
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
Gazi
1926

AKIŞKAN YATAKLI BİR REAKTÖRDE ŞIRNAK VE HAKKARİ ASFALTİTLERİNİN KATALİZÖR İLE PİROLİZİ

Samad MOGHANIRAHIMI

DOKTORA TEZİ
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEMMUZ 2023

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Samad MOGHANIRAHIMI

13/07/2023

AKIŞKAN YATAKLI BİR REAKTÖRDE ŞIRNAK VE HAKKARİ ASFALTİTLERİNİN KATALİZÖR İLE PİROLİZİ

(Doktora Tezi)

Samad MOGHANIRAHIMI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2023

ÖZET

Bu çalışmada bir adet Şırnak bir ve iki adet Hakkari bölgesi asfaltit örneğinin piroliz özellikleri, bir dolaşımlı akışkan yataklı reaktörde katalizör eşliğinde sürekli beslemeli ve kesikli piroliz edilerek belirlenmiştir. Bu amaçla örnekler temin edilmiş ve 250, 500, 750 partikül çaplarına indirilerek örneklerin içeriği, XRF, kısa ve elementel analizleri yapılarak içerikleri belirlenmiştir. Ayrıca, temsili örnekler için FT-IR analizleri de yapılmıştır. Pirolizden elde edilen ürünlerin özelliklerini belirlerken sıvılar için GC-MS ve katılar için FT-IR analiz yöntemleri kullanılmıştır. Asfaltit örneklerinin pirolizi ile ilgili deneysel çalışmalarda etkin değişkenler, Dp, vakum miktarı, azot akış debisi, sıcaklık, besleme hızı, katalizör türü, piroliz süresi gibidir. Elde edilen ürünlerin analizleri yapıldıktan sonra deneyler sonuçlar karşılaştırılmış, pirolizde en yüksek sıvı ürün veriminin şartlarını bulmak üzere çeşitli parçacık çapı, vakum, azot debisi, sıcaklık, besleme hızı, katalizör türü ve süre gibi etkin değişkenlerin etkileri değerlendirilmiştir. Keskikli sistemde 200 mmHg da sıvı ürün miktarı 27% ye kadar artmıştır. Yapılan piroliz çalışmalarında, sürekli beslemeli reaktörde 700°C sıcaklıkta, 200 mmHg vakum, 2 g/dk besleme hızı ve 250 μm parçacık boyutunda, 16,5% maksimum sıvı ürün verimine ulaşılmıştır. Kesikli reaktör ve termo-katalitik çalışmalarda 400°C sıcaklıkta %20 - %26 sıvı ürün verimine ulaşılmıştır. Partikül çapının artması sıvı ve gaz ürün veriminin artışına sebep olmuştur. Genelde sıcaklık etkisine bakınca, sıcaklık artışıyla doymuş hidrokarbonlarda azalma olup doymamış hidrokarbonlarda artış görülmüştür. Besleme hızının elde edilen sıvı ürün verimine büyük bir etkisinin olmadığı anlaşılmıştır. Deneylede katalizör kullanımının farklı etkileri görülmüştür. Genel olarak katalizörlü deneylerde sıvı fazda kükürtlü bileşiklerin azaldığı ve gaz oranının arttığı belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 91408
Anahtar Kelimeler : Akışkan yatak, asfaltit, piroliz, sıvı yakıt
Sayfa Adedi : 152
Danışman : Prof. Dr. Hüseyin TOPAL

PYROLYSIS OF ŞIRNAK AND HAKKARI ASPHALTITES WITH CATALYST IN A FLUIDIZED BED REACTOR

(Ph. D. Thesis)

Samad MOGHANIRAHIMI

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2023

ABSTRACT

In this study, the pyrolysis properties of one asphaltite from Şırnak and two from Hakkari were determined by rapid and intermittent pyrolysis in a circulating fluidized bed reactor with catalyst. For this purpose, samples were obtained from the named regions and the structure, XRF, short and elemental contents of the samples were determined by reducing them to 250, 500, 750 particle diameters. In addition, FT-IR analyzes were performed for representative samples. GC-MS for liquids and FT-IR analysis methods for solids were used to analyze the properties of the products obtained from pyrolysis. In experimental studies on asphaltite pyrolysis, the effective variables are Dp, vacuum amount, nitrogen flow rate, temperature, feed rate, catalyst type, raw material type, pyrolysis time. After the analysis of the products obtained, the experiments were compared, in order to find the conditions for the highest liquid product yield in pyrolysis, effective variables such as various particle diameter, vacuum, nitrogen flow rate, temperature, feed rate, catalyst type, raw material type and time were tried, and the results were evaluated. İn a discrete system with an increase of up to 27% of liquid product at 200 mmHg. In the pyrolysis studies, a maximum liquid product yield of 16.5% was achieved at a temperature of 700°C, a vacuum of 200 mmHg, a feed speed of 2 g/min and a particle size of 250 μm in the continuous feed reactor. In batch reactor and thermo-catalytic experiments, liquid product yield of 20% - 26% was achieved at 400°C. The increase in particle diameter has led to an increase in liquid and gas product yield. In general, when we look at the temperature effect, there has been a decrease in saturated hydrocarbons and an increase in unsaturated hydrocarbons. The feed rate did not have much effect on the liquid product yields obtained. Experiments have shown different effects of catalyst use. In general, in catalyst experiments, it was determined that sulfurous compounds decreased in the liquid phase and the rate of gas increased.

Science Code : 91408
Key Words : Asphaltite, fluidized bed, liquid fuel, pyrolysis
Page Number : 152
Supervisor : Prof. Dr. Hüseyin TOPAL

TEŞEKKÜR

Doktora ve tez çalışmam sürecinde danışmanlığımı üstlenen, tezimin gerçeklesmesi için her türlü destek, fikir ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Hüseyin TOPAL'a teşekkür ederim. Ayrıca tezim süresince akademik destekleri için Dr.Yelda ALTINSOY'a, GC-MS analiz sonuçlarının yorumlamasında destek veren Prof. Dr. Refik ALİBEYLİ'ye teşekkürlerimi bildiririm. Tezde kullanılan Ni içerikli katalizör hammaddesi tedariğinde çalışmalarımıza destek veren Meta Nikel Kobalt A.Ş. Ar-Ge Grup Müdürü Sn Nuray DEMİREL e teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tezin deneyleri Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Isıl Güç Laboratuvarında yapılmış, Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje Koordinasyon Birimi tarafından 7294 nolu poje olarak desteklenmiştir, Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje Koordinasyon Birimine ve Gazi Üniversitesi Rektörlüğüne teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince hep yanımda olan aileme ve arkadaşlarıma destek ve sabırlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

ÇİZELGELERİN LİSTESİ x

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xii

RESİMLERİN LİSTESİ xiv

SİMGELER VE KISALTMALAR xvi

1. GİRİŞ 1

2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI 5

3. AKIŞKAN YATAKLI REAKTÖR, PİROLİZ, ASFALTİT 15

3.1. Akışkanlaşma ve Akışkan Yataklı Reaktörler 15

3.1.1. Partikül boyutu ve çevre koşulları 18

3.1.2. Akışkan yataklı reaktör çeşitleri 19

3.1.3. Akışkan yataklı reaktörde ekipmanlar 22

3.1.4. Akışkan yataklı reaktörlerin çalışmasında etkili parametreler 23

3.2. Piroliz 23

3.2.1. Pirolizin tanımı 23

3.2.2. Piroliz yöntemleri 24

3.2.3. Piroliz ürünleri 25

3.2.4. Pirolizde etkili parametreler 26

3.3. Asfaltit 27

3.3.1. Asfaltitin genel özellikleri 30

3.3.2. Asfaltitin doğada bulunuş şekilleri 31

Sayfa

3.3.3. Asfaltit türleri 31
3.3.4. Asfaltitin dünyada kullanımı ve rezervleri 34
3.3.5. Asfaltitin Türkiye'de kullanımı ve rezervleri 35
3.3.6. Asfaltitin temizlenmesi 38
4. MATERYAL METOT 41
4.1. Yöntem 41
4.2. Asfaltitin pirolizi ile ilgili reaktörün sıcaklığı için ön hazırlık çalışmaları 41
4.3. Yatak Malzemesi 44
4.4. Asfaltitin besleme Miktarı ve Parçacık Boyutu 44
4.5. Inert Gaz ve U_{mf} 45
4.6. Katalizörler ve Absorbentler 47
4.7. Deney düzeneği ve ekipmanları 48
4.8. Numunelerin Temini, Hazırlanma ve Analizi 58
4.9. Hammadenin XRF Analizlerinin Yorumlanması 63
4.10. Asfaltit Örneklerinin Kaba Analizi 64
4.10.1. Nem tayini 64
4.10.2. Uçucu madde tayini 65
4.10.3. Kül tayini 66
4.10.4. Sabit karbon miktarı 66
4.11. Hammadde Elementel Analizi 67
4.12. Hammadde FTIR Analizleri 67
4.13. Asfaltitin pirolizi ile ilgili sürekli beslemeli düzenekte deneyler 70
4.14. Asfaltit pirolizi ile ilgili deneysel çalışmalar 71
4.14.1. Kesikli piroliz deney sistemi 72
4.14.2. Kesikli piroliz sistemi deneyleri 73
4.14.3. sürekli beslemeli piroliz deney sistemi 74

Sayfa

4.14.4. sürekli beslemeli piroliz sistemi deneyleri 76
4.15. Ürün Analizleri 77
4.15.1. Sıvı ürün analizleri, GC-MS 77
4.15.2. Katı ürün analizleri 100
5. BULGULAR VE TARTIŞMA 103
5.1. Kesikli Piroliz Sistemi 103
5.2. sürekli beslemeli Piroliz Sistemi 104
6. SONUÇ VE ÖNERİLER 107
6.1. Öneriler 109
KAYNAKLAR 111
EKLER 117
EK-1. 1. Deneye ait GC-MS Analizindeki Alan Yüzde Raporu 118
EK-2. 2. Deneye Ait GC-MS Analizindeki Alan Yüzde Raporu 122
EK-3. 3. Deneye Ait GC-MS Analizindeki Alan Yüzde Raporu 127
EK-4. 4. Deneye Ait GC-MS Analizindeki Alan Yüzde Raporu 131
EK-5. 5. Deneye Ait GC-MS Analizindeki Alan Yüzde Raporu 136
EK-6. 6. Deneye Ait GC-MS Analizindeki Alan Yüzde Raporu 139
EK-7. 7. Deneye Ait GC-MS Analizindeki Alan Yüzde Raporu 142
EK-8. 8. Deneye Ait GC-MS Analizindeki Alan Yüzde Raporu 145
EK-9. 1. Deneye Ait GC-MS Analizi Kromotogram 148
EK-10. 2. Deneye Ait GC-MS Analizi Kromotogram 149
EK-11. 3. Deneye Ait GC-MS Analizi Kromotogram 150
EK-12. 4. Deneye Ait GC-MS Analizi Kromotogram 151
ÖZGEÇMİŞ 152

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. NaOH, HCI ve H_2SO_4 çözeltilerinin tekli ve ardışık muameleleri ile linyit numunelerinin demineralizasyon sonuçları 9

Çizelge 3.1. Asfaltit türleri 32

Çizelge 3.2. Jilsonitin fiziksel özellikleri 32

Çizelge 3.3. Jilsonitin element bileşimi 32

Çizelge 3.4. Glance Ziftinin element bileşimi 33

Çizelge 3.5. Asfaltit türlerinin özellikleri 34

Çizelge 3.6. Türkiye asfaltit filonlarının rezerv bilgileri ile analiz sonuçları 38

Çizelge 4.1. Hakkarı 1. numunenin XRF analiz sonucu 60

Çizelge 4.2. Hakkarı 2. numunenin XRF analiz sonucu 60

Çizelge 4.3. Şırnak numunesinin XRF analiz sonucu 61

Çizelge 4.4. Farklı asfaltit örneklerinin kaba analizi 66

Çizelge 4.5. Şırnak örneği için elementel analizde kütlece C – H – S ve N+O oranları 67

Çizelge 4.6. GC – MS analizi sonucuna göre 1. örnek içinde yer alan bileşenler ve yüzdeleri 79

Çizelge 4.7. GC – MS analizi sonucuna göre 2. örnek içinde yer alan bileşenler ve yüzdeleri 82

Çizelge 4.8. GC – MS analizi sonucuna göre 3. örnek içinde yer alan bileşenler ve yüzdeleri 85

Çizelge 4.9. GC – MS analizi sonucuna göre 4. örnek içinde yer alan bileşenler ve yüzdeleri 87

Çizelge 4.10. GC – MS analizi sonucuna göre 5. örnek içinde yer alan bileşenler ve yüzdeleri 90

Çizelge 4.11. GC – MS analizi sonucuna göre 6. örnek içinde yer alan bileşenler ve yüzdeleri 93

Çizelge 4.12. GC – MS analizi sonucuna göre 7. örnek içinde yer alan bileşenler ve yüzdeleri 96

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 4.13. GC – MS analizi sonucuna göre 8. örnek içinde yer alan bileşenler ve yüzdeleri 98

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. Sıcaklık ve zamanın bir fonksiyonu olarak linyit ve asfaltitin toplam ürün evrim oranı 6

Şekil 2.2. Sezer ve arkadaşlarının kullandığı deney düzeneğinin şematik diyagramı.... 8

Şekil 2.3. Sarıkayanın deneyinde kullandığı piroliz deney düzeneğinin şematik gösterimi 14

Şekil 3.1. Yatak basınç düşüşünün gaz hızı ile degişimi, akışkanlaşma rejim bölgeleri 16

Şekil 3.2. Kabarcıklı akışkan yatak sistemi şematik görünümü 20

Şekil 3.3. Dolaşımlı akışkan yatak sistemi 21

Şekil 3.4. Petrolden metamorfizma sonucu oluşan asfaltik maddeler 29

Şekil 3.5. Güneydoğu Anadolu Bölgesi'ndeki asfaltit filonları 36

Şekil 3.6. Şırnak asfaltit rezervlerinin filonlara göre dağılım oranları 37

Şekil 3.7. Yıl 2010 ve 2015 yılları aralarında Türkiye'de gerçekleştirilen asfaltit üretim miktarları 38

Şekil 4.1. Azotsuz ve vakumsuz reaktörün 0 noktasının ceket sıcaklığına göre iç sıcaklığının değişimi üstten 42

Şekil 4.2. Azotsuz ve vakumsuz alttan reaktör sıcaklığının dağılımı 42

Şekil 4.3. Üstten azot 0,75 l/dk debi ile verilerek 9 noktada reaktörün sıcaklık dağılımının ölçümü 43

Şekil 4.4. Vakumlu, azotsuz üstten 2dk bekleme süresi 2 cm ısıl çiftin mesafe değişimi ile sıcaklık ölçümü 43

Şekil 4.5. Vakumsuz, asfaltitli 2g/dk üstten sıcaklık dağılımı ölçümü 44

Şekil 4.6. Asfaltıtın besleme miktarı için farklı ayarların bulunması 45

Şekil 4.7. Sabri Ergün denkleminden minimum akışkanlaşma hızının hesaplanması ... 46

Şekil 4.8. Kullanılan dolaşımlı akışkan yataklı düzeneğin şeması 48

Şekil 4.9. Hakkarı İlinden 2 örnek ve Şırnak numunelerinin C, O, S yüzdesi XRF analiz grafiği 61

Şekil 4.10. Hakkarı İlinden 2 örnek ve Şırnak numunelerinin Ca, Si, Al, Fe analiz grafiği 62

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.11. Hakkarı İlinden 2 örnek ve Şırnak numunelerinin V, Ti, Ni, Mo analiz grafiği 62

Şekil 4.12. Hakkarı İlinden 2 ve Şırnak'tan 1 örenkten diğer yüzdeleri analiz grafiği .. 63

Şekil 4.13. Hakkarı İlinden alınan 1. örneğinin FT-IR analizi 68

Şekil 4.14. Hakkarı İlınden alınan 2. örneğinin FT-IR analizi 68

Şekil 4.15. Şırnaktan alınan örneğinin FT-IR analizi 69

Şekil 4.16. Çizelge 4.6´daki deneysel verilere göre değişik hidrokarbon türlerinin toplam oranları 80

Şekil 4.17. Çizelge 4.7'deki değişik hidrokarbon türlerinin kütlece toplam oranları 83

Şekil 4.18. Çizelge 4.8'deki değişik hidrokarbon türlerinin kütlece toplam oranları 86

Şekil 4.19. Çizelge 4.9'daki deneysel verilere göre değişik hidrokarbon türlerinin toplam oranları. 88

Şekil 4.20. Çizelge 4.10'daki deneysel verilere göre değişik hidrokarbon türlerinin toplam oranları 91

Şekil 4.21. Çizelge 4.11'daki deneysel verilere göre değişik hidrokarbon türlerinin toplam oranları 94

Şekil 4.22. Çizelge 4.12'daki deneysel verilere göre değişik hidrokarbon türlerinin toplam oranları 97

Şekil 4.23. Çizelge 4.13'daki deneysel verilere göre değişik hidrokarbon türlerinin toplam oranları. 99

Şekil 4.24. 1. deneyden elde edilen katı kalıntının FTIR analiz sonucu 102

Şekil 5.1. Değişik vakumların sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam ürüne etkisi 103

Şekil 5.2. Asfaltitin pirolizinde sürenin sıvı, gaz ve katı kalıntı verimine etkisi 104

Şekil 5.3. Hakkari-1 asfaltitinin piroliz sıcaklığının sıvı, gaz ve katı ürün verimine etkisi 105

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim **Sayfa**

Resim 3.1. Jilsonitin görünümü 33

Resim 4.1. Reaktör ve iç sıcaklık için termoçiftin yerleşim şekli 41

Resim 4.2. Dolaşımlı akışkan yataklı deney düzeneği 49

Resim 4.3. Elektrik kontrol panosu 50

Resim 4.4. Soldan sağa 1000 W, 2000 W, 1000W 50

Resim 4.5. Dolaşımlı akışkan yataklı reaktör ve siklon 51

Resim 4.6. Katalizör kuleleri 52

Resim 4.7. Ayırma düzeneği 1 53

Resim 4.8. Sıvı toplama kabı, ayırma düzeneği 2 53

Resim 4.9. Sistemde kullanılan vakum pompası 54

Resim 4.10. Üretilen gazin girişi ve çıkışı 54

Resim 4.11. Tedlarbag gaz toplama torbaları 55

Resim 4.12. Elde edilen sıvı örnekler için toplama kabı 55

Resim 4.13. Yoğuşturma ve ayırıştırma düzeneği 56

Resim 4.14. Azot tüpü, basınçölçer, azot regülatörü ve akış ölçer 56

Resim 4.15. Deneylerde çıkış gazının debi ve hacmini ölçmek için kullanılan dijital debi ölçer 57

Resim 4.16. Sıcaklık kontrol cihazı 57

Resim 4.17. Taş asfaltiti kırmak ve öğütmek için kullanılan kirici ve öğütücü makineler 58

Resim 4.18. Hakkari 1. numunenin kırma ve öğütme işlemi 58

Resim 4.19. Hakkari 2. numunenin kırma ve öğütme işlemi 59

Resim 4.20. Şırnak numunenin kırma ve öğütme işlemi 59

Resim 4.21. Deneylerde kullanılan etüv cihazı 65

Resim 4.22. Deneylerde kullanılan kül fırını 65

Resim 4.23. Deneylerde kulanılan hassas tartılar 66

Resim **Sayfa**

Resim 4.24. Deneylerde kullanılan elementel analiz cihazı 67

Resim 4.25. Deneylerde kullanılan FT-IR analiz cihazı 69

Resim 4.26. Deneyde kullanılan kesikli piroliz deney sistemi 72

Resim 4.27. Deneyde kullanılan sürekli beslemeli piroliz deney sistemi 75

Resim 4.28. Deneylerde kullanılan GC-MS analiz cihazı 78

Resim 4.29. K2 platinyom- vanadium katalizör 92

Resim 4.30. K3- HZSM5 katalizörü 95

Resim 4.31. Nikel - kobalt katalizörü 97

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	**Açıklamalar**
Ca/S	Kalsiyum/ kükürt
Dp	Parçacık boyutu
g	Gram
K	Kelvin
L	Litre
m	Metre
mg	Miligram
mL	Mililitre
mm	Milimetre
nm	Nanometre
oC	Celsius
ppb	Milyarda bir birim
ppm	Milyonda bir birim
SO2	kükürt dioksit
t	Süre
T	Sıcaklık
Te	Erime Sıcaklığı

Kısaltmalar	**Açıklamalar**
DMA	Dinamik mekanik analiz
DTA	Türevsel termal analiz
FB	Sabit yatak
FTIR	Foruier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi
HRTEM	Yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu
MTA	Maden Tetkik ve Arama Enstitiisü

Kısaltmalar	Açıklamalar
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEAŞ	Türk Elektrik Anonim Şirketi
TG/DTG	Termogravimetri / Türev Termogravimetrik Analiz
TGA	Thermogravimetrik Analız
TKD	Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu
TMA	Termo-mekanik analiz
TOC	Toplam organik karbon
TÜPRAŞ	Türkiye Petrol Rafinerileri Anonim Şirketi
XRD	X-Işını Difraksiyon Spektroskopisi
XRF	X-Işını Floresansı Analızı

1. GİRİŞ

Tabiatta asfaltit madeni iki ayrı fazda bulunur. Fazlardan biri kor asfaltit olup petrolce çok zengindir kalorifik değeri yaklaşık olarak 7000-8000 kcal/kg'dır. İkinci fazda ise kor asfaltitin içinde bulunan kayaçlar ham petrol absorb etmiş haldedir. Bu tezin kapsamında dolaşımlı akışkan yataklı reaktörde Hakkari ve Şırnak asfaltit örnekleri, katalizör eşliğinde piroliz edilerek katalitik kraking neticesinde elde edilen ürünlerin katma değerlerinin belirlenmesi ve milli ekonomiye faydalı ham madde ve yakıt elde edilmesi amacı ile yola çıkılmıştır. Aynı zamanda piroliz esnasında katalizör yatağından geçirilen piroliz gazları katalizör ile tepkimede bulunmuştur. Bu kapsamda da elde edilen ürünlerden değerli maddelerin üretimi sağlanacaktır. Bilindiği üzere ülkemizde değerli kimyasalların üretimi temel endüstriyel sıkıntılardan biridir çünkü ülkemiz hammadde açışında yurt dışına bağımlıdır. Bu durumda üretim kalemlerinde her ne kadar yerli ve milli üretim olsa da girdilerin yurtdışı bağımlı olması milli üretimin yurtdışı kaynaklara bağlı olmasına neden olmaktadır. Türkiye'de bilinen rezerv olarak yaklaşık olarak 100 milyon tonluk asfaltit rezervi bulunmaktadır. Bu rezervleri değerli kimyasal üretiminde kullanarak ekonomiye kazandırmak ülkenin gelişimini de destekleyecektir. Bu kapsamda piroliz parametrelerinin belirlenmesi ve yüksek katma değerli uygun piroliz ürünlerinin elde edilmesi ile endüstriyel boyutta piroliz tesislerinin kurulmasının ve ülke ekonomisine yeni bir kaynak ile katkının önünü açacaktır.

Tez çalışılmasında hedeflenen asfaltit madeni genç kıtalarda ve kıtalar arası fay kırıklıklarında ortaya çıkan ham petrolün katı hali olarak tanımlanabilir. Ülkemizde bu oluşumdan enerji üretimi iki ünite ile Şırnak ilinde Silopi ilçesinde CİNER Holding tarafından enerji üretiminde akışkan yataklı yakma prosesi ile yapılmaktadır. Bu ünitelerde kor ve çevre asfaltiti karışık biçimde yaklaşık 4500 kcal/kg ısıl değerde bir kömür gibi alevli yakma ile yakıt olarak kullanılmaktadır. Aynı yakıt doğu ve güneydoğu illerinde ısınma amaçlı ve sanayide buhar üretiminde de kullanılmaktadır. Bu çalışmada tezin özgün değerini oluşturan asfaltitin sıvılaştırılarak enerji ve kimya sektörlerinde hammadde olarak kullanılmasının hedeflenmesidir. Doğrudan yakma prosesinde yanma sonucu başta kükürt olmak üzere pek çok hava kirletici bileşenler atmosfere baca gazları ile atılmaktadır. Bu çalışma ile sıvı faza çekilen yakıtlar kolayca kirletici bileşenlerinden ayrıştırılarak saflaştırılabilecektir. Çalışmada asfaltit pirolizi sonucu elde edilen ve çalışmalarda da dikkat çeken ürün içerisindeki n-parafin yapısının kırılarak sıvı fazda petrol ürünlerine benzer bir

ürünün elde edilmesidir. Bu amaçla ülkemizde ve uluslararası literatürde dikkat çekici bir çalışmaya rastlanamamıştır. Yapılan çalışmalarda pirolitik sıvı ürünlerde kütlesel olarak yaklaşık %50 civarındaki ürün n-parafin ve l-olefin yapısındadır. Bu çalışmanın özgün yönlerinden birinin piroliz prosesi sırasında katalizörlerin de kullanılması ile parafinik ve olefinik yapıların bozulması üzerinde çalışılacak olmasıdır. Böylece elde edilecek olan sıvı piroliz ürünleri ile hedeflenen asıl amaç çevre kirliliği yaratmayan ve klasik yakma sistemlerinde yüksek verimle yakılması mümkün olacak olan kolay kullanılabilir nitelikte sıvı ürünlerin üretilebilmesidir. Bu sayede yerli kaynakların enerji sektöründe kullanılabilmesine büyük bir katkı sağlanmış olacaktır. Asfaltit minerali değerli ve milli bir kaynak olup, deneysel tez sonuçlarına göre asfaltitten elde edilen çeşitli katma değerli ürünlerin kalitesi belirlenerek mevcutta endüstride kullanılması öngörülen piroliz ünitelerinin endüstriyel boyutta oluşmasını sağlayacak parametrelerin ortaya çıkmasını sağlayacaktır. Ayrıca hammadde üretiminde meydana gelen ürünlerin rafinasyonunun kolaylaşması amacıyla kullanılacak olan katalizörlerin parametrik özellikleri belirlenmiş ve endüstriyel boyutta kullanımı için veri elde edilmiş olacaktır. Yerli enerji kaynaklarının enerji üretiminde kullanılabilmesinin sağlanması temel amacı olan tezde elde edilecek olan sonuçlar doğrultusunda asfaltitten sıvı ürün üretilerek içten yanmalı motor yakıtı olarak daha yüksek verimli enerji üretimi sağlanabilecektir. Halen asfaltitlerin enerji üretiminde katı yakıt olarak akışkan yataklı kazanlarda kullanılması genel olarak düşük enerji dönüşüm verimleri ile çalışılması anlamına gelmektedir. Aynı zamanda yüksek kükürt içeriği nedeni ile de bu yakıt çevresel olarak belli emisyon sorunları ile birlikte kullanılmaktadır. Sıvı ürüne geçilebilmesi durumunda yakıt iyileştirme prosesleri sonucunda emisyon sorununun bir bölümü aşılmış olacaktır. Tez sonucunda elde edilelecek bilgiler ışığında asfaltitler petrol kaynaklı ülkemiz ekonomisinde oluşan cari açığın azaltılması için bir kaynak olabilecek niteliktedir.

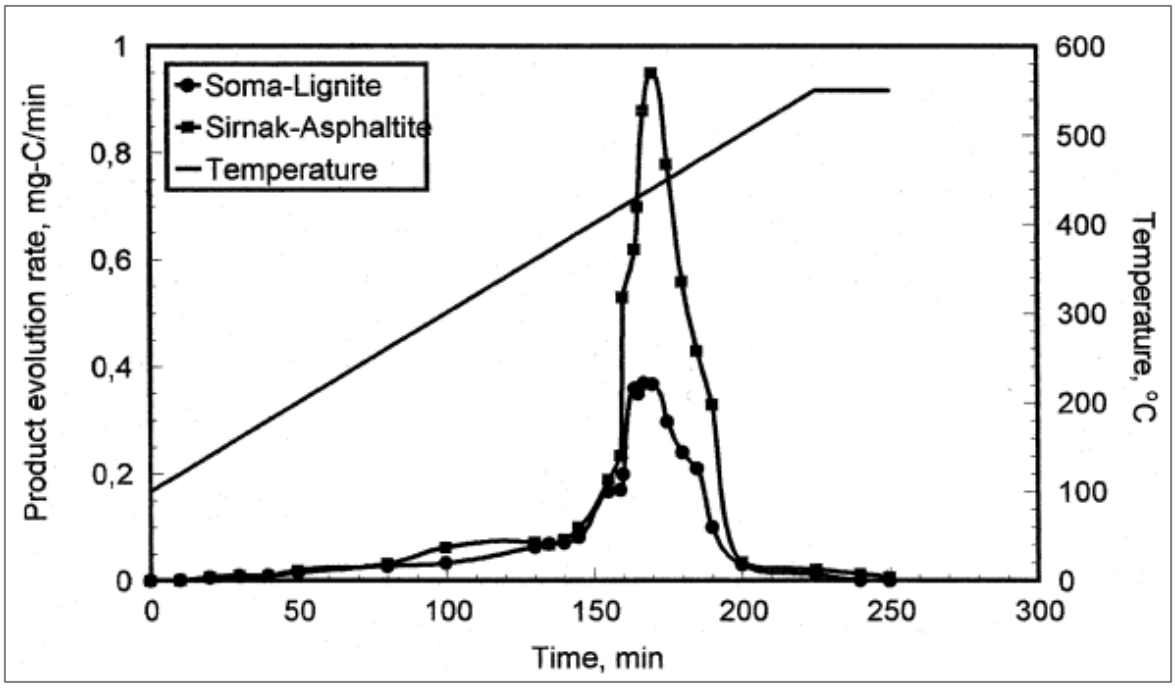
Bu çalışmanın özgün yönlerinden biri, asfaltitin termik ve katalitik pirolizinin akışkan yatak reaktörde incelenmesidir. Çalışmanın esas hedeflerinden birinin maksimum sıvı ürünlerin elde edilmesi ve onların hidrokarbon içeiğine bağlı olarak ileride ülke ekonomisine kazandırılabilmesidir. Bir diğer amaç, piroliz sürecinde elde edilen yan ürünlerin (gaz, katı vs.) ileride çevreci teknolojilerin kullanılmasıyla geri kazandırılabilmesidir. Ayrıca elde edilecek olan sıvı piroliz ürünleri ile hedeflenen asıl amaç çevre kirliliği yaratmayan ve klasik yakma sistemlerinde yüksek verimle yakılması mümkün olacak nitelikte sıvı yakıtların üretilebilmesidir. Bu sayede ülke için önemli olan yerli kaynakların enerji

sektöründe kullanılabilmesine önemli katkı sağlanmış olacaktır. Dolaysıyla, ülkemizde büyük rezervleri olan ve zengin hidrokarbon içeriğine sahip asfaltitlerin ileride piroliz, katalitik hidrokraking, hidrodealkilasyon vb. gibi kombine teknolojik yöntemlein kullanılmasıyla Türkiye sanayisine kazandırılması çevre ve ekonomi açısından önem arz etmektedir.

2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Literatürde asfaltit, asfaltitin prolizi, temizlenmesi ve kullanım alanı ile ilgili bazı çalışmalar aşağıda yer almaktadır. Şırnak ve Hazro asfaltiti üzerine çalışarak meyer yöntemiyle ciddi oranda piritik ve sülfatik kükürt giderme işlemini yapılmıştır. Onun dışında parçacık çapı, piroliz sıcaklığı ve piroliz süresi gibi etkenler deneylerde incelenmiş [1]. Yerli Şırnak asfaltitini, sabit yataklı bir reaktörde argon gazı altında 300 °C - 500 °C sıcaklıkta piroliz etmişler. Piroliz ürünlerinden C1 - C4, C5-C9, C10-C15 ve C16+ fraksiyonlarını elde etmişlerdir. 440 °C de sıvı ürünlerin % 30,1'nin n-parafin ve % 16,6'nin l-olefin olduğunu tespit etmişlerdir [2].

Şırnak asfaltitinin pirolizi üzerine çalışmış, %39 organik karbon, % 17'lik kısmının uçucu organik bileşenlere ve% 15,1'lik de katı kalıntı olarak elde etmiştir. Elde edilenler olefinik ve parafinik yapılarla beraber çok az da aromatik yapılar içerdiğini göstermiştir. Silopi asfaltitinin pirolizini kesikli bir deney düzeneğinde yapmış oluşan sıvı, gaz ve katı kalıntıya ısıtma hızının, piroliz sıcaklığının, vakumun ve sürenin etkisi araştırılmıştır. 30°C -1 dk ısıtma hızında sıvı verimi nispeten yüksektir. Isıtma hızının verimlere fazla etki etmemesinin sebebi denenen ısıtma hızlarının piroliz için yeterli olduğu şeklinde yorumlanabilir. C9 ile C30 arasında değişen bir karbon sayısı dağılımı gözlenmiştir. Hem doymuş ve hem de doymamış hidrokarbonlarda C11 – C15 arasındaki ürünlerin yüzdesi diğerlerine göre oldukça fazladır. Isıtma hızı arttıkça C20+ doymuş hidrokarbonların miktarı artmış ve doymamış hidrokarbonlarda ise fazla bir değişim olmamıştır. Sıcaklık ve zamanın bir fonksiyonu olarak linyit ve asfaltitin toplam ürün evrim oranı Şekil 2.1 de verilmiştir [3].



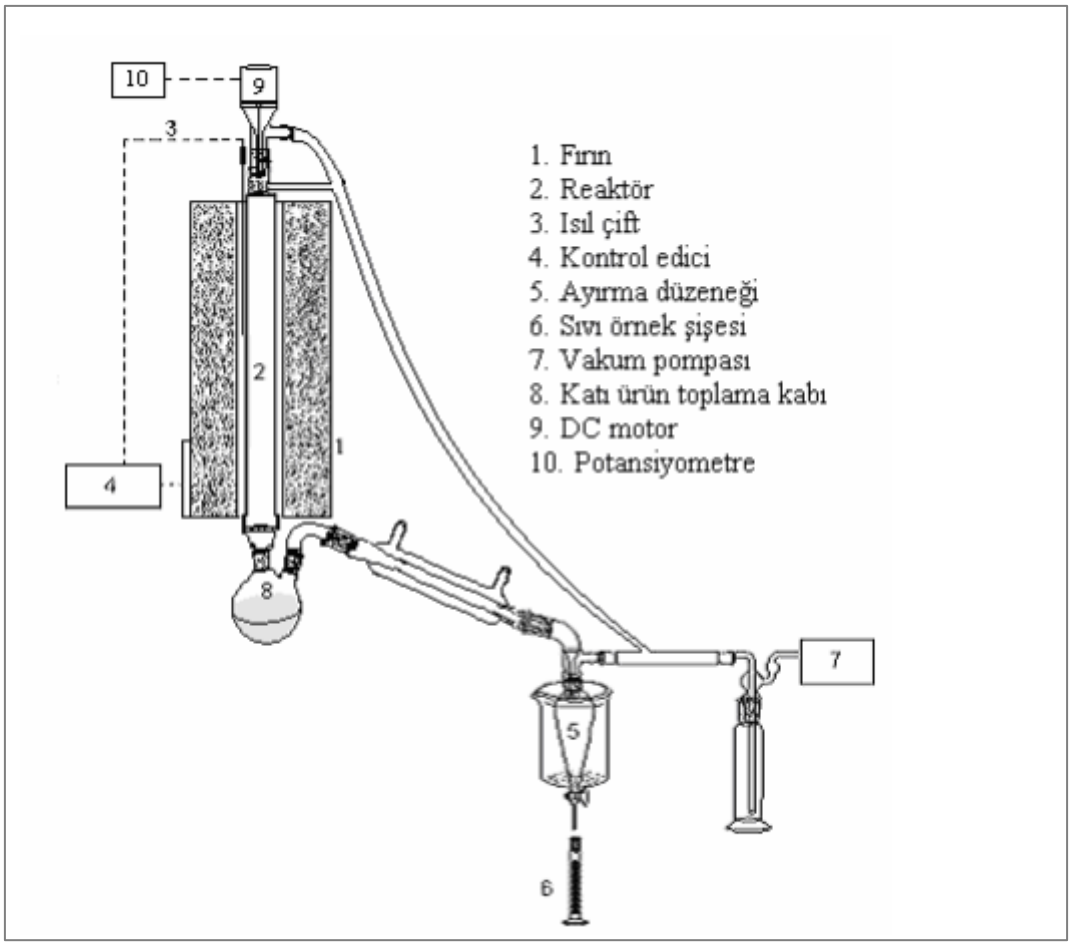
Şekil 2.1. Sıcaklık ve zamanın bir fonksiyonu olarak linyit ve asfaltitin toplam ürün evrim oranı [3].

Bir çalışmada Şırnak bölgesine ait 12 farklı damardan 55 asfaltit örneği ve Güneydoğu Türkiye'deki Raman ve Dinçer Petrol sahalarından iki petrol numunesi organik jeokimyasal yöntemler ile analiz edilmiştir. Asfaltitlerdeki toplam organik karbon (TOC) içerikler % 12 ile % 65 arasında değişmektedir. Tmax değerleri 428 °C ile 465 °C arasında değişir. Hidrojen indeksi 270 ve 531 mg HC /g TOC rakamları arasında değişir. Asfaltitlerin biyolojik bozunma seviyeleri, doymuş fraksiyonların GC analizleri ile incelenmiş ve hiçbiri ile orta derecede biyolojik bozunma bulunmamıştır. Asfaltit numunelerinin durumu, GC-MS analizi ile sağlanan biyomarker oranları ile değerlendirilmiştir. Raman – Dinçer yağlarının kararlı karbon izotop (13°C) analizleri -27 ‰ civarında değerler vermiş ve asfaltit örneklerinin asfalten fraksiyonları 26,8 ‰ civarında benzer değerler ortaya koymuştur. Asfaltitlerin petrol kökenli olduğu ve yüzeye yakın damarlarda katılaştığı ve jeokimyasal korelasyon ve çatlaklardaki petrol sızıntılarıyla karşılaşılması, Şırnak yöresi asfaltitleri ile Raman-Dinçer yağları arasında benzerlikler olduğunu düşündürmektedir [4].

Diğer bir çalışmada Ham ve demineralize Şırnak asfaltiti (SASP) ürün verimi ve farklı sıcaklıklarda uçucu madde miktarı tayini açısından incelenmiştir. İlk önce asfaltit numunesi, karbonatların ve organik yapılardan kaynaklı silikatların bertarafı için HCl, HNO_3, ve HF'e maruz bırakılmıştır. Daha sonra ham ve üzerinde çalışılmış yani asite yatırılmış asfaltit

numuneleri 450 °C ve 650 °C beş farklı sıcaklıklarda isotermal piroliz reaktöründe piroliz edilmiştir. Reaktörden elde edilen piroliz ürünleri ise daha sonra kapillary gas kromotografi'de analiz edilmiştir. Geri kazanılan Uçucu Hidrokarbonlar (VHR) ve Toplam geri kazanılan Hidrokarbonlar (THR) hesaplanmış ve artan sıcaklıkla VHR ve THR miktarında artış olduğu gözlemlenmiştir. Tersine, katı kalıntılarda azalma kaydedilmiştir. Karbonat ve piritlerin uzaklaştırılması uçucu ürün verimini düşürmektedir. Bunun yanında HF uygulanan numune için gaz ürünleri oluşumu artmaktadır. Reaktör boyunca karbon dengesi, katı kalıntılardaki karbon miktarı değerlendirilmiş ve asfalten ve preasfalten fraksiyonları hesaplanmıştır. Ek olarak n-parafinler ve 1 olefinler Karbon numaralarına göre gruplandırılmıştır [5].

Başka bir çalışmada vakum altında free-fall reaktörde flash piroliz yönetimi ile asfaltit numuneleri üzerinde çalışmıştır. Bu çalışmada yine pirolizi etkileyen etkenler üzerine araştırma yapılmıştır. Yapılan çalışmada 700 °C piroliz sıcaklığı, 2 g/dak. besleme hızı ve 0,075-0,250 mm aralığındaki partikül boyutu ile asfaltit numunesi pirolizden kütlece %13 sıvı ürün elde edilmiştir. Farklı piroliz şartlarında elde edilen piroliz ürünleri gaz kromotograf/kütle spektroskopisinde (GS/MS) analiz edilmiş ve piroliz ürünü olan sıvı üründe C5'ten C10'a, C11'den C15'e, C16'dan C20'ye ve C20+ hidrokarbonlar olduğu belirlenmiştir. Şekil 2.2'de deney sisteminin şematik diyagramı verilmiştir.



Şekil 2.2. Sezer ve arkadaşlarının kullandığı deney düzeneğinin şematik diyagramı

Deney sonuçlarına göre artan sıcaklıkla doymamış hidrokarbon miktarı artarken doymuş hidrokarbon miktarı azalmaktadır. Artan sıcaklıkla C5-C10 arası doymamış hidrokarbon yüzdesi sürekli artarken 750 °C ye kadar C11-C15 doymamış hidrokarbon yüzdesi artmakta ve 750 °C sonrasında azalmaktadır. Katı kalıntı fonksiyonel grup analizleri FT-IR spektroskopide yapılmıştır. Ayrıca katı kalıntı kaba analiz sonuçları sabit karbon ve kül miktarının artan sıcaklıkla arttığını gösterilmiştir [6].

Yüksek uçuculuğa sahip Birleşik Krallık kömürünün mineral maddesi üzerinde önce HF ve ardından HF'nin ardından HNO_3'ün etkisini incelenmiştir. Tek başına HF kullanılarak kül seviyesinin %7,90'dan %2,6'ya ve numuneyi 3,51 M HF ve ardından 1,26 M HNO_3 ile reaksiyona sokarak %2,8'den yaklaşık %0,6'ya düşürülebileceğini bildirdiler [7]. Tek ve ardışık ön işlemle linyitin demineralizasyonunu incelendi, Örnekler %10, 20' ve %30 NaOH, %10 HCl ve %10 H_2SO_4 solüsyonları ile demineralize edilmiştir. Daha sonra NaOH ile muamele edilmiş numuneler % 10 HCl ve %10 H_2SO_4 solüsyonları ile reaksiyona

sokulmuştur. Tuncbilek linyitinde%30 NaOH ve%10 HCl etkisiyle düşük oranda %3,3 kül elde edilmiştir. NaOH, HCI ve H2SO4 çözeltilerinin tekli ve ardışık muameleleri ile linyit numunelerinin demineralizasyon sonuçları çizelge 2.1'de verilmiştir. [8].

Çizelge 2.1. NaOH, HCI ve H2SO4 çözeltilerinin tekli ve ardışık muameleleri ile linyit numunelerinin demineralizasyon sonuçları (ağırlıkça %, df)

NaOH con. (%)	Ash level	Successive demineralisation			
		10% HCl		10% H_2SO_4	
		Ash level	Demin. degree	Ash level	Demin. degree
Tunçbilek lignite					
0	30.3	24.6	18.7	22.1	27.1
10	28.1	17.4	42.7	16.4	46.1
20	28.9	14.2	53.3	14.2	53.3
30	26.0	10.2	66.2	10.6	65.1
Mengen lignite					
0	15.4	5.3	65.7	6.2	59.5
10	18.8	3.9	74.5	6.2	59.8
20	17.0	3.8	74.9	8.4	45.6
30	15.0	3.3	78.3	9.9	35.7

Demin.: demineralisation, con.: concentration.

Asfaltit ile ilgili, bir dizi yüzdürme testinin sonuçlarını bildirilmiştir. Bununla birlikte, asfaltitin yüzdürme davranışı, sınırlı bir perspektiften ele alınarak, kollektörsüz durumda en düşük kül içeriği (%15,4) ancak çok düşük (%27) yanıcı geri kazanım ile ürün bulunmuştur [9].

Asfaltit ile ilgili bir başka çalışma ise noniyonik ve iyonik toplayıcıların karşılaştırması gerçekleştirilmiştir. Gazyağı kullanılarak %58,7 yanıcı verimi ile %27,3 kül veren temiz bir asfaltit elde edilmiştir. Asfaltitlerin demineralizasyonu ile ilgili birkaç çalışmanın yanı sıra, mineral maddenin uçucu ürün gelişim hızı ve ürünlerin bileşimi üzerindeki etkisini inceleyen detaylı bir çalışmaya literatürde hiç rastlanmamıştır [10].

Karbon içerikli katı malzemelerin gazlaştırma reaktifliğinin, yüksek oranda oluşum koşullarına bağlı olduğu bilindiğinden, Arjantin asfaltitinden hazırlanan kömürün yapısına etki eden piroliz koşulları üzerine kapsamlı bir çalışma yapmışlardır. Çalışma kapsamında, kömür parçacıklarının elektron mikroskop taraması ve yüksek çözünürlük aktarımlı elektron mikroskobuyla fiziksel morfolojik karakterlerinin belirlenmesi ile desteklenen, X-ray ışınımı ile kömür yapısının nitelik ve nicelik analizlerini yapmışlardır. Piroliz sıcaklığının etkisi, ısıtma hızı ve sıcaklığın en üst noktasında tutma zamanı, sabit yataklı tübüler reaktörde ayrı ayrı incelemişlerdir. Ek olarak, düşüm tüplü fırın reaktörü (drop tube furnace

reactor) kullanılarak ayrı kömür (char) parçacıklarının sıcaklık-zaman verilerindeki değişimlerin toplam etkisini değerlendirmişlerdir. Aromatik kalıntılar ve kristal karbon bölümlerinin kanıtlarıyla, karbonlu matrisin yüksek ısıl işlem sıcaklıklarında yeniden düzenlenmesini sağlaması nedeniyle piroliz koşullarının asfaltitten üretilen kömürün (char) yapısına olan güçlü etkileri deneysel sonuçlarla gözlemlenmiştir. Asfaltit türevi kömür partiküllerinin ortaya çıkan fiziksel morfolojisinin, ısıtma işlemi sırasında bir sıvı fazın ortaya çıkması nedeniyle, uçucu maddenin salındığı ısıtma hızından derinden etkilendiğini bulmuşlardır. Piroliz koşullarının asfaltit türevi karakterlerin kimyasal ve fiziksel yapısı üzerindeki etkileri, kömür parçacıklarının fiziksel morfolojisinin SEM (taramalı elektron mikroskobu) ve HRTEM (yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu) ile karakterizasyonu ile tamamlanan nitelik ve nicelik XRD analizleri ile araştırılmıştır. Sıcaklık, ısıtma hızı ve en yüksek sıcaklıkta bekletme süresinin etkisi FB (fixed bed, sabit yataklı) tübüler reaktörde üretilen ısıl işlemlerle ayrı ayrı incelemişlerdir. Isıtma hızı 20°C/dk'ya eşit veya büyük olduğunda, ham asfaltit materyalinin yumuşak veya viskoz sıvı şeklinde eriyen kekleşmiş kömür şeklinde davrandığı ve katılaşma sonucunda da hücresel sert gri metal kütlesine benzer bir şekil aldığını görmüşlerdir. Asfaltit malzemesinin düşük sıcaklıklarda kısmi erimesinin teknolojik bir bakış açısından düşünülmesi gerektiğini, çünkü uçucu gazlardan arındırılma işlemi sırasında bir sıvı fazın ortaya çıkması, büyük ölçekli bir gazlaştırma reaktörünün düzgün çalışmasını bozabileceğini ve katılaşma üzerine gazların ve katıların karşı-akım akışını bozabilecek aglomeralar (zayıf kuvvetlerle bağlanmış, topaklanmış materyaller) oluşturabileceği sonucuna varmışlardır [11].

Mendosa ve Neuquén eyaletleri, Arjantin Alanlarından gelen asfaltitlerin kimyasal çalışmalarının sonuçları ve bunların işlenmesine yönelik beklentiler sunmuşlardır. Bu doğal kömür benzeri maddelerin maltenik, asfalten-karbenik ve karboid bileşenlerinin bileşimi ve yapısal özellikleri araştırılmış. Asfaltitlerin termal sıvılaştırılmasına ilişkin laboratuar deneyleri gerçekleştirilmiş ve bunlar; kademeli olarak 600°C'ye yükselen sıcaklıklarda yıkıcı damıtma (piroliz); 25'ten 350'ye veya 450°C'ye 5°C/dk'lık bir oranda programlanmış sıcaklık artışı koşulları altında ve reaksiyon ürünlerinin düz geçişli dizel petrol distilatıyla aynı anda seyreltilmesiyle termal imha; incelenen numunenin sabit koşullar altında ısıl işlemi (su, tetralin veya n-dekan içinde bir saat boyunca 350°C'de); ve akış koşulları altında asfaltit numunelerinin termal imhası (reaktörün su veya dekan ile sürekli yıkanması, sıcaklık 25'ten 500°C'ye yükselen, farklı sıcaklık seviyelerinde periyodik numune alma ile). En büyük sıvı yakıt verimi, termal imha işlemi ile hidrokarbon ortamında 400-450°C'den düşük

olmayan sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinde ve ürünlerin reaksiyon bölgesinden sürekli olarak uzaklaştırılmasıyla elde edilmiş. Arzu edilen hidrokarbon ürünlerinin verimi, dekan reaksiyon ortamı olarak görev yaptığında asfaltit organik kütlesinin ağırlıkça %25'ine ulaşmış ve bu çözücünün gerçek petrol (dizel) damıtığı ile ikame edilmesiyle ağırlıkça %70'e kadar arttırılabileceği tespit edilmiş. Deneylerinde, asfaltitlerin termal sıvılaştırılmasının, reaksiyon bölgesinden kalıcı olarak elimine edilen yıkım ürünleri ile, 400-450°C'den düşük olmayan sıcaklıklarda hidrojen verici çözücü ortamında gerçekleştirilmesi gerektiğini göstermiş. Bu koşullar altında, işlemin maksimum verimi, yani en değerli hidrokarbon yağlarının en büyük verimi gözlemlenmiş. Bu koşullar altında, çözücü olarak n-alkanlar kullanılıyorsa, asfaltit organik kütlesinin yaklaşık %70'i, %25'e kadarı yağlı olanlar dahil olmak üzere, çözünür maltenik maddelere dönüştürülebileceği tespit edilmiş. Dallı ve halkalı hidrokarbonlar bakımından zengin bir ortam radikal üretmeye ve dolayısıyla asfaltit bileşenlerinin zincir yıkım reaksiyonlarında yer almaya daha yatkın olduğundan, gerçek petrol damıtığı (dizel) kullanıldığında yağ verimi %70'e kadar arttırılabileceği tespit edilmiş. Reaksiyon ortamına bir oksit katalizörünün (hematit) eklenmesi, asfaltitlerin dönüşüm derecesini artırdığı, ancak sadece değerli olmayan asfaltenler ve uygun olmayan karbenler elde edildiği bildirilmiş [12].

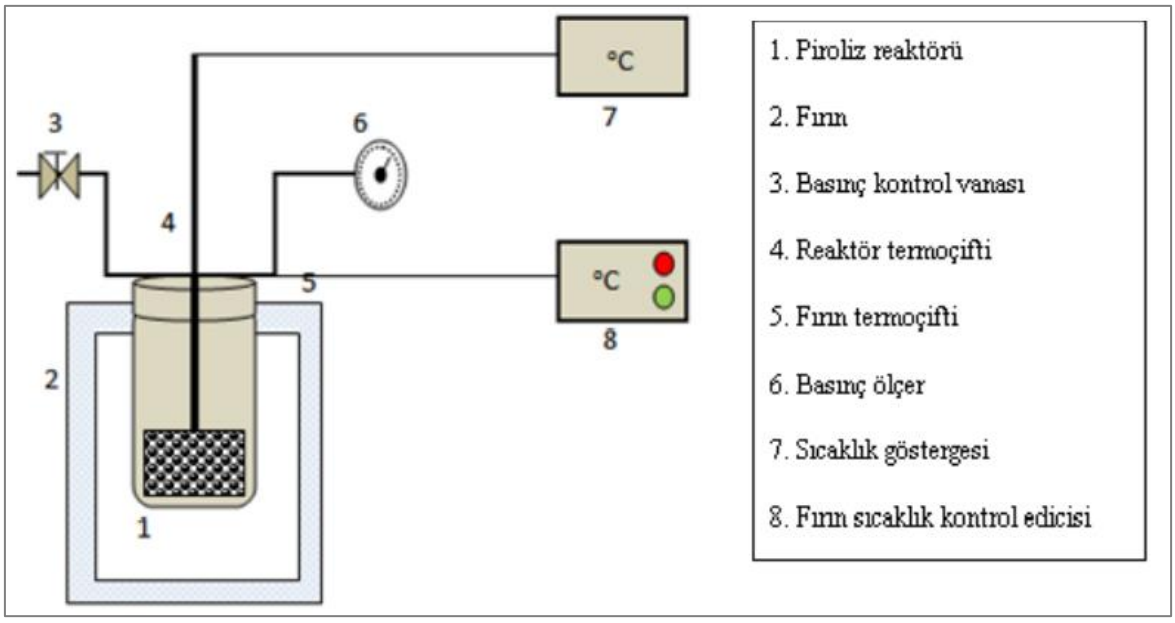
Bir çalışmada Şırnak Silopiden alınan asfaltiti B160/220 bitümüne %2, %4, %6 ve %8 oranlarında eklemişler. Bu karışımın mekaniksel ayrıntılarını incelemeye almışlar. Asfaltit eklenmesi ile standart nufüz azalmış, viskozite ayrıca karışım şeklinin yükselişi, yumuşaması ve faz açısı mıktarlarında ise çok önemli değişimler görülmemiştir. Marshall örnekleri için analız sonuçlarında bitüme asfaltit eklenmesi ile kalıcı Marshall kararlılığında, dolaylı çekme oranında, 15°C, 25°C ve 35°C sıcaklıklardaki esnemezlik modülünde ve yorulma süresinde artışlar rastlanmıştır. Sonuçta, bitüme belli miktarlarda asfaltit eklenmesinin rütübete karşı mukavemetini ve mekaniksel yapısını olumlu yönde etkilemiştir analiz edilen karışımlarda ise %4 asfaltit eklentisi optimum olduğu tespit edilmişitr [13].

Diğer bir çalışmalarında genel olarak bitümlü şistlerin %50'sine yakını bileşimi magnezyum ve kalsiyum karbonatlardan oluştuğunu; bu mineraller kalsine edildiği zaman, SO_2 tutma özelliği olduğu bilindiğini ve akışkan yataklarda, SO2 tutma işlemi için kullanıldığını; oksijensiz veya oksijence fakir ortamda piroliz yapıldığı zaman (480-540°C) bu minerallerin H_2S tuttuğunu bildirmişlerdir. Piroliz sıcaklığı 760°C civarına çıkarılınca, oluşan H2S'in tümünün tutulabildiğini rapor etmişlerdir [14].

Orenburg bölgesinden Ivanovskoe asfaltitinin, asfaltenlerinin, yağlarının, benzen ve benzen-etanol reçinelerinin iki aşamalı (400, 650°C) flaş pirolizinin uçucu ürünleri, gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC-MS) ile online olarak karakterize etmişlerdir. Tanımlanamayan bileşiklerin "çözülemeyen kompleks karışımı" her iki sıcaklıkta da hakim olduğunu tespit etmişlerdir. 400 ve 650°C'de elde edilen ürünlerde tanımlanan bileşiklerin bileşimleri, özellikle reçineler ve asfaltenler için önemli ölçüde farklılık göstermiş. 650°C'de, tüm numuneler için ürünler, alkanların homologlarını içeren aynı bileşik seti ile karakterize edilmiş; α-olefinler; sikloheksanlar, pregnanlar ve steranlar, cheilanthanlar ve hopanlar; hopenler, mono-, bi- ve tri- halkalı aromatik hidrokarbonlar ve benzo- ve dibenzotiofenler. Bu bulgu, bu bileşiklerin çoğunun, doğal asfaltitin reçineli asfaltenik bileşenlerinin moleküllerinin yapısal birimleri olarak "bağlı" biçimde meydana geldiğini doğruladığını tespit emişler. Yüksek kükürtlü doğal asfaltit ve yağları, benzen ve etanol-benzen reçineleri ve asfaltenlerin flaş pirolizinin düşük sıcaklık (400°C) ve yüksek sıcaklık (650°C) basamaklarında üretilen uçucuların bileşiminin kuvvetli olduğu bulunmuş. Uçucu ürünlerde tanımlanan bileşiklerin bileşiminde 400°C'de pirolize edilen test numuneleri arasında önemli bir fark var olduğu belirlenmiş. Reçinelerin ve asfaltenlerin piroliz ürünlerindeki liste bileşikleri ve homologların çeşitliliği, asfaltit ve yağları için olanlardan daha az olduğu tespit edilmiş. Alkanların reçineler ve asfaltenler için maksimum moleküler kütle dağılımı, yağlara göre daha yüksek moleküler kütlelere doğru yer değiştirdiğini; aksine, alkilbenzenlerin MMD maksimumunun daha düşük kütlelere kaydırıldığı tespit edilmiştir. Ürünlerde α-olefinlerin varlığı tek başına asfaltenlerin karakteristiği ve hopenlerin görünümünün sadece reçineleri karakterize ettiği ifade edilmiştir. Aynı çeşit bileşiklerin (normal ve izoprenoid alkanlar; a-olefinler; sikloheksanlar, cheilanthaneler ve hopanlar; hopenler, pregnanlar ve steranlar; mono-, bi-, tri- ve tetrasübstitüe alkilbenzenler; naftalinler, fenantrenler ve antrasenler ve benzo- ve dibenzotiyofenler) yüksek sıcaklıklı (650 °C) flaş pirolizi aşamasının ürünlerinde saptanmasının, bu bileşiklerin çoğunun, incelenen asfaltit bileşenlerinin moleküllerinde yapısal birimler olarak varlığını doğruladığını belirlemişlerdir. Bu çalışmada elde ettikleri sonuçlar, yağların, yüksek sıcaklıktaki flaş piroliz ürünlerinde tanımlanan bileşiklerin "bağlı" formda meydana geldiği uçucu olmayan makromoleküler varlıklar içerdiğini göstermiş. Naftalenler, fenantrenler, antrasenler ve benzo- ve dibenzotiyofenler gibi reçine ve asfalten moleküllerinin yapısal birimleri birbirine bifenildeki halkalar gibi veya metilen köprüsü veya kısa (2-5 karbon atomlu) polimetilen zinciri ile bağlandığını ifade etmişler. Benzotiyofenler ve alkil-benzenler durumunda, polimetilen aralığının 20-25°C atomu kadar uzun olabileceğini

bildirmişler. Diğer reçine ve asfalten birimlerine parafin zincirleri ile bağlanmanın da siklo-heksanlar, keilantanlar, hopanlar, pregnanlar ve steranlar için tipik olduğunu, parafin zincirleri, reçine ve asfalten moleküllerinin çevresinde 35 °C atomuna kadar uzunlukta alkil ikame edicileri olarak da oluşabileceğini tespit etmişlerdi [15].

