

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİNYİT VE SU YOSUNUNUN (ALG) BİRLİKTE SIVILAŞTIRILMASI

BUĞRA ÇAVUŞOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

AĞUSTOS 2019

Tezin Başlığı : Linyit ve Su Yosununun (Alg) Birlikte Sıvılaştırılması

Tezi Hazırlayan : Buğra AVUŐOđLU

Sınav Tarihi :

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jürisi Üyeleri

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin KARACA
İnönü Üniversitesi

Doç. Dr. Melek YILGIN

Fırat Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Adil KOÇ

İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Halil İbrahim ADIGÜZEL

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak gerçekleştirdiğim “Linyit ve Su Yosununun (Alg) Birlikte Sıvılaştırılması” konulu bu çalışmada bilimsel etik ve kaidelere aykırı olacak bir durum olmaksızın kendimin yazdığını, alıntı yaptığım ve kullandığım tüm kaynakları metin içinde kaynaklar bölümünde yöntemine uygun biçimde belirttiğimi bildirir, bunu tüm onurumla doğrularım.

Buğra ÇAVUŞOĞLU



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

LİNYİT VE SU YOSUNU (ALG) BİRLİKTE SIVILAŞTIRILMASI

Buğra ÇAVUŞOĞLU

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

76 + xi pages
2019

Danışman: Prof. Dr. Hüseyin KARACA

Günümüzde hem kömür sıvılaştırma maliyetini azaltmak hem de petrole alternatif yeni bir sıvı yakıt üretmek amacıyla yalnız kömür sıvılaştırılması yerine kömür ve biyokütlenin birlikte kullanılarak sıvılaştırılması daha uygun bir yöntem olarak değerlendirilmektedir. Sıvılaştırmada temel amaç, yakıtın $(H/C)_{atomik}$ oranını artırmaktır. Biyokütlenin $(H/C)_{atomik}$ oranı linyitlere göre daha yüksek olduğundan, sıvılaştırma çalışmalarında yalnız kömür yerine kömür ve biyokütlenin birlikte kullanılması sıvılaştırma işlemlerinde olumlu bir etki yaratmaktadır.

Bu çalışmada, Tunçbilek linyiti ve biyokütle (alg) birlikte kullanılarak katatilitik ve katalitik olmayan koşullarda doğrudan sıvılaştırma yöntemi ile sıvılaştırılmıştır. Katalizör olarak çeşitli demir oksit ve molibden heksakarbonil bileşikleri ve çözücü olarak tetralin kullanılmıştır. Sıvılaştırma deneyleri çözücü/katı oranı 1/1- 5/1, reaksiyon sıcaklığı 320-400 °C, reaksiyon süresi 30-90 dk, biyokütle/liniyit oranı 1/1-5/1 aralığında değiştirilerek yapılmıştır. Karıştırma hızı 400 devir/dk, katalizör derişimi %3 ve başlangıç azot basıncı 20 bar sabit alınmıştır. Bu çalışma sonucunda toplam dönüşümler dikkate alınarak elde edilen en uygun proses parametreleri; çözücü/katı oranı 3/1, reaksiyon süresi 60 dk, biyokütle/liniyit oranı 4/1, reaksiyon sıcaklığı 380 °C'dir. Bu koşullarda en yüksek toplam dönüşüm katalitik ve katalitik olmayan koşullarda sırasıyla yaklaşık olarak %80 ve %77' dir.

ANAHTAR KELİMELELER: Linyit, Alg, Sıvılaştırma, Proses parametreleri, Dönüşüm, Karakterizasyon.

ABSTRACT

Master Thesis

CO-LIQUEFACTION OF LIGNITE AND SEAWEED (ALGA)

Buğra ÇAVUŞOĞLU

Inonu University
Graduate School of Naturel and Applied Science
Department of Chemical Engineering

76 + xi pages
2019

Supervisor: Prof. Dr. Hüseyin KARACA

Nowadays, in order to reduce the cost of coal liquefaction and to produce a new liquid fuel alternative to petroleum, it is considered as a more convenient method to liquefy coal and biomass together instead of solely coal liquefaction. The main purpose in liquefaction is to increase the atomic ratio of fuel (H/C). Since the atomic ratio of biomass (H/C) is higher than lignite, the use of coal and biomass together instead of coal alone in liquefaction studies has a positive effect on liquefaction processes.

In this study, Tunçbilek lignite and biomass (algae) were liquefied by direct liquefaction under catalytic and noncatalytic conditions. Various iron oxide and molybdenum hexacarbonyl compounds were used as catalysts and tetralin was used as solvent. Liquefaction experiments were carried out by changing solvent/solid ratio 1/1-5/1, reaction temperature 320-400 °C, reaction time 30-90 min, biomass/lignite ratio in the range of 1/1-5/1. The stirring speed was 400 rpm, the catalyst concentration was 3% and the initial nitrogen pressure was fixed at 20 bar. As a result of this study, the most suitable process parameters obtained by considering total conversion is; solvent/solid ratio 3/1, reaction time 60 min, biomass/lignite ratio 4/1, reaction temperature 380 °C. Under these conditions, the highest total conversion is approximately 80% and 77% in catalytic and non-catalytic conditions, respectively.

KEY WORDS: Lignite, Algae, Liquefaction, Process parameters, Conversion, Characterization.

İÇİNDEKİLER

ONUR SÖZÜ	i
ÖZET	ii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KÖMÜR.....	3
2.1. Kömür, Oluşumu ve Yapısı	3
2.2. Kömürlerin Sınıflandırılması	5
2.3. Ülkemizin Linyit Özellikleri	6
3. BİYOKÜTLE	8
3.1. Biyokütle ve Atık Türleri.....	9
3.2. Biyokütlenin Avantajları.....	10
3.3. Biyokütle Dönüşüm Yöntemleri	11
3.4. Mavi-Yeşil Algler.....	11
4. DÖNÜŞÜM PROSESLERİ.....	13
4.1. Isıl Dönüşüm Prosesleri	13
4.2. Biyolojik Dönüşüm Prosesleri	16
5. SIVILAŞTIRMA.....	20
5.1. Doğrudan Sıvılaştırma Yöntemleri.....	20
5.2. Dolaylı Sıvılaştırma Yöntemleri	22
5.3. Karışık (Hibrit) Sıvılaştırma Yöntemi	24
5.4. Sıvılaştırma Ürünleri ve Sınıflandırılması	25
5.5. Sıvılaştırma Ortamına Hidrojen Transferi.....	28

6.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	31
6.1.	Kullanılan Hammadde ve Kimyasallar.....	31
6.2.	Kullanılan Alet ve Düzenekler.....	32
6.3.	Yöntem.....	32
6.3.1.	Kesikli reaktör deneyleri.....	32
6.3.2.	Sıvılaştırma deney koşulları	35
6.3.3.	Katı ve sıvı ürünlerin ayrılması.....	35
6.3.4.	Sıvılaşma ürünlerinin sınıflandırılması.....	35
6.4.	Ham Örnek ve Ürünlerin Analizi	38
6.4.1.	Kısa analizler.....	39
6.4.2.	Elementel analizler	40
6.4.3.	Isıl değer analizleri	40
6.4.4.	GC-MS analizleri	41
7.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	42
7.1.	Deneyde Kullanılan Örneklerin Analiz Sonuçları.....	42
7.2.	Sıvılaştırma Deney Sonuçları.....	42
7.2.1.	Reaksiyon ortamının basınç ve sıcaklık değerlerinin zamanla değişimi	44
7.2.2.	Farklı reaksiyon sürelerinde çözücü/katı oranının toplam dönüşüm üzerine etkisi.....	55
7.2.3.	Farklı çözücü/katı oranlarında reaksiyon süresinin toplam dönüşüm üzerine etkisi.....	56
7.2.4.	Farklı biyokütle/linyit oranlarında reaksiyon sıcaklığının toplam dönüşüm üzerine etkisi	58
7.2.5.	Farklı reaksiyon sıcaklıklarında biyokütle/linyit oranlarının toplam dönüşüm üzerine etkisi	59
7.2.6.	Katalizör türünün toplam dönüşüm üzerine etkisi	60

7.3.	Çarların Elementel Analizleri	61
7.4.	Çarların Isıl Değer Analizleri.....	62
7.5.	Yağların GC-MS Analizleri	63
8.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	66
8.1.	Sonuçlar	66
8.2.	Öneriler	68
9.	KAYNAKLAR.....	69
	ÖZGEÇMİŞ.....	76



SİMGELER VE KISALTMALAR

AS	Asfalten
B/L	Biyokütle/linyit oranı
Ç/K	Çözücü/katı oranı
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
İBTAM	İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi
kkt	Kuru-külsüz temel
kt	Kuru temel
PAS	Preasfalten
THF	Tetrahidrofur
Y	Yağ verimi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Katı yakıt türlerinin atom sayısı oranlarına göre değişimi.....	5
Şekil 4.1. Transesterifikasyon reaksiyonu.....	17
Şekil 5.1. Doğrudan sıvılaştırma süreci.....	21
Şekil 5.2. Dolaylı sıvılaştırma süreci.....	23
Şekil 5.3. Karışık (hybrid) sıvılaştırma akım şeması.....	25
Şekil 5.4. Tetralinden hidrojen aktarım basamakları.....	30
Şekil 5.5. Kömürden sıvı yakıt eldesi.....	30
Şekil 6.1. Kesikli reaktör deney sistemi.....	33
Şekil 6.2. Kesikli reaktör piroliz deneyleri akım şeması.....	34
Şekil 6.3. Sıvılaştırma ürünlerinin sınıflandırılması.....	38
Şekil 7.1. 1'nolu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri.....	45
Şekil 7.2. 2'nolu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri.....	45
Şekil 7.3. 3'nolu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri.....	46
Şekil 7.4. 4'nolu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri.....	46
Şekil 7.5. 5'nolu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri.....	47
Şekil 7.6. 6'nolu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri.....	47

Şekil 7.7. 7'nolu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri.....	48
Şekil 7.8. 8'nolu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri.....	48
Şekil 7.9. 9'nolu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri.....	49
Şekil 7.10. 10'nolu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri.....	49
Şekil 7.11. 11'nolu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri.....	50
Şekil 7.12. 12'nolu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri.....	50
Şekil 7.13. 13'nolu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri.....	51
Şekil 7.14. 14'nolu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri.....	51
Şekil 7.15. 15'nolu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri.....	52
Şekil 7.16. 16'nolu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri.....	52
Şekil 7.17. 17'nolu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri.....	53
Şekil 7.18. 18'nolu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri.....	53

Şekil 7.19.	19'nolu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri.....	54
Şekil 7.20.	20'nolu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri.....	54
Şekil 7.21.	21'nolu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri.....	55
Şekil 7.22.	Değişen reaksiyon süreleri için çözücü/katı oranlarının toplam dönüşüm üzerine etkisi.....	56
Şekil 7.23.	Değişen çözücü/katı oranları için reaksiyon süresinin toplam dönüşüm üzerine etkisi.....	57
Şekil 7.24.	Değişen biyokütle/linyit oranlarında reaksiyon sıcaklığının toplam dönüşüm üzerindeki etkisi.....	58
Şekil 7.25.	Değişen reaksiyon sıcaklıklarında biyokütle/linyit oranlarının toplam dönüşüm üzerindeki etkisi.....	60
Şekil 7.26.	Katalitik ve katalitik olmayan koşullardaki toplam dönüşüm oranları.....	61

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Kömürde bulunan önemli mineraller	4
Çizelge 2.2.	Kömürler için ASTM sınıflandırması (ASTM D 386-66).....	6
Çizelge 3.1.	Biyokütle hammaddeleri ve elde edildiği kaynaklar.....	10
Çizelge 3.2.	Biyokütle dönüşüm yöntemleri ve elde edilen ürünler.....	11
Çizelge 4.1.	Biyogaz bileşimi.....	19
Çizelge 5.1.	Doğrudan kömür sıvılaştırma ürünlerinin bazı özellikleri.....	26
Çizelge 5.2.	Beslenen kömür ve doğrudan sıvılaştırma ürünlerinin kimyasal bileşimlerinin karşılaştırılması.....	26
Çizelge 6.1.	Deneylerde kullanılan temel ve yardımcı kimyasalların fiziksel özellikleri.....	31
Çizelge 6.2.	Sıvılaştırma deney parametreleri.....	36
Çizelge 6.3.	GC-MS çalışma koşulları.....	41
Çizelge 7.1.	Linyit ve biyokütlenin elementel, kısa ve ısıl değer analiz sonuçları.....	42
Çizelge 7.2.	Sıvılaştırma deney koşulları ve sıvılaştırma sonuçları.....	43
Çizelge 7.3.	Çarların elementel analizleri.....	62
Çizelge 7.4.	Çarların ısıl değerleri.....	63
Çizelge 7.5.	Optimum koşullarda elde edilen yağların GC-MS analizleri.....	64

1. GİRİŞ

Günümüzde hem enerji kaynağı olarak hem de kimyasal hammadde üretimi için yoğun bir şekilde fosil yakıtlar (kömür, petrol ve doğal gaz) kullanılmaktadır. Ancak, bugünkü kullanım hızı ile dünyadaki görünür petrol ve doğalgaz kaynaklarının yaklaşık yarım asır ve kömür kömür kaynaklarının ise iki asır sonra önemli ölçüde azalacağı düşünülmektedir [1].

Türkiye linyitlerinin gerek kül ve gerekse kükürt içerikleri genel olarak dünya standartlarının çok üstündedir. Toplam linyit rezervlerimizin ancak % 14' ünün nem içeriği % 20' nin altında olup, diğerleri yüksek oranda su içermektedir. Düşük kül içerikli rezervimiz çok azdır. Linyitlerimizin % 85' inin kül içeriği % 20' nin üzerindedir. Tüm linyit rezervlerimizin % 66' sının kükürt içeriği % 2' nin üzerinde ve ısıl değeri 600 ile 6000 kcal/kg arasındadır [1]. 2500 kcal/kg değerinden daha az ısıl değere sahip kömürler tüm linyit kaynaklarımızın % 66.5' ini oluşturmaktadır [1]. Özellikle çevresel etkilerinden dolayı, bu tür linyitlerin kullanılmadan önce kalitelerinin iyileştirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla bugüne kadar sayısız çalışma yapılmıştır [2-11, 12-21]. Günümüzde hem sıvılaştırma maliyetini azaltmak hem de petrole alternatif sıvı yakıt üretmek amacıyla yalnız kömür sıvılaştırılması yerine kömür ve biyokütle birlikte kullanılarak sıvılaştırma işlemleri gerçekleştirilmektedir [1, 22-29]. Karaca ve arkadaşları [22], Niğde-Ulukışla bitümlü şistini kullanarak yaptıkları bir sıvılaştırma çalışmasında, katalitik koşullarda yalnız bitümlü şist kullanılarak yapılan sıvılaştırmada % 31,1 toplam dönüşüm elde edilirken, bitümlü şist ve atık kağıt birlikte kullanılarak yapılan sıvılaştırmada toplam dönüşüm % 80,5'e artmıştır. Yağ+gaz dönüşümü ise yalnız bitümlü şist sıvılaştırılmasında %26,3'iken, bitümlü şist ve atık kağıdın birlikte sıvılaştırılmasında %59,0'a artmıştır. Kuznetsov [28] ve Zhou ve arkadaşları [29], yaptıkları çalışmalarda, linyit ve sentetik polimerlerin birlikte sıvılaştırılmasının yalnız linyit sıvılaştırılmasına göre daha iyi sonuçlar verdiğini ileri sürmüşlerdir. Linyit ve sentetik polimerlerin birlikte sıvılaştırılmasında, sentetik polimerlerin bir hidrojen verici çözücü olarak rol oynadığı ve aynı zamanda oluşan radikallere çok etkin hidrojen transferi sonucunda hem linyit dönüşümünde hem de sıvı ürün veriminde önemli ölçüde artışlar olduğu belirtilmiştir. Karaca ve Bolat [25], yaptıkları bir çalışmada, reaksiyon sıcaklığını 350 °C ve tetralin/(liniyit+biyokütle) oranını 3/1 sabit alarak farklı reaksiyon

basınçları ve biyokütle/linyit oranlarının sıvılaştırma verimi üzerine etkisini bir kesikli reaktörde incelemişlerdir. Bulunan sonuçlara göre, kömür ve biyokütlenin (bir selülozik atık madde) birlikte sıvılaştırılması, sıvılaştırma verimi üzerinde sinerjetik bir etki yapmıştır.

Günümüzde petrole alternatif olabilecek diğer bir kaynak olarak da dünyada ve ülkemizde büyük rezervlere sahip olan biyokütle ve atıklar (endüstriyel ve tarımsal) düşünülmektedir [9, 26]. Dolayısıyla gelecekte genel bir enerji krizinin yaşanmaması için kömür, biyokütle ve atıkların değerlendirilmesine yönelik yatırımlara ağırlık verilmesi zorunlu görülmektedir. Kömür, biyokütle ve atıklar dışındaki enerji kaynaklarının (alternatif enerji kaynakları) günümüz teknolojisi ile kömür, biyokütle ve atıklara alternatif olabilecekleri düşünülmemektedir. Zira bu tür yakıtlar yalnız enerji eldesi amaçlı kullanılmayıp aynı zamanda önemli bir kimyasal üretim kaynağıdır. Türkiye'de kömür rezervlerinin oldukça zengin olmasına rağmen, temiz kömür elde edilebilecek yatırımlara fazla girilmemiştir. Ancak gelişmiş ülkelerde özellikle ABD' de gelecekte bir enerji krizinin yaşanmaması için kömüre yönelik araştırmalara ve yatırımlara önem verilmektedir. Yakın bir gelecekte kömür üreten ve/veya kullanan diğer ülkelerde de bu konuya ağırlık verilmesi zorunlu görülmektedir. Bugüne kadar yürütülmüş sıvılaştırma araştırmalarında araştırılan kaynak genellikle linyitler olmuştur. Çünkü, linyitlerin (Hidrojen/Karbon)_{atomik} oranı, yüksek verimli katı fosil yakıtlara kıyasla, nispeten yüksektir. Bu durum, sıvılaştırma sırasında H₂ ihtiyacının daha düşük olmasını sağlamaktadır. Bu çalışmada ise, linyitlere göre daha yüksek oranda hidrojen içeren mavi-yeşil alg Tunçbilek linyiti ile birlikte sıvılaştırılmıştır. Ancak, hidrojenin gaz fazına geçmeden sıvı ürünler içerisinde kalmasında katalitik etkilerin önemi büyüktür [8]. Bundan dolayı, bu çalışmada katalizör olarak çeşitli metal oksit bileşikleri kullanılmıştır.

Bu çalışmada, tunçbilek linyiti ile biyokütle olarak mavi-yeşil alglerden spirulina türü birlikte katalitik ve katalitik olmayan koşullarda sıvılaştırılmıştır. Katalizör olarak demir oksit ve organometalik bileşikler kullanılmıştır. Linyit içerisinde bulunan demiroksit ile manyetit miktarının biyokütle ile linyitin birlikte sıvılaşmasına ve yağ verimine etkisi incelenmiştir. Ayrıca, toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri dönüşümleri üzerine proses parametrelerinin etkisi incelenmiştir.

2. KÖMÜR

2.1. Kömür, Oluşumu ve Yapısı

Kömürler, milyonlarca yıl önceki canlılığın kalıntılarının jeolojik katmanlar arasında yüksek basınç altında, sıcaklığın etkisiyle kimyasal olarak değişimleri sonucu meydana gelmişlerdir. Kömürün oluşumunda bitkilerin içerdiği selüloz ve lignin en önemli rolü oluşturmuştur. Kömürleşme olayında temel olarak üç aşama bulunmaktadır. Kömürün oluşumundaki süreçte öncelikle, normal sıcaklık ile basınç altında birçok kimyasal ve mikrobiyolojik süreçler ile turba oluşmaktadır. Turbadan meydana gelen esmer kömürün olduğu aşama birinci kömürleşme aşaması olarak adlandırılır. Bu kısım, biyokimyasal faz adıyla da anılmaktadır. İkincil kömürleşme süreci, taş kömürün esmer kömürden olumunu içerir. Bu aşamada artan sıcaklık, kömürleşmeyi etkileyen en önemli parametredir. Bu süreç ilerledikçe biyolojik katman daha derinlere itilmiştir ve böylece sıcaklık artışı meydana gelir. Bu değişim ile birlikte yumuşak esmer kömür de değişmektedir. Bu değişim ile sert esmer kömür ve taş kömürü meydana gelmektedir. Antrasitten grafit dönüşüm aşaması ise üçüncü kömürleşme aşaması olarak adlandırılmaktadır [30].

Kömürün moleküler yapısını açıklamak üzere araştırmacılar birçok çalışma yapmıştır. Yapılan çalışmalarda, kömürün tipleri arasındaki kimyasal içerikleri arasındaki büyük farklar ve kömürün karmaşık moleküler yapısı nedeni ile bu açıklığa kavuşturulamamıştır. Son zamanlarda kömürün aromatik/hidroaromatik yapı modeli kömürün yapısına en yakın model olarak kabul edilmektedir. Bu model ile kömür içerisinde aromatik bileşenler olduğu ve fenol, hidroksil ve karboksil grupları barındıran kömür molekülünde birçok fonksiyonel grubun halkalı yapılara bağlanmış durumda olduğu ve bazı halkalarda heteroatomlar bulunduğu ortaya atılmıştır. Heteroatomların bir kısmı heterosiklik yapılarda yer almaktadır. Sözü edilen yapılar başlıca metilen grupları, oksijen ve S ile çapraz bağlanmışlardır. Bununla beraber değişen aromatikler, alifatikler ve fonksiyonel grupların birleşmesiyle oluşturulan bu yapı modeli, diğer kömürlere de uygulanabilmektedir. Kömürün rankı arttıkça kömürün yapısındaki aromatiklerin oranı artarken fonksiyonel grupların ve alifatiklerin oranının azaldığı bilinmektedir.

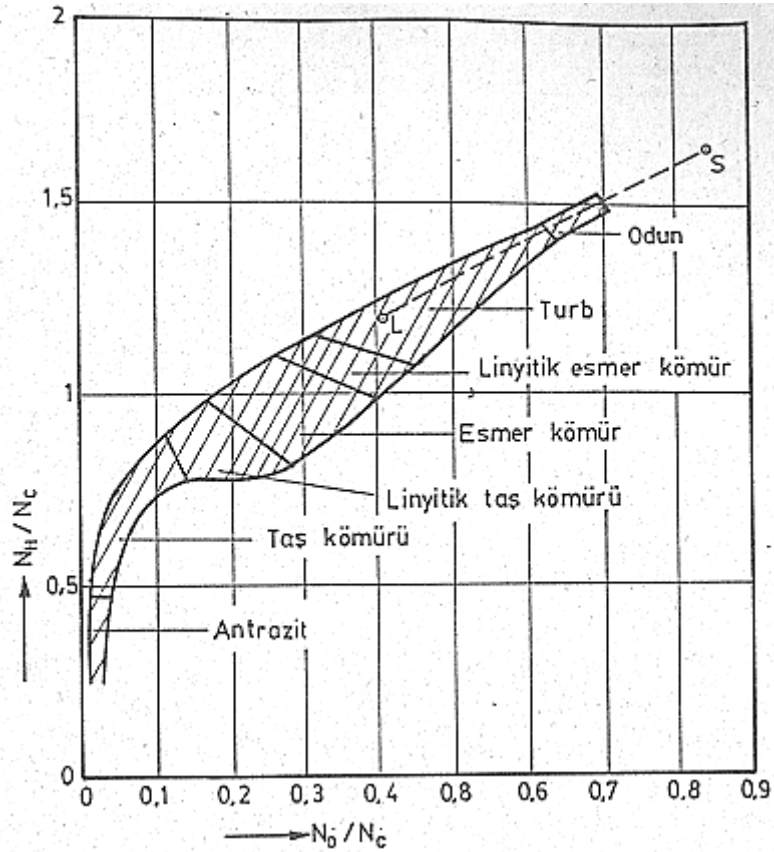
Kömürün inorganik bileşenlerinin kömürü oluşturan ve kömürleşme sürecinde çevreden kömürleşme ortamına katılan maddelerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Kömürü oluşturan biyolojik malzemeler ile kömürün yapısına katılan mineral madde oldukça az oranda olup kömürün organik yapılarına kimyasal olarak bağlıdır. Kömürün içerisindeki minerallerin çoğunluğu kömürleşme ortamına çevreden katılan mineral maddelerden kaynaklanırken kömürün içerisinde tanecikler halinde veya kömür yatağı içerisinde katmanlar halinde bulunurlar. Başlıca şist (shale), kaolin, illit, S, karbonat ve klorürlü minerallerinden oluşan inorganik yapının bileşimi kömürün olduğu jeolojik çevrenin yapısına bağlı olarak farklılıklar göstermektedir [31].

Kömürdeki inorganik maddelerin bir kısmı kömürün organik yapısı içerisinde kimyasal olarak bağlı olduğundan inorganik maddelerin tamamının fiziksel yöntemler kullanılarak analiz edilmesi mümkün olmamaktadır. Bu nedenle mineral madde içeriği, genellikle kömürün aşırı sıcaklıklarda yakılması ile elde edilen külün analizi ile saptanabilmektedir. Yanma esnasında bünye nemi içeren maddeler nemini kaybeder, karbonatlı mineraller karbondioksit (CO_2) verir ve pirit (FeS_2) kükürtdioksit (SO_2) ve demir okside (Fe_2O_3) dönüşür. Bu nedenle kömürdeki mineral maddelerin miktarı kül miktarından fazladır [32]. Kömürün ihtiva ettiği inorganik maddeler Çizelge 2.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Kömürde bulunan önemli mineraller [3]

Mineral	Bileşimi	Mineral	Bileşimi
Quartz	SiO_2	Lime	CaO
Kristobalit	SiO_2	Periklas	MgO
Tridimit	SiO_2	Wuestit	FeO
Metakaolin	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Hematit	Fe_2O_3
Mullit	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	Magnetit	Fe_2O_3
Albit	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	Spinel	MgAl_2O_4
Anortit	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	Magnesyoferrit	MgFe_2O_4
Sanidin	KAlSi_3O_8	Kalsiyumferrit	CaFe_2O_4
Korundum	Al_2O_3	Srebrodolskit	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$
Pirohitit	$\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$	Brownmillerit	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$
Oldamit	CaS	Wollastonit	CaSiO_3
Anhidrit	CaSO_4	Gehlenit	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$
Aragonit	CaCO_3	Merwinit	$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$
Vaterit	CaCO_3	Melilit	$\text{Ca}_4\text{Al}_{12}\text{MgSi}_3\text{O}_{14}$
Portlandit	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Witlokit	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Kömürlerin yapısındaki elementler karbon (C), hidrojen (H), oksijen (O), azot (N), fosfor (P), kükürt (S), su (H₂O) ve inorganik elementler bulunur. Kömürleşme süreci uzadıkça kömür içerisindeki C miktarı artarken O, N ve H miktarları azalma gösterir. Katı yakıtların içerdiği hidrojen atom sayısının (N_H) ve oksijen atom sayısının (N_O) karbon atom sayısına (N_C) oranlarının katı yakıt türlerine göre değişimi Şekil 2.1’de verilmektedir. Bu şekilde S noktası selülozu ve L noktası da lignini temsil etmektedir.



Şekil 2.1. Katı yakıt türlerinin atom sayısı oranlarına göre değişimi [30]

2.2. Kömürlerin Sınıflandırılması

Kömür türlerinin sınıflandırılması için yürütülen çalışmalar uzun zaman önce başlamıştır. 19. yy.’ da kömürün rank ve diğer özelliklerine dayalı sınıflandırmaları kömür araştırmaları ve kömür ticareti için bir ihtiyaç haline gelmiştir [33]. Çizelge 2.2.’te kömürlerin ASTM standardına göre sınıflandırması verilmiştir.

Çizgele 2.2. Kömürler için ASTM sınıflandırması (ASTM D 386-66) [33]

Sınıf ve Grup	Sabit Karbon (% , kkt)	Uçucu madde (% , kkt)	Isı değeri (kBtu/lb)
ANTRASİTLER			-
Metaantrasit	> 98	< 2	-
Antrasit	92-98	2-8	-
Yarıantrasit	86-92	8-14	-
BİTÜMLÜ KÖMÜRLER	-	-	-
Düşük uçuculu	78-86	14-22	
Orta uçuculu	69-78	22-31	
Yüksek uçuculu A	< 69	> 31	> 14
Yüksek uçuculu B	< 69	> 31	13-14
Yüksek uçuculu C	< 69	> 31	10,5-11,5
ALTBİTÜMLÜ KÖMÜRLER			
Altbitümlü A	< 69	> 31	10,5-11,5
Altbitümlü B	< 69	> 31	9,5-10,5
Altbitümlü C	< 69	> 31	8,3-9,5
LİNYİTLER			
Linyit A	< 69	> 31	6,3-8,3
Linyit B	< 69	> 31	< 6,3

Isı değeri: Yatak nemi olan mineral maddesiz kömür üzerinden hesaplanmıştır.

