz akım hızında % 83,12, 200 cm³/dk gaz akım hızında % 83,71 değer almıştır.

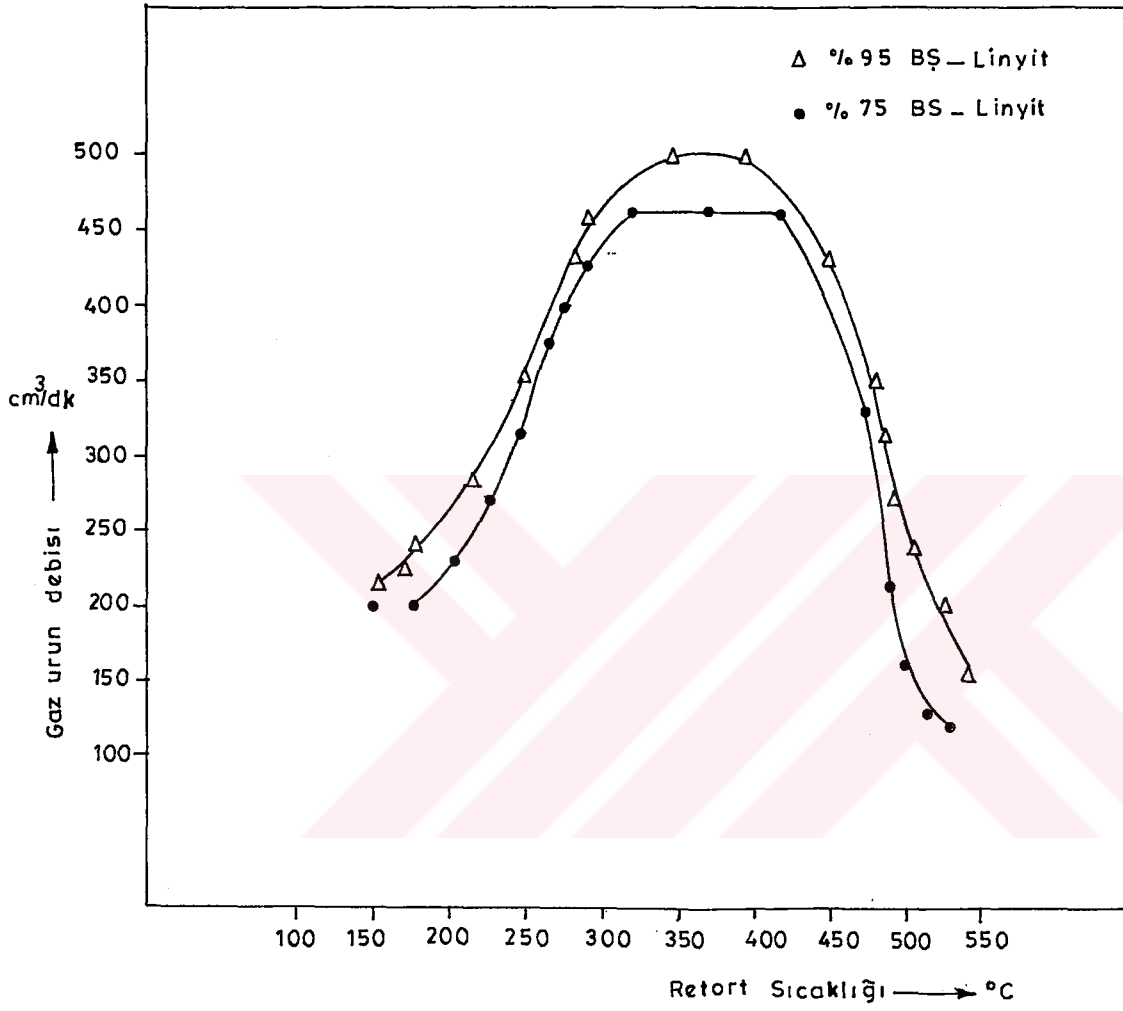
Azot atmosferinde yapılan deneyler sonucunda toplanan su yüzdelерinde belirgin bir azalma gözlenmiştir (100 cm³/dk gaz akım hızında % 100 bitümlü şist dışında). En belirgin azalma % 75 bitümlü şist linyit karışımında olmuş, normal piroliz ortamında bu değer % 15,27 iken 100 cm³/dk gaz akım hızında % 12,55 ve 200 cm³/dk gaz akım hızında % 12,70 olarak kaydedilmiştir.

Sonuç olarak azot ortamında ve bunun yanısıra azot gaz akım hızındaki artışla sıvı ürün veriminin arttığı ortaya konulmuştur.

Yapılan çalışmalarda, deney süresince sistemi terk eden gaz ürün akış debisi ve retord sıcaklığı sürekli olarak sabun köpüğü akış ölçer yardımıyla ölçülmüştür. Tüm çalışmalarda elde edilen sonuçlar yaklaşık olarak aynı karakterde görüldüğünden örnek olarak % 75 ve % 95 bitümlü şist-linyit karışımları için 100 cm³/dk sürükleyici gaz debisi

altında yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar Şekil 6.15'de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, deneylerde sistemde gaz ürün çıkışı genelde 250-450°C arasında yoğun olarak gözlenmektedir. Böylece bu sıcaklık aralığında pirolizde uçucu bileşenlerin ayrıldığı ve gaz ürünün artış gösterdiği görülmektedir. Bunun yanında en yüksek gaz ürün akış hızı tüm çalışmalarda yaklaşık 325-425°C arasında görülmüştür. Sıcaklığın 500°C'ın üzerine çıkarılmasıyla birlikte gaz ürün çıkışı çok düşük düzeyde olmuş diğer bir deyişle retorttan ayrılan gazlar sıvı ürün olarak kendisini göstermiştir.





Şekil 6.15. Deney süresince, retort sıcaklığının değişimine bağlı olarak gaz ürün akış hızı.

6.4. Piroliz Katranının İncelenmesi

Yapılan piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürün spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle incelenmiştir. Bu bölümde piroliz katranına uygulanan bu yöntem ve sonuçlar burada verilmiştir.

6.4.1. Piroliz katranının IR spektrumu

Seyitömer ve Göynük bitümlü şistleri ile linyitlerinin, değişik piroliz koşullarında pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin IR spektrumları Şekil 6.16-6.17'de verilmiştir. Her iki şekil için de % 95 bitümlü şist linyit karışımının IR spektrumu söz konusudur.

Spektrumlarda görüldüğü gibi $3400-3200\text{ cm}^{-1}$ 'de fenolik (-OH), 2900 cm^{-1} 'de gözlenen kuvvetli band alifatik (C-H) bağının varlığını göstermektedir. 1700 cm^{-1} bandındaki pik ester karbonil (C=O) grubunu, 1600 cm^{-1} bandındaki pik, aromatik veya alkadienlerin C-C bağ titreşimini göstermektedir. 1460 cm^{-1} 'de alifatik (C-H) bağı, $700-900\text{ cm}^{-1}$ bandları arasında çok sayıda pik olması, uzun zincirlerin varlığını, 740 cm^{-1} bandında pik bulunması ise bunun uzun alkil grupları içeren aromatik bir bileşik olduğunu kanıtlar.

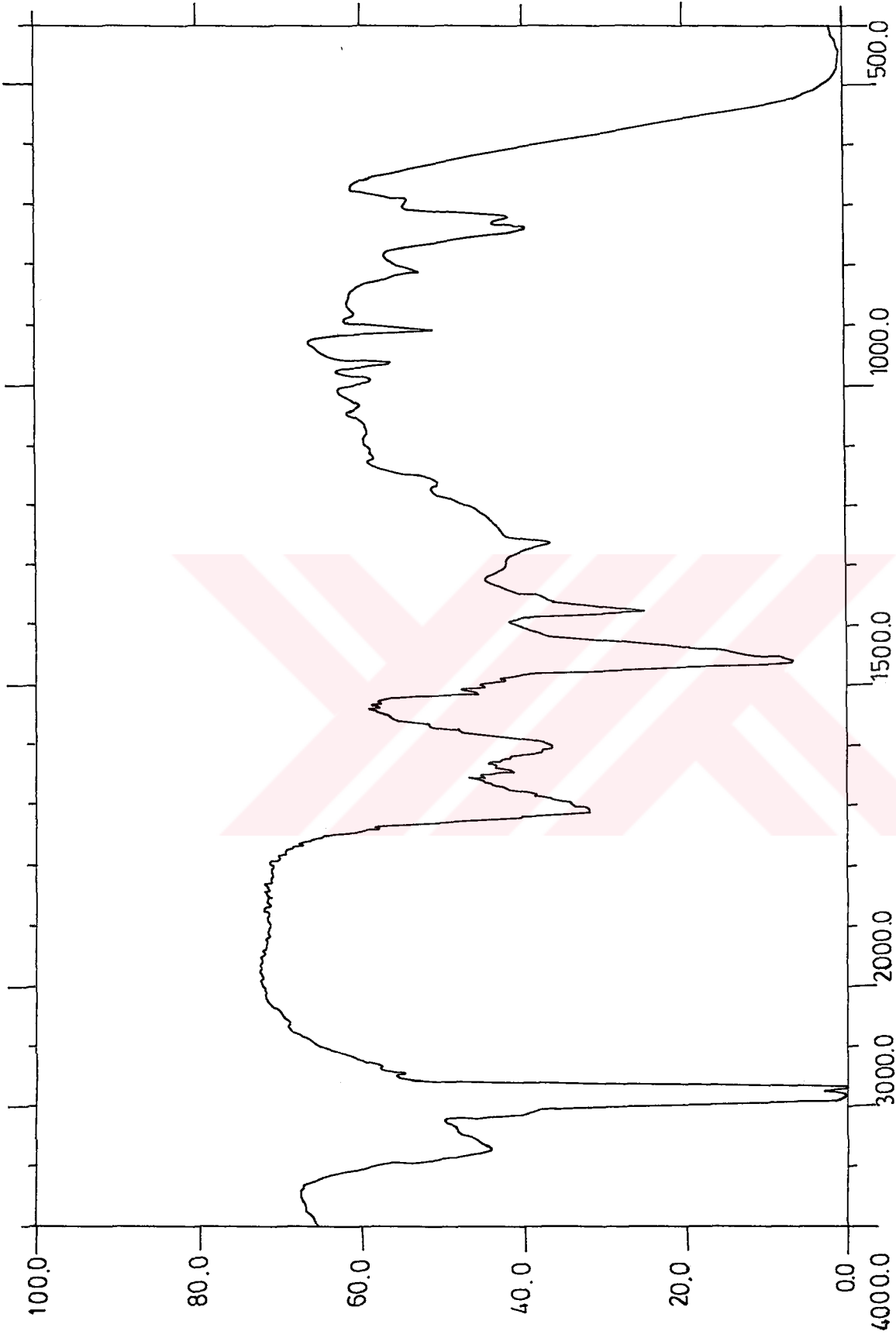
6.4. Piroliz Katranının İncelenmesi

Yapılan piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürün spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle incelenmiştir. Bu bölümde piroliz katranına uygulanan bu yöntem ve sonuçlar burada verilmiştir.

6.4.1. Piroliz katranının IR spektrumu

Seyitömer ve Göynük bitümlü şistleri ile linyitlerinin, değişik piroliz koşullarında pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin IR spektrumları Şekil 6.16-6.17'de verilmiştir. Her iki şekil için de % 95 bitümlü şist linyit karışımının IR spektrumu söz konusudur.

Spektrumlarda görüldüğü gibi $3400-3200\text{ cm}^{-1}$ 'de fenolik (-OH), 2900 cm^{-1} 'de gözlenen kuvvetli band alifatik (C-H) bağının varlığını göstermektedir. 1700 cm^{-1} bandındaki pik ester karbonil (C=O) grubunu, 1600 cm^{-1} bandındaki pik, aromatik veya alkadienlerin C-C bağ titreşimini göstermektedir. 1460 cm^{-1} 'de alifatik (C-H) bağı, $700-900\text{ cm}^{-1}$ bandları arasında çok sayıda pik olması, uzun zincirlerin varlığını, 740 cm^{-1} bandında pik bulunması ise bunun uzun alkil grupları içeren aromatik bir bileşik olduğunu kanıtlar.



Şekil 6.17. Göynük bölgesi % 95 bitümlü şişt linyit karışımının sıvı ürün IR spektrumu

6.4.2. Piroliz katranının elementel analizi

Seyitömer ve Göynük bitümlü şistleri ile linyitlerin normal ortam pirolizi sonucunda elde edilen katranın elementel analiz sonuçları ve molar gösterimleri bu bölümde sırasıyla Çizelge 6.14, 6.15, 6.16 ve 6.17'de verilmiştir. Bunlardan ilk üçü Seyitömer diğeri Göynük bölgesi örneklerine aittir.

Çizelge 6.14. Piroliz katranının elementel analizi

Karışımdaki Bitümlü şist yüzdesi (%) : 25			
Bileşen	% Miktarı	Mol sayısı	Molar Gösterim
C	80,55	6,7125	CH _{1,5732} O _{0,0680} N _{0,0144} S _{0,0011} Mol Oranı H/C = 1,5732
H	10,56	10,560	
N	1,35	0,0964	
S	0,24	0,0075	
O	7,30	0,4563	

Çizelge 6.15. Piroliz katranının elementel analizi

Karışımdaki Bitümlü şist yüzdesi (%) : 50			
Bileşen	% Miktarı	Mol sayısı	Molar Gösterim
C	78,93	6,5775	CH _{1,6708} O _{0,0866} N _{0,0105} Mol Oranı H/C = 1,6708
H	10,99	10,990	
N	0,97	0,0693	
S	-	-	
O	9,11	0,5694	

Çizelge 6.16. Piroliz katranının elementel analizi

Karışımdaki Bitümlü şist yüzdesi (%) : 75			
Bileşen	% Miktarı	Mol sayısı	Molar Gösterim
C	83,06	6,9217	CH _{1,7842} O _{0,0311} N _{0,0118}
H	12,35	12,350	
N	1,14	0,0814	
S	-	-	Mol Oranı H/C = 1,7842
O	3,45	0,2156	

Çizelge 6.17. Piroliz katranının elementel analizi

Karışımdaki Bitümlü şist yüzdesi (%) : 75			
Bileşen	% Miktarı	Mol sayısı	Molar Gösterim
C	81,95	6,8292	CH _{1,6444} O _{0,0492} N _{0,0151}
H	11,23	11,230	
N	1,44	0,1029	
S	-	-	Mol Oranı H/C = 1,6444
O	5,38	0,3363	

Sonuçlardan görüldüğü gibi katranların H/C oranı 1,5-1,8 arasında olmuş ve böylece 1,5-1,9 arasında H/C oranına sahip petrol ve şist petrolü (Whitehurst, et al., 1980) ile bir benzerlik göstermiştir.