Deneysel bir çalışmada yüksek basınç ve sıcaklığa dayanıklı bir sistemde, 250 mL hacmli bir otoklav reaktörde piroliz deneylerini yapmıştır. Otoklav reaktörde basınç için basınç ölçer, gazın da giriş-çıkışını kontrol etmek için vana kullanmıştır. Reaktörün iç sıcaklığı bir termoçiftle ölçülmüştür. Deneyler şekil 2.3'teki şematik gibi bir düzenekte yapılmıştır. Otoklav reaktörü yüksek sıcaklıklı bir fırına konulmuştur. Yapılan deneyler 350, 375, 400 ve 425 °C sıcaklıklarında ve azot ortamında yapılmıştır. Bu çalışmayla PS ile Silopi asfaltitinin katalizörlü ve katalizörsüz olarak ayrı ayrı ve birlikte piroliz edilmiştir. Deneysel çalışmalar, N_2 atmosferinde ve 350-425 °C sıcaklığında kesikli bir sistemde yapılmıştır. Katalitik deneylerde ise ZSM-5 ve MCM-41 modeli zeolit katalizörlerle bu katalizörlere ıslak emdirme yöntemiyle Co ve Ni metalleri eklenmiş ve yeni katalizörler kullanılmıştır. Piroliz ve eşpirolizden elde edilen reaktör içeriğinin vakum altında (400 °C) damıtılmasıyla sıvı ürün üretilmiş, geri kalan kalıntı ise katı ürün olarak elde edilmiştir. Sıvı ürünler GC-MS ile analiz edilerek içerdiği bileşenler bulunmuştur ve miktarları ortaya çıkmıştır. Sıcaklık, katalizör türü, Asfaltit/PS oranı ve hammadde/katalizör oranı gibi deney parametrelerinin sıvı, gaz, katı ürün ve toplam (sıvı+gaz) verime etkileri incelenmiştir. Sonuçlara göre katalizörsüz PS pirolizinde en yüksek sıvı verimi 400 °C'de, %62,15 elde edilmiştir. GC-MS analizlerinde sıvı ürünler çoğunlukla C6-C17 aralığında olmuştur. PS'nin pirolizinde 0,5 Ni-MCM-41 katalizör ve 400 °C sıcaklıkta en fazla dönüşüm % 69,77 olarak belirlenmiştir. PS/Asfaltit eşpirolizinde ise en yüksek sıvı verimine %38,85 olarak 400ºC sıcaklıkta ulaşılmıştır. PS/Asfaltit eşpirolizinden sıvı ürün çoğunlukla C4-C22 aralığında bulunmuştur. Zeolit katalizörleri piroliz ve eşpirolizde gaz ürün verimini artırmıştır. Sarıkayanın deneyinde kullandığı piroliz deney düzeneğinin şematiği şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Sarıkaya'nın deneyinde kullandığı piroliz deney düzeneğinin şematik gösterimi [16]

3. AKIŞKAN YATAKLI REAKTÖR, PİROLİZ, ASFALTİT

3.1. Akışkanlaşma ve Akışkan Yataklı Reaktörler

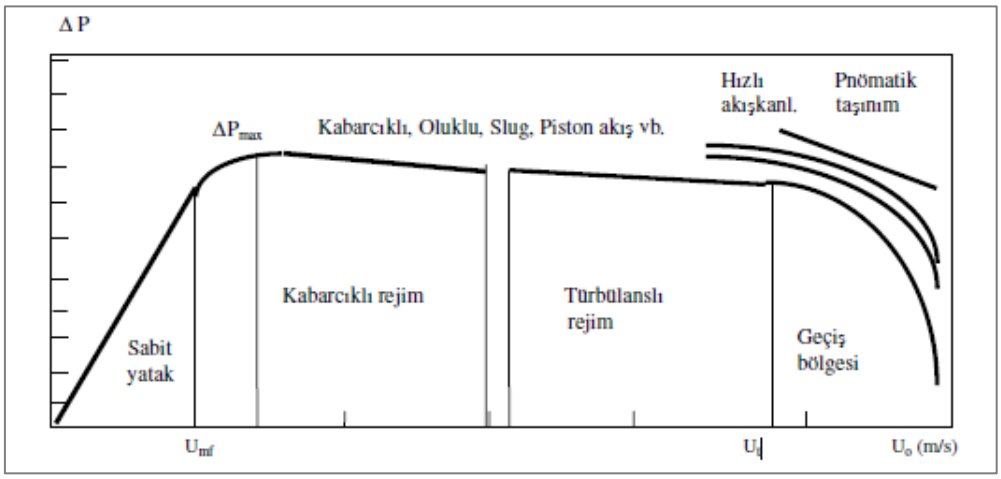
Akışkanlaşmanın tanımı gaz ve sıvının etkileşim halindeki küçük katı parçacıkların akışkan özelliğine gelmesidir. Akışkanlaşmada, parçacıklara gelen yerçekimi kuvveti ve atalet eşitlenir ve akımda, kütle çekimi etkisi altında olmadan yarı asılı olarak kalırlar. Akışkan yatak, alttan verilen gaz akımıyla oluşur. Daha sonra gaz verilmeye devam edince gaz partiküller arası boşluklardan yukarıya doğru yataktan ayrılır.

Hava debisi artınca yatak boyunda düşen basınç direk artmaya neden olur. Basınç düşümü, gazın ve parçacıkların arasındaki sürtünmeden oluşur. Gaz akışı biraz artırılırsa, parçacıklar ayrılmaya başlar ve parça titreşir. Böyle bir yatağa genleşmiş yatak denir. Akışkan ile katı arasındaki herhangi bir basınç düşüşü, o bölümdeki katı ve sıvının kütlesine yaklaşık olarak eşit olmalıdır. Yani alttaki tanecikler üstteki taneciklerin ağırlığını hissetmezler. Bu nokta akışkanlaşmanın başlangıcıdır. Böylece, yataktaki parçacıklar gaz akışı ile kaldırılır ve sistem akışkan özelliğine varmaktadrı. Bu seviyeden itibaren yatak basınç düşümü sabit kalır. Böylece yatağın basınç düşüşü, kaldırma kuvveti yatağın ağırlığına eşittir.. Bu noktaya, minimum akışkanlaşma hız denir ve U_{mf} ile gösterilir. Yatak minimum akışkanlaşma durumundadır. Akışkan yataklı sistemlerde en önemli tasarım ve işletme parametrelerinden U_{mf} dir. Minimum akışkanlaşma hızı seviyesinden itibaren yatak basınç düşüşü sabit kalır. Akışkan yatak sisteminin tipine göre gaz hızına bağlı, basınç düşüm eğrisi aşağıda verilmiştir [17].

Minimum akışkanlaşma hızının üzerindeki hızlarda yatak, kabarcıklar veya dengesizlikler olmadan eşit şekilde genişleyerek yatakta tek tip yüzme sağlar. Yatağın basınç düşümü akışkan hızı artınca da sabit kalır. Şekil 3.1'de akışkan hızının artışı ile birlikte kabarcık oluşumu başlar, yatak yüksekliği fazla değişmez. Bu tür yataklara kabarcıklı akışkan yatak veya "heterojen akışkanlaşmış yatak" denir. Kabarcık oluşumu ise genelde, parçacık ve akışkanın yoğunluklarıdaki fark arttıkça görülmektedir. Düşük viskoziteli bazi akışkanlarda ise yüksek gözenekli, büyük parçacıklarla çalışmalarda kabarcıklaşma ihtimali yüksektir. Parçacıklar arası kuvvetler arttıkça kabarcıklanma azalır. Bu yüzden bu karmaşık ve dinamik sistemin davranışlarını teori şeklinde belirlemek kolay değildir. Yatak yüksekliğinin yatak çapına orantılı büyük olduğunda "yığışma" (slugging) meydana gelir. Difüzyon eleklerinde

akışkanın deliklerden akmasıyla oluşan kabarcıklar yatağın yüzeyine ulaşmadan önce birleşerek üzerinde kalan malzemenin alttaki malzemeden ayrılmasına neden olur. Genelde bu durum istenilmez, verimin ve ısı aktarımının kötüleşmesine neden olur. Akışkan hızı yükselirse bazı küçük parçacıklar terminal hızlarına erişir ve sistemi terk eter. Bu duruma "dönüşüm aşaması" denir. Malzeme miktarı azaltılarak yerine yeni malzeme gelir. Yatak malzemesi azaldığında basınç düşümü, yeni malzeme eklenmemekte olup basınç düşmeye başlar demektir. Akışkanlaşma yöntemi genel olarak, 10μm ve 3mm arasındaki parçacıklara uygulanır. Toz şeklineki malzemeler, ultra küçük (0,1 – 1,0 μm), süper küçük (1,0 – 10 μm) ve partiküllü (10 – 100 μm) olarak sınıflandırılır ve 100 μm'ye kadar alt sınıflara bölünürler. Tanecikli katılar, boyutları 100 μm ile 300 μm arasında olan malzemelerdir ve parçalanmış katılar, 3 mm'den büyük amorf parçacıkları içerir [17].

Katı parçacıklarının ve akışkanın özellikleri akışkanlaşmanın düzgün ve aynı zamanda kabarcıklı olması ile bağlantılıdır. Parçacıkların karışma hızı, kabarcıkların büyüklüğü ve heterojenlik durumunu etkileyen etkenler, yatak geometrisi, gaz akışkan hızı, dağıtıcı elek, yatak içi bölme, engel ve ısı değiştiriciler olarak bilinir. Akışkanlaşmış bir yatak genelde kaynayan bir sıvının fiziksel özelliklerini göstermekte olur. Yatağa atılan bir cisim, yoğunluğuna göre ya yüzer ya da batar. Yatak bir tarafa eğilirse yatağın üst yüzeyi yatay klaır. Yatak birleştirildiğinde ise serbest yüzeyleri eşitlenir. Akışkan yatağı içeren kapta bir noktada bir delik açılınca, katı taneler akışkanla birleşip o noktadan statik basınçla orantılı olarak şiddetle fışkırmakta olur. Kısacası, akışkan yatak, Newtonian olmayan bir akışkanın özelliklerine sahiptir, Şekil 3.1'de verilmiştir [17].



Şekil 3.1. Yatak basınç düşüşünün gaz hızı ile degişimi, akışkanlaşma rejim bölgeleri [17]

Yerçekiminden etkilenmeyen, akışkanlaşmış bir yatak sıvı özelliklerine benzer, farklı seviyelerde, statik basınçta bulunulan seviyeden daha yüksek olur ve parçacıkların ağırlığına yaklaşık eşit olarak alınır. Yatağın yüzeyi düzdür ve içindeki kabın şeklini alır. Kabın etrafında bir yerde delik açılınca, parçacılar üzerindeki basınçtan dolayı fışkırmakta olur. Bir cismin yoğunluğu yatak yoğunluğundan yüksek ise batar, hafif ise yüzer. Yatak içerisinde parçacıklar iyice karıştırılırsa, yatak ısındığında homojen bir sıcaklık dağılımı oluşur. Gaz hızının artması, yatak türbülans enerjisindeki artış nedeniyle yatak hidrodinamik davranışta çok değişmelere neden olur. Gaz hızında olan artış, yatakta bir akışkanlaşma rejiminden başkasına geçmesine sebep olur. Basınç düşümü değişimi geriden geldiğinde, hız yavaşça azaltılarak izlendiğinde bu kambur görülmeyecektir. Akışkanlaşmada parçacıklar arasında oluşan sürtünme kuvvetlerinin yenilmesi zorunluluğudur. Akışkan hızı kademeli olarak düşürüldüğünden, yatak yerine oturana kadar sürtünme kuvveti oluşmadığından dalgalanma olmaz. Bir akışkanlaşma için düşük parçacık yoğunluğu, küçük parçacık boyutu, homojen parçacık boyutu dağılımı, küresele yakın parçacıklar ve yüksek akışkan yoğunluğu şartları aranır [17].

Akışkanlaştırmalar genellikle gaz veya sıvı hızına ve yoğunluk ve parçacık boyutu gibi faktörlere bağlıdır. Hava katı yakıtlı kazanın alt kısmından geliyor ve herhangi bir değişikliğe neden olmadan yataktan geçer. Sadece kolondaki basınç düşüşü algılanır. Ancak parçacıklar durağan hale gelir ve yatak yüksekliği değişmez. Bu sisteme sabit yatak denir. Çünkü yatak genleşmez ve hidrodinamik süreçte katılar etkileşime girmez[18].

Bu aşamadan sonra kazan tabanından gelen havanın hızı arttırılırsa hava taneciklere daha fazla kuvvet uygular ve tanecikler arasında yerçekiminin neden olduğu aşağı yönlü kuvvetler azalır. Hız daha da artırılırsa, yükselen havada asılı partiküllerin olduğu gözlemlenir. Böyle bir duruma akışkanlaşma denir, yani parçacıkların kütlesini dengeleyen yeni başlayan akışkanlaştırmada akışkan ile parçacık arasındaki sürtünme kuvveti minimumdur. Gazın bu haldeki hızına U_{mf} denir.

Gözlemlenen fiziksel olgular, minimum kaynama noktasından sonraki fazda akışkan hızının artması ile birlikte akışkanlaşma aşamalarını oluşturur. Farklı akışkan hız aralıklarında bu olgular birbirinden farklıdır ve karakteristik özelliklere sahiptir. Yatağın yüzey durumunu değiştirmeyen minimum akışkan yatak modunda hava hızı daha da arttırılırsa, yatak içinde hava kabarcıklarının oluştuğu ve kabarcıkların yataktan ayrıldığı görülebilir, bu da

kaynamaya benzer bir resim gösterir. Yatak bölgesi ile onun üzerindeki serbest bölge arasında ayrım yapmak kolaydır. Bu aşamadan sonra gaz hızı arttığında veya yatak boyutu arttığında kabarcıklar büyümeye başlar. Bu durumda kabarcık tabakasına slugging denir. Hava akışı daha da arttıkça, kabarcıkların çapı artar ve yatak içinde daha büyük boşluklar oluşturmak için birleşir. Bu duruma türbülanslı akışkan yatak denir. Bu durumda, katılar yüksek bir katı içeriğine sahiptir ve birbirine bağlı gruplar halinde bulunur. Türbülanslı durumdaki gaz akış hızı biraz daha artarsa hızlı akışkanlaştırma aşaması başlar. Bu hızlı akışkan yatak rejimini atlamak, kolonun alt kısımlarında nispeten yüksek katı konsantrasyonu olan bir bölge ile sonuçlanır. Yatağın üst kısımlarında, kolonun ortasında gazlar ve katılar yukarı doğru hareket eder. Aşağı doğru hareket, duvarın yakınındaki aynı alanda gerçekleşir. Kolona giden kütle akışı, yatak bölgesinde sabit bir minimum sıcaklığı korumak için yeterli olmalıdır. Gaz hızı, hızlı akışkan yataklı rejimde daha fazla artırılırsa, nihai hidrodinamik sistemi oluşur bu sisteme pnömatik denir. Bu sistemde gaz hızı tüm katıları yukarıya taşıyacak kadar yüksektir. Hızın bu noktadan daha fazla artırılması kolonun hidrodinamik yapısında değişikliğe neden olmaz (Ergun, 1952; Baysal, 2007).

3.1.1. Partikül boyutu ve çevre koşulları

Akışkan yataktaki taneciklerin boyutuna göre, akışkanlaşma dörde ayrılırlar. Grup A; Bu grup, düşük yoğunluklu (<1400 kg/m^3) ve ortalama çapı 20-100 μm olan partikülleri içerir. Bu grubun parçacıklarını içeren katmanlarda, ilk kabarcık hızı Umb ile ilk akışkanlaştırma hızı U_{mf} arasındaki genişleme çok önemlidir. Yanmamış kömür taneciklerini örenek verebiliriz. B grubu; Bu grup, yoğunluğu 1400-4000 kg/m^3 ve ortalama çapı 40-500 μm olan partikülleri içerir. A grubuna bakıldığında parçacıklar arası kuvvetler daha küçük olduğu için ihmal edilebilirler. Köpüklenme minimum yüzme hızında veya biraz üzerinde başlar. Bu grubun tipik parçacıkları silis kumu ve tuzdur. Grup C'de, çapı 30 μm'den küçük parçacıklar içindir. Bu gruptaki maddelerin akışkanlaşması çok zordur. Çünkü tanecikler arasındaki bağ kuvvetleri akışkan taneciklerine etkiyen kuvvetlerden daha fazladır. Partiküllerin karıştırılmasının zorluğundan dolayı yatak ile yüzeyler arasındaki ısı transferi A veya B grubuna göre daha kötüdür. Bu grubun tipik parçacıkları un ve çimento olabilir. Çapı 600 μm'den büyük olan yoğun parçacıklar da grup D'ye aittir. Minimum akışkan yatak hızı ile kabarcık yükselme hızını birleştiren aşağıdaki kriterler D grubu parçacıklar için geçerlidir. Partiküllerin çoğunun yoğunluğu 103 kg/m^3'ten büyüktür. Bu kriter, çapı 1 mm'den büyük parçacıklar için uygundur. Fazlar arasındaki gaz akış hızı kabarcık yükselme

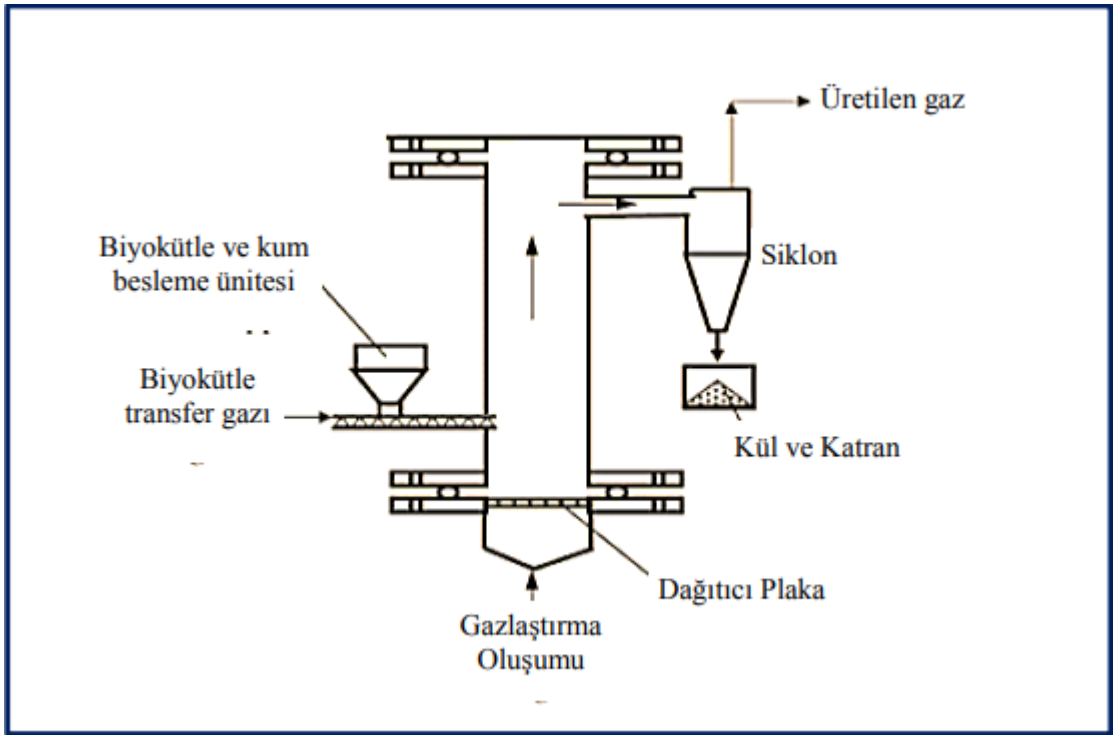
hızından büyük olduğunda, akış türbülanslı olduğunda ve yatak genişlemesi çok küçük olduğunda parçacıklar D grubuna aittir. Bu grubun örnekleri ezilmiş kalker ve kahve çekirdeklerini içerir [17].

3.1.2. Akışkan yataklı reaktör çeşitleri

Gelişmenin yanısıra ısı enerjisi yoluyla elektrik enerjisinin yetersiz olduğu farkedilmiştir, çevresel hassasiyetlerin artışıyla akışkan yataklar da değerlenmiştir. Akışkan yataklar aşağıdaki gibi gruplandırılır.

Kabarcıklı akışkan yatak sistemleri

Akışkan yataklardan kabarcıklı ve türbülanslı tipler verimli ve çevreci oldukları için önem kazanıyorlar. Kazan sanayisinde kullanılan sistemlere karşılaştırdığımızda daha iyi bir gaz-katı karışım ve temasının bulunması için gelecekte kazan teknolojisi olarak görülüyor. Minimum akışkanlaşma şartını sağlayan bir gaz debisinin artışı ile yatağın içinde kabarcıklar şkelinde ortaya çıkmaya başlar. Kabarcıkların önemli bir rolü ise yatak içerisinde dolaşımı sağlamaktır. Bu yoldan katı taneciklerin yatak içerisinde karışması sağlanır. Kabarcıklı akışkan yataklarda boş kolon gaz hızı, minimum akışkanlaşma gaz hızının 3-6 katında olur. Kabarcıklı akışkan yataklarda gazlaştırma fanı, havayı dağıtan dağıtıcı elek, biyokütlenin beslemesi, külün boşaltma sistemi, yatak ön ısıtma sistemi, ısı transferi boru ve ekipmanı, baca ve sistemden kaçacak tozları geri yakalayacak siklon ve çeşitli filtrelerden oluşur. Aktif yatak ayrıca serbest bölgeden ısı alma mıktarları yatak tasarımına ve biyokütle cinsine bağlı olarak değişmektedir. Bu Şekil 3.2'de kabarcıklı bir akışkan yatak sisteminin şeması verilmiştir.



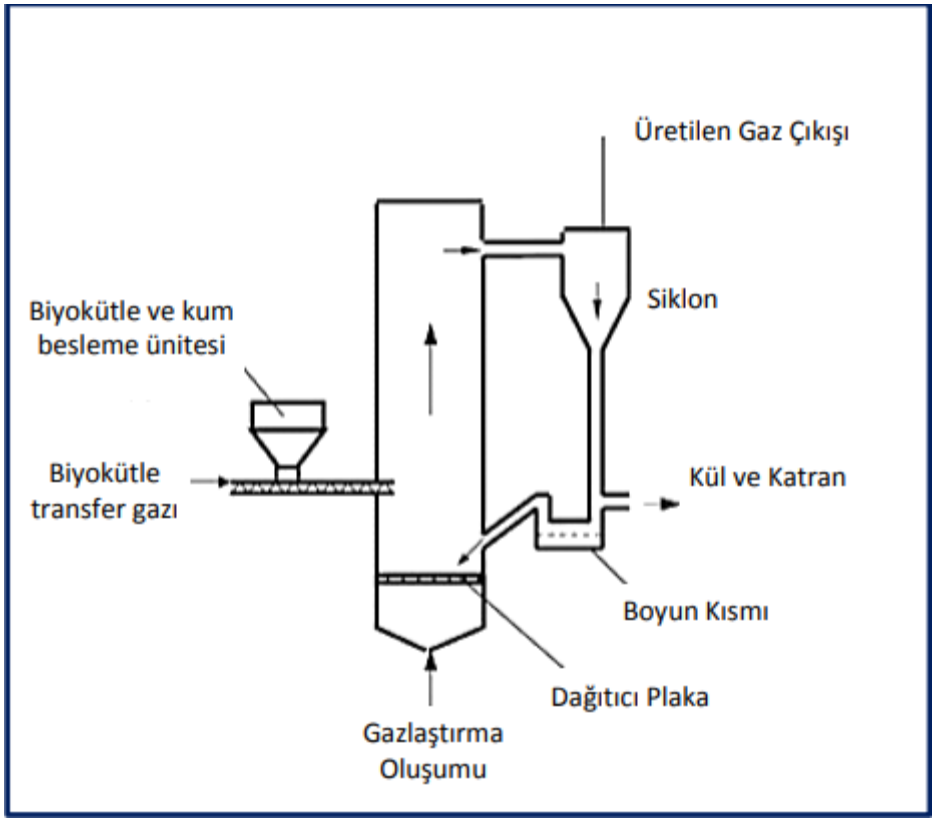
Şekil 3.2. Kabarcıklı akışkan yatak sistemi şematik görünümü [17]

Kabarcıklı akışkan yataklar sanayi boyutunda yaygın bir şekilde kullanılıyor. Yatay, dikey ve kompozit şeklinde üç ana grupta sınıflandırılır. Yatay model akışkan yataklar, mevcut kazanların kullanıma uygun olması için ortaya çıkmıştır. Düşey model akışkan yataklar ise akışkan yatak modeli için çok uygundur, bu sistemde yük kontrolü ve yatağın devreye alınması çok daha kolay olur. Kompozit akışkan yataklarda, düşey akışkan yatakların baca tarafındaki çıkısına duman borusu eklenmiştir. Kullanılan yakıtın uçucu madde içeriği çok fazla olunca da, uçucu madde ve taşınan taneciklerin gazlaşması ya da yanma sonrası duman borusu olan kazanda da sürdürülüyor. Duman borulu bu sistemler aynı zamanda siklon görevini yapar [17].

Dolaşımlı akışkan yatak sistemleri

Bu tip sistemlerde boş kolonda gazın hızı 7-10 m/s civarında olur. Dolaşımlı akışkan yataklarda hız yüksektir yanmayan katılar geri döner bu yüzden aktif ve serbest bölgeye ayrılmaz. Terminal hızı işletme hızından küçüktür. Yatay aktraım boru yoktur, ama gaz ve parçacığın fazla hızı ısı aktarımının artışına sebep olur. Sekil 3.3'te dolaşımlı akışkan yatak şematığı verilmiştir. 1980'li yıllarda Almanya'da Lurgi Firması tarafından ilk kez dolaşımlı yatak kavramı uygulanmıştır. Kompozit ve düşük kalorili katı yakıtlar için yüksek

kapasitelere ulaşılması ve emisyon kontrol açısından avantajlı olan bu sistemin kullanımı son yıllarda dünyada daha çok yaygınlaşmıştır.



Şekil 3.3. Dolaşımlı akışkan yatak sistemi [17]

Şekil 3.3'te görüldüğü gibi, sistemde ana kolon, siklon, siklon altında kabarcıklı akışkan yatak, ve siklon takip gibi ekipmanlar var, diğer ayrıntılarından ise ısı değişimini gerçekleştirmek ve geri dolaşım oranını kontrol etmektir. Ana kolon boyutları kabarcıklı sisteme göre çok az fark eder. Bu yatakta kireçtaşı taneciklerinin küçük olması, kireçtaşı yüzey alanının artması, kükürtdioksit - kireç tepkisi önemlidir ve olumlu sistemi etkiler, bu yüzden molar oranı olarak Ca/S teorik limite, 1'e yakınlaşır ve buna en çok yaklaşan akışkan yatak tipi, dolaşımlı akışkan yataktır [17].

Dolaşımlı akışkan yatakların avantajları

1. Biyokütle ve havanın iyi karışımı ve sonuçta iyi verim
2. Ca/S oranı 2-4 ve SO_2 emisyonu sıfıra yakındır.
3. Korozyon kül ergimesi düşük sıcaklıkta olmadığında önemli ölçüde azalır.
4. Bacada ve siklondaki tanecikler tekrar yatağa dönüp verim %99'a çakabilir.

5. Homojen sıcaklık elde eder, ısı kapasitesi yüksektir, ısı girdisine tepkisi yavaştır.
6. Yüksek akışkanlaşma hızından dolayı yatak içinde ısı transfer borularına gerek kalmaz.
7. Gazlaşmamış karbon taneciklerinin yataktan kaçması düşük seviyelerdedir [17].

Dolaşımlı akışkan yatakların dezavantajları

1. Katılar ince partiküller haline yataktan ve siklonlardan kaçabilir.
2. Taneciklerin hızlı karıştığından gaz bundan etkilenip büyük mertebelerde geri karışma olabilir.
3. Aşındırlma olabilir.
4. Çalışma optimum işletme sıcaklığında olmalıdır.
5. Masraflar bakım ve işletme olarak yüksektir.

Basınçlı akışkan yatak sistemleri

Yüksek basınçta çalışan akışkan yataklar, fiziksel olarak oldukça küçük olup, gaz türbinleri yardımıyla verimi artırmaktadır.

Siklonların katı parçacıkları tutması oldukça önemlidir. Gaz sıcaklıkları yüksek olduğundan dolayı düşük sıcaklık korozyonu oluşmaz.

Bu sistemlerde üretilen ısıl enerji yükselmekte, kükürt dioksitin tutulması sağlanabilmektedir. Azot oksit oluşumu kabarcıklı yataklardan azdır. Diğer akışkan yatak tiplerine göre yaygın değil [17].

3.1.3. Akışkan yataklı reaktörde ekipmanlar

Bir akışkan yatak sistemi, (üfleme) hava dağılımı düzeneği, ön ısıtıcı, dağıtıcı elek, biyokütle ve kireçtaşı besleme düzeneği, kül boşaltma düzeneği, ısı çekişi için ısı transfer boruları, siklon ve filtreden oluşmaktadır. Ekonomizör, torba ve elektro filtreler, alışılmış kazan teknolojilerindeki elemanlara benzemektedir. Akışkan yatak sisteminin kısıtlamaları nedeniyle, kontrol sisteminin farklı olması gerekmektedir [17].

3.1.4. Akışkan yataklı reaktörlerin çalışmasında etkili parametreler

Akışkan yatakta etkili faktörler:

- Geometrisi
- Distribütör tipi
- Yüksekliği
- Katının niteliği
- Akışkan hızı
- Parçacık çapı dağılımı

3.2. Piroliz

Piroliz, ısıtma ile oksijensiz bir ortamda genelde katı yakıtlardan gaz, sıvı ve katı fazlarda değişik ürünler elde etmek için termik bir yöntemdir.

3.2.1. Pirolizin tanımı

Yunanca pyr = ateş; olysis = ortaya çıkan anlamında bir kelime olan pirolizin (pyrolysis) genel tanımı; oksijensiz ortamda organik biyokütle molekülleri arasındaki kimyasal bağların termal olarak kırılması işlemidir. Oksijensiz ortamda kimyasal bağlar, termal olarak bozunurlar [19]. Termokimyasal proseslerden bir tanesi olan piroliz, aslında bitkilerin dünyada varoluşu kadar eskidir. Bitkiler havasız sıcak ortamlara maruz kaldığında piroliz meydana gelir. Petrol, kömür, doğalgaz, odunkömürü gibi enerji kaynaklarının oluşumu aslında bir tür pirolizdir [20]. Pirolizin gerçekleşebilmesi için lazım olan ısının miktarı ham maddenin kimyasal yapısını bozmaya ve yeni maddeye dönüştürülmeye yetecek seviyede olmalıdır. Bu ısıl bozundurma işlemini, katı yakıtlar değerlendirildiğinde karbonizasyon; gaz ve sıvı fazındaki yakıt olunca piroliz olarak biliriz. Pirolizde, termal olarak kömürü gaz, sıvı ve katı ürünlere dönüştürebiliriz. Termal duraysız temel uçucu ürünler ise yukarıdaki aşamalardan birinin sırasında ikinci bir tepkimelere girebilir. Eski piroliz süreçlerinin verimi yüksek, maliyeti düşük, sürekli sistemler ve piroliz ürünleri ise gaz, odun kömürü ve pirolitik sıvıdan oluşur. Süreçteki şartlara bağlı olarak ürünlerin miktari değişir. Gaz üründe 650ºC'nin üzerindeki sıcaklıklar kullanılır, sıvı ürün ise daha düşük sıcaklıklar uygun olur. Termo-kimyasal olan piroliz yoluyla elde edilen ilk ürünler, katı, gaz veya sıvı olabilir. Katı

ürünler yakıt olarak, metalürjik hedeflerle ve kimya endüstrisinde işe yarar. Piroliz ürünü olan gaz, karmaşık ısıl parçalanma süreçlerinden oluşan doymuş (metan gibi), doymamış hidrokarbon karışımları ve gazları (H_2, CO gibi) gazlardan oluşur. Bileşim olarak, CO, CH_4, H_2O, H2, CO_2 ve organik bileşiklerin buharlarından ortaya çıkar. Gaz ürün, santrallarda, ısıtma işlemlerinde ve beslemede kurutulma aşamasında kullanılabilir. Pirolizden üretilen sıvı ürünler ise kompleks, su veya suda çözünen düşük molekül ağırlıklı bileşiklerdir, yağ olarak suda çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı organik bileşikler de olabilir. Genelde biyo-kütle pirolizinden ortaya çıkan birincil ve ikincil ürünler arasında belli farklılıklar olur. Faz ayrımı için birincil piroliz ürünleri ve ikincil piroliz ürünleri arasında olan önemli farkların biri olarak bilinir. Yavaş pirolizde suyun ayrılması mümkün ama flaş pirolizde suyun ayrılması daha zordur. Aynı zamanda, birincil ürünlerin daha düşük viskoziteli olmasıdır [21].

3.2.2. Piroliz yöntemleri

Piroliz veya karbonizasyon oksijensiz ortamda yüksek kaliteli katı ürün veya bir takım gaz ve sıvı ürünler elde edebilmek için yapılan ısısal dönüşüm proseslerinden biridir [22].

Genellikle hava veya inört gaz varlığında kömürün termal bozunması olarak tanımlanmaktadır [23]. Pirolizdeki sıcaklığa bağlı 500°C-600°C düşük sıcaklıklar pirolizi veya semi-karbonizasyon denir, 900°C-1100°C ise yüksek sıcaklık pirolizi veya koklaşma olarak bilinir. Yüksek sıcaklık karbonizasyon yönteminin amacı metalürjik kok üretmidir. Düşük sıcaklık karbonizasyonu ise, sokakların aydınlatılması, katran ürünü, yerel ve endüstriyel amaçlı dumansız yakıt üretiminde kullanılmaktadır [24, 25]. Biyokütleden enerji üretmede çeşitli termokimyasal yöntemler kullanılabilmektedir. Bu yöntemlerden biri olan piroliz ile petrolün yerini alabilecek sıvı hidrokarbonlar, karbonca zengin katı ürün ve orta ve düşük ısıl değere sahip gaz ürünler üretilebilmektedir. Piroliz yöntemiyle elde edilen sıvı ürünlerin taşınma, depolanma ve yakılmalarının kolay olmaları ve bu ürünlerin pek çok ikincil ürünün üretiminde kullanılabilir olmaları pirolizin önemini daha da arttırmaktadır [26]. Kömürün ilk pirolizi, çeşitli paralel aynı zamanda ardışık tepkimeleri içerir. İlk başta aromatik yapılanmaların kimyasal bağların ısıl parçalanması gerçekleşir, daha sonra, serbest radikaller oluşur. Bu radikaller, atomların tekrardan düzenlenmesi veya cinsi farklı olan atomlarla birleşmesi ile kararlı yapılara ulaşır. Kararsız ama birincil uçucu bileşikler ikincil reaksiyonlara girebilir. İkincil tepkimeler, çatlama, buharlaştırma veya polimerizasyon

şeklinde gelişir. Bu şekilde, molekül yapılarının boyutu değişir, katı-sıvı ürün dağılımı etkilenir [27].

3.2.3. Piroliz ürünleri

Piroliz yönteminden elde edilen ürünler genelde hammadenin yapısına bağlı gaz, sıvı ve katı olmak üzere üç ayrı fazda ve oranda oluşmaktadır.[27].

Gaz ürün

Hafif alifatik hidrokarbonlar, karbon oksitleri, hidrojen ve su buharı gaz ürünlerdir. Bunları H_2, CH_4, C_2H_6, C_2H_4 ve C_3H_8, CO_2 ve Co olarak da söyleyebiliriz. İstenmeyen bileşiklerden ise H_2S ve NH_3. Hacim olarak da bileşimlerin; %8-55 CH_4, %1-43 C2 ve C3 hidrokarbonları, %14-67 H_2, %5-38 CO, %1-24 CO_2 şeklinde değiştiği ve gaz ürünün, kömürün ağırlıkça %2-26'sını oluşturduğu görünür.

Sıvı ürün

Katran veya pirolitik yağ olarak bilinen şeffaf, reçinemsi, başta sarımsı-turuncu renkte olan ışık etkisiyle, koyuya dönen sıvı ürünün nitelik ve niceliği, kömürün içeriğine ve tepkimdeki değişikliklere bağlıdır. Değişik çalışma şekli ve şartlarına bağlı ömürün %2-33'ünün sıvı ürüne dönüştüğü çalışamlarda görülmüştür. Sıvı üründe; piridin türevleri, alkil benzenler, n-parafinler, olefinler, parafin vaksları, mono ve dihidrik fenoller, ve naftenler bulunmaktadır.

Katı ürün

Çar olarak bilinen kalıntı çalışmalarda hammade tür ve çalışma şartlarına bağlı göre kükürt içeriğinin azaldığı, karbon ve azot içeriğinin ise arttığı gözlenmiştir. Sıvı ve gaz ürünün artışıyla katı kalıntı azalacaktır, dolayısı ile en yüksek katran veriminin elde edildiği sıcaklık, kömürün rankına ve oluşan katranın kararlılığına bağlı olarak değişmektedir. Bu sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda da, gaz reaksiyona girmeye devam eder ve toplam uçucu bileşik verimi de artan sıcaklıkla beraber artar [27]. Sıvı, gaz ve katı miktarları piroliz sıcaklığı ile değişmekte ve bunların kimyasal bileşimleri de oldukça farklı olmaktadır. Piroliz işleminde, parçacık boyutunun artması ile uçucuların gaz atmosferine geçişi hızlanmakta ve bu durumda kütle iletim sınırlaması söz konusu olmaktadır. Karbon içeren maddelerin

dönüşümü ile gaz ve sıvı yapay yakıtlar elde edilmektedir, geri kalan ise katı kalıntı olarak adlanmaktadır [25].

3.2.4. Pirolizde etkili parametreler

Pirolizi etkileyen etkenler; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, katalizör türü, parçacık çapı, ürünlerin tepkimede koşulları ve basınç seviyesi olarak sıralanabilir. Isıtma hızı artışı uçucu madde miktarının artışına neden olur. Yüksek sıcaklıklarda ise katran bozunarak gaz ürün oranını da arttırır. Basınç artarsa uçucu maddelerin tepkimedeki süresi azalır. Orta sıcaklıklarda ve düşük basınçla katran oranı artmakta olur. Piroliz sıcaklığı en önemli etkenlerden biridir, uçucu maddenin oran ve bileşimini etkileyen bir parametredir. Sıvı, gaz ve katı oranları piroliz sıcaklığı ile değişir ve bunların kimyasal bileşimleri de çok farklı olur. Piroliz sıcaklığının artışıyla sıvı ürünün ve aktif karbonların H/C ve O/C oranları azalır. Uzun süreli alıkonmalarda uçucu maddelerin bozunması ve karbon atığının tekrardan gazlaşması gerçekleşir. Kısa süreli alıkonmalarda ise gerçekleşen piroliz işlemlerinde, işlemin sıcaklığı ve kimyasal bileşimlerin arasında doğrudan bir bağ olur. Deneylerde sıcaklıkların artmasıyla oksijen içeriği ve C/H oranı azalır. Piroliz yönteminde, parçacık çapının büyümesiyle uçucuların gaz atmosferine geçişleri hızlanır, bu durumda kütlesel bir iletim sınırlaması söz konusu olur. Uçucular yüzey ile daha uzun zaman etkileşir ve ikincil reaksiyonlarin oluşumuna sebep olur. Polimerleşme pirolizin genel verimini düşürür, yüzeyde parçalanma reaksiyonlar sıvı ürün verimini azaltmakta olur, gaz verimini ise arttırmaya neden olur. Katı yakıtlarda bu durum H/C oranının artması ile yakıt, sıvı yakıt özelliğine daha yakın olur. Karbon içerikli maddelerin dönüşümüyle gaz ve sıvı yapay yakıtlar şeklinde üretilir [21].

Hızlı ısıtma ile üretilen katran yavaş pirolizle karşılaştırıldığında daha çok kaynayan kesimler içermekte olur. Flaş piroliz yönteminde bunun yanı sıra hidrojen atmosferinde ister katalizörlü ister katalizörsüz hidropiroliz yöntemiyle de sıvı verimi artabilir. Hidropirolizin önemli özelliği de ürünlerdeki kükürtün azaltmasıdır [29]. Hidrojen, CO, CH4 ve benzer yanıcı gazlar, katran buharı, karbon dioksit ve su buharına benzer bazı yanıcı olmayan gazlardan oluşan kömürün pirolizinde uçucu maddelerin çıkışı olur. Kömürdeki uçucu maddenin oranı ve kompozisyonu kömürleşme ile bağlı büyük değişkenlik gösterir. Kömürün uçucu maddesinin yanmayan gazları, rank miktarı azalınca artar. Uçucu madde analizi bir inert ortamda sıcaklık değişimi ile ağırlık değişimine göre yapılır [30].

Yüksek sıcaklıkta katran bozunarak gaz ürünün miktarını da artrır. Basınç artınca uçucu maddelerin tepkimede kalma süresi azalır. Orta sıcaklıklarda düşük basınçta katran miktarı artar. Piroliz sıcaklığı belli bir aşamadan sonra artarsa sıvı ürünün ve aktif karbonun H/C ve O/C oranları azalır. Uzun pirolizde uçucu ürünlerin bozunduğu ve karbon atığının yinden gazlaşmasına ratastlanır. Kısa piroliz sürelerinde yapılan piroliz işlemlerinde, işlem kömürün ısıl bozunmasında sıcaklık-zaman ilişkisi önemli olmaktadır. Yüksek ısıtma hızlarında, katranın uçucu bileşiklerinin ayrılmasının yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği ve yüksek uçucu giderme verimlerinin de arttığı bilinmektedir. İnert ortamda, gaz basıncının artışıyla katran ve toplam uçucu bileşen verimi azalmakta, çünkü basınç, uçucu bileşenlerin parçacık içinde kalma süresini arttırmaktadır. Tane büyüklüğü, içinde oluşan uçucu bileşiklerin kömürün dış yüzeyine taşınmasını etkilemektedir. Tane büyüklüğünün artması, uçucu bileşiklerin, daha uzun süre kömür yapısı içinde kalmalarına ve ikincil tepkimelere girmelerine neden olmaktadır. Tane büyüklüğü, ısı ve kütle taşınımını etkilediği için pirolizi de büyük oranda etkilemektedir. Ancak, tane boyutunun etkisi incelenirken, kömür hazırlama işlemi önemli olmaktadır. Bu işlemde, boyuta bağlı olarak, maseral kısım ayrılırsa, bileşim de değişebileceğinden, bileşim ve tane boyutu birlikte çift etki oluşturabilmektedirler [26].

3.3. Asfaltit

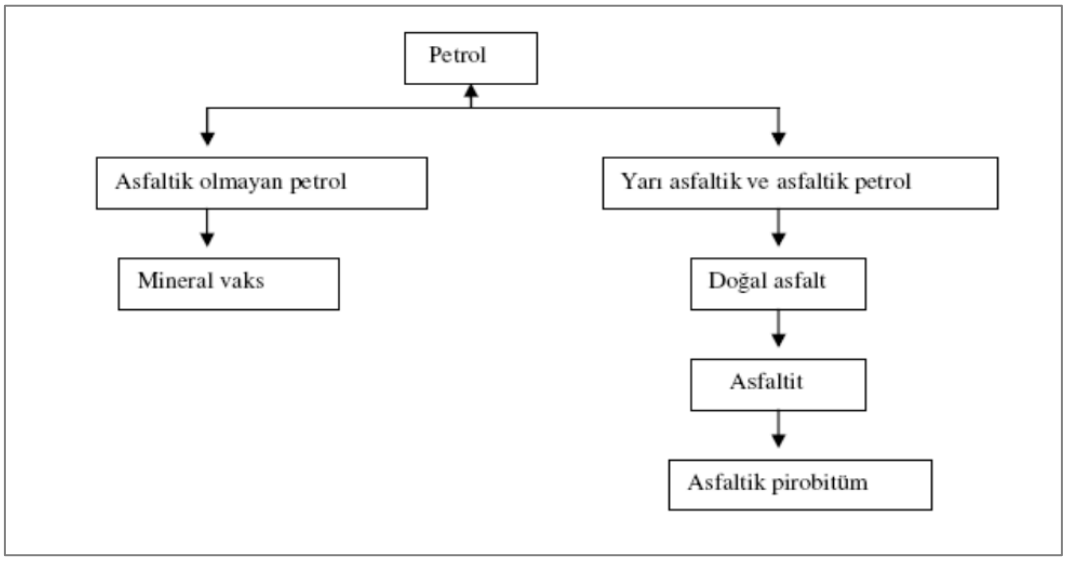
Asfaltitler petrol kökenlidir. Derinliklerde bulunan sıvı veya yarı sıvı asfalt malzemeden oluşurlar ve daha sonra yarıklarda, çatlaklarda ve karstik açıklıklarda katılaşırlar [31,32]. Asfaltitler yüksek miktarda kükürt ve molibden, nikel, vanadyum gibi bazı değerli ham metaller ve bir dereceye kadar uranyum ve toryum içerir [33,34]. Genel olarak asfaltik malzemeler, petrolün göç etmesi ve tektonik hareketler sırasında çatlaklarda katılaşması [31,32] ve ardından gömülme sırasında değişme ile oluşur[35]. Bileşimdeki değişikliklerin nedeni muhtemelen hafif fraksiyonların kaybı ve biyolojik bozunma, oksidasyon, suyla yıkama veya olgunlaşma gibi süreçler ve moleküler ağırlıkta bir artışa ve H / C atomik oranında bir azalmaya yol açabilen diğer kimyasal reaksiyonlardır [35-36]. Türkiye'de yeterli miktarlarda bulunan hammaddeleri temsil eden asfaltitler karbon elyaflarının üretiminde kullanılabilir [35]. Akaryakıt / gaz yakıt ve kimyasal hammadde üretimine alternatif olarak dünyadaki kömür veya petrol menşeli bitüm ve pirobitüm içeren oluşumların araştırılması nedeniyle konu Türkiye'de büyük ilgi görmüş ve tespit ve asfaltitlerin karakterizasyonunu artmıştır [37]. Asfaltit, yüksek oranda kükürt içeren,

kekleşme özelliği olan ve yüksek uçucu madde, sert, erime sıcaklığı 120 – 315 °C olan, hidrokarbonlardan oluşan, kristalleşen parafinleri içermeyen veya çok az içeren ve oksijenli bileşikli koyu renkli katı petrol tabanlı bir madendir [38-40]. Kükürt içeriğinin yüksek olması sebebiyle yakıt olarak kullanımı çevre açısından istenmemektedir [41,42]. Asfaltitte, %20 petrole benzer sıvı ürünler bulunmakta bu yüzden ekonomik açıdan önemlidir [43,44]. Türkiye, yaklaşık 82 milyon ton asfaltit rezervine sahiptir [45]. Enerji kaynaklarının azalması asfaltitten enerji eldesinin değerini artırmaktadır. Asfaltitin değerlendirilmesine yönelik çalışmaları, asfaltitten kükürt giderilmesi [45], yağ aglomerizasyonu ile mineral madde uzaklaştırılması [46], farklı reaktörlerde ısıl işlemler [47-50]. Yapılan çalışmaların doğruluğunun test edilmesi için, asfaltit içerisinde açılacak test amaçlı denemeler gerçekleştirilerek asfaltitin makine ile kazılabilirliği, havalandırmanın başarısı ve püskürtme beton ile asfaltit arasındaki ilişkilere yönelik ileri araştırmaların yapılması önerilmektedir. Tüm bu çalışmalar, böylesi önemli bir enerji hammaddesinin üretilebilirliği için son derece önemlidir, bunların yanında bir diğer çalışma asfaltitin yapısının aydınlatılmasıdır [51].

Kayaç çatlaklarını dolduran ve damar şeklinde bulunan hidrokarbonlar asfaltittir[52]. Petrol, göçü sırasında veya kapanın tektonik hareketlerle parçalanması sonucunda hafif bileşenlerini kaybederek ağır bileşenlerce zenginleşmiştir. Diğer bir görüşe göre ise, delta ve taze su çökelleri içinde oluşan petrol, burada yaşayabilen bakteri faaliyetleri ile polimerize olarak ağır hidrokarbon bileşenlerine dönüşmüştür [53]. Asfaltit maddelerinin kökeninin petrol olduğuna dair en kesin kanıt, linyitin içerdiği oksijen miktarının (%3 - 44), asfaltit maddelerindeki oksijen miktarından (yaklaşık %3) çok daha fazla olmasıdır [54]. Farklı reaktörlerde ürün içeriğini incelemek üzere ısısal çalışmalar yapılmıştır[55]. Asfaltitler, asfaltik materyallerin tektonik hareketler sonucu oluşan çatlak ve kırıkları doldurmaları sonucu oluşur [56]. Derinlerde bulunan sıvı veya yarı sıvı durumdaki bu asfaltik materyaller hidrostatik basınç, gravitasyon, sıcaklık gibi etkenlerle taşınarak, yarık, çatlak ve boşluklara yerleşir [57]. Bunlarda zaman, ısı, basınç ve karmaşık kimyasal tepkimelerle belli bir metamorfizmadan geçtiği düşünülebilir [58].

Metamorfizma olayının ilerleme derecesine göre petrolden değişik kimyasal ve fiziksel özellikler gösteren asfaltit maddeleri oluşur. Petrol, metamorfizmayla önce koyu renkli, ısıtılınca erimeye uygun, bir seviyeye kadar uçucu özelliği olmayan ve karbon sülfürde çok oranda çözünen doğal asfaltlara dönüştürülür. Sonra koyu renkli, ısıtılınca daha çok zor eriyen bir yapı, uçucu olmayan özellik ve karbon sülfürde çözünen sert asfaltlara dönüşür.

Sonunda siyah, sert, ısıtılınca erimeyen bir durum ve karbon sülfürde çözünmeyen bir yapı ve uçucu olmayan asfaltik pirobitümlere çevrilir. Bu sıralamaya göre doğal asfaltların, metamorfizmanın en etkisiz birinci evresinde oluşmaları nedeni ile bir buharlaşma olayı sonucu ortaya çıktığı düşünülebilir. Asfaltik pirobitümler ise metamorfizmanın en etkili son evresinde oluşurlar. Metamorfizm ileri evrelerinde ise oksidasyon, kondensasyon ve polimerizasyon gibi tepkimelere girer ve hidrokarbon molekülleri, molekül ağırlığı olarak daha büyük olan daha karışık moleküller şekline çevrilir. Bu nedenle asfaltik pirobitümler buharlaşmadan çok bir reaksiyon ve dönüşüm ürünleridir [54]. Madenlerde petrolden oluşan ya da petrole benzer farklı hidrokarbonlar mevcuttur. Bu grupta en önemli ve en önünde gelen maddeleri petrol çanağının üst kapısının açılması ile birlikte ya da petrolün bazi zaman, sıcaklık ve basınç gibi etkenler etkisiyle metamorfizmadan geçmiş veya uğramış petrolün çanağının kapısından dışarıya doğru terk etmesiyle yani hafif maddelerin uçması ile oluşmuş veya ortaya çıkmış "asfalt gölleri" ve "bitümlü kumlar" şeklinde bilinir [54,59]. Kayalardaki çatlakları dolduran ya da damarlar halinde bulunan bu hidrokarbonlara, “asfaltit” ve “asfaltik pirobitümen” olarak iki türe ayrılır. Hidrokarbonlar, hidrojen kaybına uğrayarak karbonca zenginleşirler ve sonunda yumuşak ve sert doğal asfalt, asfaltit ve asfaltik pirobitümü oluştururlar [60]. Petrolden metamorfizma sonucu oluşan asfaltik maddeler şekil 3.4’te gösterilmiştir [61].



Şekil 3.4. Petrolden metamorfizma sonucu oluşan asfaltik maddeler [61]

Mesozoik-Senozoik jeolojik zamana ait asfaltit yatakları büyük miktarda kil, kuvars, albit, ortoklaz ve pirit mineralleri içermektedirler [62]. Asfaltitler, parlak veya donuk siyah renkli,

sertliği 2-3, özgül ağırlığı 1,03-1,20, ısıl değeri yaklaşık 10-23 MJ/kg (2388-5493 kcal/kg) arasındadır [63]. Karbon sülfürdeki (CS_2) çözünürlükleri %90-100, ergime dereceleri 120-315 °C arasında değişmektedir. Esas olarak hidrojen ve karbondan oluşur. Mineral madde oranı %40'a kadar çıkabilmektedir [64]. Ayrıca, asfaltitler yüksek kül içerikli, Mo, Ni ve Ti içeren metallerce zengin maddelerdir [89, 90]. Asfaltitler, üçüncü jeolojik zamana ait fayların birbiri üzerine binmesi sırasında meydana gelen kırılmalar sonucu faylanma düzlemlerinin içine girmiştir [65]. Eskiden, kömür ve turbaya benzer bitkisel atıklardan oluşan ürüne filon halinde yataklanmış asfaltitlerin üzerine yapılan araştırmalarla linyitin içerdiği oksijen miktarının asfaltitteki miktardan çok olmasının tespitiyle asfaltitin kökeninin petrole bağlı olduğunu ispatlanmıştır. Asfaltitte oksijen oranı %3 dolayında iken, değişik kömür türlerinde bu oran %3-44 aralığında değişir [54]. Türkiye'de Şırnak İl merkezinin güneyi ve Silopi İlçesi'nde asfaltit ve asfaltik pirobitümlerin ekonomik büyüklükteki oluşumlarına rastlanır [66,67]. MTA raporlarına göre bu asfaltitlerin kalorifik değer ise aralığı 3000 ve 6000 kcal/kg olarak belirtilmiştir. Bu asfaltitlerin %1-2 nem, %4-7 kükürt, %35-40 kül içerdiği belirtilmiştir. Yapılan laboratuvar çalışmalarında, asfaltit küllerinde radyoaktif mineraller ile kimi ender rastlanan mineraller ve elementler bulunmuştur [39,67]. Asfaltit teshin amaçlı yakacak kaynağı olarak kullanımının yanı sıra termik santrallerde enerji üretiminde de kullanılmaktadır [66].

3.3.1. Asfaltitin genel özellikleri

Doğal asfaltların yumuşama noktası yaklaşık 20-165°C'de ancak asfaltitler erime sıcaklıkları olarak 215-310 °C gibi özelliğe sahiptirler. Doğal asfaltlarda sertlik 1 ve altı, asfaltitlerin sertliği 2-3 arasında değişir. Asfaltit ile asfaltik pirobitümlerin çok önemli olan farkı ısı etkisi ile eriyebilirlik ve karbon sülfür içinde çözünebilmeleridir. Asfaltitlerin görseli ve fiziksel yapıları koyu renklidir, uçucu olmayan, nispeten sert ve katı fazda bulunan maddelerdir [39]. Asfaltitler ısıl değeri yalaşık 18000 kW/kg olup düşük oksijen içeriklidirler [68]. Yüksek sıcaklıkta asfaltik pirobitümler sıvılaşmadan şişerek kimyasal parçalanmaya uğrarlar [55].

Asfaltitler, 120 °C - 315 °C arasında erirler. CS_2'de %60-90 oranında, petrol naftasında %0-60 oranında çözünürler. Asfaltik pirobitümlerde sıcaklık artışıyla sıvılaşmaz, şişer ve kimyasal parçalanma olur. Petrol naftasında çözünmezler, sadece CS2'de çok az miktarda çözünürler. Bunların dışında asfaltikolmayan bir çeşit pirobitümler, "bitümlü şistler" veya

oil shale olarak anılmaktadırlar. Asfaltit ise petrolün metamorfiz yoluyla oluşmuş maddelerdendir. Zaman, ısı, basınç ve benzer etkenlerin ve kimyasal reaksiyonların olduğu bu değişim ile oluşan asfaltitler, daha sert (2-3 sertlikte), 1-1,1 g/L yoğunlukta olur, uçucu olmaz ve esasen hidrokarbonlardan oluşur, oksijenli bileşikleri ve kristalleşen parafinleri çok az içeren ya da içermeyen koyu renkli (siyah parlak veya donuk parlak) katı fazda bulunan maddelerdir (69).

3.3.2. Asfaltitin doğada bulunuş şekilleri

Asfaltitlerin doğada bulunuş şekilleri şöyledir:

1. Yüzeylerdeki şekli akma, sızıntı şeklinde, göl veya sıvama halinde olabilir.
a) Sıvı faz şeklindeki asfalt ya da petrol yarıklardan sızar
b) Yüzeye sızan büyük ölçekli göl şeklinde
c) Yamaçta asfaltla sıvanmış yüzey oluşturması.
2. Empenye kayaçlar:
a) Örtü kayanın aşınması
b) Alttaki tabakalardan üstteki kayaların gözenek veya çatlakları içine girmesi halidir.
3. Dolgusu yapılar:
a) Fay ve çatlak dolguları
b) Yatay kaymaların neden olduğu dolgular
4. Sedimanter şekilli yataklanmalar [70].