2.3. Ülkemizin Linyit Özellikleri

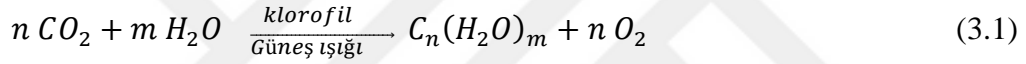
Linyit, nispeten yüksek miktarda nem ve kül içerirken düşük ısıl değerine sahiptir. Genellikle termoelektrik santrallerinde yakıt olarak kullanılan bir kömür çeşididir. Ülkemiz sahip olduğu linyit rezervleri ve bu rezervleri kullanımı açısından dünya genelinde ortalama düzeydedir. Dünya linyit kaynaklarının tamamının %1,6'lık kısmına yakınının Türkiye sınırları dahilinde kaldığı düşünülmektedir. Türkiye'nin linyit rezervlerinin yaklaşık 16 milyar ton seviyesinde olduğu tahmin edilmektedir. Buna karşılık işletilebilir bilinen rezerv miktarı ise 3,9 milyar tondur.

Türkiye'nin çok sınırlı olan doğal gaz ve petrol üretimi açısından incelendiğinde oldukça önemli miktarda linyit rezervine sahiptir. Ülkemizde bütün

bölgelere yayılmış halde Linyit yatakları bulunurken bu sahalardaki linyitin ısı değerleri 4100-20900 kJ/kg arasında farklılıklar göstermektedir. Türkiye'deki toplam linyit rezervinin %68'i düşük kalorili linyitlerden oluşurken yaklaşık %23' lük kısmı 8300-12500 kJ/kg, yaklaşık %5' lik 12500-16700 kJ/kg aralığında ve yaklaşık %3' ü 16700 kJ/kg üzerinde ısı değere sahiptir [17]. Yaklaşık 3,6 milyar tonluk linyit rezervi bulunan Doğu Anadolu Bölgesi'nde, bu linyit kaynağının 3,3 milyar tonluk kısmı Afşin-Elbistan linyit yatağında bulunmaktadır. Türkiye'nin sahip olduğu bilinen toplam linyit kaynaklarının yarıdan fazlası ise, Batı Anadolu Bölgesinde ihtiva etmektedir. Verimin önemli bir ölçüsü olan ısı değeri bakımından Ege Bölgesi'nde ihtiva eden linyitler diğer rezervlerden önde gelirken; ihtiva ettiği linyit miktarları bakımından Doğu Anadolu Bölgesi başı çekmektedir. Sahip olduğu linyit rezervlerinin ve sahip olduğu linyitlerin ısı değerlerinin azlığı ile linyitlerin yüksek nem ve kül miktarı bakımından Güney Doğu Anadolu Bölgesi, en verimsiz bölgemizdir. Karadeniz Bölgesi ve Akdeniz Bölgesi sahip oldukları linyit rezervlerinin miktarı bakımından verimsiz bölgelerimizdir. Ülkemizin sahip olduğu linyitler kimyasal özellikler bakımından düşük kalitede olan linyit kömürleridir. %19'dan fazla nem ve kül içeren bu linyitler, %1'den fazla kükürt (S) ihtiva etmektedir [13-21].

3. BİYOKÜTLE

Biyokütle, temel bileşenleri C, H, O ve N olan hidrokarbon malzemeler içermektedir. Biyokütle, bitkisel ve hayvansal canlılardan kaynaklanan organik maddelere verilen isimdir. Biyokütleden elde edilen enerjiye biyokütle enerjisi adı verilmektedir. Biyokütle, canlıların yaşamını sürdürebilmesi için gerekli olan kimyasal süreçler sonucunda canlı varlıkların bünyesinde üretilir. Bitkilerde, havadaki karbondioksit ve bitkinin bünyesindeki su güneş ışığı yardımı ile biyokütleye dönüşür. Böylece, güneş enerjisi kimyasal enerjiye fotosentez süreci ile dönüşür ve bitkinin bünyesinde depolanır. Bitkiler havadaki CO₂'yi ve topraktaki H₂O'yu fotosentez yoluyla yanabilir organik ürünlere dönüştürürler. Temel organik ürün karbonhidratlardır ve aşağıdaki belirtilen reaksiyon ile meydana gelir C_n(H₂O)_m olarak gösterilmektedir.



Yukarıdaki eşitlikle fotosentez süreci ile depolanan her bir mol karbon atomu başına 470 kJ'lük enerji absorbe edilebilmekte ve klorofil katalizör olarak görev yapmaktadır. Kuru biyokütlenin yanma reaksiyonu sonucunda 16 MJ/kg'lık ısı açığa çıkabilmektedir. Biyokütleden elde edilen enerji miktarı biyokütlenin kaynağına, kimyasal bileşimine, enerji içeriğine, kimyasal enerjinin dönüştürülmesi hedeflenen enerji türüne, çevresel standartlara ve ekonomik koşullara bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Bir çok çeşitli biyokütle kaynağı bulunurken, enerji elde etme amaçlı olarak etkin bir şekilde kullanılan biyokütle kaynakları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Odun,
- Bitkisel kökenli biyokütleler,
- Yağlı tohumlar geliştiren bitkiler (soya, kenevir, kolza vd.),
- Karbonhidrat içerik oranı yüksek olan bitkiler (buğday, pirinç, mısır, patates vd.),
- Enerji (C₄) bitkileri (okaliptüs, tatlı darı, miscanthus vd.),
- Su bitkileri (su sümbülü, algler, deniz yosunları, bazı su otları vd.),
- Bitkisel artıklar (dal, sap, saman, kök, kabuk vd.),

- Hayvansal atıklar,
- Kentsel ve endüstriyel atıklar.

Biyokütle ; yenilenebilirliği, sürekliliği, doğal çevrede yaygın bulunabilirliği, taşıma-depolama işlemlerinin kolaylığı ile düşük maliyeti, sosyo-ekonomik gelişime olumlu yönde katkı sağlaması ve çevreci yönüyle oldukça avantajlı bir malzeme olarak özellikle son yıllarda hızla kullanımı artmaktadır [34].

3.1. Biyokütle ve Atık Türleri

Biyokütle enerjisi, üretim süreci bakımından modern ve klasik olarak iki temel sınıfa ayrılmıştır. Klasik biyokütle enerjisi, doğal ortamlardan, tarımdan ve hayvancılıktan elde edilen malzemelerin ısınmada ve yiyeceklerin pişirilmesinde vb. alanlarda temel ihtiyaçlarda kullanılmak amacıyla doğrudan yakılması ile elde edilen yöntem sınıfıdır. Modern biyokütle enerjisi ise bitkisel ve hayvansal kaynaklı biyolojik atıkların fermentasyon, esterifikasyon, gazlaştırma, piroliz ve sıvılaştırma gibi tekniklerle ısı, elektrik, sıvı ve gaz yakıt elde edilmesi sonucu üretilen enerji sınıfıdır [35]. Sıvılaştırma yöntemi kullanılarak biyokütleden enerji ve enerjistik maddelerin yanı sıra birçok farklı organik kimyasal maddeler (etanol (C_2H_6O), H_2 , metan (CH_4), vb.) elde edilmektedir [36, 37]. Çizelge 3.1.'de biyokütle hammaddeleri ve elde edildiği kaynaklar verilmiştir.

3.2. Biyokütlenin Avantajları

Biyokütle, yenilenebilir ve verimliliği arttırılmaya müsait olan bir enerji kaynağıdır. Fosil yakıtların kullanımı açığa çıkan baca gazlarının aksine, biyokütle kullanımı sonucu açığa çıkan baca gazları doğadaki atmosferdeki karbon oranını arttırmaz. Bu sebeple sera etkisini arttırıcı etkileri yoktur. Biyokütlelerin ihtiva ettiği kükürt çok azdır ve bu nedenle kükürt dioksit (SO_2) emisyonunu arttırıcı etkide bulunmazlar. Böylece biyokütle kullanımı açığa çıkan ve atmosfere salınan gazlar asit yağmurlarına da yol açmazlar. Atıklardan elde edilen biyokütlenin kullanımı ile enerji elde edilirken aynı zamanda bu atıkların bertarafı gerçekleşmektedir. Böylece, atıklardan elde edilen biyokütleden kaynaklanabilecek çevresel sorunların da önüne

geçilebilmektedir. Biyokütle kaynaklarının hemen hemen bütün dünya yüzeyinde bulunması, düşük ışık gereksinimleri, düşük sıcaklıklarda üretilebilirliği ve kolayca depolanabilir olmaları biyokütlenin önemli avantajlarıdır. Günümüz teknoloji ile biyokütle üretim ve çevrim teknolojilerinin oldukça geliştirilmiş olması, enerji verimliliği için uygun olması biyokütlenin sağladığı avantajlar arasındadır. Bunun yanı sıra, sağladığı yerel üretim imkanları ile toplulukların sosyal ve ekonomik gelişimlerine olumlu yönde katkılar sağlamaktadır. Ayrıca, tahminen her yıl ortalama 150 milyar ton biyokütle üretilmektedir. Bu biyokütlenin farklı amaçlarla kullanımı dışında kalan ve atık olarak ortaya çıkan biyokütlenin aktif olarak kullanımı çevresel olarak çok büyük katkılar sağlayabilir [34-44].

Çizelge 3.1. Biyokütle hammaddeleri ve elde edildiği kaynaklar [35]

Sektör	Türü	Örnek
Ormancılık	Ormanlar	Hızlı büyüyen ağaçlar
	Orman yan ürünleri	Odun bloklar, talaş, vb.
Tarım	Kuru lignoselülozik enerji bitkileri	
	Yağlı, şekerli ve nişastalı enerji bitkileri	Yağlı tohumlu bitkiler
		Şekerli bitkiler
	Nişastalı bitkiler	
Tarımsal atıklar	Sap, saman, budama artıkları	
Hayvan atıkları	Yaş ve kuru dışkı	
Sanayi	Sanayi atıkları	Endüstriyel odun artıkları, talaş vb.
		Kağıt sanayi artıkları
Atık	Kuru lignoselülozik maddeler	Park ve bahçe artıkları (yapraklar vb.)
	Organik atıklar	Odun parçacıkları
		Organik belediye atıkları
		Biyolojik olarak parçalanabilen landfill atıkları ve landfill gazı (çöp gazı)
	Kanalizasyon çamuru	

3.3. Biyokütle Dönüşüm Yöntemleri

Biyokütleyle ısı veya biyolojik dönüşüm süreçleri uygulayarak ısı, elektrik, katı, sıvı ve gaz yakıtlar elde etmek mümkündür. Günümüzde, çeşitli yöntemler kullanılarak biyokütleden elde edilen ürünler Çizelge 3.2 'da verilmiştir.

Çizelge 3.2. Biyokütle dönüşüm yöntemleri ve elde edilen ürünler [34]

Yöntemler	Ürünler
Kömürle birlikte/doğrudan yakma	Isı (yemek pişirme, ısıtma, proses ısısı, buhar, elektrik)
Gazlaştırma	Elektrik, buhar, ısı, hidrokarbon esaslı yakıtlar, CH ₄ O, hidrojen
Piroliz/kömürle birlikte piroliz	Biyoyağ, kok, gaz
Sıvılaştırma	Sıvı yakıt
Hidroliz ve alkolik fermantasyon	Etanol (C ₂ H ₆ O)
Ekstraksiyon	Biyodizel
Anaerobik sindirim	Biyogaz, CH ₄ , CO ₂

3.4. Mavi-Yeşil Algler

Mavi-yeşil alglerin ekosistem içerisindeki biyolojik etkinlikleri azımsanmayacak derecededir. Çeşitli etken maddeler, vitamin, protein, polisakkarit, yağ asitleri, pigment, antibiyotik ve daha fazla metaboliti etkin miktarda bünyesinde tutabilmektedir. Mikro alg sınıflarında prokaryotik organizmaları barındıran tek grup Cyanophyceae (Mavi Yeşil Algler)'dir. Mavi yeşil algler adaptasyon yeteneklerinin yüksek olması sayesinde aşırı tuzlu gölleri, yer altı sıcak su kaynak çevreleri, tuşlu (okyanuslar ve denizler) ve tatlı su (nehirler ve göller) ortamları gibi birçok ortamlarda yaşamsal faaliyetlerini sürdürebilmektedir.

Yaklaşık 3,5 milyar senedir canlılığını sürdüren ve dünyada dağılım gösteren mavi yeşil algler türlerine göre mavi, yeşil ve menekşe renkleri arasında değişimler gösterirken homojen renklidirler. Fotosentezin gerçekleştiği çift tabakalı tilakoilerin yüzeyinde klorofila pigmenti, tabakaların arasında ise fikoeritrin ve fikosiyenin vb. fikobiliproteinler vardır. Yedek besin maddeleri siyonofisin ve volitindir. Hücre çeperleri selüloz ve pektinden meydana gelmektedir. Mavi yeşil algler, tek hücreli

halde, kümelenmiş tek hücreler şeklinde ve iplikçi yapılarında bulunabilirler. Çoğunlukla su birikintilerinde (denizler, göller ve akarsu cepleri) bulunabildikleri aşırı ortamlar olarak çöller, buzul gölleri ve sıcak su kaynakları gibi ortam habitatlarında da bulunabilmektedirler. Her bir mavi yeşil alg türü yaşam süreçleri boyunca değişen hücre dışı polimerik bileşikler üretmelerinden dolayı diğer fotosentetik canlılarla kıyaslandığında daha yüksek UV ışını altında yaşamlarını sürdürebilirler. Bazı türlerinde hücre yapısında kurumaya ve donmaya karşı hücre zarı bütünlüğünün korunmasını sağlayan glikan vardır. Mavi yeşil alg türlerinin bazılarında değişen ortam koşullarında elektron vericisi olarak sülfat grupları kullanarak oksijensiz fotosentez yapabilmektedirler [45].



4. DÖNÜŞÜM PROSESLERİ

4.1. Isıl Dönüşüm Prosesleri

Isıl dönüşüm süreçleri H₂O'nun yüksek buharlaşma ısısı nedeniyle daha çok kuru biyokütle kaynaklarına uygulanmaktadır. Oksijenli veya oksijensiz ortamda, belli sıcaklık koşulları altında gaz, katı ve sıvı yakıtlar gibi çeşitli ürünler elde edilmektedir [34].

Yakma: Yakma, kısaca, biyokütlenin O₂ veya hava ortamında 800-1000 °C aralığında ısıl olarak bozundurulması işlemidir. Yakma, biyokütleden ısı, elektrik ve buhar üretiminde ilk akla gelen ve uzun zamandan beri kullanılan bir yöntemdir. Dünya'daki biyoenerji üretiminin %97'si yakma teknolojileri kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Evsel ihtiyaçları karşılamak amacı ile biyokütlenin direk yakılması sırasında % 30 ile % 90 arasında ısı kaybı vardır ve bu yöntem oldukça verimsizdir [34].

Piroliz: Piroliz, biyokütlenin havasız ortamda ısıl olarak sıvı (oksijen içerikli piroliz yağları), katı (kok) ve gaz ürünlere (CH₄, H₂, CO, CO₂, vb.) dönüştürülmesi işlemidir. Piroliz, biyokütleden alternatif yakıt elde edilmesinde ısıl bozundurma süreçleri içinde en çok tercih edilen yöntemdir. Piroliz, ham maddenin oksijensiz veya havasız bir ortamda, yüksek sıcaklıklara ısıtılarak termal olarak parçalanmasıdır ve sıvı, katı ve gaz ürünlerin elde edildiği "tamamlanmamış ısıl parçalanma" olarak tanımlanabilir. Piroliz sırasında hidrojen açısından zengin uçucu maddeler uzaklaştırılırken geride karbonca zengin katı atık kısmı ile yüksek oksijen içerikli sıvı kısım kalmaktadır [34].

Biyokütlenin türü ve bileşimi, reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklık, basınç, alıkonulma süresi ve katalizör kullanımı vb. parametrelerin ürünlerin seçiciliği ve verimi üzerindeki etkileri hakkında edinilen bilgiler, piroliz tekniklerinde olumlu gelişmelere yol açmıştır. Ayrıca, iletme ve depolama işlemlerinde kolaylık sağlayan sıvı yakıtlara ek olarak ikincil ürün adı verilen ve önemli kimyasalların üretiminde de kullanılabilir. Bu gerekçeler pirolizi öncemli hale getirmektedir. Genellikle yavaş ve hızlı olmak üzere ikiye ayrılan piroliz teknikleri şöyledir [34]:

- Yavaş ısıtma hızında gerçekleşen piroliz,
- Hızlı ısıtma hızında gerçekleşen piroliz (flaş, ultra hızlı),
- Vakum pirolizi,
- Metanopirolizi,
- Hidropiroliz.

Biyokütlenin pirolizi sırasında H_2O 'nun uzaklaştırılması, parçalanma, izomerleştirme, hidrojenin uzaklaştırılması, aromatikleştirme, koklaşma ve yoğunlaşma reaksiyonları meydana gelmektedir. Piroliz sonunda H_2O , karbon oksitler, gazlar, kok, organik bileşikler, katran ve polimerler oluşmaktadır. Biyokütle, yarı selüloz, selüloz ve lignin olmak üzere üç temel organik bileşenden oluşmaktadır. Ayrıca, biyokütlenin yapısında ekstraktif maddeler (fenolik bileşenler, terpenler, alifatik asitler, alkoller, şekerler, aminler, eterler vb.), H_2O ve inorganik bileşikler de bulunmaktadır. Biyokütlenin pirolizi, reaktanların bozunma sıcaklığına bağlı olarak endotermik veya ekzotermik olarak gerçekleşmektedir. Örneğin, H_2O 'nun uzaklaştırılması, yarı selüloz ve selülozun bozunması sırasında dışarıdan ısı alınmakta, yani endotermik reaksiyon gerçekleşmektedir. 400-450 °C'nin üzerinde ise ekzotermik davranış görülmekte ve dışarıdan ısı verilmesine gerek olmamaktadır. Biyokütlenin pirolizi sırasında sıcaklık, 400-450 °C aralığına kadar yavaşça artmaktadır. 400-450 °C sıcaklıklarına kadar endotermik, daha yüksek sıcaklıklarda ise reaksiyon ekzotermiktir [34].

Sıvılaştırma: Sıvılaştırma prosesleri de, piroliz işlemleri gibi, biyokütlenin sıvı, katı ve gaz ürünlere dönüştürüldükleri proseslerdir. Organik malzemenin nispeten düşük sıcaklık ve yüksek basınç değerlerinde ortama H_2 beslenmesi ile katalitik veya non-katalitik ortamlarda, ekonomik getirisi yüksek sıvı ürünlere dönüştürülmesi işlemine genel olarak sıvılaştırma adı verilmektedir. Sıvılaştırma işlemi için gerekli reaktör ve besleme sistemi yapısı nispeten karmaşık ve pahalıdır. Bu sebeple pirolize kıyasla sıvılaştırmaya ilgi düşüktür. Sıvılaştırma süreçleri içerisinde kullanılan katalizörler genellikle karbonotlar ve alkali hidroksitlerdir. Sıvılaştırma işlemi esnasında katalizörlerin oluşturduğu etki mekanizması hakkında çok az bilgi bulunmaktadır. Sıvılaştırmada çoğunlukla yüksek basınçlı H_2 atmosferi kullanımı tercih edilmektedir. Sıvı üretiminde kullanılan bir diğer süreç ise hidro termal yükseltgenme (HTU) sürecidir. HTU, biyokütlenin H_2O 'lu ortamda ve yüksek

basınçta kısmi olarak yüksek miktarda oksijen içerikli hidrokarbonlara dönüştürülmesidir. Bu süreç henüz pilot tesis aşamasındadır [34].

Gazlaştırma: Biyokütleden enerji üretiminde kullanılan diğer bir teknoloji olan gazlaştırma da, organik malzeme yüksek sıcaklıklarda (800-900 °C), hava, O₂, buhar vb. atmosfer koşullarında gaz ürünlere dönüştürülür. Elde edilen gaz ürünler CO, H₂, CH₄, CO₂ ve N₂ gazlarının bir karışımı olup “ürün gazı” olarak adlandırılmaktadır. Gazlaştırma sonunda ısı değerleri farklı olan üç çeşit gaz ürün oluşmaktadır:

- Düşük ısı değerli gaz : 4-6 MJ/Nm³,
- Orta ısı değerli gaz : 12-18 MJ/ Nm³,
- Yüksek ısı değerli gaz : 40 MJ/ Nm³.

Gazlaştırma sonunda elde edilen bu gaz ürünler ısı, buhar ve elektrik üretiminde yakıt olarak kullanılmaktadır. Gazlaştırma teknolojilerinden elde edilen enerjinin dönüşüm verimi %75-80 arasındadır. Gazlaştırmada kullanılacak biyokütlenin enerjiye dönüşüm oranının yüksek olması için nem içeriğinin %10-15 arasında ve partikül büyüklüğünün de ortalama 20-80 mm arasında olmasına dikkat edilmelidir. Ayrıca, biyokütlenin kül içeriği yüksekse gazlaştırıcıda birikme, korozyon vb. bir takım problemlere yol açacağından, öncelikle külün biyokütleden uzaklaştırılması gereklidir. Bu amaçla, biyokütle gazlaştırmadan önce genellikle yıkanmaktadır. Gaz ürün verimini etkileyen bir diğer parametre de katranın oluşmasıdır. Son yıllarda, H₂ ve CO verimini arttırmak ve katranı azaltmak amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bu amaçla uygulanan en yaygın yöntem katalizör kullanımıdır. Özellikle nikel ve dolomit katalizörleri kullanılarak katranın azaltılması ve gaz ürün veriminin de artması sağlanmaktadır. Bu yöntem ile üretilen gaz yakıtın zararlı maddeler ihtiva etmemesi çevre bakımından önemli avantajlar içerir. Gaz yakıtların kullanılabildiği motorlarda gazlaştırma sonucu elde edilen gaz ürünler kullanıldığında, fosil yakıtlara kıyasla çok daha az emisyon gaz salınımı meydana gelmektedir. SO_x ve NO_x salınımı, gazlaştırma işlemi ile üretilen yakıtlarda ortaya çıkmamaktadır. Gazlaştırmada kullanılan gazlaştırıcının tipinin seçimi de önemlidir. Biyokütlenin ve oluşan gaz ürünün özelliklerine, gazlaştırma koşullarına ve reaktörün maliyetine bağlı olarak gazlaştırıcı tipi de değişmektedir. En yaygın olarak kullanılan gazlaştırıcı tipleri sabit yatak ve akışkan yataklı gazlaştırıcılardır [34].

4.2. Biyolojik Dönüşüm Prosesleri

Biyolojik dönüşüm süreçlerinde, ısıl dönüşüm süreçlerinde olduğu gibi ısı, elektrik, gaz ve sıvı yakıtlar elde etmek mümkündür. Biyolojik dönüşüm süreçlerinde yaygın olarak kullanılan üretim yöntemlerinden, biyoetanol, biyodizel ve biyogaz üretim yöntemleri aşağıda kısaca açıklanmıştır.

Biyoeanol: Biyokütleden elde edilen etil alkole genel olarak verilen isimdir. Ancak, metil alkol ve etil alkolü yakıt alkolü olarak tanımlanmaktadır. Biyoetanol, en temel hali ile berrak, yanıcı ve renksizdir. Birçok farklı kaynaktan üretilebilen bir akaryakıt olarak biyoetanol dikkatleri üzerine çekmiştir [46]. Bu kaynaklar şöyle sıralanabilir:

Önemli miktarda şeker, nişasta içeren bitkisel kaynaklar fermantasyon ile basit bir şekilde biyoetanol üretmek için uygundur. Yakıt alkolleri yalnız veya benzin ile belirli oranlarda karıştırılarak kullanılabilir.

Selülez içeren bitki ve atık malzemeler alkole dönüştürülebilir

Petrolde elde edilen etilenin hidrasyonu veya asetaldehidin indirgenmesi ile sentetik olarak endüstriyel amaçlar ile üretimi yapılmaktadır.

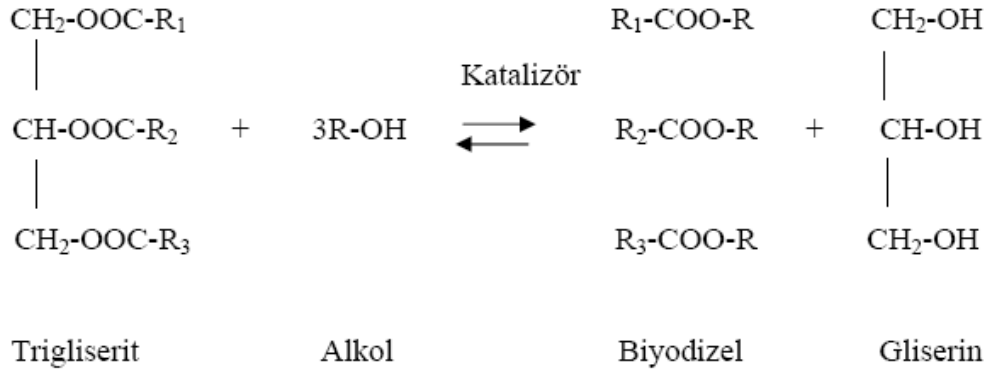
Fermantasyon ile Üretim: Bakteriler tarafından çeşitli hidrokarbonların sindirilmesi ile çeşitli kimyasallar ortaya çıkmaktadır. Bu sürece fermantasyon denilmektedir. Alkol fermantasyonunda ise bakteriler, monosakkaritleri kompleks enzimler ile C₂H₅OH ve CO₂ dönüştürürler:



Fermantasyon sürecinde kullanılan mikroorganizmanın çeşitine, hammade olarak kullanılan hidrokarbon ve fermantasyonun meydana geldiği çevre koşulları süreç sonunda oluşan ürünlerin ihtivasını ve oranlarını etkilemektedir. Alkol verimliliğini en iyi koşullarda almak için en ideal sıcaklık bakterinin tipine bağlı olarak 20 °C ile 30 °C değişmektedir. Fermantasyon, etil alkol içeriği yine bir çok parametreye bağlı olarak % 10-18 arasında değişen değerlerde olduğunda devam edememektedir. Fermantasyon esnasında, ortamda monosakkaritlerin tüketimi sonucu etilalkol üreten mikroorganizmaların konsantrasyonu hızla yükselir. Alkol bu yaşamsal faaliyetin bir atığı olarak ortamda artar ve bunun sonucu olarak belirli bir

seviyeden sonra alkol bakteriyi zehirlemektedir. Alkolün endüstriyel üretiminde fermantasyon için ortama direk olarak monosakkarit eklenmemektedir. Bunun yerine nişasta ihtiva eden bitkiler kullanılır ve enzimsel bir basamaktan sonra içerdikleri nişasta fermantasyon hammedesi olarak monosakkaritlere parçalanır. Fermantasyon bitiminde elde edilen etanol çözeltisinin damıtılması ile etilalkol saflaştırılır [46].

Biyodizel: Genel olarak bitkisel yağların dizel motorlarda kullanılabilmesi için yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi için en etkin uygulanan yöntem transesterifikasyon yöntemidir. Bu yöntemde bir katalizörün bulunduğu ortamda kısa zincirli alkolün bitkisel yağ ile karıştırılması ile bir trigliserit molekül veya kompleks yağ asitlerinin transesterifikasyonu ile alkol esteri oluşturulmaktadır. Bitkilerden elde edilen yağların alkol ile esterleşme reaksiyonu sonucu ortaya çıkardıkları ürün dizel yakıtına benzer özellikler barındırdığından biyodizel olarak tanımlanmaktadır. Transesterifikasyon sonunda meydana gelen yan ürün gliserin de sabun sanayinde kullanılabilir. Şekil 4.1’de transesterifikasyon oluşum reaksiyonu gösterilmiştir. Reaksiyonda, R-CH₂O veya C₂H₅OH gibi kısa zincirli alkol, R₁, R₂ ve R₃ kullanılan yağa birleşik olan yağ asidi zincirini göstermektedir. Doğal olarak bulunan bitkisel yağlarda bu asitler çoğunlukla palmitik (C₁₆H₃₂O₂), stearik (C₁₈H₃₆O₂), oleik (C₁₈H₃₄O₂), linoleik (C₁₈H₃₂O₂) ve linolenik (alfa-C₁₈H₃₀O₂) asitlerdir [47].