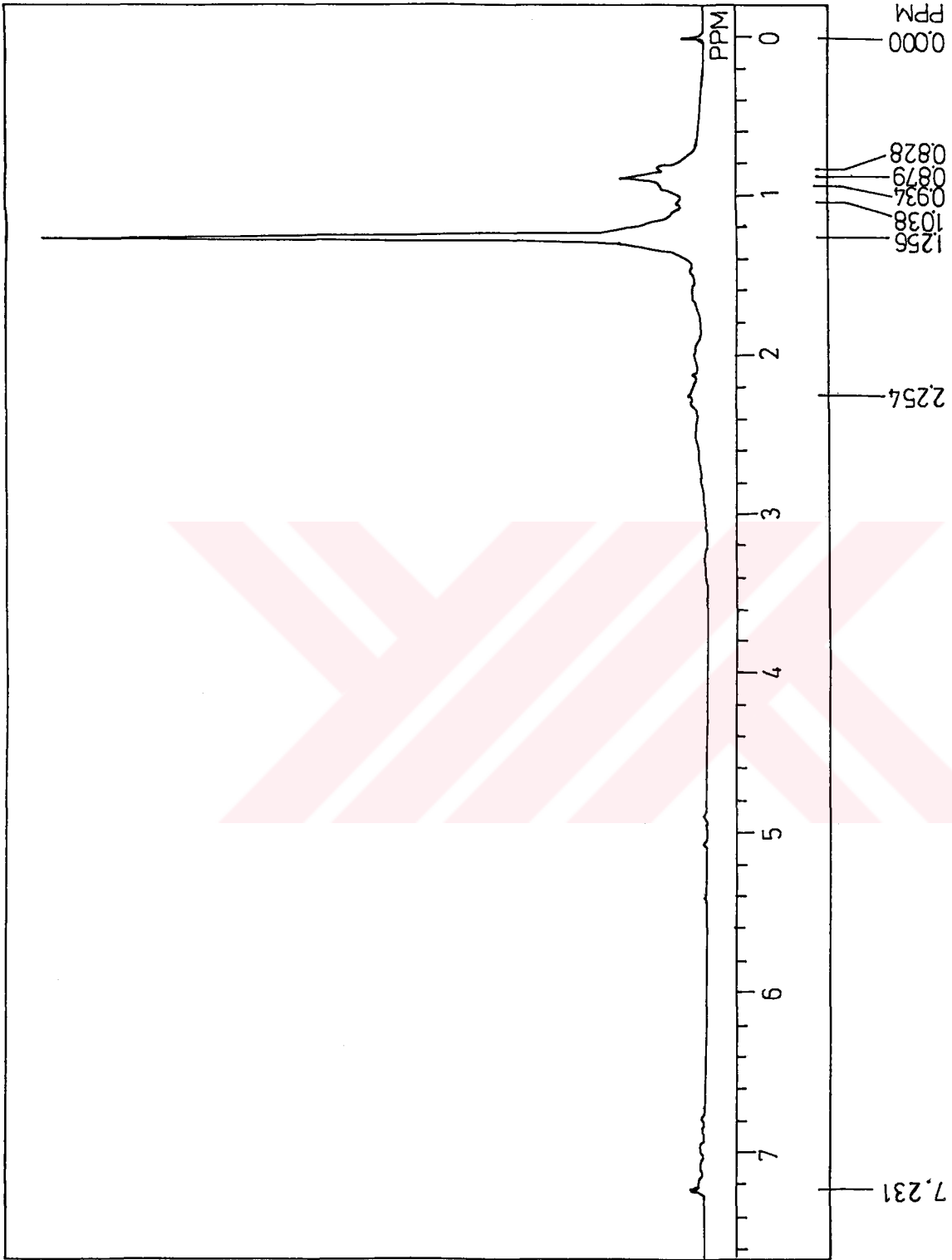
6.4.3. Piroliz katranının ¹H NMR spektroskopisi

Seyitömer ve Göynük bölgelerinin sırasıyla % 95 ve % 99 bitümlü şist linyit karışımlarının sıvı ürünlerin NMR spektroskopisi Şekil 6.18 ve 6.19'da verilmiştir.

Şekil 6.18 ve 6.19'da verilen ¹H NMR spektrumlarından piroliz katranının çok az aromatiklik gösterdiği anlaşılmıştır. Ayrıca her iki spektrum içinde 1,256-1,255 ppm'de

görülen kuvvetli pik $-(CH_2)-$ wax'ları 0,879-0,878 ppm ve 2,254-2,122 ppm'de görülen pikler CH_3 gruplarını, sırasıyla aromatik halkayla ve düz zincire bağlı olarak göstermektedir.





Şekil 6.18. Seytömer bölgesi % 99 bitümlü şist linyit karışımının sıvı ürün ^1H NMR'ı

Seyitömer ve Göynük bölgeleri bitümlü şist linyit karışımlarının pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin ^1H NMR spektrumları incelendiğinde, her iki sıvı ürünün yapılarında farklılık olmadığı görülmektedir.

6.4.4. Piroliz katranının sütun kromatografisinde fraksiyonlarına ayrılması

Bu bölümde fraksiyonların eluatlarının ortalama sonuçları verilmiştir. Piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürünlere sütun kromatografisi Bölüm 5.3.4'te verildiği şekilde uygulanmış ve içerdikleri hidrokarbon gruplarının yüzdesi belirlenmiştir. Yapılan ön çalışmada piroliz sıcaklığının genelde yapı üzerinde etkisi olmadığı saptandığından, yalnızca 520°C piroliz sıcaklığında elde edilen sıvı ürünlerin sütun kromatografisi gerçekleştirilmiştir. Bitümlü şist yüzdelere göre sıvı ürünlerin sütun kromatografisi sonuçları Seyitömer ve Göynük bölgesi için sırasıyla Çizelge 6.18-6.19'de verilmiştir.

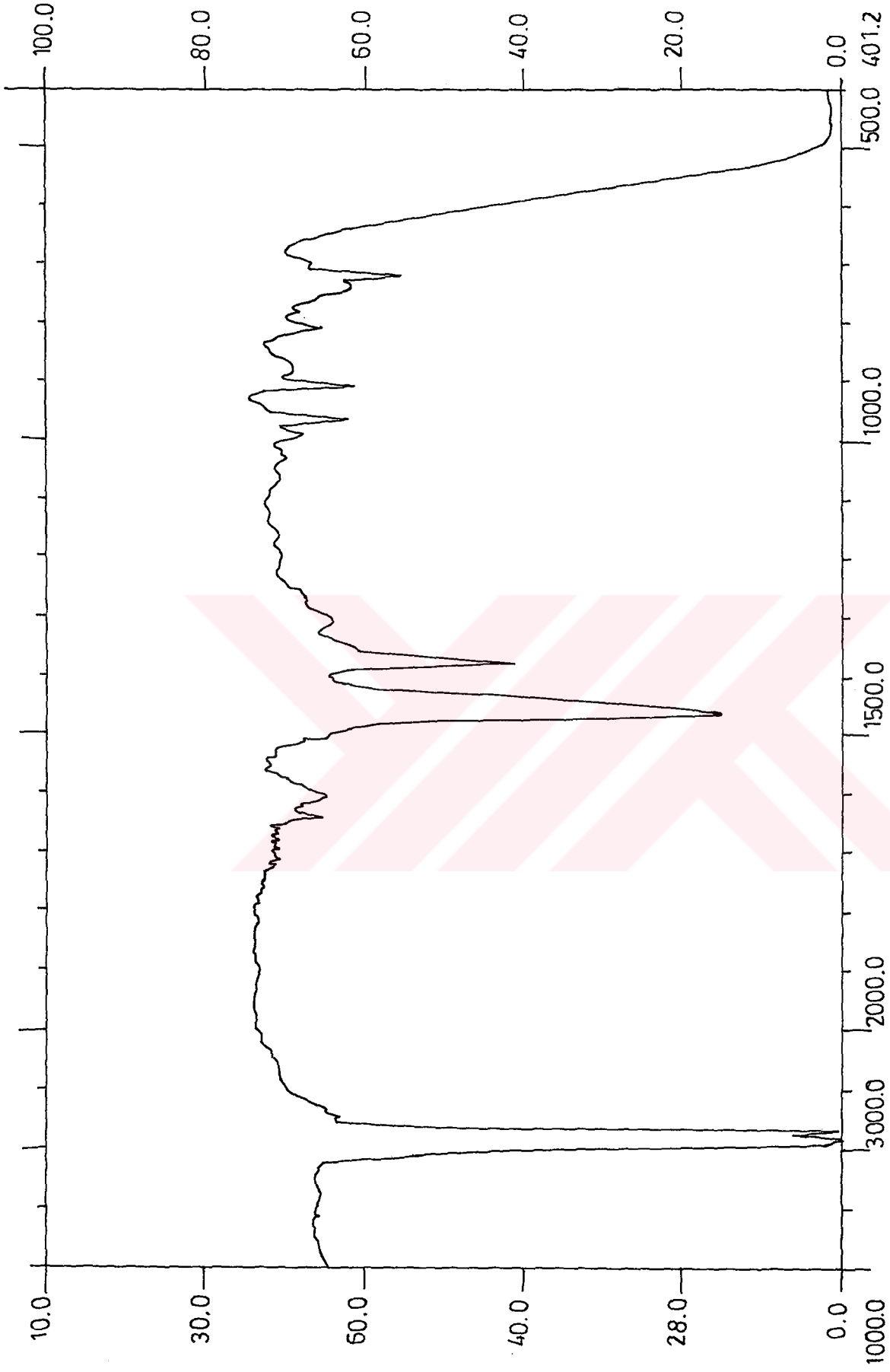
Çizelge 6.18. Piroliz katranına uygulanan sütun kromatografisi sonuçları

Katranda bitümlü şist (%)	n-pentanda çözünen kısım (%)	Asfaltenler (%)	% Verim			
			n-pentan eluatı	Toluen eluatı	Eter eluatı	Metanol eluatı
0	80,27	18,02	32,7	27,69	9,25	4,10
25	75,5	24,04	32,64	15,00	23,00	2,00
50	86,5	6,70	42,60	26,60	26,60	3,20
75	93,0	3,50	51,50	21,50	-	12,50
100	87,5	4,50	53,50	17,00	11,00	5,50

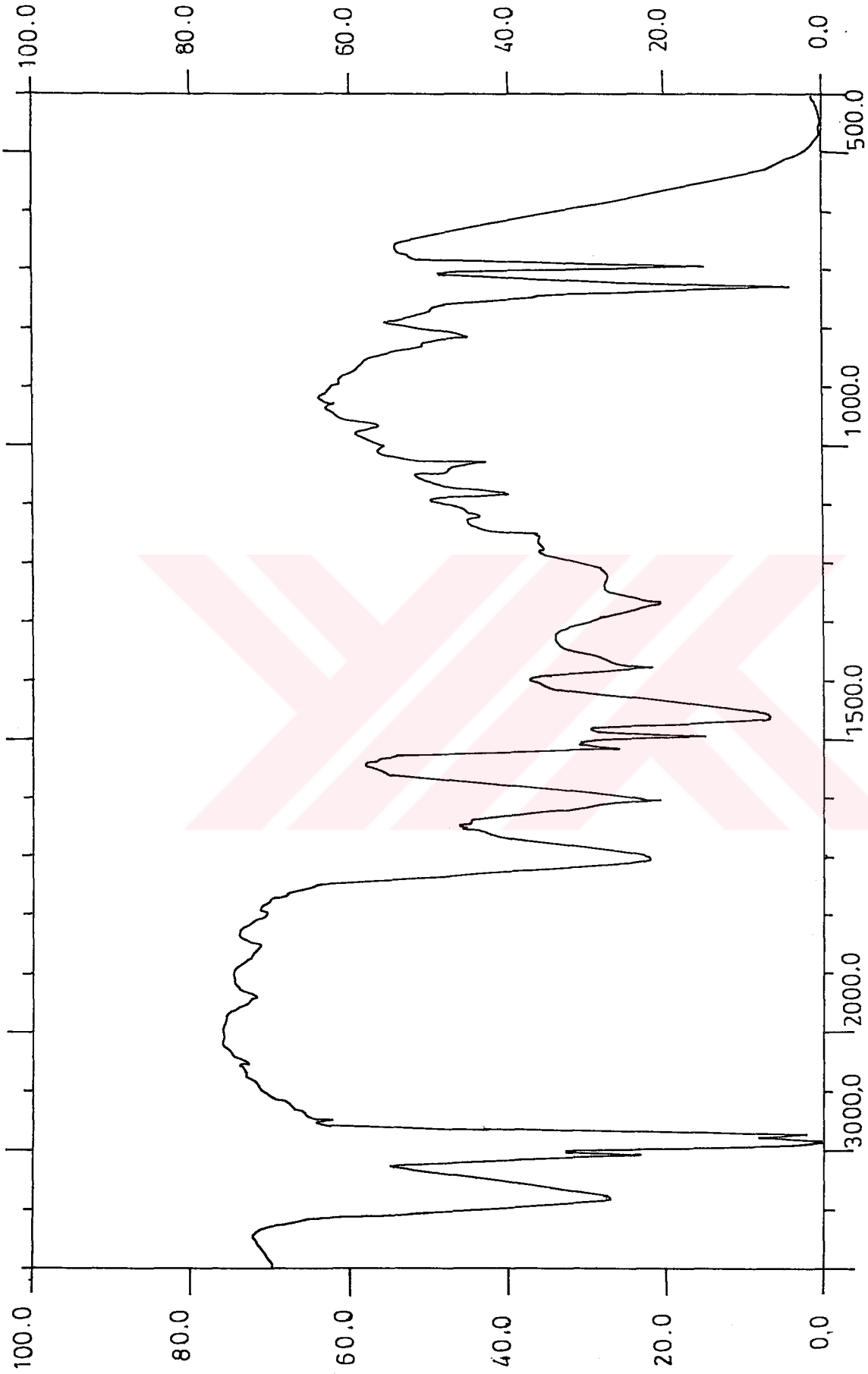
6.4.4.1. Sütun kromatografisi eluatların IR spektrumu

Sütun kromatografisi eluatlarının IR spektrumları sırasıyla Şekil 6.20, 6.21 ve 6.22'de verilmiştir.