3.3.3. Asfaltit türleri

Belli başlı asfaltit türleri jilsonit (uintahit), glance zifti (glance pitch) ve grahamittir. ABD ve Türkiye'de grahamit yatakları mevcuttur. Asfaltit türlerini birbirinden ayırt etmede aşağıda belirtilen sabit karbon oranlarından yararlanılmaktadır. Sabit karbon oranına bağlı olarak sınıflandırılan asfaltit türleri Çizelge 3.1'de verilmiştir. Ayrıca asfaltitin yumuşama sıcaklığı ve özgül ağırlıkları da asfaltitin türünün belirlenmesinde kullanılır [71].

Çizelge 3.1. Asfaltit türleri [72]

Asfaltit tipi	Sabit karbon %
jilsonit	10-20
Glance zift	20-30
Grahamit	30-55

Jilsonit

Parlak, siyah renkli ve konkaidal, kırıklanma sunan ve obsidyene benzeyen bir asfaltit türüdür. Tipik örneği Uinta havzasında (Utah-ABD) eosen yaşlı Uinta Formasyonu'nu kesen dayklar şeklindedir. CS_2'deki çözünürlüğü %95-98 ve ergime sıcaklığı 161-230 °C, yoğunluğu ise 1,03-1,10 g/cm^3'tür [73]. çizelge 3.2'de jilsonitin kısa analizi ve fiziksel özellikleri ve çizelge 3.3'de jilsonitin element bileşimi verilmiştir. Resim 3.1'de ise jilsonitin görünümüne ait bir fotoğraf verilmiştir [75].

Çizelge 3.2. Jilsonitin fiziksel özellikleri [74]

Kül %	Nem %	C %	Uçucu madde %	Yumuşama noktası °C	Ergime deerecesi °C	H_2s de çözünürlüğü %
2,4	0,9	43	53,7	132-190	161-230	95-98

Çizelge 3.3. Jilsonitin element bileşimi [74]

C	H	N	S	O
81	6,7	0,84	2,1	2,3



Resim 3.1. Jilsonitin görünümü [75]

Jilsonit en çok boya, mürekkep üretiminde ve yalıtım sektöründe kullanım alanı bulmaktadır. ABD'den başka Kanada, Meksika, İran ve Çin de jilsonit yatakları bulunmaktadır.

Glance zifti

Parlak, siyah renkli ve konkaidal kırıklanmalı asfaltit çeşitidir. Yoğunluğu 1,10-1,15 g/cm^3 sabit karbon oranı %20-30, kükürt oranı %2-8 kadardır. Kül oranı ise düşüktür. Jilsonite benzer ancak yoğunluğu ve sabit karbon oranı daha yüksektir. Ergime sıcaklığı 110-121°C arasındadır. Mineral maddesinden arındırılmış saf glance zifti CS_2 içinde %97-100 oranında çözünür. Diğer adı manjak olan bu asfaltitin Küba, Meksika, Nikaragua, Salvador, Kolombiya, Arjantin, Şili, Suriye, Irak'ta yatakları bulunmaktadır [73]. Glance Ziftinin element bileşimi Çizelge3.4.´de verilmiştir.

Çizelge 3.4. Glance Ziftinin element bileşimi [76]

C	H	N	S	O
82	7,4	1,02	8,69	0,9

Grahamit

Yoğunluğu 1,15-1,50 g/cm^3 ve sabit karbon oranı %30-55 aralığında olabilecek kadar diğer asfaltit türlerinden yüksektir. Ergime derecesi 175-315°C arasında değişir. Saf grahamit

içinde %90-100 oranında çözünür. Batı Virginia Oklohama, Meksika, Kanada, Küba, Arjantin ve Peru'da damar tipi yatakları mevcuttur [73]. Türkiye'deki asfaltitlerin de grahamit tipte olduğu bilinmektedir [77]. Çizelge 3.5'te asfaltit türlerinin özellikleri özetlenmiştir.

Çizelge 3.5. Asfaltit türlerinin özellikleri [78]

Asfaltit türü	Yoğunluk (g/cm^3)	Ergime derecesi (°C)	Yumuşama noktası (°C)
Jilsonit	1,03-1,10	161-230	132-190
Glance zifti	1,10-1,15	110-121	132-190
Grahamit	1,15-1,50	175-315	188-329

3.3.4. Asfaltitin Dünyada kullanımı ve rezervleri

Asfaltitler son dönemlerde geniş bir kullanım alanına sahip olmuştur. Asfaltitten, boya ve vernik üretiminde, iz elementleri, yol inşasında, otomobil lastiği, katran ve yüksek kaliteli yakıt çarı, elektrik izolasyonunda ve mürekkep üretimi gibi ürünler elde edilebilir[68,79]. Ham petrole benzer bazı rafinasyon çalışmalarından sonra sentetik gaz, amonyak, sıvı yakıt ve kükürt elde edilebilir. Güç tesislerinde elektrik enerjisi üretimi için de kullanılabilir. Dünyada, asfaltit küllerinden vanadyum, nikel ve uranyum üretilebilir, ancak Silopi Bölgesinde sınırlı rezervden dolayı bunun uzun vadeli olarak ekonomik olmayacağı yorumlanabilir [56].

Asfaltitlerde yapılan işlemler sonrasında amonyak, kükürt, sentetik gaz, sıvı yakıt, ve metalürjik kok elde etmede kullanılır [49].

Petrol kökenli bir madde olan asfaltit, nispeten yüksek erime noktası yaklaşık 200-315 °C olan sert, siyahımsı bir malzemedir. Esas olarak hidrokarbonlardan oluşur ve muazzam bir sıvı hidrokarbon rezervi potansiyeline sahiptir. Türkiye'nin Güneydoğu Anadolu Bölgesi büyük bir asfaltit potansiyeline sahiptir. Bölgede asfaltit, 1970'lerden beri iç mekan ısıtması için linyitin başlıca alternatifi olmuştur. Ancak asfaltit sadece alternatif olarak kullanılmaz yakıtı kömüre çevirmekle kalmaz, aynı zamanda iz malzeme kaynağı olarak ve dünyada amonyak üretimi içinde kullanılmaktadır. Santralde elektrik enerjisi üretiminde de kullanılabilir. Vanadyum, molibden, nikel, uranyum ve toryum gibi bazı değerli malzemeler (eser metaller gibi) asfaltitlerin küllerinden üretilebilir [88].

Asfaltit, polar olmayan alifatik ve naftenik hidrokarbonlardan oksijen, nitrojen ve kükürt gibi heteroatom içeren yüksek polar aromatik moleküllere kadar değişen bileşiklerden oluşan karmaşık bir karışımdır. Asfaltitler fiziksel olarak kömüre benzese de inorganik oluşum olan ham petrolden elde edilirler. Metamorfiz çeşitli kimyasal, fiziksel ve biyolojik değişiklikler sebebiyle yoğunlaştırılmış ağır hidrokarbon yapıları, inorganik matrislerin katalitik aktivite efektleri vasıtasıyla üretebilmek için kullanılmaktadır [5].

3.3.5. Asfaltitin Türkiye'de kullanımı ve rezervleri

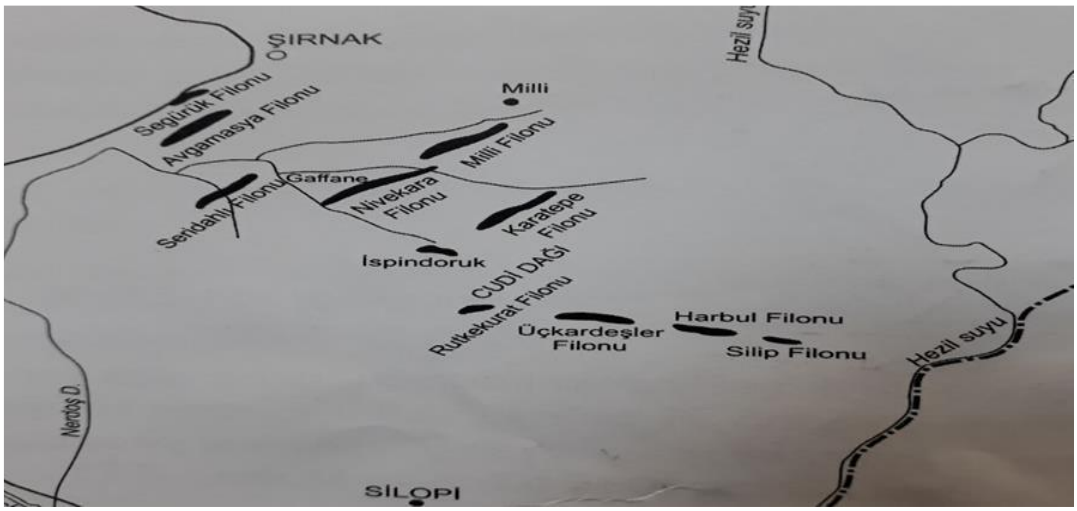
Şırnak, Mardin ve Hakkari illerinde 20'ye yakın, çeşitli asfaltik filon bulunur [55]. 1700 km^2 olan bu alan asfaltit rezervi Türkiyede yaklaşık 82.000.000 ton ve alt ısıl değeri 2876-5536 Kcal/kg dir [28].

Bu rezervlerden yaklaşık 45 milyon tonu görünür rezervdir, 29 milyon tonu muhtemel ve 6 milyon tonu ise mümkün rezerv olarak tanımlanmıştır [80]. 14 milyon ton rezervle Mardin-Avamaysa Bölgesi, Güneydoğu Anadolu'daki en büyük rezervdir. Türkiyenin başka asfaltit kaynakları Şırnak-Siirt ve Mardin-Silopide bulunur. Farklı asfaltit damarları, asfaltik madenlerinin yeri, jeolojik değişimi ve metamorfizma derecesi ile ilgili değişik fiziksel ve kimyasal özellikler gösterir [3].

Belli olan yataklar genelde Siirt ve Mardin bölgesindedir ve çoğunlukla filon halindedir. MTA da yapılmış araştırmalara göre ince çatlakların içinde bulunan oluşumlar önemli görülmemiştir. Bu filonlar içerisinde alt grup ve seri şeklinde olan filonlar var. Bunların arasında gerek rezerv, gerek doğada bulunuş yeri ve şekli ve gerekse de nitelik olarak en değerlisi Avgamasya filonudur [58]. Karatepe, Nivekara, Milli, Seridahli, Segürük ve Avgamasya filonlarında asfaltit çalışması yapılmaktadır[57]. Türkiyede asfaltitlerin damarlarından yılda üretimi yaklaşık 35000 tonu bulur. Bu grup asfaltitin kül ve kükürt içerikleri yüzünden kalitesi düşük olur. Isıl değerleri 3000-5600 kcal/kg arasındadır [53].

Dünyada oldukça sınırlı sayıda bulunan asfaltit yataklarının bir kısmının, Çin, İspanya, Küba ve Arjantin'de olduğu bilinmektedir [60]. Türkiyede önemli iki asfaltit sahası Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde olur. Filon toplulukları şeklinde olan bu sahalardan biri Şırnak'ın güneyinde, ikincisi ise Silopi'nin kuzeydoğusundadır. Şırnak İlinin güneyinde bulunan Karatepe, Avgamasya, İspindoruk, Seridahlı, Nivekara, Segürek, Milli,ve Rutkekurat

filonları olarak bilinir. Silopinin kuzeydoğusundakiler de Harbul, Üçkardeşler, Silip filonlarıdır. Şırnak İli Uludere'nin güneydoğusunda, Irak Ülkesinin sınırına yakın Ortasu asfaltit filonu bulunur. Türkiye'nin sahip olduğu MTA tarafından hesaplanan toplam asfaltit rezervi yaklaşık 82 milyon tondur [80]. Rezervlerin büyüklüğ açısından filonlar ton bazinda sırasıyla Harbul (25,8 milyon), Üçkardeşler (20,4 milyon) ve Avgamasya (14 milyon) dır [81]. Güneydoğu Anadoludaki asfaltit filonları Türkiye'nin en önemli asfaltit kaynaklarıdır ve bu filonlar Şekil 3.5'te verilmiştir. Şekil 3.6'de ise asfaltit rezervlerinin grafik olarak dağılım oranları verilmiştir.

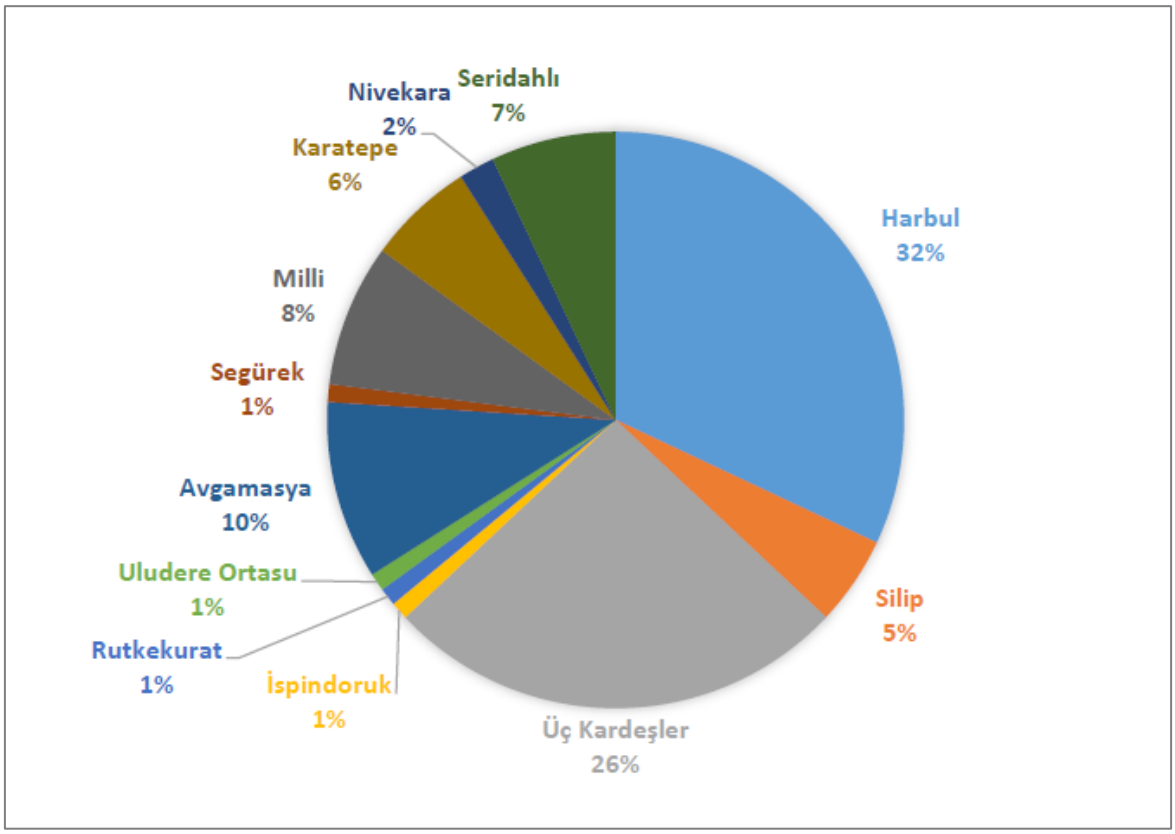


Şekil 3.5. Güneydoğu Anadolu Bölgesi'ndeki asfaltit filonları [82]

Şırnak'ın güneyindeki filonlar KD-GB doğrultulu dayklar şeklindedir. Bunlardan Rutkekurat, İspindoruk ve Uludere, Ortasu filonları mesozoik yaşlı Cudi karbonatları içinde yer alır. Geri kalan Avgamasya, Segürek, Seridahli, Milli, Nivekara, Karatepe filonları ise geç kretase-paleosen yaşlı marn, çakıltaşı, kumtaşı ardalanmasından oluşan Germav formasyonu içindedir. Filonlar dik veya dike yakındır. Germav formasyonlarının katmanlarını belli bir açıyla kesmektedir. Bazı filonlar veya bir filonun belli bir kesimi doğrusal ve çatlağın dolgusu şeklinde, diğerlerinin kesiti ise huni veya ağaç dallarını andırmaktadır. Yani yüzeyde birbirine az çok paralel olan filonlar derine doğru gidildikçe birbiriyle tek bir filon, yani ana filonu oluştururlar. Bu filonlarda bu geometri şekli, filonun formasyonun sertlik oranı ile ilgilidir. Düz ve yalnız olan bir hat şeklinde bulunan sert formasyonların içinde, ağaç dalları içeren, filoncuklar da yumuşak formasyonlar içerisinde, veya aynı formasyonun yumuşak parçasında ortaya çıkmıştır[83].

Çizelge 3.6'da Türkiye'de araştırılmış 13 asfaltit filonunun rezerv bilgileri ile analiz sonuçları verilmiştir. Silopinin kuzeydoğusundaki asfaltit seviyeleri (Üçkardeşler, Harbul ve Silopi) ise eosen yaşlı karasal Gerçüş formasyonu içinde yaklaşık Doğu-Batı uzanımlı, katmanlamaya paralel ya da az çok paralel uzanan görünümündedir [80].

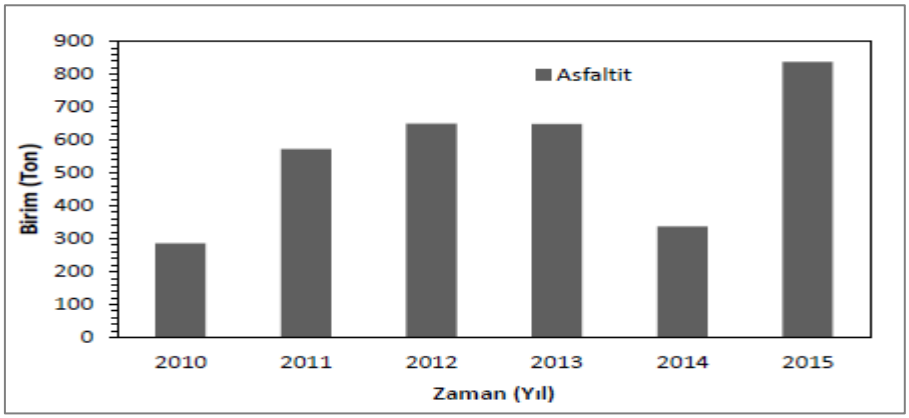
2010 ve 2015 yılları arasında Türkiye'de gerçekleştirilen asfaltit üretim miktarları Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Şırnak asfaltit rezervlerinin filonlara göre dağılım oranları [84]

Çizelge 3.6. Türkiye asfaltit filonlarının rezerv bilgileri ile analiz sonuçları [84]

SAHA ADI	Rezerv (*1000 ton)						İçerik			
	Görünür	Muhtemel	Mümkün	Toplam	Toplam	İşletilebilir	Nem %	Kül %	S %	AID Kcal/kg
Silopi Harbul	17.914	7.851	-	25.765	25.765	7.000	0,88	35,93	8,23	5536
Silopi Silip	3.071	1.335	-	4.406	4.406	-	1,35	36,25	8,10	5485
Silopi Üçkardeşler	9.472	10.881	-	20.352	20.352	-	1,21	35,55	7,70	5474
Avgamasya	7.481	673	-	8.154	8.154	7.000	0,47	39,68	5,64	4191
Milli	2.000	2.900	1.600	6.500	6.500	-	2,13	47,38	4,01	3400
Karatepe	500	2.000	2.500	5.000	5.000	-	3,58	42,56	3,48	3695
Seridahli	3.534	1.254	1.279	6.067	6.067	-	0,22	46,72	4,92	3174
Nivekara	300	1.000	700	2.000	2.000	-	5,40	42,72	5,83	3400
İspindoruk	100	500	500	1.100	1.100	-	0,33	51,93	4,76	3300
Segürük	550	450	-	1.000	1.000	-		38,80	6,36	4500
Rutkekurat	-	-	1.000	1.000	1.000	-	3,60	42,12	4,40	3250
Uludere Ortasu	551	53	-	604	604	-	0,40	46,03	5,08	2876
TOPLAM	45.473	28.897	7.579	81.949	81.949	14.000				



Şekil 3.7. Yıl 2010 ve 2015 aralarında Türkiye'de gerçekleştirilen asfaltit üretim miktarları [85]

3.3.6. Asfaltitin temizlenmesi

Yüksek miktarda kükürt, uçucu bileşikler ve küller nedeniyle asfaltitlerin işlenmesi çevresel, endüstriyel ve teknolojik sorunlara neden olur. Bu nedenle, mineral madde ve kükürdün kömür ve asfaltitten uzaklaştırılması kullanımdan önce gerekmektedir [86].

Asfaltitin ısınma amaçlı kullanımı dışında, diğer kullanım olanaklarının araştırılmasına yönelik olarak 1970'li yıllarda MTA tarafından Güneydoğu Anadolu asfaltiti zuhurlarının çok yönlü değerlendirilmesi projesi hazırlanmış ve bu proje kapsamında ilk aşamada, asfaltitlerden damıtma yoluyla petrol ve gaz üretimi yanında küllerindeki V, Ni, Mo ve U_3O_8'in kazanılması amacıyla laboratuvar bazında araştırmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda 900°C de ve atmosfer basıncında %35,39 oranında damıtılabilmiş ve bu işlem sonucu %64,61 kok, %11,80 petrol (26,6 API) %19,08 gaz (4800 kcal/m^3) ve H_2S, NH_3 gibi yan ürünler elde edilmiştir. Asfaltit küllerinde bulunan V, Ni, Mo ve U_3O_8'in kazanılması amacıyla yapılan araştırmalarda atmosferik basınç altında ve bir ton kül için 1100 kg H_2SO_4kullanılarak %90 verimle Mo, V, U_3O_8 ve %44 verimle Ni elde edilmiştir. Yapılan laboratuvar deneylerinden sonra yörede entegre tesisin kurulması gündeme gelmiş ise de toplam asfaltit rezervinin yeterli olmayacağı ayrıca bu kaynağın yöredeki ısınma amaçlı kullanımından vazgeçilemeyeceği düşüncesiyle proje fizibilite aşamasına gelmeden gündemden çıkarılmıştır [80]. Asfalitin içerdiği inorganik maddelerin uzaklaştırılması olanaklarını araştırmışlardır. %44 kül ve %13 kükürt içerikli asfaltitte flotasyon metodu uygulanmıştır. Yanma veriminin %27 gibi oldukça düşük olduğu %15,4 küllü temiz bir asfaltit ürünü elde etmişlerdir. [9]. Şırnak asfaltitlerinin kül içeriğini azaltmak için gravite ve flotasyon yöntemlerinin kullanımı araştırılmıştır. Asfaltit içeriğindeki organik bileşikler saptanmıştır. Kül içeriği gravite yöntemi ile %75 yanabilir verimle %44,86'dan %31,44'e düşürülmüştür. Flotasyon yöntemi ile de aynı yanabilir verimle %24 kül içerikli temiz asfaltit ürünü elde edilmiştir [81].

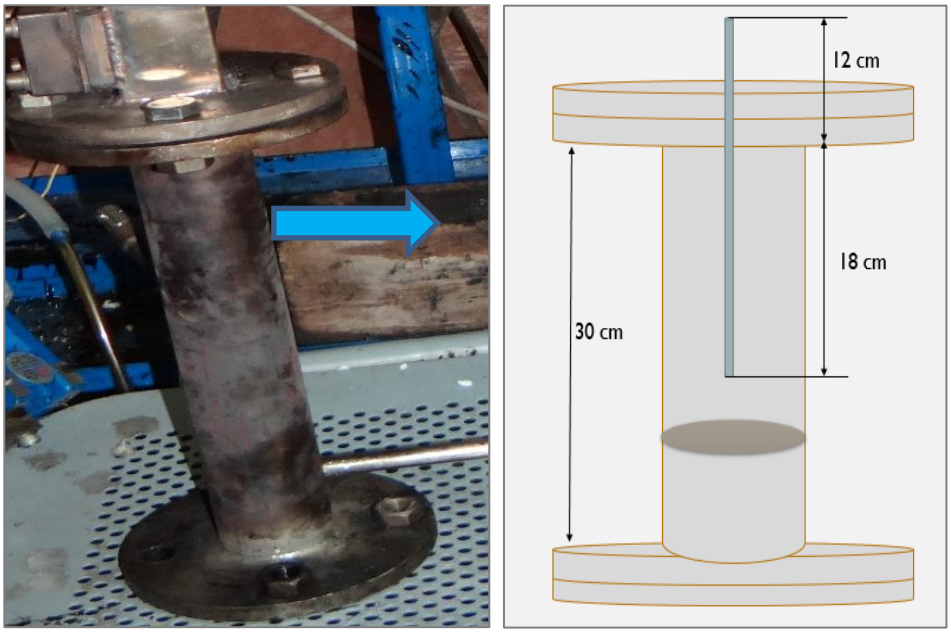
4. MATERYAL METOT

4.1. Yöntem

Bu çalışmada akışkan yataklı bir reaktörde Hakkari ve Şırnak asfaltitlerinin piroliz özellikleri deneysel olarak belirlenmiştir. Piroliz gazı ve pirolitik sıvı ürünlerin eldesinde işletme şartları ve kullanılan katalizörlerin etkisi incelenmiştir. Piroliz olarak sürekli beslemeli piroliz şartlarında, inert bir gaz olarak azot gazı ortamında oksijensiz reaktörde sıcaklık ile bozunum verimi ve yakıta dönüşüm özellikleri belirlenmiştir. Parçacık boyutu Dp, vakum miktarı, azot debisi, piroliz sıcaklığı, besleme hızı, katalizör türü ve miktarı, ham madde türü, piroliz süresi gibi etkenlerin piroliz sonucuna ve yüksek verime ulaşma etkisi deneyler yoluyla araştırılmıştır.

4.2. Asfaltitin pirolizi ile ilgili reaktörün sıcaklığı için ön hazırlık çalışmaları

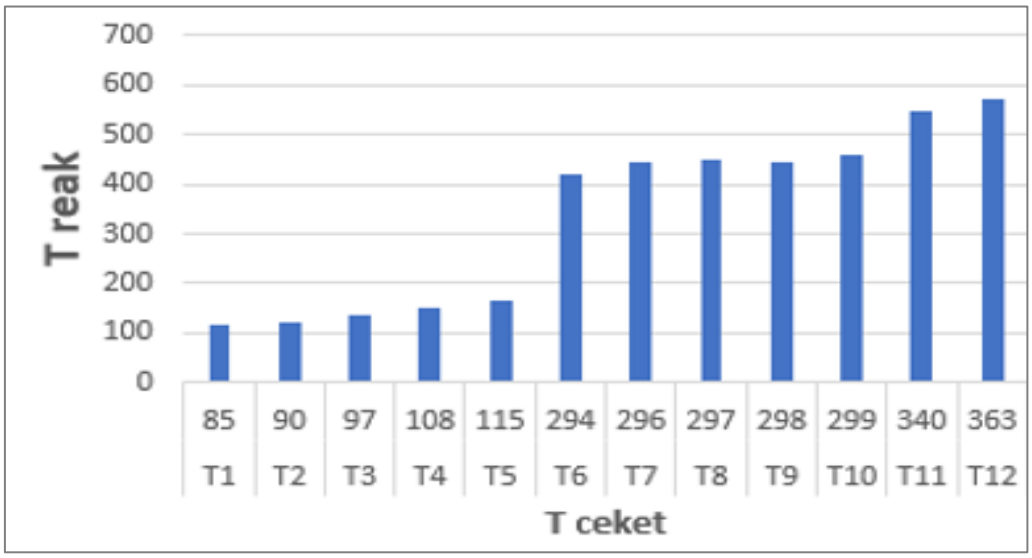
Ön hazırlık çalışmaları: Reaktörün ortalama sıcaklık dağılımı tespit edilmiştir ve deneyler öncesi netleştirilmiştir, Resim 4'te verilmiştir.



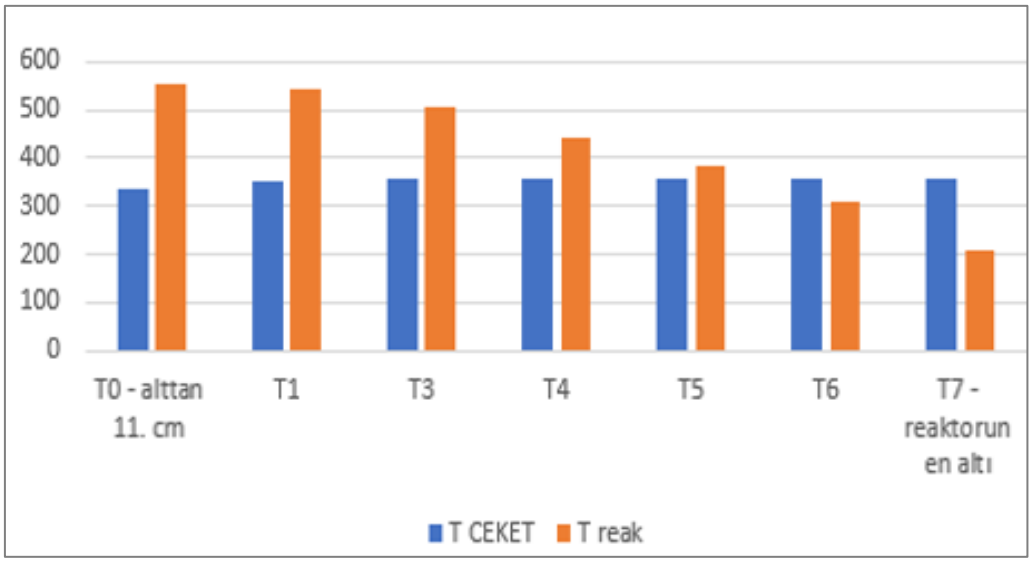
Resim 4.1. Reaktör ve iç sıcaklık için termoçiftin yerleşim şekli

Alttan ve üstten, azotlu, azotsuz, vakumlu ve vakumsuz koşullarda reaktörün 18 santimetrelik üst bölgesini 9 kısıma bölerek termoçiftin ucu 0 noktası dahil 2 cm mesafede

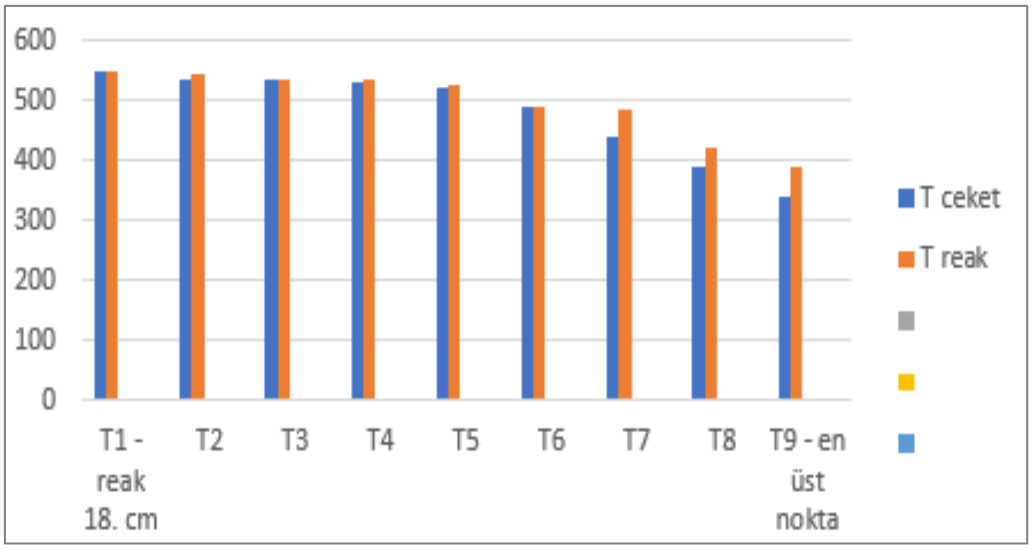
olan her 9 noktanın sıcaklığı termoçifti yukarıya doğru hareket ettirerek ve 2 dk bekleyerek belirlenmiştir ve aşağıdaki gibi gösterilmiştir. Bu deneyler alttaki 12 cm için de alttan termoçifti takarak yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.1'den Şekil 4.5'e kadar verilmiştir.



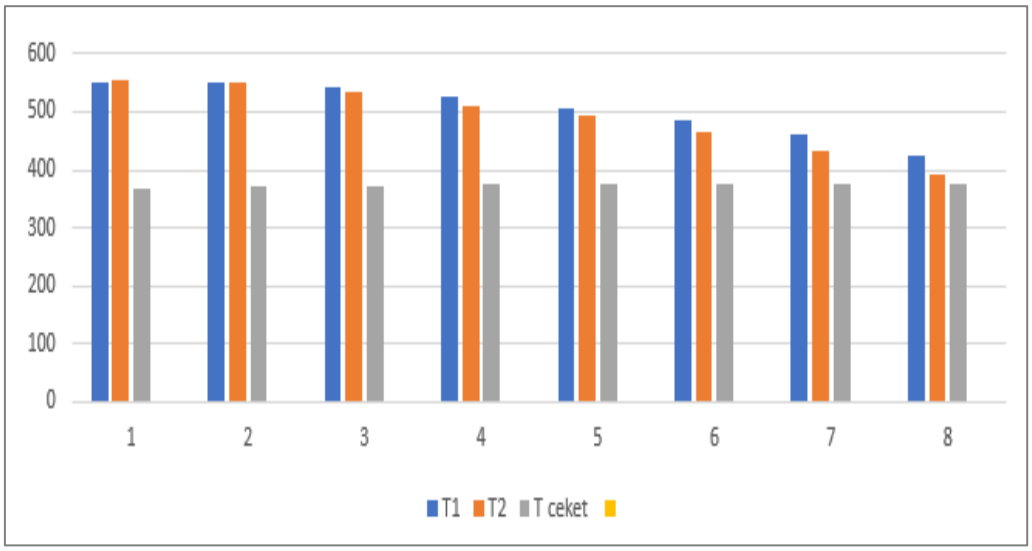
Şekil 4.1. Azotsuz ve vakumsuz reaktörün 0 noktasının ceket sıcaklığına göre iç sıcaklığının değişimi üstten (°C)



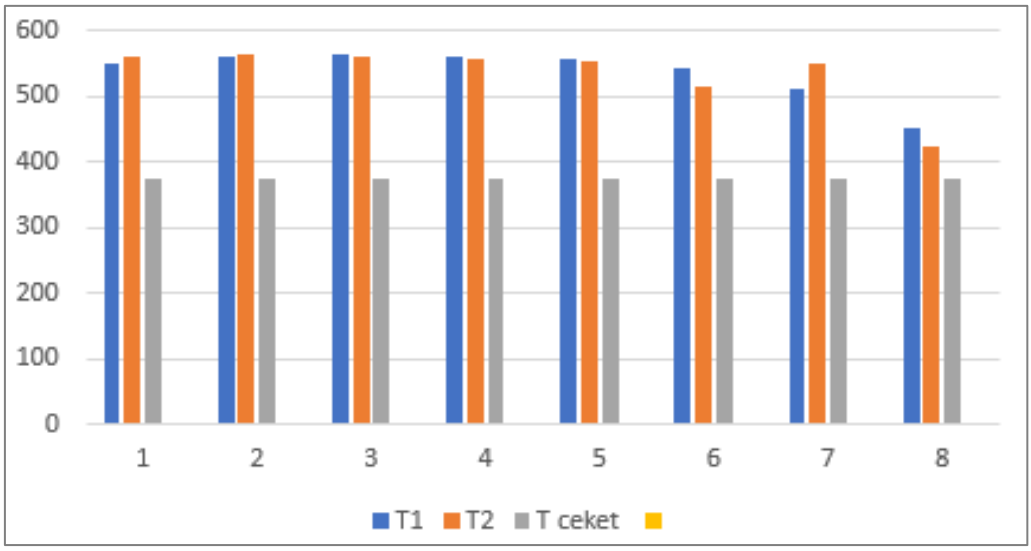
Şekil 4.2. Azotsuz ve vakumsuz alttan reaktör sıcaklığının dağılımı (°C)



Şekil 4.3. Üstten azot 0,75 l/dk debi ile verilerek 9 noktada reaktörün sıcaklık dağılımının ölçümü (°C)



Şekil 4.4. Vakumlu 200mmHg, azotsuz üstten 2dk bekleme süresi 2 cm ısıl çiftin mesafe değişimi ile sıcaklık ölçümü (°C)



Şekil 4.5. Vakumsuz, asfaltitli 2 g/dk, üstten sıcaklık dağılımı ölçümü (°C)

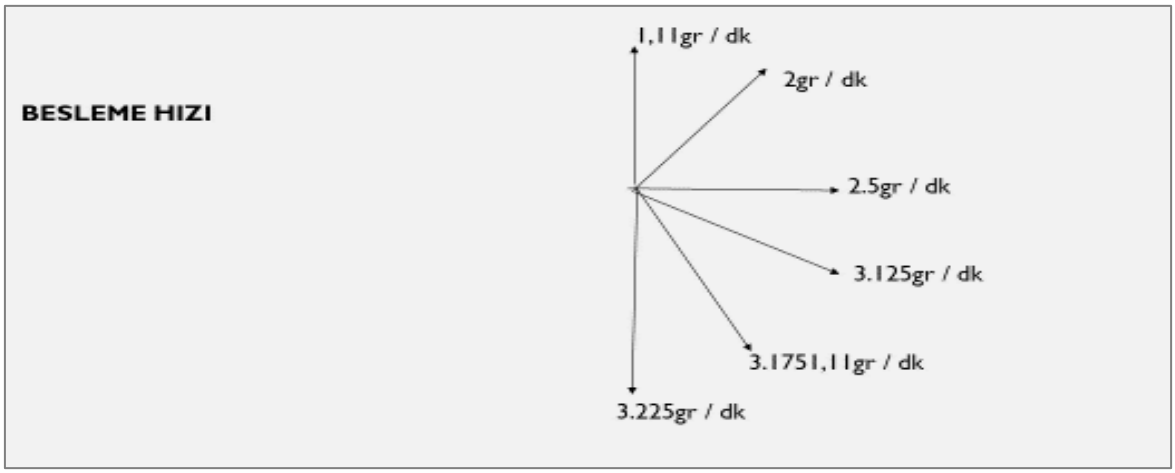
4.3. Yatak Malzemesi

Oluşan kabarcıklar birleşerek yatağın bütün kesitini kaplayarak oluşan bu büyük kabarcıklar, üzerinde taşıdıkları yatak malzemesini bir piston gibi vurarak akışkanlaşmayı bozucu bir olaya neden olmaması için ve verimi düşürmemesi için bazı deneylerde azot gazı kullanılmıştır. Bu olumsuz olaya "Yığışım" (Slugging) denir. Büyük ölçüde yatağın geometrisine bağlı bir problemdir, örneğin yatağın çapı küçük ve çok derinse bu olayın gerçekleşmesi mümkündür. Yığışma oluşumu için gerekli diğer bir kriter ise ortalama yatak malzemesidir ki terminal hızıda içeren aşağıdaki eşitlik ile bulunabilir.

$Ut^2/g*D \geq 0{,}123$ Yatak malzemesinin miktarı: L/D (4.1)

4.4. Asfaltitin Besleme Miktarı ve Parçacık Boyutu

Besleme şekli sürekli besleme olacak ve her deneyde 60 dakika çalışma için 250gr asfaltit tozu reaktöre konulmuş, besleme için bir DC inverter motor temin edilmiş en çok 3,22 gr/ dakika debiyle düşünülmüştür, deney bittikten sonra katı kalıntı alınması alt flanştan gerçeklenmiştir.



Şekil 4.6. Asfaltitin besleme miktarı için farklı ayarların bulunması

Besleyici motordan sonra redüktör, huni şeklinde hazne ve borunun içine bir helezon yerleştirilmiştir. Besleme hızı 10 gram asfaltiti baz alıp besleme zamanına bağlı 6 farklı hız hesaplanmış ve panoda her bir hızın konumu işaretlenmiştir. Parçacık çapının değişimi ile oluşan ürünlerin sıvı ve gaz oranlarını görmek için çaplar 250, 500, 750 ve 1000 μm olarak hazırlanmıştır.

4.5. Inert Gaz ve U_{mf}

Azot gazını, gaz, katı kalıntı ve toplam ürün verimlerine etkisi belirlenme amacı ile alttan sisteme verilmiştir. Ayrıca reaktör çıkışında asfaltitin kekleşmesini önlemek ve toz asfaltitin akışkanlaştırılması amacı ile besleme ünitesinin altından sisteme verilmiştir**.** Minimum akışkanlaştırma hızı, gazın düzgün bir şekilde yukarı akışı için tasarlanmış bir metal delikli plaka dağıtıcı üzerinde akışkanlaştırmanın başlangıcının ne zaman gerçekleşeceğini belirler ve aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır.Yukarıya doğru hareket eden gazla sürükleme kuvveti parçacıkların ağırlığı ile eşittir.

Basınç düşüşü oranı * tüpün kesit alanı = yatak hacmi * katılardan oluşan kesir * katıların özgül ağırlığı (4.2)

Bazı araştırmacılar bu boyutsuz grubu Galileo Sayısı, Ga olarak adlandırır. Çok küçük parçacıkların özel durumunda, minimum akışkanlaştırma hızının denklemi bu şekilde olacaktır.

$$u_{mf} = \frac{d_p^2(\rho_s - \rho_g)g}{150\mu} \frac{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s^2}{1-\varepsilon_{mf}}, \qquad Re_{p,mf} < 20 \tag{4.3}$$

Çok büyük emf parçacıklar için,

$$u_{mf}^2 = \frac{d_p(\rho_s - \rho_g)g}{1.75\rho_g} \varepsilon_{mf}^3 \phi_s, \qquad Re_{p,mf} > 1000 \tag{4.4}$$

U_{mf} ve azot gazının debisi Ergün Denkleminden aşağıdaki gibi hesaplanmıştır ve sonuç Şekil 4.7'de verilmiştir.

$$(1-\varepsilon)(\rho_p - \rho_f)g = 150\frac{(1-\varepsilon)^2 \mu U_{mf}}{\varepsilon^3 x_{sv}^2} + 1.75\frac{(1-\varepsilon)\rho_f U_{mf}^2}{\varepsilon^3 x_{sv}} \tag{4.5}$$

m=	100	gr	
dp=	500	µm	
	0,0005	m	
$d_{reaktör}$=	0,04	m	
$A_{reaktör}$=	0,0013	m^2	
ε=	0,33		
g=	9,81	m/s^2	
T=	550	°C	Yatak sıcaklığı
ρ_g=	0,409	kg/m^3	Gaz yoğunluğu
μ_g=	3,50E-05		$N.s/m^2$ (kg/m.s)
ρ_p-ρ_g=	1672,59	kg/m^2	
ρ_p=	1673	kg/m^3	Asfaltit yoğunluğu
ρ_p-ρ_f=	0,4	gr/cm3	500µm dp için GrupB
	400	kg/m^2	
U_{mf}=	0,01001	m/s	
U_{mf}*$A_{reaktör}$=	0,05	m^3 /h	
	0,75	lt/dk	Minimum akışkanlaştırılma hızı

Şekil 4.7. Sabri Ergün denkleminden minimum akışkanlaşma hızının hesaplanması

4.6. Katalizörler ve Absorbentler

Petrol fraksiyonlarının kükürtlü bileşiklerden temizlenmesi prosesleri hidrojen kullanımı ile gerçekleştiği için, bu proselerde literatür kaynaklarındaki bilimsel resmi adları: İngilizce- Hydrotreatment Catalyst; Türkçe - Hidroarıtma veya Hidrotemizleme Katalizörleri olarak kullanılmıştır. Sanayide ise üretici firma tarafından verilmiş başka Teknik adlar da olabilir. Petrokimya alanında kullanılan genelde iki tip Hidroarıtma katalizörü ise:

1. Alyumonikelmolibden katalizörü:

- Kimyasal içeriği (ağırlıkça) : Aktif metaller: NiO - %5; MoO_3- %12; Taşıyıcı: Al_2O_3- %83.

2. Alyumocobaltmolibden katalizörü:

- Kimyasal içeriği (ağırlıkça) : Aktif metaller: CoO -%5; MoO -%12; Taşıyıcı: Al_2O_3 - %83.

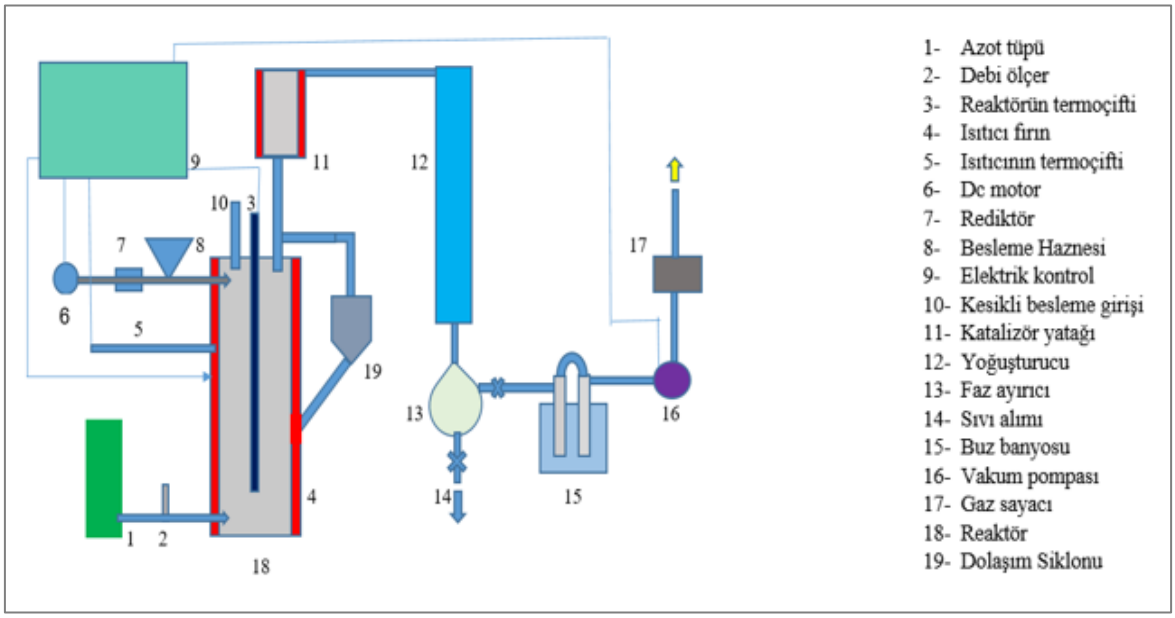
Petrol ve ondan elde edilen petrol temelli ürünler (benzin, dizel yakıtı vb.) esasen tiofen ve merkaptanlar gibi kükürtlü organik bileşikler içermektedirler. Petrol temelli ürünlerin yakıt olarak (araçlarda vb.) kullanılması sonucunda içerdiği kükürtlü bileşikler havanın oksijeni ile zehirli ve çevremizi ciddi oranda kirleten ve insan sağlığına zararlı kükürt oksitlerine (SO_2, SO_3 vs.) dönüşmektedirler. Bu nedenle petrol temelli ürünlerin kükürtten arındırılması çok ciddi önem arz etmektedir. Petrol temelli ürünlerin kükürtlü bileşiklerden temizlenmesi sanayide esasen hidrojen basıncı altında sabit yataklı katalizörler üzerinde gerçekleştirilir. Hidrotemizleme olarak adlanan bu proseslerde esasen Al-Ni-Mo (Al_2O_3+Ni-Mo) veya Al-Co-Mo (Al_2O_3+Co-Mo) gibi heterojen (katı) katalizörler kullanılır. Yüksek aktiviteye sahip olan bu katalizörler üzerinde kükürt oranı 1ppm'e kadar düşürülebilir. Prosesin çalışma koşulları: T = 350-380°C; P = 30-50 bar. Bu katalizörler uzun ömürlü (3-5 yıl) olmaktadırlar. Ayrıca, proses sürecinde onların yüzeyinde oluşan koktan periyodik olarak havanın oksijeni ile rejenerasyona tabi tutularak arındırılabilirler. Bu çalışmada deneylerde nikel – kobalt ve platinyum- vanadyum katalizörleri de ürün üzerine etkisi değerlendirilmek üzere kullanılmıştır.

Demir 3 klorür ve kullanımı

$FeCL_3$ Demir 3 klorür bu çalışmada paslanmaz çelikten imal edilen reaktör, siklon, borular, flanşlar ve kuleleri korozyona karşı korumak için kullanılmıştır.

4.7. Deney düzeneği ve ekipmanları

Asfaltitin piroliz çalışmaları için kullanılan deney düzenekteki ekipmanları şeması Şekil 4.8'de ve Resim 4.2'den Resim 4.17'ye kadar verilmiştir.



Şekil 4.8. Kullanılan dolaşımlı akışkan yataklı düzeneğin şeması



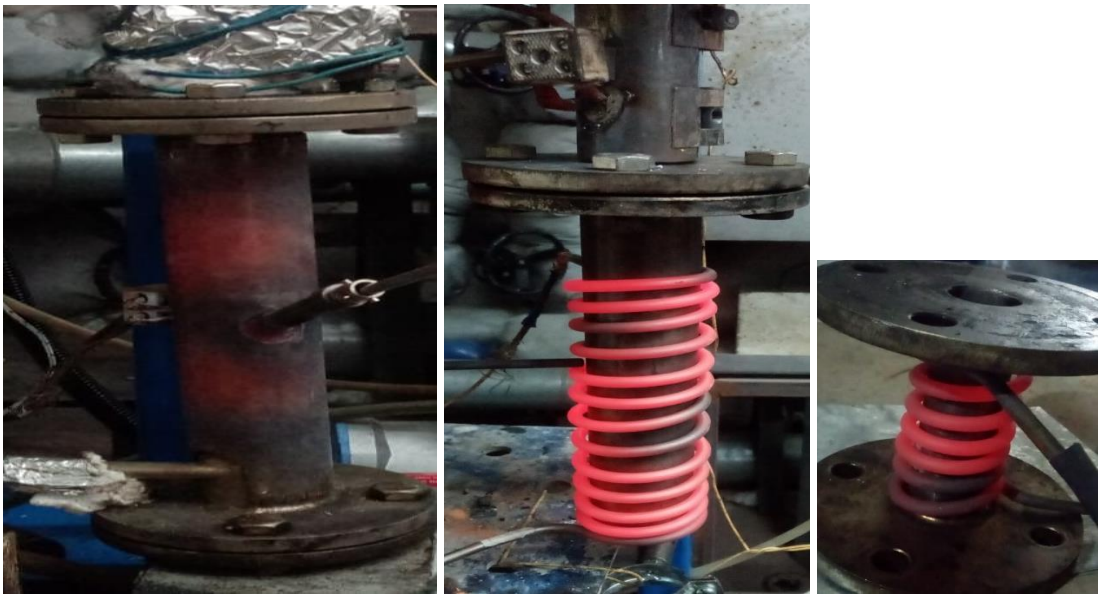
Resim 4.2. Dolaşımlı akışkan yataklı deney düzeneği

Elektrik kontrol panosu aşağıda Resim 4.3’te verilmiştir.



Resim 4.3. Elektrik kontrol panosu

Rezistans: 1000 W ve 2000 W gücünde kelepçe şeklinde ısıtıcı ceket imal edilmiştir.



Resim 4.4. Soldan sağa 1000 W, 2000 W, 1000W

Dolaşımlı Akışkan Yataklı Reaktör; 300 mm boyunda 48,30 mm çapında SS 310 paslanmaz çelikten imal edilmiş, dolaşımlı akışkan yataklı reaktörde asfaltit sürekli beslemeli

pirolizinin gerçekleştirilmesi amacıyla 600-900ºC aralığında katı hammaddenin doğrudan olarak gazlaştırılması yapabilecek özellikte imal edilmiştir.

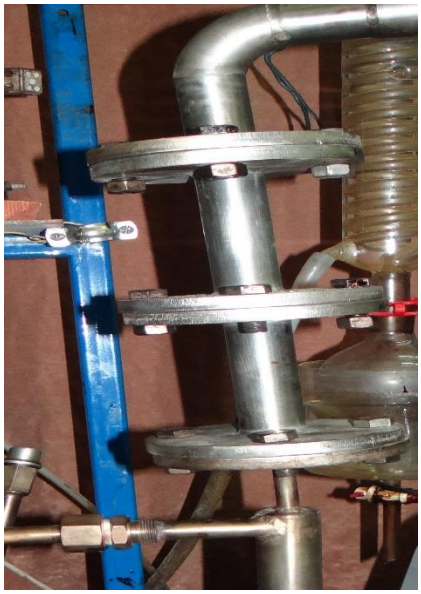
Siklon; SS 310 paslanmaz çelikten imal edilmiş, prosese girmeyerek tekrar akışkan yatağa dönmesi beklenen hammadde siklon tarafından yatağa geri döndürülecek özellikte imal edilmiştir, üstünde katalizör kulesine çıkış yolu eklenmiştir.



Resim 4.5. Dolaşımlı akışkan yataklı reaktör ve siklon

Flanşlar: Paslanmaz çelik uygun bağlantı elemanları ve flanşlar

Katalizör Kuleleri: 3 adet olmak üzere; SS 310 paslanmaz çelikten imal edilmiş 33,70 mm çapında ve 130 mm boyunda, reaktörden çıkan gazlarla temas ederek reaksiyona girmesi istenen gaz ajanların temasını sağlayacak özellikte imal edilmiştir Resim 4.6'da ikisi gözükmektedir.



Resim 4.6. Katalizör kuleleri

Borular SS 310 - paslanmaz çelik: Reaktör, siklon, katalizör kulesi arasında bağlantıyı sağlayan borular SS 310 paslanmaz çelikten imal edilmiştir.

Dağıtıcı Plaka; 48,30 mm çapında ve dağıtıcı üzerinde 500 adet 0,20 mm delik çaplarına sahip, oksijensiz ortamın sağlanması amacıyla azot tüpünden alınan inert gaz reaktöre dağıtıcı plaka altında bulunan giriş vanasından verilmektedir.

Hortum teflon malzemeden 12 mm çapında ve 15m uzunluğundadır.

Ayırma düzeneği 1; camdan imal edilmiş bir zarftır soğuk tuz ve buz içermektedir, 200 mm çapında küresel, üstten gaz alttan sıvı almak için uygun özel imal edilmiştir.



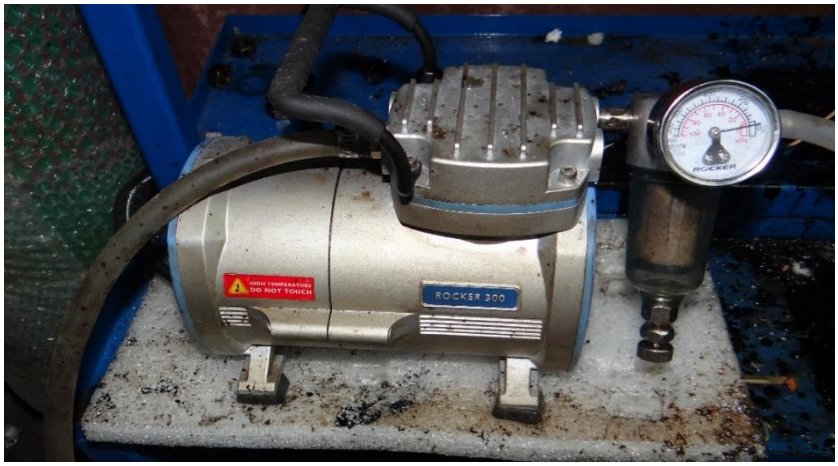
Resim 4.7. Ayırma düzeneği 1

Sıvı Toplama Kabı veya Ayırma düzeneği 2; seri şeklinde tuz buz banyosunda 2 adet gaz yıkama camından imal edilmiştir. Her biri 500 ml hacminde, tuz buz banyosu içine yerleştirilmiştir, yıkama kabı üzerinden gaz ürünler alınmaktadır.



Resim 4.8. Sıvı toplama kabı, ayırma düzeneği 2

Vakum Pompası:1 adet, 60W - 20 L/dak – 106 mbar, rocker 300 yağsız vakum pompası rocker 300 kullanılmıştır.



Resim 4.9. Sistemde kullanılan vakum pompasi

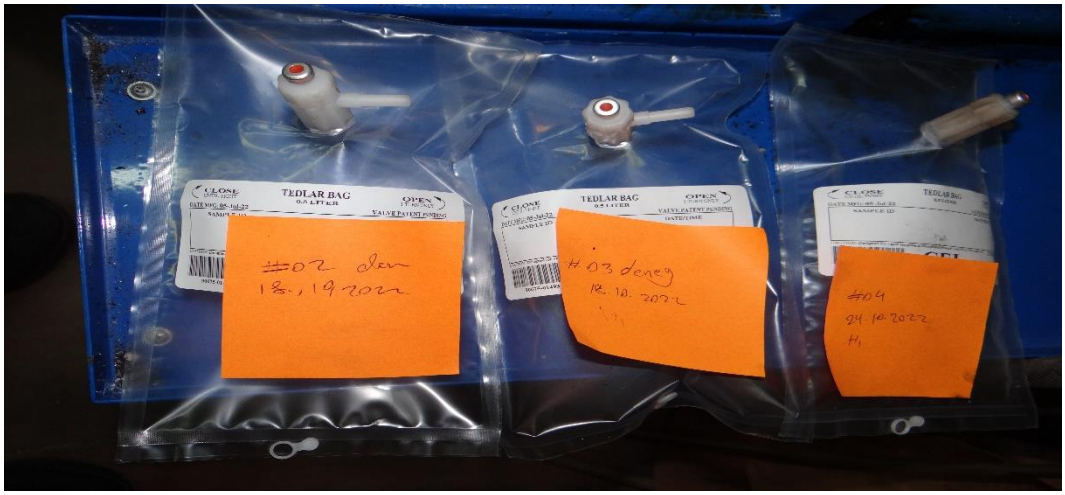
Azot Gazinin Girişi: Reaktörün altında huni şeklinde bir flanş bir de tıpa imal edilmiştir.

Hammadde girişi: Reaktörün üstünde hem sürekli hem de kesintili besleme yöntemi için iki ayrı giriş düşünülmüştür.



Resim 4.10. Üretilen gazin girişi ve çıkışı

Gaz toplama torbaları: tedlarbag olarak temin edilmiştir.