Şekil 4.1. Transesterifikasyon reaksiyonu [47]

Transesterifikasyon sıcaklığı kullanılan alkolle ilgili olmakla birlikte genel olarak reaksiyon sıcaklığı 60-70 °C arasında bir değer seçilmektedir. Artan reaksiyon süresiyle yağ-biyodizel dönüşüm oranı da artmaktadır. Reaksiyonda kullanılan

katalizörlerin görevi reaksiyon hızını artırmaktır. Transesterifikasyon reaksiyonlarında başlıca baz, asit, asit/baz ve enzimatik katalizörler kullanılmaktadır. Transesterifikasyonda kullanılan baz katalizörlerin en yaygın kullanılanları sodyum hidroksit (NaOH) ve potasyum hidroksittir (KOH). Baz katalizörlerle gerçekleştirilen reaksiyonlar asit katalizör ile gerçekleşen reaksiyonlardan çok daha hızlıdır. Transesterifikasyonda kullanılan asit katalizörlerin en yaygın kullanılanları ise sülfürik asit (H₂SO₄), fosforik asit (H₃PO₄) ve hidroklorik asit (HCl)'tir. Biyodizel üretiminde soya, ayçiçeği, pamuk, kanola gibi bitkilerden elde edilen yenilebilir bitkisel yağlar kullanılabilir gibi atık bitkisel yağlar da hammadde olarak kullanılmaktadır [46-53].

Biyogaz: Organik maddelerin O₂'nin bulunmadığı ortamda kokuşarak yanıcı bir gaza dönüştüğü yüzyıldan beri bilinmektedir. İlk defa 1895'de Exeter'in İngiltere'de sokak lambalarını aydınlatmada, septik çukurlardan üretilen yanıcı gazı kullanmasıyla biyogaz üretimine başlamıştır. 1920'lerde bu gazın üretimi için gerekli araçlar İngiltere'de geliştirilerek kullanılmıştır. II. Dünya savaşında yakıtın sorun olduğu Fransa ve Almanya'da otomobilleri çalıştırmak için biyogaz üretilmiştir. Enerji gereksinimi yeterince karşılanamayan kırsal kesimlerde de CH₄ üreten sistemler kurulmuştur. Aile türü üreteçler, kültür ve iklim koşullarına göre geliştirilmiştir. Pek çok ülkede, sığır gübresinin yakıt olarak kullanılması, gübre gereksinimini arttırmıştır.

Biyogaz üretiminde kullanılan bitkisel ve hayvansal atıklar, biyolojik bozunmaları yavaş olan maddelerdir. Bu nedenle, atıkların direk biyogaz üretiminde kullanılmaları ekonomik olmamaktadır [54]. Gaz üretim hızının artırılması amacıyla; mekanik, termokimyasal işlemler ve çeşitli metal tuzlarının etkileri üzerinde araştırmalar yoğunlaştırılmıştır [55,56]. Lignoselülozik katı maddelerin biyolojik bozunmaları, enzimlerin etki edebileceği yüzey alanı ile orantılıdır; Organik maddelerin havasız ortamda mikroorganizmaların faaliyeti sonucunda metan gazına dönüştürülür. Bakterilerin anaerobik fermantasyonu sonucu oluşan gaz karışımının genel adı biyogazdır [57,58].

Biyogaza bataklık, gübre veya gobar gazı gibi isimler de verilmektedir. Biyogaz; yüksek miktarda CH₄ ile CO₂ ve az miktarda N₂, O₂, H₂S, CO maddelerini içeren yanıcı ve renksiz bir gazdır. Biyogaz üretiminde kullanılan hammedenin % 40-% 60 aralığında değişen bir kısmı biyogaza dönüşebilmektedir. Biyogaz ihtivası

genel olarak % 60 CH₄'den ve bununla birlikte % 40 CO₂' den oluşmaktadır. Bu gazın ısıl değeri 17-25 MJ/m³ aralığında değişmektedir. Biyogaz üretimi sonucunda ortaya çıkan katı ve sıvı atıklar, renksiz ve kokusuz gübre olarak kullanılmaktadırlar. Çizelge 2.10.'da biyogaz içerme miktarları verilmiştir.

Çizelge 4.1. Biyogaz bileşimi [54]

Bileşenler	İçerme miktarı, %
CH ₄	40-80
CO ₂	20-50
H ₂ S	0,0005-0,0002
NH ₃	0,0005-0,0001
N ₂	0-3
H ₂	0-5

5. SIVILAŞTIRMA

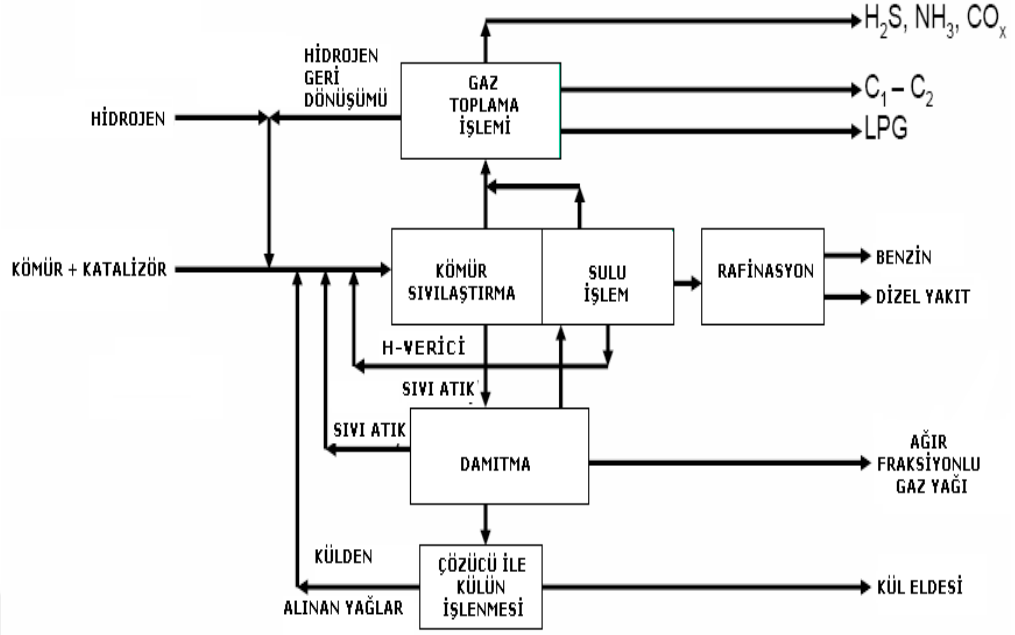
Sıvılaştırma, organik maddelerin yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında hidrojen verici çözücüler ve katalizörler yardımı ile serbest radikallere dönüşmesi ve bu radikallerin hidrojenle kararlı hale getirilmesi ile sıvı yakıt ve/veya kimyasal hammadde elde edilme yöntemi olarak açıklanabilir. Sıvılaştırma işleminin gerçekleştirildiği farklı yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemler iki temel gruba ayrılmıştır [8]. Bu yöntemler;

- Doğrudan sıvılaştırma,
- Dolaylı sıvılaştırma olarak adlandırılmaktadır.

Son zamanlarda bu yöntemlerin birlikte kullanıldığı karışık (hybrid) sıvılaştırma yöntemleri geliştirilmiştir [59].

5.1. Doğrudan Sıvılaştırma Yöntemleri

Kömürün moleküler yapısına müdahale etmeden sıvılaştırma ortamındaki $(H/C)_{atomik}$ oranını yükselterek kömürden sıvı ürünler elde edilmesi yöntemi doğrudan sıvılaştırma olarak adlandırılmaktadır. Bu yöntemde organik ham madde içerdiği inorganik maddeler ve heteroatomların uzaklaştırılması ile temiz sıvı ve katı yakıt, sentez gazı ve kimyasal hammaddeler üretilmektedir. Doğrudan sıvılaştırma yönteminde biyokütle bir çözücü ile birlikte H_2 veya inert atmosferde ısıtılarak çözünebilir fraksiyonlara dönüştürülmekte ve inorganik bileşenlerinden uzaklaştırılmaktadır. Sıvılaştırma işlemi katalitik veya non-katalitik ortamlarda yapılabilmektedir. Kömür sıvılaştırılması, yüksek sıcaklık ve basınç şartlarında meydana gelmektedir. Kömürün sıvılaştırılması iki adımda gerçekleşmektedir. Kömür, birinci adımda asfaltenik özellikteki yüksek molekül ağırlıklı bileşenlere dönüşmektedir. İkinci adımda oluşan bu yüksek molekül ağırlığındaki bileşenler, yağ gruplarına dönüştürülmekte ve böylece içerdiği heteroatomlar uzaklaştırılmaktadır [8]. Doğrudan kömür sıvılaştırma işleminin süreci Şekil 5.1'de gösterilmiştir [59, 60].



Şekil 5.1. Doğrudan sıvılaştırma süreci [59]

Kömürün sıvılaştırılması için kullanılan çeşitli doğrudan kömür sıvılaştırma yöntemleri vardır. Bunlar;

- Exxon Donor Solvent (EDS) süreci:

EDS yönteminde amaç, kömürden en yüksek verim ile sıvı ürün elde etmektir. Kullanılan çözücü geri kazanılır ve hidrojenle doyurulduktan sonra sıvılaştırma işleminde tekrar kullanılır. Bu yöntemde sıvılaştırma işlemi 450 °C sıcaklık ve 10 MPa H₂ basıncında gerçekleştirilmektedir. Bu süreç içerisinde katalizör kullanımı yoktur [35].

- H-Coal süreci:

Bu süreç tüm kömür tiplerine uygulanabilmekte, süreç sonunda benzin, sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG), düşük kükürlü hafif yakıtlar ve fuel-oil gibi ürünler üretilmektedir. Bu süreçte 450 °C sıcaklık ve 19 MPa H₂ gazı koşullarında çalışılmaktadır. Bu süreç kataliktir ve katalizör olarak alümina pelletleri üzerine emdirilmiş kobalt (Co) ve Molibden (Mo) kullanılmaktadır [59].

- Solvent-Refined Coal-I (SRC-I) süreci:

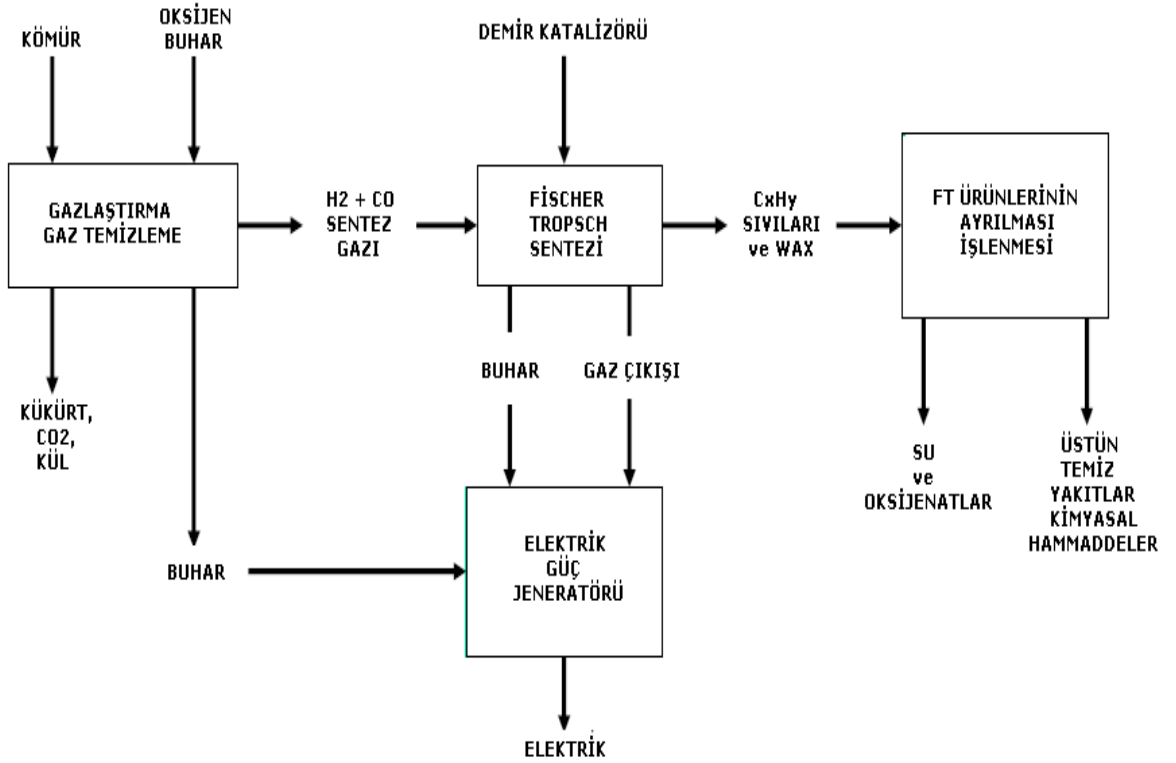
Kömürden ısı değeri yüksek, kükürt ve kül miktarı düşük temiz yakıtlar üretmek için bu yöntem geliştirilmiştir. Ürün olarak elde edilen ve buharlaştırılmayan ağır yağlar oda sıcaklığında katı haldedir ve SRC olarak tanımlanır. Katı ile sıvının ayrılması işlemi bu sürecin dezavantajlarından biridir.[59].

- Solvent-Refined Coal-II (SRC-II) süreci:

SRC-I sürecindeki katı-sıvı ayırma işleminin güçlükleri sonucunda SRC-II süreci geliştirilmiştir. SRC-II sürecinde, ürünlerden uzaklaştırılan çözücü-kömür karışımı sisteme geri beslenir. Sıvılaştırma ortamının koşulları 460 °C ve 13 MPa basıncındaki H₂ atmosferinde gerçekleştirilmektedir. Bu süreçte katalizör kullanılmamaktadır. Kömürün içerdiği inorganik maddeler SRC-II sürecindeki katalitik etkiyi sağlamaktadır [59].

5.2. Dolaylı Sıvılaştırma Yöntemleri

Bu yöntem sentez ya da dolaylı sıvılaştırma olarak ta adlandırılmaktadır. Bu yöntemle organik maddenin sıvılaştırılmasında ham madde önce gazlaştırılır. Bu gazlaştırma işlemi sonucunda sentez gazı (CO+H₂) elde edilmektedir. Sentez gazı istenen ürün tipine, özelliklerine ve dağılımına bağlı olarak değişen katalizör veya katalizör grupları yardımı ile bir çok farklı sıvı ürüne dönüştürülür. Bu yöntem kullanılarak metanol (CH₄O) ve dimetil eter (C₂H₆O) üretilmektedir. Dolaylı sıvılaştırma sürecinin akım şeması Şekil 5.2'de verilmiştir [59].

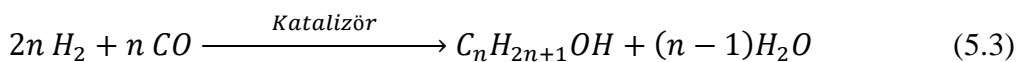
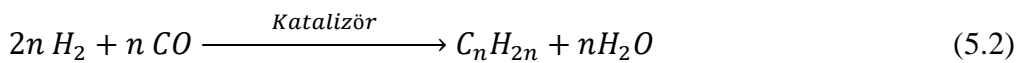
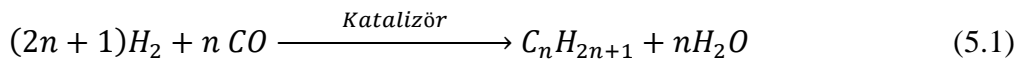


Şekil 5.2. Dolaylı sıvılaştırma süreci [59]

Günümüzde bu yöntemin kullanıldığı iki önemli ticari süreç bulunmaktadır. Bunlar;

- Fischer -Tropsch sentezi (FTS) yöntemi:

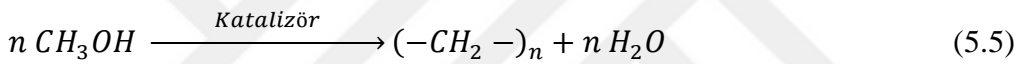
Bu yöntem ile büyük oranda hidrokarbonlar ve oksijen içeren bileşikler üretilmektedir [8]. Üretilen bu hidrokarbonların önemli olanları olefinler, parafinler ve birincil alkollerdir. Üretilen olefin grupları içerisinde, önemli olan bileşenler α -olefinlerdir. Üretilen parafin grupları içerisinde n-parafinler ve metil grubu ile moleküler yapısı dallanmış olan izo-parafinler yoğunudur. Fischer-Tropsch sentezinde meydana gelen kimyasal dönüşümler için öngörülen reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibidir [8]:



5.1, 5.2 ve 5.3 reaksiyonlarına Fe, Co, Ru ve Mn gibi metal katalizörler kullanılmaktadır. Bu güne kadar Fischer–Tropsch sentezi için birçok model oluşturulmuştur ve sürecin verimini arttırmak amacı ile bir çok farklı üretim tekniği araştırılmıştır[61,62].

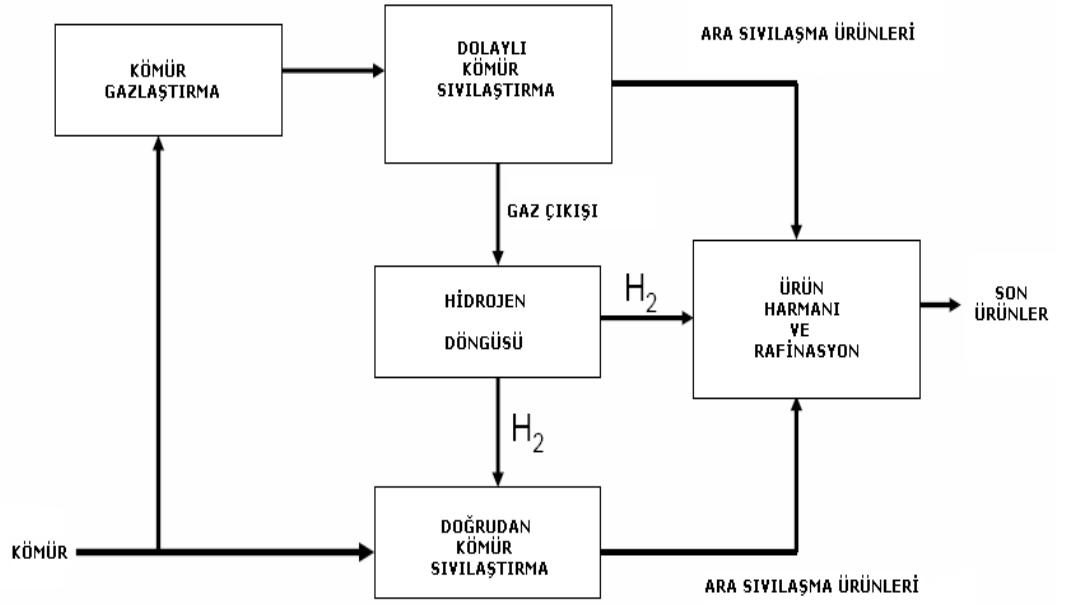
- Mobil-Gazolin sentezi yöntemi:

Bu süreçte, metanolden (CH₃OH) aromatikce zengin C₅-C₁₁ hidrokarbonların (benzin ve LPG) üretimi için özel katalizör kullanılmaktadır. Metanolün benzine dönüştürülmesi sürecinde ZSM-5 sınıfı zeolitler kullanılmaktadır [8]. Bu süreçte kömürden elde edilen sentez gazından metanol üretilir. Bu metanolden nihai ürünler üretilmektedir. Bu süreçte meydana gelen kimyasal dönüşümler için öngörülen reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibi kabul edilmektedir [8]:



5.3. Karışık (Hibrit) Sıvılaştırma Yöntemi

Bu yeni sıvılaştırma yöntemi doğrudan ve dolaylı sıvılaştırma yöntemlerinden oluşmaktadır. Bu sıvılaştırma yönteminde hidrojen ihtiyacı dolaylı sıvılaştırmada elde edilen hidrojenden sağlanmaktadır. Bu yöntemle hem doğrudan sıvılaştırma hem de dolaylı sıvılaştırma ile elde edilen ürünleri üretmek mümkündür. Şekil 5.3.'de karışık sıvılaştırma yöntemi akım şeması gösterilmiştir. Bu yöntem kullanılarak pilot ölçekte tesislerin kurulması ile ilgili çalışmalar devam etmektedir [59].



Şekil 5.3. Karışık (hybrid) sıvılaştırma akım şeması [59]

5.4. Sıvılaştırma Ürünleri ve Sınıflandırılması

Kömürün doğrudan veya dolaylı sıvılaştırılması sonucunda elde edilen kömür sıvılaştırma ürünleri, çalışma koşullarına bağlı olarak genellikle üç ana gruba ayrılmaktadır [8]. Bunlar;

- Yağlar (Molekül Ağırlığı ~ 250 gr/mol),
- Asfaltenler (Molekül Ağırlığı ~ 500 gr/mol),
- Preasfaltenler (Molekül Ağırlığı ~ 1200 gr/mol).

Bu tür gruplandırma çözünebilir ürünlerin çeşitli çözücülerdeki çözünme durumlarına göre yapılmaktadır. Örneğin, pentanda (C_5H_{12}) (veya C_6H_{14} 'da) çözünebilirler yağlar, C_5H_{12} 'da çözünmeyip C_7H_8 'de (veya benzen (C_6H_6 'da) çözünebilirler asfaltenler, C_7H_8 'de çözünmeyip C_4H_8O 'da çözünebilirler ise preasfaltenler olarak adlandırılmışlardır. Yağlar, kömür sıvılaştırma ürünleri içinde en çok istenilen gruptur. Molekül ağırlığı 100-300 arasında değişmektedir. Yağlar genellikle eterler, tiyoeterler, polinükleer bileşikler ve bazik olmayan azot bileşiklerden oluşmaktadır. Asfaltenler ağırlıklı olarak fenoller, bazik azot bileşikleri ve eterler gibi mono-fonksiyonel bileşiklerden oluşmaktadır. Molekül ağırlığı 300-

700 aralığında değişmektedir. Preasfaltlar çok fonksiyonlu bileşiklerden oluşmaktadır. Molekül ağırlığı 400-2000 arasında değişmektedir [8]. Kömür sıvılaştırma ürünlerinin çeşitli çözücülerdeki çözünürlük ve distillenebilirliği Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Doğrudan kömür sıvılaştırma ürünlerinin bazı özellikleri [8]

Sıvılaştırma ürünleri	Çözünürlük			Distillenebilirlik
	THF	Benzen (veya Toluen)	Pentan (veya hekzan)	
Yağlar	+	+	+	% 60-80
Asfaltlar	+	+	-	% 10-20
Preasfaltlar	+	-	-	Distillenebilir

(+) : Çözünürlük, (-) : Çözünmez

Daha önce de belirtildiği üzere, kömürün doğrudan sıvılaştırılması sonucunda elde edilen sıvılaştırma ürünleri, H ve C açısından zenginleşirken, heteroatomlarca (N, O, S) fakirleşmekte ve ayrıca elde edilen ürün çözünürlük olduğundan dolayı kül ve nem içermemektedir. Çizelge 5.2.’te orijinal kömür ile sıvılaştırma ürünlerinin bazı özellikleri karşılaştırılmıştır.

Çizelge 5.2. Beslenen kömür ve doğrudan sıvılaştırma ürünlerinin kimyasal bileşimlerinin karşılaştırılması [8].

Kimyasal Bileşim	Beslenen kömür (%)	Sıvılaştırma ürünü (%)
C	70.8	87.3
H	4.7	11.0
O	10.3	1.0
N	1.1	0.5
S	3.4	0.2
Kül	7.1	-
Nem	2.7	-
Fiziksel durum	Katı	Sıvı*

*: veya THF’de tam olarak çözünürlük

Kömür sıvılaştırılması esnasında aşağıdaki reaksiyonların gerçekleştiği tahmin edilmektedir.

- Hidrojenlendirme (Hidrojenasyon)
- Oksijen giderimi (Deoksijenasyon)
- Azot giderimi (Denitrojenasyon)
- Kükürt giderimi (Desülfürizasyon)
- Kül uzaklaştırılması
- H₂O uzaklaştırılması
- Parçalanma (Kraking)

Hidrojenasyon reaksiyonu, doymamış organik moleküllere genellikle basınç altında katalizör yardımı ile hidrojen eklemesi olarak tanımlanır. Bu kavrama kömür sıvılaştırma çalışmalarında sıkça karşılaşılmaktadır [63, 64]. Oksijen giderme reaksiyonu, organik moleküllerden veya reaksiyon ortamından oksijen uzaklaşması olarak tanımlanır. Bu kavramda kömür sıvılaştırma reaksiyonlarında rastlanmaktadır [65, 66]. Azot giderme reaksiyonu, reaksiyon ortamından azot molekülünün uzaklaşması olarak tanımlanır. Kükürt giderme reaksiyonu reaksiyon ortamından kükürdün uzaklaştırılması olarak tanımlanır. Bu işlem sayesinde kömür sıvılaştırma reaksiyonları günümüz çevre kirliliği konularında ayrı bir önem kazanmıştır. Bu işlem değişik yöntemlerle yapılmaktadır [67, 68]. Kül uzaklaştırma işlemi kömür sıvılaştırma verimini olumlu yönde etkileyen ve elde edilen sıvı üründeki organik molekül yoğunluğunu arttıran bir kavramdır. Bu konuda çok önemli çalışmalar yapılmıştır [69, 70]. Suyun uzaklaşması ile ilgili değişik çalışmalar yapılmıştır [71, 72]. Kömürün organik yapısı içinde bulunan azotun %27' sinin aşağıdaki reaksiyona göre uzaklaştığı varsayılmaktadır.

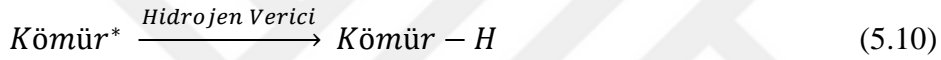


Organik yapıdan ayrılan O ve S'in ise aşağıdaki reaksiyona göre uzaklaştığı varsayılmaktadır.



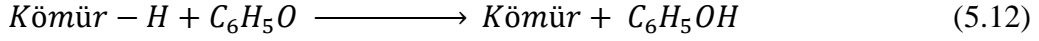
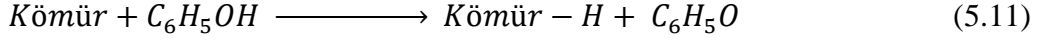
5.5. Sıvılaştırma Ortamına Hidrojen Transferi

Kömürün dönüşümü sonucu elde edilen ürünlerde $(H/C)_{\text{atomik}}$ oranı orijinal kömürden daha yüksektir. Bu nedenle sıvı ürünlere dönüşüm, kömürün hidrojen zenginleştirilmesinin bir fonksiyonudur. Hidrojen zengin bazı çözücülerin kömürlerin sıvı ürünlere dönüştürülmesinde etkinliğinin, bu çözücülerin kömür ve kömür ürünlerine hidrojen atomları verme yeteneğinden ileri geldiği kabul edilmektedir. Kömür ısıtıldığı zaman ısıl olarak parçalanır ve radikaller meydana gelir. Ortamda hidrojen verici bir çözücü bulunuyorsa, oluşan bu kömür radikalleri çözücü ile tepkimeye girer ve kömüre hidrojen aktarılır. Hidrojen aktarımı ile kömürün yapısındaki radikaller kararlı bileşiklere dönüşür.



Kömüre hidrojen aktarımının mekanizması açık olarak anlaşılamamıştır. Hidrojen, çözücüden kömüre, kömürden çözücü vasıtasıyla kömürün diğer kısımlarına veya ortamda bulunabilen gaz halindeki hidrojenden kömüre aktarılabilir. Kömüre bir çözücüden veya gaz halindeki hidrojenden, hidrojen sağlanmasına hidrojen aktarımı denirken, kömürün bir bölgesinden çözücü yardımı ile diğer bölgesine hidrojen sağlanmasına hidrojen taşınımı denilmektedir. Sıvılaştırma koşullarında kömür/çözücü sistemlerinde hidrojen atomlarının davranışını izlemek için hidrojen izotopu içeren reaktifler ve spektroskopik yöntemler kullanılmaktadır.