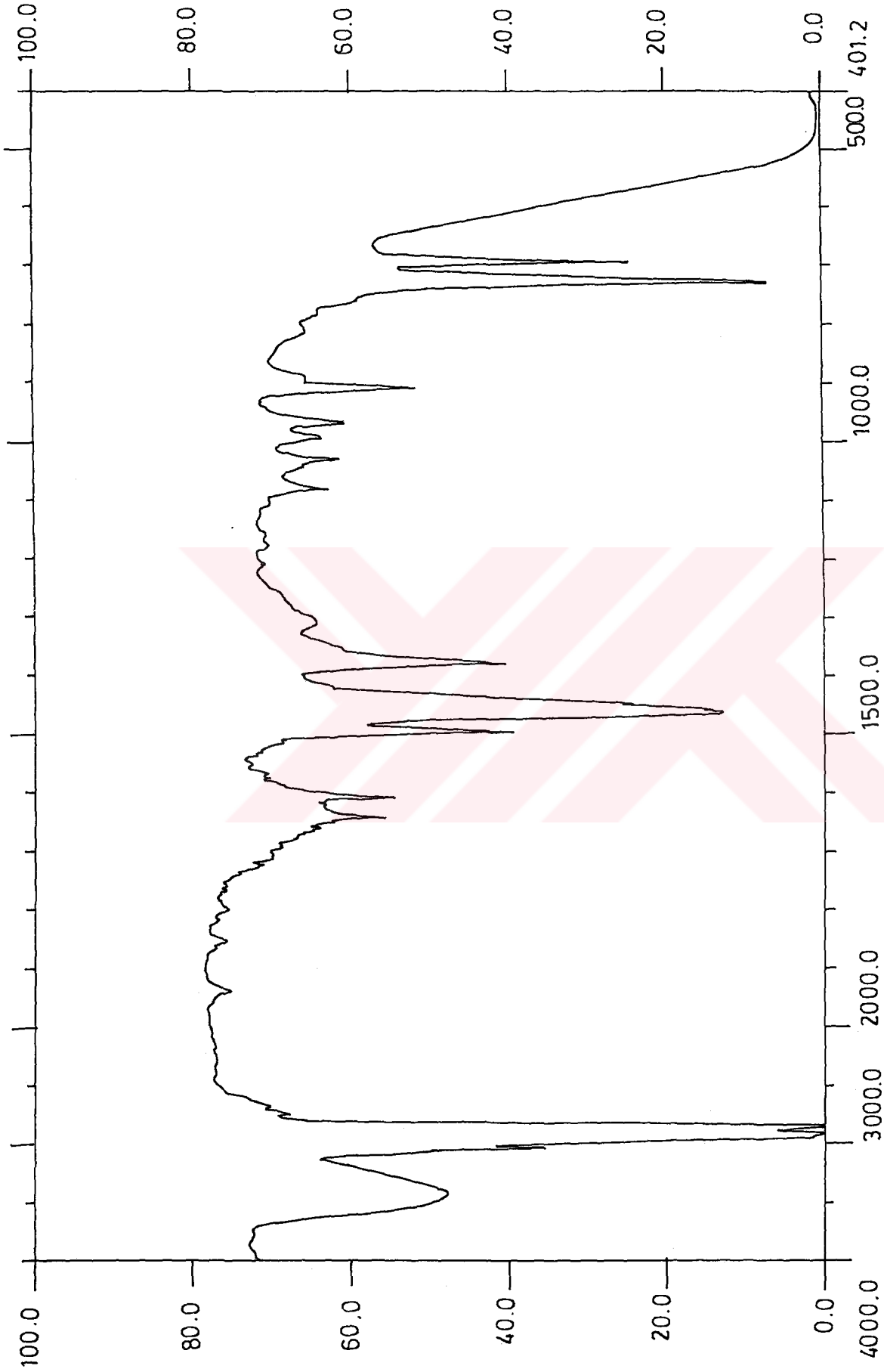




Şekil 6.20. Seyitömer bölgesi % 75 bitümlü şist linyit karışımı pentan eluatının IR spektrumu



Şekil 6.21. Seyitömer bölgesi % 75 bitümlü şist linyit karışımı toluen eluatının IR spektrumu

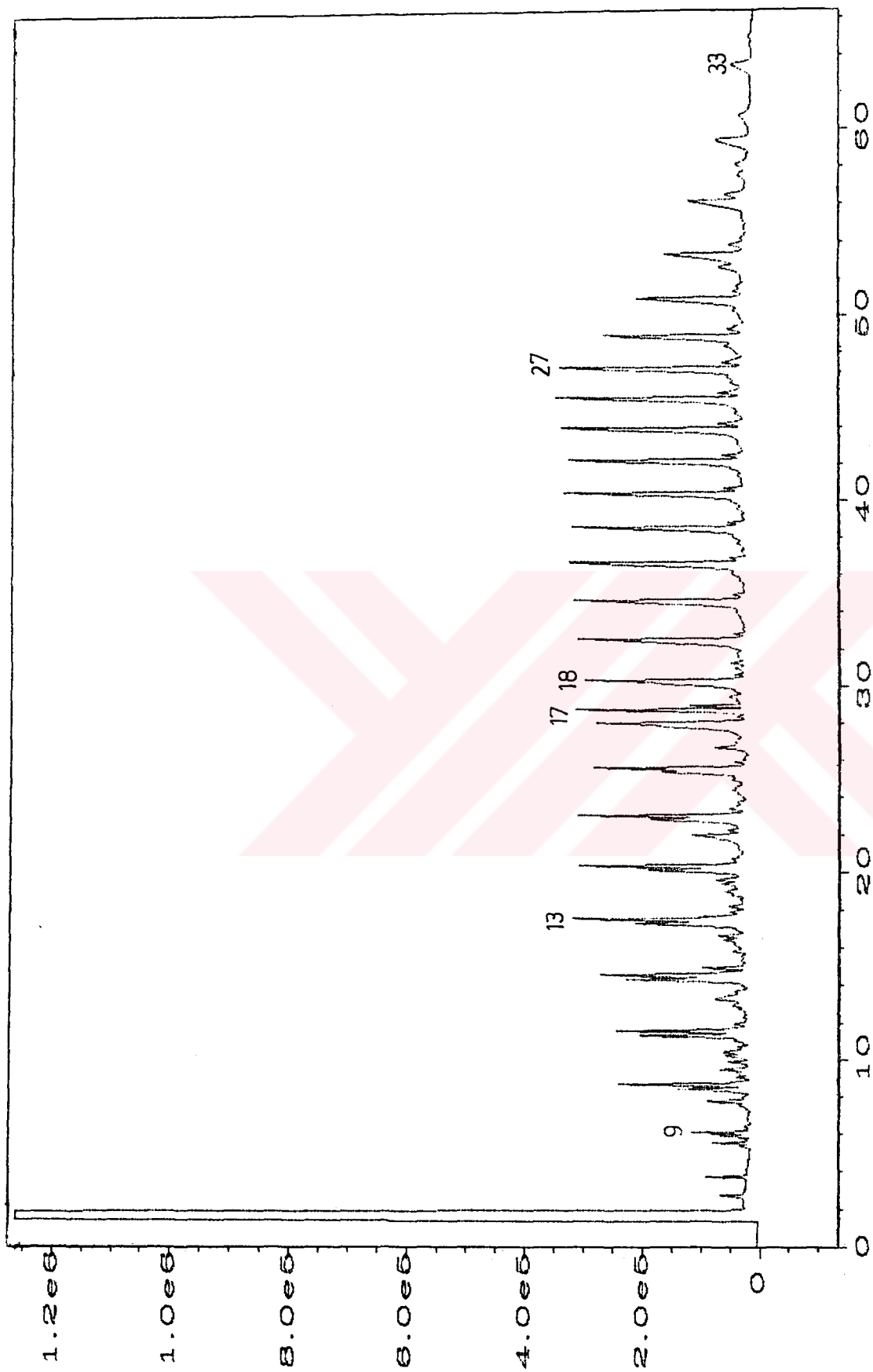


Şekil 6.22. Göynük bölgesi % 75 bitümlü şist linyit karışımı pentan eluatının IR spektrumu

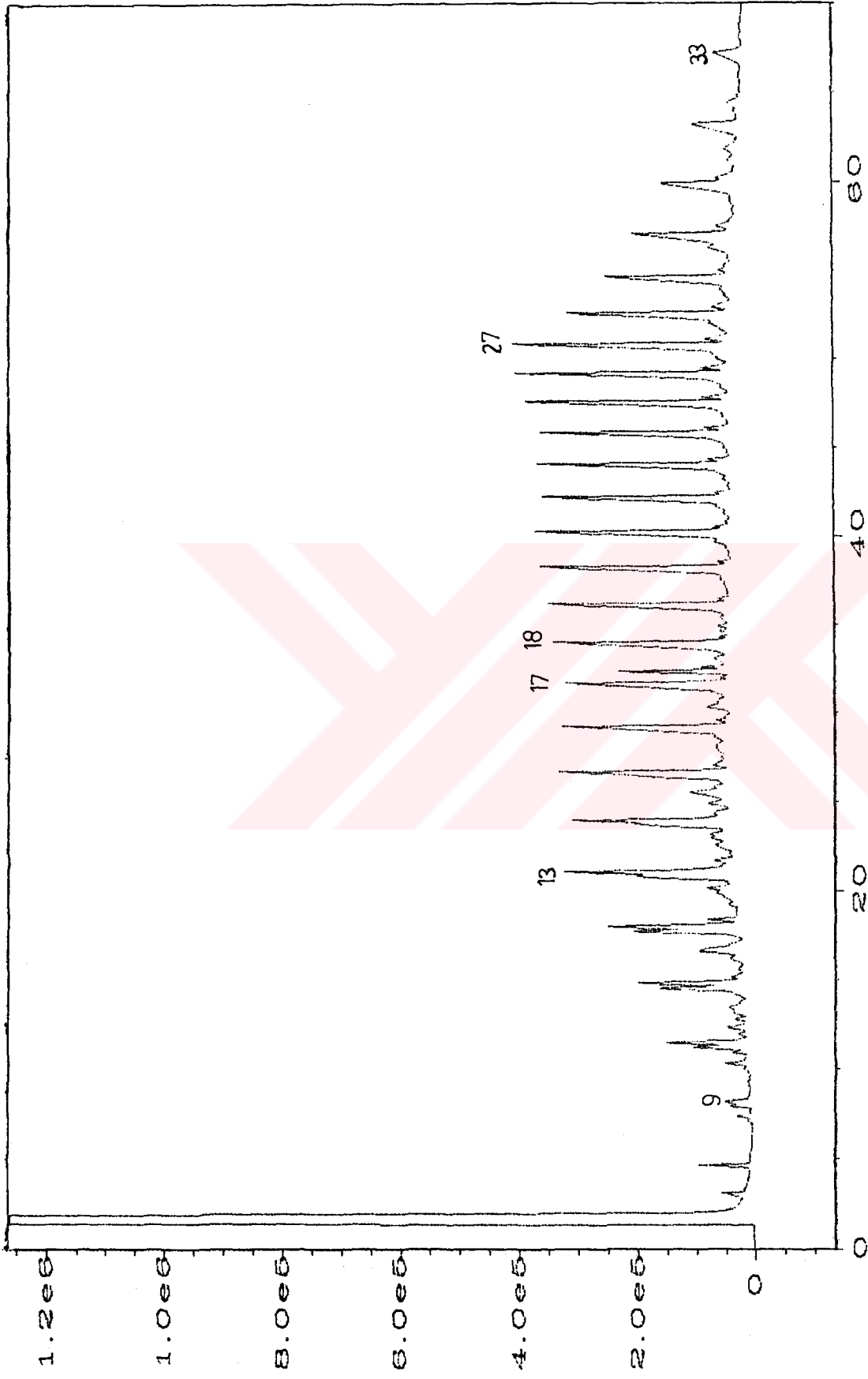
6.4.4.2. Sütun kromatografisi n-pentan eluatının gaz kromatografisi

Normal piroliz ortamında yapılan Göynük bitümlü şist-linyit karışımı piroliz katranının Bölüm 5.3.4'te verildiği şekilde sütun kromatografisinde ayırımından elde edilen n-pentan ve toluen eluatlarının gaz kromatografisi sonuçları Şekil 6.23-6.30'da verilmiştir.