Resim 4.11. Tedlarbag gaz toplama torbaları

Sıvı Toplama: camdan olup 10 – 20 - 30 – 100 - ve 200 ml ve kapağı gaz sızdırmazlığı sağlayacak şekilde temin edilmiştir.



Resim 4.12. Elde edilen sıvı örnekler için toplama kabı

Yoğuşturma ve Ayırıştırma düzeneği: katalizör kulesinden katalizör ile temasa girerek çıkan gaz ajanların sıvılaştırmasını sağlayacak özellikte ve camdan imal edilmiştir.



Resim 4.13. Yoğuşturma ve ayırıştırma düzeneği

Azot tüpü: 40 litre kapasitede, basınçölçer, azot regülatörü ve basınç düşürücü ile birlikte kullanılmıştır.

Akış ölçer: azot için-1 adet 0- 4 litre/dk aralığında hassaslık, azot gazina kalibre olabilen ve uygun panel tipi ayarlı giriş alttan arkadan, çıkış üstten arkadan, azot tüpü ve reaktör arasında azot gazının minimum akışkanlaşma hızını ayarlayabilmek için düşünülmüştür.



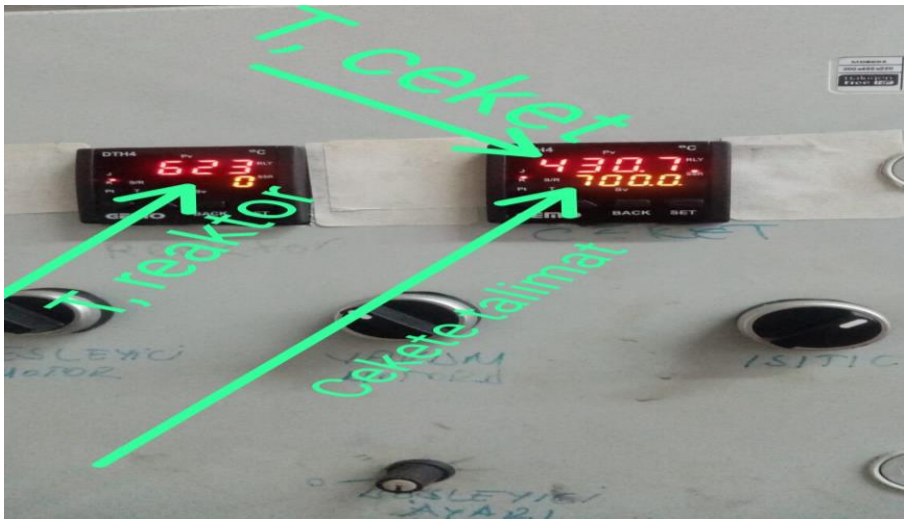
Resim 4.14. Azot tüpü, basınçölçer, azot regülatörü ve akış ölçer

Dijital Debimetre veya Debi Ölçer: İçeriği belli olmayan bir gaz için gaz tüketim sayacı, girişi ve çıkışı dairesel ve içiçe, tam ortadan ve üstten, aerius markası olarak kullanılmıştır. Debimetrenin uygulama şekli ise elektronik gaz sayacı aerius mikrotermal (termal kütle ölçümü) ölçüm prensibiyle doğal gazın standart hacmini algılayacak şekildedir.



Resim 4.15. Deneylerde çıkış gazının debi ve hacmini ölçmek için kullanılan dijital debi ölçer

Sıcaklık kontrol cihazı: reaktörü ve ısıtıcı ceketin sıcaklıklarını ölçmek için 4 adet, Gemo markalı dth 4 PID sıcaklık kontrol dijital termostat temperature co, özelliklerinde kullanılmiştir.



Resim 4.16. Sıcaklık kontrol cihazı

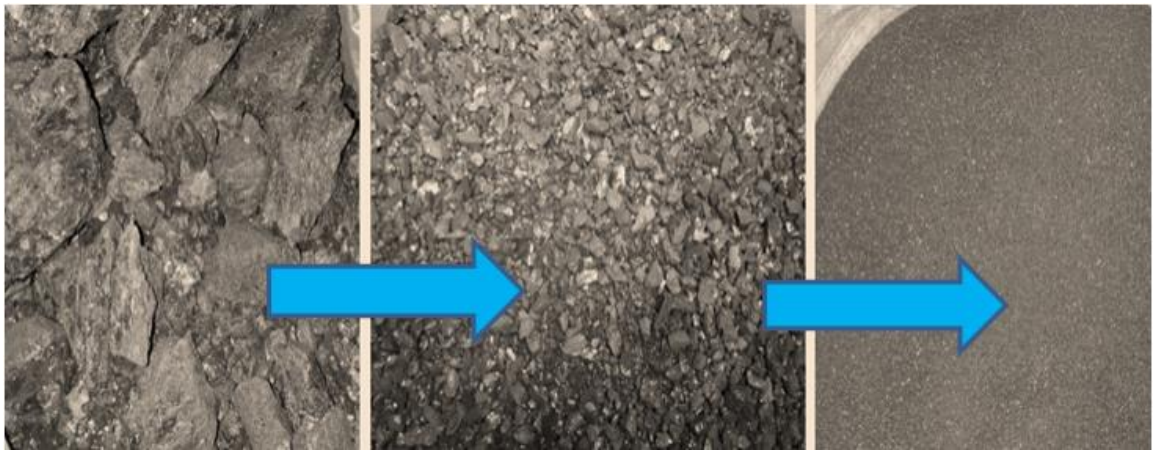
4.8. Numunelerin Temini, Hazırlanma ve Analizi

Bu çalışmayı gerçekleştirmek için Hakkari'den iki numune ve Şırnak'tan da bir numune her bir yöreden yaklaşık 25 kg örnek temin edilmiş kırma makinesi ile 5-10 mm çapına kadar düşürülmüştür. Toz hali Resim 4.18 – Resim 4.20 arasında verilmiştir.

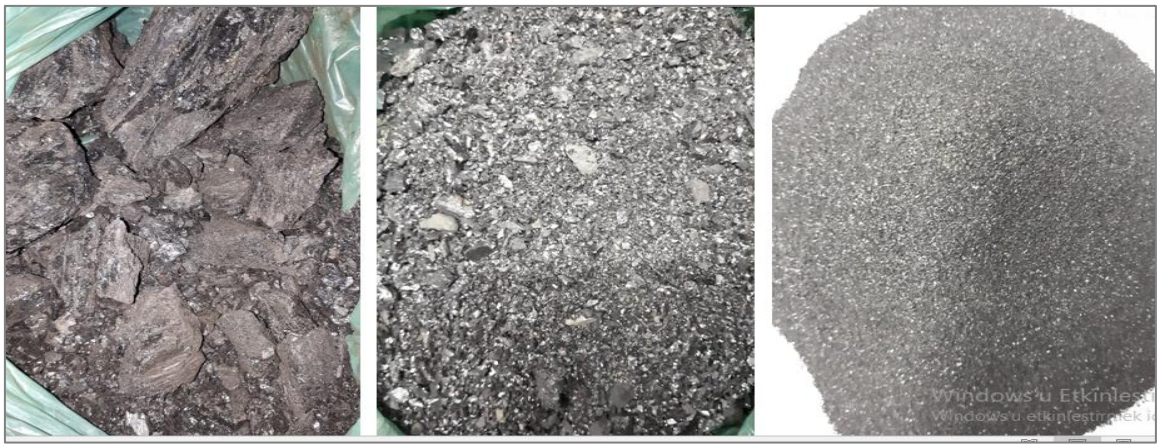


Resim 4.17. Taş asfaltiti kırmak ve öğütmek için kullanılan kırma makinası ve öğütücü makineler

Daha sonra elek yardımıyla 250, 500, 750 ve 1000 mikrometre partikül çaplarına aşağıdaki gibi indirilmiştir.



Resim 4.18. Hakkari 1. numunenin kırma ve öğütme işlemi



Resim 4.19. Hakkari 2. numunenin kırma ve öğütme işlemi



Resim 4.20. Şırnak numunenin kırma ve öğütme işlemi

Örnekler X-Işını Floresans Spektometresi (XRF) ile analiz edilmiştir, ve sonuçlar Çizelge 4.1’den 4.3’e gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Hakkarı 1. numunenin XRF analiz sonucu

SQX Calculation Result

Sample : 34347-HAKKARI1 — Date analyzed : 2021-11-24 09:40
Application : EZS101MNV — Model : Bulk — Balance :
Matching library:
File : 34347-HAKKARI

No.	Component	Result	Unit	Det.limit	El.line	Intensity	w/o norma
1	C	67.7	wt%	0.09555	C -KA	105.0794	48.5376
2	O	14.8	wt%	0.28250	O -KA	1.8087	10.6023
3	S	13.8	wt%	0.00319	S -KA	1770.9213	9.8959
4	Si	1.97	wt%	0.00214	Si-KA	131.9708	1.4148
5	Ca	0.596	wt%	0.00159	Ca-KA	60.7606	0.4269
6	Fe	0.424	wt%	0.00968	Fe-KB1	16.6262	0.3042
7	Al	0.206	wt%	0.00120	Al-KA	12.8996	0.1480
8	Mg	0.193	wt%	0.00283	Mg-KA	4.3371	0.1387
9	V	0.112	wt%	0.01749	V -KB1	1.2176	0.0803
10	Na	0.0557	wt%	0.00533	Na-KA	0.3715	0.0399
11	Ni	0.0502	wt%	0.00125	Ni-KA	17.2282	0.0360
12	K	0.0356	wt%	0.00125	K -KA	3.6846	0.0255
13	Ti	0.0155	wt%	0.00337	Ti-KA	0.5137	0.0111
14	Cl	0.0152	wt%	0.00318	Cl-KA	0.3057	0.0109
15	Mn	0.0109	wt%	0.00191	Mn-KA	1.3583	0.0078
16	P	0.0048	wt%	0.00091	P -KA	0.7495	0.0034
17	Zn	0.0040	wt%	0.00096	Zn-KA	2.3091	0.0028
18	Mo	0.0029	wt%	0.00061	Mo-KA	8.0255	0.0021

Çizelge 4.2. Hakkarı 2. numunenin XRF analiz sonucu

SQX Calculation Result

Sample : 34347-HAKKARI2 — Date analyzed : 2021-11-24 10:14
Application : EZS101MNV — Model : Bulk — Balance :
Matching library:
File : 34347-HAKKARI2

No.	Component	Result	Unit	Det.limit	El.line	Intensity	w/o normal
1	C	65.3	wt%	0.09011	C -KA	107.5339	48.5190
2	O	14.9	wt%	0.26189	O -KA	1.8587	11.0739
3	S	12.0	wt%	0.00295	S -KA	1595.3218	8.9022
4	Ca	4.04	wt%	0.00219	Ca-KA	430.2620	2.9976
5	Si	1.22	wt%	0.00183	Si-KA	80.2484	0.9079
6	Fe	1.15	wt%	0.01044	Fe-KB1	37.9360	0.8545
7	Al	0.500	wt%	0.00145	Al-KA	30.7020	0.3715
8	Mg	0.358	wt%	0.00300	Mg-KA	7.8950	0.2658
9	Na	0.150	wt%	0.00568	Na-KA	0.9685	0.1111
10	V	0.122	wt%	0.01803	V -KB1	1.1475	0.0903
11	K	0.0829	wt%	0.00127	K -KA	9.3527	0.0616
12	Ti	0.0539	wt%	0.00384	Ti-KA	1.5689	0.0400
13	Ni	0.0488	wt%	0.00133	Ni-KA	13.4493	0.0363
14	Mn	0.0385	wt%	0.00220	Mn-KA	4.0989	0.0286
15	Cl	0.0179	wt%	0.00305	Cl-KA	0.3926	0.0133
16	Sr	0.0075	wt%	0.00073	Sr-KA	11.3443	0.0056
17	P	0.0059	wt%	0.00088	P -KA	0.9390	0.0044
18	Zn	0.0051	wt%	0.00102	Zn-KA	2.3925	0.0038

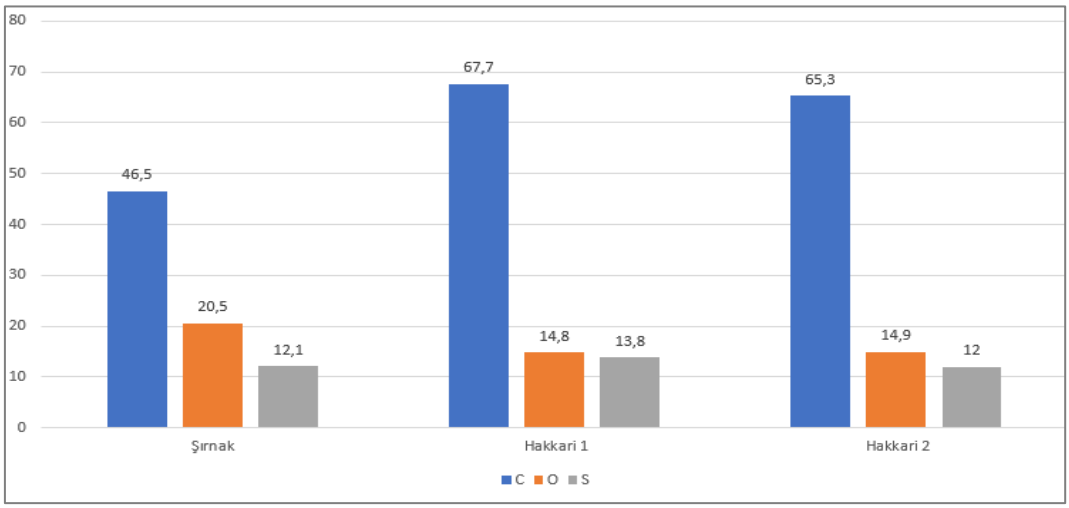
Çizelge 4.3. Şırnak numunesinin XRF analiz sonucu

SQX Calculation Result

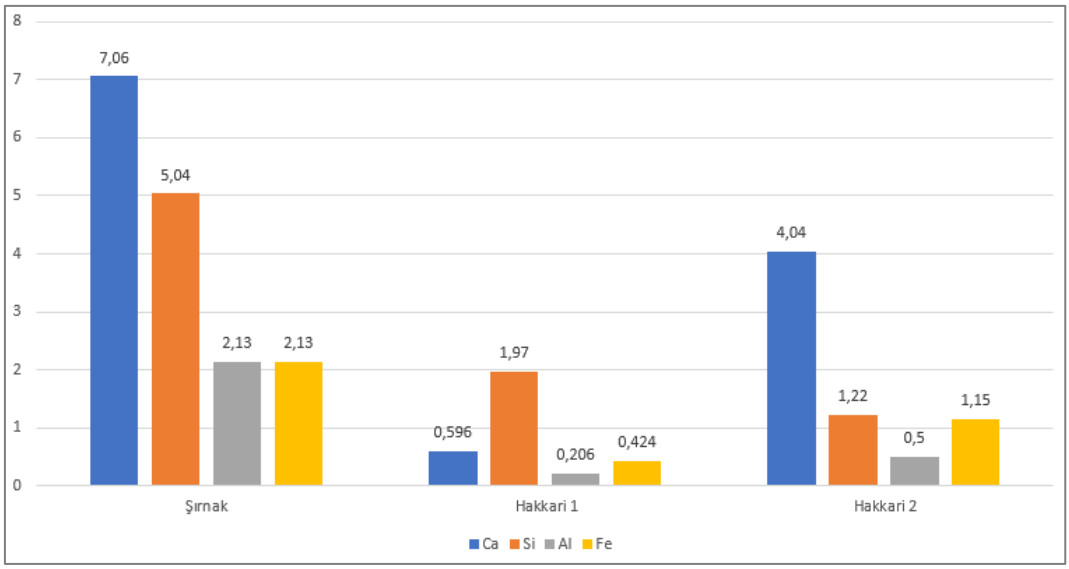
Sample : 34347-SIRNAK
Application : EZS101MNV
Model : Bulk
Date analyzed : 2021-11-24 09:57
Balance :
Matching library:
File : 34347-SIRNAK

No.	Component	Result	Unit	Det.limit	El.line	Intensity	w/o normal
1	C	46.5	wt%	0.08445	C -KA	70.3329	36.2009
2	O	20.5	wt%	0.23815	O -KA	2.9701	15.9337
3	S	12.1	wt%	0.00349	S -KA	1221.1247	9.4311
4	Ca	7.06	wt%	0.00311	Ca-KA	555.9190	5.4904
5	Si	5.04	wt%	0.00358	Si-KA	274.3671	3.9205
6	Al	2.13	wt%	0.00297	Al-KA	115.6064	1.6581
7	Fe	2.13	wt%	0.01480	Fe-KB1	47.7946	1.6574
8	K	1.76	wt%	0.00212	K -KA	158.3245	1.3687
9	Mg	0.647	wt%	0.00409	Mg-KA	12.9456	0.5031
10	Cl	0.423	wt%	0.00434	Cl-KA	7.6967	0.3288
11	V	0.378	wt%	0.02492	V -KB1	2.4709	0.2940
12	Ti	0.232	wt%	0.00543	Ti-KA	4.7497	0.1806
13	Zn	0.229	wt%	0.00135	Zn-KA	69.9475	0.1785
14	Ni	0.228	wt%	0.00169	Ni-KA	41.8522	0.1774
15	Na	0.179	wt%	0.01327	Na-KA	1.5963	0.1391
16	Mo	0.160	wt%	0.00098	Mo-KA	226.2700	0.1248
17	P	0.159	wt%	0.00121	P -KA	19.1181	0.1237
18	Sr	0.0222	wt%	0.00099	Sr-KA	21.6545	0.0173
19	Cu	0.0170	wt%	0.00161	Cu-KA	3.9924	0.0132
20	As	0.0112	wt%	0.00126	As-KA	5.4126	0.0087
21	Se	0.0095	wt%	0.00123	Se-KA	5.2847	0.0074
22	Mn	0.0087	wt%	0.00263	Mn-KA	0.6361	0.0068
23	U	0.0078	wt%	0.00194	U -LA	3.7514	0.0061
24	Y	0.0062	wt%	0.00092	Y -KA	8.5656	0.0048
25	Zr	0.0057	wt%	0.00096	Zr-KA	11.0990	0.0044
26	Rb	0.0052	wt%	0.00101	Rb-KA	4.8230	0.0040

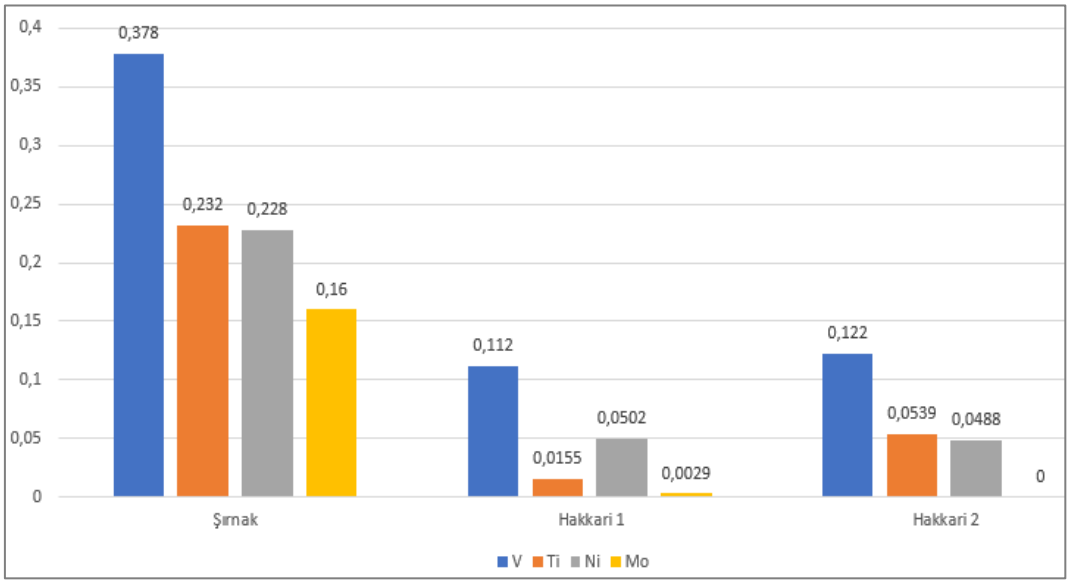
Örnekler X-Işını Floresans Spektometresi (XRF) ile analiz edilmiştir, ve hammaddenin içeriklerinin değerlerinin grafikleri aşağıdaki gibidir. Sonuçlar grafikler ile Şekil 4.9'dan 4.12'ye kadar verilmiştir.



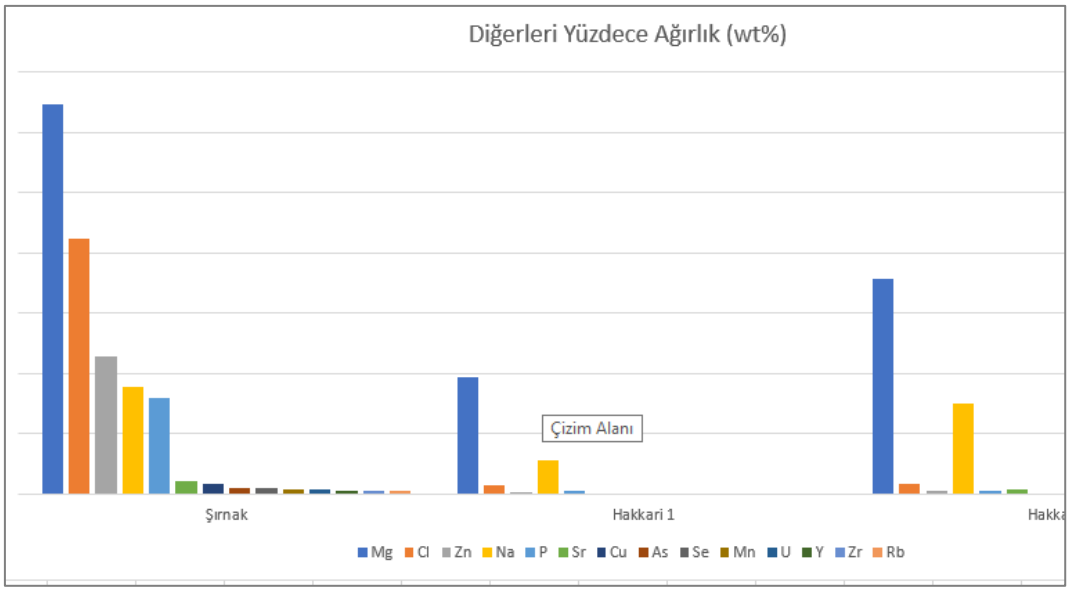
Şekil 4.9. Hakkari´den 2 örnek ve Şırnak numunelerinin C, O, S yüzdesi XRF analiz grafiği



Şekil 4.10. Hakkari´den 2 örnek ve Şırnak numunelerinin Ca, Si, Al, Fe analiz grafiği



Şekil 4.11. Hakkari´den 2 örnek ve Şırnak numunelerinin V, Ti, Ni, Mo analiz grafiği



Şekil 4.12. Hakkari´den 2 ve Şırnak'tan 1 örnekten diğer yüzdeleri analiz grafiği

4.9. Hammadenin XRF Analizlerinin Yorumlanması

Analiz sonuçlarından görüldüğü gibi, Hakkari-1 ve Hakkari-2 asfaltit örneklerindeki karbon oranları (sırasıyla % 67,7 ve % 65,3) Şırnak asfaltitine göre (%46,5) yüksektir, oksijen oranı ise önemli oranda düşüktür. Hakkari asfaltitinde karbon oranının yüksek olması, piroliz prosesi koşullarında ondan daha yüksek verimlilikle çeşitli hidrokarbon içerikli değerli sıvı ürünlerin (benzin, dizel yakıtı vs.) elde edilmesine olanak sağlayacaktır. Ayrıca, piroliz koşullarında termodinamik olarak önemli oranlarda H_2 ve C1-C4 gibi gaz ürünleri de elde edilebilecektir. Bu koşullarda oluşan ister sıvı isterse gaz ürünler doymuş hidrokarbonların yanı sıra doymamış hidrokarbonlar da içerebilecektir. Asfaltitlerin pirolizi prosesinin sanayi çapında uygulanması durumunda, üretilecek hidrokarbon ürünlerinin özellikle de sıvı ürünlerin katalitik hidrojenasyon yöntemi ile doymamış hidrokarbonlardan ve kükürtlü bileşiklerden arındırılması gerekmektedir. Şırnak asfaltiti nispeten düşük karbon oranına sahip olmasına rağmen, Hakkari asfaltitlerine göre çok daha yüksek ve çeşitli metal oranına sahiptir. Bu durum, sanayi çapında Şırnak asfaltitinden diğer hidrokarbon ürünlerinin yanı sıra Al, Fe, K, V, Zn vs. değerli metallerin de ekonomiye kazandırılabileceğini gösterebilir.

Ayrıca, analiz sonuçlarından göründüğü gibi, her iki tür nümünün asfaltitleri yüksek oranlarda (yaklaşık olarak %12-14) kükürtlü bileşikler içermektedirler. Bu kükürtlü bileşiklerin esasen değişik tiofenler ve merkaptanlardan oluşur. Piroliz koşullarında bu kükürtlü bileşikler bozularak esasen hidrojen sülfüre ve kükürt oksitlerine dönüşebilir, ve

onların temelinde değişik sanayi alanlarında geniş kullanılan elemental kükürt üretilebilir. Asfaltitlerin pirolizi sonucunda, esasen çok halkalı aromatik hidrokarbonlardan (naftalin, terfeniller vb.) oluşabilecek ağır ürünler bitüm ve asfalt üretiminde ve diğer sanayi alanlarında kullanılabilecektir. Hakkari 1, 2 ve Şırnak Numunelerinin sırayla karbon oranları %67,7 – %65,3 ve %46,5 olduğundan, Şırnak Numunesine göre Hakkari bölgesindeki asfaltitten daha çok sıvı ve gaz yakıt, kimyasal maddeler ve dolaysıyla da illgili santrallerde kullanarak elektrik üretimi, elde edilebileceği öngörülmektedir.

4.10. Asfaltit Örneklerinin Kaba Analizi

Kulanılan asfaltit numunelerinin kaba analizinde nem, uçucu madde, sabit karbon ve kül oranı belirlenmiştir. Çizelge 4.4'te asfaltit örneklerinin kaba analiz sonuçları verilmiştir.

4.10.1. Nem tayini

Nemi atmosferde giderilen ve tartılan yaklaşık 25 gram toz asfaltit 110 °C sıcaklıkta 2 saat Resim 4.21'deki etüvde bekletilmiş tekrar tartılmış nem miktarı aşağıdaki denklemden hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.4te verilmiştir.

%Nem Miktarı= (K1 - K2 / K1) *100 (4.6)

K1 = Havada kurutulmuş asfaltit kütlesi, g
K2 = Etüvde kurutulmuş asfaltit kütlesi, g



Resim 4.21. Deneylerde kullanılan etüv cihazı

4.10.2. Uçucu madde tayini

1g asfaltit alınarak Resim 4.22'deki kül fırınında 900°C sıcaklıkta 7 dakika ısıtılmış, ardından tekrar tartılmış ve uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanmıştır.

% Uçucu Madde = (U1-U2)/U1*100 (4.7)

U1 = 1 g Asfaltit

U2 = Uçucu maddeler uzaklaştıktan sonra kalan asfaltit miktarı, g



Resim 4.22. Deneylerde kullanılan kül fırını

4.10.3. Kül tayini

Havada kurutulmuş nemi ve uçucu maddesi giderilmiş toz haldeki asfaltitten 1 g alınarak krozede tartılmıştır. Numune 750 °C sıcaklıkta kül fırınında yarım saat bekletilmiş ve soğutulduktan sonra tekrar tartılmıştır. Asfaltitin % kül miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

% Kül Miktarı= (Kül, g /Asfaltit, g)*100 (4.8)

4.10.4. Sabit karbon miktarı

Asfaltite ait sabit karbon miktarı ise aşağıdaki denklem'den hesaplanmıştır.

% Sabit C = 100 - (% Nem + % Uçucu madde + % Kül) (4.9)



Resim 4.23. Deneylerde kulanılan hassas teraziler

Çizelge 4.4. Farklı asfaltit örneklerine ait kaba analizler

	Nem %	Kül %	Uçucu madde %	Sabit karbon %
Hakkarı 1	2,60	35,28	45,42	16,70
Hakkarı 2	1,59	32,42	35,70	30,29
Şırnak	3,11	31,00	34,04	31,85

4.11. Hammadde Elementel Analizi

Bu çalışmada Truspec Mikro markalı elementel analiz cihazında karbon, hidrojen, azot ve kükürtün aynı anda analizi 3 dakikada 1100°C sıcaklıkta yakma yoluyla örnekteki element yüzdeleri tayin edilmişir. 1 mg'lık örnek kalay ve gümüş kapsüller içine yerleştirilip, örnek yükleme kısmına konulmuş, oksijen gazına ulaştığı anda örnek fırına düşüp kül haline dönmüştür. Çizelge 4.5 Şırnak örneği için elementel analizde kütlece C – H – S ve N+O oranları verilmiştir.

Çizelge 4.5. Şırnak örneği için elementel analizde kütlece C – H – S ve N+O oranları

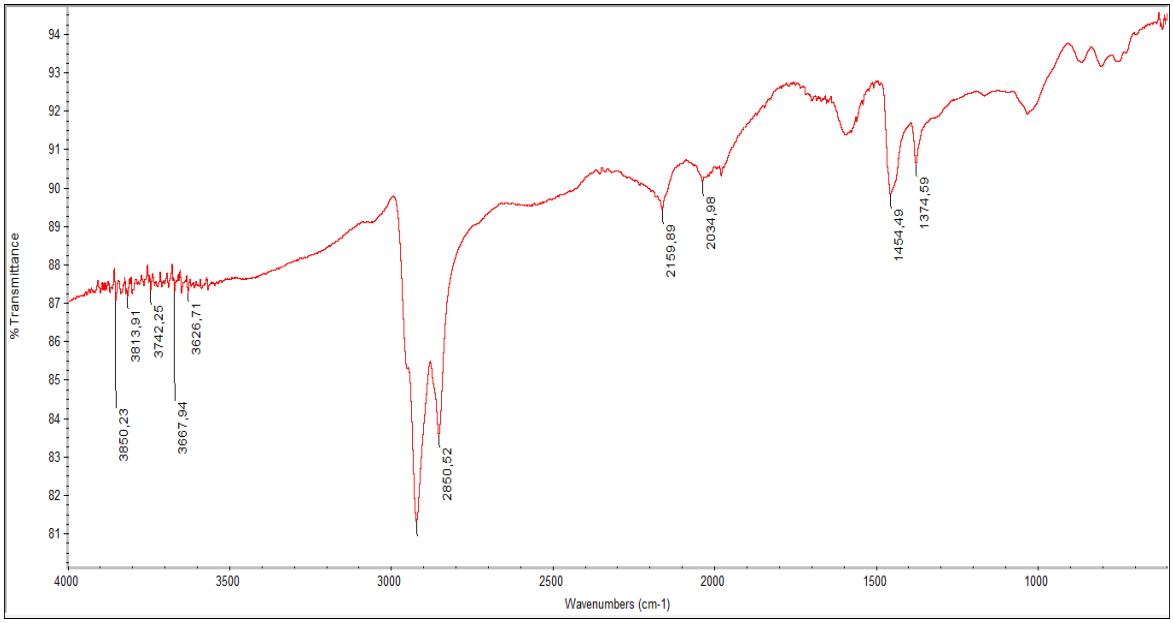
C %	H %	S %	(N + O) %
54,32	5,03	8,12	0,03



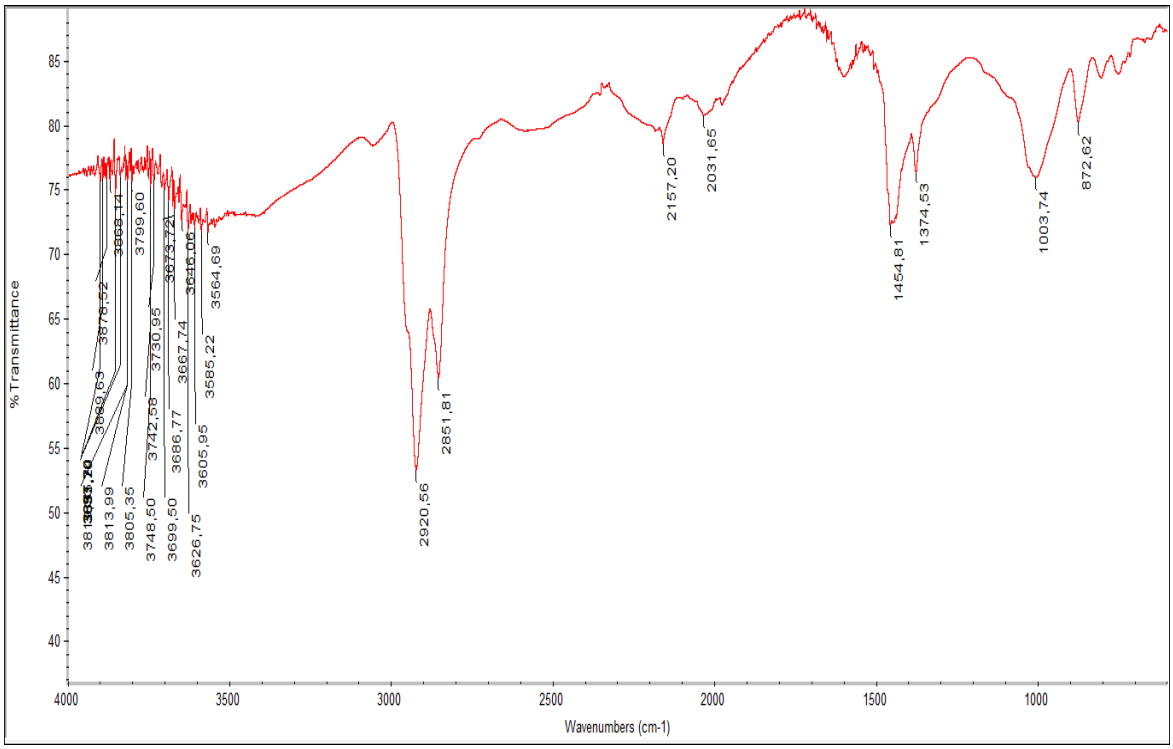
Resim 4.24. Deneylerde kullanılan elementel analiz cihazı

4.12. Hammadde FTIR Analizleri

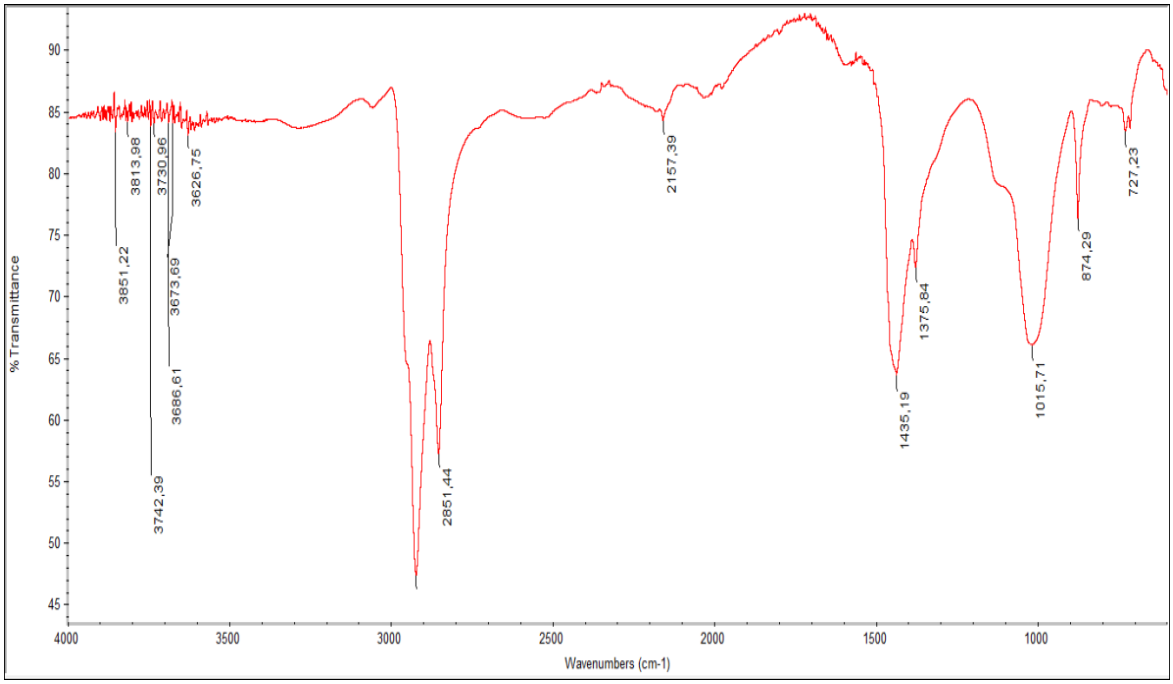
Ayrıca, Resim 4.25'teki Thermo-Fisher markalı cihazda, katı toz hammaddeler için FT-IR Spektrum analizi yapılmıştır. Bu analiz organik bileşiklerin tanımlanmasında kullanılır.



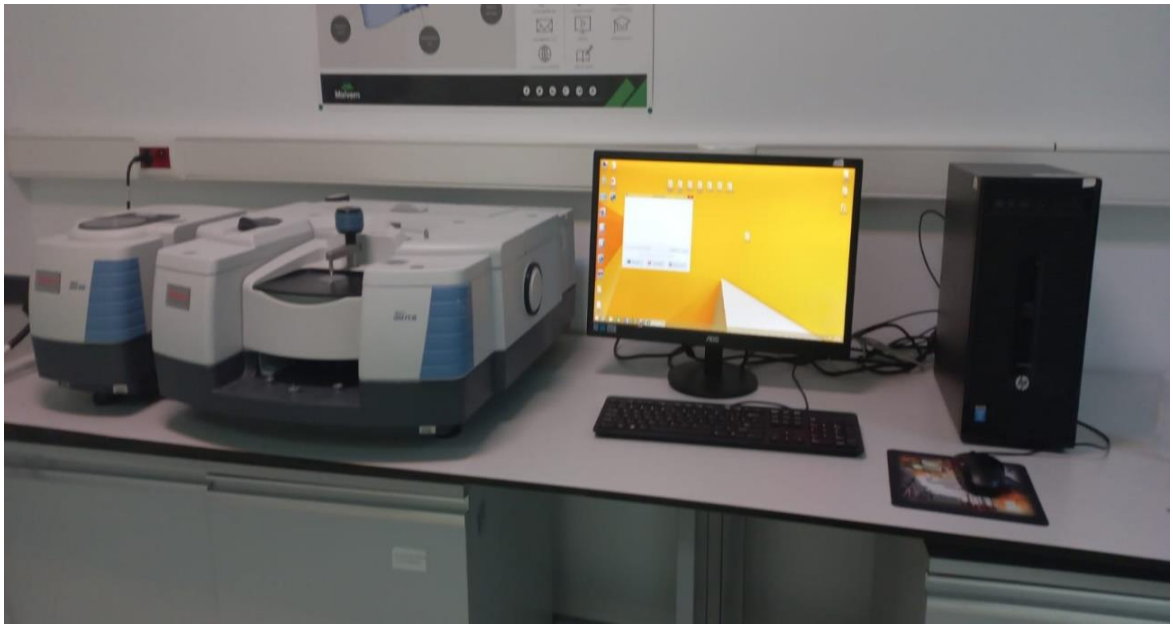
Şekil 4.13. Hakkari İlinden alınan 1. örneğinin FT-IR analizi



Şekil 4.14. Hakkari İlinden alınan 2. örneğinin FT-IR analizi



Şekil 4.15. Şırnaktan alınan örneğinin FT-IR analizi



Resim 4.25. Deneylerde kullanılan FT-IR analiz cihazı

Asfaltitin ve onun pirolizi ile ilgili katı örnekleri FT-IR analiz sonuçları

Asfaltit örneklerinden piroliz sonucu elde edilen ürünlerin kimyasal içeriğinin incelenmesi ve belirlenmesi GC-MS ve element analizi yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, bunların molekül yapılarının FT-IR yöntemi ile de incelenmesine çalışılmış ve sonuçlar Şekil 4.13 –

4.14 – 4.15'te verilmiştir. Bilindiği gibi, FT-IR (Fourer Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi) moleküllerin yapısındaki fonksiyonel bağları tanımlayan bir yöntemdir. Bu yöntemin, molekül içi bağlar üzerine düşen kızılötesi ışınların soğurulması (emilmesi) sonucunda atomlar arası bağların gerilimine, titreşimine ve dönme hareketlerine dayanmaktadır. Şekil 4.13 – 4.14 – 4.15'te sahadan alınmış değişik asfaltit örneklerinin FT-IR analiz sonuçları verilmektedir. Görüldüğü gibi her üç asfaltit örneğinin IR spektrumları ister pik seviyelerine, isterse de onların frekanslarına göre bir birine yakındır. Ayrıca, her üç spektrumda en etkin pikin frekansı yaklaşık olarak 3000-2900 cm-1 aralıklarındadır. Yanındaki daha az etkin pikin frekansı ise 2900-2800 cm/1 olmaktadır. Her iki pikin frekanslarının genel olarak karbon ve hidrojen bağına (C-H), yani alkanlara ait olduğu düşünülmektedir. 1,2 ve 3. IR spektrumlardaki daha az etkin olan ve 1600-1400cm-1 frekansları arasında olan piklerin ise C=C bağlarına, yani esasen aromatik hidrokarbonlara ait olduğu düşünülmektedir. Dolaysıyla, her üç asfaltit örneklerinin IR spektrumlarındaki piklerin etkinlik seviyelerinde belirli farklılıklar olsa da frekans aralıkları çok yakındır. Yani her 3 toz asfaltit örneğinin esasen çeşitli alkanlardan ve aromatik hidrokarbonlardan oluştuğunu söylemek mümkündür.

4.13. Asfaltitin pirolizi ile ilgili sürekli beslemeli düzenekte deneyler

1. Her hangi bir asfaltit örneğinde deney sisteminin ortalama hatasının belirlenmesi, sabit bir şekilde çalışabilmesi ve standart koşullarda (450°C, 200mmHg, hammadde besleme hızı 2 gr/dak, hammadde parçacık boyutu 500 μm) deneysel çalışma yapılmıştır.
2. Tepkime sıcaklığının piroliz sürecindeki performansına etkisinin incelenmesi:
   T= 450°C, 500°C, 550°C, 600°C. ve 700°C. Diğer parametreler 1.maddenin standart koşullarında gerçekleştirilmiştir.
3. Vakum seviyesinin piroliz sürecinin göstericilerine etkisinin incelenmesi için: 100, 200, 350, 500mmHg gibi farklı vakumlar, diğer parametreler ise 1.maddenin standart koşullarında gerçekleştirilmiştir.
4. Hammadde besleme hızının piroliz sürecinin göstericilerine etkisinin incelenmesi için: q= 1,11 ve 2,00 ve 2.13 ve 2.26 ve 3,00 gr/dak diğer parametreler 1. Maddenin standart koşullarında gerçekleştirilmiştir.
5. Hammadde parçacık boyutlarının piroliz sürecinin göstericilerine etkisinin incelenmesi: d= 250, 500, 750, 1000 μm. Diğer parametreler 1. Madde standart koşullarında gerçekleştirilmiştir.

6. Her bir deneyin kütle balansı yapılmıştır, sıvı örneklerinin hidrokarbon içerikleri için GC-MS yöntemleri ile incelenmiştir. Farklı asfaltit örnekleri ve elde edilen tepkime katı yan ürünler FT-IR analiz yöntemi ile incelenmiştir.
7. Elde edilen deneysel sonuçlara dayanarak piroliz sürecinin yaklaşık optimum koşulları belirlenmiştir. Optimum koşullarda Hakkari 1, 2 ve Şırnak numuneleri olmak üzere her 3 asfaltit örneğinin piroliz süreci deneysel olarak araştırılmıştır.
8. Optimum koşullarda her 3 asfaltit örneğinin ayrı ayrı pirolizi sonucu sıvı ürünler elde edilmiştir ve onların atmosfer basıncında veya düşük vakum altında fraksiyonları elde edilmiştir: Gazlar kaynama başlangıcı 50°C, benzin fraksiyonu 50-200°C, dizel fraksiyonu 200-350°C, ağır fraksiyon >350°C şeklinde yorumlanmıştır.
9. Ayrıca optimum koşullarda her bir asfaltit örneğinin katalitik pirolizi yapılmıştır. Bu çalışmada deneylerde nikel – kobalt ve platinyum- vanadyum katalizörleri de ürün üzerine etkisi değerlendirilmek üzere kullanılmıştır.

4.14. Asfaltit pirolizi ile ilgili deneysel çalışmalar

Deneylerde üç farklı asfaltitin pirolizi, kesikli piroliz deney sisteminde ve sürekli beslemeli piroliz deney sisteminde incelenmiştir. Her iki sistemde farklı koşullarda yapılan deney sonucundan elde edilen sıvıların içerikleri karşılaştırılmış, maksimum sıvı ürün verimi veren şartlar belirlenmiştir. Bu sistemlerde yapılan çalışmalarda, kullanılan ham maddeler, katalizörler ve deney koşulları aşağıda verilmıştır.

Yapılmış literatür araştırmalarında özellikle Türkiye´de yürütülmüş çalışmalarda asfaltitlerden benzin, dizel yakıtı gibi hafif ürünler elde etmek için onların laboratuvar koşullarında ısısal ve genellikle kesikli reaktörde incelendiği anlaşılmaktadır. Bu çalışmada ise çeşitli asfsaltitlerin pirolizi, hem termik hem de çeşitli katalizörlerin aynı anda kullanılmasıyla termo-katalitik koşullarda araştırılmıştır. Çeşitli deney gruplarında sürekli beslemeli ve kesikli reaktörde katalitik ve termik şekilde karşılaştırmak amacıyla optimizasyon deneyleri yapılmış ve içerisinden seçilmiş optimum sonuçlar aşağıdaki gibi verilmiştir.

4.14.1. Kesikli piroliz deney sistemi

Deneylerin yapıldığı kesikli piroliz deney sistemi Resim 4.26'da verilmiştir. Deney sistemi, reaktör, yüksek sıcaklık ceket fırın, elektrik otomasyon kontrol sistemi, eşanjör, tuz-buz banyolu faz ayırma ünitesi, gaz sayacı ve vakum sisteminden oluşmaktadır. Reaktör 3,8 cm iç çapında ve 30 cm uzunluğunda paslanmaz çelikten yapılmış silindirik bir reaktördür. Reaktöre yüksek sıcaklık borusal fırının içine dikey olarak giydirilmiştir. Sistemde, reaktörü istenilen sıcaklığa getirmek ve orada sabit tutmak için yüksek sıcaklık fırın PID kontrol sitemine bağlı olarak otomatik bir şekilde ayarlanmıştır. Fırın 4 cm iç çapında 30 cm uzunluğunda kelepçe şeklinde imal edilmiştir.



Resim 4.26. Deneyde kullanılan kesikli piroliz deney sistemi

Yüksek sıcaklık fırın elektrik kontrol ünitesi ile 800 °C'ye çıkabilmektedir. Kontrol termo çifti fırının çevresinde izotermal bölgesine yerleştirilmiştir. Reaktörün iç sıcaklığı ise,

reaktörün kapağından 24cm uzunluğunda 10cm çapında bir boru yuvanın içine dikey olarak yerleştirilmiş ve aşağı inen ayrı bir termo çifti ile ölçülmektedir. Reaktörden sonra üç adet katalizör kulesi daha sonra tepkimeden dolayı oluşan gaz veya buharların yoğuşması için özel imal edilmiş 1,5m uzunluğunda bir yoğuşturucu eklenmiştir. Kuleler üst üste takılarak reaktörün boyunu da uzatabilmektedir. Soğutucudan çıkan sıvı ürünler ve soğutucuda yoğunlaştırılamayan buhar ürünler, önce ayırma şişesi sonra da içinde tuz-buz karışımı gaz yıkama şişelerinden seri şekilde oluşturulan faz ayırma ünitesine gelmekte ve burada gaz ve sıvı ürünler ayrılmaktadır. Faz ayırma sisteminde, sıvı ürünler yer çekiminden dolayı serbest düşüşle alttan sıvı ürün toplama camına toplanmaktadır. Sistem atmosferik veya düşük vakum altında çalışabilmektedir. Faz ayırıcının gaz faz çıkışında vakum manometresi ve vakum pompası bulunmaktadır. Bu vakum sistemi ile istenilen vakum basıncı değerleri sağlanabilmektedir. Vakum pompasından sonra debiyi L/dk ve çıkan gazın miktarını m^3 bazında bir arada ölçen dijital bir sayaç yerleştirilmiştir. Çıkan gaz laboratuvar ortamından dışarı atılmıştır. Deneylerde gaz örnekler gaz toplama torbalarına alınmıştır.

4.14.2. Kesikli piroliz sistemi deneyleri

Kesikli piroliz deney sisteminde Şırnak, Hakkari 1 ve Hakkari 2 Asfaltitlerinin, ayrı ayrı ve bunların karışımlarının katalizörlü ve katalizörsüz, azotlu ve azotsuz olarak pirolizleri incelenmiştir. Asfaltitlerden kesikli bir reaktörde piroliz yapıldıktan sonra oluşan sıvı ürün, gaz ürün ve katı ürün üzerine en iyi şartı bulmak için ısıtma hızının, sıcaklık, tanecik boyutunun, azot gazının akış hızı, vakum miktarı ve piroliz gerçekleşen süre etkilerini belirlemek amacıyla 4 set deney yapılmıştır.

1.Set deneyler; 20 °C dk-1 ısıtma hızında, atmosferik basınçta, 60 dakika piroliz süresinde, 400-750 °C arasında değişen 8 farklı sıcaklıkta yapılmıştır.

2.Set deneylerde; 20 °C dk-1 ısıtma hızı, 600 °C piroliz sıcaklığı, 60 dakika piroliz süresi, 150-650 mmHg arasında değişen dört farklı vakum basıncı değeri alınmıştır.

3.Set deneylerde ise; 20 °C dk-1 ısıtma hızında, 600 °C piroliz sıcaklığında, 200 mmHg vakum basıncı altında, 30, 45, 60 ve 90 dk piroliz sürelerinin etkisi incelenmiştir.

4.Set deneyler 450 °C'de, atmosferik basınçta, 60 dakika piroliz süresinde, 20°C dk^{-1} ısıtma hızında 250-1000 mikrometre farklı parçacık boyutunda gerçekleştirilmiştir.

Reaktöre yaklaşık 50g örnek konularak reaktörün kapağı kapatılmıştır. Eşanjör ve faz ayırıcılar sisteme dikey şekilde takılmış soğuk su alttan verilmiş ve soğutup ısıtılan su üstten alınmıştır, faz ayırıcının gaz faz çıkışına vakum sistemi takılmıştır. Fırının izotermal bölgesine ısıl çifti takılmıştır. Vakum pompası ve regulatörden farklı vakumlar uygulanmıştır. PID ile değişik sıcaklıklar ayarlanmıştır. Belirlenen piroliz süreleri boyunca deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerin sonucunda sıvı ürün ve reaktörde oluşan katı kalıntılar tartılmıştır bu ikinin toplamı verilen hammaddenin miktarından çıkarılıp gaz ürün miktarı aşağıdaki gibi hesaplanmıştır. Denklem 4.10 – 4.12

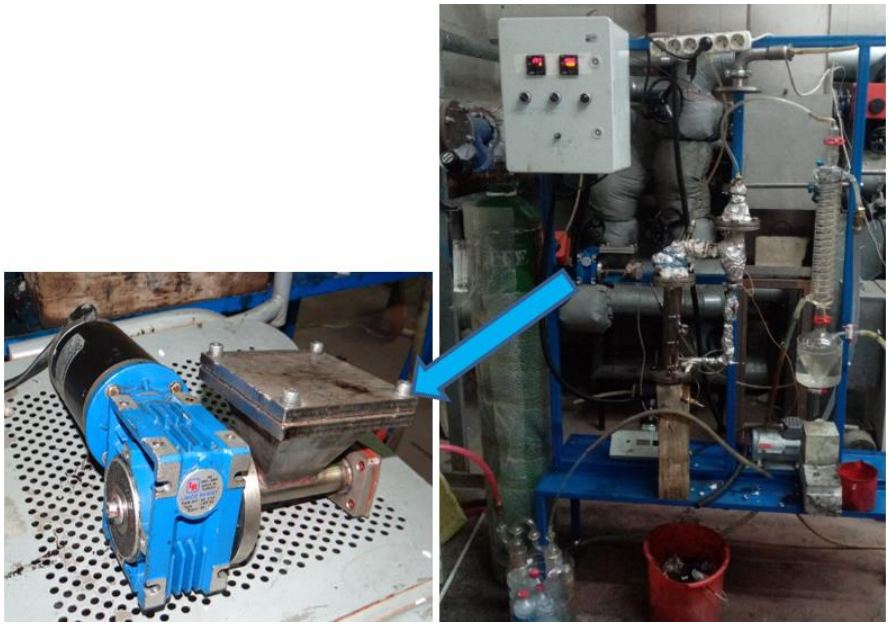
% Katı kalıntı = (Reaktörde kalan katı, g / Reaktöre beslenen örnek, g) * 100 (4.10)

% Sıvı = (Faz ayırıcıdan alınan toplam sıvı, g / Reaktöre beslenen örnek, g) * 100 (4.11)

% Gaz = Reaktöre beslenen örnek – katı kalıntı + sıvı / Reaktöre beslenen örnek * 100 (4.12)

4.14.3. Sürekli beslemeli piroliz deney sistemi

Deneysel çalışmalar ayrıca sürekli beslemeli "serbest düşmeli" bir deney sisteminde gerçekleştirilmiştir. Deney sistemi Resim 4.27'de verilmiştir.



Resim 4.27. Deneyde kullanılan sürekli beslemeli piroliz deney sistemi

Deney sistemi, paslanmaz çelik reaktör, yüksek sıcaklık fırın, elektrik kontrol edici, vakumlu besleme ünitesi, yoğuşturucu, faz ayırma ünitesi ve tuz buz banyosuna konulan seri şeklinde iki adet gaz yıkama camı, dijital gaz sayacı ve vakum sisteminden oluşmaktadır. Reaktör 600 mm uzunluğunda 38 mm iç çapında paslanmaz çelik borudan yapılmıştır. Reaktörü değişik sıcaklıklara getirmek için reaktörün uzunluğu kadar 45mm çapında yapılmış fırın kullanılmıştır. Borusal kelepçe şeklinde 1200W gücünde üretilmiştir. Fırının sıcaklığı elektrik kontrol edici ile kontrol edilmektedir. Kontrol ısıl çifti fırının üstünden tam ortadan ve ucuyla reaktör ile fırın arasına yerleştirilmiştir ve ceketin sıcaklığını ölçmektedir. Reaktörün üst kısmındaki sürekli besleme ünitesi ise DC motor, redüktör, hazne ve helezon olarak reaktörün üst tarafında yatay şeklinde bağlanmıştır. Sürekli besleme sistemi, sızdırmasızlığı sağlayan kapaklı 500 cm^3 besleme haznesi, beslemeyi gerçekleştiren helezon mili, devir değiştirmek için helezon ile motor mili arasına yerleştirilmiş redektör, DC motorun kendisi ve besleme devresine redüktör ve o da PID kısmından değişik devirleri talimat vermek için değişik hızları ölçerek belirlenmiş ayarlı bir şekilde sisteme eklenmiştir. Sürekli beslemeli piroliz sisteminde destek amaçlı değişik vakumlar uygulanmıştır. Beslenen ürünün sürekli beslemeli piroliz sonucunda katı kalıntılar alttan toplanmıştır ve yoğuşabilen ürünler eşanjörde yoğuşmaktadır. Soğutucuda yoğuşan gazlar en alttan ve yoğuşmayan gazlar ise tuz-buz banyosundan geçerek gaz ve sıvı ürünlere ayrılmaktadır.

4.14.4. Sürekli beslemeli piroliz sistemi deneyleri

Sürekli beslemeli piroliz sisteminde, Şırnak, Hakkarı 1 ve Hakkarı 2 Asfaltitlerinin ayrı ayrı ve bunların karışımlarının pirolizleri katalizorlu ve katalizörsüz, azotlu ve azotsuz olarak incelenmiştir. Asfaltitin sürekli beslemeli pirolizinde; piroliz sıcaklığı, vakum miktarı, azot gazı akışı etkisi, sürekli besleme akış hızı ve tanecik boyutu etkenlerin denenmesi için 4 set deneyler yapılmıştır.

1,11 g/dk besleme akış hızında, 500 μm boyutundaki asfaltit tanecikleri kullanılarak, akışkanlaştırcı azot gazı kullanılmadan, 550 °C - 750 °C arasında değişen 5 farklı sıcaklıkta deneyler yapılmştır.

2,00 – 2,50 – 3,13 – 3,18 ve 3,26 g/dk besleme akış hızlarında, 500 μm parçacık boyutunda toz asfaltitler kullanılarak, 700 °C piroliz sıcaklığında, 0,5 L/dk akışkanlaştırıcı azot gazı kullanılarak yapılmıştır.

250, 500, 500 μm partikül boyutunda asfaltit tozlar kullanılarak 700 °C'de, 0,75 L/dk azot gazı eşliğinde 2,5 g/dk, olmak üzere üç farklı deney gerçekleştirilmiştir.

2g/dk sürekli besleme akış hızı, 700 °C piroliz sıcaklığı, 0,5- 0,6- 0,7 L dk^{-1} akış hızında azot gazı kullanılarak 250 μm parçacık boyutu olarak, üç farklı deney yapılmıştır.