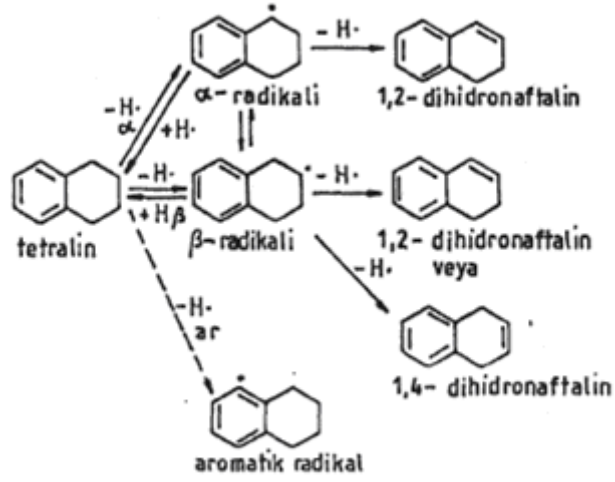
Kömürün bileşiminde bulunan ve kloroformda çözünebilir maddelerin sıvılaştırmayı kolaylaştırdığı, ortamda hidrojen verici bir kaynağın bulunmadığı hallerde koklaşmayı sağladığı ve ısıl depolimerizasyonda etkili olduğunu bilinmektedir. Kloroformda çözünebilir maddeler, hidrojen verici olarak etki ettikleri gibi, hidrojen taşıyıcı olarak da etki etmektedirler. Kömürün fenol içinde ısıtılması sırasında hidrojen aktarımı olduğu görülmüş, piridinde çözünmeyen maddelerde H/C oranı azalırken, piridinde çözünen maddelerde bu oran artmıştır. Fenolün iyi bir çözücü olduğu ve hidrojeni kolaylıkla aktarabildiği gösterilmiştir.



^3H ve/veya ^{14}C ile etiketlenmiş fenantren, $350\text{ }^\circ\text{C}$ ' de kömür ile tepkimeye girdiğinde kömür hidrojeni fenantren ile yer değiştirmiştir. Kömür modelleri kullanıldığında ise böyle bir değişim olmamıştır. Buradan da kömürdeki serbest radikallerin fenantrenden hidrojen aldığı ve oluşan fenantren serbest radikalının kömürün başka bir kısmından hidrojen aldığı sonucuna varılmıştır. Bu koşullar altında kömür ve fenantren arasında bir tepkime olmasına rağmen, kömürün çözünürlüğünün artmadığı görülmüş ve bu nedenle de hidrojen aktarımı gerçekleşmiş olmakla birlikte hidrojenin yer değiştirmesinin kömürün çözünebilmesi için yeterli olmadığı ileri sürülmüştür. $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise hidrojen aktarımının daha fazla olduğu sonucuna varılmıştır.

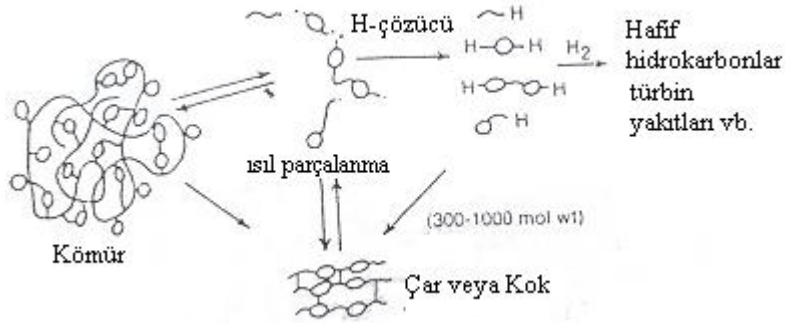
$400\text{ }^\circ\text{C}$ ' de döteryum ile etiketlenmiş tetralin ($C_{10}H_{12}$) ($C_{10}H_{12-d_{12}}$) ile kömürün verdiği tepkime sonunda geriye kalan çözücü incelenmiştir. Çözücü içinde iki çeşit aktarım prosesinin oluştuğu ileri sürülebilmektedir. Burada ya $C_{10}H_{12-d_{12}}$ kömüre dört döteryum atomu vererek $C_{10}H_8-d_8$ oluşacak ya da $C_{10}H_{12-d_{12}}$ döteryumu kömürdeki proton ile yer değiştirecektir. Bu olası tepkimeler Şekil 5.4.'de gösterilmiştir. Tepkimeye göre gama radikali, β radikalinden daha büyük bağ enerjisine sahiptir. Fakat β radikali de 1,2 hidrojen taşınımı ile gama radikaline dönüşebilmektedir [31].

$427\text{ }^\circ\text{C}$ ve $500\text{ }^\circ\text{C}$ ' de alt bitümlü kömürün $1-1-d_2-C_{10}H_{12}$ ile verdiği tepkimelerde hidrojen aktarımının, tepkimenin ilk 15 dakikasında hızlı olduğu ancak daha sonra yavaşladığı gözlenmiştir. Sonuçlar tepkime esnasında çok az bağın koparıldığını ve buna bağlı olarak da üründeki hidrojen artışının ilk 5 dakikada gerçekleştiğini göstermiştir. Buradan da aynı zamanda kısa süreli tepkimelerde otodehidrojenasyonun olduğu sonucuna varılmıştır. ^2H nmr sonuçları tepkimenin ilk 10 dakikasında başlangıçtaki hızlı ayrılmayı ve alifatik yapı içerisinde döteryum olduğunu göstermiştir. Hidrojen aktarım prosesinin tersinmez ve stokiyometrik olduğu görülmüştür, çünkü kömürden elde edilmiş ürünler C_6H_6 'ya hidrojen aktarmazlar [73-76].



Şekil 5.4. Tetralinden hidrojen aktarım basamakları [31]

Döteryum atmosferinde veya döteryum ile işaretlenmiş çözücülerde oksijen içeren bileşiklere hidrojen aktarım tepkimelerinde gerekli olan hidrojenin çözünmüş gazdan değil de çözücü veya iç moleküllerin tekrar düzenlenmesinden sağlandığı saptanmıştır. Şekil 5.5.'de kömürün ısıtılması sonucu oluşan radikallere hidrojen transferi ile sıvı yakıt üretimi gösterilmiştir.



Şekil 5.5. Kömürden sıvı yakıt eldesi [31]

6. MATERYAL VE YÖNTEM

6.1. Kullanılan Hammaddeler ve Kimyasallar

Deneylerde kullanılan Tunçbilek linyiti “GARP Linyit İşletmeleri” tarafından sağlanmış ve biyokütle olarak kullanılan Spirulina cinsi mavi-yeşil alg numunesi ise satın alınmıştır. Sıvılaştırma deneylerinde çözücü olarak tetralin (Merck) ve yardımcı çözücü olarak THF (reaktör ve karıştırıcı çepelerine yapışmış tanecik ya da sıvı ürünleri temizlemek için) kullanılmıştır. Sıvılaştırma deneyleri sonunda elde edilen sıvı ürünlerin sınıflandırılması için çeşitli çözücüler (Sigma-Aldrich marka hekzan, toluen ve THF) kullanılmıştır. Katalitik sıvılaştırma deneylerinde katalizör olarak demir (III) oksit (Fe_2O_3), manyetit (Fe_3O_4) ve molibden hegzakarbonil ($Mo(CO)_6$) kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan temel ve yardımcı kimyasalların fiziksel özellikleri Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Deneylerde kullanılan temel ve yardımcı kimyasalların fiziksel özellikleri

Kimyasalın Adı	Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Erime noktası (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)	Kaynama noktası (°C)
Tetralin	$C_{10}H_{12}$	132	-31	0,973	206
Tetrahidrofuran	C_4H_8O	72	-65	0,888	65
Hekzan	C_6H_{14}	86	-94	0,659	69
Toluen	C_7H_8	92	-95	0,866	110,8
Manyetit	Fe_3O_4	233,55	1538	5,197	-
Molibden hegzakarbonil	$Mo(CO)_6$	263,96	2622	10,2	-

6.2. Kullanılan Alet ve Düzenekler

Sıvılaştırma deneyleri, kesikli, tam karıřtırılmalđ, 500 ml hacmindeki bir otoklavda (PARR 4575/4842) yapılmıştır. Sıvılaştırma ürünlerini ayırmak için soxhlet düzeneği, çözücülerin destilasyonu için Rotary Evaporatör (Büchi R-200, V-800) cihazı, örneklerin kurutulmasında Vakum et v  (NÜVE-EV 018 modeli), ısıtma ve karıştırmalar için devri ve sıcaklığı ayarlanabilir magnetik karıştırıcılı ısıtıcılar (Heidolph MR 3001), k l ve uçucu madde analizlerinde 1200  C'ye kadar çıkabilen bir kül fırın (Gemo DT 742) ile sıvılaştırma esnasında oluşan gaz ürünlerin hacmini ölçmek için bir gazometre (Alexander Wright London) kullanılmıştır.

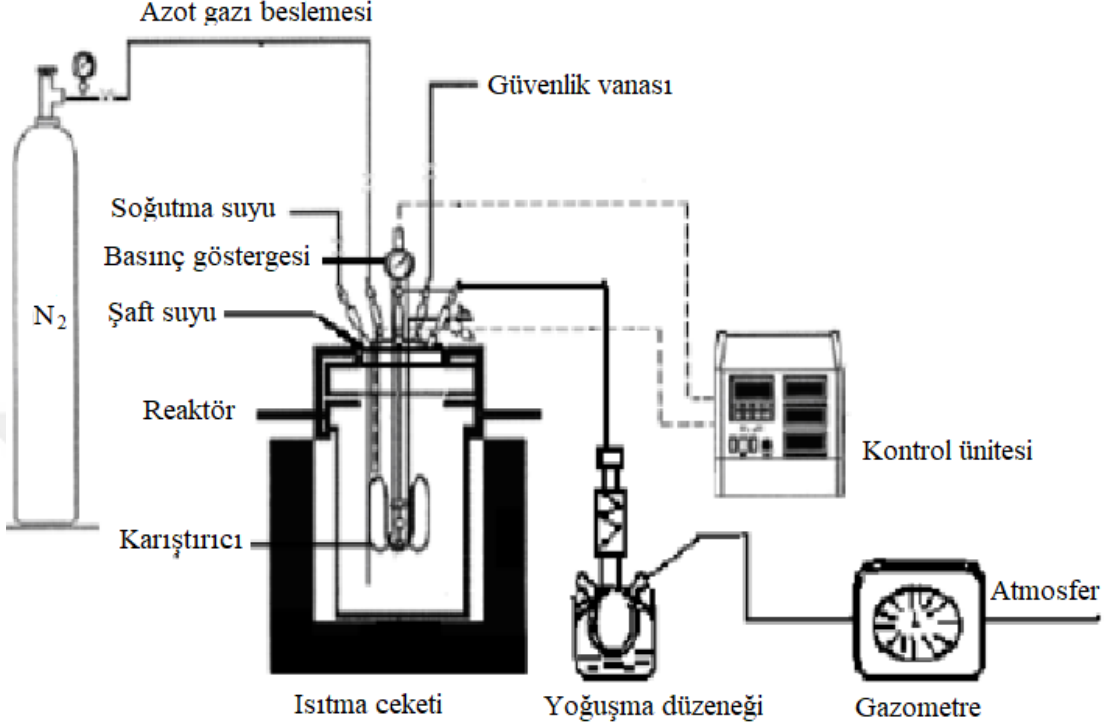
6.3. Yöntem

6.3.1. Kesikli reaktör deneyleri

Kesikli reaktörler, endüstriyel proseslerde geniş kullanım alanı olan, ürün karıştırması, kesikli distilasyon, kristalizasyon, kimyasal reaksiyonlar, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, polimerizasyon gibi çok çeşitli proseslerin gerçekleşmesine yardımcı olan birimlerdir [77]. Sıvılaştırma deneyinde kullanılan deney düzeneği Şekil 6.1'de gösterilmiştir [44].

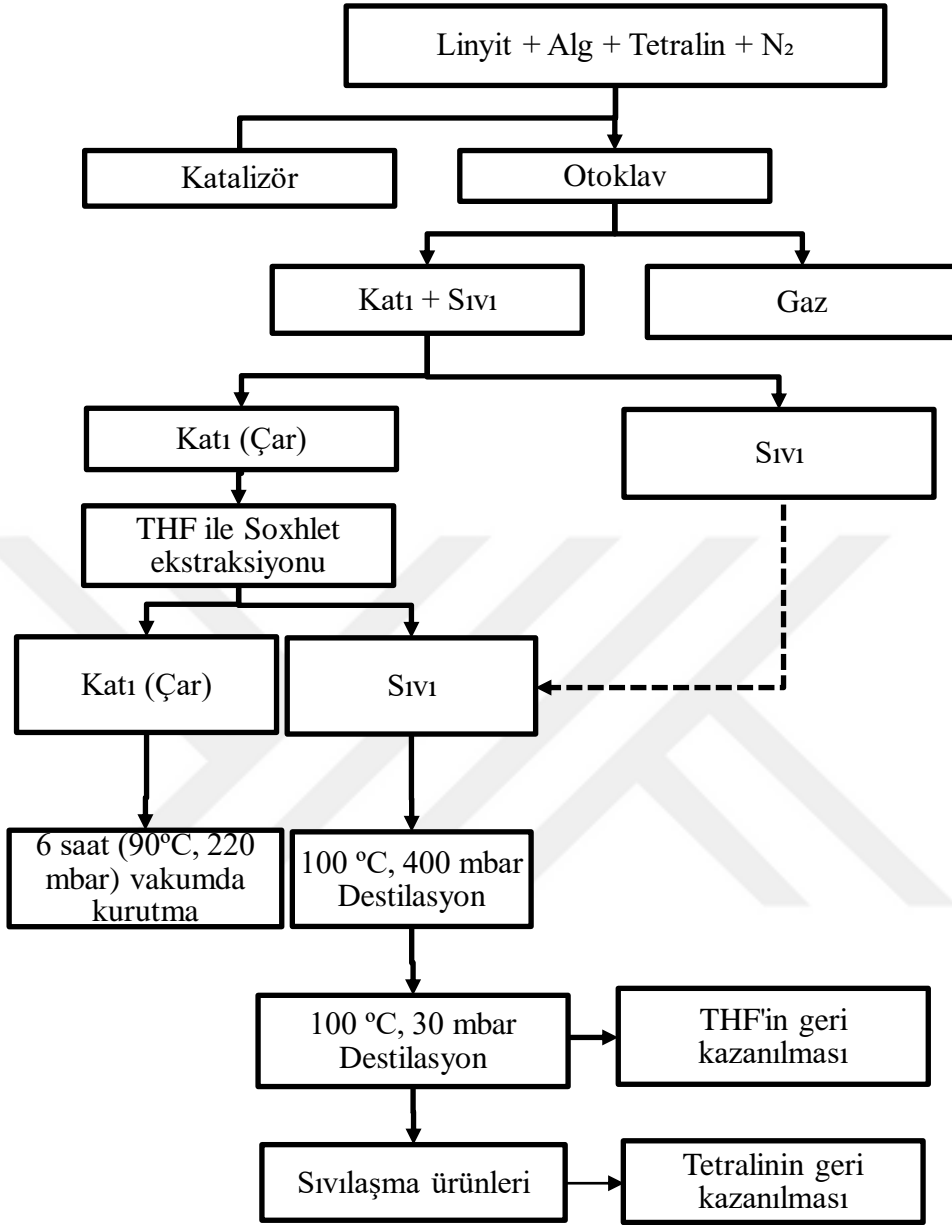
Sıvılaştırma deneyleri azot gazı ortamında 500 ml hacmindeki yüksek basıncılı kesikli bir reaktörde (PARR) yapılmıştır. Sıvılaştırma deneyleri katalitik ve katalitik olmayan koşullar altında ve katı ile çözücü reaktöre birlikte beslenerek reaktör kapatılmıştır. Katalitik sıvılaştırma deneylerinde besleme miktarının %3'   kadar katalizör ilave edilmiş ve katalizör olarak manyetit ve molibden hegzakarbonil kullanılmıştır. Kesikli reaktörde; reaksiyon sistemindeki havayı uzaklaştırmak için gaz giriş vanasından ortama 20 bar N₂ gazı verilerek sonra gaz çıkış vanası açılarak ortamdaki hava uzaklaştırılmıştır. Daha sonra gaz çıkış vanaları kapatılmış başlangıç azot basıncı 20 bar oluncaya kadar reaksiyon ortamına azot gazı basılmıştır. Otoklavda herhangi bir kaçağın olup olmadığını kontrol etmek için 10 dakika süre ile bekletilmiş ve sistemde bir sızıntı olmadığı tespit edilmiştir. Bu Şekilde sistem deney yapmaya hazır hale getirildikten sonra, sırasıyla ısıtıcı ve karıştırıcı açılmış seçilen reaksiyon sıcaklığına ulaşana kadar ısıtıcı yardımıyla reaktör ısıtılmıştır.

Sıvılaştırma deneylerinde reaktör sistemi yaklaşık 5 °C/dk hızla ısıtılmıştır. Seçilen reaksiyon sıcaklığına ulaşıldığında reaksiyon süresi başlatılmıştır.



Şekil 6.1. Kesikli reaktör deney sistemi [44]

Isıtma, reaksiyon gerçekleşmesi ve soğutma süreçlerinde karıştırmaya devam edilmiştir. Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra sırasıyla ısıtıcı kapatılıp ortam sıcaklığı 200 °C'nin altına indiğinde karıştırıcı kapatılmış ve soğutmaya devam edilerek otoklav sıcaklığı yaklaşık olarak 50 °C'nin altına indiğinde gaz vent edilmiştir. Gaz boşaltım işlemi sona erdikten sonra reaktör boşaltılarak katı ve sıvı ürünlerin birbirinden ayrılması için filtrasyon sistemi işlemi yapılmıştır. Reaktör ve karıştırıcı çepelerine yapışmış tanecik ya da sıvılaştırma ürünlerini temizlemek için yaklaşık 150 ml THF ile yıkanmıştır. Bir kesikli reaktörde sıvılaştırma deneylerinin akım şeması Şekil 6.2'de gösterilmiştir.



Şekil 6.2. Kesikli reaktörde sıvılaştırma deneyleri akım şeması.

6.3.2. Sıvılaştırma Deney Koşulları

Sıvılaştırma deneylerinde reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, çözücü/katı oranı, biyokütle/linyit oranı, katalizör türü ve derişimi gibi proses değişkenlerinin sıvılaştırma performansı üzerine etkisi araştırılmıştır. Sıvılaştırma deney koşulları Çizelge 6.2’de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Sıvılaştırma deney koşulları

Deney No	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Ç/K oranı	B/L oranı	Katalizör derişimi (%)	Katalizör türü
1	400	30	1	1	0	-
2	400	60	1	1	0	-
3	400	90	1	1	0	-
4	400	30	2,5	1	0	-
5	400	60	2,5	1	0	-
6	400	90	2,5	1	0	-
7	400	30	5	1	0	-
8	400	60	5	1	0	-
9	400	90	5	1	0	-
10	320	60	3	1	0	-
11	320	60	3	2,5	0	-
12	320	60	3	5	0	-
13	360	60	3	1	0	-
14	360	60	3	2,5	0	-
15	360	60	3	5	0	-
16	400	60	3	1	0	-
17	400	60	3	2,5	0	-
18	400	60	3	5	0	-
19	380	60	3	4	3	Mo(CO) ₆
20	380	60	3	4	3	Fe ₃ O ₄
27	380	60	3	4	0	-

Ç/K: Çözücü/Katı; B/L: Biyokütle/linyit

6.3.3. Katı ve sıvı ürünlerinin ayrılması

Reaksiyon sonunda reaktör kabında bulunan katı ve sıvı ürünler kaba süzgeç kağıdı yardımı ile şilifli balonlara alınmış ve süzgeç kağıdı ile katı ürün soxhlet ekstraksiyonu için 30x100 mm ebatlarındaki kartuşlara yerleştirilmiştir. Bu kartuşlar 300 mL THF ile çözücü berraklaşana kadar ekstrakte edilmiştir. Katı üründen uzaklaştırılan çözünen grupları içeren THF çözeltisi ve sıvı ürünler birlikte evaporatörde çözücülerinden ayrılmıştır. Çözücü ile muamele edilen katı ürün 920 mbar vakum basıncı altında 90 °C sıcaklığında 24 saat boyunca kurutulmuştur.

6.3.4. Sıvılaştırma Ürünlerinin Sınıflandırılması

Sıvılaştırma sonucu elde edilen sıvılaştırma ürünleri, çözünürlük gruplarına göre genellikle üç ana gruba ayrılmaktadır [78]. Bunlar sırasıyla;

- Yağlar (Molekül ağırlığı~250 g/mol),
- Asfaltlenler (Molekül ağırlığı ~500 g/mol),
- Preasfaltlenler (Molekül ağırlığı ~1200 g/mol) dir [78].

Bu tür gruplandırma, çözünebilir ürünlerin çeşitli çözücülerdeki çözünme durumlarına göre yapılmaktadır. Örneğin, pentanda (C_5H_{12}) (veya hekzan C_6H_{14} 'da) çözünebilirler yağlar, C_5H_{12} 'da çözünmeyip C_7H_8 'de (veya benzen (C_6H_6 'da) çözünebilirler asfaltlenler, C_7H_8 'de çözünmeyip C_4H_8O 'da çözünebilirler ise preasfaltlenler olarak adlandırılmışlardır. Yağlar, sıvılaştırma ürünleri içinde en çok istenilen grubu oluşturmakta olup molekül ağırlığı 100-300 g/mol arasında değişmektedir. Yağlar genellikle eterler, tiyoeterler, polinükleer bileşikler ve bazik olmayan azotlu bileşiklerden oluşmaktadır. Asfaltlenler ağırlıklı olarak fenoller, bazik azotlu bileşikler ve eterler gibi mono-fonksiyonel bileşiklerden oluşmaktadır. Molekül ağırlığı 300-700 g/mol aralığında değişmektedir. Preasfaltlenler çok fonksiyonlu bileşiklerden oluşmaktadır. Molekül ağırlığı 400-2000 g/mol arasında değişmektedir [79]. Sıvılaştırma ürünlerinin çeşitli çözücülerdeki çözünürlük ve distillenebilirliği Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen sıvılaştırma ürünleri çözünürlük farklarına dayanılarak alt gruplara (preasfaltlen+asfaltlen ve yağlar) ayrılmıştır. Sıvılaştırma ürünleri Şekil 6.3'de ki akım şeması uygulanarak sınıflandırılmıştır. 500 ml hacmindeki balonun içerisindeki sıvılaştırma ürünlerinin üzerine 250 ml hekzan ilave edilerek bir manyetik karıştırıcı yardımıyla yaklaşık olarak 12 saat karıştırılmıştır. Daha sonra elde edilen karışım süzgeç kâğıdından süzülerek çözünmeyen ürünlerin ayrılması sağlanmıştır. Katı faz 50 ml hekzan ile yıkanarak tekrar süzülüp çözünen kısımlar yukarıdaki çözeltiyle birleştirilmiştir. Elde edilen çözelti bir döner buharlaştırıcı yardımıyla vakum altında distillenerek hekzan geri kazanılmıştır. Geride kalan ürün yağlar olarak adlandırılmıştır. Süzgeç kâğıdında kalan katı ürün 220 mbar vakum basıncı ve 90 °C sıcaklıkta 24 saat kurutulmuştur. Süzgeç kâğıdında kurutulduktan sonra kalan katı asfaltlen ve preasfaltlen gruplarıdır [44]. Sıvılaştırma sonunda elde edilen ürünlerin dönüşümleri aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

Çar verimi;

$$\% \text{ Çar (kkt)} = \text{Çar miktarı (kkt, g)} / \text{örnek (kkt, g)} \times 100 \quad (6.1)$$

Toplam dönüşüm oranı (Sıvılaştırma ürünleri + gazlar);

$$\% \text{ Toplam dönüşüm} = 100 - \% \text{ Çar (kkt)} \quad (6.2)$$

Sıvılaştırma ürünlerinin Verimleri:

Preasfalten (PAS) ve Asfalten (AS) verimi:

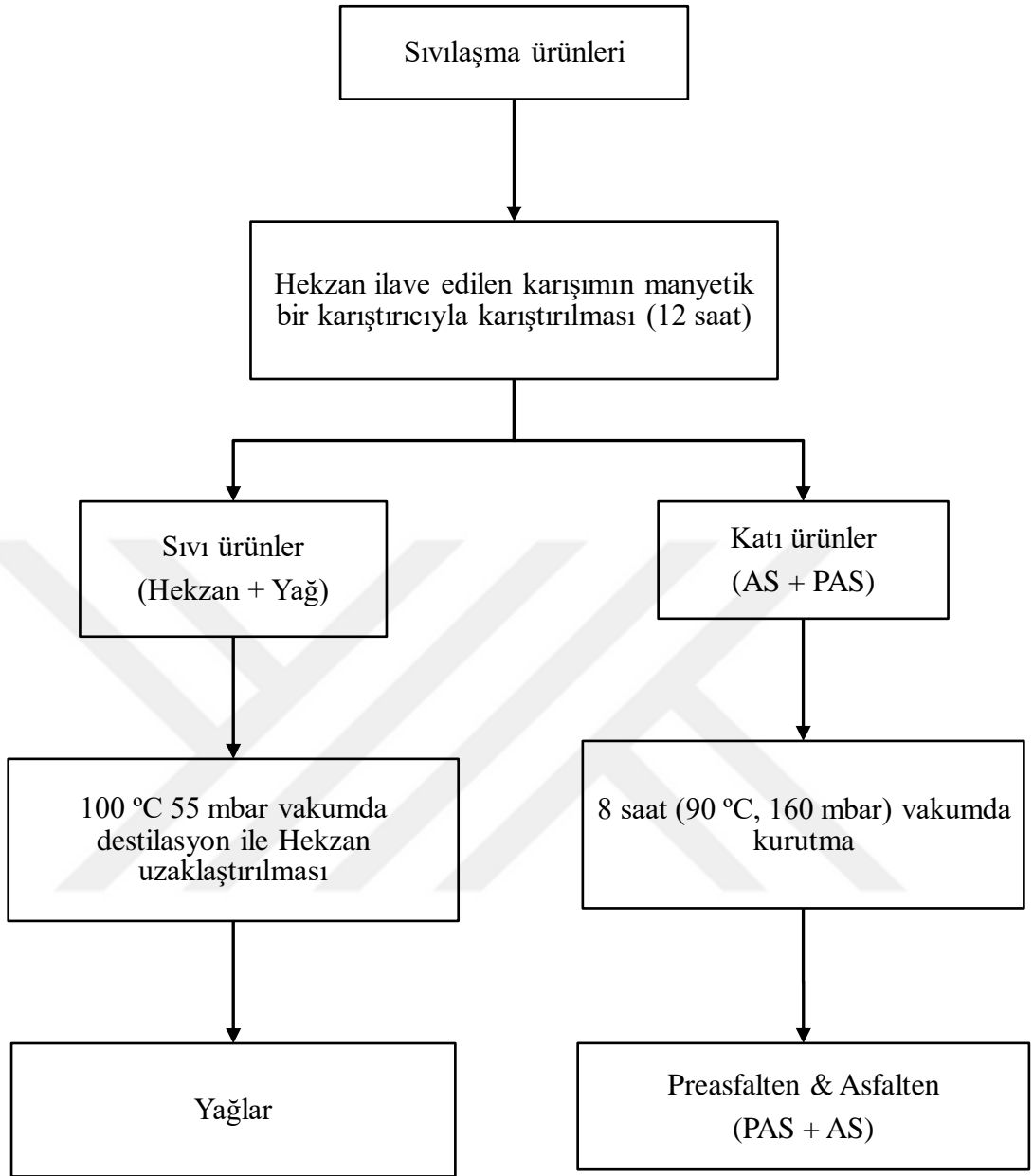
$$\% \text{ PAS} = \text{PAS (kkt, g)} / \text{örnek (kkt, g)} \times 100 \quad (6.3)$$

Asfalten (AS) verimi:

$$\% \text{ AS} = \text{AS (kkt, g)} / \text{örnek (kkt, g)} \times 100 \quad (6.4)$$

Yağ+gaz verimi (Y+G):

$$\% (\text{Yağ+gaz}) = \% \text{ Toplam dönüşüm (kkt)} - (\% \text{ PAS} + \% \text{ AS}) \quad (6.5)$$



şekil 6.3. Sıvılaşma ürünlerinin sınıflandırılması

6.4. Ham Örnek ve Ürünlerin Analizleri

6.4.1. Kısa analizler

Deneylerde kullanılan numunelerin kısa analizleri aşağıda kısaca açıklanmıştır.