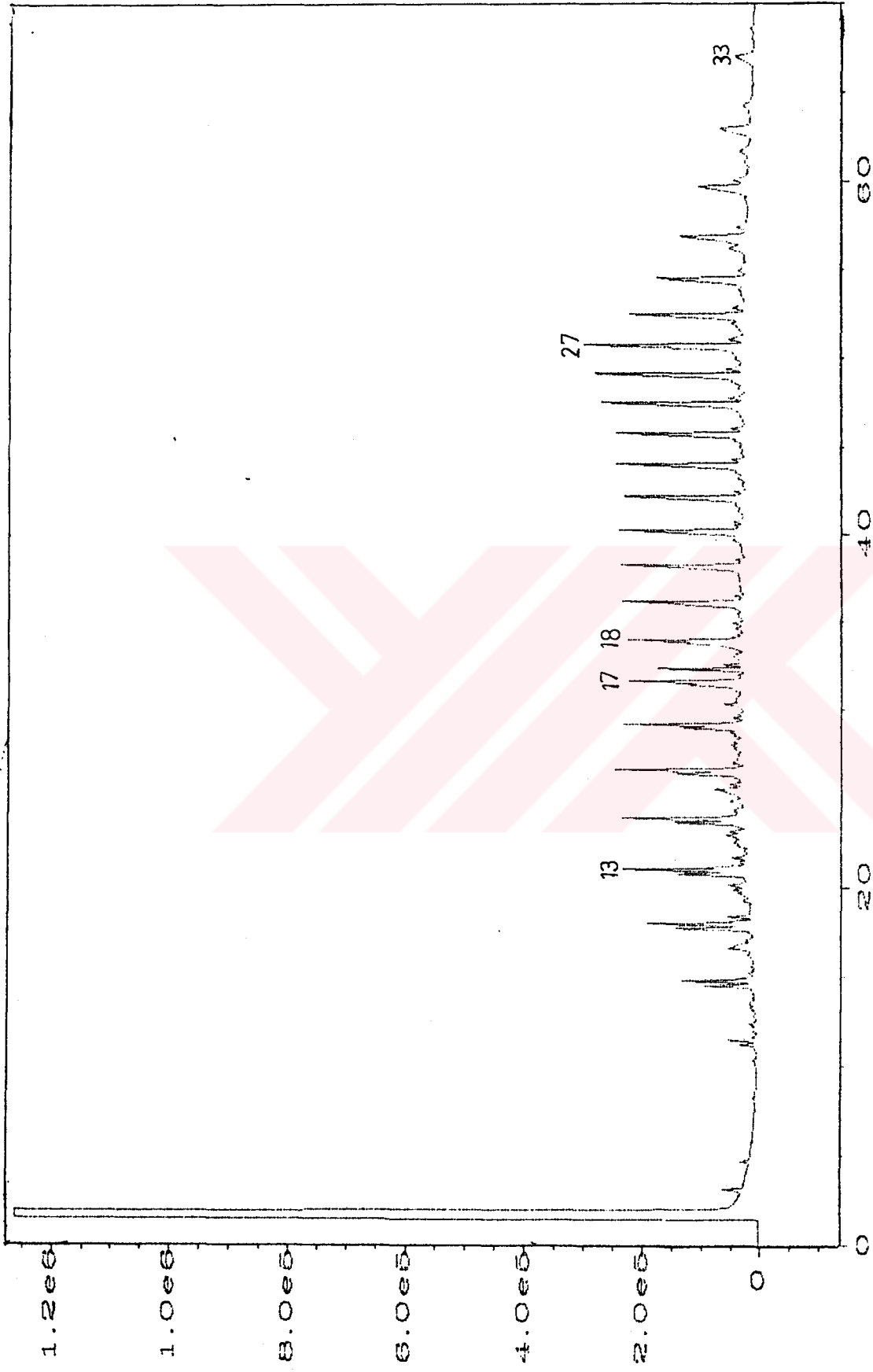
Tüm pentan eluatının gaz kromatogramları incelendiğinde C_9 'dan C_{13} 'e kadar bileşenlerin yüzdesinde belirgin bir artış gözlenmiştir. C_{13} - C_{27} arasındaki bileşenlerin yüzdesi belli bir düzeyde kalmış ve C_{27} - C_{33} arasındaki bileşen yüzdelerinde ise belirgin bir düşme görülmüştür. Böylece elde edilen sıvı ürünün alifatik dağılımının genel olarak C_9 - C_{33} karbon dağılımı arasında olduğu söylenebilir. Ayrıca Göynük bölgesi sıvı ürün için phytane/pristane (C_{17} - C_{18}) oranı hesaplandığında bu oranın 1,04 gibi relatif olarak düşük bir değerde olması Göynük bölgesi örneklerin anoxic ortamda bulunduğunu ve bunun I. tip kerojen sınıfına dahil olduğunu göstermektedir (Barnard, 1981; Çıtroğlu'dan, 1993).



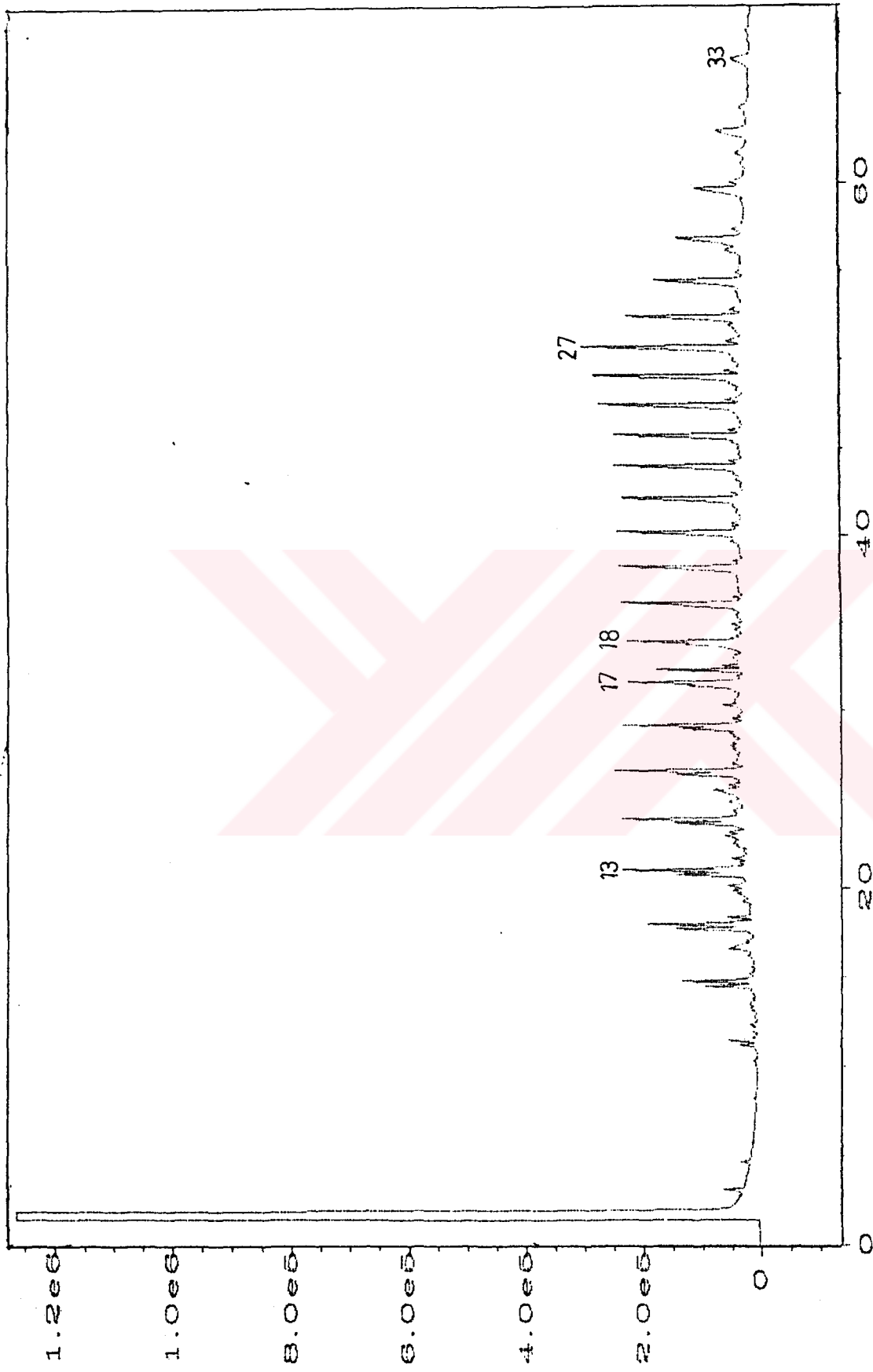
6.23. Göynük bölgesi % 25 bitümlü şist linyit karışımı piroliz katranının n-pentanda elue olan ilk 50 cm³'lük fraksiyonun gaz kromatogramı



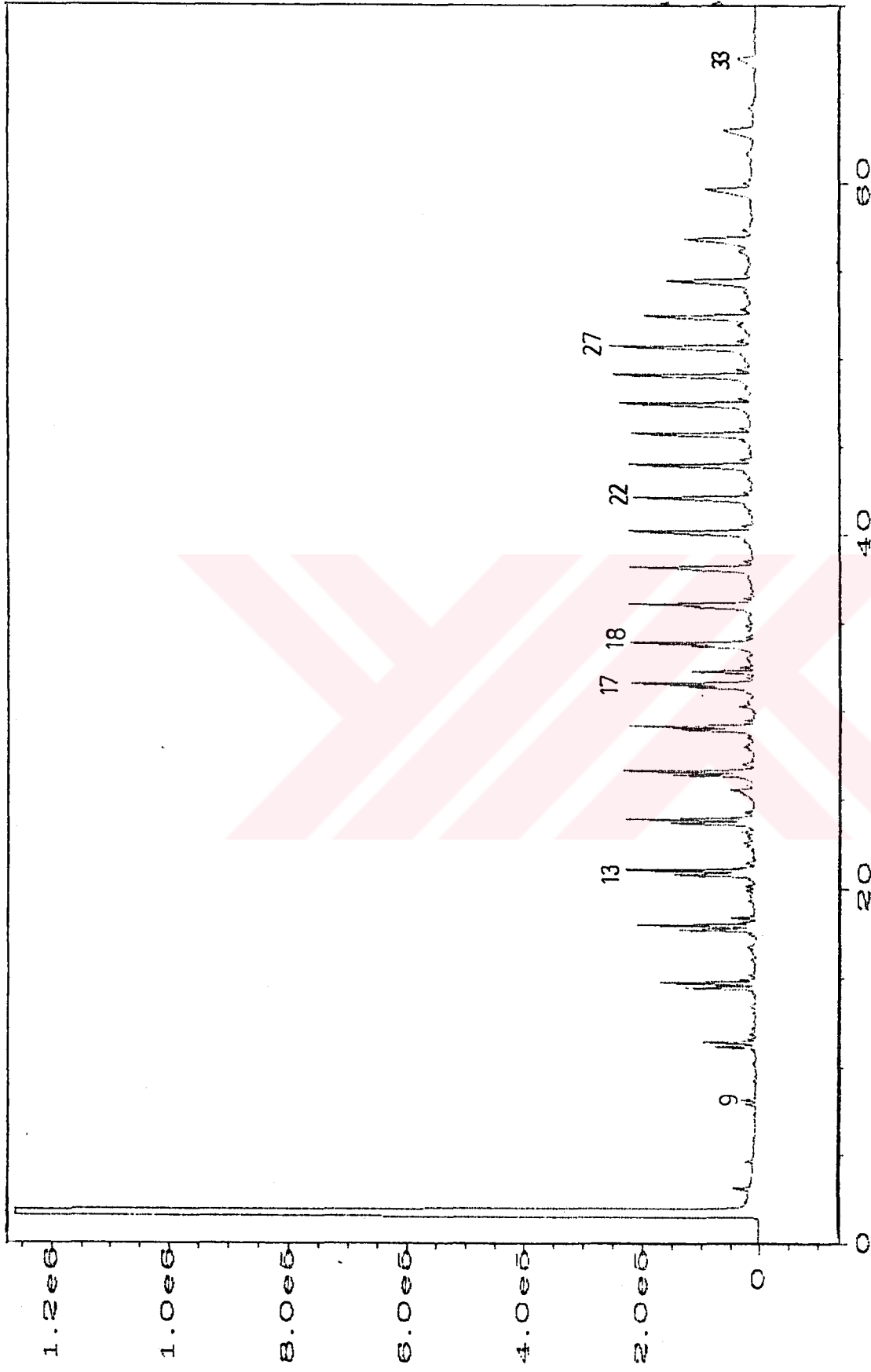
6.24. Göynük bölgesi % 50 bitümlü şist linyit karışımı piroliz katranının n-pentanda elue olan 50 cm³'lük fraksiyonun gaz kromatogramı