Reaktörün sürekli besleme sistemi üst tarafta yandan yatay şekilde monte edilmiştir. PID kontrol sistemine önceden belli sıcaklıkların talimatı verilmiş ve reaktör sisteminin dengeli ve kararlı şekile gelmesi sağlanmıştır. Tanecik boyutu belirlenmiş örneklerden 100 g hassas terazide tartılarak besleme haznesine konulmuştur. Sisteme, camdan olan faz ayırma ünitesi çıkışından 200 mmHg vakum uygulanmıştır. Vakum değerleri farklı deneylerde 100 ve 650 mmHg arasında değişmiştir. Reaktör içinde asfaltitin kekleşmesini engellemek için reaktörün altından sisteme minimum akışkanlaşma hızı olarak yaklaşık 0,7 L/dk akış hızında akışkanlaştırıcı inert azot gazı verilmiştir. Tuz-buz karışımını buz banyosu olarak hazırlayarak faz ayırıcısından sonra sisteme eklenerek çıkan gazın yoluna konulması ile sistem deney yapmak için hazır hale getirilmiştir. Panonun kapağı üzerinde işaretlenerek belirlenmiş farklı besleme akış hızları ayarlanarak deneye başlanmıştır. Besleme sisteminden ayrılan tozun ağırlığının besleme süresine bölünmesiyle besleme akış hızları

bulunmuş ve bu şekilde besleme akış hızı kontrol edilmiştir. Reaktörde pirolize uğrayan katı kalıntılar katı ürün olarak en alttan alınmıştır. Piroliz sonucu oluşan gazlar eşanjörde yoğuşmakta, yoğuşamayan ürünler ise buz banyosunda sıvı ve gaz ürünlere ayrılmıştır. Deney sonunda, faz ayırma ünitesinden aynı zamanda seri olan gaz yıkama camlarından toplanan sıvı, sıvı ürün olarak, katı kalıntı katı ürün olarak hesaplanmıştır. Reaktöre asfaltit olarak beslenen miktardan katı ürün ve sıvı ürünün toplamı çıkarılınca gaz ürün verimi katı kalıntı, sıvı verimi kesikli sistemdeki gibi hesaplanmıştır.

4.15. Ürün Analizleri

Kesikli reaktörde pirolizden çıkan sıvı ürünler GC-MS cihazı ile ve piroliz sonrası biriken katı ürünler de FT-IR cihazı ile analiz edilmiştir.

4.15.1. Sıvı ürün analizleri, GC-MS

Sıvı ürün analizleri Agilent markllı 7890 B modelli GC-MS cihazında hp5ms kolon (uzunluğu 30 m ve çapı 0,25 mm) kullanılarak analizlenmiştir. GC-MS analizinde enjeksiyon sıcaklığı 200 °C ve aktarım hattının sıcaklığı 300 °C dir. Analizler kapiler kolona bir sıcaklık programı uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Analizler kolon 50 °C giriş sıcaklığında iken başlanmış ve 1dk beklemeden sonra 6 °C/dk ısıtma hızında 250 °C ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta da 2 dk bekletilmiştir. 6°C/dk ısıtma hızında 280 °C ye kadar ısıtılmıştır. 2 dakika beklenmiştir Kapiler kolonda taşıyıcı gaz olan helyumun akış hızı 2,6 mL/dk^{-1}dır. 8 farklı optimum deney aşağıdaki gibi yapılmıştır ve her birinden sıvı ürün GC-MS analizi ile analizlenmiştir. Deneylerde kullanılan GC-MS cihazı Şekil Resim 4.28´de verilmiştir.



Resim 4.28. Deneylerde kullanılan GC-MS analiz cihazı

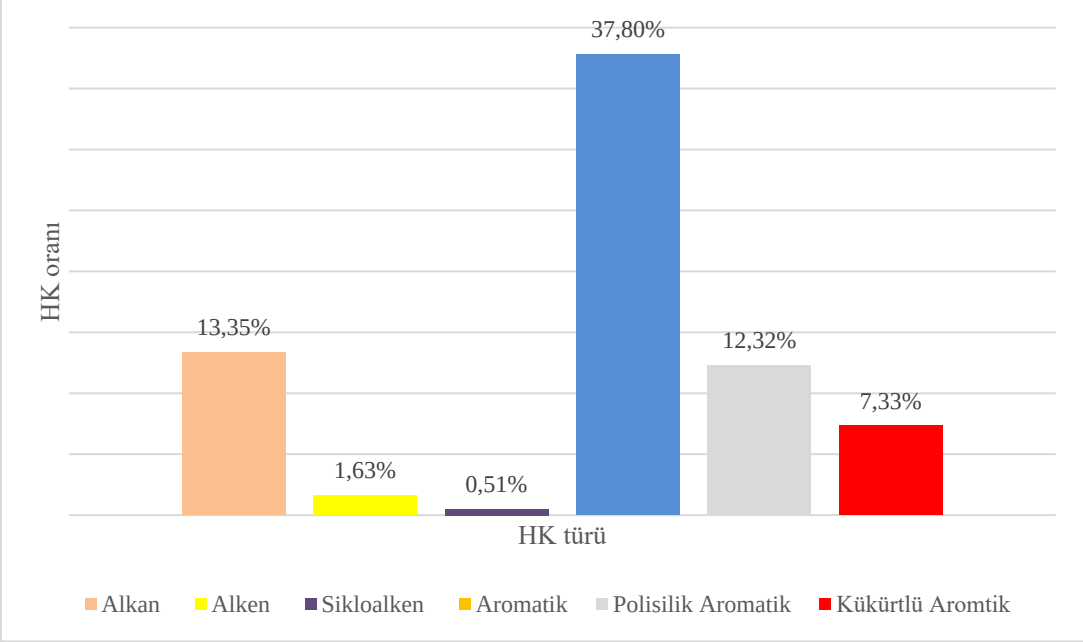
1. deneydeki şartlar: 120 g H1, 200 mmHg vakum, azotsuz, katalizörsüz, termik, 700 derecede, 2g/dk, 5 ml sıvı, su buz şekil 1’de: Hakkari asfaltitinin 700°C’de ve 100mm Hg vakum basıncı ortamında termik pirolizinden elde edilmiş sıvı ürünün GC-MS analizi sonuçları verilmektedir. Bu örnek için kromatogram Ek 9’da sunulmuştur.

Çizelge 4.6. GC–MS analizi sonucuna göre 1. örnek içinde yer alan bileşenler ve yüzdeleri

Alıkonma zamanı	Hidrokarbon adı	Kütle Oranı %	Hidrokarbon türü	Alıkonma zamanı	Hidrokarbon adı	Kütle Oranı %	Hidrokarbon türü
2,316	1-OCTENE	0,772	Alkene	12,395	Naphthalene, 2-methyl-	3,59	Polycyclic aromatic
2,725	1,3-Dimethyl-1-cyclohexen	0,126	Cycloalkene	12,607	Tridecane	0,982	Alkane
2,838	Cyclohexane, ethyl-	0,246	Alkane	14,263	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl	0,321	Alkane
3,237	Benzene, 1,3-dimethyl-	3,802	Aromatic	14,423	Benzo[b]thiophene, 3,5-dimethyl-	1,203	Sulphurous aromatic
3,362	p-Xylene	10,061	Aromatic	14,553	Naphthalene, 1-ethyl-	0,885	Polycyclic aromatic
3,487	Thiophene, 3,4-dimethyl-	0,302	Sulphurous aromatic	15,079	Naphthalene, 1,6-dimethyl-	1,016	Polycyclic aromatic
3,839	Nonane	0,835	Alkane	15,143	Naphthalene, 2,3-dimethyl-	0,679	Polycyclic aromatic
4,292	Benzene, (1-methylethyl)-	0,365	Aromatic	15,476	Naphthalene, 2,3-dimethyl-	0,379	Polycyclic aromatic
4,453	Octane, 2,6-dimethyl-	0,2	Alkane	15,661	Biphenylen	0,393	Polycyclic aromatic
4,846	Benzene, propyl-	1,03	Aromatic	15,793	Naphthalene, 1,4-dimethyl-	0,652	Polycyclic aromatic
5,009	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	4,771	Aromatic	16,819	Pentadecane	1,871	Alkane
5,143	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	8,97	Aromatic	16,913	Benzo[b]thiophene, 2-ethyl-7-methyl-	0,566	Sulphurous aromatic
5,804	Decane	0,825	Alkane	17,336	Naphthalene, 1,4,5-trimethyl-	0,468	Polycyclic aromatic
6,557	Indane	0,515	Aromatic	17,649	Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-	0,394	Polycyclic aromatic
6,746	Indene	0,916	Aromatic	17,965	Naphthalene, 1,4,6-trimethyl-	0,858	Polycyclic aromatic
6,925	Benzene, 1-methyl-3-propyl-	0,755	Aromatic	18,431	Naphthalene, 1,4,5-trimethyl-	0,466	Polycyclic aromatic
7,016	p-Mentha-1,5,8-triene	0,388	Cycloalkene	18,72	Hexadecane	1,259	Alkane
7,089	Benzene, 1-ethyl-2,4-dimethyl-	2,782	Aromatic	20,614	Heptadecane	1,41	Alkane
7,851	1-Undecene	0,471	Alkene	21,408	Dibenzothiophene	0,675	Sulphurous aromatic
8,049	Undecane	0,766	Alkane	21,879	Anthracene	0,683	Polycyclic aromatic
8,342	Benzene, 1,2,3,5-tetramethyl-	0,432	Aromatic	22,83	Octadecane	0,798	Alkane
8,478	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl	0,699	Aromatic	22,533	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	0,545	Alkane
8,899	1H-Indene, 2,3-dihydro-5-methyl-	0,284	Aromatic	23,142	Dibenzothiophene, 4-methyl-	1,246	Sulphurous aromatic
9,131	Benzene, (1-methyl-2-cyclopropen-1-yl)-	0,973	Aromatic	23,857	1-Methyldibenzothiophene	0,489	Sulphurous aromatic
9,207	Benzene, 1,2,3,4-tetramethyl-	0,624	Aromatic	23,927	Phenanthrene, 1-methyl-	0,348	Polycyclic aromatic
9,257	2-Methylindene	0,909	Aromatic	24,062	Nonadecane	0,678	Alkane
9,901	Naphthalene	1,511	Polycyclic aromatic	24,806	3,7-Dimethyldibenzothiophene	1,811	Sulphurous aromatic
10,099	Benzo[b]thiophene	0,296	Sulphurous aromatic	25,155	3,7-Dimethyldibenzothiophene	0,749	Sulphurous aromatic
10,16	1-Dodecene	0,391	Alkene	25,665	Eicosane	0,745	Alkane
10,354	Dodecane	0,723	Alkane	27,209	Heneicosane	1,15	Alkane

Asfaltitin pirolizi ile bağlı yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sıvı ürünler GC–MS analiz yöntemi ile incelenmiştir. GC-MS sonuçlarına göre asfaltit pirolizinin sıvı ürününde saptanan hidrokarbonların toplam oranı en yüksek yaklaşık olarak %70 civarında olmaktadır.

Çizelge 4.6'daki verilere dayanarak değişik hidrokarbon türlerinin toplam oranları Şekil 4.16'da verilmektedir. Deney koşulları: Hammadde Hakkari 1 Asfaltiti, sürekli beslemeli, 120 gram H1, 200 mm Hg vakum, termik piroliz (katalizörsüz), azotsuz ortam, tepkime sıcaklığı 700°C, hammadde besleme hızı 2g/dk dir. Çizelge 4.6 da görülebileceği gibi, sıvı ürün çoğunlukla alifatik hidrokarbonlar ve bunların homologlarını içerir. Çok halkalı aromatik hidrokarbonlar esas olarak naftalin, bifenil ve bunların homologlarından oluşur. Ek olarak, sıvı ürün az miktarda antrasen içerir. GC-MS sonuçlarına göre asfaltit pirolizinin sıvı ürününde saptanan hidrokarbonların toplam oranı %73 olup, GC-MS yöntemi ile %27 olarak saptanmamıştır. Hidrokarbonların analiz sonuçlarına göre sınıflandırılması aşağıdaki gibidir. Her hidrokarbon grubunda, o sınıfa ait toplam oranın yüzdesi verilir. Alkan %13,35 Alken %1,63 Sikloalken %0,51 Aromatik %37,8 Çok halkalı aromatik %12,32 Kükürtlü aromatik %7,33.



Şekil 4.16. Çizelge 4.6'daki deneysel verilere göre değişik hidrokarbon türlerinin toplam oranları

Çizelge 4.6'dan ve şekil 4.16'dan görüldüğü gibi sıvı ürünler esasen çeşitli mono siklik aromatiklerden, alkanlardan, Çok halkalı aromatiklerden ve kükürt içeren organik bileşiklerden oluşmaktadır. En yüksek oran (%37,8) çeşitli alkilbenzollerden oluşan mono siklik aromatik hidrokarbonlara aittir. Ayrıca bu alkilbenzollar %10,06 oranında kıymetli ve geniş kullanım alanına sahip p-ksilen içermektedir. Aynı zamanda şekil 4.16'den görüldüğü üzere sıvı ürünler belirli oranlarda alkenler ve sikloalkenler de içermektedir.

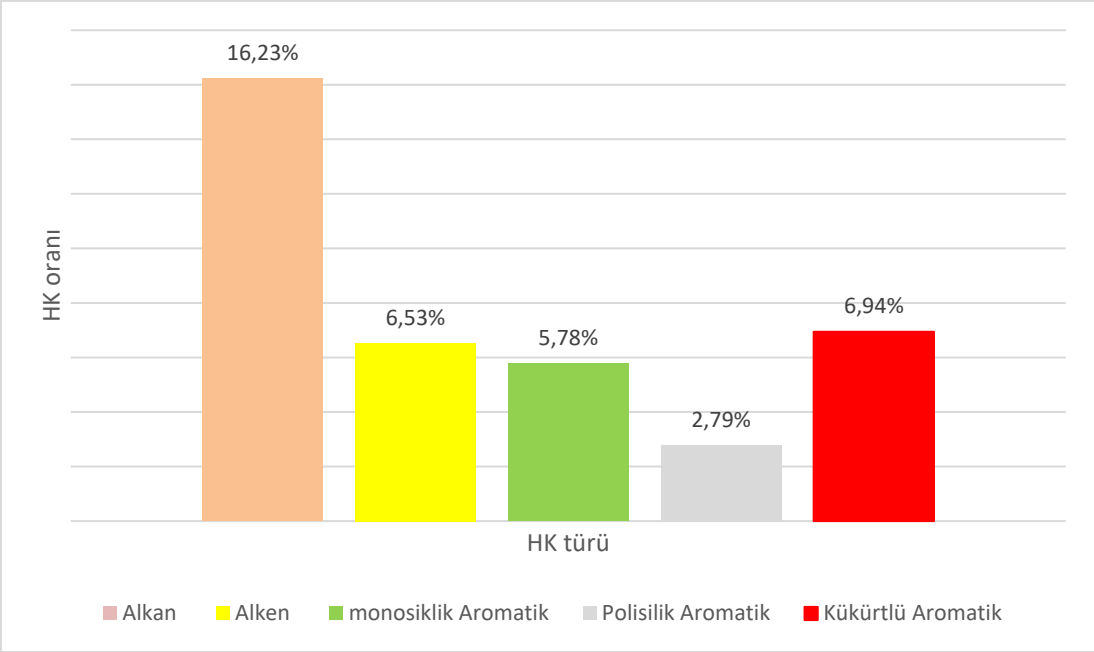
Ayrıca Çizelge 4.6'dan görüldüğü gibi sıvı ürünlerdeki alkanların karbon sayısı esasen C_8 (1-okten) ve C_{20} (2,6,10,14- hegzadekan) aralıklarında değişmektedir. Sıvıdaki aromatik bileşikler esasen monosiklik (tek halkalı) ve polisiklik (çok halkalı) hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Tek halkalı aromatikler çoğunlukla di-metil benzenler (yani kıymetli ksilenler) ve tri-metil benzenler içermektedir. Çok halkalı aromatik hidrokarbonlar ise esasen naftalin, bifenil ve onların homologlarından oluşmaktadır. Sıvı üründeki kükürtlü bileşikler çoğunlukla tiofenin homologlarından (benzo-tiofen vb) oluşmaktadır. Ayrıca sıvı ürün az miktarda (ağ. %0,68 oranında) antrasen de içermektedir. Sıvı ürün %16,5 olarak elde edilmiştir.

2. deneyden elde edilen sıvı örneğin deney şartları: Katalizorsüz ve 120 gram 2. Hakkari örneğinin pirolizinde elde edilmiş, 200 mmHg vakum, termik piroliz, azotsuz ortam, tepkime sıcaklığı 500°C, hammadde besleme hızı 2g/dk sıvı ürünlerin hidrokarbon içeriği ve oranları Çizelge 4.7'de yansımaktadır. Çizelge 4.7'deki verilere dayanarak değişik hidrokarbon türlerinin toplam oranları Şekil 4.17'de verilmektedir.

Çizelge 4.7. GC – MS analizi sonucuna göre 2. örnek içinde yer alan bileşenler ve yüzdeleri

Alıkonma zamanı	Hidrokarbon adı	Kütle Oranı %	Hidrokarbon türü
5,841	Decane	0,257	Alkane
7,87	1-Undecene	0,337	Alkene
8,065	Undecane	0,528	Alkane
8,186	o-Cymene	0,316	Alkene
8,495	Benzene, 1,2,3,4-tetramethyl-	0,264	monocyclic aromatic
9,161	Benzene, 1-ethenyl-3-ethyl-	0,272	Monocyclic aromatic
9,222	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	0,555	Monocyclic aromatic
9,916	Naphthalene	0,187	Polycyclic aromatic
10,033	2,2-Dimethylindene, 2,3-dihydro-	0,28	Monocyclic aromatic
10,169	Cyclododecane	0,742	alkane
10,274	Indan, 5,6-dimethyl-	0,32	monocyclic aromatic
10,361	Dodecane	0,708	Alkane
11,436	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	0,423	Monocyclic aromatic
12,15	1H-Indene, 2,3-dihydro-4,7-dimethyl-	0,481	Monocyclic aromatic
12,424	1-Tridecene	1,558	alkene
12,61	Tridecane	1,031	Alkane
14,428	Benzo[b]thiophene, 3,6-dimethyl-	0,308	Sulphurous aromatic
14,595	2-Tetradecene, (E)-	1,218	alkene
14,944	Benzo[b]thiophene, 3,5-dimethyl-	0,86	Sulphurous aromatic
15,081	Naphthalene, 1,6-dimethyl-	0,704	Polycyclic aromatic
15,144	Naphthalene, 2,6-dimethyl-	0,385	Polycyclic aromatic
16,662	Benzofuran, 2,3-dihydro-2,2,4,6-tetramethyl-	1,272	Monocyclic aromatic

Alıkonma zamanı	Hidrokarbon adı	Kütle Oranı %	Hidrokarbon türü
16,819	Pentadecane	2,282	Alkane
17,337	4,6,8-TRIMETHYLAZULENE	0,388	Monocyclic aromatic
17,448	Phenol, 2-(2-penten-4-yl)-4-methyl-	0,488	Monocyclic aromatic
17,648	Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-	0,489	Polycyclic aromatic
17,99	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-	1,023	Polycyclic aromatic
18,434	3-(2-Methyl-propenyl)-1H-indene	0,572	Monocyclic aromatic
18,662	Z-8-Hexadecene	0,602	Alkene
18,76	Hexadecane	1,272	Alkane
19,885	Benzene, 1-ethyl-3,5-diisopropyl-	0,466	monocyclic
20,482	1-Octadecene	0,791	alkene
20,614	Heptadecane	1,342	Alkane
22,258	1-Nonadecene	0,91	Alkene
22,379	Octadecane	0,928	Alkane
23,145	Dibenzothiophene, 3-methyl-	0,857	Sulphurous aromatic
23,49	4-Methylnaphtho[1,2-b]thiophene	0,672	Sulphurous aromatic
23,864	Dibenzothiophene, 4-methyl-	0,646	Sulphurous aromatic
23,947	1-Nonadecene	0,802	Alkene
24,063	Hexadecane	0,844	Alkane
24,809	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-	0,526	Sulphurous aromatic
25,553	2.7-Dimethyldibenzothiophene	1,744	Sulphurous Aromatic
25,665	Pentadecane	0,727	Alkane
25,761	2,6-Dimethyldibenzothiophene	0,216	Sulphurous Aromatic
27,213	Heneicosane	0,86	Alkane
28,675	Heptadecane	0,846	Alkane
29,689	Dibenzo[b,d]thiophene, 1,3,6,7-tetramethyl-	1,115	Sulphurous Aromatic
30,091	Octadecane	3,866	Alkane



Şekil 4.17. Çizelge 4.7'deki değişik hidrokarbon türlerinin kütlece toplam oranları

Hakkari asfaltitinin sürekli besleme ile 500°C'de ve 200mm Hg vakum basıncı ortamında termik pirolizinden elde edilmiş sıvı ürünün GC-MS analizi sonuçları verilmektedir. Görüldüğü gibi, bu sıvı ürünün hidrokarbon içeriği 1. deneydeki sıvı ürüne yakındır ve esasen çeşitli alifatik ve mono- ve poli-siklik aromatik hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Ancak, deney 1 ve deney 2 deki kromatogramların kıyaslanması ile hidrokarbonların sıvı üründeki derişimlerinin değiştiği görülmektedir. Yani, piroliz sıcaklığının 500°C -700°C aralıklarında değişmesi elde edilen sıvı ürünlerin hidrokarbon içeriğinden daha fazla onların derişimlerini etkilemektedir. GC – MS analizi sonucuna göre 2. örnek için kromatogramlar Ek 10'da yer almaktadır. Sıvı ürün %15 olarak elde edilmiştir.

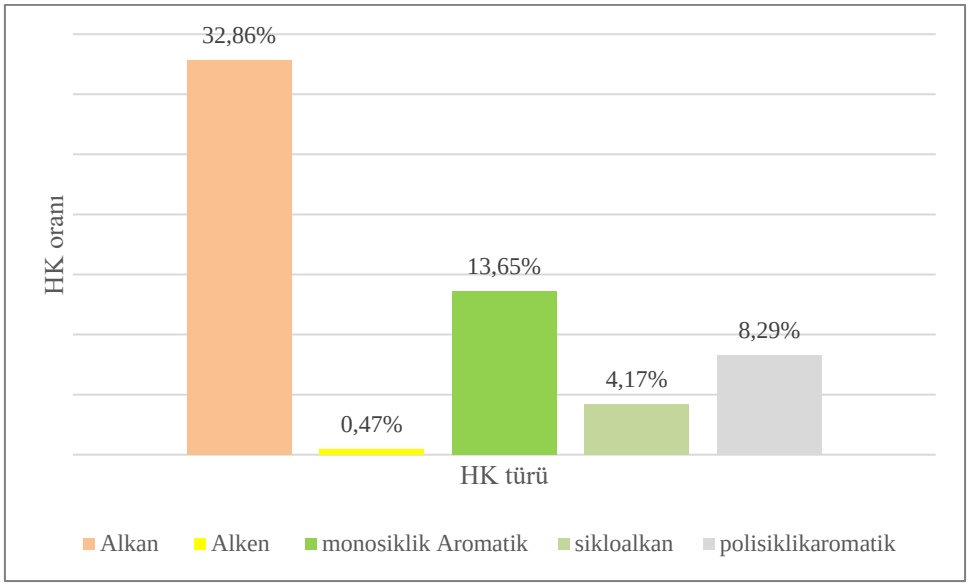
Çizelge 4.7 ve Şekil 4.17'den görüldüğü gibi 2. deneyde elde edilen sıvı ürünün hidrokarbon içeriği 1. deneydeki sıvı ürüne yakındır ve esasen çeşitli alifatik (alkanlar, alkenler vb.), mono- ve poli-siklik aromatik ve kükürt içerikli hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Ancak, Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7 deki verilerin kıyaslanması ile, sıvı ürünlerdeki hidrokarbon türlerinin derişimlerinin önemli oranlarda değiştiği görülmektedir. Yani, piroliz sıcaklığının 700°C'dan 500°C'a dek düşmesi ile elde edilen sıvı ürünlerin hidrokarbon içeriğinden daha fazla onların oranlarını (derişimlerini) etkilemektedir. Öyle ki, alkan+alkenlerin toplam oranı 14,98'den 22,76'dek yükselmiş, mono siklik ve poli siklik aromatiklerin toplam oranları ise sırasıyla 6,5 ve 4,4 kat azalmaktadır. Bu durum, yüksek piroliz sıcaklıklarında asfaltitin içerdiği alifatik hidrokarbonların (alkanlar vb.) dehidrosiklizasyon tepkimelerine

maruz kalarak önce mono siklik ve ardından da çok halkalı aromatiklere dönüşmelerinin termodinamik olasılığını artırmakta olduğunu göstermektedir. Görüldüğü gibi piroliz sıcaklığının bu aralıklarda değişmesi kükürtlü hidrokarbonların oranını demek olur ki, etkilememektedir. Ayrıca, eğer 700°C'de mono siklik aromatikler esasen di- ve tri-alkilbezollardan oluşursa, 500°C'de tetra- ve üzeri alkil benzollerden oluşmaktadır.

3. Deney Şırnak asfaltitinin 600 ºC'de ve 200 mm Hg vakum basıncı ortamında katalizor reaktöründe 50g k1 - ticari Ni katalizörü kullanımı ile pirolizinden elde edilen sıvının analizi. Deney koşulları: Şırnak asfaltitinin pirolizi iki ardışık termik ve katalitik reaktörlerde gerçekleştirilmiştir; adiyabatik koşullarda çalışan sabit yataklı katalitik reaktörde 50 g ticari Ni katalizörü kullanılmıştır; termik ve katalitik reaktörlerde sıcaklık sırasıyla 600°C ve ortalama 300 °C, azotsuz ortam, vakum basıncı-200 mmHg, hammadde sürekli besleme hızı 2g/dak Deney 3'te oluşan sıvı ürünlerin hidrokarbon içeriği ve oranları Çizelge 4.8'de yansımaktadır.

Çizelge 4.8. GC – MS analizi sonucuna göre 3. örnek içinde yer alan bileşenler ve yüzdeleri

Alıkonma zamanı	Hidrokarbon adı	Kütle Oranı %	Hidrokarbon türü
2,328	Cyclopentane, 1-ethyl-2-methyl-	0,669	cycloalkane
2,482	Cyclohexane, 1,3-dimethyl-, trans-	0,271	cycloalkane
2,746	Heptane, 2,6-dimethyl-	0,888	Alkane
2,829	Cyclohexane, ethyl-	1,124	Cycloalkane
3,133	Heptane, 2,3-dimethyl-	0,427	alkane
3,25	Octane, 4-methyl-	0,82	alkane
3,35	p-Xylene	2,219	monocyclic aromatic
3,536	Cyclohexane, 1,2,4-trimethyl-	0,153	cycloalkane
3,624	cis-1-Ethyl-3-methyl-cyclohexane	0,751	cycloalkane
3,829	Nonane	1,905	alkane
3,949	Cyclohexane, 1-ethyl-2-methyl-, cis-	0,542	cycloalkane
4,336	Cyclohexane, propyl-	0,641	cycloalkane
4,442	Octane, 2,6-dimethyl-	0,867	alkane
4,853	Heptane, 3-ethyl-2-methyl-	1,206	alkane
4,944	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	1,585	monocyclic aromatic
5,13	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	2,086	monocyclic aromatic
5,792	Decane	1,739	Alkane
6,266	Benzene, 1,2,4-trimethyl-	1,987	monocyclic aromatic
6,943	Naphthalene, decahydro-, trans-	0,458	Polycyclic aromatic
7,071	Benzene, 1-ethyl-3,5-dimethyl-	0,232	monocyclic aromatic
7,359	Decane, 3-methyl-	0,26	Alkane
7,53	Benzene, 1-ethyl-2,4-dimethyl-	0,417	monocyclic aromatic
7,823	Benzene, 2-ethyl-1,3-dimethyl-	0,266	monocyclic aromatic
8,038	Undecane	1,803	Alkane
8,375	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	0,297	monocyclic aromatic
8,468	Benzene, 1,2,3,4-tetramethyl-	3,072	monocyclic aromatic
8,661	Decane, 3,7-dimethyl-	0,268	Alkane
8,796	Cyclohexane, pentyl-	0,258	cycloalkane
8,891	Benzene, (2-methyl-1-butenyl)-	0,266	monocyclic aromatic
9,408	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-	0,267	Polycyclic aromatic
10,241	Benzene, (1-methyl-1-butenyl)-	0,417	monocyclic aromatic
10,347	Dodecane	2,012	Alkane
10,664	Undecane, 2,6-dimethyl-	1,125	Alkane
10,724	Benzene, ethyl-1,2,4-trimethyl-	0,801	monocyclic aromatic
12,383	Naphthalene, 2-methyl-	1,673	Polycyclic aromatic
12,602	Tridecane	2,555	Alkane
12,753	Naphthalene, 1-methyl-	0,583	Polycyclic aromatic
14,761	Tetradecane	2,901	Alkane
15,074	Naphthalene, 1,4-dimethyl-	0,718	Polycyclic aromatic
15,138	Naphthalene, 1,6-dimethyl-	1,187	Polycyclic aromatic
15,47	Naphthalene, 2,7-dimethyl-	0,464	Polycyclic aromatic
15,737	Cyclopentadecane	0,252	cycloalkane
16,041	Hexadecane	2,767	Alkane
16,658	Cyclopentadecane	0,26	cycloalkane
16,814	Pentadecane	2,819	Alkane
17,239	Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-	2,94	Polycyclic aromatic
18,601	1-Heptadecene	0,466	Alkene
18,762	Hexadecane	2,626	Alkane
20,616	Heptadecane	3,512	Alkane
22,378	Octadecane	1,501	Alkane
25,644	Eicosane	0,862	Alkane



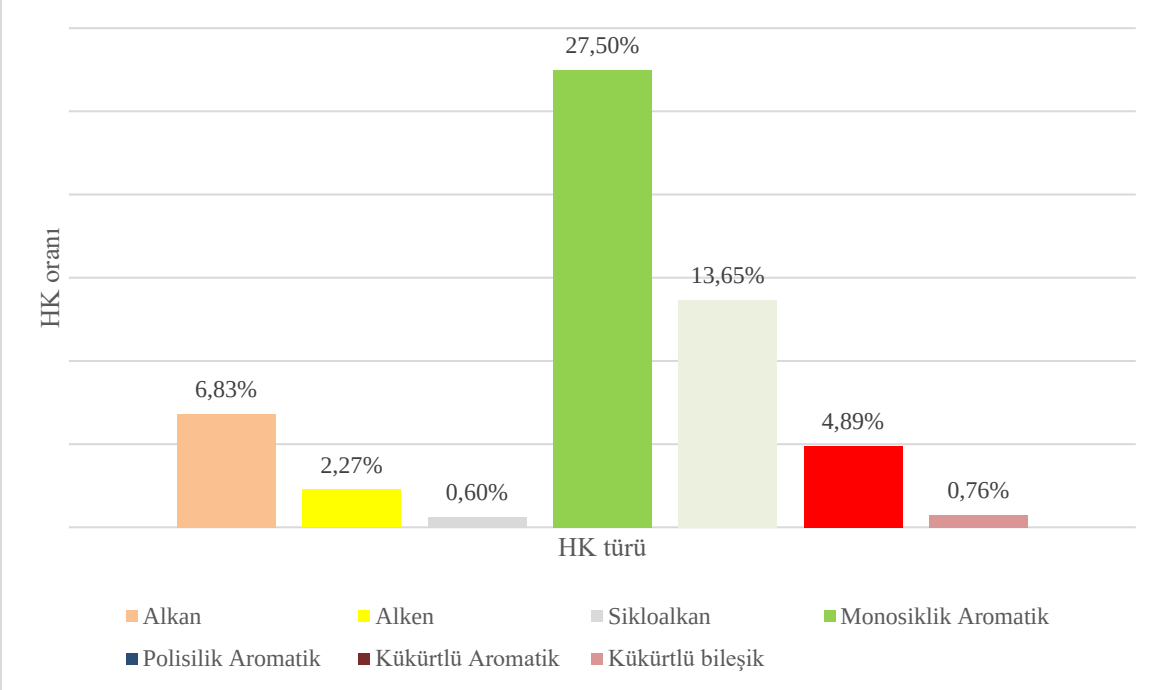
Şekil 4.18. Çizelge 4.8'deki değişik hidrokarbon türlerinin kütlece toplam oranları

Çizelge 4.8'deki verilere dayanarak değişik hidrokarbon türlerinin toplam oranları Şekil 4.18'de verilmektedir. Şırnak asfaltitinin 600 ºC'de ve 200mm Hg vakum basıncı ortamında ticari Ni katalizörü kullanımı ile pirolizinden elde edilmiş sıvı ürünün GC-MS analizi sonuçları verilmektedir. Elde edilen sonuçların 1. ve 2. deneydeki sonuçlarla kıyaslanmasından, Şırnak asfaltitinin Ni katalizörü katılımı ile pirolizinde oluşan sıvı ürünler alkanların ve aromatik hidrokarbonların yanı sıra önemli oranda siklo-pentan, siklo-hegzan vb. gibi çeşitli siklik alkanlar (naftenler) da içerdiği görülmektedir. Çizelge 4.8 ve Şekil 4.18'deki deneysel verilerden görüldüğü gibi, sıvı ürünler esasen alkanlar, mono- ve çok halkalı aromatik hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Bu verilerin deney 1 ve 2'deki verilerle kıyaslanmasından, termo-katalitik piroliz ortamında oluşan alkanların oranı yaklaşık olarak 2,5-3,0 kat daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca deney 1 ve 2'den farklı olarak bu koşullarda önemli oranlarda siklo-pentan ve siklo-hegzan gibi çeşitli değerli sikloalkanlar da oluşmaktadır. İlginçtir ki, 3. termo-katalitik piroliz koşullarında sıvı ürünlerde organik kükürtlü bileşikler gözükmemektedir. Bu deney sonucunda sıvı oranı %22 dir. Çizelge 4.8 GC – MS analizi sonucuna göre 3.örnek için kromatogramlar Ek 11'de yer almaktadır.

Çizelge 4.9. GC – MS analizi sonucuna göre 4. örnek içinde yer alan bileşenler ve yüzdeleri

Alıkonma zamanı	Hidrokarbon adı	Kütle Oranı %	Hidrokarbon türü
2,317	Cyclooctane	0,598	cycloalkane
2,409	Octane	0,603	Alkane
2,487	2-Octene, (E)-	0,116	alkene
3,238	Ethylbenzene	1,165	monocyclic aromatic
3,3	Thiophene, 3-ethyl-	0,163	sulphurous compound
3,359	p-Xylene	4,611	monocyclic aromatic
3,485	Thiophene, 3,4-dimethyl-	0,422	sulphurous compound
3,699	Styrene	1,778	monocyclic aromatic
3,841	Nonane	0,911	alkane
3,949	2-Nonene, (E)-	0,224	alkene
4,847	Benzene, propyl-	0,638	monocyclic aromatic
5,008	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	1,817	monocyclic aromatic
5,144	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	4,379	monocyclic aromatic
5,375	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	0,648	monocyclic aromatic
5,755	Benzene, 1-ethenyl-3-methyl-	0,421	monocyclic aromatic
5,808	Decane	1,034	Alkane
6,275	Benzene, 1,2,4-trimethyl-	1,082	monocyclic aromatic
6,358	Benzene, 1-ethenyl-2-methyl-	0,326	monocyclic aromatic
6,559	Indane	0,434	monocyclic aromatic
6,748	Benzene, 1-propynyl	1,415	monocyclic aromatic
6,927	Benzene, 1-methyl-3-propyl-	0,659	monocyclic aromatic
7,089	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	0,458	monocyclic aromatic
7,269	Benzene, 1-methyl-2-propyl-	0,286	monocyclic aromatic
7,374	Decane, 3-methyl-	0,152	alkane
7,422	Thiophene, 2,5-diethyl-	0,173	sulphurous compound
7,511	Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-	0,418	monocyclic aromatic
7,545	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	0,463	monocyclic aromatic
7,693	Benzene, 1-ethyl-2,4-dimethyl-	1,096	monocyclic aromatic
7,858	1-Undecene	1,037	alkene
7,925	Benzene, 4-ethenyl-1,2-dimethyl-	0,283	monocyclic aromatic
7,967	Benzene, 1-methyl-4-(2-propenyl)-	0,264	monocyclic aromatic
8,055	Undecane	1,16	Alkane
8,171	Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-	0,643	monocyclic aromatic
8,477	Benzene, 1,2,3,5-tetramethyl-	0,943	monocyclic aromatic
8,593	Benzene, 1-methyl-4-(2-propenyl)-	0,433	monocyclic aromatic
8,713	Benzene, 4-ethenyl-1,2-dimethyl-	0,159	monocyclic aromatic
8,901	1H-Indene, 2,3-dihydro-5-methyl-	0,48	monocyclic aromatic
9,212	Benzene, 1,2,3,5-tetramethyl-	0,66	monocyclic aromatic
9,529	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylpropyl)-	0,205	monocyclic aromatic
9,678	Nonadecane, 9-methyl-	0,157	alkane
9,909	Naphthalene	2,521	Polycyclic aromatic
10,027	Benzene, (1-methyl-1-butenyl)-	0,303	monocyclic aromatic
10,104	Benzo[b]thiophene	0,944	Sulphurous aromatic
10,166	1-Dodecene	0,877	alkene
10,359	Dodecane	0,915	Alkane
11,435	Benzene, (3-methyl-2-butenyl)-	0,264	monocyclic aromatic
11,579	1H-Indene, 1,1-dimethyl-	0,392	monocyclic aromatic
11,656	1H-Indene, 1,3-dimethyl-	0,921	monocyclic aromatic
12,247	Benzo[b]thiophene, 4-methyl-	0,68	Sulphurous aromatic
12,407	Naphthalene, 2-methyl-	3,061	Polycyclic aromatic
12,608	Tridecane	1,065	Alkane
12,761	Naphthalene, 2-methyl-	3,136	Polycyclic aromatic
14,429	Benzo[b]thiophene, 3,5-dimethyl-	3,263	Sulphurous aromatic
15,087	Naphthalene, 1,4-dimethyl-	1,627	Polycyclic aromatic
15,149	Naphthalene, 2,3-dimethyl-	0,509	Polycyclic aromatic
15,482	Naphthalene, 1,4-dimethyl-	0,397	Polycyclic aromatic
15,797	Naphthalene, 1,3-dimethyl-	0,678	Polycyclic aromatic
17,346	Naphthalene, 1,4,6-trimethyl-	1,103	Polycyclic aromatic
18,758	Hexadecane	0,588	Alkane
20,61	Heptadecane	0,241	Alkane
21,881	Anthracene	0,336	Polycyclic aromatic

4. Deney, Şırnak asfaltitinin 450 °C'de ve 200mm Hg vakum basıncı ortamında k1- ticari Ni katalizörü kullanımı, Deney'4 de oluşan sıvı ürünlerin hidrokarbon içeriği ve oranları Çizelge 4.9'de yansımaktadır. Çizelge 4.9'deki verilere dayanarak değişik hidrokarbon türlerinin toplam oranları Şekil 4'de verilmektedir. Deney koşulları: Şırnak asfaltitinin pirolizi iki ardışık termik ve katalitik reaktörde gerçekleştirilmiştir; adiyabatik koşullarda çalışan sabit yataklı katalitik reaktörde, katalizor reaktöründe 50 gr ticari Ni katalizörü kullanılmıştır; termik ve katalitik reaktörlerde sıcaklık sırasıyla 450 °C ve ortalama 300°C, azotsuz ortam, vakum basıncı 200mmHg, hammadde sürekli besleme hızı 2g/dak dır.



Şekil 4.19. Çizelge 4.9'daki deneysel verilere göre değişik hidrokarbon türlerinin toplam oranları.

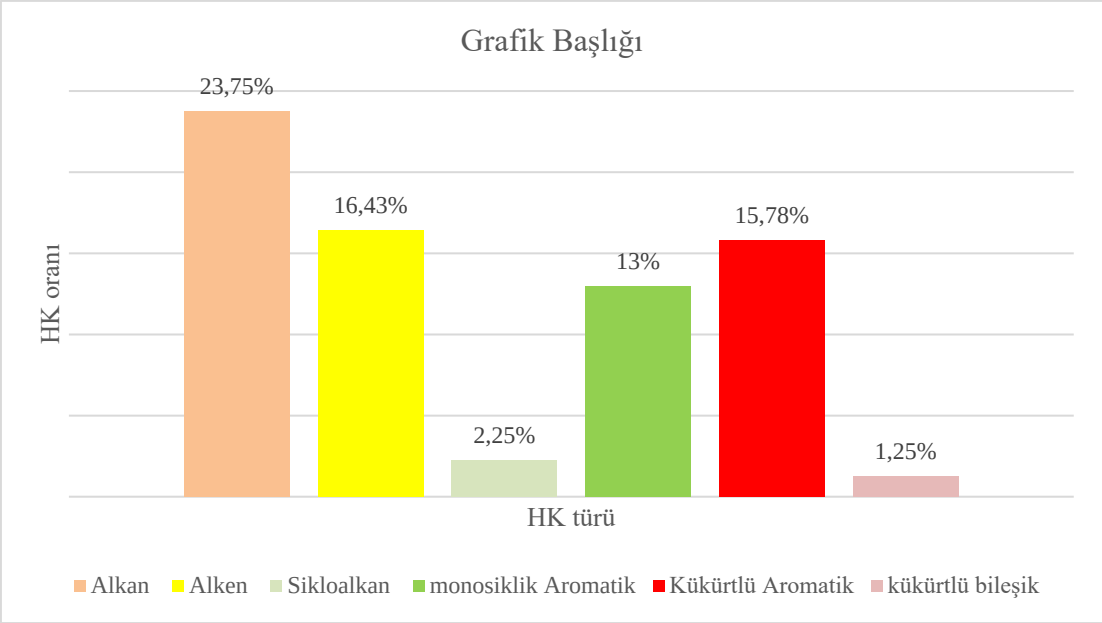
Çizelge 4.9 ve Şekil 4.19'daki deneysel verilerin incelenmesi ve onların Çizelge 4.8 ve Şekil 4.19'daki verilerle kıyaslanmasından görülebilir ki, diğer aynı koşullarda termik reaktör sıcaklığının 600 °C'den 450°C'dek azalmasıyla sıvı ürünlerdeki alkanların oranları 4,8 kat azalmakta iken, monosiklik aromatiklerin oranı değişmemektedir. Ayrıca, ilginçtir ki, bu durumda siklo alkanların da oranı yaklaşık 7 kat azalmaktadır. Şırnak asfaltitinin 450°C'de ve 200mm Hg vakum basıncı ortamında k1 50 gr ticari Ni katalizörü kullanımı ile pirolizinden elde edilmiş sıvı ürünün GC-MS analizi sonuçları verilmektedir. Elde edilen analiz sonucunun Şekil 4.18'teki sonuçlarla karşılaştırılmasından, piroliz sıcaklığının

600°C'den 450°C'ye dek azalmasıyla sıvı ürünlerin hidrokarbon içeriğinden daha fazla onların derişimini (yani sıvı içerisindeki oranlarını) etkilemekte olduğu görülmektedir. Ek 12'de GC – MS analizi sonucuna göre 4. örnek için kromatogramlar yer alıyor. Şırnak asfaltitinin 450°C'de ve 200mm Hg vakum basıncı ortamında ticari Ni katalizörü kullanımı ile pirolizinden elde edilmiş sıvı ürünün GC-MS analizi sonuçları verilmektedir. Sıvı ürün Deney 3 ve 4'te %22 ve %20 olarak elde edilmiştir. Daha düşük sıcaklıkta kükürtlü bileşik yaklaşık %5 oranında görülmektedir.

5. Deneyin şartları: Şırnak örneğinden 150 g, parçacık boyutu 250 mikromete, süre 45 dakika, reaktör sıcaklığı 400°C, katalizör kulesinin sıcaklığı 250°C, azot ve katalizör olmadan, 200 mmHg, deneyde besleme kesikli yöntemle yapılmıştır ve çıkan gazlar eşanjörden geçerek yoğuşmuştur. Ürünler 30 ml sıvı 30/150 = %2, 40g katı kalıntı 40/150 = %26 ve 80 g gazın kütlesi 80/150 = %53 şeklinde elde edilmiştir.

Çizelge 4.10. GC – MS analizi sonucuna göre 5. örnek içinde yer alan bileşenler ve yüzdeleri

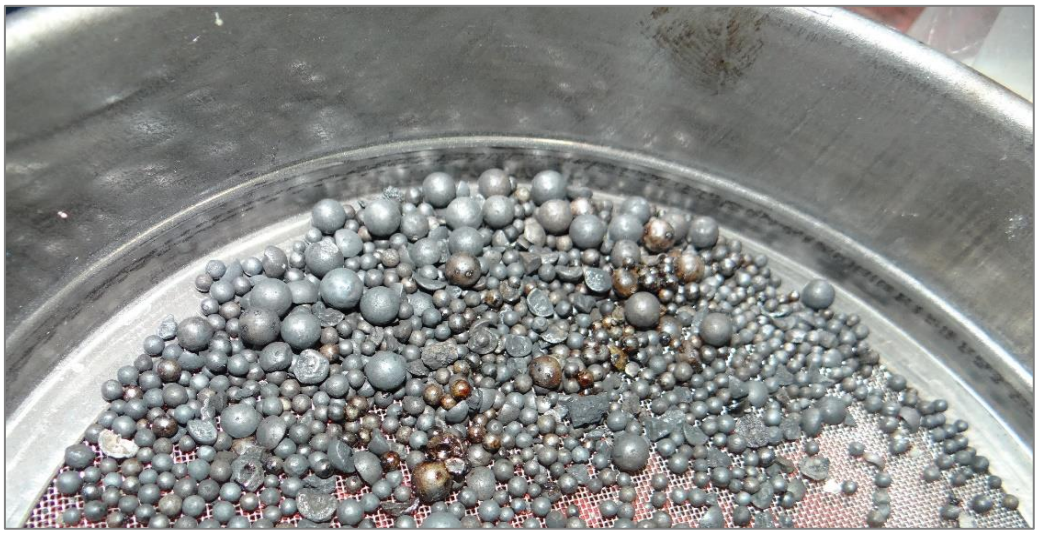
Alıkonma zamanı	Hidrokarbon adı	Kütle Oranı %	Hidrokarbon Türü
2,404	1-Heptene, 2-methyl-	0,4	Alkene
2,451	1-Octene	2,537	Alkene
2,544	Octane	2,393	Alkane
3,533	o-Xylene	3,772	Monocyclic Aromatic
3,66	Thiophene, 3,4-dimethyl-	0,627	Sulphurous Compound
3,787	3-Nonene, (E)-	0,398	Alkene
3,881	1-Nonene	2,267	Alkene
4,028	Nonane	1,966	Alkane
5,231	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	2,125	Monocyclic Aromatic
5,371	1,3,5-Trimethylbenzene	0,481	Monocyclic Aromatic
5,605	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	0,516	Monocyclic Aromatic
5,852	1-Decene	1,541	Alkene
5,892	Benzene, 1,2,4-trimethyl-	1,345	Monocyclic Aromatic
6,039	Decane	1,893	Alkane
7,001	Indene	0,416	Monocyclic Aromatic
7,188	Benzene, 1-methyl-3-propyl-	0,529	Monocyclic Aromatic
8,117	1-Undecene	1,287	Alkene
8,318	Undecane	1,472	Alkane
8,455	Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl-	0,717	Monocyclic Aromatic
8,752	Benzene, 1,2,3,4-tetramethyl-	0,629	Monocyclic Aromatic
9,18	1H-Indene, 2,3-dihydro-5-methyl-	0,481	Monocyclic Aromatic
9,42	1H-Indene, 1-methyl-	0,785	Monocyclic Aromatic
10,449	1-Dodecene	1,242	Alkene
10,636	Dodecane	1,253	Alkane
12,721	1-Tridecene	1,655	Alkene
12,908	Tridecane	1,358	Alkane
13,055	Benzo[b]thiophene, 2-methyl-	1,259	Sulphurous Aromatic
14,753	Benzo[b]thiophene, 3,5-dimethyl-	0,469	Sulphurous Aromatic
14,9	1-Tetradecene	1,449	Alkene
15,08	Tetradecane	1,911	Alkane
15,274	Benzo[b]thiophene, 3,5-dimethyl-	1,787	Sulphurous Aromatic
15,574	5-Hydroxy-3-methyl-1-indanone	0,471	Monocyclic Aromatic
16,991	Benzo[b]thiophene, 2-ethyl-5-methyl-	3,64	Sulphurous Aromatic
17,145	Pentadecane	2,992	Alkane
17,497	9b-Boraphenalene, dodecahydro-	2,247	Cycloalkane
18,782	Benzo[b]thiophene, 2,7-diethyl-	1,733	Sulphurous Aromatic
18,942	Z-8-Hexadecene	0,769	Alkene
19,022	2-Allyl-6-tert-butylphenol	1,601	Monocyclic Aromatic
19,089	Hexadecane	1,557	Alkane
19,33	Benzo[b]thiophene, 2,7-diethyl-	0,498	Sulphurous Aromatic
20,245	4-Amino-5-cyano-cyclopentenyl-2,6-dimethylthiophene	0,634	Sulphurous Compound
20,332	Benzo[b]thiophene, 7-ethyl-2-propyl	0,5	Sulphurous Aromatic
20,553	4,5,6,7-Tetramethylbenzo[c]thiophene	1,112	Sulphurous Aromatic
20,653	8-Heptadecene	2,337	Alkene
20,593	Heptadecane	3,416	Alkane
23,513	Methyldibenzothiophene	0,582	Sulphurous Aromatic
24,234	Dibenzothiophene, 4-methyl-	0,727	Sulphurous Aromatic
24,435	2-Heptadecanone	1,466	Alkane
25,183	2,6-Dimethyldibenzothiophene	1,495	Sulphurous Aromatic
25,785	2,7-Dimethyldibenzothiophene	0,772	Sulphurous Aromatic
26,025	Eicosane	0,664	Alkane
27,007	2,4,6-trimethyldibenzothiophene	0,625	Sulphurous Aromatic



Şekil 4.20. Çizelge 4.10'daki deneysel verilere göre değişik hidrokarbon türlerinin toplam oranları

Çizelge 4.10 ve Şekil 4.20'deki deneysel verilerden görüldüğü gibi, Şırnak asfaltitinin termik pirolizinde 400°C gibi ılımlı sıcaklık koşullarında ciddi oranda (toplam- ağ. %42,43) çeşitli alifatik hidrokarbonlar (alkanlar, alkenler ve sikloalkanlar) oluşmaktadır. Bu durumda alifatiklerin toplam oranı monosiklik aromatikten 3,26 kat çoktur. İlginçtir ki, sıvı ürünlerde Çok halkalı aromatikler tespit edilmemiştir. Ayrıca bu koşullarda kükürtlü bileşiklerin sıvıdaki yüksek oranı dikkat çekmektedir.

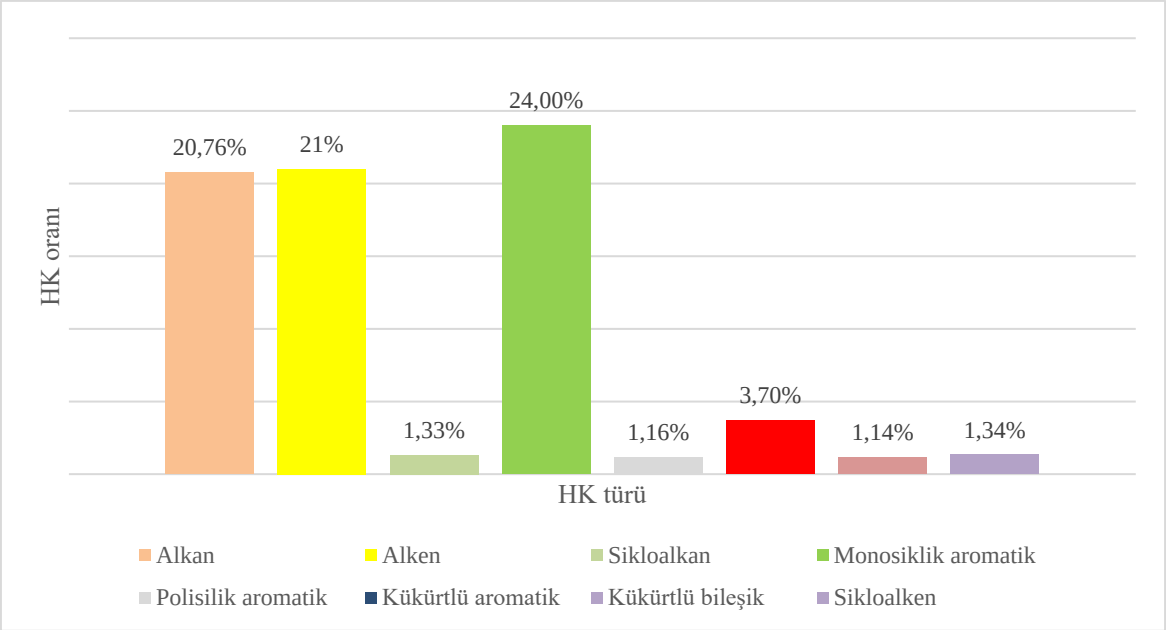
6. deney şartları, Şırnak örneğinden 150 g, parçacık boyutu 250 µm, süre 45 dk, reaktör sıcaklığı 400°C, katalizör kulesinin sıcaklığı 250°C, azot olmadan, 200 mmHg, deneyde besleme kesikli yöntemle yapılmıştır, çıkan gazlar eşanjörden geçerek yoğuşmuştur. Bu deneyde katalizor reaktöründe 50gr k2- Platinyum- Vanadyum katalizörü kullanılmıştır. Resim 4.29´da kullanılan K2 Platinyum- Vanadyum katalizörü gösterilmiştir. Ürünler 35 ml sıvı 35/150 = %23 ve 45g katı kalıntı 45/150 = %30 ve 70 g gazın kütlesi 70/150 = %46 şeklinde elde edilmiştir.



Resim 4.29. K2 platinyum- vanadyum katalizörü

Çizelge 4.11. GC – MS analizi sonucuna göre 6. örnek içinde yer alan bileşenler ve yüzdeleri

Alıkonma zamanı	Hidrokarbon adı	Kütle Oranı %	Hidrokarbon türü
2,397	1-Heptene, 2-methyl-	0,683	alkene
2,444	1-Octene	4,134	alkene
2,544	Octane	5,149	Alkane
2,625	2-Octene	0,878	alkene
2,671	1-Ethyl-5-methylcyclopentene	0,363	cycloalkene
2,872	trans-3,5-Dimethylcyclohexene	0,358	cycloalkene
3,039	Cyclohexane, 1,1,3-trimethyl-	0,543	cycloalkene
3,213	1-Heptene, 2,6-dimethyl-	0,464	alkene
3,406	Ethylbenzene	2,674	monocyclic aromatic
3,533	o-Xylene	5,453	monocyclic aromatic
3,66	Thiophene, 2,4-dimethyl-	0,793	sulphurous compound
3,881	1-Nonene	2,732	alkene
3,921	o-Xylene	2,247	alkene
4,028	Nonane	3,381	alkane
4,141	cis-2-Nonene	0,634	alkene
5,231	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	4,481	monocyclic aromatic
5,371	Benzene, 1,2,4-trimethyl-	0,907	monocyclic aromatic
5,665	2,3,5-Trimethylthiophene	0,353	sulphurous compound
5,859	1-Decene	2,219	alkene
5,899	Benzene, 1,2,4-trimethyl-	2,439	monocyclic aromatic
6,046	Decane	2,799	alkane
6,173	trans-3-Decene	0,525	alkene
6,527	Benzene, 1-ethyl-4-methyl-	1,588	monocyclic aromatic
7,001	Indene	0,325	monocyclic aromatic
7,188	Benzene, 1-methyl-3-propyl-	0,848	monocyclic aromatic
7,349	o-Cymene	0,594	monocyclic aromatic
7,766	Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl-	1,145	monocyclic aromatic
8,124	1-Undecene	1,677	alkene
8,138	Undecane	2,14	Alkane
8,445	Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-	0,693	monocyclic aromatic
8,759	Benzene, 1,2,3,4-tetramethyl-	0,73	monocyclic aromatic
9,186	Benzene, 1-ethenyl-3-ethyl-	0,56	monocyclic aromatic
9,434	1H-Indene, 2,3-dihydro-2-methyl-	0,781	monocyclic aromatic
9,5	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	0,509	monocyclic aromatic
10,449	1-Dodecene	1,555	alkene
10,643	Dodecane	1,742	Alkane
12,073	Naphthalene, 1,2-dihydro-3-methyl-	0,396	Polycyclic aromatic
12,721	1-Tridecene	1,607	alkene
12,908	Tridecane	1,518	Alkane
14,906	1-Tetradecene	1,274	alkene
15,08	Tetradecane	1,984	Alkane
15,274	Benzo[b]thiophene, 3,5-dimethyl-	1,358	Sulphurous aromatic
15,407	Naphthalene, 1,5-dimethyl-	0,722	Polycyclic aromatic
16,984	Cyclododecane, 1-ethyl-2-methyl-	1,333	cycloalkane
17,145	Pentadecane	1,899	Alkane
17,252	Benzo[b]thiophene, 2-ethyl-5-methyl-	1,121	Sulphurous aromatic
17,479	Benzo[b]thiophene, 7-ethyl-2-methyl-	0,891	Sulphurous aromatic
19,096	Hexadecane	1,059	Alkane
19,209	Benzo[b]thiophene, 2-ethyl-5,7-dimethyl-	0,339	Sulphurous aromatic
20,954	Heptadecane	0,826	Alkane
22,724	Octadecane	0,559	Alkane
24,408	Nonadecane	0,345	Alkane
27,562	Hexadecane	0,359	Alkane
33,763	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	1,324	monocyclic aromatic



Şekil 4.21. Çizelge 4.11'daki deneysel verilere göre değişik hidrokarbon türlerinin toplam oranları

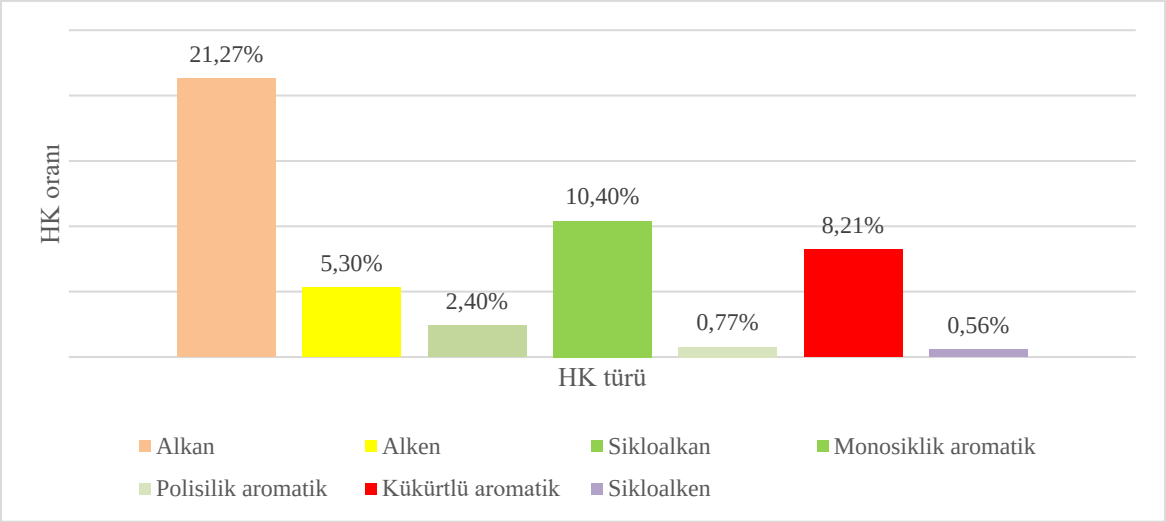
7. deney şartları, Şırnak örneğinden 150 g, parçacık boyutu 250 mikromete, süre 45 dakika, reaktör sıcaklığı 400°C, katalizör kulesinin sıcaklığı 250°C, azot olmadan, 200 mmHg, deneyde besleme kesikli yöntemle yapılmıştır, çıkan gazlar eşanjörden geçerek yoğuşmuştur. Bu deneyde katalizor reaktöründe 50 gr K3- HZSM5 Beyaz küre şeklinde katalizör kullanılmıştır. Bu deneyde kullanılan K3- HZSM5 katalizörü Resim 4.30'da gösterilmiştir. Ürünler 30 ml sıvı 30/150 = %20, 35g katı kalıntı 35/150 = %23 ve 95 g gazın kütlesi 95/150 = %63 şeklinde elde edilmiştir.