Nem tayini: Seramik krozenin içerisine 8 g katı numune konularak fırında 105 °C sıcaklıkta ağırlığı sabit kalıncaya kadar (yaklaşık olarak 4 saat) bekletilmiştir. Numunenin nem miktarı Denklem 6.6'da verilen eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır [79].

$$\% Nem = \frac{(m_1 - m_2)}{m} \times 100 \quad (6.6)$$

m_1 : Alınan örnek ağırlığı + kurutma kabının ağırlığı, (g)

m_2 : Kurutulmuş örnek + kurutma kabının ağırlığı, (g)

m : Örnek miktarı, (g)

Kül tayini: ASTM D2584'ye göre, duyarlı olarak tartılmış yaklaşık 1 g numune 650 °C'de bir kül fırınında yakılarak sabit tartıma getirilmiştir. Numunenin kül miktarı Denklem 6.7'de verilen eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\% Kül = \frac{a}{m} \times 100 \quad (6.7)$$

Burada; a ; Kül miktarını (g), m ; ham numune ağırlığını (g) ifade etmektedir.

Uçucu madde tayini: Hassas olarak tartılmış yaklaşık 1g örnek kapaklı bir kroze içerisinde, 900 °C sıcaklıktaki kül fırınında 7 dakika ısıtılıp, tartım farkından uçucu madde miktarı hesaplanmıştır. Örneğin uçucu madde miktarı Denklem 6.8'de verilen eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\% VM = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 - M_1 \quad (6.8)$$

Burada;

m_1 : Kapaklı boş krozenin ağırlığı (g),

m_2 : Isıtma işleminden önce içerisindeki numune ve krozenin ağırlığı (g),

m_3 : Isıtma işleminden sonra içerisindeki kalıntı ve krozenin ağırlığı(g),

M_1 : Örneğin nem içeriği (%),

VM : Örneğin uçucu madde miktarı (%).

Sabit karbon: Nem, kül ve uçucu madde yüzdelerinin toplamı 100'den çıkarılmasıyla hesaplanmıştır (Denklem 6.9).

$$\text{Sabit karbon} = 100 - (\% VM + \% Kül + \% Nem) \quad (6.9)$$

6.4.2. Elementel analizler

Hem deneysel çalışmada kullanılan hammaddelerin hem de sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen kalıntının (çar) elementel analizleri yapılmıştır. Elementel analizler İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde (İBTAM) bulunan LECO marka CHNS-932 cihazı ile yapılmıştır. C, H, N ve S yüzdeleri toplamının 100'den çıkarılmasıyla yüzde oksijen "O" miktarı hesaplanmıştır;

$$\% O = 100 - (\% C + \% H + \% N + \% S) \quad (6.10)$$

6.4.3. Isıl değer analizleri

Numunelerin kesikli bir reaktörde sıvılaştırılması sonucunda elde edilen çarların yakıt özelliklerinin ve ham örneğin ısıl değerinin belirlenebilmesi için ısıl değer analizleri yapılmıştır. Analizler, İnönü Üniversitesi Akaryakıt/Petrol Analizi Laboratuvarı (İNÖNÜ-PAL)'nda yapılmıştır.

6.4.4. GC-MS analizleri

Katalitik ve katalitik olmayan koşullarda katının sıvılaştırılması sonucunda elde edilen hafif sıvı ürünlerin (yağlar) nitel ve nicel analizleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde bulunan, Çizelge 6.3'de verilen çalışma koşullarında, Agilent 6890N GC ve 5973 MS düzeneği kullanılarak yapılmıştır. Yağ grubundaki bileşenlerin analizlerini yapabilmek için elde edilen yağ çok ince süzgeç kâğıdından geçirilerek, elde edilen temiz yağ örnekleri hacimce 1:1 hekzan karışımları hazırlanarak analizleri yapılmıştır.

Çizelge 6.3. GC-MS çalışma koşulları

MS parametreleri	EM voltajı: 47 V Çözücü bekleme süresi:1,00 dk
Detektör set parametreleri	Isıtma: 250 °C H ₂ akışı: 40 mL/dk Hava akışı: 450 mL/dk,
Kolon parametreleri	Kolon: HP-INNOWAX Capillary nominal Film kalınlığı: 0,25 µm Uzunluk: 60 m Çap: 250 µm Mode: Sabit akış Detektör: MSD Basınç: 27,27 psi Akış: 1,7 mL/dk Ortalama hız: 34 cm/s
Giriş parametreleri	Kullanılan gaz: He Isıtma: 250 °C Basınç: 27,25 psi Toplam akış: 54,9 mL/dk
Enjektör özellikleri	Hacmi: 2µL

7. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

7.1. Deneyde Kullanılan Örneklerin Analiz Sonuçları

Deneyisel çalışmalarda linyit olarak Tunçbilek linyiti ve biyokütle olarak Spirulina olarak adlandırılan mavi-yeşil alg türü kullanılmıştır. Kullanılan linyit ve mavi-yeşil algin kısa, elementel ve ısıl değer analiz sonuçları çizelge 7.1’de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Linyit ve biyokütlenin kısa, elementel ve ısıl değer analiz sonuçları

Kısa analizler (% , hkt)	Linyit	Alg
Nem	17,9	8,61
Kül	38,31	15,91
VM	12,57	68,67
Sabit Karbon*	31,22	6,81
Elementel analiz (% , kkt)		
C	67,13	35,2
H	4,68	5,2
N	2,62	2,1
S	3,64	0,69
O*	21,93	56,81
(H/C) _{atomik}	0,84	1,77
Üst Isıl değer, kcal/kg	5.210	4.880

*:Farktan hesaplanmıştır, hkt: Havada kurutulmuş temel, kkt: Kuru külsüz temel.

7.2. Sıvılaştırma Deney Sonuçları

Yapılan deneyler sonucunda elde edilen çar verimleri ve toplam dönüşümler Çizelge 7.2’de verilmiştir.

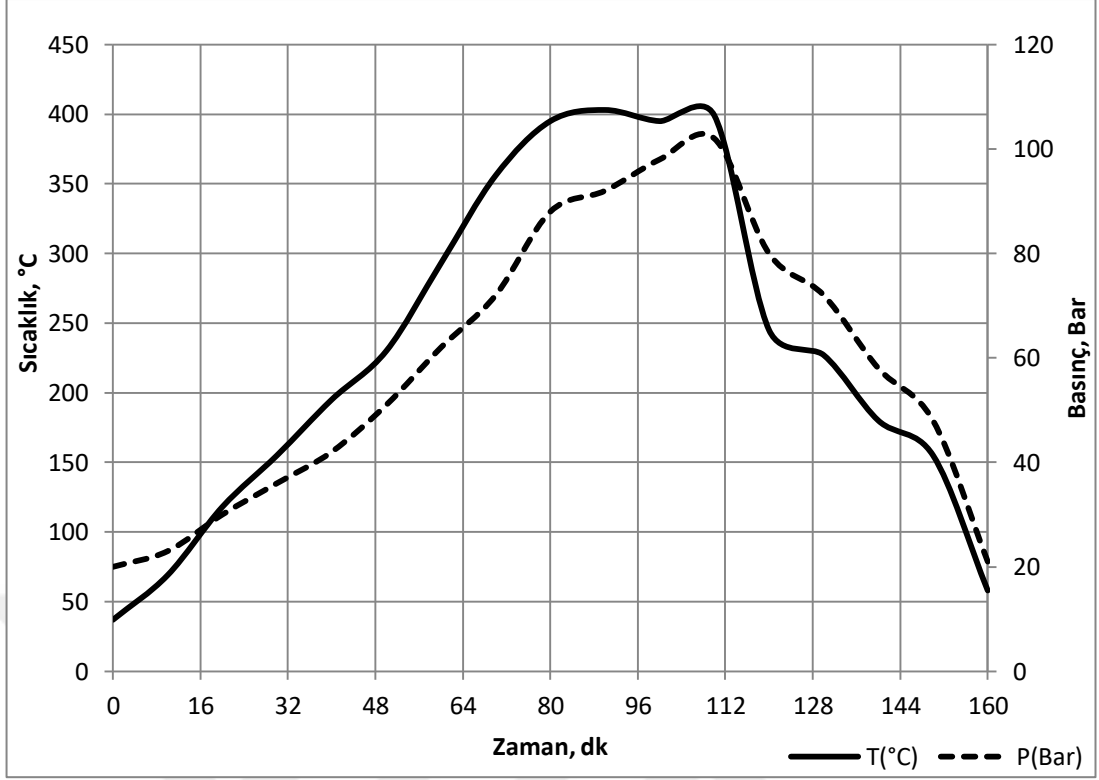
Çizelge 7.2. Sıvılaştırma deney koşulları ve sıvılaştırma sonuçları

Deney No	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Ç/K oranı	B/L oranı	Katalizör der.,(%)	Katalizör Türü	Çar verimi, %, kkt	Toplam dönüşüm %, kkt
1	400	30	1	1	-	-	35,58	64,42
2	400	60	1	1	-	-	31,46	68,54
3	400	90	1	1	-	-	30,2	69,8
4	400	30	2,5	1	-	-	32,05	67,95
5	400	60	2,5	1	-	-	28,76	71,24
6	400	90	2,5	1	-	-	26,83	73,17
7	400	30	5	1	-	-	30,05	69,95
8	400	60	5	1	-	-	27,18	72,82
9	400	90	5	1	-	-	24,97	75,03
10	320	60	3	1	-	-	47,13	52,87
11	320	60	3	2,5	-	-	36,68	63,32
12	320	60	3	5	-	-	31,46	68,54
13	360	60	3	1	-	-	39,24	60,76
14	360	60	3	2,5	-	-	29,53	70,47
15	360	60	3	5	-	-	23,44	76,56
16	400	60	3	1	-	-	33,77	66,23
17	400	60	3	2,5	-	-	24,02	75,98
18	400	60	3	5	-	-	17,67	82,33
19	380	60	3	4	3	Mo(CO) ₆	19,64	80,36
20	380	60	3	4	3	Fe ₃ O ₄	20,52	79,48
21	380	60	3	4	-	-	22,88	77,12

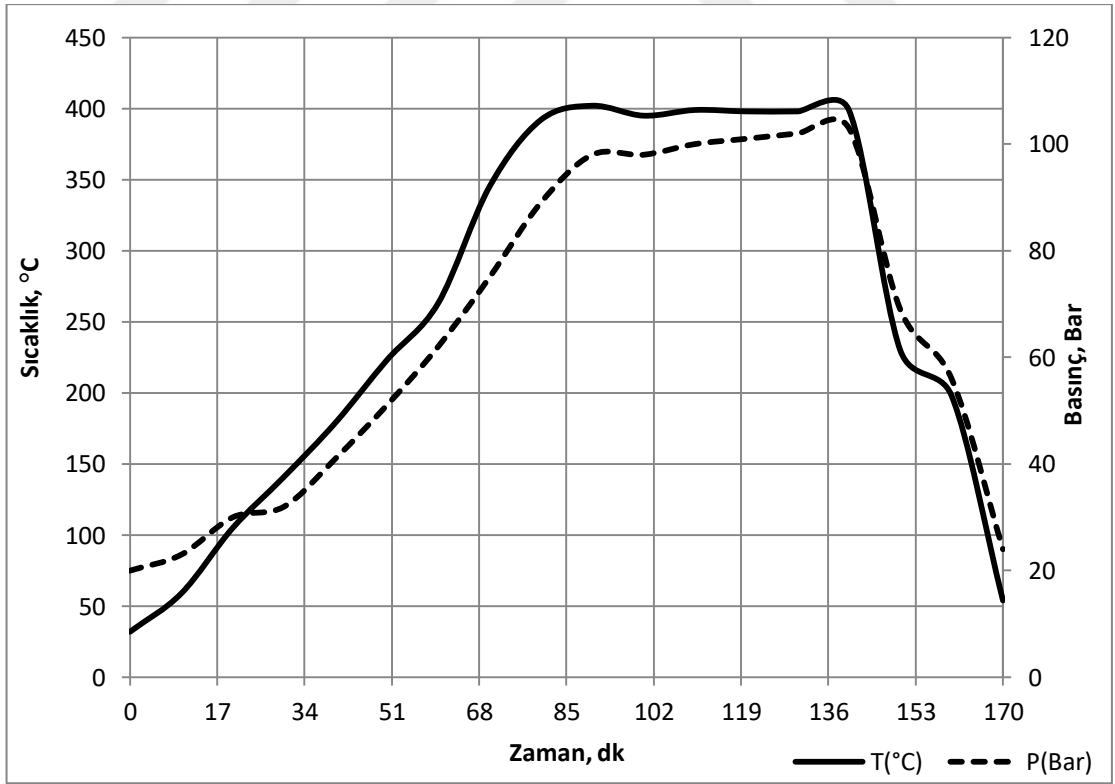
*: Farktan hesaplanmıştır; Ç/K: Çözücü/Katı; B/L: Biyokütle/Linyit

7.2.1. Reaksiyon ortamının basınç ve sıcaklık değerlerinin zamanla değişimleri

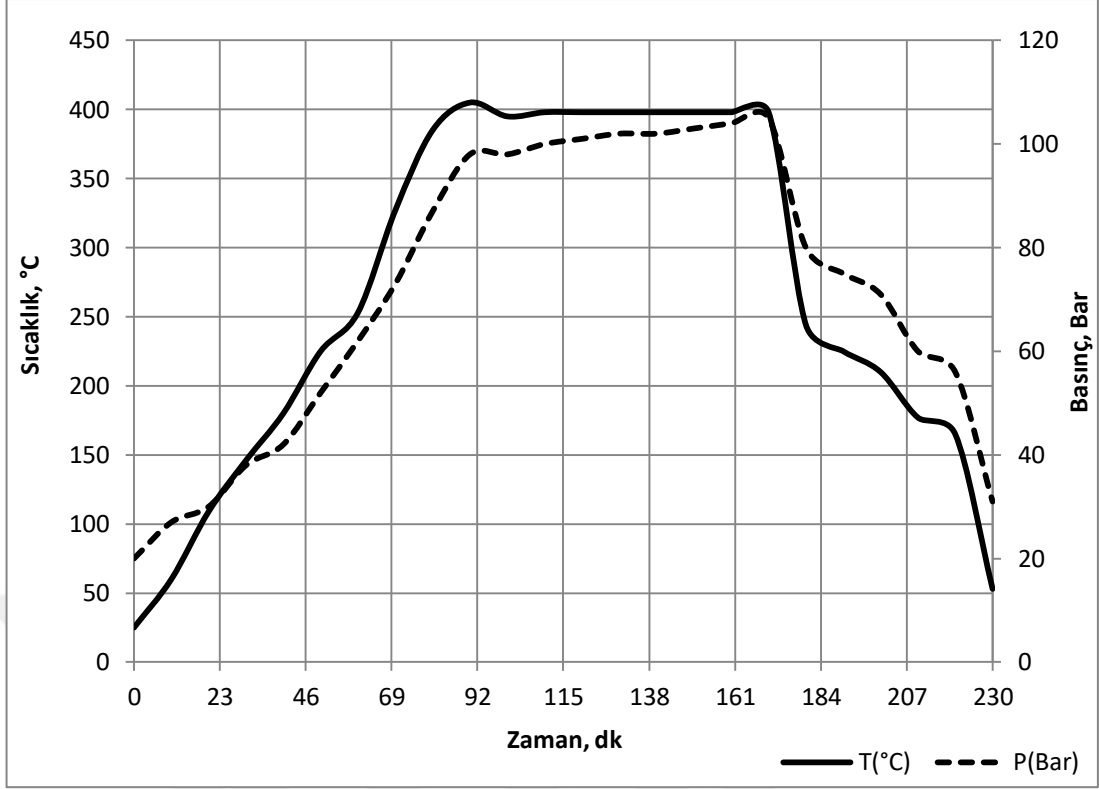
Sıvılaştırma deneylerinin gerçekleştirilmesi esnasında, reaksiyon ortamının sıcaklık ve basınç değerlerinin zamanla değişimi Şekil 7.1-21’de gösterilmiştir. Şekillerden görüleceği üzere, sıvılaştırma deney düzeneğinin ortalama ısıtma hızı yaklaşık olarak 5 °C/dk’ dır. İstenilen reaksiyon sıcaklığına (Örneğin; 400 °C) yaklaşık olarak 90 dakikada ulaşılmıştır. Sistem istenilen reaksiyon sıcaklığına çıkarıldıktan sonra, bu sıcaklıkta belirtilen reaksiyon süresi kadar ısıtmaya devam edilmiştir. Şekillerden de görüleceği üzere, reaksiyon süresi boyunca istenilen reaksiyon sıcaklığında önemli ölçüde bir değişiklik olmamıştır. Bu durum, sıvılaştırma deneylerinin daha duyarlı bir şekilde gerçekleştirilmesinde etkili olmuştur. İstenilen reaksiyon koşulları elde edildiğinde reaksiyon ortam sıcaklığı bir soğutucu akışkan yardımı ile soğutulmuştur. Proses değişkenlerine bağlı olarak, zamanla reaksiyon sıcaklığı ve basıncında kısmi değişiklikler olmuştur. Özellikle, reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı ve biyokütle/linyit oranının artması ile toplam dönüşümün artması sonucunda ortam basıncı da artmıştır.



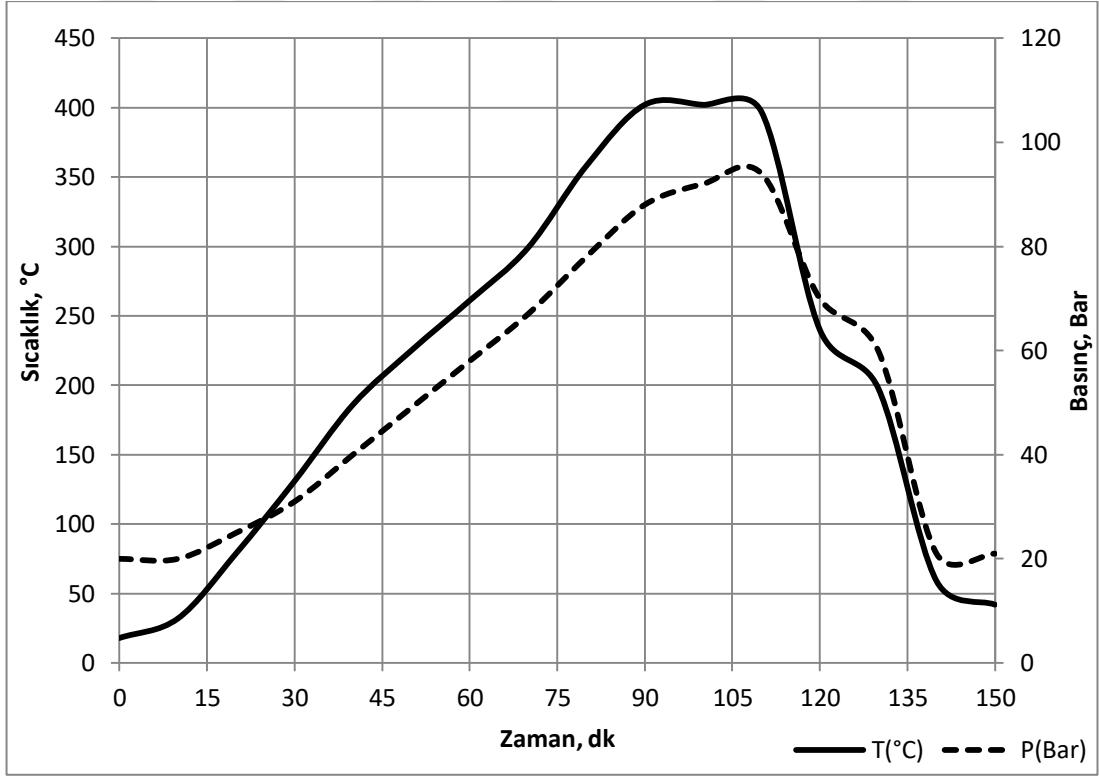
Şekil 7.1. 1'nolu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri



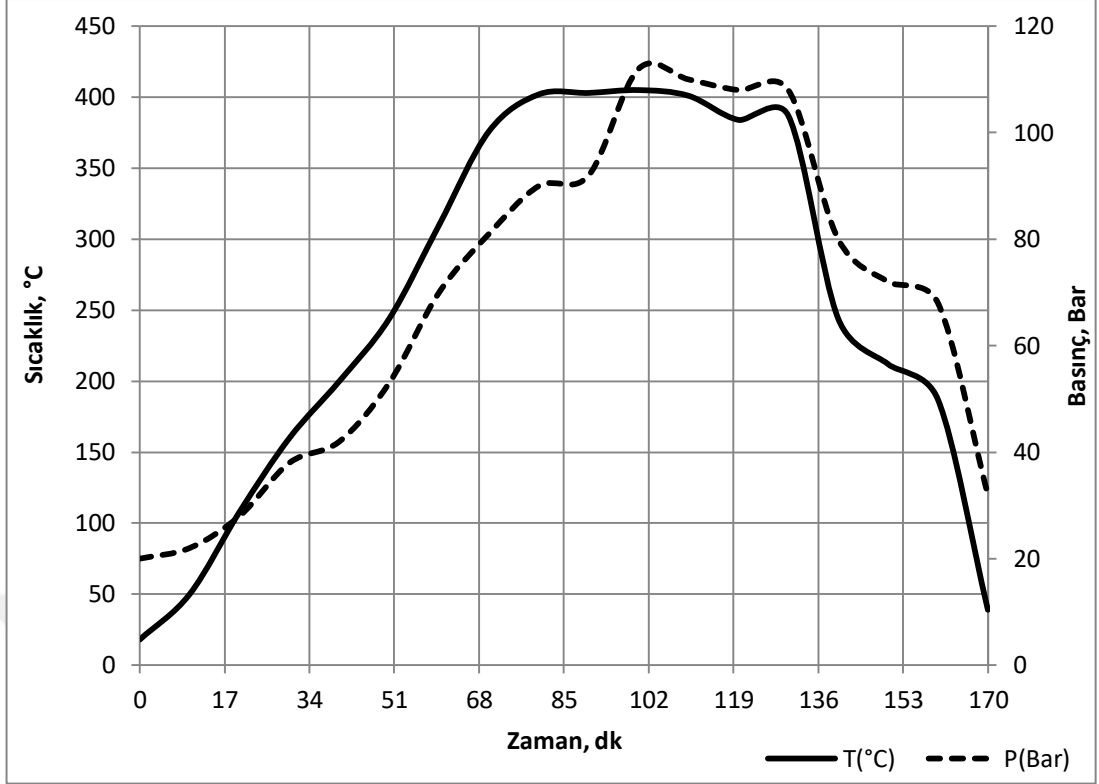
Şekil 7.2. 2'nolu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri



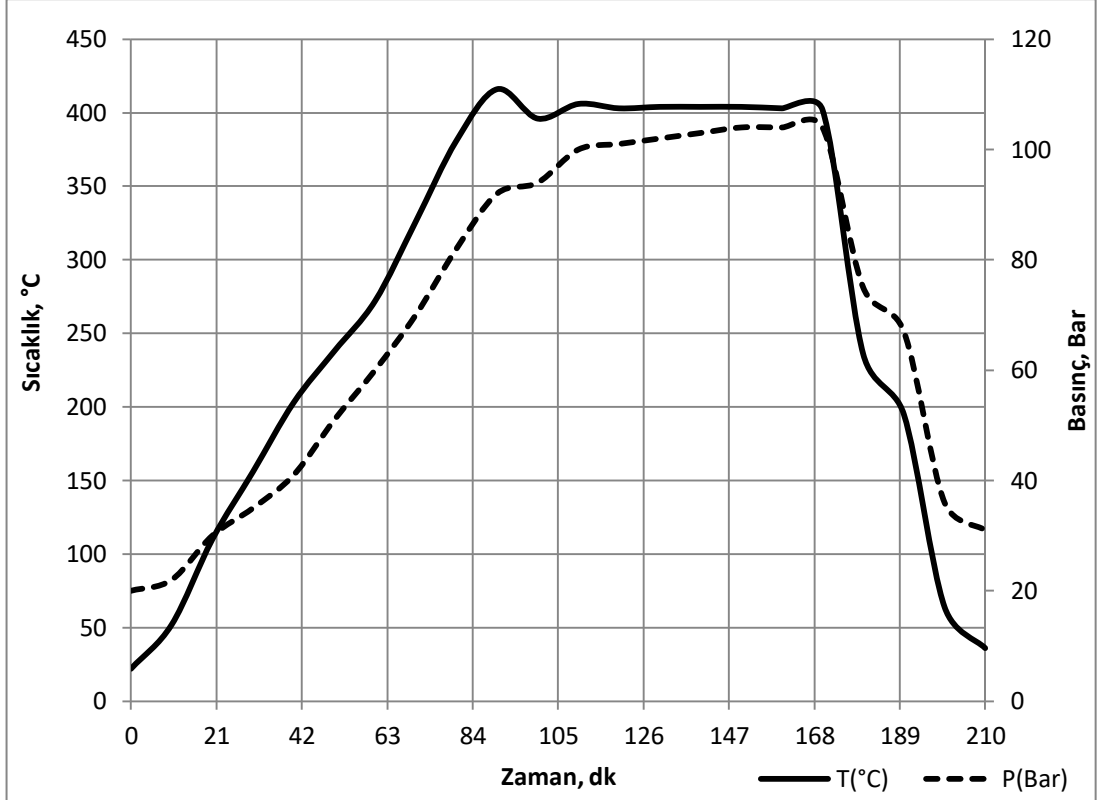
Şekil 7.3. 3'üncü deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri



Şekil 7.4. 4'üncü deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri



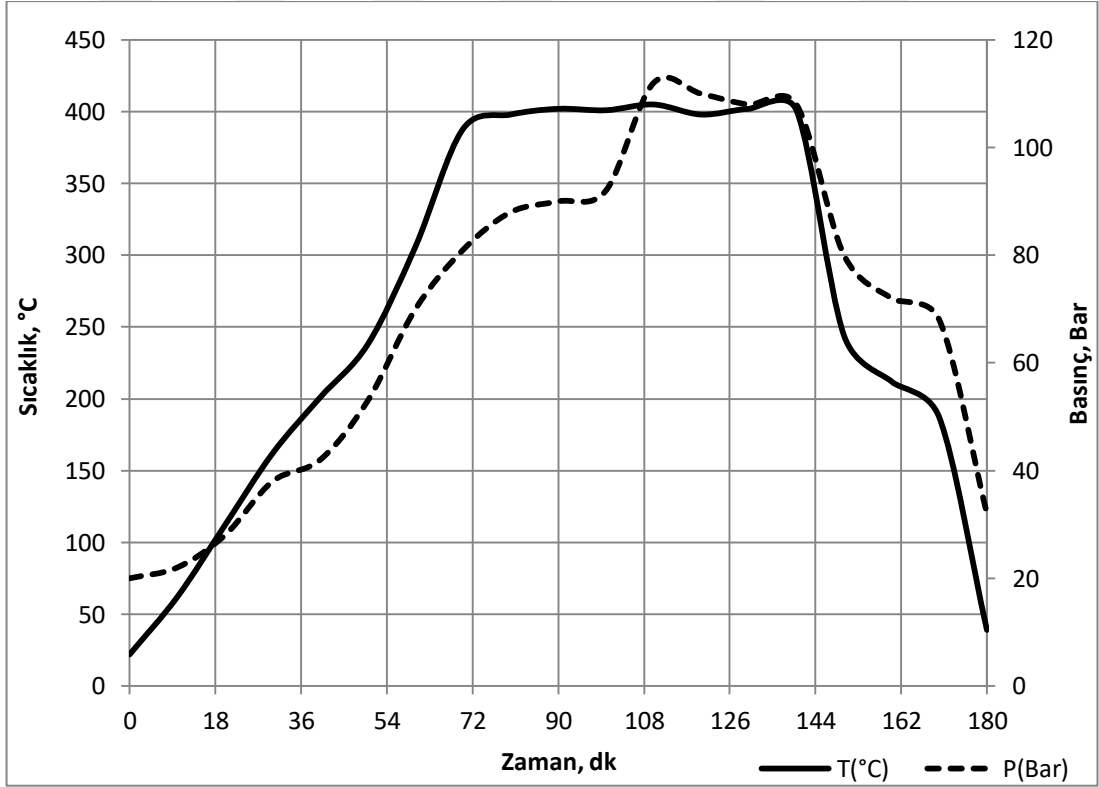
Şekil 7.5. 5'nolu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri



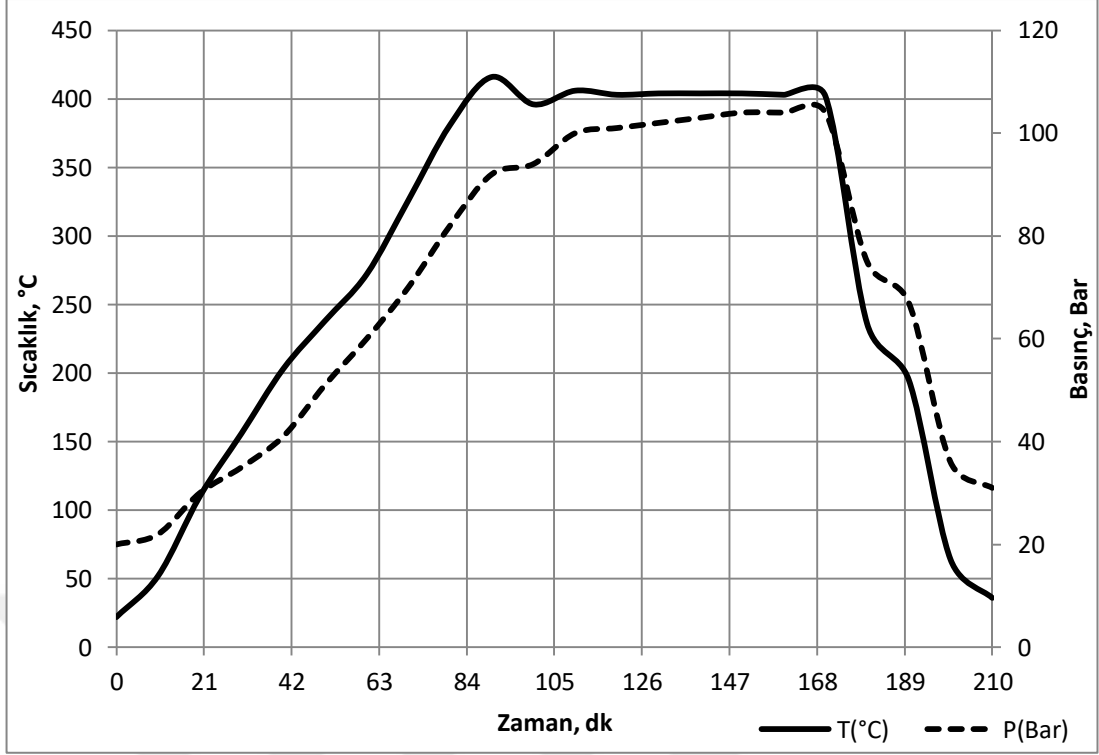
Şekil 7.6. 6'nolu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri



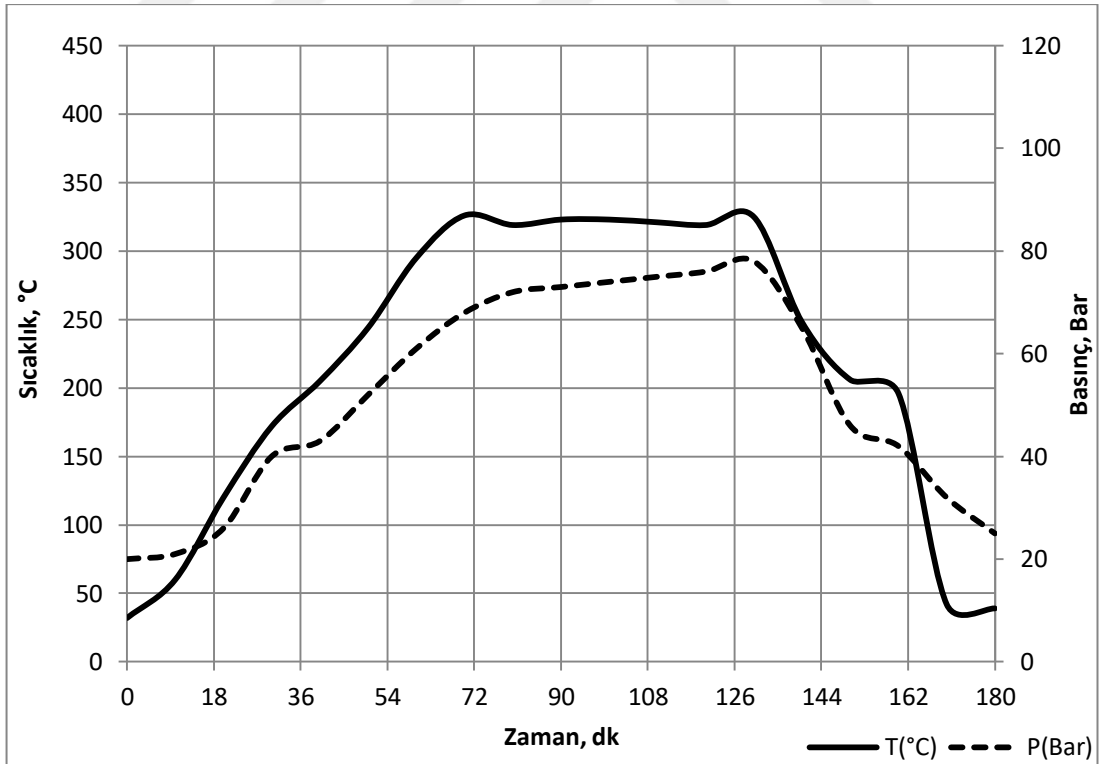
Şekil 7.7. 7'nolu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri



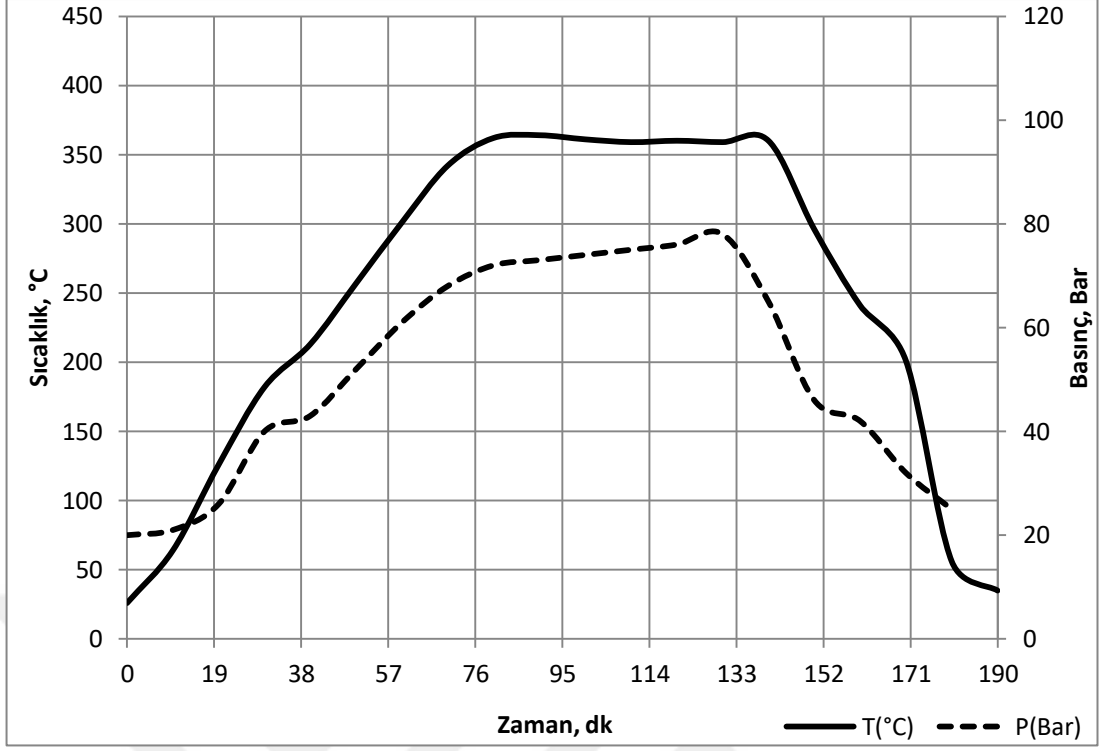
Şekil 7.8. 8'nolu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri



Şekil 7.9. 9'nolu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri



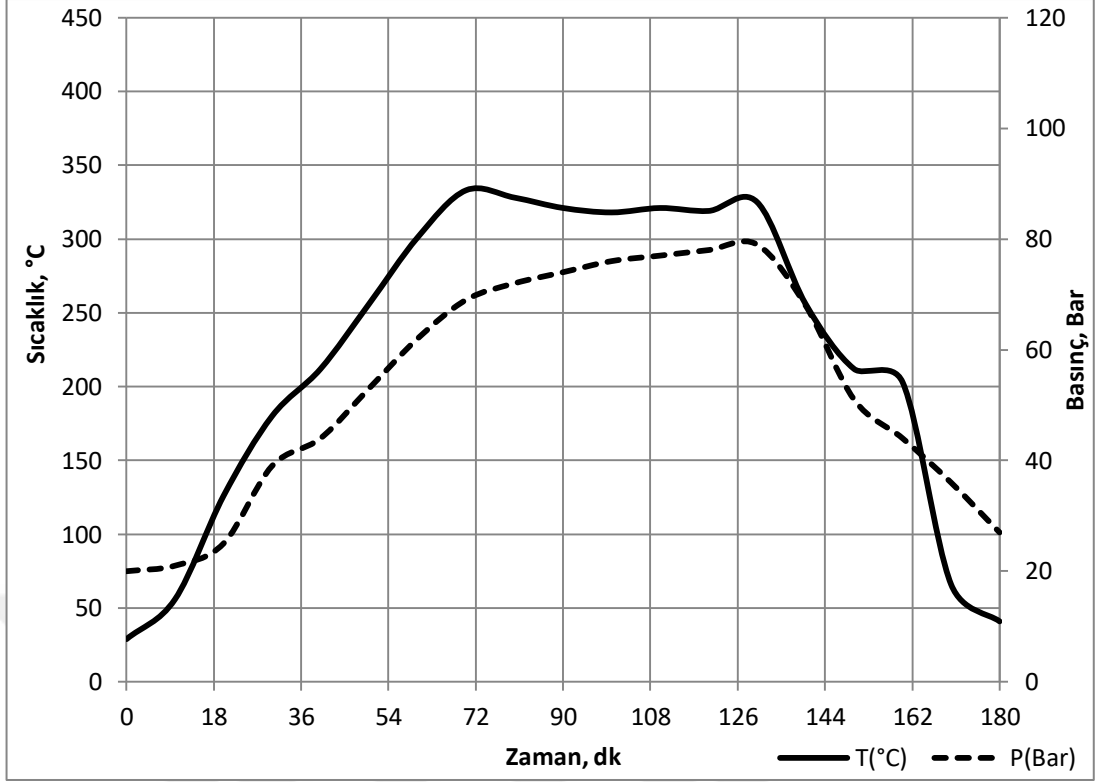
Şekil 7.10. 10'nolu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri



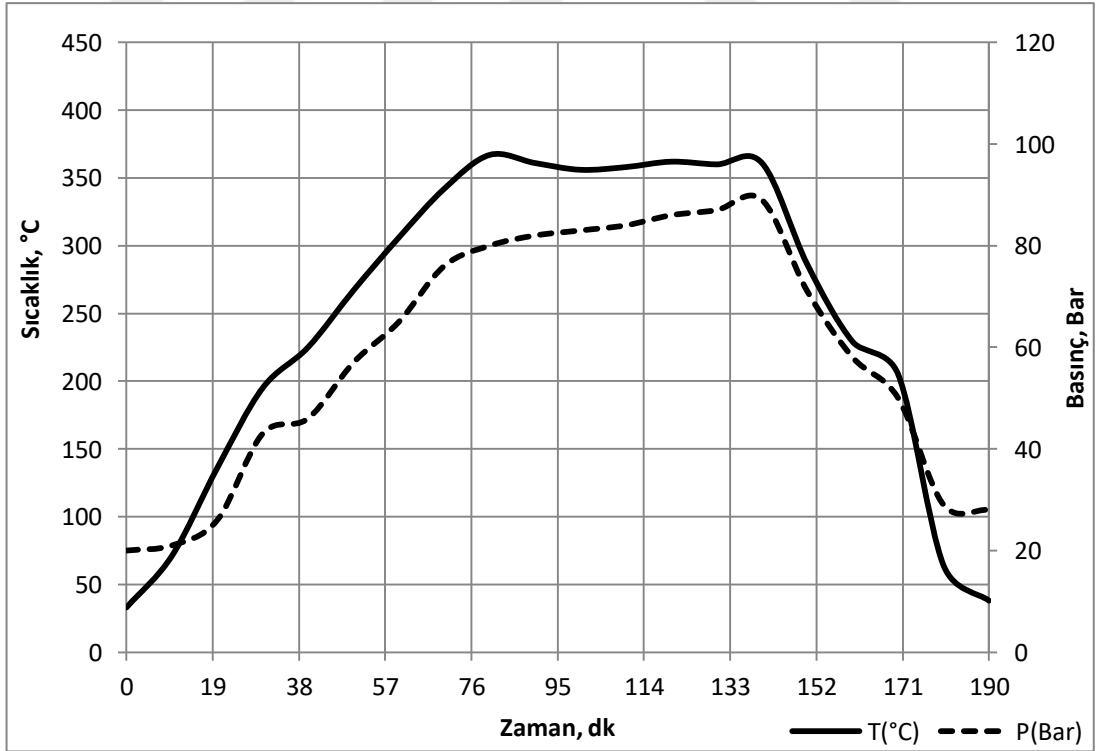
Şekil 7.11. 11'olu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri



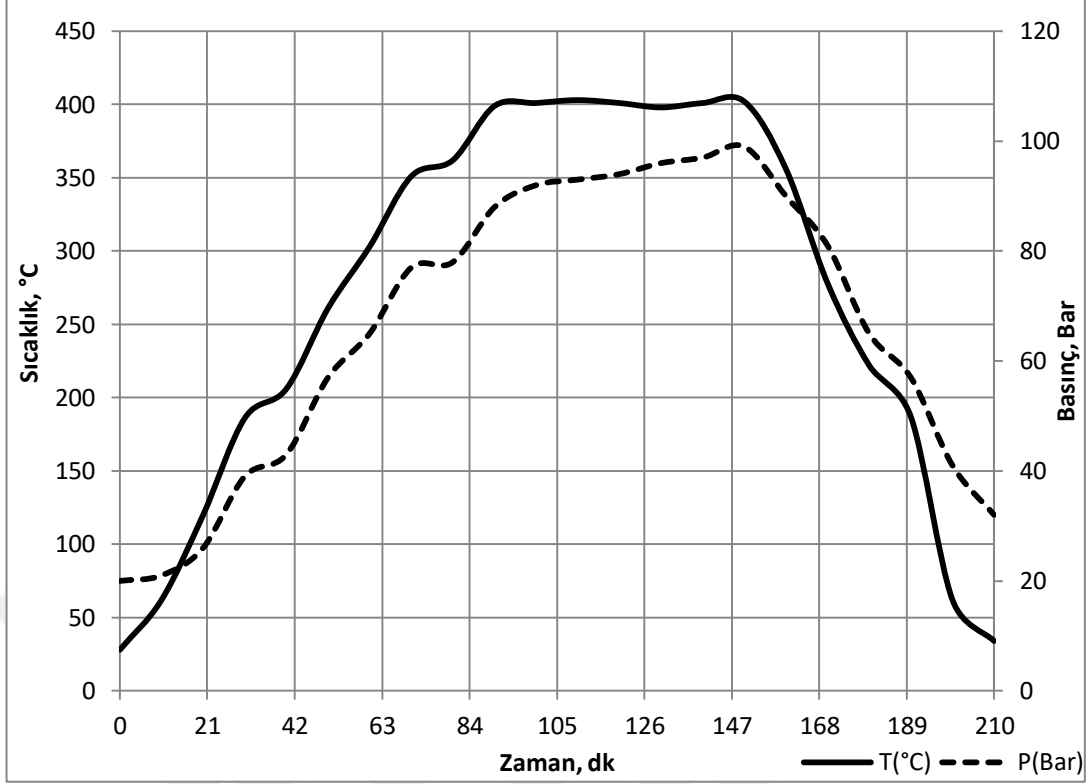
Şekil 7.12. 12'olu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri



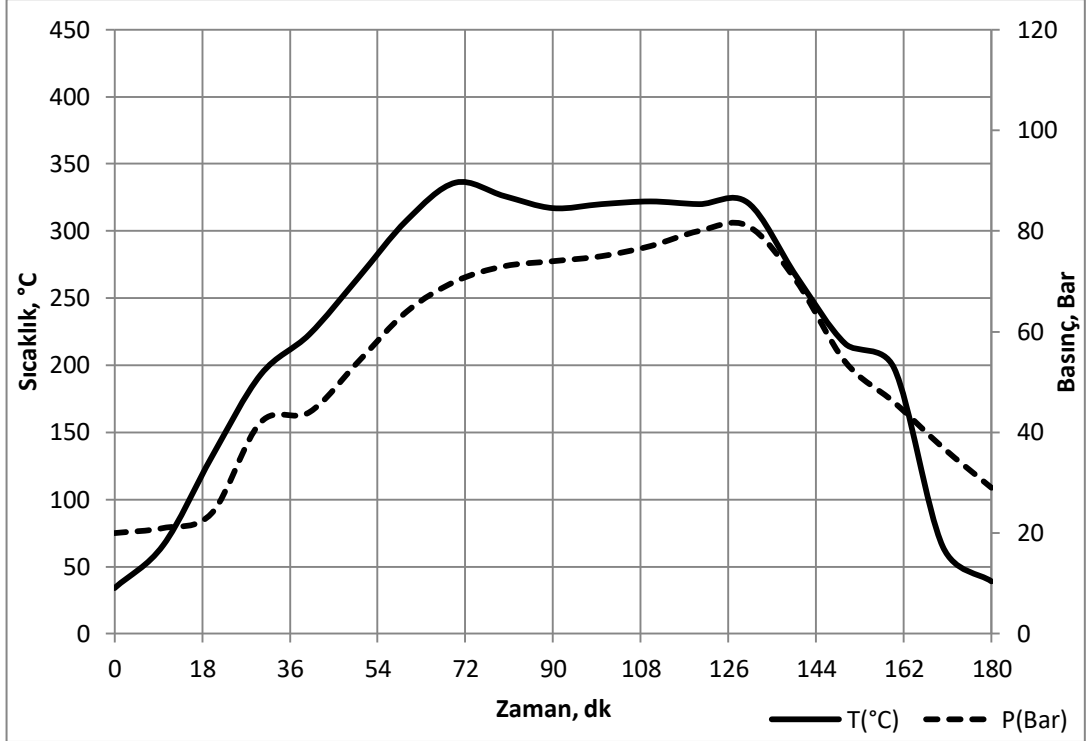
Şekil 7.13. 13'nolu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri



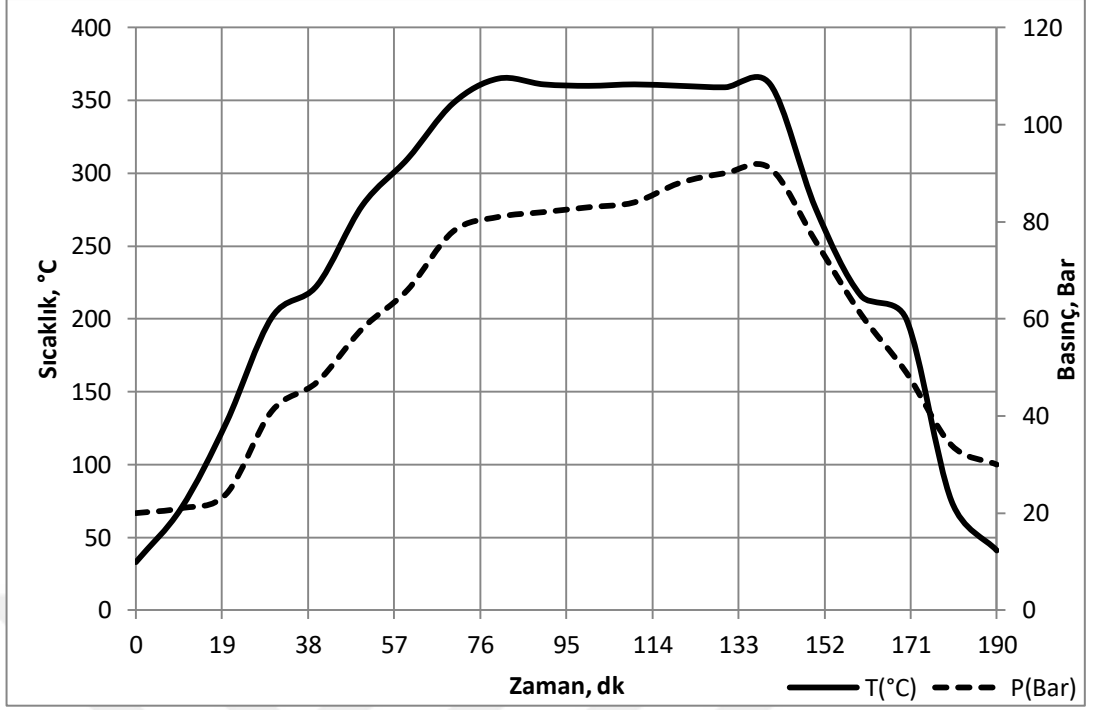
Şekil 7.14. 14'nolu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri



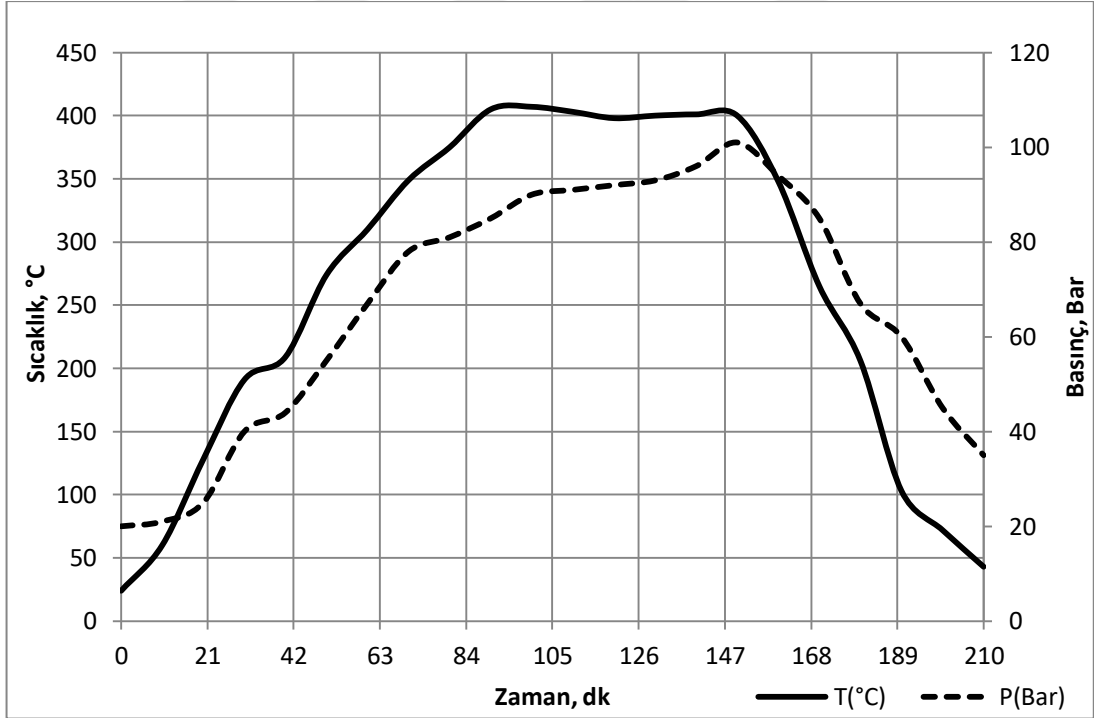
Şekil 7.15. 15'olu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri



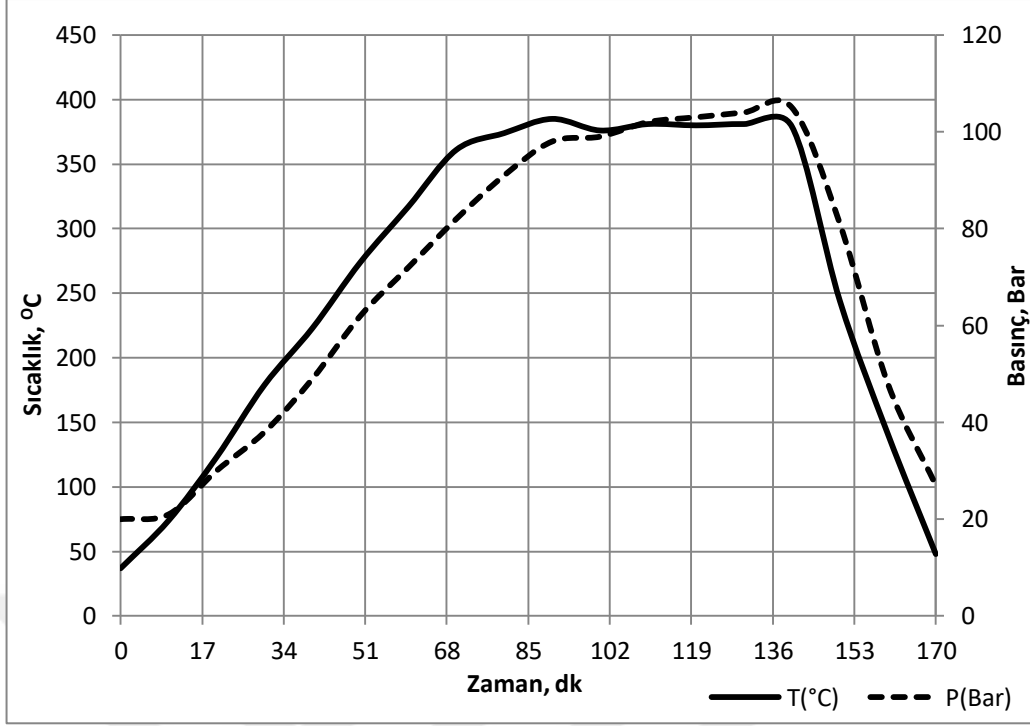
Şekil 7.16. 16'olu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri



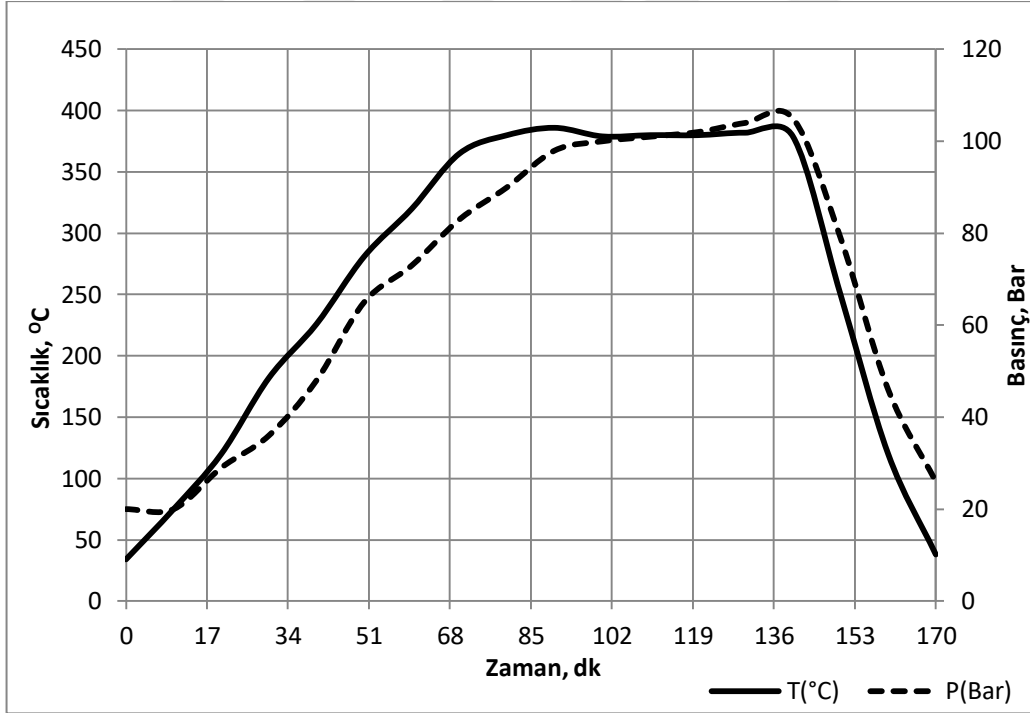
Şekil 7.17. 17'nolu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri



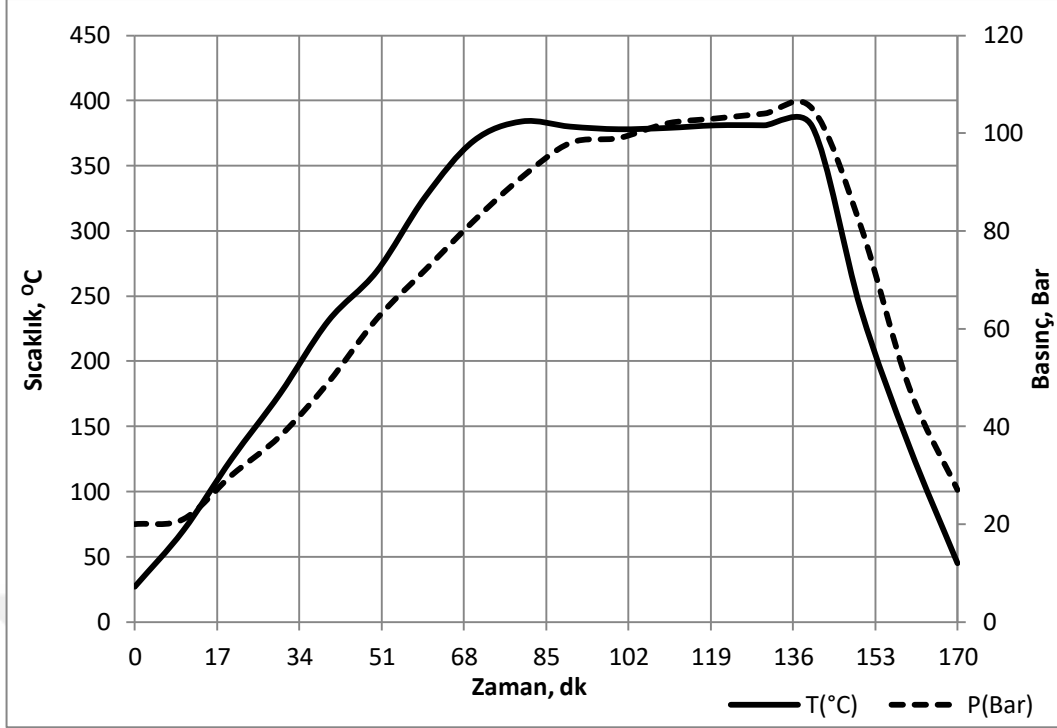
Şekil 7.18. 18'nolu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri



Şekil 7.19. 19'nolu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri



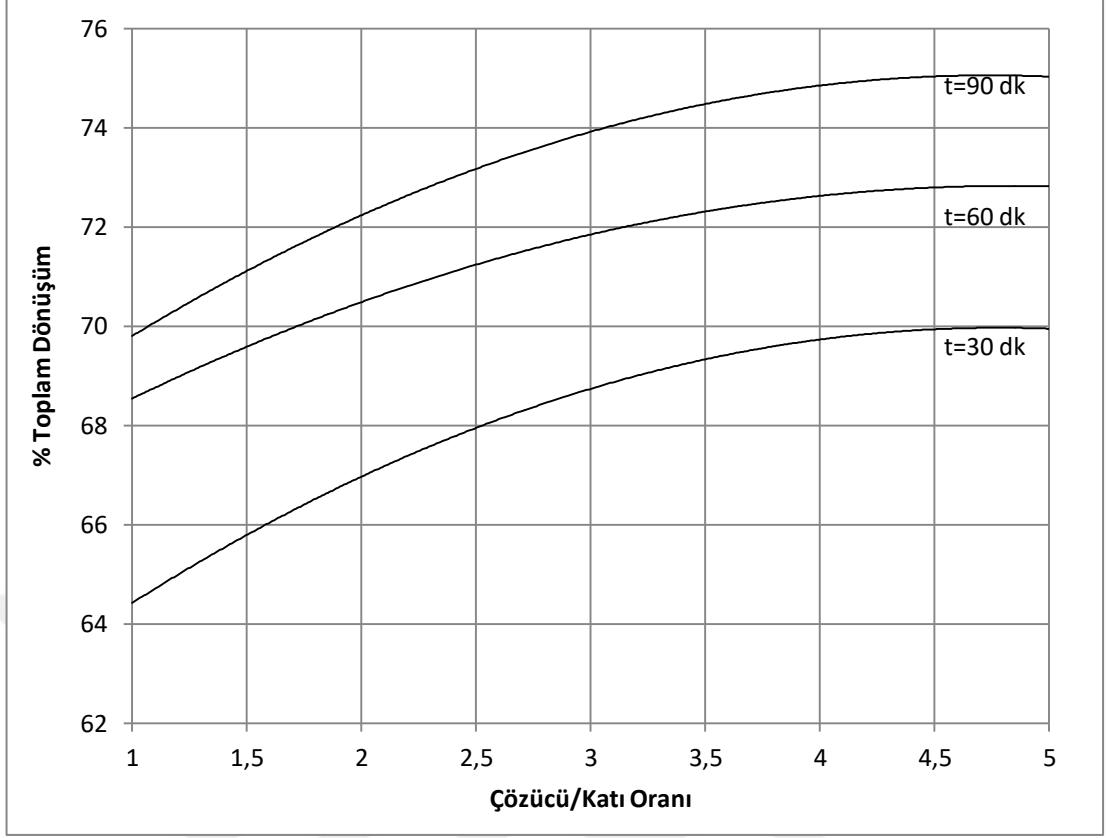
Şekil 7.20. 20'nolu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri



Şekil 7.21. 21'nolu deneyde zamanla meydana gelen basınç ve sıcaklık değişimleri

7.2.2. Farklı reaksiyon sürelerinde çözücü/katı oranının toplam dönüşüm üzerine etkisi

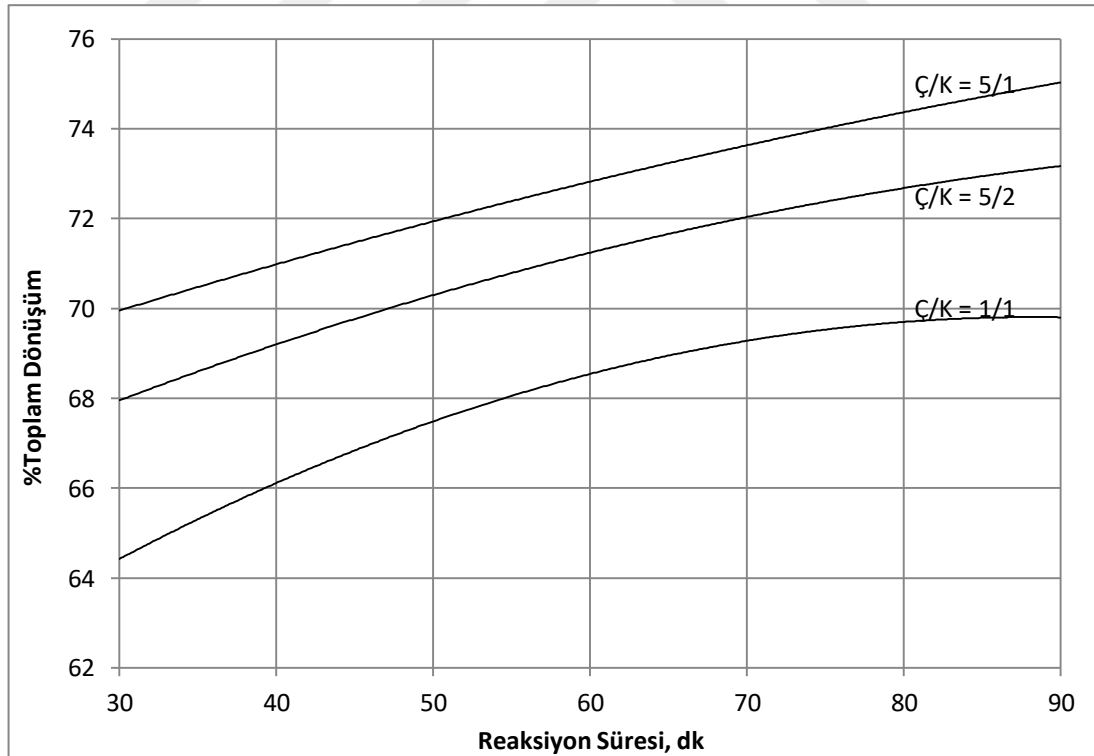
Şekil 7.22'de görüleceği üzere, reaksiyon süresi ve çözücü/katı oranının artması ile toplam dönüşüm artmıştır. Özellikle, çözücü/katı oranının 1'den 3,5'e kadar artması sonucunda toplam dönüşümde önemli ölçüde bir artış olurken, daha yüksek çözücü/katı oranlarında kısmi artışlar olmuştur. Çözücü olarak kullanılan tetralinin hidrojen verici özelliğinden dolayı, reaksiyon esnasında oluşan radikallerin çok hızlı bir şekilde hidrojen transferi sonucunda kararlı bileşenlere dönüşümü sonucunda toplam dönüşüm artmıştır. Ancak, zamanla oluşan radikallerin azalması ve aynı zamanda kararsız bileşenlerin doyurulması sonucunda yüksek çözücü/katı oranlarında toplam dönüşümde önemli ölçüde değişimler olmamıştır.



Şekil 7.22. Farklı reaksiyon süreleri ve çözücü/katı oranının toplam dönüşüm üzerine etkisi

7.2.3. Farklı çözücü/katı oranlarında reaksiyon süresinin toplam dönüşüm üzerine etkisi

Farklı çözücü/katı oranlarında reaksiyon süresinin toplam dönüşüm üzerindeki etkisi Şekil 7.23'de gösterilmiştir. Reaksiyon süresinin artması ile toplam dönüşüm artmıştır. Ancak, düşük çözücü/katı oranlarında (çözücü/katı oranı: 1/1) yaklaşık olarak 70 dk reaksiyon süresine kadar toplam dönüşümde çok hızlı bir artış olurken, daha sonra kısmi bir artış gerçekleştirmiştir. Yüksek çözücü/katı oranlarında ise, reaksiyon süresinin artması ile toplam dönüşüm de artmıştır. Sıvılaştırma prosesi esansında oluşan kararsız bileşiklerin etkin bir şekilde doyurulabilmesi için reaksiyon ortamında yeterli miktarda hidrojen bulunmalıdır. Dolayısıyla, yüksek çözücü/katı oranlarında yeterli miktarda hidrojen bulunduğundan toplam dönüşüm artarken, düşük çözücü/katı oranlarında ortamda yeterli miktarda hidrojen bulunmadığından etkin bir hidrojen transferi sağlanmadığından toplam dönüşümde kısmi artışlar gerçekleşmiştir.

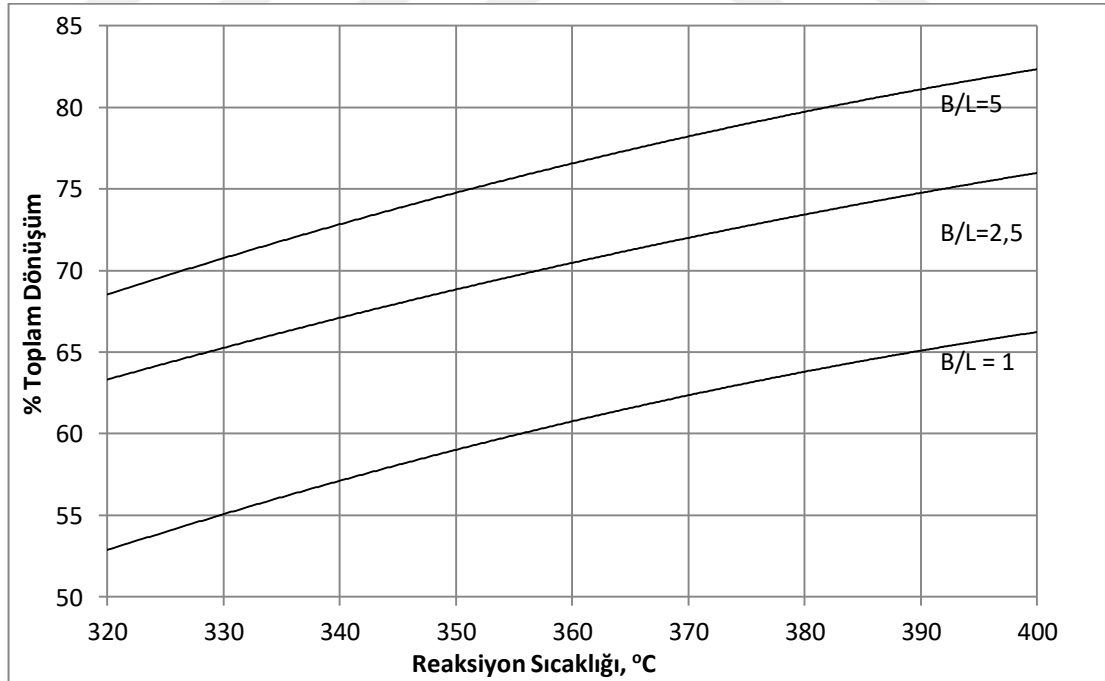


Şekil 7.23. Farklı çözücü/katı oranları ve reaksiyon sürelerinin toplam dönüşümüne etkileri

7.2.4. Farklı biyokütle/linyit oranlarında reaksiyon sıcaklığının toplam dönüşüm üzerine etkisi

Kömür ya da kömür ve biyokütlenin birlikte sıvılaştırılmasında en önemli parametrelerden birisi reaksiyon sıcaklığıdır. Aynı zamanda, sıvılaştırma esnasında oluşan radikallerin hızlı bir şekilde kararlı hale dönüşebilmeleri için etkin bir hidrojen transfer mekanizması da önemlidir. Bundan dolayı, bu çalışmada reaksiyon sıcaklığı ve biyokütle/linyit oranının toplam dönüşüm ve sıvılaştırma verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

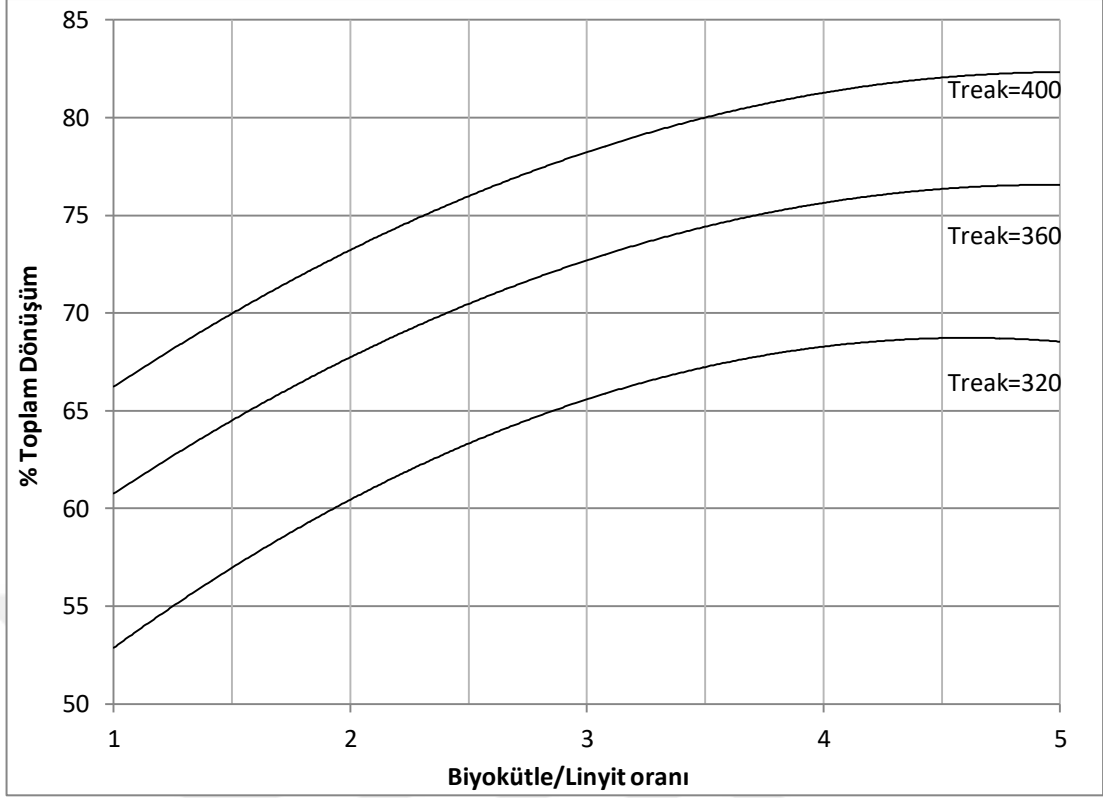
Farklı biyokütle/linyit oranlarında reaksiyon sıcaklığının toplam dönüşüm üzerindeki etkisi Şekil 7.24'de gösterilmiştir. Şekil 7.24'de görüleceği üzere, hem reaksiyon sıcaklığı hem de biyokütle/linyit oranının artması ile toplam dönüşüm artmıştır. Düşük reaksiyon sıcaklıklarında kömür ve biyokütlenin yavaş parçalanarak radikallere dönüşümü sonucunda toplam dönüşüm azalırken, yüksek reaksiyon sıcaklığı ve biyokütle/linyit oranlarında ise etkin bozunma ve oluşan radikallerin hızlı bir şekilde hidrojenle doyurulması sonucunda ise toplam dönüşümde çok hızlı bir artış gözlenmiştir.



Şekil 7.24. Farklı biyokütle/linyit oranları ve reaksiyon sıcaklıklarının toplam dönüşüme etkileri

7.2.5. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında biyokütle/linyit oranlarının toplam dönüşüm üzerine etkisi

Farklı reaksiyon sıcaklıklarında biyokütle/linyit oranının toplam dönüşüm üzerindeki etkisi Şekil 7.25’de gösterilmiştir. Şekil 7.25’de görüleceği üzere, biyokütle/linyit oranının 1/1’den 3/1’e artması ile toplam dönüşümde çok hızlı bir artış gözlenirken, yüksek biyokütle/linyit oranlarında ise toplam dönüşümdeki artış yavaşlamaktadır. Aynı biyokütle/linyit oranlarında reaksiyon sıcaklığının artması ile toplam dönüşümde önemli ölçüde artışlar gözlenmiştir. En yüksek toplam dönüşüm 400 °C’de elde edilmiştir. Sıvılaştırma prosesinde kömür ve biyokütlenin etkin bir şekilde parçalanıp radikallere dönüşebilmesi için reaksiyon sıcaklığının artması önemlidir. Aynı zamanda, biyokütle/linyit oranının artması ile de radikal oluşum hızı artmaktadır. Sonuç olarak, hem reaksiyon sıcaklığı hem de biyokütle/linyit oranının artması sıvılaştırma verimi üzerinde sinerjetik bir etki yapmaktadır. Düşük reaksiyon sıcaklıklarında, kömür ve biyokütlenin yavaş ya da etkin bir şekilde bozunmaması sonucunda, radikal oluşum hızı azalmakta ve dolayısıyla toplam dönüşüm azalmaktadır. Yüksek reaksiyon sıcaklığı ve biyokütle/linyit oranlarında ise etkin bozunma ve oluşan radikallerin hızlı bir şekilde hidrojenle doyurularak kararlı bileşiklere dönüşmesi sonucunda toplam dönüşümde çok hızlı bir artış gözlenmiştir.

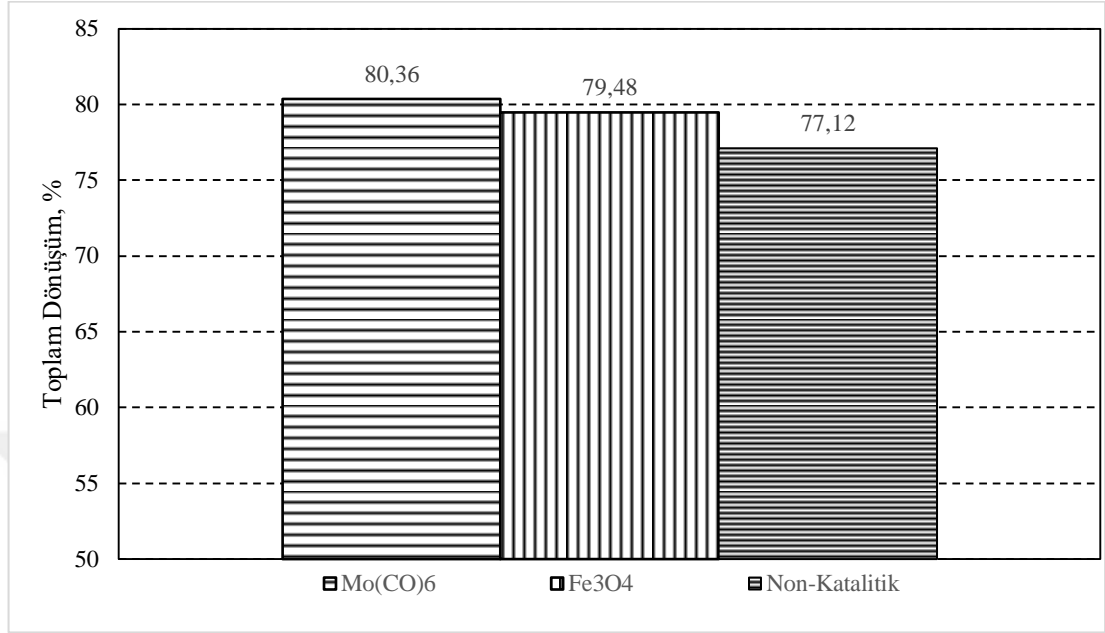


Şekil 7.25. Farklı reaksiyon sıcaklıklarında biyokütle/linyit oranı ile toplam dönüşümdeki değişim

7.2.6. Katalizör türünün toplam dönüşüm üzerine etkisi

Kömür ve biyokütle sıvılaştırılmasında katalizör türü ve derişiminin hem toplam dönüşüm hem de hafif sıvı yakıt (yağlar) ürün verimi üzerinde önemli etkileri vardır. Bundan dolayı, bu çalışmada katalitik ve katalitik olmayan koşullardaki toplam dönüşüm oranlarının belirlenmesi için katalizör türü olarak $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ve Fe_3O_4 kullanılarak optimum koşullarda (380 °C, 60 dk, çözücü/katı oranı 3/1, biyokütle/linyit oranı 4/1) ve katalizör derişimi % 3 alınarak sıvılaştırma işlemleri yapılmıştır. Optimum koşullarda katalizör türünün ve katalitik olmayan koşulların toplam dönüşüm üzerindeki etkisi Şekil 7.26'da gösterilmiştir. Şekil 7.26'da görüleceği üzere, katalitik koşullardaki toplam dönüşüm katalitik olmayan koşullara göre yüksektir. Katalizör olarak kullanılan $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ve Fe_3O_4 'ün toplam dönüşüm üzerindeki etkisi yaklaşık olarak aynıdır. Buna göre, toplam dönüşüm oranları temel alındığında, katalitik ve katalitik olmayan koşullardaki sıvılaştırma verimleri açısından önemli bir farkın olmadığı söylenebilir. Ancak, katalizör türü ve

derişiminin sıvılaşma ürünlerinden hafif sıvı yakıt (yağlar) verimi üzerinden önemli etkileri vardır [80].



Şekil 7.26. Katalitik ve katalitik olmayan koşullardaki toplam dönüşüm oranları

7.3. Çarların Elementel Analizleri

Tunçbilek linyiti ve alglerin katalitik ve katalitik olmayan koşullarda kesikli bir reaktörde sıvılaştırılması sonucunda elde edilen çarların elementel analizleri Çizelge 7.3'de verilmiştir. Çizelge 7.3'de görüleceği üzere, çarların elementel analiz içerikleri ham örneklerle (linyit ve alg) (Çizelge 7.1) karşılaştırıldığında, çarların karbon, hidrojen, kükürt ve azot içeriklerinin azaldığı, oksijen içeriğinin ise arttığı gözlemlenmiştir. Sıvılaştırma proses koşullarına bağlı olarak, çarların karbon, hidrojen, kükürt, azot ve oksijen içerikleri sırasıyla yaklaşık olarak, %25-40, %2.3-4.0, %1.5-2.0, %1.5-2.0 ve %52-72'dir. Reaksiyon sıcaklığı ve süresinin artmasıyla toplam dönüşümün artması sonucunda çarların karbon içerikleri de azalmıştır. Optimum koşullar ve katalizör kullanılması durumunda elde edilen çarların karbon içerikleri katalitik olmayan koşullara göre daha düşüktür. Katalitik koşullarda hem toplam dönüşüm ve hem de sıvılaştırma ürünleri verimlerinin artmasından dolayı çarların karbon içeriklerinin azalması beklenen bir durumdur.

Çizelge 7.3. Çarların elementel analizleri

Deney No	Reaksiyon Sıcaklığı, °C	Reaksiyon Süresi, dk	Ç/K oranı	B/L oranı	Katalizör Derişimi, %	Katalizör Türü	%C	%H	%N	%S	%O*
1	400	30	1	1	-	-	31,26	3,67	1,52	1,62	61,93
3	400	90	1	1	-	-	26,29	3,00	1,48	1,58	67,65
5	400	60	2,5	1	-	-	37,50	3,82	1,83	1,55	55,30
7	400	30	5	1	-	-	34,84	3,04	1,73	1,97	58,42
9	400	90	5	1	-	-	32,83	3,44	1,72	1,79	60,23
11	320	60	3	1	-	-	34,58	3,24	1,74	1,57	58,87
13	360	60	3	1	-	-	31,85	3,58	1,63	1,49	61,45
15	360	60	3	5	-	-	30,14	3,07	1,60	1,87	63,32
17	400	60	3	2,5	-	-	22,85	2,30	1,43	1,64	71,79
18	400	60	3	5	-	-	33,09	3,49	1,64	1,72	60,06
19	380	60	3	4	3	Mo(CO) ₆	38,41	3,85	1,83	1,74	54,17
20	380	60	3	4	3	Fe ₃ O ₄	25,08	2,44	1,51	2,08	68,89
21	380	60	3	4	-	-	40,57	3,67	2,00	1,70	52,06

*: Farktan hesaplanmıştır.

7.4. Çarların Isıl Değer Analizleri

Tunçbilek linyiti ve algerin katalitik olmayan koşullarda kesikli bir bir reaktörde sıvılaştırılması sonucunda elde edilen çarların ısıl değer analizleri Çizelge 7.4'de verilmiştir. Çizelge 7.4'de görüleceği üzere, katalitik olmayan koşullarda sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen çarların ısıl değerleri düşük sıcaklıklarda artarken, yüksek sıcaklıklarda azalmıştır. Düşük sıcaklıklarda (360 °C ve altı) linyit ve biyokütle dönüşümü yavaş gerçekleştiğinden, toplam dönüşümün düşük oranda gerçekleşmesi sonucunda çar verimi artmaktadır. Dolayısıyla, çarların ısıl değerleri artmıştır. Benzer şekilde, reaksiyon süresinin artması ile toplam dönüşüm artmakta ve dolayısıyla çarların ısıl değerleri azalmıştır. Düşük reaksiyon sıcaklıklarında, çözücü/katı ve biyokütle/liniyit oranlarının artması ile çarların ısıl değerleri artarken, yüksek reaksiyon sıcaklıklarında ise azalmaktadır. Düşük reaksiyon sıcaklıkları ve yüksek çözücü/katı ve biyokütle/liniyit oranlarında dönüşümün azalması sonucunda çarların ısıl değerlerinde kısmi artışlar meydana gelmiştir. Çarların elementel ve ısıl değer analizleri dikkate alındığında, çarların uygun yöntemlerle yeniden değerlendirilmesinin uygun olacağı düşünülmektedir. Bu kapsamda, sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen çarlar yalnız ya da biyokütle/liniyit ile birlikte yeniden sıvılaştırılması, gazlaştırılması ve yakılması şeklinde değerlendirilebilir.

Çizelge 7.4. Çarların ısı değerleri

Deney No	Sıcaklık, °C	Süre, dk	Çözücü/Katı oranı	Biyokütle/Linyit oranı	Alt Isıl değer, cal/g
1	400	30	1	1	3020
3	400	90	1	1	2575
5	400	60	2,5	1	3050
7	400	30	5	1	2920
9	400	90	5	1	2820
11	320	60	3	1	2940
13	360	60	3	1	3140
15	360	60	3	5	3540
17	400	60	3	2,5	3020
18	400	60	3	5	3215

7.5. Yağların GC-MS Analizleri

Tunçbilek linyiti ve alglerin katalitik olmayan optimum koşullarda kesikli bir reaktörde sıvılaştırılması sonucunda elde edilen sıvılaştırma ürünlerinden yağların GC-MS analizleri Çizelge 7.5’de verilmiştir. Sıvılaştırma deneyi katalitik olmayan koşullarda 380 °C, 60 dk, çözücü/katı oranı 3 ve biyokütle/liniyit oranı 4 koşullarında yapılmıştır. Sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen sıvılaştırma ürünleri çeşitli çözücülerle çözünürlük guruplarına göre sınıflandırılmış ve en hafif fraksiyon olan yağların (heksanda çözünebilen) karakterize edilmesi için GC-MS analizleri yapılmıştır.