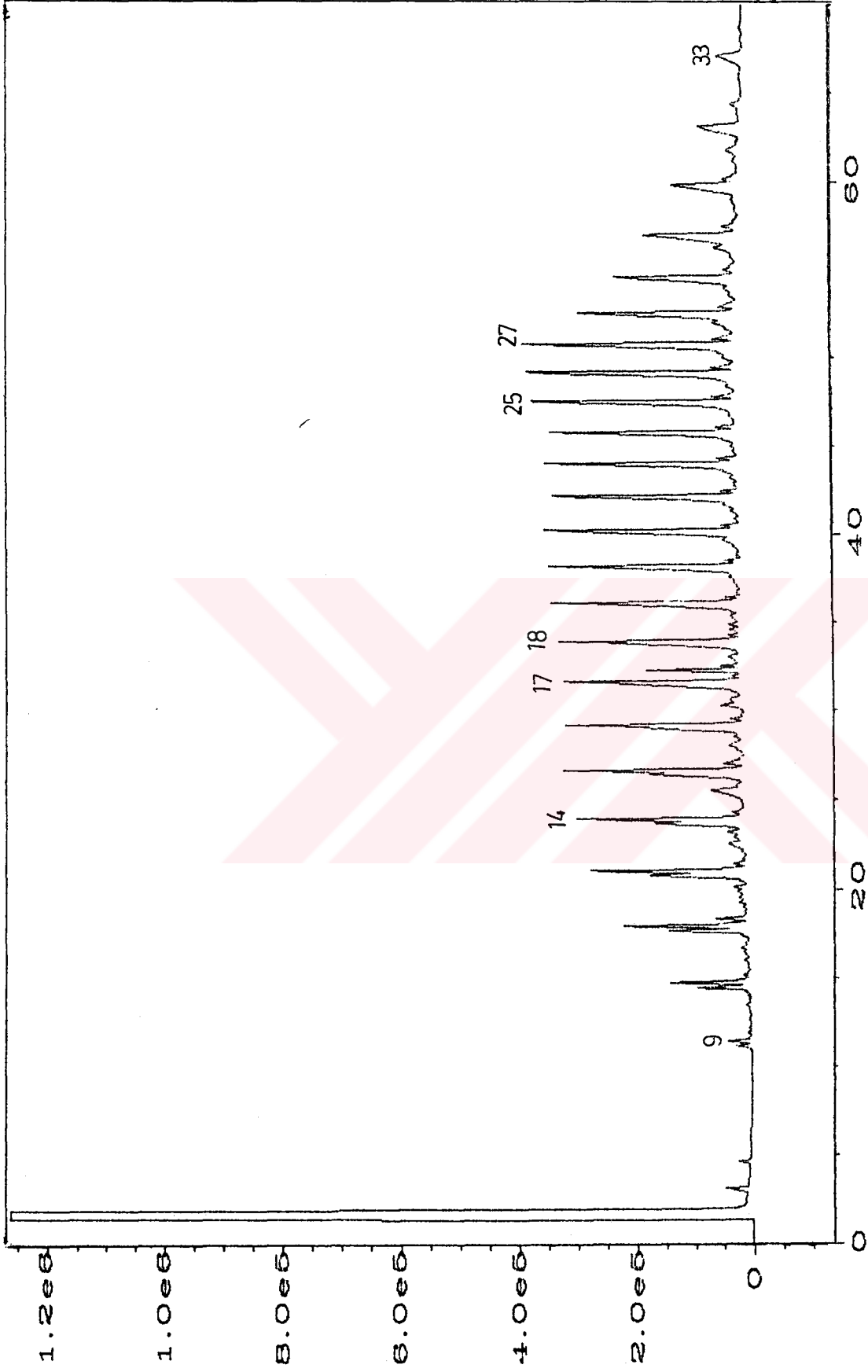
6.25. Göynük bölgesi % 75 bitümlü şist linyit karışımı piroliz katranının n-pentanda elue olan ilk 50 cm³'lük fraksiyonun gaz kromatogramı



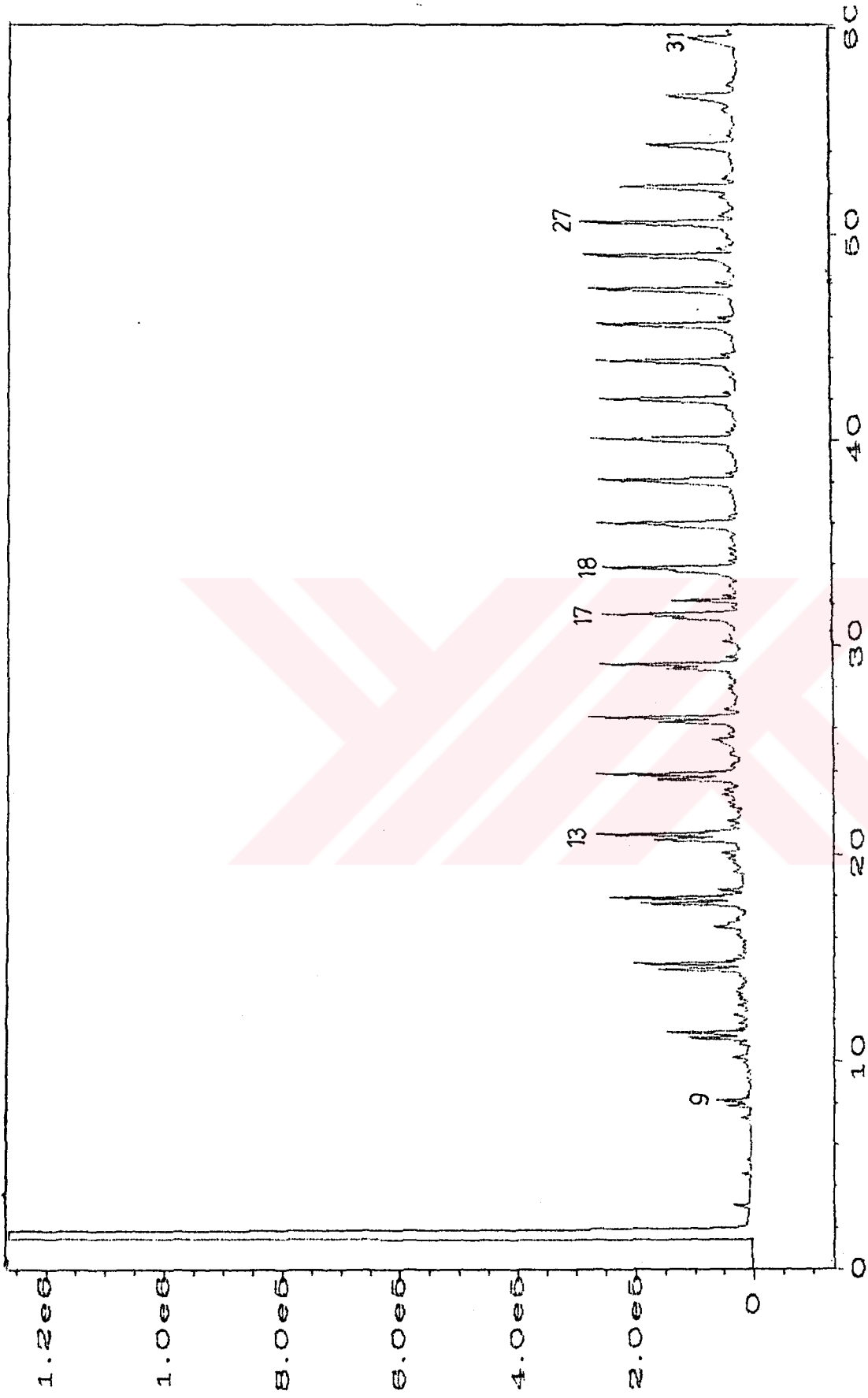
6.25. Göynük bölgesi % 75 bitümlü şist linyit karışımı piroliz katranının n-pentanda elue olan ilk 50 cm³'lük fraksiyonun gaz kromatogramı



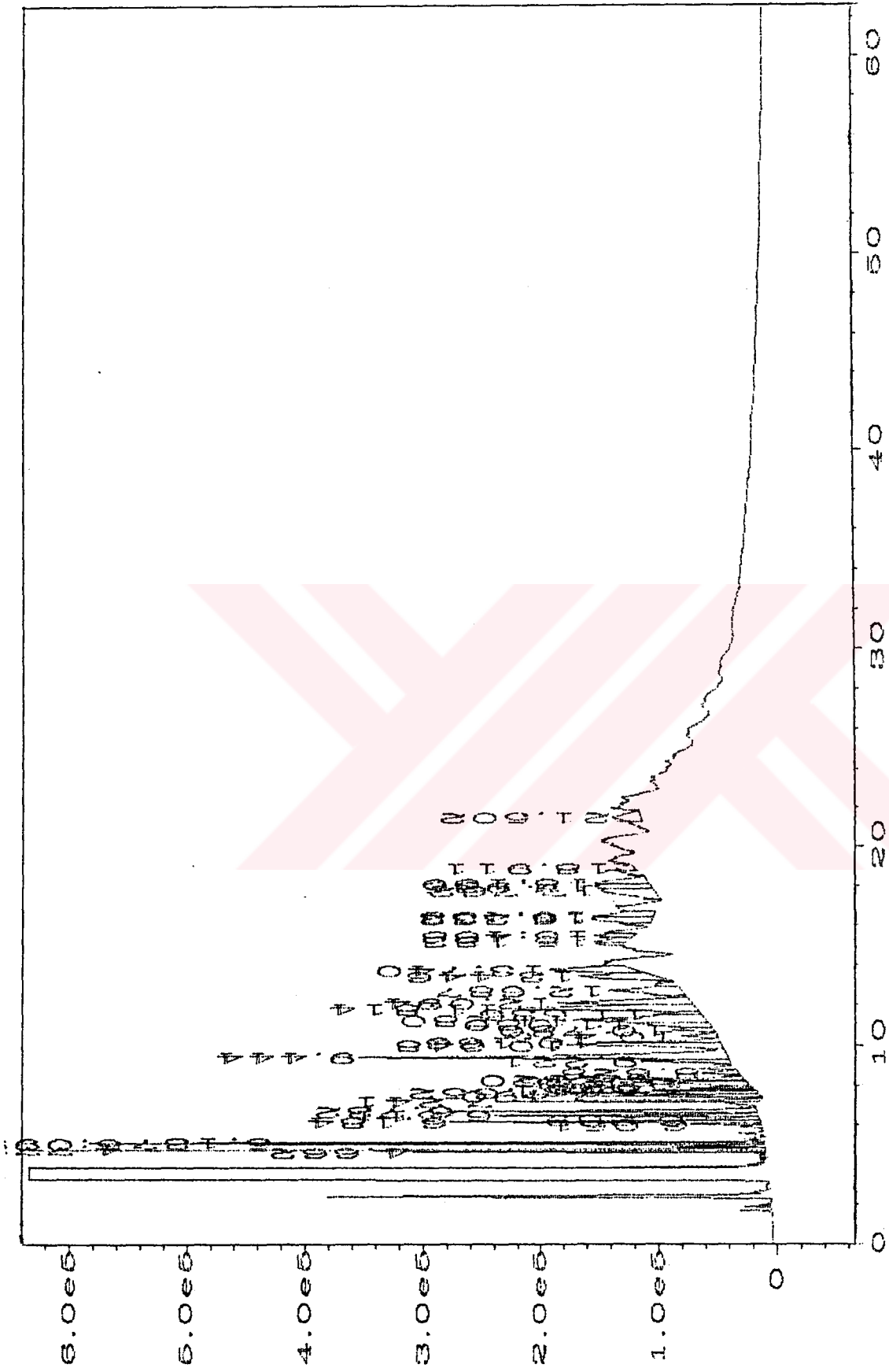
6.26. Göynük bölgesi % 95 bitümlü şist linyit karışımı piroliz katranının n-pentanda elue olan ilk 50 cm³'lük fraksiyonun gaz kromatogramı



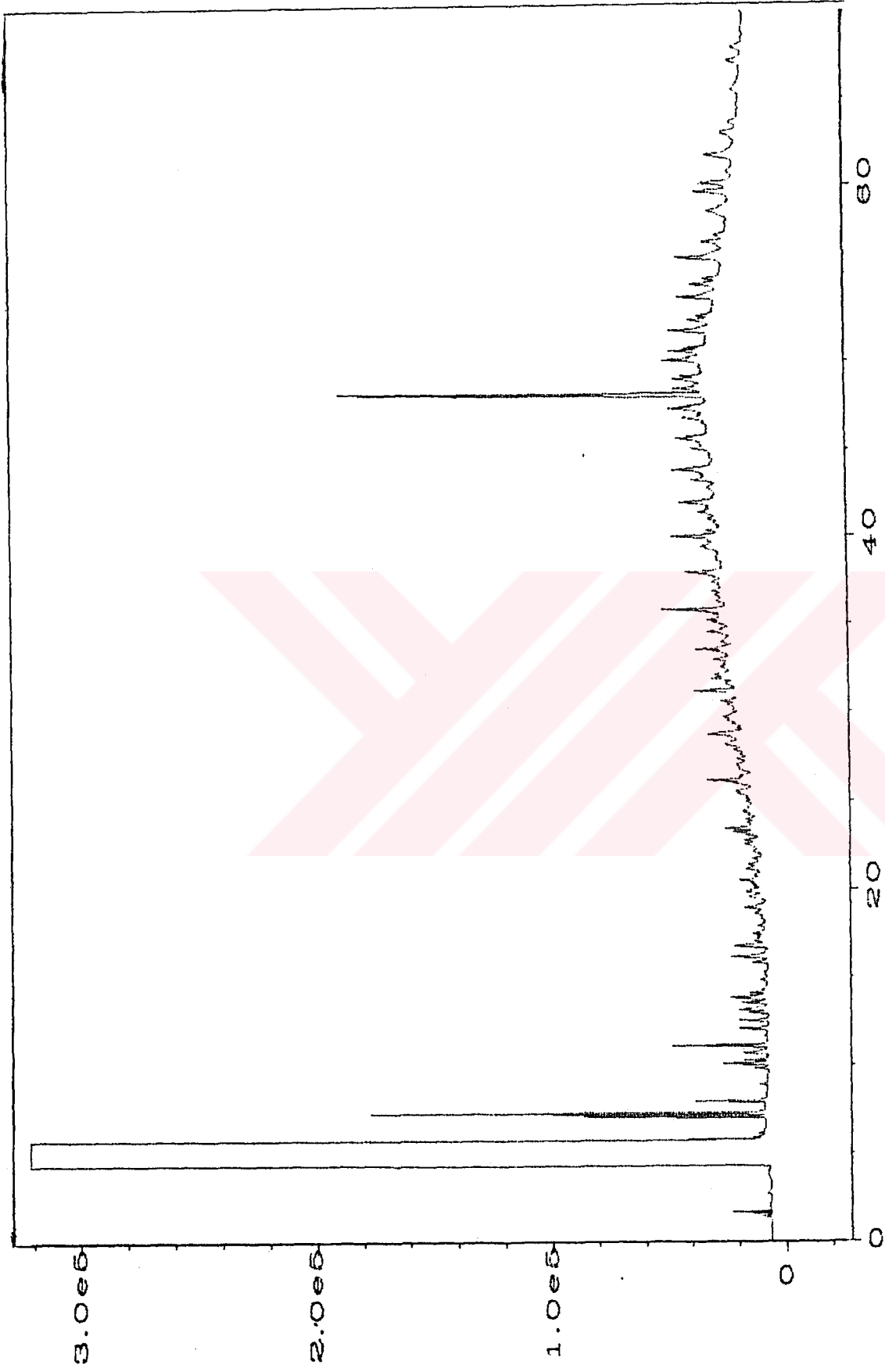
6.27. Göynük bölgesi % 99 bitümlü şist linyit karışımı piroliz katranının n-pentanda elue olan ilk 50 cm³'lük fraksiyonun gaz kromatogramı



6.28. Göynük bölgesi bitümlü şist piroliz katranının n-pentanda elue olan fraksiyonun gaz kromatogramı



6.29. Göynük bölgesi bitümlü şist piroliz katranının n-pentanda elue olan ikinci 100 cm³'lük fraksiyonun gaz kromatogramı



6.30. Göynük bölgesi bitümlü şist katranının toluende elue olan fraksiyonun gaz kromatogramı

6.4.4.3. Katranın sütun kromatografisi eluatının elementel analizi

Çizelge 6.18 ve Çizelge 6.19'dan görüldüğü gibi Seyitömer ve Göynük bölgesi bitümlü şist-linyit karışımlarının pirolizi sonucunda elde edilen katranların sütun kromatografisi ayırımları yaklaşık bir benzerlik içerisinde olmuştur. Bu nedenle Seyitömer bölgesi piroliz katranının sütun kromatografisi ayırımından elde edilen n-pentan eluatının elementel analiz sonucu ve molar gösterimi örnek olmak üzere Çizelge 6.21'de verilmiştir.