Resim 4.30. K3- HZSM5 katalizörü

Çizelge 4.12. GC – MS analizi sonucuna göre 7. örnek içinde yer alan bileşenler ve yüzdeleri

Alıkonma zamanı	Hidrokarbon adı	Kütle Oranı %	Hidrokarbon türü
2,397	1-Heptene, 2-methyl-	0,531	alkene
2,444	1-Octene	2,245	alkene
2,538	Octane	3,191	Alkane
3,406	Ethylbenzene	1,6	monocyclic aromatic
3,527	Benzene, 1,3-dimethyl-	3,17	monocyclic aromatic
3,66	Thiophene, 2,3-dimethyl-	0,697	sulphurous compound
3,874	Cyclopropane, 1-methyl-2-pentyl-	2,437	cycloalkane
3,921	o-Xylene	1,307	monocyclic aromatic
4,028	Nonane	2,922	Alkane
4,141	3-Nonene, (E)-	0,645	alkene
5,364	1,3,5-Trimethylbenzene	0,718	monocyclic aromatic
5,612	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	0,618	monocyclic aromatic
5,892	Benzene, 1,2,4-trimethyl-	2,139	monocyclic aromatic
6,039	Decane	2,608	Alkane
8,117	1-Undecene	1,824	alkene
8,318	Undecane	2,48	Alkane
9,414	1,2-Dihydro-naphthalene	0,769	Polycyclic aromatic
10,643	Dodecane	1,763	Alkane
12,908	Tridecane	1,768	Alkane
13,049	2-Methyl-1-benzothiophene	1,335	Sulphurous aromatic
15,073	Tetradecane	2,213	Alkane
15,267	Benzo[b]thiophene, 3,5-dimethyl-	2,042	Sulphurous aromatic
15,568	5-Hydroxy-3-methyl-1-indanone	0,513	monocyclic aromatic
16,804	5,6-Dimethyl-2-(1-pentenyl)pyrazine	0,562	cycloalkene
17,145	Pentadecane	2,171	Alkane
17,245	Benzo[b]thiophene, 7-ethyl-2-methyl-	1,365	Sulphurous aromatic
17,833	Benzo[b]thiophene, 2,5,7-trimethyl-	0,605	Sulphurous aromatic
19,089	Hexadecane	1,518	Alkane
19,33	Benzo[b]thiophene, 2-ethyl-5,7-dimethyl-	0,485	Sulphurous aromatic
20,947	Heptadecane	1,158	Alkane
22,724	Octadecane	0,809	Alkane
23,506	4-Methylnaphtho[1,2-b]thiophene	0,627	Sulphurous aromatic
24,234	Dibenzothiophene, 4-methyl-	0,856	Sulphurous aromatic
25,925	2,7-Dimethyldibenzothiophene	0,935	Sulphurous aromatic



Şekil 4.22. Çizelge 4.12'daki deneysel verilere göre değişik hidrokarbon türlerinin toplam oranları

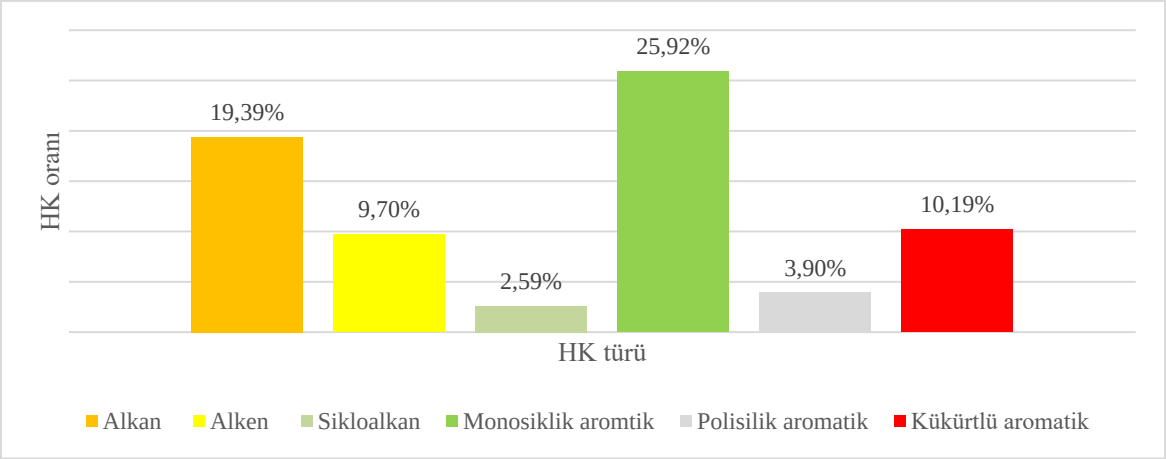
8. deney şartları, Şırnak örneğinden 150 g, parçacık boyutu 250 mikromete, süre 45 dakika, reaktör sıcaklığı 400 °C, katalizör kulesinin sıcaklığı 250°C, azot olmadan, 200 mmHg, deneyde besleme kesikli yöntemle yapılmıştır, çıkan gazlar eşanjörden geçerek yoğuşmuştur. katalizor reaktöründe K4 - Pelet şeklinde 50gr nikel – kobalt katalizörü kullanılmıştır. Ürünler 40 ml sıvı 40/150 = %27 ve 45g katı kalıntı 45/150 = %30 ve 65 g gazın kütlesi 65/150 = %43 şeklinde elde edilmiştir. Bu deneyde kullanılan katalizör, Nikel - kobalt katalizörü Resim 4.31'de gösterilmiştir.



Resim 4.31. Nikel - kobalt katalizörü

Çizelge 4.13. GC – MS analizi sonucuna göre 8. örnek içinde yer alan bileşenler ve yüzdeleri

Alıkonma zamanı	Hidrokarbon adı	Kütle Oranı %	Hidrokarbon türü
2,404	1-Heptene, 2-methyl-	0,443	alkene
2,451	1-Octene	2,275	alkene
2,544	Octane	3,214	Alkane
2,625	2-Octene	0,457	alkene
3,413	Ethylbenzene	1,94	monocyclic aromatic
3,533	p-Xylene	3,908	monocyclic aromatic
3,881	1-Nonene	2,31	alkene
3,928	Benzene, 1,3-dimethyl-	1,758	monocyclic aromatic
4,028	Nonane	2,506	Alkane
4,141	cis-2-Nonene	0,582	alkene
5,064	Benzene, propyl-	0,63	monocyclic aromatic
5,231	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	2,921	monocyclic aromatic
5,371	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	0,737	monocyclic aromatic
5,605	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	0,77	monocyclic aromatic
5,655	2-Ethyl-5-methylthiophene	0,395	Sulphurous aromatic
5,852	1-Decene	1,453	alkene
5,899	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	3,77	monocyclic aromatic
6,039	Decane	2,403	Alkane
6,173	trans-4-Decene	0,491	alkene
6,814	Benzene, 1-ethenyl-4-methyl-	0,632	monocyclic aromatic
7,001	Indene	0,651	monocyclic aromatic
7,188	Benzene, 1-methyl-3-propyl-	0,678	monocyclic aromatic
7,349	Benzene, 1-ethyl-2,3-dimethyl-	0,533	monocyclic aromatic
7,964	Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl-	0,809	monocyclic aromatic
8,117	1-Undecene	1,26	alkene
8,318	Undecane	1,846	Alkane
8,445	Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl-	0,901	monocyclic aromatic
8,658	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	1,213	monocyclic aromatic
9,186	2,4-Dimethylstyrene	0,633	monocyclic aromatic
9,414	Benzene, 1-butynyl-	0,99	monocyclic aromatic
9,5	Benzene, 1-ethyl-3,5-dimethyl-	0,395	monocyclic aromatic
10,202	Naphthalene	0,835	monocyclic aromatic
10,396	Benzo[b]thiophene	0,414	Sulphurous aromatic
10,643	Dodecane	1,621	Alkane
11,966	1H-Indene, 1,3-dimethyl-	0,619	monocyclic aromatic
12,721	Naphthalene, 1-methyl-	2,241	polycyclic aromatic
12,908	Tridecane	1,648	Alkane
14,752	Benzo[b]thiophene, 3,5-dimethyl-	2,8	Sulphurous aromatic
14,9	1-Tetradecene	1,462	Alkene
15,087	Tetradecane	2,812	Alkane
15,407	Naphthalene, 1,4-dimethyl-	1,207	polycyclic aromatic
16,991	Benzo[b]thiophene, 2-ethyl-7-methyl-	1,695	Sulphurous aromatic
17,469	Naphthalene, 1,4,6-trimethyl-	0,476	polycyclic aromatic
18,949	Cetene	0,485	alkene
19,029	2-Allyl-6-tert-butylphenol	1,344	monocyclic aromatic
19,089	Hexadecane	1,2	Alkane
19,209	Benzo[b]thiophene, 2,7-diethyl-	0,937	Sulphurous aromatic
20,953	Heptadecane	0,903	Alkane
21,769	Dibenzothiophene	0,644	Sulphurous aromatic
22,718	Octadecane	0,73	Alkane
23,513	Dibenzothiophene, 4-methyl-	0,421	Sulphurous aromatic
23,853	Dibenzothiophene, 3-methyl-	0,412	Sulphurous aromatic
24,234	1-Methyldibenzothiophene	0,716	Sulphurous aromatic
24,415	Nonadecane	0,387	Alkane
25,183	2,7-Dimethyldibenzothiophene	0,437	Sulphurous aromatic
25,925	Dibenzothiophene, 4,6-dimethyl-	0,704	Sulphurous aromatic
27,007	2,4,6-trimethyldibenzothiophene	0,422	Sulphurous aromatic
33,776	1,2-Benzenedicarboxylic acid, diheptyl ester	2,013	monocyclic aromatic



Şekil 4.23. Çizelge 4.13'daki deneysel verilere göre değişik hidrokarbon türlerinin toplam oranları

6,7 ve 8'ci deneyler Şırnak asfaltitinin iki ardışık termik ve katalitik reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Katalitik reaktörlerde farklı ticari katalizörler kullanılmıştır. Bu deneylerde diğer koşullar (sıcaklık, vakum basıncı vb.) aynı olmaktadır. 6,7 ve 8'ci deneylerden elde edilen sıvı ürünlerin içerik oranları sırasıyla çizelge 4.11- 4.12 - 4.13'de, farklı hidrokarbon türlerinin toplam oranları ise sırasıyla 4.21 – 4.22 – 4.23. şekillerde yansımaktadır. Bu deneylerin analiz sonuçlarından karşılaştırılmasından görüldüğü gibi Şırnak asfaltitinin termo-katalitik pirolizinde de sıvı ürünler esasen alifatik ve mono siklik aromatik hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Ayrıca, alifatik hidrokarbonların toplam oranı kullanılan katalizör türüne göre değişmekte ve mono siklik aromatiklerin oranından yüksek olmaktadır. Kükürtlü bileşiklerin oranlar yaklaşık olarak %5 ve %10 aralıklarında değişmektedir. HZSM-5 katalizörü kükürt gidermede çok fazla etkin olmamıştır. Platinyumlu katalizör ise kükürt gidermede daha etkindir. Genel olarak katalıtık deneyler termik deneylere göre kükürt giderme açısından daha iyi sonuçlar vermiştir.

Sonuç olarak:

1. Hakkari ve Şırnak asfaltitlerinin termik ve termo-katalitik koşullarda yapılmış piroliz sonuçlarına dayanarak, prosesin sanayide ekonomik ve teknolojik açıdan tek aşamada termik olarak gerçekleştirilmesi önem arz etmektedir. Çünkü bu koşullarda kullanılan hammaddenin yüksek oranlarda ağır aromatik hidrokarbonlar ve kükürtlü bileşikler içermesi, yüksek sıcaklık ve düşük basınç heterojen katalizörlerin koklaşmasına, zehirlenmelerine ve hızla aktivitelerinin düşmelerine neden olmaktadır.

2. Hakkari asfaltitinden termik piroliz koşullarında önemli oranlarda alifatik ve aromatik hidrokarbonlar elde etmek için prosesin 400°C-700°C sıcaklık aralıklarında çalıştırılması öngörülmektedir. Şırnak asfaltitinin termik pirolizinde ise yüksek ürün verimliliği daha ılımlı sıcaklık koşullarında 400°C'de elde edilebilir.
3. Hammadde olarak kullanılan asfaltitin türünden asılı olmayarak onların termik pirolizinden aşağıdaki yöntemlerin kullanılması ile kıymetli ürünler elde edilebilir.

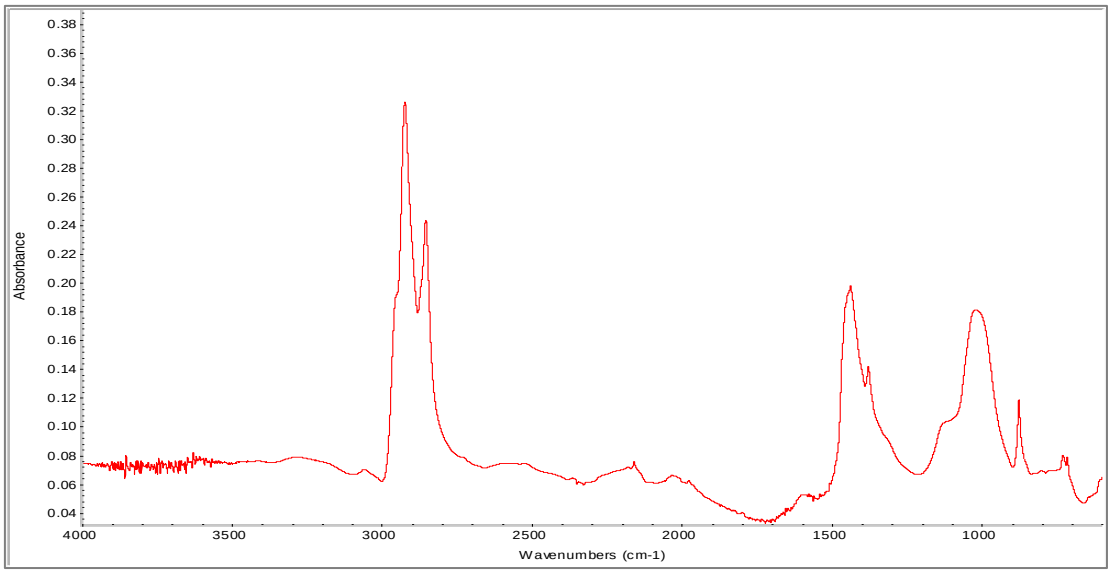
a) Birinci aşamada piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünler doymamış hidrokarbonlardan (olefinler ve dienler) ve kükürtlü bileşiklerden arındırılmak için iki kademeli katalitik hidrojenasyon ve hidrodesülfirizasyon yöntemlerine tabi tutulur.
b) İkinci aşamada temizlenmiş piroliz ürününden ekstraksiyon yöntemi ile değerli mono siklik ve çok halkalı aromatikler çıkarılır ve saf ürünlere ayrıştırılır.
c) Üçüncü aşamada aromatiklerden arındırılmış alkanlar ve siklo alkanlardan destilasyon yöntemi ile kükürtsüz bezin ve dizel yakıtı elde edilir.
d) Hidrodesulfürizasyon yönteminden sonra oluşan hidrojen sülfürden kiymentli elemental kükürt elde etmek mümkündür.

Yukarıdaki sonuçlardan da görülebileceği gibi, sıvı ürünlerde tespit edilen hidrokarbonların yaklaşık %50'si monosiklik aromatik bileşiklerdir, yani benzol ve esas olarak değerli alkil benzollerden oluşurlar. Bu nedenle bu değerli hidrokarbonların asfalt piroliz yönteminden elde edilen sıvı ürünlerden ekstraksiyon yöntemi ile ekstraksiyonu ve değerlendirilmesi ekonomik açıdan önemlidir. Elde edilen %15 alkan ve sikloalkanlar yakıt olarak kullanılabilir. Naftalin ve alkilnaftalinler petrokimya endüstrisinde ve diğer endüstriyel alanlarda değerli kimyasallar olarak kullanılabilir. Oluşan hidrojen sülfürden, endüstride belirli yöntemlerle elementel kükürt ve hidrojen elde edilebilir. Aromatik hidrokarbonların ekstraksiyonundan sonra kalan hidrokarbonları geri kazanmak için, hepsinin kombine katalitik hidrotemizleme yöntemine tabi tutulması gerekir. Bu yöntemin bir sonucu olarak, tüm doymamış hidrokarbonların çift bağları hidrojen ile doyurulur ve kükürtlü bileşikler hidrokarbonlara ve hidrojen sülfüre hidrokraking olarak dönüştürülür. Sıvı ürün çoğunlukla alifatik hidrokarbonlar ve onun homologlarını içermektedir. Alifatik hidrokarbonların karbon sayısı esasen C_8 (1-okten) ve C_{20} (2,6,10,14- hegzadekan) aralıklarında değişmektedir. Sıvıdaki aromatik bileşikler esasen monosiklik (tek halkalı) ve polisiklik (çok halkalı) hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Tek halkalı aromatikler çoğunlukla di-metil benzenler (yani kıymetli ksilenler) içermektedir. Çok halkalı aromatik hidrokarbonlar ise esasen naftalin, bifenil ve onların homologlarından oluşmaktadır. Ayrıca sıvı ürün az

miktarda antrasen de içermektedir. Değişik piroliz sıcaklıklarında elde edilmiş sıvı ürünlerin GC-MS analizi sonuçlarından, piroliz sıcaklığının 400-700°C aralıklarında değişmesi elde edilen sıvı ürünlerin hidrokarbon içeriğinden daha fazla onların derişimlerini etkilediği görülmektedir. Şırnak asfaltitinin Al-Ni-Co katalizörü kullanımı ile pirolizinde elde edilen sıvı ürün alkanların ve aromatik hidrokarbonların yanı sıra önemli oranda siklo-pentan, siklo-hegzan vb. gibi çeşitli siklik alkanlar (naftenler) da içermektedir. Sıvı ürünlerdeki kükürtlü bileşikler çoğunlukla tiofenin homologlarından (benzo-tiofen vb) oluşmaktadır. Görüldüğü gibi sıvı ürün esasen çeşitli alifatik ve aromatik hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Alifatik hidrokarbonlar ise çoğunlukla alkanlar (doymuş hidrokarbonlar) ve onun homologlarını içermektedir. Alifatik hidrokarbonların karbon sayısı esasen C_8 (1-okten) ve C_{20} (2,6,10,14- hegzadekan) aralıklarında değişmektedir. Ayrıca, sıvı ürün % 0,68 oranında antrasen de içermektedir. Sıvıdaki aromatik bileşikler esasen mono-siklik (tek halkalı) ve poli-siklik (çok halkalı) hidrokarbonlardan oluşmaktadır. İlginçdir ki, tek halkalı aromatikler çoğunlukla di-metil benzenler (yani kıymetli ksilenler) içermektedir. Çok halkalı aromatik hidrokarbonlar ise esasen naftalin, bifenil ve onların homologlarından oluşmaktadır. Sıvı üründeki kükürtlü bileşikler çoğunlukla tiofenin homologlarından (benzo-tiofen vb) oluşmaktadır.

4.15.2. Katı ürün analizleri

Kesikli ve sürekli beslemeli piroliz sistemlerinde, asfaltitin pirolizi ile oluşan katı ürünler FTIR cihazında analiz edilmiştir. FTIR analizlerinde 0,01 g örnek ve 0,09 g KBr den oluşan pelletler kullanılmıştır. FTIR spektrumları OMNIC paket programı kullanılarak değerlendirilmiştir. Deneydeki şartlar 120 gram H1, 200 ml vakum, azotsuz, 700°C, 2 °C/dk, 5 ml sıvı, su buz banyosu kullanılmış.



Şekil 4.24. 1. deneyden elde edilen katı kalıntının FTIR analiz sonucu

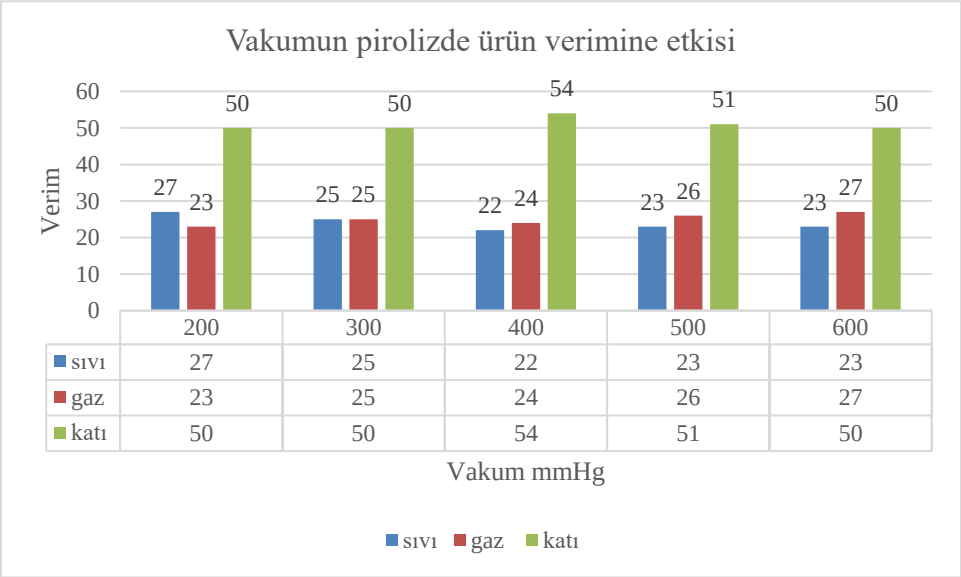
Şekil 4.24'te termik piroliz koşullarında elde edilen katı yan ürünün IR spektrumu yansımaktadır. Görüldüğü gibi bu spektrumdaki piklerin daha etkin olmalarına rağmen, frekansları ham asfaltit örneklerinin FTIR spektrumlarına yakındır. Yani piroliz sonucu elde edilen ürünler de esasen değişik alkanlardan ve aromatik hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Pirolize uğramayan asfaltitin FTIR spektrumunda 3000, 1500 ve 1000 cm-1 civarında görülen pikler pirolizden sonra hemen hemen kaybolmaktadır. Piroliz öncesi asfaltitte bulunan 3000, 1500 ve 1000 cm^{-1} civarında görülen piklerdeki fonksiyonel grupların pirolizden sonra sıvı ve gaza dönüştüğü anlamına gelir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Kesikli ve sürekli beslemeli piroliz sisteminde yapılan deneylerden elde edilen bulgulardan aşağıda bahsedilmiştir.

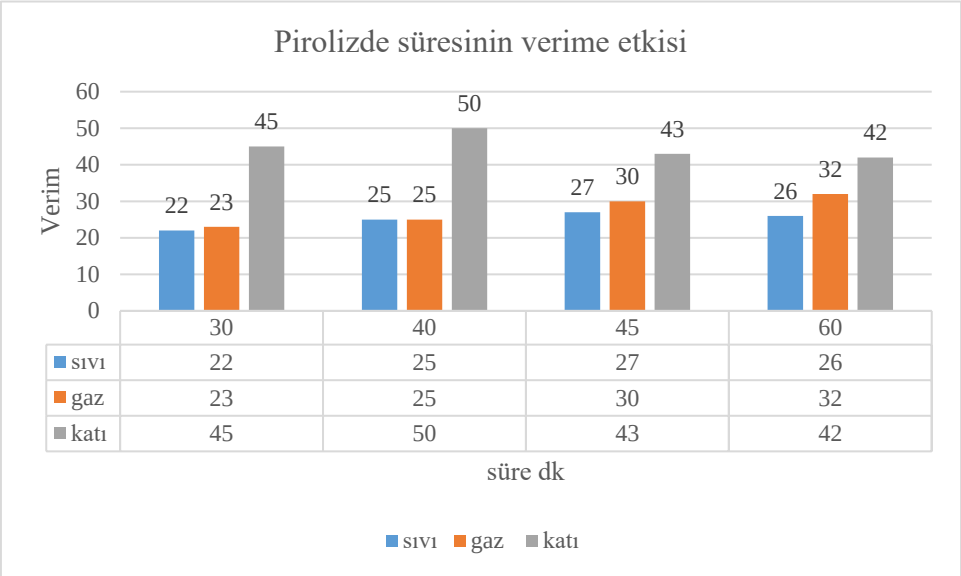
5.1. Kesikli Piroliz Sistemi

Kesikli sistemde, Şırnak, Hakkari 1 ve Hakkari 2 asfaltitlerinin pirolizleri katalizörlü ve katalizörsüz, azotlu ve azotsuz gerçekleştirilmiştir. Şırnak asfaltitinin pirolizinde, piroliz sonucu oluşan sıvı, gaz ve katı kalıntı verimine etki eden bazı etkenler denenmiştir. Bu parametrelerin en önemlisi; piroliz sıcaklığı, vakum basıncı ve piroliz süresidir. Isıtma hızının ürünlerdeki verimine çok büyük bir etkisi olmadığından 20°C/dk olarak denenmiştir. Deneylerin diğer setinde, Şırnak asfaltitinin pirolizi için değişik vakum değerlerinin etkisi Hakkari 1 için 550 °C - 570 °C sıcaklıkta, 20 °C/dk ısıtma hızında ve bir saatlik sürede incelenmiştir. Yapılan deneylerin sonucunda sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam ürün oranları değişik vakumlara göre Şekil 5.1'de sunulmuştur. Bu deneylerdeki uygulanan 5 farklı vakumun sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam ürünün verimine atmosferik deneylerle karşılaştırdığımızda çok fazla bir değişim görünmemeiştir, ancak 200 mmHg da sıvı ürün miktarı daha yüksektir. Aynı zamanda deneydeki vakum artışı gazın artışına, katı kalıntının azalmasına neden olmuştur. Şekil 5.1 değişik vakum basınçlarının sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam ürüne etkisi verilmiştir.



Şekil 5.1. Değişik vakumların sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam ürüne etkisi

Diğer deney setinde ise, 4 farklı sürede, Hakkari 1 için 550 °C piroliz sıcaklığında, 200 mmHg vakum altında piroliz sonucu oluşan sıvı, gaz ve katı kalıntı verimine piroliz süresinin etkisi incelenmiş ve şekil 5.2 de verilmiştir.



	30	40	45	60
sıvı	22	25	27	26
gaz	23	25	30	32
katı	45	50	43	42

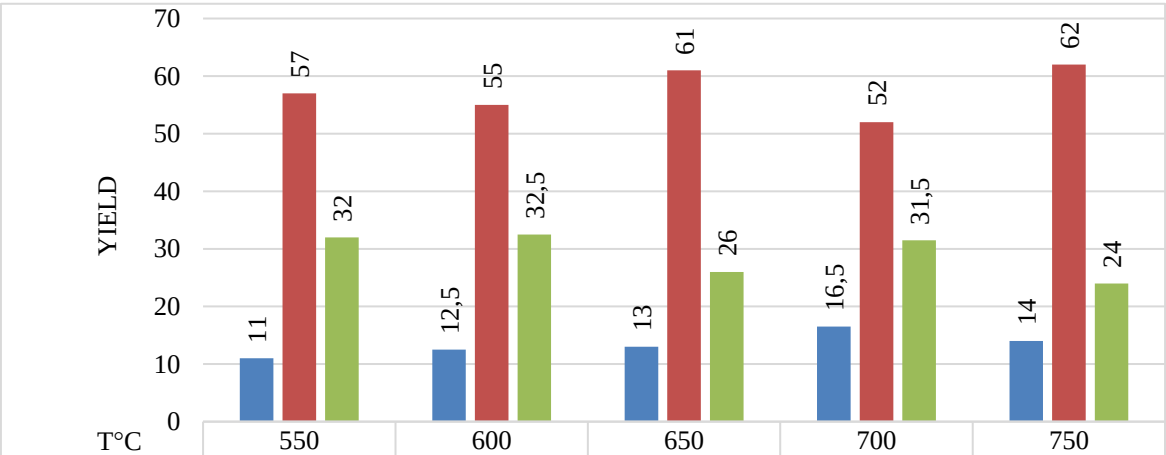
Şekil 5.2. Asfaltitin pirolizinde sürenin sıvı, gaz ve katı kalıntı verimine etkisi

Piroliz süresi ile ürün verimlerinin değişimi incelendiğinde 45 dakikaya kadar sıvı ve 60 dakikaya kadar da gaz veriminde hızlı bir artış gözlenmekte ve bu değerden sonra da artış hızı oldukça azalmaktadır. Sıvı ve gaza paralel olarak da toplam ürün verimi artmaktadır. Ayrıca, piroliz süresinin artışı ile reaktördeki katı kalıntı miktarı da 60 dakikaya kadar azalmakta bu değerden sonra ise azalış hızı oldukça yavaşlamaktadır. Bu sonuçlara bakarak 60 dakikanın piroliz için yeterli ve uygun olduğu söylenebilir. Değişik piroliz sürelerinde elde edilen sıvı ürünler, GC-MS'de analizlenmiştir. Sonuçlara göre piroliz süresinin artışı ile sıvı ürün bileşiminde fazlaca bir değişim olmamakla birlikte, küçük karbon sayılı ürünlerde artış gözlenmiştir. Bu durum piroliz süresinin artışı ile büyük molekül ağırlıklı asfaltik yapıların uzun süre reaktörde kalmasıyla daha derin bozunmaya uğrayarak küçük molekül ağırlıklı ürünlere dönüştüğü şeklinde açıklanabilir.

5.2. Sürekli beslemeli Piroliz Sistemi

Sürekli beslemeli piroliz sisteminde, Şırnak, Hakkari 1 ve 2 pirolizleri gerçekleştirilmiştir. Serbest düşmeli sürekli beslemeli piroliz deney sisteminde Şırnak-Silopi asfaltitinin piroliziyle oluşan sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam ürün verimlerine etki eden dört parametre

denenmiştir. Bu parametreler, piroliz sıcaklığı (T), azot gazı (N), besleme akış hızı (q) ve partikül boyutu (d)'dur. Sürekli beslemeli pirolizde ürün verimi ve bileşimlerine etki eden en önemli parametrelerden biri sıcaklıktır. Hakkari ve Şırnak asfaltit örneklerinin pirolizi değişik sıcaklık (400-700ºC) ve vakum basıncında (100-600 mmHg) ve farklı asfaltit parçacık boyutları (250-1000 µm) kullanılarak azot gazı ortamında ve azotsuz olarak araştırılmıştır. Ayrıca deneylerde değişik hammadde besleme yöntemlerinin ve ticari Al-Ni-Co katalizörünün piroliz sonuçlarına etkisi de incelenmiştir. Piroliz sürecinde hedeflenen esas hedeflerden biri yüksek sıvı ürün verimine ulaşılabilecek koşulların belirlenmesi olmuştur. Piroliz sonucu elde edilen sıvı ürün analizi için GC-MS ve katı için FT-IR analiz yöntemleri kullanılmıştır. Elde edilen deneysel piroliz sonuçlarına göre belli olmuştur ki, vakum basıncının ve asfaltit parçacık boyutlarının azalması sıvı ürün verimliğini artırmaktadır. Ayrıca pirolizin azot gazı ortamında gerçekleştirilmesi sıvı ve gaz ürün veriminin artışına sebep olmaktadır. Proseste katalizörün kullanılması ve değişik hammadde besleme şeklinin ürün verimliliğine etkisi azdır. Belirlenmiştir ki, asfaltit örneklerinin pirolizinde sıvı ve gaz ürünlerinin verimliliğinde en etkin parametre proses sıcaklığıdır. Şekil 5.3'te Hakkari-1 asfaltitinin pirolizi sürecinde proses sıcaklığının sıvı, gaz ve katı ürünlerin verimine etkisi yansımaktadır. Ayrıca, sürekli besleme koşullarında 700°C sıcaklıkta, 200 mmHg vakum basıncında, 20°C/dk ısıstma hızında, bir saatlik bir sürede, 2g/dk hammadde besleme hızı ve 250 µm parçacık boyutunda en yüksek %16,5 sıvı ürün verimine ulaşılmıştır. Bu koşullarda elde edilmiş sıvı ürünün GC-MS analizi içeriği çizelge 4.6'da ve kromatogramı ise Ek 9'da verilmektedir.



T°C	550	600	650	700	750
liquid	11	12,5	13	16,5	14
gas	57	55	61	52	62
solid residue	32	32,5	26	31,5	24

Şekil 5.3. Hakkari-1 asfaltitinin piroliz sıcaklığının sıvı, gaz ve katı ürün verimine etkisi

Şekilden anlaşıldığı gibi sıcaklıkla sıvı ürün miktarlarında 700°C'da maksimum verim gözlemlenmiştir. Bu sıcaklıktan sonra gaz oranında nispeten ivme kazanarak artış sıvıda ise azalma olmuştur. Daha yüksek sıcaklıklarda ise sıvı ürünlerin azalması için tekrar bozularak gaz ürünlere dönüştüğü anlamına gelebilir. Sıvı ve gaz ürünleri toplamında da sıcaklık artışı ile artış görülmüştür. Deney sonucu kalan katı kalıntının sıcaklık artışıyla azalması beklenen bir durumdur. Sıcaklık artışıyla katı asfaltit, sıvı ve gaz ürün vermek üzere bozunur ancak katı kalıntı için genelde çok az bir değişim olur ve 750°C'de en az katı kalıntı tespit edilmiştir. Bu yüzden asfaltitten maksimum sıvı ürün eldesi için 700°C en uygun sıcaklık seviyesi olarak tespit edilmiştir. Değişik piroliz sıcaklıklarında oluşan sıvı ürünlerin GC-MS analizleri yapılmıştır. Denenen 550°C ile 750°C arasındaki sıcaklarda elde edilen sıvı ürünler için çok sayıda çeşitli hidrokarbonlar içerdiği belirlenmiştir. Şekil 5.3 incelendiğinde, sıvı ürün verimlerinde 700°C'ye kadar bir artış gözlenmektedir. Bu sıcaklıktan sonra gaz üründe artış devam ederken sıvı ürün azalmaktadır. Bu durum yüksek sıcaklıklarda sıvı ürünlerin gaz ürün vermek üzere tekrar bozunduğu şeklinde yorumlanabilir. Bu yorumu, gaz ürün veriminin 700°C'den sonra artış hızının ivme kazanması desteklemektedir. Toplam ürün verimi sıvı ve gaz ürün verimlerine bağlı olarak artarken, asfaltitin sıcaklık artışı ile sıvı ve gaz ürün vermek üzere bozunması nedeni ile katı kalıntı azalmaktadır. Sürekli beslemeli piroliz sisteminde asfaltitten maksimum %16,5 sıvı ürün verimi elde etmek için 700 °C en uygun sıcaklık olarak tespit edilmiştir. Üçüncü parametre besleme akış hızıdır. Farklı besleme akış hızları, 700 °C piroliz sıcaklığı, 500 μm partikül boyutunda asfaltit örnekleri kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Besleme akış hızı ile sıvı, gaz, katı kalıntı ve toplam ürün verimlerinin değişimine etkisi çok azdır.

Besleme akış hızının azalması ile katı kalıntı değerinde azalma gözlenmiştir. Bunun nedeni, reaktörde daha yavaş ilerleyen asfaltit örneklerinin daha fazla ısıl bozunmaya uğramasıdır. Gaz ve toplam üründe besleme akış hızının azalması ile oluşan artış bu yorumu desteklemektedir. Sürekli beslemeli piroliz sisteminde incelenen son parametre partikül boyutudur. Partikül boyutu sürekli beslemeli pirolizde ürün verim ve bileşimlerine etki eden önemli parametrelerden biridir. Bu parametrenin etkisi incelenirken sıcaklık, besleme akış hızı sırayla 700 °C, 2 g dk^{-1} olarak alınmıştır. Partikül boyut aralığının azalması ile katı kalıntı değerinde azalma olurken diğer verimlerde artış söz konusudur. Bu durum, partikül boyutunun küçülmesi ile pirolizin gerçekleştiği yüzey alanının artması ve iç aktarım dirençlerinin azalması sonucu oluşmuştur. Sıvı ürünün doymamış grup içeriğinin arttığı şeklinde açıklanabilir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Hakkariden 2 ve Şırnak-Silopiden bir örnek asfaltitinin sürekli beslemeli ve kesikli bir reaktörde piroliz edilmesi ile elde edilen sıvı ürün, gaz ürün ve katı kalıntı verimlerine, sıcaklığın, vakum basıncının ve piroliz süresinin etkisi araştırılmıştır. Piroliz sonucu oluşan sıvı ürünlerin GC-MS kromatogramlarından yararlanılarak ürün içindeki hidrokarbonların dağılımları çıkarılmıştır. Katı kalıntılar FT-IR ile analiz edilmiştir. Orijinal asfaltitin FT-IR spektrumlarında 3000, 1500 ve 1000 cm^{-1} civarında görülen pikler asfaltitin pirolize uğraması durumunda hemen hemen kaybolmuştur. Sıcaklığın artması ile sıvı ürün verimlerinde 700 °C'de bir artış gözlenmiştir. Bu sıcaklıktan sonra gaz ürün artışı sürdürürken sıvı ürünler gaz ürün vermek üzere tekrar bozunmaktadır. Sıcaklığın artması ile yüksek karbon sayılı ürünlerde azalma görülmüştür. 600 °C'den sonra C20 ve üzeri karbon sayılı hidrokarbonlar içeren ürünlerin neredeyse kayboldukları gözlenmiştir. Bununla birlikte sıcaklığın artması ile doymuş hidrokarbonlarda belirgin bir azalma olurken, doymamış hidrokarbonlarda bir artış olmaktadır. Piroliz süresi etkisi deneylerinde ise 45 dakikaya sıvı 45-60 dk da gaz veriminde artış gözlenmektedir. 60 dk'dan sonra ise önemli bir değişim olmamıştır. Sıvı ve gaza paralel olarak toplam ürün verimi artmaktadır. Piroliz süresinin artmasıyla reaktördeki katı kalıntı miktarı azalmıştır. Kesikli bir piroliz deney sisteminde, Silopi asfaltitin pirolizinin 20 °C dk^{-1} ısıtma hızında, 700 °C piroliz sıcaklığında, 200 mmHg vakumda ve 60 dk piroliz süresinde gerçekleştirilmesi ile %16,5 sıvı verimine ulaşılmıştır. Sürekli beslemeli piroliz deney sisteminde asfaltit piroliz edilmiş, oluşan sıvı ürün, gaz ürün ve katı kalıntı verimine sıcaklık, azot gazı, besleme akış hızı ve partikül boyutunun etkileri değerlendirilmiştir. Katı kalıntı FT-IR ile analizlenmiştir. Pirolize sıcaklığın etkisi deneylerinde, sıcaklık ile sıvı ürün verimi 700°C'ye kadar artmakta bu sıcaklıktan sonra azalmaktadır. Alınan katı kalıntının FT-IR spektrumlarından asfaltitin yapısında bulunan organik yapıların sıvı ve gaz ürün verecek şekilde bozulduğu gözlenmiştir. Ancak bu bozunma kesikli sistemde olduğu kadar etkin değildir. Sürekli beslemeli piroliz sisteminde asfaltitin pirolizinde asfaltitin kekleşme ve koklaşma özelliğinin yüksek olması nedeni ile reaktör çıkışında tıkanmalar oluşmuştur. Bu durum reaktörden azot gazının geçirilmesi ile önlenmiştir. Partikül boyutunun küçülmesi ile sıvı ve gaz ürün verimlerinde artış gözlenmiştir. Bu, serbest düşmeli sürekli beslemeli piroliz sisteminde partikül boyutunun artması ile tepkime süresinin azaldığı ve iç aktarım dirençlerinin arttığı şeklinde açıklanabilir. Bu durum reaktör boyunun uzatılması ve besleme akış hızının azaltılması ile değiştirilebilir. Yapılan analizlerden görüldüğü gibi, katalizörsüz ve sürekli

beslemeli sistemde 700°C da elde edilen sıvı ürünler çoğunlukla alifatik hidrokarbonlar ve bunların homologlarını içerir. Çok siklikli aromatik hidrokarbonlar esas olarak naftalin, bifenil ve bunların homologlarından oluşur. Ek olarak, sıvı ürün az miktarda antrasen içerir. GC-MS sonuçlarına göre asfaltit pirolizinin sıvı ürününde hidrokarbonların oranına göre sınıflandırılması aşağıdaki gibidir. Alkan, alken, sikloalken, aromatik, Çok halkalı aromatik, kükürtlü aromatik. Her hidrokarbon grubunda, o sınıfa ait toplam oranın yüzdesi verilir. Yukarıdaki sonuçlardan da görülebileceği gibi, sıvı ürünlerde tespit edilen hidrokarbonların yaklaşık %50'si monosiklik aromatik bileşiklerdir, yani benzol ve esas olarak değerli alkil benzollerden oluşurlar. Bu nedenle bu değerli hidrokarbonların asfaltit piroliz yönteminden elde edilen sıvı ürünlerden ekstraksiyon yöntemi ile ekstraksiyonu ve değerlendirilmesi ekonomik açıdan önemlidir. Elde edilen %15 alkan ve sikloalkanlar yakıt olarak kullanılabilir. Naftalin ve alkilnaftalinler, petrokimya endüstrisinde ve diğer endüstriyel alanlarda değerli kimyasallar olarak kullanılabilir. Oluşan hidrojen sülfürden, endüstride belirli yöntemlerle elementel kükürt ve hidrojen elde edilebilir. Aromatik hidrokarbonların ekstraksiyonundan sonra kalan hidrokarbonları geri kazanmak için, hepsinin kombine katalitik hidrotemizleme yöntemine tabi tutulması gerekir. Bu yöntemin bir sonucu olarak, tüm doymamış hidrokarbonların çift bağları hidrojen ile doyurulur ve kükürtlü bileşikler hidrokarbonlara ve hidrojen sülfüre hidrokraking olarak dönüştürülür. Görüldüğü gibi sıvı ürün çoğunlukla alifatik hidrokarbonlar ve onun homologlarını içermektedir.

Değişik piroliz sıcaklıklarında elde edilmiş sıvı ürünlerin GC-MS analizi sonuçlarından belli olur ki, piroliz sıcaklığının 400 - 700 °C aralıklarında değişmesi elde edilen sıvı ürünlerin hidrokarbon içeriğinden daha fazla onların derişimlerini etkilemektedir. Şırnak asfaltitinin Al-Ni-Co katalizörü kullanımı ile pirolizinde elde edilen sıvı ürün alkanların ve aromatik hidrokarbonların yanı sıra önemli oranda siklo-pentan, siklo-hegzan vb. gibi çeşitli siklik alkanlar (naftenler) da içermektedir. Laboratuvar ölçekli deney sisteminden elde edilen sıvı ürünler içeriği GC-MS yöntemi ile incelenmiştir.

Sıvı ürünler esasen çeşitli alifatik ve aromatik hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Alifatik hidrokarbonlar ise çoğunlukla alkanlar (doymuş hidrokarbonlar) ve onun homologlarını içermektedir. Alifatik hidrokarbonların karbon sayısı esasen C8 (1-okten) ve C20 (2,6,10,14-hegzadekan) aralıklarında değişmektedir. Sıvıdaki aromatik bileşikler esasen mono-siklik (tek halkalı) ve poli-siklik (çok halkalı) hidrokarbonlardan oluşmaktadır. İlginçdir ki, tek halkalı aromatikler çoğunlukla di-metil benzenler (yani kıymetli ksilenler) içermektedir.

Çok halkalı aromatik hidrokarbonlar ise esasen naftalin, bifenil ve onların homologlarından oluşmaktadır. Sıvı üründeki kükürtlü bileşikler çoğunlukla tiofenin homologlarından (benzo-tiofen vb) oluşmaktadır. XRF analizlerinde karbonu yüksek olan hammaddelerin karbon oranı katı üründe FTIR de görülmüştür. Deneylede katalizör kullanımının farklı etkileri görülmüştür. Genel olarak katalizörlü deneylerde sıvı fazda kükürtlü bileşiklerin azaldığı ve gaz oranının arttığı belirlenmiştir.

6.1. Öneriler

Elde edilen deneysel verilere ve çeşitli fiziksel ve kimyasal analiz sonuçlarına dayanarak, ülkemizde büyük rezervleri olan asfaltitler petrol temelli bir malzeme olarak çok zengin ve çeşitli hidrokarbon içeriğine (esasen doymuş alifatik ve aromatik hidrokarbonlar) sahiptir. Ayrıca, araştırmalardan görüldüğü gibi asfaltitler yüksek miktarlarda tiofen ve merkaptan esaslı organik kükürtlü bileşikler de içermektedir. Dolayısıyla, etkin teknolojik ve çevreci yöntemlerin kullanmasıyla asfaltitlerin ülkemiz sanayisi için değerli ürünlere dönüştürülmesi Türkiyemiz için hem ekonomik hem de stratejik açıdan önem arz etmektedir. Bunlar göz önünde bulundurularak, asfaltitlerin termik pirolizinin yanı sıra, daha etkin olarak değerlendirilmesi için sanayide uygulanabilecek farklı yöntemler ve öneriler:

1. Asfaltitler yüsek basınçlı ve düşük sıcaklıklı katalitik hidrokraking prosesine tabi tutulur. Bu süreçte tüm ağır hidrokarbonlar, aromatikler ve kükürtlü bileşikler hidrokraking tepkimelerine maruz kalarak parçalanır ve sonuçta kükürt içermeyen benzin, dizel yakıtı C1-C4 ve H_2S elde edilebilir. Ayrıca, oluşan hidrojen sülfürden sanayide yaygın kullanılan elementel kükürt üretilebilir. Proseste sanayi katalizörleri kullanılabilir.
2. Asfaltitlerin içerdiği mono siklik aromatik hidrokarbonlar (benzol ve alkilbenzollar) ve bisiklik aromatik hidrokarbonlar (naftalin ve alkilnaftalinler) içeren fraksiyonlar vakum altında ayrıştırılır ve ekstraksiyon yöntemi ile onlardan kıymetli saf aromatik hidrokarbonlar elde edilebilir. Asfaltitin geriye kalan kısmı ise Katalitik Hidrokrakinge tabi tutularak benzin, dizel yakıtı gibi sıvı ürünler ve yakıt olarak kullanılabilen C1-C4 gaz ürünleri elde edilebilir.
3. Bu yöntemin 2. yöntemden tek farkı, asfaltitten ayrıştırılmış aromatik fraksiyonlar ekstraksiyon yerine yüksek sıcaklıklı ve düşük basınçlı hidrodealkilasyon-hidrokraking prosesine tabi tutulur ve sonunda saf benzol ve naftalin elde edilebilir. Bu önerilen

yöntemlerin her birinin üstünlükleri ve kusurları mevcuttur. Dolaysıyla optimal bir üretim yöteminin belirlenmesi için onların ekonomik ve teknolojik göstergelerini içeren ön fizibilitesinin yapılması gerekmektedir. Ayrıca, seçilmiş teknolojinin sanayi uygulamasından önce onun pilot ölçekte test edilmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

1. Hamamcı, C., Kahraman, F., ve Düz, M. Z. (1997). Güneydoğu Anadolu asfaltitlerinin Meyers yöntemi ile kükürt giderme. *Yakıt İşleme Teknolojisi*, 50(2-3), 171-177.

2. Ballice, L., and Sağlam, M. (2003). Co-pyrolysis of Göynük-oil shale and Şırnak-asphaltite from Turkey and analysis of co-pyrolysis products by capillary GC total stream sampling technique. *Fuel*, 82(5), 511-522.

3. Ballice, L. (2002). Classification of volatile products evolved from temperature-programmed pyrolysis of Soma-Lignite and Şırnak-Asphaltite from Turkey. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63(2), 267-281.

4. Kavak, O. (2011). Organic geochemical comparison of asphaltites of Şırnak area with the oils of the Raman and Dinçer fields in Southeastern Turkey. *Fuel*, 90(4), 1575-1583

5. Sert, M., Ballice, L., Yüksel, M., and Sağlam, M. (2011). Effect of mineral matter on the isothermal pyrolysis product of Şırnak asphaltite (Turkey). *Fuel*, 90(8), 2767-2772.

6. Sezer, M., Bilgesü, A. Y., and Karaduman, A. (2008). Flash pyrolysis of Silopi asphaltite in a free-fall reactor under vacuum. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82(1), 89-95.

7. Steel, K. M., and Patrick, J. W. (2001). The production of ultra clean coal by chemical demineralisation. *Fuel*, 80(14), 2019-2023.

8. Karaca, H., and Önal, Y. (2003). Demineralisation of lignites by single and successive pretreatment. *Fuel*, 82(12), 1517-1522.

9. Önal G, Girgin S. (2001). *A study on the beneficiation of Asphaltite.* Proceedings of the 9th Balkan Mineral Processing Congress, İstanbul, 379-83.

10. Ayhan, F. D., Abakay, H., and Kahraman, F. (2004). *Comparison of non-ionic and ionic collectors in the flotation of Şırnak asphaltite.* Proceedings of the 10th International Mineral Processing Syposium, Çeşme-İzmir, 293-299.

11. Nassini, D., Fouga, G. G., Nassini, H. E., and Bohé, A. E. (2016). Effects of pyrolysis conditions on the structure of chars prepared from an Argentine asphaltite. *Fuel*, 182, 623-631.

12. Savel'Ev, V., Golovko, A., Gorbunova, L., Kamyanov, V., and Galvalizi, C. (2008). High-sulfurous Argentinian asphaltites and their thermal liquefaction products. *Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'IFP*, 63(1), 57-67.

13. Kök, M. V., and Pamir, M. R. (1995). Pyrolysis and combustion studies of fossil fuels by thermal analysis methods. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 35(2), 145-156.

14. Ekinci, E., ve Okutan, H. (1991). Piroliz-düşük sıcaklık karbonizasyonu. O. Kural (Ed.), *Kömür.* İstanbul: Kurtiş Basımevi.

15. Antipenko, V. R., and Melenevskii, V. N. (2012). Composition of volatile products of flash pyrolysis of natural asphaltite and its resin-asphaltene and oil components. *Petroleum Chemistry*, 52, 373-382.

16. Sarıkaya, H., ve Erol, M. İ. D. (2018). *Asfaltitlerin atık polistirenle metal yüklü katalizörler üzerinde eşpirolizi*. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

17. Topal, H. (1999). Dolaşımlı akışkan yatağın hidrodinamik, yanma ve emisyon özelliklerinin deneysel incelenmesi. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi,* 14, 1215-1228.

18. Baysal, Ö., Köseoğlu, M. F., Topal, H., ve Başkaya, Ş. (2007). Sirkülasyonlu akışkan yatakta gaz-katı akış hidrodinamiğinin sayısal olarak incelenmesi. *Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi*, 27(2), 21-33.

19. Üçgül, İ., ve Akgül, G. (2010). Biyokütle teknolojisi. *Yekarum, 1*(1).

20. Akgül, G. (2017). Biyokömür: Üretimi ve kullanım alanları. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 5(4), 485-499.

21. İnternet: piroliz yöntemi ile çöpten enerji üretmek URL: veliyunus.wordpress.com , Son Erişim Tarihi: 22.08.2023.

22. Altun, N. E., Hicyilmaz, C., and Kök, M. V. (2003). Effect of particle size and heating rate on the pyrolysis of Silopi asphaltite. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67(2), 369-379.

23. Zhang, D. (2005). Thermal decomposition of coal. Encyclopedia of Life Supp. *Systems*, 261-267.

24. Sychkov, P. A., Jirnov, B. S., and Khajbullin, A. A. (2009). Not fuel using of brown coal. *Oil and Gas Business*, 1-10.

25. Miller, B. G. (2005). *Coal energy systems*. London: Academic Press.

26. Ateş, F., and Pütün, E. (2003). Azotlu ortamda biyokütlenin katalitik pirolizi. *Anadolu Unıversıty Journal Of Scıence And Technology*, 4(2), 295-300.

27. Korkmaz, A. A., ve Bentli, İ. (2019). Kömür zenginleştirmenin piroliz ürün verimlerine etkisinin araştırılması. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 31(2), 259-267.

28. Baz, İ., Alp, D., ve Bilgin, Ö. (2019). *Şırnak enerji ve maden potansiyeli*. Konya: Eğitim Yayınevi.

29. Aksoğan Korkmaz, A. (2007). *Şırnak asfaltitinin piroliz özelliklerinin termal analiz yöntemiyle belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.

30. Kucukbayrak, S. (1993). Volatile release profiles of some Turkish lignites. *Thermochimica Acta*, 216, 131-136.

31. Kural, O. (1994). *Coal: resources, properties, utilization, pollution*. İstanbul: Kendi Yayını.

32. Bartle, K. D., Ekinci, E., Frere, B., Mulligan, M., Sarac, S., and Snape, C. E. (1981). The nature and origin of harbolite and a related asphaltite from southeastern Turkey. *Chemical Geology*, 34(1-2), 151-164.

33. Karayigit, A. I., Gayer, R. A., Querol, X., and Onacak, T. (2000). Contents of major and trace elements in feed coals from Turkish coal-fired power plants. *International Journal of Coal Geology*, 44(2), 169-184.

34. Karayigit, A. I., and Querol, X. (2002). Mineralogy and elemental contents of the Sirnak asphaltite, Southeast Turkey. *Energy Sources*, 24(8), 703-713.

35. Akrami, H. A., Yardim, M. F., Akar, A., and Ekinci, E. (1997). FT-ir characterization of pitches derived from Avgamasya asphaltite and Raman-Dinçer heavy crude. *Fuel*, 76(14-15), 1389-1394.

36. Mueller, E., Philip, R. P., and Allen, J. (1995). Geochemical characterization and relationship of oils and solid bitumens from SE Turkey. *Journal of Petroleum Geology*, 18(3), 289-308.

37. Kar, Y. (2006). Importance of asphaltite deposits in southeastern Anatolia. *Energy Sources, Part A*, 28(14), 1343-1352.

38. Lebküchner, R. F. (1969). Güneydoğu Türkiye'deki asfaltik maddelerin zuhur ve teşekkülleri. *MTA Dergisi*, (72), 124-145.

39. Orhun, F. (1969). Güneydoğu Türkiye'deki asfaltik maddelerin özelikleri, metamorfoz dereceleri ve klâsifikasyon problemleri. *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, 72(72).

40. Sezer, M., Karaduman, A., ve Bilgesü, A. Y. (2007). Silopi Asfaltitinin Yari Kesikli Reaktörde Pirolizi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 22(2).

41. Beker, Ü. G., and Küçükbayrak, S. (1996). Briquetting of Istanbul-Kemerburgaz lignite of Turkey. *Fuel Processing Technology*, 47(2), 111-118.

42. Demirbaş, A. (2002). Asphaltene yields from five types of fuels via different methods. *Energy Conversion and Management*, 43(8), 1091-1097.

43. Anonim, (1976). Güneydoğu Anadolu Bölgesi asfaltitlerinden piroliz yöntemi ile sentetik gaz, sıvı ve katı yakıt eldesi olanaklarının araştırılması, *MTA*, 1-37.

44. Demirci, S., Sivrikaya, O., ve Vapur, H. (2019). Enerji kaynağı olarak asfaltit: oluşumu, içeriği, türkiye rezervleri, temizlenmesi. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 8(1), 312-325.

45. Yılmaz, M. (2012). Türkiye'nin enerji potansiyeli ve yenilenebilir enerji kaynaklarının elektrik enerjisi üretimi açısından önemi. *Ankara Üniversitesi Çevrebilimleri Dergisi*, 4(2), 33-54.

46. Abakay, H., Ayhan, F. D., and Kahraman, F. (2004). Selective oil agglomeration in Sırnak asphaltite beneficiation. *Fuel*, 83(14-15), 2081-2086.

47. Altun, N. E., Kok, M. V., and Hicyilmaz, C. (2002). Effect of particle size and heating rate on the combustion of Silopi asphaltite. *Energy & Fuels*, 16(3), 785-790.

48. Apak, E., Yardim, M. F., and Ekinci, E. (2002). Preparation of carbon fibre precursors from the pyrolysis and copyrolysis of Avgamasya asphaltite and Göynük oil shale: vacuum distillation and hexane extraction. *Carbon*, 40(8), 1331-1337.

49. Yaşar, F. (2019). *Silopi Harbul asfaltit açık işletme ocağında meydana gelen yanma olaylarının nedenlerinin araştırılması.* Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

50. Ballice, L. (2002). Classification of volatile products evolved from temperature-programmed pyrolysis of Soma-Lignite and Şırnak-Asphaltite from Turkey. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63(2), 267-281.

51. Öztürk, C. A., Önsel, İ. E., Özkan, M., Fişne, A., ve Erçelebi, S. G. (2015). Asfaltitin Yeraltı Madencilik Yöntemleri ile Üretimi. *MT Bilimsel*, (7), 1-14.

52. Gündoğdu, C. (2009). *Asfaltit asfaltının özelliklerinin belirlenmesive geleneksel rafineriasfaltı ile karşılaştırılması.* Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

53. Köksoy, M. (1985). *Yakıtlar jeolojisi*. Ankara: Hacettepe Üniversitesi Yayınları. ·

54. Kural, O., ve Pişkin, S. (1988, 23-27 Mayıs). *Asfaltitlerin değerlendirilmesi ve Konya Ilgın kömürlerinde katkı maddesi olarak kullanılması*. Türkiye 6. Kömür Kongresi, Zonguldak, 261-264.

55. Apak, E., Yardim, M. F., & Ekinci, E. (2002). Preparation of carbon fibre precursors from the pyrolysis and copyrolysis of Avgamasya asphaltite and Göynük oil shale: vacuum distillation and hexane extraction. *Carbon*, 40(8), 1331-1337.

56. Kok, M. V., Bagci, A. S., Ceylan, E., and Ozkilic, O. (2005). Combustion characteristics of asphaltites. *Energy Sources*, 27(5), 417-422.

57. TC Başbakanlık (1996). *Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı İhtisas Komisyonu Raporu: Sanayileşme Politikaları.* Ankara: Devlet Planlama Teşkilatı Yayın No: 2438.

58. Korkmaz, A. A. (2007). *Şırnak asfaltitinin piroliz özelliklerinin termal analiz yöntemiyle belirlenmesi.* Yüksek Lisans Tezi. İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya

59. Gönenç, O. (1990). Asfaltitler ve Türkiye'deki asfaltit yatakları. Ankara: MTA Genel Müdürlüğü Derleme Rapor No. 9636, 54.

60. Kural, O. (1991). *Kömür*. İstanbul: Kurtiş Matbaası.

61. Orhun, F. (1969). Güneydoğu Türkiye'deki asfaltik maddelerin özelikleri, metamorfoz dereceleri ve klâsifikasyon problemleri. *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, 72, 147-157.

62. Parnell, J. (1991). *Timing of hydrocarbon-metal interactions during basin evolution.* 25.years Society for Geology Applied to Mineral Deposits, Anniversary Meeting, A.A. Balkema, Rotterdam, 573-576.

63. Nakoman, E. (1977). *Sedimanter uranyum yatakları ve Türkiye'nin bu yönden olanakları.* Ankara: MTA Enstitüsü, 1-28.

64. Işıganer, T. (1985). *Mardin-Silopi-Harbol (Aksu) ve Üçkardeşler asfaltit filonlarına ait jeoloji raporu.* Ankara: Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü, 92.

65. Parnell, J. (1994). Hydrocarbons and other fluids: paragenesis, interactions and exploration potential inferred from petrographic studies. *Geological Society, London, Special Publications*, 78(1), 275-291.

66. Çakır, B., Kılıç, A. M., and Kahraman, E. (2013). Silopi (Harbul-Üçkardeşler) Asfaltit Filonunun Micromine Madencilik Tasarım Programı Kullanılarak Açık İşletme Dizaynının Yapılması. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi,* 28, 101.

67. İnternet: Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu Genel Müdürlüğü. Sektör Raporu URL: http://www.tki.gov.tr/dosyalar/SektorRaporu2007.pdf, Son Erişim Tarihi 16.06.2023.

68. Hicyilmaz, C., and Altun, N. E., (2006). Demineralization of Sirnak asphaltites by flotation. *Oil Shale*, 23(2), 144-159.

69. Devlet Planlama Teşkilatı. (2001). *Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu: Metal madenler alt komisyonu; boksit çalışma grubu raporu*. Ankara: DPT, 42-66.

70. Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu Genel Müdürlüğü. (2007). *Asfaltit.* Ankara: TKİ, 2257.

71. Berkowitz, N. (1997). *Fossil hydrocarbons: Chemistry and technology*. New York: Elsevier.

72. Kelso, J. L., and Powell, A. R. (1944). Glance pitch from Tell Beit Mirsim. *Bulletin of the American Schools of Oriental Research*, 95(1), 14-18.

73. Kogel, J. E., Trivedi, N. C., Barker, J. M., and Krukowski, S. T. (Eds.). (2006). *Industrial minerals & rocks: commodities, markets, and uses*. Colorado: Society for Mining, Metallurgy and Exploration Inc.

74. Jahanian, H. R., Shafabakhsh, G. H., and Divandari, H. (2017). Performance evaluation of Hot Mix Asphalt (HMA) containing bitumen modified with Gilsonite. *Construction and Building Materials*, 131, 156-164.

75. İnternet: URL: http://www.oxigil.com/eng/gilsonite/applications/, Son Erişim Tarihi 16.06.2023.

76. Erdman, J. G., and Ramsey, V. G. (1961). Rates of oxidation of petroleum asphaltenes and other bitumens by alkaline permanganate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 25(3), 175-188.

77. Hamamci, C., Kahraman, F., and Düz, M. Z. (1997). Desulfurization of southeastern Anatolian asphaltites by the Meyers method. *Fuel Processing Technology*, 50(2-3), 171-177.

78. Aydin, İ., and Ziyadanoğulları, R. (2005). Leaching of Asphaltite Ash With H2SO4 and Extraction of Mo, V, U in Solution. *Cankaya University Journal of Arts and Sciences*, 1(4), 143-155.

79. Elbeyli, I. Y. (2006). Pyrolysis kinetics of asphaltite by thermal analysis. *Petroleum Science and Technology*, 24(10), 1233-1242.

80. Lan, G. Ü. (2003). Türkiye enerji kaynaklarının genel değerlendirmesi. *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, 27(1), 17-44.

81. Hiçyılmaz, C., and Altun, N. E. (2006). Improvements on combustion properties of asphaltite and correlation of activation energies with combustion results. *Fuel Processing Technology*, 87(6), 563-570.

82. Gönenç, O. (1990). Asfaltitler ve Türkiye'deki asfaltit yatakları. *MTA Enstitüsü Dergisi*, 9636.

83. Lebkuechner, R. F., Orhun, F., and Wolf, M. (1972). Asphaltic substances in southeastern Turkey. *AAPG Bulletin*, 56(10), 1939-1964.

84. Şengüler, İ. (2007*). Asfaltit ve bitümlü şeylin Türkiye'deki potansiyeli ve enerji değeri.* EMO Türkiye VI. Enerji Sempozyumu-Küresel Enerji Politikaları ve Türkiye Gerçeği, 186-195.

85. Kocaman, R., ve Kocaman, B. (2017, 11-12 Ocak). *Kömürden Enerji elde edilmesi.* Enerji Verimliliği Forum ve Fuarı, İstanbul.

86. Chilingarian, G. V., and Yen, T. F. (1978). Introduction: Organic matter and origin of oil and tar sands. In: *Developments in Petroleum Science.* New York: Elsevier, 7, 1-15.

87. Kavak, O., Connan, J., Erik, N., and Yalcin, M. N. (2010). Organic geochemical characteristics of Sirnak asphaltites in Southeast Anatolia, Turkey. *Oil Shale*, 27(1), 58-83.

88. Saydut, A., Duz, M. Z., Tonbul, Y., Baysal, A., and Hamamci, C. (2008). Separation of liquid fractions obtained from flash pyrolysis of asphaltite. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 81(1), 95-99.

EKLER

EK-1. 1. Deneye ait GC-MS Analizindeki Alan Yüzde Raporu

HÜNİTEK Area Percent Report

Data Path : C:\MassHunter\GCMS\1\BSB\data\MELIS\gazi_makina\
Data File : 1_asfaltit_H1-H2.D
Acq On : 08 Nov 2022 14:50
Operator :
Sample : 1_asfaltit_H1-H2
Misc :
ALS Vial : 8 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\MassHunter\GCMS\1\methods\Fiehn_Metabo_2022.M
Title :

Signal : TIC: 1_asfaltit_H1-H2.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	2.316	3	12	18	BV 2	1227061	20032672	7.67%	0.772%
2	2.408	18	26	34	PV	2119694	28504523	10.92%	1.099%
3	2.486	34	37	41	VV 2	388453	4854443	1.86%	0.187%
4	2.535	41	45	49	VV 3	204772	3431902	1.31%	0.132%
5	2.725	69	73	75	VV 2	219139	3259182	1.25%	0.126%
6	2.755	75	77	83	VV 3	200113	3023507	1.16%	0.117%
7	2.838	83	90	93	VV 3	326088	6379175	2.44%	0.246%
8	2.882	93	97	106	VV 2	342910	6384271	2.45%	0.246%
9	3.054	106	122	129	VV 8	217252	9987855	3.83%	0.385%
10	3.137	129	135	142	VV 3	286815	6040967	2.31%	0.233%
11	3.237	142	150	162	VV	5693318	93007674	35.62%	3.584%
12	3.362	162	168	176	VV	15368270	261074587	100.00%	10.061%
13	3.487	176	187	193	VV 2	300240	7839854	3.00%	0.302%
14	3.604	199	205	211	VV 4	206238	5651485	2.16%	0.218%
15	3.737	211	224	233	VV	8639318	154116710	59.03%	5.939%
16	3.839	233	240	250	VV	1294930	21673628	8.30%	0.835%
17	3.953	250	257	262	VV 6	183087	4701838	1.80%	0.181%
18	4.292	300	307	314	VV	529139	9482143	3.63%	0.365%
19	4.453	325	332	337	VV 2	269327	5182966	1.99%	0.200%
20	4.593	348	353	358	VV	181581	3424133	1.31%	0.132%
21	4.846	380	390	402	VV	1199290	26734883	10.24%	1.030%
22	5.009	402	415	428	VV	4736446	123797286	47.42%	4.771%
23	5.143	428	435	450	PV	2167229	42650403	16.34%	1.644%
24	5.373	463	469	475	BV	1844150	32307851	12.37%	1.245%
25	5.432	475	478	484	VV 2	267670	5545233	2.12%	0.214%

EK-1. (devam) 1. Deneye ait GC-MS Analizindeki Alan Yüzde Raporu

26	5.661	496	512	523	PV	7342669	157781619	60.44%	6.081%
27	5.804	523	534	546	VV 2	834165	21406245	8.20%	0.825%
28	6.273	589	604	622	PV	2250243	49859914	19.10%	1.922%
29	6.557	638	646	655	VV	613066	13365972	5.12%	0.515%
30	6.746	666	675	684	VV	1129734	23765110	9.10%	0.916%
31	6.925	684	702	708	VV 2	560701	19600302	7.51%	0.755%
32	7.016	708	715	721	VV 3	290589	10071373	3.86%	0.388%
33	7.089	721	726	731	VV	715562	15708598	6.02%	0.605%
34	7.148	731	735	741	VV 4	208788	4973899	1.91%	0.192%
35	7.269	749	753	762	VV	241881	5157863	1.98%	0.199%
36	7.507	782	789	803	VV 2	526105	22017964	8.43%	0.849%
37	7.691	803	816	826	VV 2	878271	23575600	9.03%	0.909%
38	7.851	833	840	847	VV 3	489286	12216260	4.68%	0.471%
39	8.049	856	870	877	VV	790722	19873608	7.61%	0.766%
40	8.167	877	887	908	VV	307545	10879465	4.17%	0.419%
41	8.382	908	920	926	PV 2	468072	11207362	4.29%	0.432%
42	8.478	926	934	944	VV	759997	18134191	6.95%	0.699%
43	8.899	990	997	1012	VV 2	287502	7376193	2.83%	0.284%
44	9.131	1012	1032	1038	PV 5	719658	25252055	9.67%	0.973%
45	9.207	1038	1043	1047	VV	717346	16183794	6.20%	0.624%
46	9.257	1047	1051	1069	VV 3	551491	23580497	9.03%	0.909%
47	9.424	1069	1075	1080	VV 5	187582	4897067	1.88%	0.189%
48	9.901	1129	1147	1158	VV	1678048	39206887	15.02%	1.511%
49	10.023	1158	1165	1171	VV 4	220145	6204642	2.38%	0.239%
50	10.099	1171	1177	1181	VV	323131	7692626	2.95%	0.296%
51	10.160	1181	1186	1193	VV 3	406605	10146609	3.89%	0.391%
52	10.266	1193	1202	1207	VV 3	222251	7136614	2.73%	0.275%
53	10.354	1207	1215	1223	VV 2	746013	18760722	7.19%	0.723%
54	10.675	1249	1263	1268	VV 2	180618	5527488	2.12%	0.213%
55	11.101	1316	1327	1333	VV 3	139715	3688203	1.41%	0.142%
56	11.652	1394	1409	1418	VV 3	182060	14051376	5.38%	0.542%
57	11.792	1418	1430	1445	VV 9	247748	13962082	5.35%	0.538%
58	12.244	1490	1498	1503	VV	194667	5641224	2.16%	0.217%
59	12.395	1511	1520	1531	VV 2	1618416	50437416	19.32%	1.944%
60	12.607	1542	1552	1562	VV 2	946943	25473260	9.76%	0.982%
61	12.756	1562	1574	1592	VV 2	1314388	42527498	16.29%	1.639%
62	13.985	1749	1758	1765	VV 8	208722	6377872	2.44%	0.246%
63	14.263	1790	1800	1808	VV 4	271938	8319179	3.19%	0.321%
64	14.423	1815	1824	1834	VV 2	341966	9649818	3.70%	0.372%
65	14.553	1834	1843	1860	VV 5	404111	22968993	8.80%	0.885%

EK-1. (devam) 1. Deneye ait GC-MS Analizindeki Alan Yüzde Raporu

66	14.769	1860	1875	1894	VV	4	1747240	57772724	22.13%	2.226%
67	14.941	1894	1901	1911	VV		844666	21559606	8.26%	0.831%
68	15.079	1911	1922	1927	VV	2	849086	26367086	10.10%	1.016%
69	15.143	1927	1931	1940	VV		627627	18094290	6.93%	0.697%
70	15.242	1940	1946	1958	VV	2	377215	13235927	5.07%	0.510%
71	15.476	1966	1981	1987	VV		307634	9841821	3.77%	0.379%
72	15.545	1987	1992	1997	VV		188602	4411650	1.69%	0.170%
73	15.661	1997	2009	2017	VV		305408	10197280	3.91%	0.393%
74	15.793	2017	2029	2044	VV	3	396476	16918365	6.48%	0.652%
75	16.049	2058	2067	2085	VV	8	263635	15957417	6.11%	0.615%
76	16.219	2085	2092	2106	VV	9	189885	8959672	3.43%	0.345%
77	16.388	2106	2118	2123	VV	2	243289	6970808	2.67%	0.269%
78	16.471	2123	2130	2147	VV	7	176777	8595813	3.29%	0.331%
79	16.662	2147	2159	2167	PV	2	528212	17553355	6.72%	0.676%
80	16.819	2167	2182	2190	VV	2	1575370	48550515	18.60%	1.871%
81	16.913	2190	2196	2205	VV	2	421234	14678146	5.62%	0.566%
82	17.136	2220	2230	2240	VV	4	610239	24110249	9.24%	0.929%
83	17.336	2253	2260	2270	VV	2	448477	12152801	4.65%	0.468%
84	17.485	2270	2282	2289	VV	2	412978	12743574	4.88%	0.491%
85	17.649	2297	2307	2311	VV		322693	10211802	3.91%	0.394%
86	17.697	2311	2314	2323	VV	2	220243	7350754	2.82%	0.283%
87	17.965	2344	2354	2380	VV	9	348988	22276232	8.53%	0.858%
88	18.197	2380	2389	2396	VV	8	274820	8412071	3.22%	0.324%
89	18.312	2396	2406	2416	VV	3	344983	15282810	5.85%	0.589%
90	18.431	2416	2423	2433	VV	4	366699	12086695	4.63%	0.466%
91	18.679	2444	2461	2466	VV	6	487553	22266041	8.53%	0.858%
92	18.762	2466	2473	2484	VV		1022045	32664322	12.51%	1.259%
93	18.986	2499	2507	2516	VV	5	227100	7228494	2.77%	0.279%
94	19.100	2516	2524	2530	VV	6	203094	6230788	2.39%	0.240%
95	19.216	2530	2541	2549	VV	4	218539	9229283	3.54%	0.356%
96	19.613	2594	2600	2605	VV	2	198446	5617181	2.15%	0.216%
97	19.687	2605	2611	2629	VV	2	243997	12202828	4.67%	0.470%
98	20.442	2718	2724	2727	VV	4	216540	5845006	2.24%	0.225%
99	20.614	2738	2750	2762	VV	4	966053	36595951	14.02%	1.410%
100	20.724	2762	2767	2774	VV	6	304730	11577778	4.43%	0.446%
101	21.408	2857	2869	2881	PV		503783	17509796	6.71%	0.675%
102	21.879	2929	2939	2951	VV	2	590345	17726283	6.79%	0.683%
103	22.380	3004	3015	3022	VV	2	712903	20701426	7.93%	0.798%
104	22.533	3022	3037	3045	VV	7	303493	14139580	5.42%	0.545%
105	23.142	3115	3129	3140	VV		542006	18580096	7.12%	0.716%

EK-1. (devam) 1. Deneye ait GC-MS Analizindeki Alan Yüzde Raporu

106	23.489	3167	3180	3189	VV		326892	13747854	5.27%	.....0.530%
107	23.857	3226	3236	3241	VV	3	375802	12682503	4.86%	.....0.489%
108	23.927	3241	3246	3257	VV		307568	9040565	3.46%	.....0.348%
109	24.062	3257	3266	3278	VV	2	643149	17585863	6.74%	.....0.678%
110	24.244	3287	3293	3300	VV	3	117080	3261008	1.25%	.....0.126%
111	24.806	3369	3378	3395	VV		315172	11014246	4.22%	.....0.424%
112	25.043	3395	3413	3416	PV	4	151205	6377987	2.44%	.....0.246%
113	25.155	3416	3430	3454	VV	3	278916	19425401	7.44%	.....0.749%
114	25.456	3470	3475	3479	VV	2	195663	5619997	2.15%	.....0.217%
115	25.538	3479	3487	3497	VV	2	335380	16542177	6.34%	.....0.638%
116	25.665	3497	3506	3514	VV	3	552023	19335273	7.41%	.....0.745%
117	26.079	3560	3568	3577	VV	6	245228	10958272	4.20%	.....0.422%
118	26.246	3586	3593	3601	VV	7	213131	7260071	2.78%	.....0.280%
119	26.621	3635	3649	3656	PV	3	216534	7191478	2.75%	.....0.277%
120	26.964	3691	3701	3712	VV	3	248746	9412245	3.61%	.....0.363%
121	27.123	3712	3724	3730	PV	3	201449	6256472	2.40%	.....0.241%
122	27.209	3730	3737	3747	VV	2	599807	17842531	6.83%	.....0.688%
123	28.679	3950	3957	3966	VV	3	406734	11982956	4.59%	.....0.462%
124	30.091	4157	4168	4177	PV	3	223983	6475269	2.48%	.....0.250%
125	30.436	4212	4220	4234	VB	2	153160	4909717	1.88%	.....0.189%
126	31.452	4365	4372	4384	VV	3	192743	6086937	2.33%	.....0.235%
127	32.752	4536	4567	4577	BV	3	148391	5653870	2.17%	.....0.218%

Sum of corrected areas: 2594815637Fiehn_Metabo_2022.M Mon Nov 14 09:55:37 2022

EK-2. 2. Deneye Ait GC-MS Analizindeki Alan Yüzde Raporu

HÜNİTEK Area Percent Report

Data Path : C:\MassHunter\GCMS\1\BSB\data\MELIS\gazi_makina\
Data File : 6_2.D
Acq On : 08 Nov 2022 10:23
Operator :
Sample : 6_2
Misc :
ALS Vial : 3 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\MassHunter\GCMS\1\methods\Fiehn_Metabo_2022.M
Title :

Signal : TIC: 6_2.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	2.753	71	77	115	VB	163829	4746024	13.58%	0.310%
2	5.841	531	539	554	PV 3	111096	3939158	11.27%	0.257%
3	7.870	831	843	857	PV 5	204573	5157656	14.75%	0.337%
4	8.065	857	872	879	VV	334724	8082895	23.12%	0.528%
5	8.186	879	890	911	VV 10	113970	4840399	13.85%	0.316%
6	8.495	927	937	948	VV 2	127845	4042315	11.56%	0.264%
7	9.161	1028	1036	1040	VV 2	155763	4165859	11.92%	0.272%
8	9.222	1040	1045	1057	VV	290912	8507132	24.33%	0.555%
9	9.433	1070	1077	1088	PV	142093	3678399	10.52%	0.240%
10	9.916	1136	1149	1156	BV 2	120372	2866163	8.20%	0.187%
11	10.033	1156	1167	1172	PV 4	160536	4296125	12.29%	0.280%
12	10.169	1172	1187	1195	VV 3	382714	11360780	32.50%	0.742%
13	10.274	1195	1203	1209	VV 3	176372	4901280	14.02%	0.320%
14	10.361	1209	1216	1229	VV 2	445492	10852054	31.04%	0.708%
15	10.681	1253	1264	1269	BV 2	128493	3103144	8.88%	0.203%
16	11.109	1316	1328	1333	PV 5	114791	3088474	8.83%	0.202%
17	11.436	1359	1377	1384	VV 5	116621	6482663	18.54%	0.423%
18	11.664	1397	1411	1419	VV 5	118249	7919907	22.65%	0.517%
19	11.768	1419	1426	1446	VV 5	145215	10122464	28.95%	0.661%
20	12.150	1468	1484	1493	VV 8	137291	7364695	21.07%	0.481%
21	12.424	1511	1525	1544	VV 4	480916	23863132	68.26%	1.558%
22	12.610	1544	1552	1562	VV 3	583822	15787264	45.16%	1.031%
23	12.748	1562	1573	1594	VV 2	375856	16390777	46.88%	1.070%
24	13.378	1662	1667	1675	VV 2	166030	4533745	12.97%	0.296%
25	13.762	1710	1725	1730	VV 2	134107	6298321	18.02%	0.411%

EK-2. (devam) 2. Deneye Ait GC-MS Analizindeki Alan Yüzde Raporu

26	13.983	1749	1758	1765	VV	7	168374	5856275	16.75%	.....0.382%
27	14.428	1815	1824	1833	VV	7	163453	4720887	13.50%	.....0.308%
28	14.595	1833	1849	1861	PV	8	401549	18650480	53.35%	.....1.218%
29	14.771	1861	1876	1885	VV	4	841290	27268416	78.00%	.....1.780%
30	14.944	1895	1902	1912	VV		525442	13170983	37.67%	.....0.860%
31	15.081	1912	1922	1928	VV	3	282162	10782690	30.84%	.....0.704%
32	15.144	1928	1932	1939	VV		214139	5894975	16.86%	.....0.385%
33	15.243	1939	1946	1956	VV		151176	4738575	13.55%	.....0.309%
34	15.795	2009	2029	2035	BV	9	174777	7942787	22.72%	.....0.519%
35	16.104	2059	2075	2085	VV	7	331943	15814151	45.24%	.....1.032%
36	16.268	2085	2100	2111	VV	7	244795	10529674	30.12%	.....0.687%
37	16.480	2125	2131	2148	VV	7	121679	6180354	17.68%	.....0.403%
38	16.662	2148	2159	2167	PV	2	617498	19483055	55.73%	.....1.272%
39	16.819	2167	2182	2190	VV	6	878483	34959842	100.00%	.....2.282%
40	16.911	2190	2196	2220	VV	2	500622	22088872	63.18%	.....1.442%
41	17.140	2220	2230	2241	VV	4	445135	17239202	49.31%	.....1.125%
42	17.337	2253	2260	2267	VV	4	212433	5943483	17.00%	.....0.388%
43	17.488	2275	2282	2292	VV		239669	7478166	21.39%	.....0.488%
44	17.648	2292	2306	2311	VV	7	198151	7483837	21.41%	.....0.489%
45	17.827	2324	2333	2343	VV	7	168413	8126600	23.25%	.....0.531%
46	17.990	2343	2358	2380	VV	7	210321	15670967	44.83%	.....1.023%
47	18.190	2380	2387	2395	VV	10	139653	3871860	11.08%	.....0.253%
48	18.297	2395	2404	2416	PV	6	170092	8778546	25.11%	.....0.573%
49	18.434	2416	2424	2431	VV	2	253542	8756224	25.05%	.....0.572%
50	18.545	2431	2441	2445	VV	8	141833	4963721	14.20%	.....0.324%
51	18.622	2445	2452	2456	VV	4	306634	9220044	26.37%	.....0.602%
52	18.681	2456	2461	2466	VV	3	423546	13073972	37.40%	.....0.854%
53	18.760	2466	2473	2482	VV	2	602697	19478339	55.72%	.....1.272%
54	18.860	2482	2488	2498	VV	3	196550	6309188	18.05%	.....0.412%
55	18.991	2498	2507	2514	VV	2	137505	4463757	12.77%	.....0.291%
56	19.095	2514	2523	2529	PV	9	130056	3772200	10.79%	.....0.246%
57	19.217	2529	2541	2550	VV	3	141356	6099259	17.45%	.....0.398%
58	19.493	2575	2582	2588	VV	10	139886	4514982	12.91%	.....0.295%
59	19.611	2595	2600	2605	VV	8	146114	4068010	11.64%	.....0.266%
60	19.694	2605	2612	2629	VV	8	188335	8576591	24.53%	.....0.560%
61	19.885	2629	2641	2650	VV	8	156654	7137987	20.42%	.....0.466%
62	20.002	2650	2659	2666	VV	8	172038	6428114	18.39%	.....0.420%
63	20.136	2666	2679	2685	VV	5	267251	11791321	33.73%	.....0.770%
64	20.361	2694	2712	2719	VV	9	176470	11401789	32.61%	.....0.744%
65	20.482	2719	2730	2739	VV	9	287485	12115809	34.66%	.....0.791%

EK-2. (devam) 2. Deneye Ait GC-MS Analizindeki Alan Yüzde Raporu

66	20.614	2739	2750	2761	VV	5	554936	20550349	58.78%	1.342%
67	20.721	2761	2766	2773	VV	7	200757	8311208	23.77%	0.543%
68	21.153	2820	2831	2842	VV	7	127896	7687964	21.99%	0.502%
69	21.411	2857	2870	2877	VV	4	224194	9146402	26.16%	0.597%
70	21.535	2877	2888	2897	VV	4	128253	7221088	20.66%	0.471%
71	21.651	2897	2905	2912	VV	4	150741	6586327	18.84%	0.430%
72	22.258	2976	2996	3006	VV	4	271227	13933157	39.85%	0.910%
73	22.379	3006	3014	3022	VV		458398	14221471	40.68%	0.928%
74	22.499	3022	3032	3045	VV		155087	9791016	28.01%	0.639%
75	22.973	3082	3103	3115	PV		343685	17919841	51.26%	1.170%
76	23.144	3115	3129	3140	VV		312206	13128010	37.55%	0.857%
77	23.350	3149	3160	3170	VV		130939	6769211	19.36%	0.442%
78	23.490	3170	3181	3196	VV	4	210556	10294382	29.45%	0.672%
79	23.864	3225	3237	3242	VV	4	277065	9899250	28.32%	0.646%
80	23.947	3242	3249	3260	VV	5	271646	12285956	35.14%	0.802%
81	24.063	3260	3266	3285	VV	3	375179	12929310	36.98%	0.844%
82	24.260	3285	3296	3319	VV	7	152798	8494883	24.30%	0.555%
83	24.689	3350	3360	3369	BV	4	121660	4034411	11.54%	0.263%
84	24.809	3369	3378	3385	VV		269440	8059285	23.05%	0.526%
85	25.046	3394	3413	3419	PV		191642	9025047	25.82%	0.589%
86	25.162	3419	3431	3452	VV	3	224222	15101441	43.20%	0.986%
87	25.399	3452	3466	3469	PV	8	114361	4159285	11.90%	0.272%
88	25.553	3469	3489	3498	VV	7	383938	26715680	76.42%	1.744%
89	25.665	3498	3506	3514	VV	8	330916	11141243	31.87%	0.727%
90	25.761	3514	3521	3527	VV	4	103157	3309232	9.47%	0.216%
91	25.988	3547	3554	3561	BV	4	147538	4846691	13.86%	0.316%
92	26.071	3561	3567	3577	VV	9	155560	6038645	17.27%	0.394%
93	26.247	3587	3593	3603	VV	6	214384	6823287	19.52%	0.445%
94	26.624	3635	3650	3656	PV		274171	8979051	25.68%	0.586%
95	26.769	3664	3671	3680	VV	6	274818	8932237	25.55%	0.583%
96	26.971	3691	3702	3710	VV	3	249401	11269827	32.24%	0.736%
97	27.124	3710	3725	3731	VV	5	392496	14951103	42.77%	0.976%
98	27.213	3731	3738	3747	VV	9	374005	13178578	37.70%	0.860%
99	27.323	3747	3754	3759	VV	5	201313	6210615	17.76%	0.405%
100	27.404	3759	3766	3781	VV	7	212707	10262320	29.35%	0.670%
101	27.564	3781	3790	3794	VV	5	189348	6612749	18.92%	0.432%
102	27.615	3794	3798	3810	VV	4	178860	6682009	19.11%	0.436%
103	27.803	3810	3826	3833	VV	4	241250	13214650	37.80%	0.863%
104	27.905	3833	3841	3849	VV	5	299034	12755598	36.49%	0.833%
105	27.986	3849	3853	3869	VV	6	188889	10183966	29.13%	0.665%

EK-2. (devam) 2. Deneye Ait GC-MS Analizindeki Alan Yüzde Raporu

106	28.140	3869	3876	3891	VV	7	217648	11293379	32.30%	0.737%
107	28.274	3891	3897	3903	VV	10	171832	6773966	19.38%	0.442%
108	28.400	3903	3915	3933	VV	5	215469	18595521	53.19%	1.214%
109	28.605	3933	3946	3951	VV	5	277649	10480015	29.98%	0.684%
110	28.675	3951	3957	3964	VV	6	377898	12964695	37.08%	0.846%
111	28.784	3964	3973	3981	VV	10	269763	13237275	37.86%	0.864%
112	29.080	4005	4017	4023	VV	6	195468	11340059	32.44%	0.740%
113	29.215	4023	4037	4053	VV	6	164378	15126132	43.27%	0.988%
114	29.359	4053	4059	4066	VV	7	217064	7619352	21.79%	0.497%
115	29.460	4066	4074	4092	VV	8	256624	17993593	51.47%	1.175%
116	29.689	4092	4108	4124	VV	8	202165	17078099	48.85%	1.115%
117	29.924	4130	4143	4150	VV	10	234948	13656053	39.06%	0.892%
118	30.009	4150	4156	4160	VV	9	190942	6566713	18.78%	0.429%
119	30.091	4160	4168	4176	VV	4	295642	13032751	37.28%	0.851%
120	30.182	4176	4182	4191	VV	3	427102	15312424	43.80%	1.000%
121	30.355	4197	4208	4215	VV	3	224296	11777255	33.69%	0.769%
122	30.442	4215	4221	4231	VV		368535	14298699	40.90%	0.933%
123	31.007	4294	4306	4311	VV		186126	8528558	24.40%	0.557%
124	31.365	4349	4359	4367	VV		144973	7550261	21.60%	0.493%
125	31.461	4367	4373	4386	VV	8	228278	11553603	33.05%	0.754%
126	31.720	4401	4412	4425	VV	5	295038	14802881	42.34%	0.966%
127	31.892	4425	4438	4452	VV	5	168826	10796674	30.88%	0.705%
128	32.064	4452	4464	4468	VV	5	218277	9574827	27.39%	0.625%
129	32.136	4468	4475	4490	VV	5	245124	12782384	36.56%	0.834%
130	32.427	4510	4518	4543	VV	5	245581	16034645	45.87%	1.047%
131	32.753	4543	4567	4576	VV	10	270586	19840378	56.75%	1.295%
132	32.878	4576	4586	4599	VV	10	192330	10947371	31.31%	0.715%
133	33.090	4599	4617	4626	VV	6	181003	12019445	34.38%	0.785%
134	33.232	4632	4639	4645	VV	9	159455	5928988	16.96%	0.387%
135	33.508	4670	4680	4689	VV	9	240767	9475957	27.11%	0.619%
136	33.616	4689	4696	4706	VV	3	203771	7182075	20.54%	0.469%
137	33.745	4706	4715	4732	VV	3	178874	9479530	27.12%	0.619%
138	33.971	4741	4749	4753	VV	7	271559	9218114	26.37%	0.602%
139	34.044	4753	4760	4780	VV	7	227860	16278075	46.56%	1.063%
140	34.311	4780	4800	4809	VV	7	192952	12305109	35.20%	0.803%
141	34.429	4809	4818	4835	VV	3	222326	16718687	47.82%	1.091%
142	34.647	4835	4850	4856	VV	3	156784	9624705	27.53%	0.628%
143	34.736	4856	4864	4877	VV	5	161420	7469671	21.37%	0.488%
144	35.605	4978	4994	5001	PV	5	126748	7807464	22.33%	0.510%
145	36.977	5193	5199	5209	VV	7	114185	4103122	11.74%	0.268%

EK-2. (devam) 2. Deneye Ait GC-MS Analizindeki Alan Yüzde Raporu

146	37.773	5301	5318	5333	VV	7	134289	8309743	23.77%	.....0.542%
147	38.335	5372	5402	5416	PV	10	151101	10987725	31.43%	.....0.717%
148	39.702	5578	5607	5642	PV	10	143013	15409905	44.08%	.....1.006%
149	40.195	5668	5681	5689	PV	4	185334	6983102	19.97%	.....0.456%

Sum of corrected areas: 1531752562Fiehn_Metabo_2022.M Mon Nov 14 09:49:55 2022

EK-3. 3. Deneye Ait GC-MS Analizindeki Alan Yüzde Raporu

HÜNİTEK Area Percent Report

Data Path : C:\MassHunter\GCMS\1\BSB\data\MELIS\gazi_makina\
Data File : 7.D
Acq On : 07 Nov 2022 09:33
Operator :
Sample : 7
Misc :
ALS Vial : 41 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\MassHunter\GCMS\1\methods\Fiehn_Metabo_2022.M
Title :

Signal : TIC: 7.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	2.289	3	8	10	PH 2	497804	7435975	9.94%	0.331%
2	2.328	10	14	20	VV	984653	15014556	20.07%	0.669%
3	2.402	20	25	31	VV 2	4527625	61143188	81.72%	2.724%
4	2.482	31	37	40	VV 2	499932	6092815	8.14%	0.271%
5	2.525	40	43	48	PV 3	234338	3027751	4.05%	0.135%
6	2.672	60	65	69	PV 4	239737	4812825	6.43%	0.214%
7	2.746	69	76	82	VV 3	907131	19934299	26.64%	0.888%
8	2.829	82	89	92	VV 2	1539804	25216973	33.71%	1.124%
9	2.872	92	95	102	VV	2382073	37377705	49.96%	1.665%
10	2.945	102	106	111	VV	447279	8455504	11.30%	0.377%
11	3.028	111	118	122	VV 2	631029	12178828	16.28%	0.543%
12	3.074	122	125	130	VV	931236	13245146	17.70%	0.590%
13	3.133	130	134	145	VV 2	477107	9592368	12.82%	0.427%
14	3.250	145	152	158	VV 4	746956	18409247	24.61%	0.820%
15	3.350	158	167	173	VV 3	1504038	36660557	49.00%	1.633%
16	3.416	173	176	184	VV 2	357708	8885391	11.88%	0.396%
17	3.536	191	194	197	VV 2	221104	3436628	4.59%	0.153%
18	3.588	197	202	204	VV 2	471674	8268158	11.05%	0.368%
19	3.624	204	208	216	VV 2	641416	16845639	22.52%	0.751%
20	3.723	216	222	228	VV 2	630985	13143745	17.57%	0.586%
21	3.829	228	238	244	PV	2642047	42755691	57.15%	1.905%
22	3.949	244	256	261	VV 2	425991	12166476	16.26%	0.542%
23	4.117	275	281	283	PV 2	161094	2739025	3.66%	0.122%
24	4.171	283	289	301	VV 2	1199678	25210206	33.70%	1.123%
25	4.285	301	306	312	VV 5	222292	5794995	7.75%	0.258%

EK-3. (devam) 3. Deneye Ait GC-MS Analizindeki Alan Yüzde Raporu

26	4.366	312	319	324	VV	3	609576	14387525	19.23%	.....0.641%
27	4.442	324	330	338	VV		941317	19452512	26.00%	.....0.867%
28	4.583	338	351	357	VV		1264757	27059824	36.17%	.....1.206%
29	4.673	357	365	373	VV	4	358912	8549055	11.43%	.....0.381%
30	4.852	382	391	398	VV	3	858332	19648426	26.26%	.....0.875%
31	4.994	398	413	424	VV	4	863873	30805015	41.17%	.....1.373%
32	5.089	424	427	429	VV		229124	4087006	5.46%	.....0.182%
33	5.130	429	433	436	VV		340879	7309316	9.77%	.....0.326%
34	5.205	436	444	463	VV	7	376945	20278467	27.10%	.....0.904%
35	5.365	463	468	472	VV		213773	4767856	6.37%	.....0.212%
36	5.415	472	476	479	VV		247818	4917678	6.57%	.....0.219%
37	5.466	479	483	488	VV	3	313525	8721991	11.66%	.....0.389%
38	5.644	495	510	525	VV		1708322	39499262	52.80%	.....1.760%
39	5.792	525	532	541	VV		1873927	39031585	52.17%	.....1.739%
40	6.267	588	603	618	PV	2	1278868	44593046	59.60%	.....1.987%
41	6.462	618	632	637	VV	2	258475	6686690	8.94%	.....0.298%
42	6.642	651	659	665	VV	6	187306	4754971	6.36%	.....0.212%
43	6.943	687	704	710	BV	5	258336	10271320	13.73%	.....0.458%
44	7.071	718	723	729	VV	2	238683	5204170	6.96%	.....0.232%
45	7.359	757	766	774	PV	5	170072	5837162	7.80%	.....0.260%
46	7.432	774	778	783	VV	4	175814	4175534	5.58%	.....0.186%
47	7.530	783	792	802	VV	2	264194	9350895	12.50%	.....0.417%
48	7.678	802	814	824	PV	4	354198	13475763	18.01%	.....0.600%
49	7.823	831	836	844	VV	3	216300	5965826	7.97%	.....0.266%
50	8.038	857	868	876	VV		1774115	40453564	54.07%	.....1.803%
51	8.119	876	880	889	VV	3	169873	6330300	8.46%	.....0.282%
52	8.213	889	894	904	VV	4	250454	6677493	8.93%	.....0.298%
53	8.375	904	919	924	VV	3	224653	6664104	8.91%	.....0.297%
54	8.468	924	932	943	VV		758918	19177642	25.63%	.....0.855%
55	8.584	943	950	955	VV	4	194053	4923585	6.58%	.....0.219%
56	8.661	955	961	972	VV	4	211064	6014760	8.04%	.....0.268%
57	8.796	972	982	990	PV	3	184986	5780566	7.73%	.....0.258%
58	8.891	990	996	1001	VV	4	175530	5082644	6.79%	.....0.226%
59	9.197	1035	1042	1051	VV		2058070	47744073	63.82%	.....2.127%
60	9.295	1051	1056	1068	VV	5	218760	9898119	13.23%	.....0.441%
61	9.408	1068	1073	1079	VV	3	225749	5989193	8.01%	.....0.267%
62	9.512	1079	1089	1105	VV	5	273921	11469039	15.33%	.....0.511%
63	9.900	1141	1147	1154	VV	2	181866	5167418	6.91%	.....0.230%
64	10.012	1154	1163	1178	VV	7	322451	15000659	20.05%	.....0.668%
65	10.241	1190	1198	1205	VV	5	223195	9355707	12.50%	.....0.417%

EK-3. (devam) 3. Deneye Ait GC-MS Analizindeki Alan Yüzde Raporu

66	10.347	1205	1214	1232	VV		1672933	45146378	60.34%	.....2.012%
67	10.540	1232	1243	1249	VV		396102	9546247	12.76%	.....0.425%
68	10.664	1249	1261	1266	VV		919891	25253699	33.75%	.....1.125%
69	10.724	1266	1270	1276	VV		760566	17986050	24.04%	.....0.801%
70	11.094	1319	1326	1332	VV		240135	6059735	8.10%	.....0.270%
71	11.177	1332	1338	1343	VV	5	261653	6316352	8.44%	.....0.281%
72	11.265	1343	1351	1357	VV	7	261876	8915033	11.92%	.....0.397%
73	11.382	1363	1369	1374	VV	2	368369	10621764	14.20%	.....0.473%
74	11.598	1395	1401	1416	VV	2	228127	15446680	20.65%	.....0.688%
75	11.788	1421	1429	1441	VV	10	296228	12594538	16.83%	.....0.561%
76	11.994	1441	1460	1466	PV	2	821204	27458645	36.70%	.....1.223%
77	12.058	1466	1470	1473	VV	4	184230	4081056	5.45%	.....0.182%
78	12.108	1473	1477	1488	VV	2	236918	7849413	10.49%	.....0.350%
79	12.383	1497	1518	1542	VV	4	573575	37546085	50.18%	.....1.673%
80	12.602	1542	1551	1566	VV		2103443	57343757	76.65%	.....2.555%
81	12.753	1566	1574	1585	VV		350335	13079928	17.48%	.....0.583%
82	12.989	1603	1609	1619	VV	5	348871	13009171	17.39%	.....0.580%
83	13.334	1645	1661	1670	VV	9	200706	11673713	15.60%	.....0.520%
84	13.501	1678	1686	1701	VV	8	347292	16957748	22.67%	.....0.756%
85	13.980	1748	1757	1767	VV	5	286302	9294413	12.42%	.....0.414%
86	14.129	1773	1780	1789	VV	5	196662	7305646	9.76%	.....0.326%
87	14.258	1789	1799	1807	VV		924075	24837062	33.20%	.....1.107%
88	14.544	1832	1842	1858	PV	10	369400	18110542	24.21%	.....0.807%
89	14.705	1858	1866	1868	VV		877391	22306729	29.82%	.....0.994%
90	14.761	1868	1874	1882	VV		2405796	65104889	87.02%	.....2.901%
91	15.074	1911	1921	1926	VV		581320	16112615	21.54%	.....0.718%
92	15.138	1926	1931	1953	VV		684444	26632414	35.60%	.....1.187%
93	15.470	1966	1980	1987	VV	3	255916	10422772	13.93%	.....0.464%
94	15.687	2004	2013	2017	VV	4	248677	7706062	10.30%	.....0.343%
95	15.737	2017	2020	2024	VV	5	223712	5652734	7.56%	.....0.252%
96	16.040	2052	2066	2086	VV	2	1409028	62088911	82.99%	.....2.767%
97	16.658	2150	2158	2165	PV	4	217337	5827791	7.79%	.....0.260%
98	16.814	2165	2181	2191	VV		2301164	63261282	84.56%	.....2.819%
99	17.239	2239	2245	2251	VV		223525	5999170	8.02%	.....0.267%
100	17.331	2251	2259	2272	VV		400629	11330744	15.14%	.....0.505%
101	17.470	2272	2280	2286	PV	6	168629	4774744	6.38%	.....0.213%
102	17.645	2295	2306	2310	VV		404312	11341607	15.16%	.....0.505%
103	17.702	2310	2314	2322	VV	2	352586	12595758	16.84%	.....0.561%
104	17.788	2322	2327	2334	VV	6	250249	9524762	12.73%	.....0.424%
105	18.006	2346	2360	2371	VV	3	335732	25067402	33.51%	.....1.117%

EK-3. (devam) 3. Deneye Ait GC-MS Analizindeki Alan Yüzde Raporu

106	18.185	2380	2387	2395	VV	2	447618	11893629	15.90%	0.530%
107	18.428	2416	2423	2433	VV	3	219555	6225726	8.32%	0.277%
108	18.601	2433	2449	2455	VV	3	220917	10453991	13.97%	0.466%
109	18.665	2455	2458	2463	VV	6	212275	5908439	7.90%	0.263%
110	18.762	2463	2473	2484	VV		1997809	58939141	78.78%	2.626%
111	19.678	2588	2610	2619	VV		1281994	52018108	69.53%	2.318%
112	19.759	2619	2622	2630	VV	3	251505	6904570	9.23%	0.308%
113	19.870	2630	2639	2645	VV	2	302048	9672787	12.93%	0.431%
114	20.001	2653	2658	2664	VV	2	237904	7104455	9.50%	0.317%
115	20.296	2694	2703	2708	VV	2	215337	6451671	8.62%	0.287%
116	20.616	2738	2750	2757	PV		1777291	52002224	69.51%	2.317%
117	20.723	2757	2766	2776	VV		2176873	74816240	100.00%	3.334%
118	21.417	2858	2870	2879	PV	9	258057	9034937	12.08%	0.403%
119	21.531	2879	2887	2896	VV	8	244801	8109929	10.84%	0.361%
120	21.632	2896	2903	2911	VV	5	239890	6651723	8.89%	0.296%
121	22.378	3003	3014	3023	VV		1170812	33686837	45.03%	1.501%
122	22.535	3023	3038	3064	VV	2	809119	32051272	42.84%	1.428%
123	22.965	3083	3102	3113	VV	2	211578	13049304	17.44%	0.581%
124	23.347	3142	3159	3182	PB	4	185881	9545486	12.76%	0.425%
125	23.932	3237	3247	3256	VV	5	182883	7366768	9.85%	0.328%
126	24.059	3256	3266	3280	VV		921449	26819457	35.85%	1.195%
127	25.483	3471	3479	3497	VV	3	253822	8924175	11.93%	0.398%
128	25.664	3497	3506	3515	VV	2	437519	12413967	16.59%	0.553%
129	27.208	3717	3737	3748	BV	4	234909	6936631	9.27%	0.309%
130	27.804	3795	3826	3844	BB	2	209689	7209451	9.64%	0.321%
131	29.924	4125	4143	4160	BB	2	168670	5520840	7.38%	0.246%

Sum of corrected areas: 2244299254Fiehn_Metabo_2022.M Mon Nov 14 09:52:04 2022

EK-4. 4. Deneye Ait GC-MS Analizindeki Alan Yüzde Raporu

HÜNİTEK Area Percent Report

Data Path : C:\MassHunter\GCMS\1\BSB\data\MELIS\gazi_makina\
Data File : 10.D
Acq On : 08 Nov 2022 14:00
Operator :
Sample : 10
Misc :
ALS Vial : 7 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
Integrator: ChemStation

Method : C:\MassHunter\GCMS\1\methods\Fiehn_Metabo_2022.M
Title :

Signal : TIC: 10.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	2.317	3	12	18	BV	2195635	30446462	15.34%	0.598%
2	2.409	18	26	34	PV	2145275	30692207	15.47%	0.603%
3	2.487	34	37	41	VV	402068	5912804	2.98%	0.116%
4	2.724	69	73	83	VV	295235	7625444	3.84%	0.150%
5	2.840	83	90	93	VV	260139	6396516	3.22%	0.126%
6	2.881	93	96	101	VV	362790	5575793	2.81%	0.110%
7	3.021	101	117	120	VV	259109	8037344	4.05%	0.158%
8	3.058	120	123	129	VV	266398	8034886	4.05%	0.158%
9	3.136	129	134	142	VV	443355	10538784	5.31%	0.207%
10	3.238	142	150	157	VV	3228005	59259991	29.86%	1.165%
11	3.300	157	159	162	VV	579711	8293338	4.18%	0.163%
12	3.359	162	168	176	VV	8789475	143929227	72.53%	2.829%
13	3.485	176	187	193	VV	1044200	21479382	10.82%	0.422%
14	3.607	200	205	210	VV	417874	9828185	4.95%	0.193%
15	3.699	210	219	222	VV	4957113	90442766	45.57%	1.778%
16	3.738	222	225	233	VV	5845470	87120040	43.90%	1.712%
17	3.841	233	240	250	VV	2561245	46337133	23.35%	0.911%
18	3.949	250	256	262	VV	385828	11384666	5.74%	0.224%
19	4.014	262	266	274	VV	251051	5690860	2.87%	0.112%
20	4.294	300	308	314	VV	408688	8327145	4.20%	0.164%
21	4.455	326	332	338	VV	467370	9733214	4.90%	0.191%
22	4.595	349	353	358	VV	329763	6386449	3.22%	0.126%
23	4.725	358	372	380	VV	308452	12732406	6.42%	0.250%
24	4.847	380	391	402	VV	913560	32464021	16.36%	0.638%
25	5.008	402	415	428	VV	3334850	92462861	46.59%	1.817%

EK-4. (devam) 4. Deneye Ait GC-MS Analizindeki Alan Yüzde Raporu

26	5.144	428	435	439	VV		1248846	24304399	12.25%	.....0.478%
27	5.192	439	442	450	VV	2	657429	16516354	8.32%	.....0.325%
28	5.375	464	470	474	VV		1836099	32944473	16.60%	.....0.648%
29	5.434	474	478	485	VV	2	1528349	33511390	16.89%	.....0.659%
30	5.666	496	513	524	VV	3	4484947	198448731	100.00%	.....3.901%
31	5.755	524	526	530	VV	2	1177679	21427285	10.80%	.....0.421%
32	5.808	530	534	547	VV		2347603	52586620	26.50%	.....1.034%
33	5.936	547	554	564	VV	5	391663	13829710	6.97%	.....0.272%
34	6.080	564	575	590	VV	2	1003063	29737766	14.99%	.....0.585%
35	6.275	590	604	611	PV		2473585	55033593	27.73%	.....1.082%
36	6.358	611	617	631	VV	2	523539	16570929	8.35%	.....0.326%
37	6.559	639	647	656	VV		933239	22058862	11.12%	.....0.434%
38	6.748	666	675	685	VV		3409064	71999652	36.28%	.....1.415%
39	6.927	685	702	709	VV	4	803769	33530719	16.90%	.....0.659%
40	7.030	709	717	721	VV	4	716565	22599244	11.39%	.....0.444%
41	7.089	721	726	731	VV	2	965308	23292444	11.74%	.....0.458%
42	7.151	731	735	741	VV	3	782713	19198990	9.67%	.....0.377%
43	7.225	741	746	749	VV	3	465844	12583870	6.34%	.....0.247%
44	7.269	749	753	762	VV		576782	14546260	7.33%	.....0.286%
45	7.374	762	769	772	VV	2	342447	7712463	3.89%	.....0.152%
46	7.422	772	776	780	VV		404067	8780721	4.42%	.....0.173%
47	7.511	780	789	791	VV	2	824556	21278799	10.72%	.....0.418%
48	7.545	791	794	800	VV		1012780	23538637	11.86%	.....0.463%
49	7.693	800	816	826	VV	2	1535224	55773824	28.10%	.....1.096%
50	7.858	834	841	847	VV	2	2121465	52778423	26.60%	.....1.037%
51	7.925	847	851	855	VV	3	553000	14409360	7.26%	.....0.283%
52	7.967	855	858	864	VV	4	510699	13433648	6.77%	.....0.264%
53	8.055	864	871	878	VV		2581490	59008043	29.73%	.....1.160%
54	8.171	878	888	894	VV	3	1095840	32704499	16.48%	.....0.643%
55	8.385	909	920	925	PV	3	514689	16777462	8.45%	.....0.330%
56	8.477	925	934	946	VV	3	1406606	47974446	24.17%	.....0.943%
57	8.593	946	951	962	VV		804497	22030648	11.10%	.....0.433%
58	8.713	962	969	974	VV	3	323504	8066093	4.06%	.....0.159%
59	8.901	988	997	1014	VV	4	662068	24428707	12.31%	.....0.480%
60	9.130	1014	1032	1039	VV	2	2877605	93935365	47.33%	.....1.846%
61	9.212	1039	1044	1047	VV	2	1445428	33574302	16.92%	.....0.660%
62	9.264	1047	1052	1070	VV	3	2608637	113704512	57.30%	.....2.235%
63	9.428	1070	1076	1087	VV	7	635272	26527590	13.37%	.....0.521%
64	9.529	1087	1091	1095	VV	2	454313	10410515	5.25%	.....0.205%
65	9.678	1109	1114	1118	VV		322431	7969760	4.02%	.....0.157%

EK-4. (devam) 4. Deneye Ait GC-MS Analizindeki Alan Yüzde Raporu

66	9.749	1118	1124	1130	VV	3	355841	10530522	5.31%	.....0.207%
67	9.909	1136	1148	1161	VV		5025344	128235771	64.62%	.....2.521%
68	10.027	1161	1166	1171	VV	3	572646	15423558	7.77%	.....0.303%
69	10.104	1171	1177	1182	VV		2022771	48020259	24.20%	.....0.944%
70	10.166	1182	1187	1194	VV	3	1749097	44619829	22.48%	.....0.877%
71	10.265	1194	1201	1208	VV	4	718000	25146488	12.67%	.....0.494%
72	10.359	1208	1215	1223	VV	2	1728855	46548425	23.46%	.....0.915%
73	10.555	1239	1245	1253	VV	4	308205	10177355	5.13%	.....0.200%
74	10.677	1253	1263	1269	VV	6	423860	15401990	7.76%	.....0.303%
75	11.104	1318	1327	1333	VV	2	410452	12837758	6.47%	.....0.252%
76	11.187	1333	1339	1345	VV	4	299735	8195349	4.13%	.....0.161%
77	11.311	1345	1358	1370	VV	2	538851	23957851	12.07%	.....0.471%
78	11.435	1370	1376	1383	VV	5	453093	13428813	6.77%	.....0.264%
79	11.525	1383	1390	1394	VV	3	805477	23651131	11.92%	.....0.465%
80	11.579	1394	1398	1401	VV	4	732293	19921321	10.04%	.....0.392%
81	11.656	1401	1410	1419	VV	2	1038912	46879505	23.62%	.....0.921%
82	11.767	1419	1426	1436	VV	5	1273108	55400846	27.92%	.....1.089%
83	11.950	1446	1454	1459	VV	6	471379	13856332	6.98%	.....0.272%
84	12.079	1467	1473	1476	VV	5	391390	11820786	5.96%	.....0.232%
85	12.248	1490	1498	1504	VV		1211707	34572849	17.42%	.....0.680%
86	12.310	1504	1507	1512	VV		532395	13435629	6.77%	.....0.264%
87	12.407	1512	1522	1533	VV	2	4548563	155716428	78.47%	.....3.061%
88	12.608	1543	1552	1561	VV	2	1659343	54166944	27.30%	.....1.065%
89	12.761	1561	1575	1596	VV	2	4414185	159534452	80.39%	.....3.136%
90	13.023	1605	1614	1623	VV	4	282799	11104612	5.60%	.....0.218%
91	13.554	1688	1694	1699	VV	8	228455	7328529	3.69%	.....0.144%
92	13.629	1699	1705	1712	VV	4	258271	9207917	4.64%	.....0.181%
93	13.739	1712	1721	1729	VV	8	312452	15331541	7.73%	.....0.301%
94	13.983	1751	1758	1765	VV	6	465128	14145093	7.13%	.....0.278%
95	14.157	1776	1784	1791	VV	3	371935	10696481	5.39%	.....0.210%
96	14.255	1791	1799	1815	VB	4	508214	17413374	8.77%	.....0.342%
97	14.429	1816	1825	1835	BV		1505941	36298144	18.29%	.....0.713%
98	14.613	1835	1852	1860	PV	6	1327237	80247027	40.44%	.....1.577%
99	14.784	1860	1878	1894	VV	3	3809854	133474739	67.26%	.....2.624%
100	14.953	1894	1903	1911	VV		5481604	129749008	65.38%	.....2.550%
101	15.087	1911	1923	1929	VV	3	1839402	74140010	37.36%	.....1.457%
102	15.149	1929	1932	1939	VV		1073746	25884504	13.04%	.....0.509%
103	15.252	1939	1948	1970	VV	2	1361349	52500040	26.46%	.....1.032%
104	15.482	1970	1982	1988	PV		722055	20195873	10.18%	.....0.397%
105	15.550	1988	1992	1997	VV		353156	8998857	4.53%	.....0.177%

EK-4. (devam) 4. Deneye Ait GC-MS Analizindeki Alan Yüzde Raporu

106	15.664	2004	2009	2016	VV		653483	16188511	8.16%	.....0.318%
107	15.797	2016	2029	2045	VV	2	961916	34477188	17.37%	.....0.678%
108	16.035	2058	2065	2085	VV	8	381421	19272761	9.71%	.....0.379%
109	16.221	2085	2093	2097	PV	4	227678	5424252	2.73%	.....0.107%
110	16.282	2097	2102	2109	VV		333078	9120837	4.60%	.....0.179%
111	16.389	2109	2118	2123	VV	2	370887	10265579	5.17%	.....0.202%
112	16.473	2123	2130	2138	VV	3	823433	27874491	14.05%	.....0.548%
113	16.552	2138	2142	2149	VV		310848	8314841	4.19%	.....0.163%
114	16.666	2149	2159	2167	VV	2	2364439	70699719	35.63%	.....1.390%
115	16.753	2167	2172	2176	VV		429079	10848578	5.47%	.....0.213%
116	16.829	2176	2184	2191	VV	3	3167039	88137173	44.41%	.....1.732%
117	16.917	2191	2197	2206	VV		2100717	67079738	33.80%	.....1.319%
118	16.996	2206	2209	2220	VV	6	450610	18781144	9.46%	.....0.369%
119	17.139	2220	2230	2241	VV	2	2184687	81554749	41.10%	.....1.603%
120	17.346	2253	2261	2270	VV	4	1073909	34089438	17.18%	.....0.670%
121	17.489	2270	2282	2290	VV	2	1217303	52523501	26.47%	.....1.032%
122	17.649	2297	2306	2310	VV	3	648346	22013125	11.09%	.....0.433%
123	17.694	2310	2313	2327	VV	6	577492	19207166	9.68%	.....0.378%
124	17.855	2327	2337	2345	VV	2	554589	19666395	9.91%	.....0.387%
125	17.976	2345	2355	2372	VV	4	842303	43143655	21.74%	.....0.848%
126	18.203	2381	2389	2397	VV	3	550359	18543119	9.34%	.....0.364%
127	18.310	2397	2405	2415	VV	3	673112	34475849	17.37%	.....0.678%
128	18.432	2415	2424	2434	VV	4	1147799	49230033	24.81%	.....0.968%
129	18.544	2434	2440	2446	VV	2	570809	17232716	8.68%	.....0.339%
130	18.684	2446	2461	2467	VV	4	1340049	58333774	29.39%	.....1.147%
131	18.758	2467	2472	2481	VV	3	881249	29920938	15.08%	.....0.588%
132	18.863	2481	2488	2499	VV		525810	16212647	8.17%	.....0.319%
133	18.988	2499	2507	2518	VV	2	624400	20435218	10.30%	.....0.402%
134	19.100	2518	2524	2529	VV	2	407826	11839621	5.97%	.....0.233%
135	19.215	2529	2541	2549	VV	3	807668	32009382	16.13%	.....0.629%
136	19.496	2573	2583	2596	VV	6	693626	37842919	19.07%	.....0.744%
137	19.704	2606	2614	2627	VV	4	395616	18912948	9.53%	.....0.372%
138	19.894	2627	2642	2649	VV	3	404869	16865833	8.50%	.....0.332%
139	19.996	2649	2658	2668	VV	6	386777	18289155	9.22%	.....0.359%
140	20.116	2668	2676	2682	VV	3	447651	14719917	7.42%	.....0.289%
141	20.202	2682	2689	2694	VV		508877	14437407	7.28%	.....0.284%
142	20.357	2705	2712	2718	VV	5	482564	16991805	8.56%	.....0.334%
143	20.437	2718	2724	2728	VV	3	550121	15824795	7.97%	.....0.311%
144	20.482	2728	2730	2739	VV	3	448451	12273029	6.18%	.....0.241%
145	20.610	2739	2750	2756	VV	4	630466	21098512	10.63%	.....0.415%

EK-4. (devam) 4. Deneye Ait GC-MS Analizindeki Alan Yüzde Raporu

146	20.670	2756	2759	2763	VV	3	345595	8679140	4.37%	.....0.171%
147	21.180	2821	2835	2856	VV	3	263439	20172757	10.17%	.....0.397%
148	21.407	2856	2869	2878	PV		605806	18123674	9.13%	.....0.356%
149	21.881	2928	2940	2950	BV	2	548826	17097888	8.62%	.....0.336%
150	23.142	3116	3128	3138	PV		482306	14090531	7.10%	.....0.277%
151	23.490	3166	3181	3189	VV	3	329140	13437921	6.77%	.....0.264%
152	23.864	3227	3237	3242	PV	2	445284	12045088	6.07%	.....0.237%
153	24.806	3369	3378	3392	VV		249927	8102106	4.08%	.....0.159%
154	25.543	3479	3488	3498	VV	3	396687	18034648	9.09%	.....0.354%
155	26.960	3680	3700	3712	PV	5	238724	11125224	5.61%	.....0.219%
156	27.121	3712	3724	3732	PV	2	184076	5473055	2.76%	.....0.108%

Sum of corrected areas: 5087421463Fiehn_Metabo_2022.M Mon Nov 14 09:27:13 2022

EK-5. 5. Deneye Ait GC-MS Analizindeki Alan Yüzde Raporu

HÜNİTEK Area Percent Report

Data Path : C:\MassHunter\GCMS\1\BSB\data\MELIS\gazi_makina\260423-hidrokarbon\
Data File : 05_260423.D
Acq On : 26 Apr 2023 16:33
Operator :
Sample : 05_260423
Misc :
ALS Vial : 11 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: rteint.p
Integrator: RTE
Smoothing : ON Filtering: 5
Sampling : 1 Min Area: 7000 Area counts
Start Thrs: 0.001 Max Peaks: 100
Stop Thrs : 0 Peak Location: TOP

If leading or trailing edge < 100 prefer < Baseline drop else tangent >
Peak separation: 1

Method : C:\MassHunter\GCMS\1\methods\ORGANIK ASIT DB624 SIM HESAP.M
Title :

Signal : TIC: 05_260423.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	2.351	12	17	22	rVB4	150221	316207	24.57%	0.735%
2	2.404	22	25	27	rBV	151714	172028	13.37%	0.400%
3	2.451	27	32	38	rVB	818015	1091294	84.79%	2.537%
4	2.544	38	46	50	rBV	886069	1029131	79.96%	2.393%
5	3.306	154	160	167	rVB4	77242	176279	13.70%	0.410%
6	3.413	167	176	183	rBV3	255406	644065	50.04%	1.497%
7	3.533	189	194	202	rBV2	692824	1134382	88.13%	2.637%
8	3.660	202	213	220	rVB6	93643	269666	20.95%	0.627%
9	3.787	227	232	237	rBV2	82448	171263	13.31%	0.398%
10	3.881	237	246	250	rVV3	581280	975139	75.76%	2.267%
11	3.928	250	253	257	rVB	364367	488207	37.93%	1.135%
12	4.028	261	268	273	rVB	552394	845523	65.69%	1.966%
13	5.064	412	423	426	rBV2	70872	202449	15.73%	0.471%
14	5.231	435	448	462	rVB2	314801	913828	71.00%	2.125%
15	5.371	462	469	472	rBV	105808	206880	16.07%	0.481%

EK-5. (devam) 5. Deneye Ait GC-MS Analizindeki Alan Yüzde Raporu

16	5.605	499	504	509	rBV	133423	222039	17.25%	0.516%
17	5.852	531	541	544	rBV	347110	662997	51.51%	1.541%
18	5.892	544	547	554	rVB	324380	578728	44.96%	1.345%
19	6.039	560	569	581	rVB	386642	814052	63.25%	1.893%
20	6.326	600	612	627	rVB8	73698	285575	22.19%	0.664%
21	6.527	627	642	649	rBV2	182878	450810	35.02%	1.048%
22	6.808	677	684	694	rBV	89215	206725	16.06%	0.481%
23	7.001	705	713	722	rBV	72389	178772	13.89%	0.416%
24	7.188	730	741	747	rBV7	64562	227347	17.66%	0.529%
25	7.964	846	857	867	rBV3	92903	281028	21.83%	0.653%
26	8.117	873	880	894	rBV3	236956	553751	43.02%	1.287%
27	8.318	903	910	919	rVB	297090	633345	49.21%	1.472%
28	8.445	919	929	949	rVB4	93298	308491	23.97%	0.717%
29	8.752	966	975	987	rVB2	88628	270567	21.02%	0.629%
30	9.180	1031	1039	1054	rBV4	67132	206808	16.07%	0.481%
31	9.420	1067	1075	1082	rBV3	93646	337851	26.25%	0.785%
32	10.449	1216	1229	1236	rVV3	201104	534350	41.52%	1.242%
33	10.556	1236	1245	1251	rVV5	81014	224785	17.46%	0.523%
34	10.636	1251	1257	1267	rVB2	233717	538747	41.86%	1.253%
35	12.080	1463	1473	1481	rBV8	50850	208610	16.21%	0.485%
36	12.721	1557	1569	1579	rBV2	236808	711851	55.31%	1.655%
37	12.908	1589	1597	1608	rVB3	220796	584255	45.39%	1.358%
38	13.055	1608	1619	1630	rBV2	145132	541572	42.08%	1.259%
39	14.298	1792	1805	1813	rVB2	56595	205451	15.96%	0.478%
40	14.753	1864	1873	1885	rVB2	81050	201777	15.68%	0.469%
41	14.900	1885	1895	1901	rBV7	194340	644813	50.10%	1.499%
42	15.080	1910	1922	1935	rVV6	211238	821882	63.85%	1.911%
43	15.274	1943	1951	1960	rVB	324432	768781	59.73%	1.787%
44	15.434	1960	1975	1987	rBV8	117213	630927	49.02%	1.467%
45	15.574	1990	1996	2007	rVB2	78356	202551	15.74%	0.471%
46	16.136	2056	2080	2084	rBV2	60739	312315	24.26%	0.726%
47	16.376	2109	2116	2123	rBV10	53965	179891	13.98%	0.418%
48	16.811	2174	2181	2199	rVB2	66614	283314	22.01%	0.659%
49	16.991	2199	2208	2217	rBV3	254155	843716	65.55%	1.962%
50	17.145	2217	2231	2240	rVV3	344203	1287120	100.00%	2.992%
51	17.252	2240	2247	2265	rVB	227808	721861	56.08%	1.678%
52	17.479	2270	2281	2292	rVB	165268	603683	46.90%	1.403%
53	17.826	2318	2333	2343	rBV	109303	362994	28.20%	0.844%
54	18.334	2394	2409	2424	rVB5	85755	392054	30.46%	0.911%
55	18.535	2430	2439	2449	rBV5	55003	171480	13.32%	0.399%
56	18.782	2466	2476	2486	rVV6	144041	563117	43.75%	1.309%
57	18.889	2486	2492	2496	rVV3	65742	182457	14.18%	0.424%
58	18.942	2496	2500	2505	rVV5	132706	330583	25.68%	0.769%
59	19.022	2505	2512	2517	rVV4	228870	688568	53.50%	1.601%
60	19.089	2517	2522	2530	rVV3	239127	669904	52.05%	1.557%

EK-5. (devam) 5. Deneye Ait GC-MS Analizindeki Alan Yüzde Raporu

61	19.209	2530	2540	2551	rVB4	76780	271850	21.12%	0.632%
62	19.330	2551	2558	2565	rBV	80264	214151	16.64%	0.498%
63	20.045	2659	2665	2680	rVB5	72386	245836	19.10%	0.572%
64	20.245	2680	2695	2701	rBV4	56758	272856	21.20%	0.634%
65	20.332	2701	2708	2711	rVV2	66627	215076	16.71%	0.500%
66	20.466	2719	2728	2733	rVV3	104173	307299	23.87%	0.714%
67	20.553	2733	2741	2746	rVV5	143338	482597	37.49%	1.122%
68	20.653	2746	2756	2771	rVV9	160006	1005314	78.11%	2.337%
69	20.806	2771	2779	2791	rVV7	132731	585604	45.50%	1.361%
70	20.953	2791	2801	2807	rVV2	315655	897941	69.76%	2.088%
71	21.027	2807	2812	2818	rVV4	113391	362451	28.16%	0.843%
72	21.100	2818	2823	2829	rVV5	79044	254048	19.74%	0.591%
73	21.268	2841	2848	2864	rVB5	46359	196822	15.29%	0.458%
74	21.775	2911	2924	2931	rVB3	54188	193886	15.06%	0.451%
75	22.604	3041	3048	3054	rBV6	62414	180977	14.06%	0.421%
76	22.724	3054	3066	3073	rVV4	120143	392016	30.46%	0.911%
77	22.865	3073	3087	3098	rVB9	63113	317388	24.66%	0.738%
78	23.272	3135	3148	3157	rBV9	42649	192369	14.95%	0.447%
79	23.513	3171	3184	3190	rVV	80732	250301	19.45%	0.582%
80	23.860	3230	3236	3247	rVB4	77155	254748	19.79%	0.592%
81	24.114	3263	3274	3282	rBV6	61807	223705	17.38%	0.520%
82	24.234	3282	3292	3298	rVV3	89549	312542	24.28%	0.727%
83	24.295	3298	3301	3312	rVV5	73901	232088	18.03%	0.540%
84	24.435	3312	3322	3335	rVB7	141729	630787	49.01%	1.466%
85	24.642	3343	3353	3368	rVB7	67270	343192	26.66%	0.798%
86	25.183	3424	3434	3450	rBV3	92336	345433	26.84%	0.803%
87	25.537	3476	3487	3503	rVB8	54755	297471	23.11%	0.692%
88	25.785	3514	3524	3535	rBV8	62401	332099	25.80%	0.772%
89	25.925	3535	3545	3553	rVV3	116987	507744	39.45%	1.180%
90	26.025	3553	3560	3566	rVB6	91890	272519	21.17%	0.634%
91	26.627	3644	3650	3660	rVB5	74344	209306	16.26%	0.487%
92	27.007	3695	3707	3713	rBV3	79707	268767	20.88%	0.625%
93	27.335	3748	3756	3767	rVB3	78336	371166	28.84%	0.863%
94	27.509	3774	3782	3786	rBV2	64601	184005	14.30%	0.428%
95	27.990	3849	3854	3866	rVB10	52988	179395	13.94%	0.417%
96	29.052	4007	4013	4022	rVB8	89454	276066	21.45%	0.642%
97	29.861	4124	4134	4149	rVB8	53117	268953	20.90%	0.625%
98	30.462	4217	4224	4238	rVB8	58138	213835	16.61%	0.497%
99	33.770	4705	4719	4729	rBV	307649	989717	76.89%	2.301%
100	33.917	4729	4741	4749	rVV6	42123	192719	14.97%	0.448%

Sum of corrected areas: 43013675ORGANIK ASI SIM HESAP.M Fri Apr 28 10:40:16 2023

EK-6. 6. Deneye Ait GC-MS Analizindeki Alan Yüzde Raporu

HÜNİTEK Area Percent Report

Data Path : C:\MassHunter\GCMS\1\BSB\data\MELIS\gazi_makina\260423-hidrokarbon\
Data File : 06_260423.D
Acq On : 26 Apr 2023 17:22
Operator :
Sample : 06_260423
Misc :
ALS Vial : 12 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: rteint.p
Integrator: RTE
Smoothing : ON Filtering: 5
Sampling : 1 Min Area: 7000 Area counts
Start Thrs: 0.001 Max Peaks: 100
Stop Thrs : 0 Peak Location: TOP

If leading or trailing edge < 100 prefer < Baseline drop else tangent >
Peak separation: 1

Method : C:\MassHunter\GCMS\1\methods\ORGANIK ASIT DB624 SIM HESAP.M
Title :

Signal : TIC: 06_260423.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	2.324	11	13	15	rBV2	99857	111412	7.16%	0.390%
2	2.351	15	17	21	rVB2	108578	125606	8.07%	0.440%
3	2.397	21	24	26	rBV	167893	194858	12.52%	0.683%
4	2.444	26	31	38	rVB	860025	1179785	75.82%	4.134%
5	2.544	38	46	54	rBV	1254585	1469326	94.43%	5.149%
6	2.625	54	58	61	rBV3	137738	148392	9.54%	0.520%
7	2.671	61	65	69	rVB4	64499	103669	6.66%	0.363%
8	2.725	69	73	77	rVB3	74580	109614	7.04%	0.384%
9	2.872	92	95	98	rBV2	74250	102017	6.56%	0.358%
10	2.992	106	113	117	rBV5	91855	206186	13.25%	0.723%
11	3.039	117	120	125	rVB3	112603	155091	9.97%	0.543%
12	3.179	130	141	144	rBV3	76782	200375	12.88%	0.702%
13	3.213	144	146	153	rVV4	62824	132470	8.51%	0.464%
14	3.300	153	159	167	rVB3	91889	204877	13.17%	0.718%
15	3.406	167	175	182	rBV4	300603	763017	49.04%	2.674%
16	3.467	182	184	188	rVB	78975	100116	6.43%	0.351%
17	3.533	188	194	201	rBV2	953101	1555990	100.00%	5.453%
18	3.660	201	213	219	rVB6	77819	226330	14.55%	0.793%
19	3.787	226	232	238	rBV2	91901	200008	12.85%	0.701%
20	3.881	238	246	249	rVV3	492467	779642	50.11%	2.732%

EK-6. (devam) 6. Deneye Ait GC-MS Analizindeki Alan Yüzde Raporu

21	3.921	249	252	257	rVB	484054	641164	41.21%	.....2.247%
22	4.028	261	268	273	rVB	626935	964924	62.01%	.....3.381%
23	4.141	278	285	291	rVB6	79120	180870	11.62%	.....0.634%
24	4.215	291	296	303	rBV4	46535	102681	6.60%	.....0.360%
25	4.496	331	338	345	rBV3	56602	117748	7.57%	.....0.413%
26	4.663	356	363	368	rBV4	78540	145370	9.34%	.....0.509%
27	4.943	390	405	412	rBV8	58555	201831	12.97%	.....0.707%
28	5.064	412	423	426	rVV2	87449	238667	15.34%	.....0.836%
29	5.097	426	428	435	rVB4	70516	126757	8.15%	.....0.444%
30	5.231	435	448	463	rVB3	379600	1048984	67.42%	.....3.676%
31	5.371	463	469	473	rBV	137067	258746	16.63%	.....0.907%
32	5.418	473	476	484	rVB2	68349	130552	8.39%	.....0.458%
33	5.605	499	504	509	rBV	137865	229652	14.76%	.....0.805%
34	5.665	509	513	518	rBV2	50225	100692	6.47%	.....0.353%
35	5.738	518	524	530	rVB3	48592	115756	7.44%	.....0.406%
36	5.859	530	542	545	rBV	303059	633238	40.70%	.....2.219%
37	5.899	545	548	554	rVB	429711	695971	44.73%	.....2.439%
38	6.046	559	570	581	rVB	387085	798805	51.34%	.....2.799%
39	6.173	581	589	599	rBV6	58791	149703	9.62%	.....0.525%
40	6.333	607	613	627	rVB7	55719	238975	15.36%	.....0.837%
41	6.527	627	642	649	rBV	184546	453174	29.12%	.....1.588%
42	6.814	676	685	695	rBV3	74035	175108	11.25%	.....0.614%
43	7.001	705	713	722	rBV4	31400	92803	5.96%	..... 0.325%
44	7.188	730	741	747	rVV6	63332	242057	15.56%	.....0.848%
45	7.289	747	756	759	rVV6	44266	129726	8.34%	.....0.455%
46	7.349	759	765	770	rVV2	64210	169503	10.89%	.....0.594%
47	7.409	770	774	781	rVV7	49074	129155	8.30%	.....0.453%
48	7.489	781	786	790	rVV4	41516	96467	6.20%	..... 0.338%
49	7.636	800	808	812	rBV3	42838	92977	5.98%	..... 0.326%
50	7.776	824	829	832	rBV	47910	91515	5.88%	..... 0.321%
51	7.964	849	857	867	rBV5	80243	235050	15.11%	.....0.824%
52	8.124	873	881	896	rVV4	206707	478411	30.75%	.....1.677%
53	8.318	904	910	919	rVB	280156	610611	39.24%	.....2.140%
54	8.445	919	929	939	rBV3	73408	197858	12.72%	.....0.693%
55	8.665	951	962	966	rBV4	39671	120822	7.76%	.....0.423%
56	8.759	966	976	984	rVB4	67366	208214	13.38%	.....0.730%
57	9.186	1032	1040	1056	rVB7	48425	159695	10.26%	.....0.560%
58	9.434	1068	1077	1082	rVV4	64047	222769	14.32%	.....0.781%
59	9.500	1082	1087	1091	rVV2	58731	145293	9.34%	.....0.509%
60	9.621	1097	1105	1112	rVB2	33718	121685	7.82%	.....0.426%

EK-6. (devam) 6. Deneye Ait GC-MS Analizindeki Alan Yüzde Raporu

61	9.714	1112	1119	1124	rBV6	38163	92741	5.96%	0.325%
62	10.316	1202	1209	1215	rBV6	40744	107790	6.93%	0.378%
63	10.449	1215	1229	1237	rVB4	165789	443713	28.52%	1.555%
64	10.563	1237	1246	1251	rBV5	55288	149220	9.59%	0.523%
65	10.643	1251	1258	1268	rVB	220428	497115	31.95%	1.742%
66	11.412	1362	1373	1378	rBV8	26368	92339	5.93%	0.324%
67	12.073	1464	1472	1481	rBV10	29018	112877	7.25%	0.396%
68	12.721	1553	1569	1578	rVV5	155326	458432	29.46%	1.607%
69	12.908	1590	1597	1607	rVB	179057	433188	27.84%	1.518%
70	13.055	1607	1619	1628	rBV2	79745	290075	18.64%	1.017%
71	14.292	1797	1804	1813	rVB2	32617	105402	6.77%	0.369%
72	14.753	1865	1873	1883	rVB3	45118	116129	7.46%	0.407%
73	14.906	1883	1896	1902	rBV6	113094	363638	23.37%	1.274%
74	15.080	1910	1922	1934	rVV4	146663	566102	36.38%	1.984%
75	15.274	1943	1951	1960	rVB	165833	387571	24.91%	1.358%
76	15.407	1960	1971	1989	rBV9	36062	220414	14.17%	0.772%
77	15.574	1989	1996	2006	rVB2	36844	92472	5.94%	0.324%
78	16.376	2108	2116	2123	rVV2	28729	101451	6.52%	0.356%
79	16.817	2173	2182	2199	rVB6	30493	127783	8.21%	0.448%
80	16.984	2199	2207	2217	rBV4	115769	380521	24.46%	1.333%
81	17.145	2217	2231	2240	rVV3	139493	541752	34.82%	1.899%
82	17.252	2240	2247	2266	rVB	103258	319991	20.57%	1.121%
83	17.479	2270	2281	2293	rVB3	70100	254368	16.35%	0.891%
84	17.826	2319	2333	2343	rBV2	45448	147699	9.49%	0.518%
85	18.341	2402	2410	2423	rVB4	35808	140022	9.00%	0.491%
86	18.782	2467	2476	2487	rVV6	48212	208295	13.39%	0.730%
87	18.942	2495	2500	2506	rVV3	54953	152844	9.82%	0.536%
88	19.029	2506	2513	2517	rVV3	83923	252601	16.23%	0.885%
89	19.096	2517	2523	2532	rVV3	109407	302173	19.42%	1.059%
90	19.209	2532	2540	2551	rVB5	26964	96764	6.22%	0.339%
91	20.045	2658	2665	2679	rVB5	29544	109656	7.05%	0.384%
92	20.807	2770	2779	2790	rVB10	47603	196341	12.62%	0.688%
93	20.954	2790	2801	2806	rBV2	84917	235685	15.15%	0.826%
94	21.020	2806	2811	2819	rVV4	34113	111150	7.14%	0.390%
95	22.724	3054	3066	3073	rVV5	49343	159573	10.26%	0.559%
96	22.865	3073	3087	3097	rVB5	23917	122566	7.88%	0.430%
97	24.408	3312	3318	3325	rVB4	36499	98561	6.33%	0.345%
98	25.925	3534	3545	3552	rBV3	30058	103666	6.66%	0.363%
99	27.562	3786	3790	3807	rVB3	21575	102346	6.58%	0.359%
100	33.763	4708	4718	4728	rBV2	127188	377940	24.29%	1.324%

Sum of corrected areas: 28535726ORGANIK ASI SIM HESAP.M Fri Apr 28 10:42:23 2023

EK-7. 7. Deneye Ait GC-MS Analizindeki Alan Yüzde Raporu

HÜNİTEK Area Percent Report

Data Path : C:\MassHunter\GCMS\1\BSB\data\MELIS\gazi_hidrokarbon\260423-hidrokarbon\
Data File : 07_260423.D
Acq On : 26 Apr 2023 18:11
Operator :
Sample : 07_260423
Misc :
ALS Vial : 13 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: rteint.p
Integrator: RTE
Smoothing : ON Filtering: 5
Sampling : 1 Min Area: 7000 Area counts
Start Thrs: 0.001 Max Peaks: 100
Stop Thrs : 0 Peak Location: TOP

If leading or trailing edge < 100 prefer < Baseline drop else tangent >
Peak separation: 1

Method : C:\MassHunter\GCMS\1\methods\ORGANIK ASIT DB624 SIM HESAP.M
Title :

Signal : TIC: 07_260423.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	2.397	21	24	27	rBV	29834	35222	16.63%	0.531%
2	2.444	27	31	37	rVB	131554	149009	70.37%	2.245%
3	2.538	37	45	49	rBV	184806	211757	100.00%	3.191%
4	2.992	106	113	116	rBV8	16982	36777	17.37%	0.554%
5	3.039	116	120	124	rVB2	20921	31370	14.81%	0.473%
6	3.179	130	141	144	rBV6	15098	32845	15.51%	0.495%
7	3.300	153	159	166	rVV4	19643	40247	19.01%	0.606%
8	3.406	172	175	182	rVV4	45055	106188	50.15%	1.600%
9	3.527	187	193	201	rVV2	122761	210359	99.34%	3.170%
10	3.660	201	213	219	rVB9	17142	46274	21.85%	0.697%
11	3.781	225	231	236	rBV3	18257	36514	17.24%	0.550%
12	3.874	236	245	249	rVV3	90591	161758	76.39%	2.437%
13	3.921	249	252	256	rVB	68505	86732	40.96%	1.307%
14	4.028	261	268	273	rVB	128202	193936	91.58%	2.922%
15	4.141	278	285	291	rBV7	18054	42833	20.23%	0.645%
16	4.663	355	363	367	rBV6	16146	29348	13.86%	0.442%
17	4.937	396	404	412	rVB7	11833	31464	14.86%	0.474%
18	5.064	412	423	425	rVV4	15305	37364	17.64%	0.563%
19	5.090	425	427	435	rVB5	15809	31722	14.98%	0.478%
20	5.231	435	448	463	rVB3	65477	195605	92.37%	2.947%

EK-7. (devam) 7. Deneye Ait GC-MS Analizindeki Alan Yüzde Raporu

21	5.364	463	468	473	rBV2	21883	47632	22.49%	0.718%
22	5.418	473	476	484	rVB4	15940	29386	13.88%	0.443%
23	5.612	499	505	509	rBV2	22783	40988	19.36%	0.618%
24	5.732	517	523	531	rVB7	10692	30088	14.21%	0.453%
25	5.852	531	541	544	rBV2	61504	122784	57.98%	1.850%
26	5.892	544	547	559	rVV	67499	141935	67.03%	2.139%
27	6.039	559	569	576	rVB	85649	173105	81.75%	2.608%
28	6.173	582	589	597	rVB7	15554	37841	17.87%	0.570%
29	6.353	607	616	627	rVB8	14471	54704	25.83%	0.824%
30	6.527	627	642	649	rBV3	34097	87272	41.21%	1.315%
31	6.814	677	685	693	rBV4	15998	36390	17.18%	0.548%
32	7.188	731	741	749	rVB8	13249	48291	22.80%	0.728%
33	7.342	759	764	769	rVV7	13606	35311	16.68%	0.532%
34	7.409	769	774	780	rVV6	10932	30154	14.24%	0.454%
35	7.964	849	857	873	rVB5	18360	62127	29.34%	0.936%
36	8.117	873	880	894	rVB5	49111	121051	57.17%	1.824%
37	8.318	894	910	919	rBV	67518	164568	77.72%	2.480%
38	8.445	919	929	941	rBV7	19963	49106	23.19%	0.740%
39	8.652	949	960	965	rBV7	8922	27662	13.06%	0.417%
40	8.759	967	976	985	rVB5	16100	48171	22.75%	0.726%
41	9.186	1032	1040	1051	rBV5	11081	33748	15.94%	0.509%
42	9.414	1067	1074	1082	rBV7	15354	51004	24.09%	0.769%
43	10.322	1198	1210	1214	rBV5	12077	35200	16.62%	0.530%
44	10.449	1214	1229	1238	rVV5	39590	113813	53.75%	1.715%
45	10.570	1238	1247	1252	rVV8	17422	49098	23.19%	0.740%
46	10.643	1252	1258	1266	rVB2	51757	116981	55.24%	1.763%
47	12.073	1463	1472	1485	rBV2	6715	30524	14.41%	0.460%
48	12.447	1520	1528	1539	rBV2	6169	27419	12.95%	0.413%
49	12.721	1555	1569	1578	rBV9	44235	125389	59.21%	1.889%
50	12.908	1589	1597	1607	rVB3	44869	117332	55.41%	1.768%
51	13.049	1607	1618	1628	rBV3	26124	88607	41.84%	1.335%
52	14.298	1797	1805	1811	rVB8	11305	34463	16.27%	0.519%
53	14.753	1864	1873	1880	rBV4	14746	37385	17.65%	0.563%
54	14.900	1884	1895	1902	rBV9	29436	99683	47.07%	1.502%
55	15.073	1914	1921	1934	rBV6	38044	146881	69.36%	2.213%
56	15.267	1941	1950	1961	rVB	59834	135546	64.01%	2.042%
57	15.568	1988	1995	2006	rVB3	13870	34066	16.09%	0.513%
58	16.122	2063	2078	2088	rBV3	7166	34729	16.40%	0.523%
59	16.376	2108	2116	2124	rBV9	10231	37553	17.73%	0.566%
60	16.804	2173	2180	2190	rBV7	11946	37283	17.61%	0.562%

EK-7. (devam) 7. Deneye Ait GC-MS Analizindeki Alan Yüzde Raporu

61	16.984	2199	2207	2217	rBV6	33959	117047	55.27%	.....1.764%
62	17.145	2222	2231	2240	rBV7	42023	144107	68.05%	.....2.171%
63	17.245	2240	2246	2257	rVB3	34795	90567	42.77%	..... 1.365%
64	17.472	2269	2280	2292	rVB6	26724	98394	46.47%	..... 1.483%
65	17.833	2324	2334	2342	rBV5	14776	40129	18.95%	..... 0.605%
66	18.334	2402	2409	2423	rVB5	14901	57692	27.24%	..... 0.869%
67	18.782	2467	2476	2485	rVV5	18037	75064	35.45%	..... 1.131%
68	18.942	2496	2500	2505	rVV6	15923	42043	19.85%	..... 0.633%
69	19.022	2505	2512	2517	rVV3	34055	97299	45.95%	..... 1.466%
70	19.089	2517	2522	2533	rVV4	38573	100725	47.57%	.....1.518%
71	19.196	2533	2538	2551	rVB8	10819	32616	15.40%	..... 0.491%
72	19.330	2551	2558	2565	rBV2	12375	32171	15.19%	..... 0.485%
73	20.339	2702	2709	2717	rVB7	8227	30141	14.23%	..... 0.454%
74	20.807	2770	2779	2790	rVB7	15702	65545	30.95%	..... 0.988%
75	20.947	2790	2800	2806	rBV6	26957	76826	36.28%	..... 1.158%
76	22.597	3039	3047	3054	rBV6	10491	32117	15.17%	..... 0.484%
77	22.724	3058	3066	3073	rVB7	18364	53699	25.36%	..... 0.809%
78	22.851	3073	3085	3097	rVB7	11049	48116	22.72%	..... 0.725%
79	23.506	3173	3183	3192	rBV6	13347	41579	19.64%	..... 0.627%
80	24.107	3264	3273	3281	rVB9	9744	30701	14.50%	..... 0.463%
81	24.234	3281	3292	3298	rBV3	18070	56793	26.82%	..... 0.856%
82	24.408	3309	3318	3325	rVB8	13964	41719	19.70%	..... 0.629%
83	24.649	3344	3354	3366	rVB8	9844	45942	21.70%	..... 0.692%
84	25.183	3424	3434	3441	rBV7	13471	35618	16.82%	..... 0.537%
85	25.537	3480	3487	3499	rVB7	9382	39024	18.43%	..... 0.588%
86	25.771	3515	3522	3528	rBV9	10842	38141	18.01%	..... 0.575%
87	25.925	3535	3545	3552	rBV9	17691	62073	29.31%	..... 0.935%
88	26.025	3552	3560	3566	rVB10	13770	36128	17.06%	..... 0.544%
89	26.627	3640	3650	3656	rBV10	10204	27410	12.94%	..... 0.413%
90	27.001	3693	3706	3711	rBV8	13343	43960	20.76%	..... 0.662%
91	27.502	3772	3781	3788	rBV10	11028	41216	19.46%	..... 0.621%
92	27.602	3788	3796	3806	rVV10	11545	50840	24.01%	..... 0.766%
93	27.950	3837	3848	3850	rBV10	9488	33218	15.69%	..... 0.501%
94	27.983	3850	3853	3866	rVB10	10101	29843	14.09%	..... 0.450%
95	29.045	4005	4012	4020	rVB10	13180	40273	19.02%	..... 0.607%
96	29.373	4052	4061	4066	rBV10	8114	27906	13.18%	..... 0.420%
97	29.854	4124	4133	4143	rVB10	10764	45329	21.41%	..... 0.683%
98	30.469	4217	4225	4229	rBV10	10652	34362	16.23%	..... 0.518%
99	33.776	4708	4720	4727	rVB10	12870	45852	21.65%	..... 0.691%
100	33.903	4730	4739	4747	rBV10	9080	31850	15.04%	..... 0.480%

Sum of corrected areas: 6636669ORGANIK ASI SIM HESAP.M Fri Apr 28 10:44:59 2023

EK-8. 8. Deneye Ait GC-MS Analizindeki Alan Yüzde Raporu

HÜNİTEK Area Percent Report

Data Path : C:\MassHunter\GCMS\1\BSB\data\MELIS\gazi_hidrokarbon\260423-hidrokarbon\
Data File : 08_260423.D
Acq On : 27 Apr 2023 09:11
Operator :
Sample : 08_260423
Misc :
ALS Vial : 14 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: rteint.p
Integrator: RTE
Smoothing : ON Filtering: 5
Sampling : 1 Min Area: 7000 Area counts
Start Thrs: 0.001 Max Peaks: 100
Stop Thrs : 0 Peak Location: TOP

If leading or trailing edge < 100 prefer < Baseline drop else tangent >
Peak separation: 1

Method : C:\MassHunter\GCMS\1\methods\ORGANIK ASIT DB624 SIM HESAP.M
Title :

Signal : TIC: 08_260423.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	2.351	12	17	22	rVB4	272572	505673	20.47%	0.800%
2	2.404	22	25	27	rBV	252734	280015	11.34%	0.443%
3	2.451	27	32	38	rVB	1157658	1438232	58.23%	2.275%
4	2.544	38	46	50	rBV	1712122	2031586	82.25%	3.214%
5	2.625	54	58	61	rVV3	241669	288838	11.69%	0.457%
6	2.999	106	114	117	rBV5	139045	309638	12.54%	0.490%
7	3.039	117	120	126	rVB2	168749	248046	10.04%	0.392%
8	3.306	154	160	167	rVB3	130071	317022	12.83%	0.502%
9	3.413	167	176	182	rBV3	497568	1226334	49.65%	1.940%
10	3.533	189	194	203	rBV2	1546961	2470091	100.00%	3.908%
11	3.660	203	213	219	rVB3	171126	396352	16.05%	0.627%
12	3.787	227	232	236	rBV	129299	263230	10.66%	0.416%
13	3.881	236	246	249	rVV3	835580	1460431	59.12%	2.310%
14	3.928	249	253	257	rVB	809229	1111288	44.99%	1.758%
15	4.028	261	268	273	rVB	1004699	1583774	64.12%	2.506%
16	4.141	278	285	292	rVB6	149575	368135	14.90%	0.582%
17	4.943	396	405	412	rVB8	71904	245292	9.93%	0.388%
18	5.064	412	423	426	rBV2	151892	398240	16.12%	0.630%
19	5.231	434	448	463	rVB2	680954	1846150	74.74%	2.921%
20	5.371	463	469	473	rBV	234460	465598	18.85%	0.737%

EK-8. (devam) 8. Deneye Ait GC-MS Analizindeki Alan Yüzde Raporu

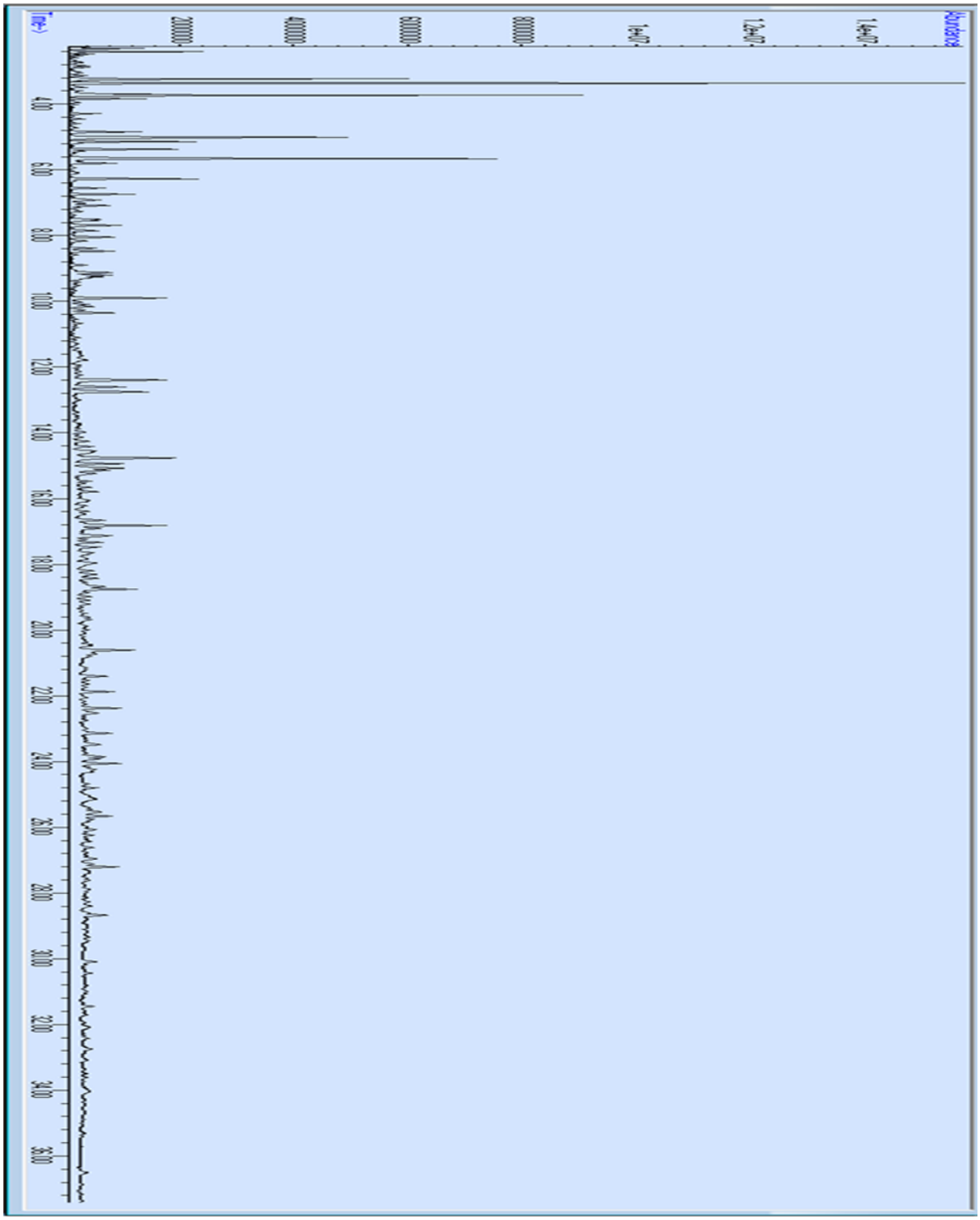
21	5.605	498	504	509	rBV	289634	486654	19.70%	0.770%
22	5.665	509	513	519	rBV3	127639	249840	10.11%	0.395%
23	5.852	531	541	544	rBV2	456925	918206	37.17%	1.453%
24	5.899	544	548	554	rVB	798590	1453871	58.86%	2.300%
25	6.039	559	569	582	rVB	671270	1519101	61.50%	2.403%
26	6.173	582	589	600	rBV6	112228	310093	12.55%	0.491%
27	6.326	607	612	626	rVB5	130132	455865	18.46%	0.721%
28	6.527	626	642	648	rBV	392297	929209	37.62%	1.470%
29	6.814	675	685	693	rBV	168792	399722	16.18%	0.632%
30	7.001	705	713	723	rBV	177703	411554	16.66%	0.651%
31	7.188	731	741	746	rBV3	132790	428316	17.34%	0.678%
32	7.289	746	756	759	rVV3	89518	287358	11.63%	0.455%
33	7.349	759	765	769	rVV2	139291	336682	13.63%	0.533%
34	7.409	769	774	780	rVV5	103110	245920	9.96%	0.389%
35	7.964	848	857	867	rVB4	188539	511213	20.70%	0.809%
36	8.117	873	880	886	rBV2	359800	796412	32.24%	1.260%
37	8.318	904	910	919	rVB	549796	1166764	47.24%	1.846%
38	8.445	920	929	950	rVB2	190950	569660	23.06%	0.901%
39	8.658	950	961	967	rBV3	104817	322069	13.04%	0.510%
40	8.752	967	975	982	rVB2	172502	444261	17.99%	0.703%
41	9.186	1030	1040	1056	rVB4	126270	400212	16.20%	0.633%
42	9.414	1067	1074	1082	rBV3	198823	625831	25.34%	0.990%
43	9.500	1082	1087	1090	rBV	127554	249475	10.10%	0.395%
44	10.202	1186	1192	1203	rVV	257928	527679	21.36%	0.835%
45	10.396	1214	1221	1224	rVV2	103028	261656	10.59%	0.414%
46	10.449	1224	1229	1237	rVV2	312500	731027	29.60%	1.157%
47	10.556	1237	1245	1252	rVV7	147787	435000	17.61%	0.688%
48	10.643	1252	1258	1267	rVB2	456040	1024385	41.47%	1.621%
49	11.966	1447	1456	1464	rVB4	127645	390966	15.83%	0.619%
50	12.073	1464	1472	1483	rBV7	109071	424137	17.17%	0.671%
51	12.721	1558	1569	1577	rBV2	476304	1416736	57.36%	2.241%
52	12.908	1590	1597	1607	rVB2	427788	1041470	42.16%	1.648%
53	13.062	1607	1620	1631	rBV2	334170	1213737	49.14%	1.920%
54	14.305	1798	1806	1812	rVB7	94685	292033	11.82%	0.462%
55	14.752	1864	1873	1885	rVB	158346	418053	16.92%	0.661%
56	14.900	1885	1895	1901	rBV4	262045	923837	37.40%	1.462%
57	15.087	1914	1923	1943	rVB6	386698	1777737	71.97%	2.812%
58	15.274	1943	1951	1960	rVB	602804	1352094	54.74%	2.139%
59	15.407	1960	1971	1979	rBV3	174121	763069	30.89%	1.207%
60	15.574	1990	1996	2008	rVB	145250	400031	16.19%	0.633%

EK-8. (devam) 8. Deneye Ait GC-MS Analizindeki Alan Yüzde Raporu

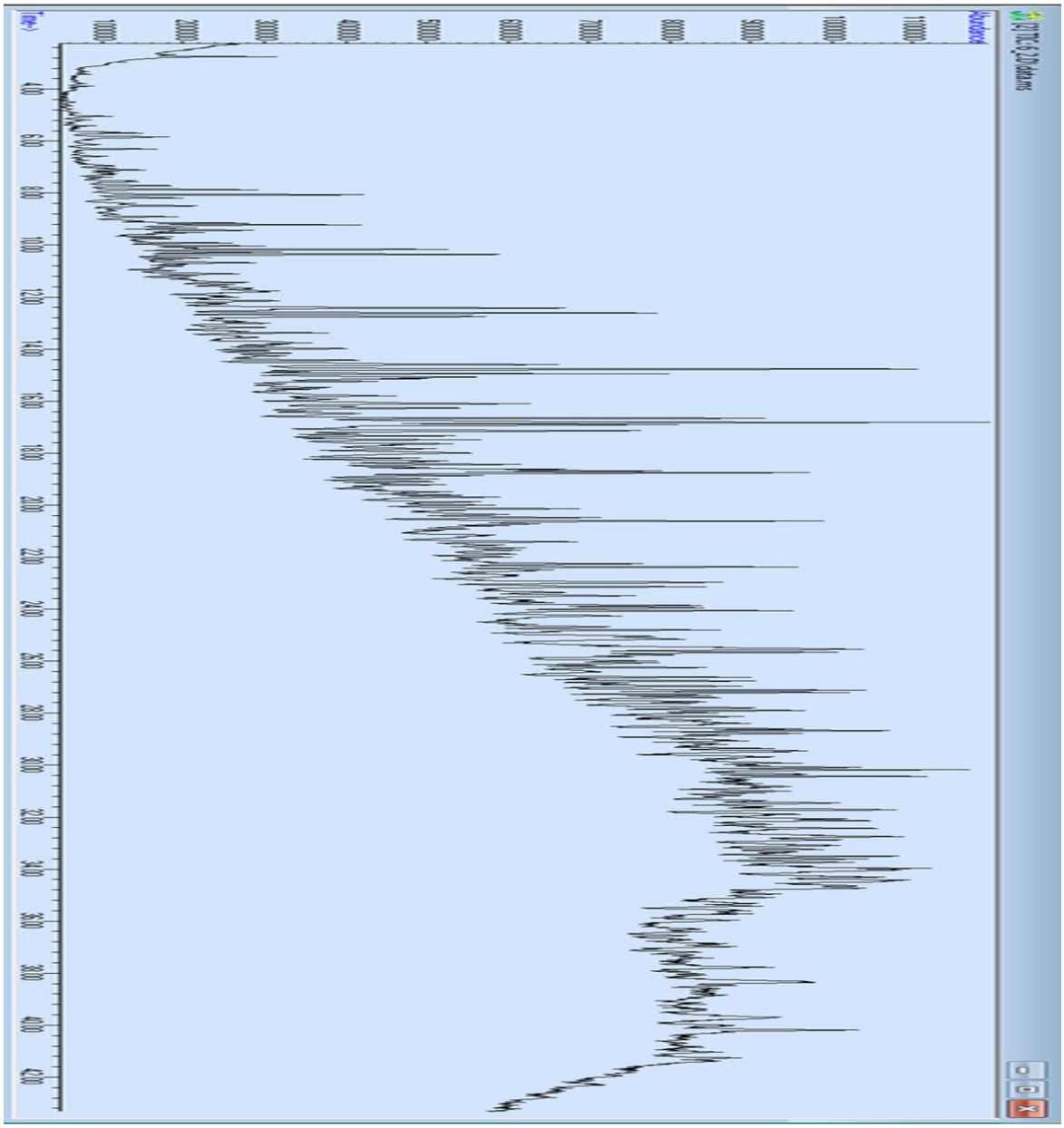
61	16.129	2065	2079	2095	rBV7	90933	332045	13.44%	0.525%
62	16.370	2108	2115	2122	rBV6	77619	246175	9.97%	0.389%
63	16.811	2174	2181	2191	rBV4	103166	339982	13.76%	0.538%
64	16.991	2199	2208	2217	rBV3	318019	1071416	43.38%	1.695%
65	17.158	2217	2233	2241	rVV4	376481	1456663	58.97%	2.305%
66	17.252	2241	2247	2257	rVB2	299753	806394	32.65%	1.276%
67	17.479	2271	2281	2291	rVB3	257413	911460	36.90%	1.442%
68	17.679	2303	2311	2319	rVB5	108785	300611	12.17%	0.476%
69	17.833	2320	2334	2342	rBV3	177538	590480	23.91%	0.934%
70	18.341	2395	2410	2424	rVB5	119293	604839	24.49%	0.957%
71	18.775	2467	2475	2486	rVV6	162676	668071	27.05%	1.057%
72	18.949	2496	2501	2505	rVV5	122396	306510	12.41%	0.485%
73	19.029	2505	2513	2518	rVV2	262466	849583	34.39%	1.344%
74	19.089	2518	2522	2531	rVV3	285972	758247	30.70%	1.200%
75	19.209	2531	2540	2551	rVB2	95416	300233	12.15%	0.475%
76	19.330	2551	2558	2565	rBV2	113492	292281	11.83%	0.462%
77	20.045	2659	2665	2680	rVB3	91739	345678	13.99%	0.547%
78	20.806	2772	2779	2792	rVB8	126639	520468	21.07%	0.823%
79	20.953	2792	2801	2807	rBV2	212265	570682	23.10%	0.903%
80	21.769	2907	2923	2931	rBV2	107122	406794	16.47%	0.644%
81	22.243	2988	2994	3004	rVB4	80844	260174	10.53%	0.412%
82	22.604	3041	3048	3054	rVV7	88948	280660	11.36%	0.444%
83	22.718	3054	3065	3073	rVV5	127499	461691	18.69%	0.730%
84	22.865	3073	3087	3098	rVB6	73532	370105	14.98%	0.586%
85	23.513	3177	3184	3191	rBV	109604	266383	10.78%	0.421%
86	23.853	3230	3235	3243	rVB2	84373	260424	10.54%	0.412%
87	24.121	3265	3275	3282	rVV6	70290	266639	10.79%	0.422%
88	24.234	3282	3292	3298	rVV2	134915	452634	18.32%	0.716%
89	24.415	3311	3319	3326	rVB3	90055	244706	9.91%	0.387%
90	24.649	3344	3354	3368	rVB8	63212	319631	12.94%	0.506%
91	25.183	3425	3434	3440	rBV2	101943	276053	11.18%	0.437%
92	25.537	3476	3487	3495	rVB3	57416	261136	10.57%	0.413%
93	25.925	3536	3545	3554	rVV2	127777	445032	18.02%	0.704%
94	27.007	3695	3707	3713	rBV2	82748	267051	10.81%	0.422%
95	27.341	3746	3757	3767	rVB6	73844	344726	13.96%	0.545%
96	27.509	3767	3782	3788	rBV4	89042	369652	14.97%	0.585%
97	27.602	3788	3796	3807	rVB4	68290	319380	12.93%	0.505%
98	27.996	3839	3855	3863	rBV4	63414	384544	15.57%	0.608%
99	29.874	4126	4136	4150	rVB4	49214	241418	9.77%	0.382%
100	33.776	4706	4720	4730	rBV	398365	1272584	51.52%	2.013%

Sum of corrected areas: 63209135ORGANIK ASI SIM HESAP.M Fri Apr 28 10:45:51 2023

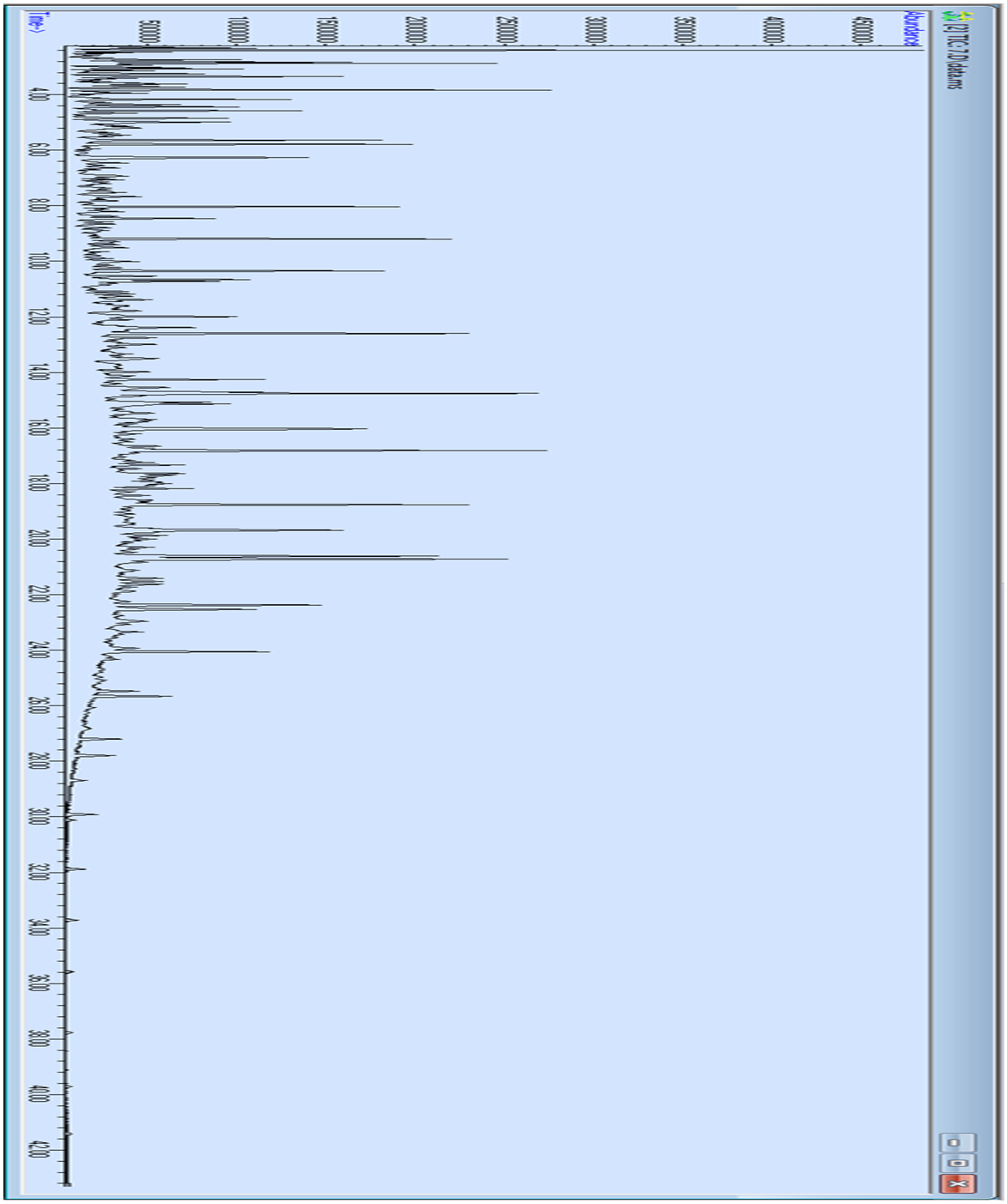
EK-9. 1. Deneye Ait GC-MS Analizi Kromotogram



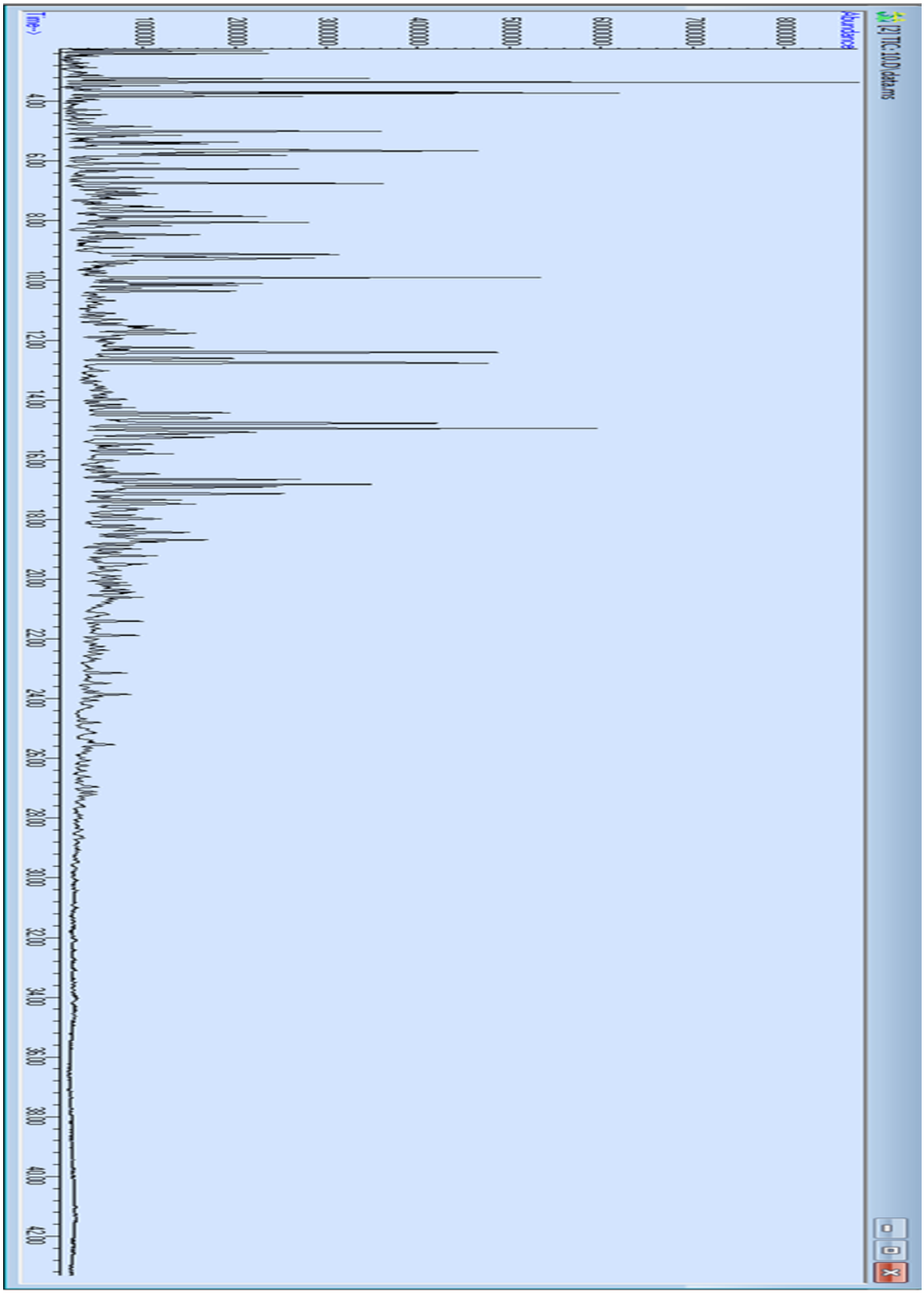
EK-10. 2. Deneye Ait GC-MS Analizi Kromotogram



EK-11. 3. Deneye Ait GC-MS Analizi Kromotogram



EK-12. 4. Deneye Ait GC-MS Analizi Kromotogram





Gazili olmak ayrıcalıktır