Çizelge 7.5’de görüleceği üzere, Tunçbilek linyiti ve alglerin katalitik olmayan optimum koşullarda sıvılaştırılması sonucunda elde edilen sıvılaştırma ürünlerinden yağların GC-MS analiz sonuçlarına göre, ürünlerin önemli ölçüde aromatik, tek ve çok halkalı aromatik bileşikler ve poliaromatik bileşiklerden oluştuğu görülmektedir. Aromatik bileşikler önemli ölçüde benzen ve türevleri şeklinde, poliaromatik bileşikler ise önemli ölçüde naftalin ve türevleri şeklinde bulunmaktadır. Yağlarda bulunan en önemli olası bileşikler sırasıyla % 25 Pentadecane, % 13,18 Cyclopentane, % 12,26 Naphthalene, 2-methyl-, % 11,27 Ethylene Oxide Heptamer , % 8,59 Octaethylene glycol, % 7,45 18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacy, % 2,18 Furoxan, 4-nitro-3-phenyl-, 2-oxid, % 1,91 cis-7-Dodecen-1-yl acetate, % 1,33 Tetradecane, % 1,16 Octaethylene glycol monododecyl, % 0,96 Oleic Acid gibi bileşiklerdir. Sıvılaştırma işlemi sonucunda

elde edilen yağların bileşimi dikkate alındığında, hafif sıvı ürünler (yağlar) petrol türevi yeni bir sıvı yakıt olarak değerlendirilebilir.

Çizelge 7.5. Optimum koşullarda elde edilen yağların GC-MS analizleri

Pik No	Tutulma Süresi, dk	Toplamdaki miktar (Bolluk), %	Muhtemel Bileşik Adı	Kalite, %
1	3,335	13,18	Cyclopentane	49
2	6,202	0,15	Toluene	91
3	8,726	0,05	Benzene	76
4	10,574	0,2	Naphthalene	97
5	13,549	0,19	Benzene	97
6	16,862	0,6	Indane	94
7	18,842	0,12	1-ethenyl-3-ethyl-	93
8	19,757	1,33	Tetradecane	91
9	21,806	0,15	2-ethenyl-1,4-dimethyl-	97
10	23,242	0,1	Naphthalene	89
11	23,929	25,2	Pentadecane	78
12	24,673	0,13	Benzocycloheptene	97
13	25,027	0,12	Benzene	93
14	25,331	0,19	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-5-	93
15	25,977	0,36	Naphthalene, 1-ethyl-1,2,3,4-tetra	95
16	26,887	0,21	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-5-	95
17	27,9	0,12	Azulene	95
18	28,358	0,12	Hexadecane	94
19	29,336	12,26	Naphthalene, 2-methyl-	92
20	32,277	0,2	Naphthalene, 1-methyl-	68
21	33,181	0,47	Butylated Hydroxytoluene	34
22	34,429	0,76	Naphthalene, 1-ethyl-	95
23	34,938	0,33	Naphthalene, 2-ethyl-	95
24	36,826	0,15	3-Methylpheno	95
25	37,404	0,21	Benzenepropanenitrile	95
26	38,348	0,18	Naphthalene, 1-propyl-	83
27	40,786	0,05	Phenol, 4-methyl-	55
28	41,387	0,14	Phenol, 2-(1-Methylethyl)-	95
29	43,24	0,32	Phenol, 3-ethyl-5-methyl-	96
30	48,03	0,054	Phenol, 4-ethyl-	81
31	50,021	0,03	Phenol, 4-(1-Methylpropyl)-	87
32	50,399	0,06	Phenol, 4-Propyl-	93
33	52,161	0,03	1,1'-Biphenyl, 3-methyl-	83
34	54,799	0,05	1,1'-Biphenyl, 2-methyl-	81
35	55,737	0,07	1,4,7,10,13,16,19-Heptaoxacyclohen	93
36	56,103	0,05	Pentadecanenitrile	50
37	58,432	0,03	5-Ethenyl-1,4-Dimethylnaphthalene	60
38	59,605	0,43	1H-Indole, 4-methyl-	97
39	60,504	0,06	2,3-Dimethyl-1H-Indole	81
40	61,328	0,11	Heptadecanenitrile	90
41	63,336	0,31	n-Hexadecanoic acid	91
42	64,732	0,38	Heptaethylene glycol monododecyle	93
43	69,481	8,59	Octaethylene glycol	96
44	71,518	0,66	3-(2,5,8,11,14-Pentaoxacyclohexade	86

Çizelge 7.5'in devamı.

45	71,909	0,8	Octadecanoic acid	86
46	73,058	0,96	Oleic Acid	86
47	74,056	1,91	cis-7-Dodecen-1-yl acetate	89
48	74,786	7,45	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacy	94
49	76,262	11,27	Ethylene Oxide Heptamer	94
50	78236	1,16	Octaethylene glycol monododecyl	83
51	79,117	1,51	Ethylene Oxide Heptamer	58
52	80,582	0,85	1-(3',6',9',12',15'-Pentaoxacyclot	87
53	81,652	2,18	Furoxan, 4-nitro-3-phenyl-, 2-oxid	83
54	83,895	1,11	1-(3',6',9',12',15'- Pentaoxacyclot	50
55	85,011	0,31	4-nitro-3-phenyl-, 2-oxid	93
56	85,978	0,31	Octaethylene glycol	86
57	87,059	0,17	Octaethylene glycol	72
58	92,664	0,84	Ethylene Oxide Heptamer	91

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

8.1. Sonuçlar

Bu çalışmada, Tunçbilek linyiti ile biyokütlenin (mavi-yeşil alg) birlikte kullanılarak azot atmosferi ve katalitik/katalitik olmayan koşullarda sıvılaştırma proses parametrelerinin toplam dönüşüm ve sıvılaştırma verimleri üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar kısaca aşağıda özetlenmiştir:

1. Sıvılaştırma deneylerinde kullanılan biyokütle (alg) ve linyitin (H/C)_{atomik} oranları sırasıyla, 1,77 ve 0,84 olarak bulunmuştur.
2. Reaksiyon süresi ve çözücü/katı oranının artması ile önemli ölçüde toplam dönüşüm artmıştır. Yüksek çözücü/katı oranlarında (4/1'den sonra) toplam dönüşümdeki artış hızı kısmen azalmıştır. Reaksiyon süresinin 30 dk' dan 90 dk' ya değişimi sırasında toplam dönüşümde önemli ölçüde bir artış olmuştur. En yüksek toplam dönüşüm 90 dk'da elde edilmiştir.
3. Farklı çözücü/katı oranlarında reaksiyon süresinin artması ile toplam dönüşüm artmıştır. Ancak, düşük çözücü/katı oranlarında yaklaşık olarak 70 dk reaksiyon süresine kadar toplam dönüşümde hızlı bir artış olurken, daha sonra kısmi bir artış gerçekleşmiştir. Yüksek çözücü/katı oranlarında ise, reaksiyon süresinin artması ile toplam dönüşüm de artmıştır. Ancak, bu artışın çözücü/katı oranının 4/1' den sonra yavaşladığı gözlemlenmiştir.
4. Reaksiyon sıcaklığı ve biyokütle/liniyit oranının artması ile toplam dönüşüm artmıştır. Düşük reaksiyon sıcaklıklarında toplam dönüşüm azalırken, yüksek reaksiyon sıcaklığı ve biyokütle/liniyit oranlarında ise toplam dönüşüm artmıştır. Ancak, bu artışın biyokütle/liniyit oranı 4/1' den sonra önemsiz olduğu tespit edilmiştir.

5. Aynı biyokütle/linyit oranlarında reaksiyon sıcaklığının artması ile toplam dönüşüm önemli ölçüde artmıştır. En yüksek toplam dönüşüm 400 °C'de elde edilmiştir.
6. Optimum koşullarda; katalitik ve katalitik olmayan durumda toplam dönüşümler sırasıyla yaklaşık olarak % 80 ve %77 olarak elde edilmiştir.
7. Katalizör türünün toplam dönüşüm üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır.
8. Ham örneklerle göre çarların karbon, hidrojen, kükürt ve azot içeriklerinin azaldığı, oksijen içeriğinin ise arttığı gözlemlenmiştir. Sıvılaştırma proses koşullarına bağlı olarak, çarların karbon, hidrojen, kükürt, azot ve oksijen içerikleri sırasıyla yaklaşık olarak %25-40, %2.3-4.0, %1.5-2.0, %1.5-2.0 ve %52-72'dir.
9. Sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen çarların ısı değerleri düşük sıcaklıklarda artarken, yüksek sıcaklıklarda azalmıştır.
10. Çarların elementel ve ısı değer analizlerine göre, çarların uygun yöntemlerle yeniden değerlendirilmesinin uygun olacağı düşünülmektedir.
11. GC-MS analiz sonuçlarına göre, sıvılaştırma ürünlerinden yağların önemli ölçüde aromatik, tek ve çok halkalı aromatik bileşikler ve poliaromatik bileşiklerden oluştuğu görülmektedir. Aromatik bileşikler önemli ölçüde benzen ve türevleri şeklinde, poliaromatik bileşikler ise önemli ölçüde naftalin ve türevleri şeklinde bulunmaktadır.

Sonuç olarak, Tunçbilek linyiti ile biyokütlenin (mavi-yeşil alg) birlikte kullanılarak katalitik ve katalitik olmayan koşullarda sıvılaştırılması; toplam dönüşüm ve sıvılaştırma verimi üzerinde olumlu bir etki yapmıştır.

8.2. Öneriler

- Bu çalışmada, Fe_3O_4 ve $Mo(CO)_6$ katalizörleri reaksiyon ortamına doğrudan ilave edilmiştir. Katalizörün reaksiyon ortamına emdirilerek ilave edilmesi ile toplam dönüşüm ve sıvılaşma verimi üzerindeki etkisi araştırılmalıdır.
- Bu çalışmada kullanılan linyitin kükürt içeriği çok yüksektir. Kullanılan katalizörlerin katalitik etkisinin tam olarak belirlenebilmesi için linyitin mineral ve kükürdünün uzaklatırılarak sıvılaşma verimlerine bakılmalıdır.
- Katalizör olarak borlu doğal ve sentetik bileşiklerin toplam dönüşüm ve sıvılaşma verimi üzerindeki etkisi araştırılmalıdır.
- Sıvılaştırma maliyetini azaltabilmek için çözücü olarak taze tetralin yerine sıvılaştırmada elde edilen sıvı ürün kullanılarak toplam dönüşüm ve sıvılaşma verimindeki değişimler incelenmelidir.
- Bu çalışma inert atmosfer ortamında yapılmıştır. Reaktif bir gaz olarak hidrojen gazı kullanılarak toplam dönüşüm ve sıvılaşma üzerindeki etkisi araştırılmalıdır.

9. KAYNAKLAR

- [1] Ö. Sönmez, “Kömür ve maseral gruplarının çeşitli çözücülerde şişme davranışları ve sıvılaştırma üzerine etkileri” Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Türkiye, 2006.
- [2] F.E. Huggins, *Overview of analytical methods for inorganic constituents in coal*, **International Journal of Coal Geology**, 50:1-4 (2002) 169-214.
- [3] C.R. Ward, *Analysis and significance of mineral matter in coal seams*, **Int. J. Coal Geol.**, 50:1-4 (2002) 135-168.
- [4] M. Sugano, K. Mashimo and T. Wainai, *Structural changes of lower rank coals by cation exchange*, **Fuel**, 78:8 (1999) 945-951.
- [5] E. Dorrestijn, L.J.J. Laarhoven, I.W.C.E. Arends, P. Mulder, *The occurrence and reactivity of phenoxyl linkages in lignin and low rank coal*, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 54:1-2 (2000) 153-192.
- [6] C. Galan, L.E.A. Berlouis and P.J. Hall, *The effects of electrochemical hydrogenation on coal structure: chemical and macromolecular changes*, 79:12 (2000) 1431-1438.
- [7] J.M.D. Tascón, *The international scenario of coal science*, **Fuel**, 79:5, (2000) 461-169.
- [8] H. Karaca, “Katalizör emdirme yöntemi ile bazı türk linyitlerinin sıvılaştırılması” Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Türkiye, 1998.
- [9] L. Ballice, R. Reimert, *Temperature-programmed co-pyrolysis of Turkish lignite with polypropylene*, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 65:2, (2002) 207-219.
- [10] T. Kaneko, K. Tazawa, N. Okuyama, M. Tamura and K. Shimasaki, *Effect of highly dispersed iron catalyst on direct liquefaction of coal*, **Fuel**, 79:3-4 (2000) 263-271.
- [11] W.L. Yoon, H.T. Lee, H. Chung, D.K. Lee, B.H. Lee, Y.H. Wi and C.Y. Kim, *First stage direct liquefaction of a subbituminous coal with oil-soluble metal naphthenates as dispersed catalyst precursors*, **Fuel**, 76:5 (1997) 497-405.

- [12] R. Yoshida, H. Ishiguro, H. Nagaishi, S. Honma, H. Narita, T. Yoshida, Y. Maekawa, Y. Mitarai and F. Mondragon, *Colombian coal liquefaction and its coprocessing with Venezuelan crude oil*, **Energy Conversion and Management**, 40:13 (1999) 1357-1364.
- [13] K. Hirano, M. Kouzu, T. Okada, M. Kobayashi, N. Ikenaga and T. Suzuki, *Catalytic activity of iron compounds for coal liquefaction*, **Fuel**, 78:15 (1999) 1867-1873.
- [14] Y. Shi, E.C. Orr, L. Shao, E.M. Eyring, *Pyrite removal from Illinois #6 coal by CrCl₂ reduction and effect of pyrite on the coprocessing of Illinois #6 coal with waste automotive oil*, **Fuel Processing Technology**, 59:2-3 (1999) 79-94.
- [15] V. Begon, S. B. Warrington, A. Megaritis, E. L. Charsley and R. Kandiyoti, *Composition of carbonaceous deposits and catalyst deactivation in the early stages of the hydrocracking of a coal extract*, **Fuel**, 78:6 (1999) 681-688.
- [16] X. Zhan, E.N. Givens, *Liquefaction catalysis of Wyodak coal impregnated with water soluble iron and molybdenum precursors*, **Catalysis Today**, 50:1 (1999) 141-148.
- [17] G. Matuschek, A.A. Kettrup, *Thermal analysis/mass spectrometry as a tool for studying environmental pollution by coal gasification*, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 51:1-2 (1999) 223-237.
- [18] H. Karaca, C. Koyunoğlu, *Co-liquefaction of Elbistan Lignite and Biomass. Part I: The Effect of the Process Parameters on the Conversion of Liquefaction Products*, **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, 32:6 (2010) 495-511.
- [19] Anonim. (2019). <http://www.enerji.gov.tr/index.php?sf=webpages&b=komur> (Ağustos, 2019 tarihinde ulaşılmıştır)
- [20] *Türkiye 16. kömür kongresi bildiriler kitabı*, TMMOB Zonguldak şubesi, Zonguldak, (2008).
- [21] M. Ersin “*Türkiye’de linyit kömürlerinin enerji kaynağı olarak önemi*” Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Türkiye, 2006.
- [22] J. Li, J. Yang, Z. Liu, **Fuel Processing Technology**, *Hydrogenation of heavy liquids from a direct coal liquefaction residue for improved oil yield*, 90:4 (2009) 490-495.

- [23] X. Li, H. Hu, L. Jin, S. Hu, B. Wu, *Approach for promoting liquid yield in direct liquefaction of Shenhua coal*, **Fuel Processing Technology**, 89:11 (2008) 1090-1095.
- [24] B.H. Davis, *Overview of reactors for liquid phase Fischer–Tropsch synthesis*, **Catalysis Today**, 71:3-4 (2002) 249-300.
- [25] Anonim. (2019). http://www.pewclimate.org/projects/index_economics.cfm (Ağustos, 2019 tarihinde ulaşılmıştır)
- [26] H. Karaca, *Effects of the coal liquefaction parameters on the removal of oxygen and the higher heating value of the soluble products*, **Energy Sources**, 27 (2005) 797-807.
- [27] H. Karaca, K. Ceylan, *Effects of the reaction conditions on the distribution of sulphur among the products of the catalytic dissolution of Turkish lignites*, **Fuel**, 81 (2002) 1767-1771.
- [28] O. Okuma, N. Okuyama, T. Hirano and K. Masuda, *Solvent de-ashing from heavy product of brown coal liquefaction using coal-derived naphtha*, **Fuel Processing Technology**, 60:2 (1999) 119-134.
- [29] F. Pinto, I. Gulyurtlu, L. S. Lobo and I. Cabrita, *Effect of coal pre-treatment with swelling solvents on coal liquefaction*, **Fuel**, 78:6 (1999) 629-634.
- [30] Z.K. Telli, *Yakıtlar ve Yanma*, Palme, Ankara, 1998, 2-6.
- [31] E.H. Şimşek “*Türk kömürlerinin mikrodalga enerji etkisiyle tetralindeki hidrojenasyonu*” Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Türkiye, 1997.
- [32] D.F. Payne, P.J. Ortoleva, *A model for lignin alteration—Part I: A kinetic reaction network model*, *Organic Geochemistry*, 32:9 (2001) 1073-1085.
- [33] C.J. Karr, *Analytical Methods for coal and coal product*, 1978.Vol. I . Academic Press.
- [34] İ. Özyurt, *Biyokütle atık madde olarak ayçiçeği çekirdeği kabuklarının sınıflandırılması ve elde edilen ürünlerin analizi*, Yüksek lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Türkiye, 2006.
- [35] *Türkiye'nin Yenilenebilir Enerji kaynakları*, Türkiye Çevre Vakfı Yayımları, Önder Matbaa, 2006, 54.
- [36] E.D. Larson, R. Tingjin, *Synthetic fuel production by indirect coal liquefaction*, **Energy for Sustainable Development**, 7:4 (2003) 79-102.

- [37] N. Kosaric, J. Velikonja, *Liquid and gaseous fuels from biotechnology: challenge and opportunities FEMS Microbiology Reviews*, 16:2-3 (1995) 111-142.
- [38] B. Kaçar, A.V. Katkat, *Gübreler ve Gübreleme tekniği*, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, 2007, 2.
- [39] A. Demirbas, *Biorefineries: Current activities and future developments, Energy Conversion and Management*, 50:11 (2009) 2782-2801.
- [40] A.K. Sharma, *Equilibrium and kinetic modeling of char reduction reactions in a downdraft biomass gasifier: A comparison, Solar Energy*, 82:10 (2008) 918-928.
- [41] A. Alçiçek H. Demiruluş, *Çiftlik gübrelerinin biyogaz teknolojisinde kullanılması, Ekoloji Dergisi*, 13:3 (1994).
- [42] B. Kaçar, *Yapraktan Bardağa*, T.C. Ziraat Bankası Kültür Yayınları, 23.
- [43] A. Demirbaş, *Briketleme İşlemi Yoluyla Çay Atıklarının Değerlendirilmesi, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 21:3 (1999) 215-220.
- [44] S. Arcak, A.C. Kütük, K. Haktanır ve Gökhan Çaycı, *Çay atıklarının toprakta enzim aktivitesi venitrifikasyon üzerine etkileri, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 3:3 (1997).
- [45] Ak, İ., Cirik, S. (2017). Mavi-yeşil algler (Siyanobakteriler) ve termalizm, *Ege Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 34(2): 227-233.
- [46] B.Bulut, *Tarıma dayalı alternatif yakıt kaynaklarından biyoetanol ve türkiye için en uygun biyoetanol hammaddesi seçimi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Türkiye, 2006.
- [47] N. Usta, A.H. Çon, S.G. Özkal, E. Uğuzdoğan, B. Aydoğan, Ö. Can ve E. Öztürk, *Dizel Motorlar İçin Yenilenebilir Alternatif Biyodizel Yakıt Geliştirilmesi*, TÜBİTAK, No: 104M256.
- [48] Y. Çengelöglu, *“Kırmızı çamurun değerlendirilmesi”* Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Türkiye, 1991.
- [49] Anonim. (2019). <http://www.odevsitesi.com/odev.asp?odevno=86328> (Ağustos, 2019 tarihinde ulaşılmıştır)

- [50] J.A. Legarreta, B.M. Caballero, I. Marco, M.J. Chomón and P.M. Uría, *Comparison of the effect of catalysts in coal liquefaction with tetralin and coal tar distillates*, **Fuel**, 76:13 (1997) 1309-1313.
- [51] A. Eamsiri, W.R. Jackson, K.C. Pratt, V. Christov and M. Marshall, *Activated red mud as a catalyst for the hydrogenation of coals and of aromatic compounds*, **Fuel**, 71:4 (1992) 449-453.
- [52] K.C. Pratt, V. Christoverson, *Hydrogenation of a model hydrogen-donor system using activated red mud catalyst*, **Fuel**, 61:5 (1982) 460-462.
- [53] A. Baysar, A. Künkül, A.M. Yüceer, A. Ekmekyapar, XI. Ulusal Kimya Kongresi, Van, Haz. 16-20, (1997), sf. 324.
- [54] F. Taner, *Lignoselülozik katı atıkların Enerji kaynağı olarak kullanımı yağ ve biyogaza dönüştürme koşullarının saptanması*, Türkiye Bilimsel ve Teknik -Araştırma Kurumu Deniz Bilimleri ve Çevre Araştırma Grubu, No: Çağ, Adana, 1998.
- [55] H. Karaca, The characterization of coal liquefaction products obtained under inert atmosphere and catalytic conditions. Part II: Soluble products, **Energy Sources Part A**, 28 (2006) 353-363.
- [56] C. Xu, T. Etcheverry, *Hydro-liquefaction of woody biomass in sub- and super critical ethanol with iron-based catalysts*, **Fuel**, 87:3 (2008) 335-345.
- [57] T. Ren, M.K. Patel, *Basic petrochemicals from natural gas, coal and biomass: Energy use and CO₂ emissions Resources*, **Conservation and Recycling**, 53:9 (2009) 513-528.
- [58] T. Ren, B. Daniëls, M.K. Patel and K. Blok, *Petrochemicals from oil, natural gas, Coal and biomass: Production costs in 2030–2050*, **Resources, Conservation and Recycling**, 53:12 (2009) 653-663.
- [59] J.A. Lepinski, U.S-India Coal Working Group Meeting, Washington, DC, Nov. 18, (2005), pp.3-11.
- [60] E.C. Mangold, *Coal Liquefaction and Gasification Technologies*, Ann. Arbor Science, Ann Arbor, USA, 1982, 2.25.
- [61] G. Yu, Y. Xu, X. Hao and Y. Li and G. Liu, *Process analysis for polygeneration of Fischer–Tropsch liquids and power with CO₂ capture based on coal gasification*, **Fuel**, In Press, (2010).

- [62] A.P. Steynberg, M.E. Dry, B.H. Davis and B.B. Breman, *Chapter 2 Fischer Tropsch Reactors*, **Studies in Surface Science and Catalysis**, 152 (2004) 64-195.
- [63] M. Nuzzi, B. Marcandalli, *Hydrogenation of phenanthrene in the presence of Ni catalyst. Thermal dehydrogenation of hydrophenanthrenes and role of individual species in hydrogen transfers for coal liquefaction*, **Fuel Processing Technology**, 80:1 (2003) 35-45.
- [64] T. Yokono, S. Shibata, C.M. Ung, H. Hattori, K. Tanabe and Y. Sanada, *Dehydrogenation activities of coal liquefaction catalysts on various ranks of coals*, **Fuel**, 61:10 (1982) 894-898.
- [65] B.A. Farnand, S. Coulombe, G.T. Smiley and C. Fairbridge, *A rapid method for monitoring the hydrodeoxygenation of coal-derived naphtha*, **Fuel**, 67:1 (1988) 147-149.
- [66] P.J. McKeough, *Oxygen removal during the direct liquefaction of low-rank materials: stoichiometric considerations*, **Fuel**, 62:4 (1983) 445-449.
- [67] I. Mochida, K. Sakanishi, Y. Korai and H. Fujitsu, *Two-stage hydrodenitrogenation of heavy distillate in a coal liquid*, **Fuel**, 65:5 (1986) 633-635.
- [68] J.J. Eisch, L.E. Hallenbeck and M.A. Lucarelli, *Desulphurization and denitrogenation of SRC liquids by transition metals on solid supports*, **Fuel** 64:4 (1985) 440-442.
- [69] I. Mochida, R. Sakata and K. Sakanishi, *Effects of deashing and low-pressure hydrogen on hydrogen transferring liquefaction at reduced solvent/coal ratio*, **Fuel**, 68:3 (1989) 306-310.
- [70] D.L. Cillo, G.J. Stiegel, R.E. Tischer and N.K. Narain, *Hydroprocessing of nondeashed coal-derived residuum: Evaluation of catalyst performance*, **Fuel Processing Technology**, 13:1 (1986) 65-76.
- [71] K. Miura, K. Mae, R. Ashida, T. Tamura and Takayuki Ihara, *Dewatering of coal through solvent extraction*, **Fuel**, 81:11-12 (2002) 1417-1422.
- [72] O. Okuma, K. Mae, T. Hirano and Y. Nakako, *Heat transfer characteristics of Brown coal-solvent slurry in a dewatering process*, **Fuel Processing Technology**, 23:2 (1989) 117-132.

- [73] A.D. Bianco, N.Panariti, B. Prandini, P.L. Beltrame and P. Carniti, *Thermal cracking of petroleum residues: 2. Hydrogen-donor solvent addition*, **Fuel**, 72:1 (1993) 81-85.
- [74] H. Schultz, H.B. Booher, J.W. Adkins and A.W. Wells, *Distribution of some trace elements in the H-Coal process development unit*, **Fuel**, 64:2 (1985) 273-278.
- [75] C. Song, K. Hanaoka and M. Nomura, *Short contact-time pyrolytic liquefaction of Wandoan subbituminous coal and catalytic upgrading of the SCT-SRC*, **Fuel**, 68:3 (1989) 287-292.
- [76] F.X. Ding, S.H. Chiang, G.E. Klinzing, *Hydrogen solubility in coal liquid (SRC-II)*, **Fuel**, 64:9 (1985) 1301-1305.
- [77] C. Hanoğlu, M. Sağlam, M. Yüksel, L. Ballice, *Plastiklerin geri kazanılması*, **Ekoloji Dergisi**, 15:6 (1995).
- [78] Anonim. (2019). http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi138/d138_5863.pdf (Ağustos, 2019 tarihinde ulaşılmıştır)
- [79] M. Luo, C.W. Curtis, *Two stage coprocessing of coal with model and commingled waste plastics mixtures*, **Fuel Processing Technology**, 59:2-3 (1999) 163-187.
- [80] H. Karaca, S. Akın, Ö.E. Kartal ve B. Haşçakır, *Niğde Ulukışla Bitümlü şistinin kesikli bir reaktörde Katalitik ve Katalitik olmayan koşullarda sıvılaştırılması*, TÜBİTAK, No: 104M181 (2007).

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Buğra ÇAVUŞOĞLU

Doğum Yeri ve Tarihi: Kırşehir-1987

E-posta: bugracavusoglukimya@hotmail.com

Adres: Kentkoop. mh., Arıkovanı-2 sitesi, No:7-11/2, Batıkent, Yenimahalle-
ANKARA

Lisans: İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ, MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ, MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ

Mesleki Deneyim ve Ödüller: Özel sektör, Mühendis.

Yayın Listesi:

- H. Karaca, B. Çavuşoğlu, *Removal of sulfur from iron ore with physical and chemical methods*, JOTCSB. 2017; 1(1): 103-114.

- H. Karaca, B. Çavuşoğlu, M. Olam, *The effects of process parameters on the co-liquefaction of Elbistan lignite and apricot kernel shell*, World Multidisciplinary Earth Sciences Symposium, WMESS 2018, 3-7 Eylül, 2018, Prag, Çek cumhuriyeti.

- H. Karaca, M. Olam, B. Çavuşoğlu, *The characterization of the products obtained by co-liquefaction of Elbistan lignite and apricot kernel shell*, World Multidisciplinary Earth Sciences Symposium, WMESS 2018, 3-7 Eylül, 2018, Prag, Çek cumhuriyeti.