Çizelge 6.20. n-Pentan eluatı elementel analizi

Bileşen	% Miktarı	Mol sayısı	Molar Gösterim
C	87,11	7,2593	$CH_{1,5002} O_{0,0022} N_{0,0071} S_{0,0044}$ Mol Oranı H/C = 1,5002
H	10,89	10,890	
N	0,72	0,0514	
S	1,02	0,0319	
O	0,26	0,0163	

Çizelge 6.20 incelendiğinde n-pentan eluatının H/C oranı 1,5002 değerinde olmuş ve böylece H/C oranı 1,5-1,9 arasında olan petrol ve şist petrolü (Whitehurst, et al., 1980) ile bir benzerlik gösterdiği belirlenmiştir.

SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Gelişen ve nüfusu hızla artan dünyada, insanın ve geliştirdiği endüstrinin artan gereksinimlerine paralel olarak enerji sorunu sürekli olarak insanlığın gündeminde kalmakta ve yeni enerji kaynakları bulabilmek için araştırmalar ve çalışmalar kesintisiz sürdürülmektedir.

Ülkemizin birincil enerji kaynakları olan petrol, doğal gaz ve taş kömürü açısından önemli bir rezerve sahip olmadığı bilinmektedir. Bu nedenle özellikle enerji yönünden dışa bağımlı ülkeler arasında yer alan ülkemizde enerji elde edebilecek her tür seçenek dikkatle araştırılmalı ve tartışmaya açılmalıdır.

Bilindiği gibi enerji talebi büyük bir artış gösterirken enerji üretimi oldukça düşük düzeyde kalmakta ve birbirinden büyük farklılık göstermektedir. Bu farkın ekonomik gelişmeleri olumsuz yönde etkilemesi nedeniyle bu fark ya yeni enerji kaynakları ile kapatılacak ya da daha önce etkin ve optimum bir şekilde kullanılmayan enerji kaynaklarının devreye sokulmasına kadar sürecektir.

Ülkemizde fosil kaynaklar açısından, kömürden sonra en önemli enerji kaynağı olarak "ısıtıldıklarında petrol veren kayaçlar" olarak tanımlanan bitümlü şistler gelmektedir. Yaklaşık olarak 1,5 milyar ton gibi oldukça önemli sayılacak bitümlü şist rezervlerine sahip olan ülkemizde bu alanda yoğun çalışmaların sürdürülmesi büyük önem kazanmaktadır.

Ülkemizin içinde bulunduğu bu durum, yeni teknoloji üreten ülkelerin yöneldiği doğrultuya paralel olarak uygun prosesler geliştirilerek bitümlü şist ve linyitlerin daha etkin biçimde enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi alanında yapılan çalışmaların önemini artırmaktadır.

Fosil kaynaklarının enerji kaynağı olarak değerlendirilme yöntemlerinden biri de ısıtılma süreçleri içinde yer alan ve son yıllarda üzerinde yoğun çalışmalar yapıldığı piroliz yöntemidir. Dünyada ve ülkemizde fosil kaynakların pirolizi üzerine çalışmalar yoğunlaşmakta ve bu çalışmalarda daha yüksek verimde petrol eşdeğeri sıvı ürün elde edilmesi öngörülmektedir. Bu amaçla piroliz ürünlerinin kimyasal yapılarını ve verimlerini etkileyen parametrelerin belirlenmesi çalışmaları da sürdürülmektedir.

Fosil enerji kaynakların pirolizi üzerine günümüze kadar yapılan çalışmalar genelde laboratuvar düzeyinde kalmış ve piroliz koşulları, pirolizde kullanılacak reaktör tasarımına esas olacak bilgiler araştırılmıştır. Bu konuda ülkemizde yapılan çalışmaların son derece sınırlı düzeyde olması nedeniyle, tutarlı, sistem ve sonuçları güvenilir daha sonraki piroliz çalışmalarının yürütülmesi gün geçtikçe önem kazanmaktadır.

Ayrıca literatürde, değişik katı yakıtların birlikte proseslenmesi yoluyla genelde bir sıvı ürün verimi artışı görüldüğü kaydedilmiştir. Birbirini kuvvetlendirici "Synergic" etki olarak bilinen bu etki Seyitömer ve Göynük bölgesi bitümlü şist ve linyitlerinin farklı oranlardaki karışımlarının farklı piroliz sıcaklıklarında pirolizlenmesi ile araştırılmıştır. Sıvı ürün verimindeki bu artış linyitin anorganik yapısından ileri gelen katalitik etkileşim, bitümlü şistin normal linyit pirolizinde söz konusu olmayacak bir ekstraksiyon ortamı oluşturması ve synergic etkilerle açıklanabilir.

Bu çalışma, bu anlayış içerisinde Seyitömer-Kütahya ve Göynük-Bolu bölgesi bitümlü şist ve linyitlerinden birlikte piroliz (copyrolysis) yöntemi ile sentetik sıvı yakıt üretim olanaklarını laboratuvar düzeyinde araştırmayı amaçlamıştır.

Yapılan çalışmada, iki aşamada yürütülen piroliz çalışmalarının ilk aşaması normal piroliz ortamında (statik) Seyitömer bölgesi bitümlü şist ve linyitin pirolizi amacıyla gerçekleştirilmiştir.

Bu grup çalışmada piroliz sıcaklığının ve bitümlü şist linyit oranının piroliz ürün verimlerine etkisini incelemek amacıyla; 0,224-0,425 mm parçacık boyutu aralığındaki örnek, düşük ısıtma hızında (7°C/dk), 300, 450, 520, 700, 900°C piroliz sıcaklıklarında, %0-100 arasında değişen oranlarda piroliz edilmiştir. Çalışmalarda sıvı ürün (katran) veriminin arttırılması düşünülerek güçlendirici (synergic) etki araştırılmıştır. Piroliz sıcaklığının 300- 900°C arasındaki bu değerlerinde yapılan deneylerde 520°C piroliz sıcaklığında ve % 99 bitümlü şist linyit karışımında sıvı ürün verimi % 25 olması beklenirken % 32 ile elde edilmiştir.

Her bir piroliz sıcaklığı için sıvı ürün verimleri incelendiğinde ise; 300°C piroliz sıcaklığında yapılan çalışmalarda sıvı ürün verimi genelde teorik olarak beklenen düzeyin altında kalmıştır. 450°C piroliz sıcaklığında % 25, % 50, % 75 bitümlü şist linyit karışımlarında sıvı ürün verimi teorik değerlere yaklaşmış ancak % 95 bitümlü şist linyit karışımında sıvı ürün verimi % 25 düzeyinde beklenirken % 31,6 seviyesine çıkmıştır.

520°C piroliz sıcaklığında yürütülen çalışmada ise güçlendirici etki % 75 bitümlü şist linyit karışımından itibaren kendisini göstermeye başlamış ve özellikle % 99'luk karışımda teorik olarak % 25 olması beklenen verim % 32 düzeyinde görülmüştür. 900°C piroliz sıcaklığında yürütülen çalışmalarda synergic etki % 50'lik karışımdan itibaren kendisini göstermiş, ancak bu etki oldukça düşük düzeyde olmuş, % 75'lik karışımda % 18 düzeyinde beklenen sıvı ürün verimi %21,5 düzeyine çıkabilmiştir. % 95'lik karışımda da teorik olarak % 20 düzeyinde sıvı ürün beklenirken bu değer % 22,93 olarak saptanmıştır.

Görüldüğü gibi 900°C piroliz sıcaklığında yürütülen çalışmalarda her bir karışım yüzdesi için önemli sayılabilecek ölçüde synergic etki gözlenmemiştir. 520°C piroliz sıcaklığında ise belirgin bir etki gözlenmiş ve özellikle % 95 ve % 99 bitümlü şist-lyinit karışımında en yüksek sıvı ürün verimlerine ulaşılmıştır.

Deneylerde oluşan su miktarlarında sıcaklıkla belirgin bir değişiklik görülmemiş ve böylece sıcaklıkla piroliz dönüşümünde görülen artış, kendisini gaz ürün olarak göstermiştir. Piroliz sıcaklığının artmasıyla gaz üründe bir artış görülmüş, 300°C piroliz sıcaklığında % 6-13 arasında değişen gaz ürün verimi 900°C piroliz sıcaklığında % 30-48 değerlerine ulaşmıştır.

Sonuçta, Seyitömer bölgesi bitümlü şist ve linyit örneklerinin normal ortam pirolizinin 0,244-0,425 mm parçacık boyut aralığında, 7°C/dk ısıtma hızında, % 99 bitümlü şist-lyinit karışımında ve 520°C piroliz sıcaklığında gerçekleştirilmesinin uygun olacağı görülmüştür.

Piroliz çalışmalarının ikinci aşamasında ise normal piroliz ortamında Göynük bölgesi bitümlü şist ve linyit karışımları için piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle normal piroliz ortamında piroliz sıcaklığı ve bitümlü şist linyit oranının piroliz ürün verimlerine etkisini incelemek amacıyla; 0,244-0,425 mm parçacık boyutu aralığındaki örnek, düşük ısıtma hızında (7°C/dk), 520, 700°C piroliz sıcaklıklarında, % 0-100 arasında değişen oranlarda piroliz edilmiştir. Burada da sıvı ürün veriminin artırılması düşünülerek güçlendirici (synergic) etki araştırılmıştır. Piroliz sıcaklığının 520 ve 700°C olduğu bu çalışmalarda her bir piroliz sıcaklığı için sıvı ürün veriminde dikkate değer bir farklılık gözlenmemiş ve ayrıca genelde teorik olarak beklendiği düzeye yakın olmuştur. Karışımda bitümlü şist oranının artışıyla sıvı ürün verimi artarak yaklaşık olarak her iki sıcaklık için de % 38 gibi oldukça yüksek bir değer elde edilmiştir.

Göynük bölgesi bitümlü şist ve linyiti için piroliz ortamının piroliz ürün verimine etkilerini görebilmek amacıyla azot atmosferi altında gerçekleştirilen deneylerde azotun sürüklenme hızının etkisini görebilmek için 100, 200 cm³/dk azot gazı akım hızlarında piroliz deneyleri yürütülmüştür. 0,244-0425 mm parçacık boyutu aralığındaki örnek, düşük ısıtma hızında (7°C/dk) ve 520°C piroliz sıcaklığında % 75-100 arasında değişen oranlarda piroliz edilmiştir.

Sonuçta azot akım hızındaki artışla sıvı ürün miktarlarında bir artış kaydedilmiştir. % 75'lik karışımda normal piroliz ortamına göre 100 cm³/dk ve 200 cm³/dk gaz akım hızlarında sırasıyla % 17,5 ve % 20,2 gibi sıvı ürün verimlerinde bir artış saptanmıştır. Aynı durum % 100 bitümlü şist için geçerli olup normal piroliz ortamına göre 100 ve 200 cm³/dk gaz akım hızlarında sıvı ürün verimlerinde sırasıyla % 14,5 ve % 19,0'luk bir artış belirlenmiştir.

Sonuç olarak Göynük bölgesi bitümlü şist ve linyit örnekleri için 520°C ve 700°C piroliz sıcaklıklarında elde edilen sıvı ürün verimlerinin birbirine oldukça yakın değerlerde oldukları belirlenmiştir. Buradan yüksek sıcaklıklara gidildikçe piroliz sonucundaki gaz ürünlerinde bir artışın olduğu söylenebilir. Tüm bunlara bağlı olarak daha fazla enerji harcayarak yüksek sıcaklıklarda piroliz işlemi yerine daha düşük enerji kullanımı ile yapılan pirolizde de yaklaşık olarak aynı sıvı ürün veriminin elde edilebileceği saptanmıştır. Ayrıca azot ortamında ve bunun yanı sıra azot gazı akım hızındaki artışla sıvı ürün veriminin arttığı ortaya konmuştur.

Görüldüğü gibi Seyitömer örnekleri için gözlenen güçlendirici etki Göynük bitümlü şist ve linyit karışımları için 520 ve 700°C piroliz sıcaklıklarında yürütülen çalışmalarda gözlenmemiştir. Bu durum şöyle açıklanabilir; Seyitömer bitümlü şistin H/C oranı 1,58 olup sıvılaşma potansiyeli Seyitömer linyitine göre daha yüksek görülmektedir. Böylece daha düşük piroliz sıcaklıklarında ortamda oluşan buharlar Seyitömer linyiti için ayrıca bir ekstraksiyon etkisi ortaya koymaktadır. Aynı zamanda Seyitömer linyitinin elementel analizinde C ve H değerlerinin bitümlü şiste göre daha yüksek olması dolayısıyla ortamda ayrıca bir güçlendirici etki yaratmaktadır.

Diğer taraftan Göynük bitümlü şistin sıvılaşma potansiyeli (H/C oranı 1,52) yine Göynük linyitine göre daha yüksek olup aynı zamanda C ve H değerlerinin de linyite göre zaten yüksek olması dolayısıyla linyit tarafından güçlendirici bir etkinin ortaya çıkmadığı

yorumu getirilebilir.

Ayrıca yapıdaki mineral madde varlığının sıvı ürün verim artışında bir rolü olabileceği de göz ardı edilmemelidir.

Sistemi terk eden gaz ürün akış hızının ölçülmesiyle, sistemden 325-425°C sıcaklık aralığında büyük ölçüde uçucu bileşenlerin ayrıldığı belirlenmiştir. Bunun üstündeki sıcaklıklarda ise sıvı ürün veriminin arttığı gözlenmiştir.

Yapılan çalışmada, tüm piroliz deneylerinin sonunda elde edilen sıvı ürün spektroskopik ve kromatografik olarak incelenmiştir. Sıvı ürünün ¹HNMR ve IR spektrumları alınmış ve elementel analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sütun kromatografisi eluatlarının IR spektrumları alınmış, elementel analizleri gerçekleştirilerek molar gösterimleri ortaya konmuştur. Sıvı ürünün elementel analizi sonucunda ham petrol ve şist petrolüne büyük bir yakınlık gösterdiği görülmüştür.

Genel olarak Seyitömer ve Göynük bölgesi bitümlü şist ve linyit örneklerinin pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünün büyük bir yaklaşım ile sentetik yakıt olarak kullanılabileceği ortaya konmuştur.

Böylece Seyitömer ve Göynük bölgesi bitümlü şist ve linyitlerinin rezerv açısından önemli bir yeri olması ve dışa bağımlılığının bulunmaması, uygulanan piroliz yönteminin oldukça basit ve kolay uygulanabilir bir yöntem olması nedeniyle, büyük önem taşıyan enerji sorununa alternatif oluşturacaktır.

Bu çalışmada Heinze retortunda, sürükleyici azot gazı akışı altında elde edilen sıvı ürün verimleri yine aynı retortta su buharı ortamında daha sonraki çalışmalarda denenerek arttırılma yoluna gidilebilir.

Ayrıca tüm piroliz çalışmaları sabit yatak reaktöründe sürükleyici gaz akımı, su buharı ve hidrojen ortamında yapılarak sıvı ürün veriminin daha da arttırılması araştırılabilir.

Bunların dışında çalışmalar akışkan yatak piroliz reaktöründe yürütülebilir. Böylece piroliz koşulları ve reaktör tiplerinin piroliz ürün verimlerini nasıl etkilediği de incelenebilir.

Tüm bu çalışmaların ekonomikliğinin belirlenmesi ve endüstriye uygulanabilmesi için ileriki çalışmalarda pilot ölçekte piroliz işlemlerinin tasarlanıp uygulanması zorunludur.

Bu çalışmada incelenmeyen bir retortlama parametresi olan basıncın retortlama verimlerine etkisinin araştırılması, olası bir endüstriyel süreçte uygulanabilecek en uygun retortlama koşullarının belirlenebilmesi için reaksiyon koşullarının reaksiyon kinetiği üzerindeki etkisinin incelenmesi yine araştırılması gereken konulardır.

Sonuç olarak yapılan çalışmada Seyitömer ve Göynük bölgesi bitümlü şist ve linyit karışımlarının pirolizi incelenip umut verici sonuçlar bulunmuştur. Bu araştırmalardan elde edilen sonuçların fosil kaynakların pirolizi için uygun koşulları belirlemesinin yanında daha sonra yapılacak sistemli piroliz çalışmaları için katkı yapacağı düşünölmektedir. Bu bulgulardan hareketle ölkemizin enerji sorunu karşısında bitümlü şist potansiyelinin değerlendirilmesi, bu konudaki çalışmaların ve araştırmaların genişletilerek sürdürölmesi gerektiği ortaya konmuştur.



KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abichandani, J.S. and Woodroffe, J.A., 1989, Advanced two-stage gasification system. 2. process evaluation, Am. Chem. Soc., 28, 1607-1613.
- Adanez, J. and Labiano, F.G., 1990, Modeling of moving-bed coal gasifiers, Am. Chem. Soc., 29, 2079-2088.
- Arabacıoğlu, A.B., 1991, Linyit ve asfaltit karışımlarının düşük sıcaklık pirolizi, Yüksek lisans tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya-Metalurji Fakültesi.
- ASTM, 1985, Standart test method for boiling range distribution of petroleum fractions by gas chromatography, D 2887-84, Section 5, vol 05.02, In ASTM Annual Book of American Society for Testing and Materials Standards, Easton, MD, USA, D 1661-D 2896.
- ASTM, 1985, Standart method for distillation of crude petroleum, D 285-62 (Reapproved 1978), Section 5, vol 05.01, In ASTM Annual Book of American Society for Testing and Materials Standards, Easton, MD, USA, D 56-D 1660.
- Aybar, E.N., 1990, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı "Genel Enerji Planlaması" çalışmalarının ilk sonuçları, Türkiye 5. Enerji Kongresi, Ankara, 220s.
- Azuhata, S., Hedman, P.O., Smoot, L.D., and Sowa, W.A., 1986, Effects of flame type and pressure on entrained coal gasification, Fuel, 65, 1511-1515.
- Baker, E.G. and Mudge, L.K., 1987, Catalytic tar conversion in coal gasification systems, Am. Chem. Soc., 26, 1390-1395.
- Barnard, P.C., Collins, A.G., Cooper, B.S., 1981, Organic maturation Studies and fossil Fuel exploration, (J.Brooks, ed.) Academic Press, London.
- Barnhart, J.S., Thomas, J.F. and Laurendeau, N.M., 1982, Pulverized coal combustion and gasification in a cyclone reactor. 2. Model and comparison with experiment, Am. Chem. Soc., Process Des. Dev., 21, 681-689.
- Bartle, K.D., Ekinci, E., Frere, B., Mulligan, M., Saraç, S., Snape, C.E., 1981, The nature and origin of harbolite and a related asphaltite from southeastern Turkey, Chemical Geology, 34, 151-164.
- Bekaroğlu, Ö., Gül, A. ve Tan, N., 1980, Analitik Kimya, İ.T.Ü. yayını.

- Berkowitz, N., 1979, An introduction to coal technology, United Kingdom Edition, Academic Press, 350p.
- Bhattacharya, A., Salam, L., Dudukovic, M.P. and Joseph B., 1986, Experimental and modeling studies in fixed-bed char gasification, Am. Chem. Soc., Process Des. Dev., 25, 988-996.
- Bienkowski, P.R., Narayan, R., Greenkorn, R.A. and Chao Kwang-Chu, 1987, Liquefaction of a subbituminous coal with steam and ammonia, Am. Chem. Soc., 26, 206-208.
- Bienkowski, P.R., Narayan, R., Greenkorn, R.A. and Chao Kwang-Chu, 1987, Enhanced coal liquefaction with steam pretreatment, Am. Chem. Soc., 26, 202-205.
- Birön, C., Eskikaya, Ş., Eskikaya, T., 1979, Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu Beypazarı bitümlü şistlerinin yanabilirlike ve kazılabilirlik etüdü İ.T.Ü. Maden Fakültesi, Maden İşletmesi ve makinaları kürsüsü, Rapor No: 4.
- Bisset, L.A., 1988, Flash pyrolysis of Montana Rosebud coal. 1. Experimental data and response surface model predictions for product gas and char, Energy and Fuels, 2, 6, 819-827.
- Bjerle, I., Eklund, H. and Svensson, O., 1980, Gasification of Swedish lake shale in the fluidized bed. Reactivity in steam and carbon dioxide atmosphere, Am. Chem. Soc., Process Des. Dev., 19, 345-351.
- Boduszynski, M.M., Hurtubise, R.J., Allen, T.W. and Silver, H.F., 1985, Compositions of distillate solvents derived from direct coal liquefaction in the SRC-I process. 1. Hydrocarbons, Fuel, 64, 242,-254.
- Bolton, C., Snape, C.E., Brien, J., Kondiyoti, R., 1987, Influence of carrier gas flow heating rates in fixed bed hydropyrolysis of coal, fuel, 66, 1413-1417.
- Bridgwater, A.V. and Anders, M., 1991, Economics of liquid fuels productions by coal gasification, fuel, 70, 1193-1207.
- Brown, B.W., Smoot, L.D. and Hedman, P.O., 1986, Effect of coal type on entrained gasification, fuel, 65, 673-678.

- Chakravarty, T., Khan, M.R., Meuzelaar, H.L.C., 1990, Modeling and predicting the composition of fossil fuel derived pyrolysis liquids by using Low-Voltage Mass Spectrometry and canonical correlation analysis, *Am. Chem. Soc.*, 29, 2173-2180.
- Cho, Y.S. and Joseph, B., 1981, Heterogeneous model for moving-bed coal gasification reactors, *Am. Chem. Soc., Process Des. Dev.*, 20, 314-318.
- Çalışır, F., 1987, Seyitömer ve Göynük bitümlü şistlerinin karakterizasyonu, Yüksek lisans tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya-Metalurji Fakültesi.
- Çıtıroğlu, M., Yardım, M. F. ve Ekinci, E., 1990, Göynük ve Seyitömer bitümlü şistin değişik proses şartlarında pirolizi, *Teknik Oturum Tebliğleri 3, Türkiye 5. Enerji Kongresi, Ankara*, 159-168.
- Çıtıroğlu, M., Madralı, Ş., Pütün, A., Ekinci, E., 1990, Çeşitli Türk bitümlü şist ve linyitlerinin hidropirolizi, *Teknik Oturum Tebliğleri 3, Türkiye 5. Enerji Kongresi, Ankara*, 171-181.
- Çıtıroğlu, M., 1989, Göynük bitümlü şistin değişik proses şartlarında pirolizi, Yüksek lisans tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya-Metalurji Fakültesi.
- Çıtıroğlu, M., 1993, Pyrolysis processes and characterisation studies on there solid fuels, Ph.D. Thesis, Istanbul Tech. Univ. Inst. of Sci. and Tech., Istanbul.
- Çulfaz, A. ve Eser, S., 1985, Katı yakıtlarının ısı bozunma ürünleri verim ve bileşimleri, *Doğa Bilim Dergisi*, 9, 1, 1-7.
- David, E., Tuyl, V. and Thomson, W.J., 1986, Reaction kinetics of the gasification of Michigan Antrim oil shale char, *Fuel*, 65, 58-62.
- Denizci, Ş., Öcal, M., Şenatalar, A. E., 1990, Asfaltit-linyit karışımlarının pirolizi, *Teknik Oturum Tebliğleri 3, Türkiye 5. Enerji Kongresi, Ankara*, 127-136.
- Dror, Y., Marion, S., Levy, M., 1985, Pyrolysis/g.c. of oil shales and coal, *Fuel*, 64, 406-410.
- Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, 1993, 1991 Enerji raporu, Ankara, 74s.
- Durusoy, T. ve Gürüz, G., 1990, Tunçbilek linyitinin kobalt-molibden ve zeolit katalizörleri ile düşük sıcaklık karbonizasyonu, *Teknik Oturum Tebliğleri 3, Türkiye 5. Enerji kongresi, Ankara*, 59-69.

- Ekinci, E., Çıtıröğlu, M., Pütün, E., Love, G.D., 1991, Effect of lignite addition and steam on the pyrolysis of Turkish oil shales, Eastern Oil Shale Symposium, 13-15 November, 375-381.
- Ekinci, E., Okutan, H., 1991, Piroliz; düşük sıcaklık karbonizasyonu, Kömür kimyası, Kural, O., Kurtiş Matbaası.
- Ekinci, E., Yalkın, G., Atakül, H., Şenatalar, A. E., 1985, The combustion of volatiles from some Turkish coals, 5th Thermal science and technology Symposium, Istanbul, Turkey.
- Farage, D.L., Williford, C.W., Clemmer, J.E., 1987, Pyrolysis of Mississippi lignite in a fixed bed, Fuel Processing Technology, 16, 35-43.
- Fynes, G., James, R.G., Ladner, W.R., Newman, J.O.H., 1984, Structural differences in the tars chars from the pyrolysis of coals of different rank in hydrogen and in nitrogen, Fuel, 63, 897-903.
- Foong, S.K., Cheng, G. and Watkinson, A.P., 1981, Spouted bed gasification of western Canadian coals, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 59, 625-630.
- Foster, N.R., Wilson, M.A., Welss, R.G. and Clark, K.N., 1983, Isothermal studies of the liquefaction of Liddell coal, Am. Chem. Soc., 22, 478-482.
- Furimsky, E., Palmer, A.D. and Cheng, M., 1991, Distribution of volatile sulphur containing products during fixed bed pyrolysis and gasification of coals, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 69, 869-875.
- Gibbins, J., Matham and Mandiyoti, R., 1987, The effect of heating rate and hold time on primary coal pyrolysis product distribution, Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., 32(4), 318-323.
- Goyal, A., Zabransky, R.F. and Rehmat, A., 1989, Gasification Kinetics of western Kentucky bituminous coal char, Am. Chem. Soc., 28, 1767-1778.
- Gönenç, Z.Ş., Gibbins, J.R., Katheklakis, I.E., Kandiyoti, R., 1990, Comparison of coal pyrolysis product distributions from three captive sample techniques, Fuel, 69, 383-390.
- Gözoğul, R., 1983, Seyitömer bitümlü şistinin mineral asit ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi, Yüksel lisans tezi, A.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü.

- Gündüz, T., 1990, *İnstrumental Analiz*, Ankara Basımevi, Ankara.
- Güneyman, M., 1986, Göynük ve Seyitömer bitümlü şistinden piroliz yöntem ile sentetik yakıt üretimi ve ürünlerin karakterizasyonu, Yüksek lisans tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya-Metalurji Fakültesi.
- Hastaoğlu, M.A., Hassam, M.S. and Berruti, F., 1988, Assesment of catalytic effect of iron on carbon gasification using a gas-solid reaction model, *Fuel*, 67, 1482-1488.
- Huggins, F.E., Shah, N., Huffman, G.P., Lytle, F.W., Greigor, R.B. and Jenkins, R.G., 1988, In situ XAFS of Ca and K catalytic species during pyrolysis and gasification of lignite chars, *Fuel*, 67, 1662-1667.
- Ikeda, K., Sakawa, M., 1989, A Study of Coal pyrolysis under high pressure, International conference on coal science structure, Japan.
- Jones, R.A., 1970, *Gas-liquid Chromatography*, Adlard and Son Ltd., London.
- Katta, S. and Keairns, D.L., 1981, Study of kinetics of carbon gasification reactions, *Am. Cham. Soc.*, 20, 6-13.
- Khan, M.R., 1989, A literature survey and experimental Study of coal devolatilization at mild and severe conditions: influences of heating rate, temperature, and reactor type on products yield and composition, *Fuel*, 68, 1522-1531.
- Khan, M.R., and Seshodri, K.S., 1989, Influence of reactor configuration type on the composition of mild gasification liquids., *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.*, 34(4), 1093-1105.
- Kirk-Othmer, 1969, *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley and Sons Inc., Vol 11, New York, 272p.
- Koşan, İ., 1977, Şırnak bitümlü şistleri ve asfaltitleri, Yüksek lisans tezi, AÜFF., Kimya kürsüsü, Ankara.
- Köksoy, M., 1985, *Yakıtlar jeolojisi*, Hacettepe Üniversitesi yayınları, Ankara, 208s.
- Krabiell, W.W. and Jüntgen, H., 1987, Effect of residence time and hydrogenation catalyst on product distribütion in coal pyrolysis at low heating rates, 1987 International conference on coal science, Edited by Moulijn, A.J., et al., Amsterdam, Printed in The Netherlands.
- Kural, O., 1991, *Kurşit Matbaası*, 975s.

- Later, D.W., Lee, M.L., Bartle, K.D., Kong, C. and Vassilaros, D.L., 1981, Chemical class separation and characterization of organic compounds in synthetic fuels, *Anal. Chem.*, 53, 1612-1620.
- Lee, M., Bartle, K.D., 1985, Analytical chemistry of polycyclic aromatic compounds, 122-131.
- Lowry, H.H., 1963, *Chemistry of coal utilization*, John Wiley and Sons, New York, 1142p.
- Ma, R.P., Felder, R.M. and Ferrel, J.K., 1989, Evolution of hydrogen sulfide in a fluidized bed coal gasification reactor, *Am. Chem. Soc.*, 28, 27-33.
- Mandal, T.K. and Kunzru, D., 1986, Catalytic gasification of coke during the pyrolysis of n-hexane, *Am. Chem. Soc.*, 25, 794-799.
- Matsui, I., Kunii, D. and Furusawa, T., 1987, Study of Char gasification by carbon dioxide. 1. Kinetic Study by thermogravimetric analysis, *Am. Chem. Soc.*, 26, 91-95.
- Matsui, I., Kojima, T., Kunii, D. and Furusawa, T., 1987, Study of char gasification by carbon dioxide. 2. Continuous gasification in fluidized bed, *Am. Chem. Soc.*, 26, 95-100.
- McEnaney, B., 1991, Active sites in relation to gasification of coalchars, *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*, Kluwer Academic Publishers. Printed in the Netherlands. 175-203.
- Miknis, F.P., Tuner, T.F., Berdan, G.L., Conn, P.J., 1987, Formation of soluble products from thermal decomposition of Colorado and Kentucky oil shales, *Energy and Fuels*, 1, 477.
- Miknis, F.P., Conn, P.J., 1986, A common relation for correlating pyrolysis yields of coals and oil shales, *Fuel*, 65, 248-250.
- Miknis, F.P., Szeverenyi, N.M. and Maciel, G.E., 1982, Characterization of the residual carbon in retorted oil shale by solid-state ^{13}C n.m.r., *Fuel*, 61, 341-345.
- Minkova, V., Razvigorova, M., Goranova, M., Ljutzkanov, L., Angelova, G., 1991, Effect of wapor on the pyrolysis of solid fuels, *Fuel*, 70, 713-719.
- MTA, 1993, 1993 yılı faaliyet raporları, MTA Enstitüsü, Ankara.

- MTA, 1986, Bolu-Göynük linyiti ve bitümlü şistlerden bitümce zengin konsantre elde etme çalışmaları, Ankara, 24s.
- MTA, 1978. Beypazarı bitümlü şistlerinden retortlanma yöntemi ile ham petrol eldesi olanaklarının araştırılması, MTA Enstitüsü, Ankara.
- MTA, 1976, Güneydoğu Anadolu Bölgesi asfaltitlerinden piroliz yöntemi ile sentetik gaz, sıvı ve katı yakıt eldesi olanaklarının araştırılması, MTA Enstitüsü, Ankara.
- Narain, N.K., 1985, Effect of temperature, coal, donor solvent, and hydrogen on short contact time liquefaction yields, Am. Chem. Soc., 24, 641-644.
- Neoh, K.G. and Gannon, R.E., 1984, coal volatile yield and element partition in rapid pyrolysis, Fuel, 63, 1347-1352.
- Nguyen, Q.T. and Watkinson, A.P., 1990, Gasification kinetics of oil sands coke, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 68, 814-823.
- Nieh, H., Guo, S., Zhao, S., Lin, Q., Chui, Z., 1984, Rapid pyrolysis of brown coal and oil shale, Fuel, 63, 767-768.
- Ohtsuka, Y., Tamai, Y. and Tomita, A., 1987, Iron-catalyzed gasification of brown at low temperatures, Am. Chem. Soc., Energy and Fuels, 1, 32-36.
- Pütün, E., Akar, A., Ekinci, E., and Bartle, K.D., 1988, Chemistry and geochemistry of Turkish oil shale kerogens, Fuel, 67, 1106-1110.
- Pütün, E., Akar, A., Ekinci, E., Frere, B., Bartle, K.D., Colin, S.E., Çıtıroğlu, M., 1991, Organic chemistry of Göynük and Seyitömer oil shales of Turkey, Journal of Petroleum Geology, 14(4), 459-464.
- Purdy, M.J., Felder, R.M. and Ferrell, J.K., 1984, Coal gasification in a pilot scale fluidized bed reactor. 2. gasification of a New Mexico subbituminous coal, Am. Chem. Soc., 23, 287-294.
- Purdy, M.J., Felder, R.M. and Ferrel, J.K., 1981, Coal gasification in a pilot scale fluidized bed reactor. 1. gasification of a devolatilized bituminous coal, Am. Chem. Soc., 20, 675-682.
- Rehmat, A. and Saxena, S.C., 1980, Agglomeration of ash in fluidized-bed gasification of coal by steam-oxygen (or air) mixture, Am. Chem. Soc., 19, 223-230.

- Rhinehart, R.R., Felder, R.M. and Ferrel, J.K., 1987, Coal gasification in a pilot-scale fluidized bed reactor. 3. Gasification of Texas lignite, *Am. Chem. Soc.*, 26, 2048-2057.
- Roberts, R., Gilbert, J., Rodewald, L., Wingrove, A., 1985, *Modern experimental organic chemistry*, Saunders collage publishing, New York.
- Schmal, M., Monteiro, J.L.F. and Castellan, J.L., 1982, Kinetics of coal gasification, *Am. Chem. Soc.*, 1981, 1, 256-266.
- Solano, A.L., Hippo, E.J. and Walker, P.L., 1986, Catalytic activity of calcium for lignite char gasification in various atmospheres, *Fuel*, 65, 776-779.
- Sotirchos, S.V. and Crowley, J.A., 1987, Study of char gasification in a reaction/adsorption apparatus, *Am. Chem. Soc.*, 26, 1766-1773.
- Speight, J.G., Moschopedis, S.E., 1986, *Fuel Processing Technology*, 13, 215.
- Sundaram, M.S., Steinberg, M., Ramalingam, K.R., 1985, Elemental and NMR characterization of tars from entrained-flow flash pyrolysis of coal, *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.*, 30(4), 232-242.
- Synder, L.R., Sounders, D.L., 1979, *Chromotgraphy in Petroleum Analysis*, Ed. Altgelt, K.H., Grow, T.H., Marcel, New York.
- Şenatalar, A.E., 1984, Avgamasya asfaltitinin sıvılaşıma potansiyelinin ve ekstrakt yapılarının incelenmesi, Doktora tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Şensöz, S., Koçkar, Ö.M., Yılmaz, B., Pütün, E., 1994, Seyitömer linyit ve bitümlü şistlerinin birlikte pirolizi ile sentetik yakıt üretimi, Türkiye 6. Enerji Kongresi, İzmir.
- Takarada, T., Nabatame, T., Ohtsuka, Y. and Tomita, A., 1989, Steam gasification of brown coal using sodium Chloride and potassium chloride catalysts, *Am. Chem. Soc.*, 28, 505-510.
- Takeuchi, M., Berkowitz, N., 1989, Fast pyrolysis of some western Canadian subbituminous coals, *Fuel*, 68, 1311-1319.
- Tamhankar, S.S., Sears, J.T., Wen, C.Y., 1984, Coal pyrolysis at high temperatures and pressures, *Fuel*, 63, 1230-1235.

- Tatterson, D.F., Robinson, K.K., Guercio, R., Marker, T.L., 1990, Feedstock effects in coal flash pyrolysis, *Am. Chem. soc.*, 29, 2154, 2159.
- Toulbe, D.N. and Carter, S.D., 1991, Characterization of liquid and gaseous product from the kentort II integrated retort/gasifier: The effect of recycling hot gasified shale particles to the retort, *Fuel*, 70, 1245.
- Teo, K.C. and Watkinson, P., 1987, Characterization of pyrolysis tars from Canadian coals, *Fuel*, 66, 1123-1132.
- Timpe, R.C., Wilson, W.G. and Sears, R.E., 1991, Hydrogen from low-rank coals: Char properties and reactivity of gasification feedstock, *Am. Chem. Soc.*, 30, 303-312.
- TS., 1981, Bitümlü şist ve linyitlerde nem tayini, TS 972, Türk Standartları Enstitüsü, 1. Baskı.
- TS., 1981, Bitümlü şist ve linyitlerde uçucu madde tayini, TS 711, Türk Standartları Enstitüsü, 1. Baskı.
- TS., 1971, Bitümlü şist ve linyitlerde kül tayini, TS 1042, Türk Standartları Enstitüsü, 1. Baskı.
- Türkiye 5. Enerji kongresi, 1990, Enerji İstatistikleri, Ankara, 306s.
- Türkiye Sınai Kalkınma Bankası A.Ş., 1979, Bitümlü şist, Kimya sektör araştırması, 7, 51s.
- Uzluk, B., 1990, Seyitömer bitümlü şist ve linyitinin değişik proses şartlarında pirolizi, Yüksek lisans tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya-Metalurji Fakültesi.
- Ünalan, G., 1978, Bitümlü şeyllerden enerji hammaddesi olarak yararlanma yolları, 10. Dünya Enerji Konferansı Tebliği, 35-58.
- Van der Heijden, S.P.N. and Verma, A., 1981, Gasification of western Canadian lignite coals, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 59, 325-331.
- Vassilaros, D.L., 1981, Chemical class separation and characterization of organic compounds in synthetic fuels, *Anal. Chem.*, 53, 1612-1620.
- Vlees kens, J.M., 1987, Chaos and order in chars what it looks like and how it affects combustion, Poster presentation NATO-ASI, August 23 - September 4, Datça, Turkey.

- Wagner, R., Wanzl, W. and van Heek, K.H., 1985, Influence of transport effect on pyrolysis reaction of coal at high heating rates, *Fuel*, 64, 571-573.
- Walsh, D.E. and Chen, N.Y., 1983, Hydrogasification of heavy oils, *Am. Chem. Soc.*, 22, 436-441.
- Watkinson, A.P., Cheng, G. and Prakans, C.B., 1983, comparison of coal gasification in fluidized and spoutet beds, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 61, 468-474.
- Wefing, H. and Noack, R., 1985, Bitümlü şeylerden yararlanma, (Çev. İlker Şengüler), *Yeryuvarı ve İnsan*, 10, 4, 59-63.
- Whitehurst, D., Mitchell, T.O., Farcasiu, M. and Lin, N.H., 1980, Coal liquefaction the chemistry and techonology of thermal processes, Academic Press, 378p.
- Williams, P.F., 1983, Oil Shales and their analysis, *Feul*, 62, 756-770.
- Wilson, A.M., Lambert, E.D., Collin, P.T., 1985, Chemical transformations during pyrolysis of rundle oil shales, *Fuel*, 64, 1647.
- Wu, D.M.P. and Harrison, D.P., 1986, Volatile products from lignite pyrolysis and hydropyrolysis, *Fuel*, 65, 747-751.
- Yardım, M.F., 1984, Avgamasya asfaltitinin piroliz ürünlerinin karakterizasyonu ve yapısal analiz çalışması, Yüksek Lisans tezi, İ.T.Ü., Kimya-Metalürji Fakültesi, İstanbul.
- Yıldırım, M.E., 1985, Bazı Türk linyit kömürlerinin katalizörlü hidrojenleme ile sıvılaştırılması, *Anadolu Üniv. Müh. Mim. Fak. Dergisi*, Cilt II, Sayı 1, 159-168.
- Yorgun, S., 1993, Ayçiçek yağ endüstrisi yan ürününden piroliz yöntemi ile sentetik yakıt üretiminin incelenmesi, Doktora tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul.