

*BILIM'i, İnsanlık İçin Yapanlara.*

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİNYİTLERİN BAZI ÖZELLİKLERİNİN ÖN  
İŞLEMLERLE DEĞİŞTİRİLMESİ

YUNUS ÖNAL

DOKTORA TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

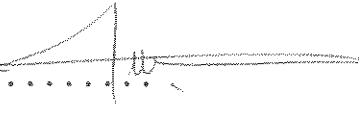
MALATYA


1992

"Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne"

İş bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında  
DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan. Prof. Dr. Serap. Kune 

Üye. Prof. Dr. Eyüp. Özdemir 


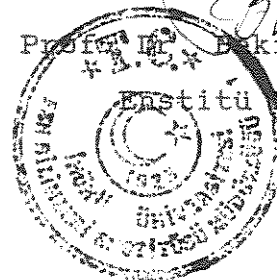
Üye. Doç. Dr. Kadim. Ceylan 

.....

ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait  
olduğunu onaylarım.

.../.../1992

  
Prof. Dr. Bekir ÇETİNKAYA  
Enstitü Müdürü  


## ÖZET

Altı farklı Türk linyiti (Beypazarı, Kangal, Mengen, Tunç.1, Tunç.2, Yatağan) hidrojen bağı yapamıyan, hidrojen bağı yapabilen ve alkil aminler olmak üzere üç farklı gruba dahil 21 çözücü ile bu çözücülerin normal kaynama sıcaklıklarında soxhlet ekstraksiyonuna tabii tutulmuştur. Ayrıca toluen ile 350°C'de otoklav ekstraksiyonu yapılmıştır. Soxhlet ekstraksiyonlarına kartuş kısmındaki çözücü berrak kalıncaya kadar devam edilmiş, otoklav ekstraksiyonları ise 1 saat süreli yapılmıştır. Bu linyitler 0.1 N HCl (oda sıcaklığında) ve EtONa/EtOH (150 °C'de otoklavda) ile ön işleme tabii tutulmuş ve ön işlem görmüş linyitler ile yukarıdaki ekstraksiyonlar tekrarlanmıştır. Ham örneklerin ve ön işlem görmüş örneklerin ekstraksiyon verimleri, bu verimlerinin çözücü özellikleriyle ilişkisi ve ön işlemin ekstraksiyon verimleri üzerine etkisi incelenmiştir. Ayrıca, kullanılan çözücülerin bu linyitleri şişirme özellikleri, linyitlerdeki asidik fonksiyonel grupların cins ve miktarları, bu grupların kalsiyum iyonu ile ilişkileri ve ön işlemlerin asidik fonksiyonel gruplar üzerine etkisi araştırılmıştır. Gerek ekstraktlar ve gerekse katı artıklar analitik veya spektroskopik yöntemlerle analizlenmiştir.

DeneySEL sonuçlar göstermiştir ki düşük sıcaklık ekstraksiyon verimleri hem linyitin hem de çözücünün cinsine bağlı olarak değişmektedir. Hidrojen bağı yapamıyan çözücülerde verim düşük, hidrojen bağı yapabilenlerde ve alkil aminlerde yüksektir. Bununla beraber, 7 ve daha yüksek karbonlu alkil aminlerin kömür ve ekstrakt ile kuvvetli katılmalar yapmış olması dolayısıyla tam uzaklaştırılmaları mümkün olmamıştır. Ekstrakt verimleri ile çözücünün

çözünürlük parametresi ( $\delta$ ), donör number (DN) ve kömürü şişirme özelliği arasında düzenli bir ilişki olduğu görülmüştür. HCl ön işlemleri daha ziyade inorganik yapıyı, EtONa/EtOH ön işlemleri ise organik yapıyı etkilemektedir. HCl ön işlemleri görmüş örneklerin gerek şişme değerlerinde gerekse ekstraksiyon verimlerinde ham örneklerle nazaran artış olduğu, bu artışın hidrojen bağı yapamıyanlara göre hidrojen bağı yapabilenlerde daha belirgin olduğu saptanmıştır. EtONa/EtOH ön işlemleri sırasında incelenen linyitler kısmen çözünmekte ve kalıntı fonksiyonel gruplar bakımından zenginleşmektedir. Bu sonuçlara dayanarak bu ön işlemleri sırasında kömür yapısında bulunan bazı ester ve eter bağlarının kırıldığı sonucuna varılmıştır.

Bütün ekstraktlar hem aromatik hem de alifatik yapıları içermektedir. Bununla beraber, piridin ve THF ekstraktlarının diğer çözücü ekstraktlarına kıyasla nisbeten daha fazla kondense aromatik yapıları içerdiği, n-pentan ekstraktlarının ise daha alifatik yapıları olduğu belirlenmiştir.

DTA sonuçları ön işlemleri sonucu linyitlerin ısıl bozunma sıcaklıklarında ham örneklerle nazaran değişim olduğunu göstermiştir. HCl ön işlemlerinden sonra ısıl bozunma sıcaklıklarında düşme olurken, EtONa/EtOH ön işlemleri sonucu artma gözlenmiştir. Bu sonuçlar ön işlemleri sonucu kömür yapısında ve reaktivitesinde değişimler olduğunu göstermiştir.

**ANAHTAR KELİMELELER:** Linyit, ön işlemleri, fonksiyonel gruplar, şişme

## ABSTRACT

Six different Turkish lignites (Beypazarı, Kangal, Mengen, Tunc.1, Tunc.2 and Yatağan) have been subjected to the soxhlet extractions with 21 solvents from three different groups; non-hydrogen bonding, hydrogen bonding and alkyl amine solvents; at their boiling points. In addition, toluene extractions were carried out in an autoclave at 350°C. The soxhlet extractions continued until the solvent in the thimble section became clear, but the autoclave extractions were carried out for one hour. The lignites have been pretreated with 0.1 N HCl (at room temperature), and with EtONa/EtOH (at 150°C in an autoclave), and the pretreated lignites have been extracted again with the same solvents as described above. Extraction yields of raw samples and of pretreated samples, the effects of the pretreatments and solvent properties on the yields have been investigated. In addition, effectiveness of the solvents for swelling of the lignites, the types and contents of acidic functional groups in the lignites, the relations of these groups with calcium ion, and the effects of the pretreatments on these functional groups have also been studied. Both the extracts and solid residues have been analyzed by analytical or spectroscopic methods.

The results indicated that extraction yields change depending on both the type of lignite and that of the solvent at low temperatures. The yields were low with non-hydrogen bonding solvents, but high with hydrogen bonding and alkyl amine solvents. However, complete removal of the amines, with 7 or more carbons, from coal and coal extracts were not possible due to their strong adductions. Relatively good relations were found between the extraction

yields and, solvent's solubility parameter ( $\delta$ ), donor number (DN) and coal swelling features. While the HCl pretreatment affects mainly the inorganic structure, the EtONa/EtOH pretreatment affects the organic structure of the lignites. Both the extraction yields and swelling properties increased after the HCl pretreatment in comparison to the raw lignites; and the increments were higher with hydrogen bonding solvents than those with non-hydrogen bonding solvents. The lignites underwent partial dissolution during the EtONa/EtOH pretreatment and the residues were enriched with respect to the functional groups. Based on these results, it was suggested that a portion of ester and ether linkages in the lignites have been broken during the pretreatments.

All extracts contain both aromatic and aliphatic structures. It has been determined, on the other side, that, pyridine and THF extracts contain greater amounts of condensed aromatic structures than other solvent extracts, whereas n-pentane extracts are mostly aliphatic in nature.

DTA results indicated that thermal decomposition temperatures of the lignites have been shifted in comparison to the original lignites after the pretreatments. These temperatures lowered after HCl pretreatments but increased after EtONa/EtOH pretreatments. These results indicate that the structures and reactivities of the lignites have been changed by the pretreatments.

**KEY WORDS:** lignite, pretreatment, functional groups, swelling

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın konusunu öneren, her türlü yardım ve bilimsel katkılarına esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Kadim CEYLAN'a, tez çalışmamın belirli aşamalarını destekleyen İnönü Üniversitesi Araştırma Fon Saymanlığına teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ayrıca çalışmalarım esnasında yakın desteklerini gördüğüm Prof. Dr. Aral OLCAY'a (Ankara Univ. Fen Fak.), Yrd. Doç.Dr. Ahmet METE'ye, Arş. Grv. Bülent ALICI'ya, Arş. Grv. İbrahim ADIGÜZEL'e (İnönü Univ. Fen Ede. Fak.), Arş. Grv. Hüseyin KARACA'ya (İnönü Univ. Müh. Fak.), Arş. Grv. İsmet KAYA'ya (100.Yıl Univ. Fen Ede. Fak.), Kimya Müh. 4. sınıf öğrencilerinden Ömer TÜRKER'e ve örneklerin DTA spektrumlarının alınmasında katkılarından dolayı İNCEKARA A.Ş.'ye teşekkür ederim.

Doktora tez çalışmam süresince sabırlarından dolayı sevgili eşim Ayla ÖNAL'a en derin saygılarımı sunarım.



## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Türkiye'nin Linyit Potansiyeli, Özellikleri ve Üretimi .....	3
2. KURAMSAL TEMELLER .....	5
2.1. Kömürün oluşumu ve Yapısı .....	5
2.1.1. Kömürlerin organik yapısı .....	6
2.1.2. Kömürlerin inorganik yapısı .....	9
2.2. Kömürlerin Sınıflandırılması .....	12
2.3. Kömürlerin Çözücü Ekstraksiyonu .....	15
2.3.1. Spesifik olmayan ekstraksiyon .....	15
2.3.2. Spesifik ekstraksiyonu .....	16
2.3.3. Ekstraktif piroliz .....	17
2.3.4. Redüktif ekstraksiyon .....	17
2.3.5. Kritik üstü gaz ekstraksiyonu .....	18
2.4. Kömür Dönüşüm Prosesleri .....	18
2.4.1. Kömürün karbonizasyonu .....	19
2.4.2. Kömürün gazlaştırılması .....	19
2.4.3. Kömürün sıvılaştırılması .....	21
2.4.3.1. Kömürün dolaylı sıvılaştırılması .	21
2.4.3.2. Kömürün doğrudan sıvılaştırılma ..	23
2.5. Teknik ve Ekonomik Açından Kömür Sıvılaştırma .....	26
3. MATERYAL VE METOD .....	28
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	28
3.2. Kömür Örneklerinin Hazırlanması .....	28
3.3. Kullanılan Alet ve Düzenekler .....	31
3.4. Deneysel Yöntemler .....	31
3.4.1. Linyitlerin ön analizleri .....	31

3.4.2. Fonksiyonel grup tayinleri .....	36
3.4.3. Ön işlemler .....	37
3.4.4. Şişme deneyleri .....	38
3.4.5. Kalsiyum analizleri .....	38
3.4.6. Ekstraksiyon deneyleri .....	39
3.4.7. Enstrümental analizler .....	41
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	43
4.1. Ham ve Ön İşlem Görmüş Linyit Örneklerinin Analiz Sonuçları .....	43
4.2. Linyit Örneklerinin Kalsiyum Analizi Sonuçları ...	52
4.3. Linyit Örneklerinin Fonksiyonel Grup Analizleri ..	56
4.4. Ham ve Ön İşlem Görmüş Linyit Örneklerinin Şişme Deneyi Sonuçları .....	60
4.5. Sokslet Ekstraksiyonu Deneyi Sonuçları .....	71
4.5.1. Hidrojen bağı yapamıyan çözücülerle ekstraksiyon .....	75
4.5.2. Hidrojen bağı yapabilen çözücülerle ekstraksiyon .....	82
4.5.3. Ham örneklerin alkil aminlerdeki ( $C_3 - C_8$ ) soxhlet ekstraksiyonu deney sonuçları .....	88
4.6. Otoklav Deneyi Sonuçları .....	91
4.7. Proton Nükleer Rezonans Spektrometresi Sonuçları .	95
4.8. UV/VIS Spektrofotometresi Sonuçları .....	105
4.9. Infrared Spektrofotometresi Sonuçları .....	110
4.10. X-Işınları Difraktometresi Sonuçları .....	116
4.11. Termal Analiz Sonuçları .....	119
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	126
5.1. Sonuçlar .....	126
5.2. Öneriler .....	131
Ek-A: Önemli linyit yataklarımız .....	133

EK-B: Kömür Molekülü Yapısı .....	134
EK-C: Kömür içindeki elektron-donor ve elektron-akseptör fonksiyonlu gruplar .....	135
KAYNAKLAR .....	136

## TABLOLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1. Kahverengi kömürlerin maseral grupların genel sınıflandırılması .....	9
Tablo 2.2. Kahverengi kömürlerin ISO sınıflandırması ..	11
Tablo 2.3. Yüksek dereceli kömürlerin ve antrasitlerin sınıflandırması .....	14
Tablo 2.4. Kömürlerde gözlenen minerallerin oluşum evreleri .....	14
Tablo 2.5. Sıvılaştırma prosesleri ve sıvılaştırma şartları .....	26
Tablo 4.1. Ham linyit örneklerinin kısa analizleri ve kükürt türleri dağılımı .....	44
Tablo 4.2. Ham linyit örneklerinin elementel analizleri ve H/C atomik oranları .....	44
Tablo 4.3. Ön işleme tabii tutulmuş linyitlerin kısa analizleri ve kükürt türleri dağılımı .....	47
Tablo 4.4. Ön işleme tabii tutulmuş örneklerin elementel analizleri ve atomik H/C atomik oranları .....	48
Tablo 4.5. Ham, 0.1 N HCl ve EtONa/EtOH ön işleme görmüş örneklerin Ca analizi sonuçları ....	54
Tablo 4.6. Ham, 0.1 N HCL ve EtONa/EtOH ön işleme görmüş örneklerin fonksiyonel grup analizleri .....	57
Tablo 4.7. Ham, 0.1 N HCl ve EtONa/EtOH ön işleme görmüş örneklerin hidrojen bağı yapamıyan ve hidrojen bağı yapabilen çözücülerdeki şişme değerleri .....	64
Tablo 4.8. Kullanılan çözücüler ve fizikokimyasal özellikleri .....	74

Tablo 4.9. incelenen linyit örneklerinin hidrojen bağı yapamıyan çözücülerle soxhlet ekstraksiyon verimleri .....	76
Tablo 4.10. incelenen linyit örneklerinin hidrojen bağı yapabilen çözücülerle soxhlet ekstraksiyon verimleri sonuçları .....	83
Tablo 4.11. Ham örneklerin alkil aminlerdeki ( $C_3-C_8$ ) soxhlet ekstraksiyonu verimleri .....	90
Tablo 4.12. Linyitlerin toluen ile otoklavda ekstraksiyon deneyi verimleri .....	94
Tablo 4.13. Kömürlerin soxhlet ekstraktlarının NMR spektrumlarında $\delta = 1.0-1.9$ ppm aralığı dışındaki bölgelerdeki absorbands değerleri	103

## ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.1. Deneysel işlem basamakları .....	30
Şekil 4.1. Ham ve ön işlem görmüş örneklerin fonksiyonel grup analizleri .....	58
Şekil 4.2. Mengen linyitinin şişme değerinin (Q), çözücü DN'si ile değişimi .....	65
Şekil 4.3. Tunç.1 linyitinin şişme değerinin (Q), çözücü DN'si ile değişimi .....	66
Şekil 4.4. Bazı örnekler için şişme değeri (Q)-ekstrakt verimi ilişkisi .....	67
Şekil 4.5. Ham ve ön işlem görmüş örneklerin hidrojen bağı yapabilen çözücülerdeki şişme değerleri	68
Şekil 4.6. Ham ve ön işlem görmüş örneklerin hidrojen bağı yapamıyan çözücülerdeki şişme değerleri	69
Şekil 4.7. Ham ve ön işlem görmüş örneklerin hidrojen bağı yapamıyan çözücülerdeki ekstrakt verimleri .....	77
Şekil 4.8. Ham ve ön işlem görmüş örneklerin hidrojen bağı yapamıyan çözücülerdeki ekstrakt verimi- çözünürlük parametresi ilişkileri .....	78
Şekil 4.9. Ham ve ön işlem görmüş örneklerin hidrojen bağı yapabilen çözücülerdeki ekstrakt verimleri .....	84
Şekil 4.10. Ham ve ön işlem görmüş örneklerin hidrojen bağı yapabilen çözücülerdeki ekstrakt verimi- çözünürlük parametresi ilişkileri .....	85
Şekil 4.11. Ham örneklerin alkil aminlerdeki ekstrakt verimi ilişkileri .....	90
Şekil 4.12. Ham ve ön işlem görmüş örneklerin otoklav ekstrakt verimi ilişkileri .....	94

Şekil 4.13. Mengen ve Tunç.1 linyitlerinin THF ekstraktlarının NMR spektrumları .....	99
Şekil 4.14. Bazı örneklerin THF ekstraktlarının NMR spektrumları .....	100
Şekil 4.15. Bazı örneklerin THF ekstraktlarının n-pentan çözünebilir kesimlerinin NMR spektrumları .....	101
Şekil 4.16. Bazı örneklerin toluen otoklav ekstraktlarının NMR spektrumları .....	102
Şekil 4.17. Bazı örneklerin THF ve n-pentan ekstraktlarının UV/VIS spektrumları .....	106
Şekil 4.18. Bazı örneklerin piridin ve n-pentan ekstraktlarının UV/VIS spektrumları .....	107
Şekil 4.19. Ham örneklerin IR spektrumları .....	112
Şekil 4.20. 0.1 N HCl ve EtONa/EtOH ön işlemi görmüş örneklerin IR spektrumları .....	113
Şekil 4.21. Örneklerin XRD spektrumları .....	117
Şekil 4.22. Ham örneklerin DTA spektrumları .....	121
Şekil 4.23. 0.1 N HCl ve EtONa/EtOH ön işlemi görmüş örneklerin DTA spektrumları .....	122

## KISALTMALAR VE SİMGELER

AED.....	Amerika Birleşik Devletleri
AN.....	Acceptor Number (Elektron alma sayısı)
ANc.....	Kömürün elektron alma sayısı
ANp, ANn.	Kömürdeki elektron alıcı merkezler
ANs.....	Çözücünün elektron alma sayısı
ASTM.....	The American Standarts for Testing Materials
atm.....	Atmosferi, atmosfer basıncında
BDT.....	Birleşik Devletler Topluluğu
BS.....	British Standarts
BTX.....	Benzen-Toluen-Ksilen
cal.....	Kalori
CSF.....	Consol Synthetic Fuel
d.....	Yoğunluk
dk.....	Dakika
DN.....	Donor Number (Elektron verme sayısı)
DNc.....	Kömürün elektron verme sayısı
DNp, DNn.	Kömürdeki elektron verici merkezler
DNs.....	Çözücünün elektron verme sayısı
DSC.....	Differential Scanning Calorimetry
DTA.....	Differentiel Thermal Analysis
DTG.....	Differential Thermo Gravimetry
EDA.....	Etilendiamin
EDS.....	Exxon-Donor Solvent
EtOH.....	Etilalkol
EtONa....	Sodyumetoksit
FF.....	Alev Fotometresi
FC.....	Bağlı karbon (Fixed Carbon)
FT-IR....	Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi
FTS.....	Fischer-Tropsch Sentezi
g.....	Gram



GC.....	Gaz Kromatografisi
H.....	Oluşum ısısı
Hv.....	Buharlaşma ısısı
$h_1$ .....	Kömürün başlangıçtaki yüksekliği
$h_2$ .....	Denge halinde şişmiş kömürün yüksekliği
$H_{ar}$ .....	Aromatik hidrojen
$H_g$ .....	$\alpha$ -Hidrojen
H .....	-Hidrojen
H .....	-Hidrojen
IR.....	İnfrared Spektrofotometresi
ISO.....	International Standarts Organization
K.....	Karboksilat Gruplar
kkt.....	Külsüz kuru temel
K.A.....	Karboksilik Asidik Gruplar
kcal.....	Kilokalori
kg.....	Kilogram
K.N.....	Kaynama noktası
kt.....	Kuru temel
LPG.....	Sıvılaştırılmış Petrol Gazları
M.A.....	Molekül ağırlığı
ml.....	Mililitre
MPa.....	Mega Paskal
MTA.....	Maden Tetkik Araştırma (Enstitüsü)
N.....	Normalite
NCB.....	National Coal Board
nm.....	nanometre
NMR.....	Nükleer Mağnetik Rezonans
OH.....	Fenolik Hidroksil Gruplar
ppm.....	Kimyasal kayma (NMR için)
Q.....	Şişme değeri
R.....	İdeal gaz sabiti (1.99 cal/mol °K)
S.....	Kükürt

$S_k$	Külde kalan kükürt
$S_o$	Organik kükürt
$S_p$	Piritik kükürt
$S_s$	Sulfat kükürdü
$S_T$	Toplam kükürt
$S_y$	Yanabilen kükürt
SRC	Solvent-Refined Coal
SRL	Solvent-Refined Lignite
T	Sıcaklık
T.A	Toplam Asidik Gruplar
TG	Thermogravimetry
THF	Tetrahidrofuran
Tk	Kritik Sıcaklık
TKİ	Türkiye Kömür İşletmeleri
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
TMS	Tetrametilsilan
TS	Türk Standartları
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
Tunç.1	Tunçbilek-1
Tunç.2	Tunçbilek-2
UV/VIS	Ultraviyole Spektrometresi
vd	ve diğerleri
VM	Uçucu madde (Volatile Matter)
XRD	X-Işınları Difraktometresi
$\delta$	Çözünürlük parametresi (Hildebrand)
$\mu$	Mikron

## 1. GİRİŞ

Yüzyılımızın ortalarından beri, ucuz temin edilebilir olması dolayısı ile petrol en önemli enerji kaynağı olmuştur. Bununla beraber dünya petrol üretim ve tüketimindeki hızlı artış ve petrol rezervlerinin sınırlılığı, enerji endüstrisini yeni sıvı yakıt kaynakları araştırmaya zorlamaktadır. Bugünkü kullanım hızıyla bilinen petrol rezervlerinin 40-50 yıl içerisinde büyük ölçüde azalacağı veya tamamen tükeneyeceği tahmin edilmektedir (1). Bu nedenle petrolün yerini tutacak değişik hammadde kaynakları üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Petrole alternatif yakıtların ve diğer kimyasalların üretiminde petrolün yerini alabilecek en önemli hammadde kaynağı olarak kömür görülmektedir (2, 3). Ayrıca, kömür asırlar boyu dünya enerji ihtiyacını karşılayacak kadar bol olup yeryüzünde petrole nazaran daha homojen bir dağılım göstermektedir (3, 4).

Kömür ile ilgili araştırmalar 1780 yıllarında başlamasına rağmen ancak 1830 yıllarında bir bilimsel disiplin hüviyetini kazanmıştır. 1900-1960 yılları arasında bu konudaki çalışmalar büyük ilgi görmüş, 2. dünya savaşı yıllarında özellikle Almanya'da kömüre dayalı büyük ticari tesisler kurulmuştur. 1960'lı yıllarda nisbeten ucuz ve bol petrol ve doğal gaz temin edildiğinden kömür sanayiinde ve bu konudaki araştırmalarda bir duraklama ve gerileme olmuştur. Ancak 1970'li yıllarda dünyanın karşılaştığı petrol krizleri ve aşırı fiyat artışları nedeniyle kömürle ilgili çalışmalar yeniden hız ve önem kazanmıştır (5). Günümüzde petrol kaynaklı ürünlerin teknik ve ekonomik açıdan uygun bir proses ile kömürden elde edilebilmesi yolunda yoğun çalışmalar yapılmaktadır (6-8).

Kömür dönüşüm proseslerinde ürünlerin bileşimi ve miktarı hem proses tipine ve şartlarına hem de kullanılan kömürün rankına ve sonradan kazandırılan özelliklerine (fiziksel ve/veya kimyasal ön işlemlerle kazandırılan özellikler) bağlı olarak değişmektedir. Kömürün diğer ürünlere dönüştürülmesi prosesi genel olarak,

Kömür ———> Katı ürün + Sıvı ürün + Gaz ürün

denklemleri ile özetlenebilir (9). Elde edilmek istenen temel ürünün cinsi (katı, sıvı veya gaz), seçilecek proses tipinin belirlenmesinde en önemli faktördür. Ayrıca prosesde kullanılacak kömürün özellikleri de proses seçiminde önemlidir. Kömür dönüşüm proseslerinde amaçlar, farklı ve çeşitli olmakla beraber genellikle aşağıdaki ürünlerden bir veya bir kaçının elde edilmesi temel ilke olarak seçilmektedir. Kömür dönüşüm proseslerinde üretilen temel ürünler aşağıdaki şekilde özetlenebilir;

- Gaz yakıtlar,
- Petrokimyasal hammadde olarak hafif hidrokarbonlar,
- Ara distilasyon ürünleri,
- Fuel oil,
- Benzen, toluen, ksilenler (BTX) ve fenollerini içeren kimyasal maddeler,
- Düşük ısı değerli gaz yakıtları,
- Gaz türbin ürünleri,
- Sentez gazlarının üretimi,
- Temiz (külsüz ve düşük kükürtlü) katı ve sıvı yakıtlar.

### 1.1. Türkiye'nin Linyit Potansiyeli, Özellikleri ve Üretimi

Türkiye yaklaşık 8.3 milyar ton linyit rezervi (asfaltit dahil) ile Avrupa ülkeleri arasında (BDT hariç) beşinci sıradadır. Önemli linyit yataklarımız Ek-A'da gösterilmiştir. Türkiye linyit üretimi ve buna bağlı olarak tüketimi yıldan yıla büyük bir hızla artmış ve 1989 yılında üretim 48.1 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Üretilen bu linyitin yaklaşık % 60'ı elektrik enerjisi üretiminde, %18'i konut ısınmasında yakıt olarak, % 22'si ise sanayi de hammadde olarak kullanılmaktadır (10). Ülkemizde, rutubet ve kül içeriği yüksek ve ısıl değeri düşük linyitlerden, yüksek değerli linyitlere kadar çok çeşitli linyit bulunmaktadır. Ancak, düşük değerli linyitlerin toplam rezerv içindeki payı daha fazladır. Toplam rezervlerimizin ancak % 14'ünün nem içeriği % 20'nin altındadır. Diğerleri yüksek oranda su içermekte olup, ortalama nem içeriği % 41.8 dolayındadır. Düşük kül içerikli rezervimiz de çok az olup, linyitlerimizin % 85'inin kül içeriği % 20'nin üzerindedir. Tüm rezervlerimizin % 66'sının toplam kükürt içeriği % 2'den fazladır. Linyitlerimizin ısıl değerleri 600 ile 6000 kcal/kg arasında değişmekte olup ısıl değeri 2500 kcal/kg'dan az olan kömürler tüm linyit potansiyelimizin % 66.5'unu oluşturmaktadır.

Genel olarak Linyitler sert ve yumuşak olmak üzere iki ana grupta incelenebilir. Sert linyitlerin nem içeriği genellikle % 20'nin altındadır. Sert linyit türündeki kömürleri yıkayarak kül oranını düşürmek ve böylelikle ısıl değerini yükseltmek mümkündür. Tunçbilek, Soma ve Çan linyitleri bu gruba dahildir. Nem içeriği % 40'ın üzerinde

olan linyitler, yumuşak linyit grubuna girmektedir. Elbistan linyitleri bu gruba dahildir. Linyit madenciliğinde linyitin tozlanma ve kendiliğinden tutuşma özellikleri de önemli parametrelerdendir. Elbistan linyiti dışında kalan linyitlerimizin tozlanma oranı % 30-40 arasındadır. Linyitlerimizin stoklama esnasında yanma özelliğı göstermelerinden dolayı yaz aylarında fazla üretim yapılmayıp, sonbahar ve kış aylarında yoğun bir üretim yapılmaktadır (10).

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Kömürün Oluşumu ve Yapısı

Kömürün oluşumu hakkındaki çeşitli araştırmacılar tarafından değişik hipotezler ortaya atılmıştır. Bugün genel olarak kabul edilen teoriye göre kömürler; sınırlı bozunmaya uğramış artık bitki yığınlarının oluşturduğu sertleşmiş organik tortullardır (11-13). Esasen White tarafından ileri sürülen bu teoriye göre kömür oluşumunun iki temel basamaktan geçtiği kabul edilmektedir.

1- Biyokimyasal basamak veya turba basamağı: Bitki artıklarının toplanması ve turba yığınları haline gelmesi,

2- Dinamokimyasal veya metamorfik basamak: Turba yığınlarının kömüre dönüşmesi.

Diğer bir ifade ile kömür oluşum prosesinin,

Bitki ———> Turba (peat) ———> Linyit ———> Altbitümlü  
Kömür ———> Bitümlü Kömür ———> Antrasit

basamaklarından geçtiği kabul edilmektedir (3, 14). Bu kabule göre kömürler organik artıkların çok yavaş bozunması sonucu oluşan bir ara ürün olup nihai ürün grafittir (15). Kömürlerin özellikleri, hem orjinal organik artıkların özelliklerine hemde kömürleşme sürecinde cereyan eden kimyasal tepkimeler sonucu kömürün elementel bileşimindeki değişime bağlıdır. Ancak kömürleşme sürecinde cereyan eden bu tepkimeler ve mekanizmaları hakkında tam bir fikir birliği yoktur.

Heterojen ve kompleks bir yapı arzeden kömür kabaca iki genel bileşene ayrılabilir; Organik bileşen ve İnorganik bileşen.

### 2.1.1. Kömürün organik yapısı

Organik yapı, kömürün asıl bileşeni olup esas itibarıyla C, H, N, S, O elementlerinden oluşur. Bununla beraber organik yapıda homojen olmayıp gerek kimyasal gerekse fiziksel özellikleri açısından farklı birimleri içerir. Bugüne kadarki çalışmalar kömürlerin makromoleküler yapılardan oluştuğunu, ancak bu yapıların kömürden kömüre hatta aynı kömür havzası içerisinde damardan damara önemli ölçüde değiştiğini göstermiştir. Çeşitli analiz sonuçlarına dayanarak kömür molekülü yapısı için bazı modeller geliştirilmiştir. Böyle bir kömür molekülü yapısı EK-B'de verilmiştir. Ancak önerilen bu yapılar daha ziyade mevcut yapısal birimleri içeren temsili modellerden ibarettir. Orijine ve uğradığı değişim prosesine bağlı olarak kömür içerisinde farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösteren organik fazlarına maseral denilmektedir. Kömürlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyen temel parametrelerden biri de kömürün bu maseral yapısıdır. Maseral yapı, özellikle jeolojik olaylara bağlı olarak önemli ölçüde değişime uğramış ve kömürün rankı arttıkça maseral çeşidi azalmıştır. Bitümlü ve alt bitümlü kömürlerde genel olarak Vitrinit, Eksinit ve İnertinit gibi üç temel maseral grubu bulunmakla beraber linyitler için maseral yapı çok çeşitlilik göstermektedir.



Temel maseral gruplarının özellikleri aşağıdaki gibi özetlenebilir.

**Vitrinit Grubu Maseraller:** Linyitlerde hüminit olarak adlandırılan bu maseraller, taşkömürlerinin en önemli maseral grubu olup hümik maddelerin kömürleşme ürünleridir. Vitrinit'in özellikleri kömürleşme derecesi ile değişmektedir. Kömürleşme derecesi arttıkça, yansıyan ışıktaki rengi siyahımsı griden beyaza kadar değişir. Bitki hücre duvarlarındaki lignin, tannin ve selülozdan, hümik asit etkisi ile OH, COOH, OCH<sub>3</sub> gibi grupların ayrılması ile oluşurlar. Bu durum vitrinit maserallerinde optik özelliklerin düzenli değişimine neden olduğundan kömürleşme derecelerinin saptanmasında vitrinit yansıtma değerleri yaygın olarak kullanılmaktadır.

Vitrinitler, % 77-96 C, % 1-6 H, % 1-16 O içerir. Uçucu madde içeriği % 2-45, yoğunlukları 1.3-1.8 gr/cm<sup>3</sup> arasında değişir. Bu grup içinde kollinit, telinit, vitrodetrinit ve pseudovitrinit maseralleri bulunmaktadır. Kollinit; vitrinitin biçimsiz bir bileşeni olup, gözenek boşluklarında bazan telinit maserali bulunmaktadır. Masif yuvarlak ve oval şekilde yalnız veya hücre dolgusu biçimindeki kollinitlere korpokollinit denir. Jel halinde mikroskop boşluklarında da bulunan maseralede Jelokollinit denir. Genellikle hücre dokusu şeklinde yapısı olan telinit boşlukları kollinit, resinit veya kil ile doludur. Pseudovitrinit; kollinit'den daha yüksek yansıtma gösteren, köşeli kırılğan, çatlak ve koklaşmada tamamen inert davranan bir maseraldir.

**Inertinit Grubu Maseraller:** Bu grubun maseralleri hidrojen fakir, karbonca zengin olduklarından koklaşma sürecinde tepkime göstermezler. Yansıyan ışıktaki beyaz renkte olup üç maseral grubu arasında en yüksek yansıtma

sahip olanıdır. Büyük bir kısmı belirgin hücre yapısı gösterir. Vitrinit gibi bitki hücre duvarlarının lignin ve selülozlarından, mantarlardan türerler; fakat oluşum süreçleri değişiktir. Çökelmeden önce oksitlenme ve parçalanmaya uğramıştır. Daha önce kömürleştiklerinden, esas kömürleşme sürecinde oksijen ve hidrojen kaybederek karbonca zenginleşmiştir. Mikrinit, makrinit, semifuzinit, fuzinit ve inertodetrinit maseralleri inertinit grubunu oluşturmaktadır.

**Eksinit (Liptinit) Grubu Maseraller:** Protein, selüloz ve diğer hidrokarbonların bakterilerle bozunması sonucu oluşan, yansıtma derecesi en düşük olan gruptur. Yansıyan ışıkta kömürleşme derecesi artışına göre sarı-kahverengisiyah renkler göstermektedirler. Bu grup maserallerin hidrojen içerikleri vitrinitten daha yüksektir. Isı artışı ile kimyasal yapılarındaki parçalanmalar çok hızlı olmakta ve özellikle bitümlü kömürlerde ani bir değişiklik göstermektedir. Kütinit, resinit, eksudatinit, sporinit, alginit, suberinit ve liptodetrinit maseralleri bu gruba dahildir (16). Kömürlerdeki maserallerin genel sınıflandırılması Tablo 2.1.'de toplu olarak verilmiştir.

Tablo 2.1. Kahverengi kömürlerdeki maseral grupların genel sınıflandırması (10).

Maseral Grubu	Maseral Alt Grubu	Maseral	Maseral Türü
Vitrinit	Humotelinit	Tekstinit Ulminit	Teksoulminit ö-ulminit
	Humodentrinit	Atrinit Densinit	
	Humokolinit	Jelinit Korpohuminit	Porijelinit Levijelinit Filobafinit Psödofilobafini
	Liptinit	Sporinit Kutinit Resinit Suberinit Alginit Liptodentrinit Klorofillinit Bitüminit	
	Inertinit	Fusinit Semifusinit Makrinit Sklerotinit Inertodetrinit	

### 2.1.2. Kömürlerin inorganik yapısı

Kömürün temel organik elementleri (C, N, O, H ve S) dışında kalan elementlerin tümü mineral madde veya inorganik bileşenler olarak adlandırılır. Mineral madde kömürün organik kısmında kimyasal olarak bağlı elementleri de kapsamaktadır. Organik artıkların birikmesi döneminde katmanlar arasına sızan inorganik maddelerden ve bitki yapısındaki inorganik maddelerden ileri gelir. Başlıca; kil mineralleri, karbonatlar, sülfatlar, sülfürler ve az miktarda da diğer elementlerden oluşmaktadır. Francis (17) kömürün inorganik bileşenlerini iki sınıf içinde gruplandırmıştır.

Birinci sınıf; kömürü oluşturan bitkilerin bünyesinde bulunan mineral bileşenleri, ikinci sınıf ise bitkinin ölümünden sonra kömür yapısına girmiş inorganik bileşenleri kapsamaktadır. Bu sınıflandırma çoğu zaman doğal ve doğal olmayan mineral madde olarakda bilinmektedir. Parks (18) kömürdeki mineral maddeleri aşağıdaki şekilde sıralamıştır,

- 1- Nadir ve eser elementler,
- 2- Dağılmış mineral madde,
- 3- Detrital mineral madde,
- 4- Kırıklar, damarlar, çatlaklar ve boğumlu kütleler arasındaki kristalli mineral maddeler,
- 5- Bağlı kirlilikler.

Nadir ve eser elementlerin kaynağı, yaşayan bitkilerin bozununcaya kadar organik maddelerle olan ilişkileri sonucudur. Yani bitkinin yaşamı sürecinde bünyesine aldığı elementler olduğu gibi kömüre yansımıştır.

Deul (19) orijinal kömür külü ile ayrılabilir mineralerin külünü karşılaştırdığında kömürün organik kısmı ile külün sıkı sıkıya ilişkili olduğunu belirtmiştir. Buna göre kül; B, Be, Fe, Na, Sc, U elementlerince daima, As, Ge, Ce, Ti, Zr elementlerince çoğu kez, Co, Ni, Mn, Mo, Pb, Sn, Sr, Y, Yb elementlerince de bazan zenginleşmiştir. Kül Ca bakımından asla zenginleşmemiştir.

Kristalli mineral madde kırıklar, damarlar, taşlaşmalar içinde yoğunlaşmaktadır. Oluşan bu mineral türler kalsit, pirit ve kaolinittir. Bunlar dışındaki mineraller illit ve montmorillonittir. Mineral kristalleri genel olarak kömür makro ve mikro boşluk yapısı içerisinde yayılmış olarak bulunmaktadır. Tanecik büyüklüğü 10-80  $\mu$  aralığındadır. Bu oluşum pirit kristal yapı tipindedir.

Kömürlerde gözlenen mineraller oluşum evrelerine göre Tablo.2.2.'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Kömürde gözlenen minerallerin oluşum evreleri (16).

Mineral Kümesi	Eş Oluşumlu Birincil		Ard Oluşumlu İkincil	
	Taşınma	Eşoluşum	Çatlaklarda	Dönüşüm
Killer	Illit, Serizit, Kaolen, Kiltası, Montmor.			Illit Klorit
Karbonatlar		Siderit- Ankerit toplari, Dolomit, Kalsit,	Ankerit, Kalsit, Dolomit,	Siderit Pirit dönüşümü
Sülfürler		Pirit Top. Melnikovit Pirit- k.pirit, Sfalerit toplari	Pirit, Markasit, Sfalerit, k.pirit	
Diğerleri	Kuvars Taneleri Apatit, Rutil, Turmalin Ortoz Turmalin	Kalsedon, Kuvars, Hematit, Fosforit, Apatit,	Götit, Lepidokrosit, Kuvars, Klorür, Sülfat, Nitrat,	

Kömürdeki mineral maddeleri tanımlanmasında önceleri genellikle optik mikroskopik yöntemler kullanılırken, günümüzde XRD, Radyografi, DTA, TG, IR ve elektron mikroskobu gibi teknikler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tekniklere ilaveten kömürdeki mineral madde çeşitli kimyasal yöntemlerle de tayin edilmektedir. Kömürde tanımlanan mineraller, kömürden yüzdürme-batırma (float-and-sink), süzme (elutration), köpükle yüzdürme (froth-flotasyon) ve elektrostatik metodlar ile ayrılabilir. Ancak bu metodlar ile minerallerin tümünü ayırmak mümkün değildir.

Lissner (20) bitümlü kömürler ve linyitlere bağlı mineral- lere ilaveten, yapıdaki hümik asitlerle şelat yapı oluştur- muş kalsiyum'un da bulunduğunu belirtmiştir.

Genel olarak kömürün inorganik kısmında kil grubu mi- nerallerden; illit'e % 30-60, kaolinit ve montmorillonit'e % 5-30, karbonat grubu minerallerden; siderit, ankerit, kalsit ve dolomit'e % 5-30, demirli minerallerden; pirit, limonit'e % 1-10, tuzlardan; kayatuzu, silvin, bişofit'e % 1-5 ve silikat grubu minarellere ise % 1-10 oranlarında rastlanmaktadır (10).

## 2.2. Kömürlerin Sınıflandırılması

Doğa'da bulunan kömürlerin çok çeşitlilik arzemesi nedeniyle özellikle ticari işlemlerde kömür kalitesinin be- lirlenmesinde bazı kriterlerin esas alınması gerekli görül- müştür. Bu nedenle kömürlerin amaca ve ülkenin kömür özel- liklerine bağlı olarak çeşitli şekillerde sınıflandırılması yoluna gidilmiştir. Genelde kısa analiz, elementel analiz, fiziksel ve mekanik özelliklerine veya bunların birleşimle- rine göre sınıflandırma yaygın olarak kullanılmaktadır. Sı- nıflandırmada gözetilen ortak ilke, kömürleşme derecesinin, olgunluğunun ve kullanım özelliklerinin tesbitidir. Bir kömür için kömürleşme derecesi yükseldikçe, kömürün fiziko- kimyasal özelliklerinde bir dizi değişim gözlenir. Bu deği- simler aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Karbon içeriği düzenli ve sürekli artar,
- % 89 karbon içeriğine ulaşıncaya kadar hidrojen içeriği önce düzenli, sonra hızla artar,

- Organik bileşenlerin uçucu madde içerikleri giderek azalır,
- % 4.5 hidrojen içeriğine kadar ısı değer artar,
- Nem içeriği düşer,
- Yoğunluk artar,
- Belirli bir olgunlaşma aralığında koklaşma özellikleri gelişir,
- Alkali çözeltilerde çözünürlüğü azalır,
- Yansıtabilirliği artar, renk koyulaşır ve parlaklaşır,
- Oksidasyon ve hidrojenasyona karşı hassasiyet azalır.

Kısa analiz, yapılması kolay olduğu için kömürlerin sınıflandırılmasında yaygın kullanılmaktadır. Bu yöntemle sınıflandırma, uçucu madde, rutubet, ısı değer gibi bazı parametrelere dayanmaktadır.

ASTM (D 388)'e (21) göre kömürler ranklarına göre linyitten antrasite doğru sınıflandırılırken, ISO (International Standart Office) sınıflandırmasında kömürler üst ısı değerlerine göre önce iki temel gruba ayrılmaktadır. Bugün daha çok kullanılmakta olan bu sistemde kuru külsüz temelde (kkt) üst ısı değeri 5700 kcal/kg'den yüksek olan kömürler sert kömür olarak isimlendirilmekte ve uçucu madde içeriği, ısı değeri ve koklaşma özelliklerine göre alt gruplara ayrılarak kodlandırılmaktadır. Üst ısı değeri 5700 kcal/kg'dan düşük olan kömürler ise kahverengi kömürler ve linyitler olarak isimlendirilmekte, nem içeriği ve katran verimine bağlı olarak alt sınıflara bölünüp kodlandırılmaktadır.

Kömür sınıflandırılmasında, yaygın olmamakla beraber ASTM ve ISO'nun dışında birçok standart daha kullanılmaktadır. Linyitlerin ISO ve yüksek dereceli kömürlerin ASTM sınıflandırılması Tablo 2.2. ve Tablo 2.3.' de verilmiştir.

Tablo 2.3. Kahverengi kömürlerin ISO sınıflandırması (16).

Grup No	Grup Parametresi Katran Oranı % kkt	Kod No					
40	25	1040	1140	1240	1340	1440	1540
30	20-25	1030	1130	1230	1330	1430	1530
20	15-20	1020	1120	1220	1320	1420	1520
10	10-15	1010	1110	1210	1310	1410	1510
00	10 ve az	1000	1100	1200	1300	1400	1500
Sınıf Sayısı		10	11	12	13	14	15
Sınıf Parametresi	Toplam Rutubet (Külsüz)%	20	20	30	40	50	60

Tablo 2.4. Yüksek dereceli kömürlerin ve antrasitlerin sınıflandırılması (10).

Kömür Derecesi		Vitrinit Oranı(kkt)		
Alman	ABD	% C	% H	% UM
Yağlı Kömür	Orta Uçuculu Bitümlü Kömür	-87	-5.5	-2
Az Yağlı Kömür	Düşük Uçuculu Bitümlü Kömür	-89		-22
				-19
Yağsız Kömür	Yarı Antrasit			-14
		-91	-4	-8
Antrasit	Antrasit			
		-93.5	-2.5	-4
Meta Antrasit		-95	-1.5	-2
	Meta Antrasit	-96.5	-0.8	-1.25
Yarı Grafit		-100	-0	-0
Grafit	Grafit			



### 2.3. Kömürlerin Çözücü Ekstraksiyonu

Kömürün organik yapısı ile ilgili bilgiler esas itibarı ile kömürün piroliz ürünlerinin veya kömürün yüksek sıcaklık (350-450°C) çözücü ekstraksiyon ürünlerinin incelenmesi ile elde edilmektedir. Bununla beraber herhangi bir ısıl işleme tabii tutulmaksızında kömürün organik yapısı ile ilgili bir takım bilgilerin elde edilmesi mümkündür. Kömür yapısının çok kompleks ve aynı zamanda büyük ölçüde heterojen olması nedeniyle bir veya birkaç analiz yöntemi ile elde edilecek bilgiler kömür yapısını aydınlatmak için yeterli olmamaktadır. Kömür yapısı hakkında bilgi elde etmeye yarayan en önemli yöntemlerden birisi kömürün çözücü ekstraksiyonudur. Bu amaçla uygulanan ekstraksiyon yöntemleri beş grupta incelenebilir.

#### 2.3.1. Spesifik olmayan ekstraksiyon

Genellikle benzen, kloroform, alkol gibi çözücülerle ve 100°C'nin altındaki sıcaklıklarda yapılan ekstraksiyondur. Ekstraksiyon verimi % 1-10 arasında değişir. Ekstraksiyon sıcaklığı düşük olduğundan kömür matriksinde herhangi bir bozunma söz konusu değildir. Dolayısıyla ekstraksiyon verimi esas olarak kömürün makro yapısında hapsolmuş moleküler yapıların miktarı ile ilgilidir. Bu şekilde çözücüye alınan gruplar nisbeten uzun zincirli parafinik yapılar (C<sub>13</sub> - C<sub>20</sub>), küçük aromatik veya hidro aromatik yapılar veya alkil aromatik yapılardır.

Pisen, krisen gibi çok halkalı bazı yapılar da bitümlü kömürlerin benzen ekstraktlarında bulunmuştur. Düşük ranklı kömürlerin vitrinit maserallerinin kloroform ekstraktlarında ise hemen hemen yalnız düz zincirli alkanlar veya aromatik yapıların etil türevleri belirlenmiştir.

### 2.3.2. Spesifik ekstraksiyon

Bu yöntem hidrojen bağı oluşturabilen veya elektron verici özelliği olan çözücülerle yapılan ekstraksiyondur. Genellikle ekstraksiyon sıcaklığı 200°C'in altında olup verimler kömür cinsine bağlı olarak % 10-30 arasındadır. Bu tip çözücülerle erişilen ekstraksiyon verimlerinin kömürün rankıyla veya karbon içeriğiyle önemli ölçüde değiştiği belirlenmiştir. Mesela, karbon içeriği % 88 civarında olan kömürlerde piridin ekstraksiyon veriminin maksimum olduğu pek çok araştırmacı tarafından belirlenmiştir. Ayrıca piridin ekstraktlarının IR spektrumu ile kömürün IR spektrumunun çok büyük benzerlik göstermesine dayanılarak piridin kömür yapısını önemli ölçüde bozmadan çözeltiliye aldığı ifade edilmiştir.

Piridin bu davranışı iki özelliğine bağlanmaktadır. Birincisi, diğer bazı çözücüler gibi piridin de kömürün şişmesine, dolayısı ile gözenek çaplarının büyümesine sebep olmaktadır. Bunun sonucu olarak da çözeltili fazına geçen ürün miktarı artmaktadır. İkincisi, piridin kömür içindeki polar gruplarla kuvvetle etkileşerek katılmalar yapmakta ve sonra bu grupların kömür matriksinden ayrılarak çözeltiliye geçmesine sebep olmaktadır. Özellikle bu davranışı

nedeniyle kömür yapısının aydınlatılmasında en çok çalışılan konulardan birisi piridin ekstraksiyonu olmuştur.

### 2.3.3. Ekstraktif piroliz

Spesifik veya spesifik olmayan çözücülerle yüksek sıcaklıklarda yapılan (450°C civarında) ekstraksiyondur. Bu koşullar altında esas itibarıyla piroliz reaksiyonu cereyan etmektedir ve ekstraksiyon verimleri % 15-50 arasında değişmektedir. Bu yöntem ile özellikle fonksiyonel gruplar ve küçük moleküler birimler hakkında bilgi edinilmektedir.

### 2.3.4. Redüktif ekstraksiyon

Hidrojen verici özelliği olan çözücülerle yürütülen bu tip ekstraksiyonda verim genel olarak diğer ekstraksiyon yöntemlerine göre oldukça yüksektir ve ekstrakte edilebilecek maddenin hemen hemen % 90'ı çözülebilir hale geçmektedir. Ekstraksiyon,  $N_2$  veya  $H_2$  atmosferinde ve genellikle 350°C'in üstündeki sıcaklıklarda yürütülür. Kömürlerin bu tip ekstraksiyonu özellikle endüstriyel açıdan büyük önem arz etmeye başlamıştır. Endüstriyel uygulamalarda genel olarak prosten alınan sıvı ürünün bir kısmı hidrojenasyona tabi tutulduktan sonra çözücü olarak devrettirilmektedir. Kömürlerin bu amaçla kullanılabilirliğinin tesbitiyle ilgili laboratuvar araştırmalarında ise tetralin,

9,10-dihydroantrasen gibi H-verici özelliği olan çözücüler kullanılmaktadır.

### 2.3.5. Kritik üstü gaz ekstraksiyonu

Diğer tip ekstraksiyonlar çözücü ekstraksiyonu olarak adlandırılmakla beraber çözücülerin kritik sıcaklıklarının üzerindeki ekstraksiyonlar gaz ekstraksiyonu olarak kabul edilmektedir. Kritik sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda çözücülerin özellikleri beklenenden önemli ölçüde farklılık göstermekte ve spesifik olmayan çözücülerle dahi % 20'nin üzerinde ekstraksiyon verimine erişilmektedir. Bu tip ekstraksiyonlar daha ziyade kömür yapısının aydınlatılmasına yönelik araştırmalar da kullanılmaktadır. Toluen, su gibi maddeler bu tip ekstraksiyonda sık olarak kullanılmaktadır.

### 2.4. Kömür Dönüşüm Prosesleri

Günümüzde kömür yalnızca bir yakıt olarak değil, en büyük ve önemli bir kimyasal hammadde kaynağı olarak görülmektedir. Kömürün değişik ürünlere dönüştürülmesinde uygulanan prosesler genel olarak üç ana gruba ayrılabilir:

- 1- Kömürün Karbonizasyonu (Piroliz),
- 2- Kömürün Gazlaştırılması,
- 3- Kömürün Sıvılaştırılması.

#### 2.4.1. Kömürün karbonizasyonu

Kömürün karbonizasyonunda temel ilke; kömürün oksijensiz ortamda ısıtılarak uçucu bileşenlerinden arındırılmasıdır. Esasen karbonizasyon yanma veya gazlaşma olaylarının ilk basamağıdır. Eğer karbonizasyon işlemi 500-700<sup>0</sup>C'da yapılıyorsa düşük sıcaklık karbonizasyonu, 900<sup>0</sup>C'ın üzerindeki sıcaklıklarda yapılıyorsa yüksek sıcaklık karbonizasyonu olarak adlandırılır. Genel olarak düşük sıcaklık karbonizasyonu dumansız katı yakıt ve katran üretimi amacıyla, yüksek sıcaklık karbonizasyonu ise metalurjik kok üretimi amacıyla yapılmaktadır. İnert atmosfer yerine H<sub>2</sub> atmosferinde yapılan karbonizasyona hidropiroliz (veya hidrogazlaştırma) denir (22). Hidropiroliz, gazlaştırma ile sıvılaştırma arası bir proses olup metan içeriği yüksek gaz yakıt elde edilmektedir (23). Hidrogazlaştırmada gazlaştırma sıcaklığı (450-500<sup>0</sup>C ve 20-30 atm) ve hidrojen basıncı düşük ise proseste önemli miktarda sıvı ürün de elde edilmektedir.

#### 2.4.2. Kömürün gazlaştırılması

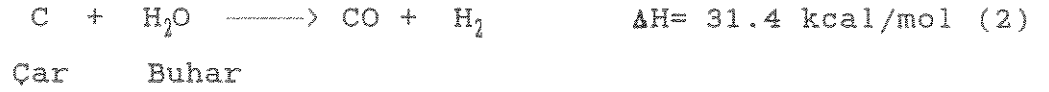
Gazlaştırma proseslerinde kömür; buhar, oksijen (veya hava), karbon dioksit veya bunların karışımları ile tepkimeye sokularak gaz ürünlere dönüştürülmektedir. Kömür gazlaştırması ya şehir gazı üretimi (düşük veya yüksek ısıl değerli) amacıyla veya çeşitli kimyasal maddelerin ve sıvı yakıtların hazırlanması amacıyla yapılır.

Kömürün gazlaştırılması genel olarak, kömür sıvılaştırılmasında dolaylı bir yol olarak da incelenmektedir. Kömürün gazlaştırılmasındaki temel reaksiyonlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

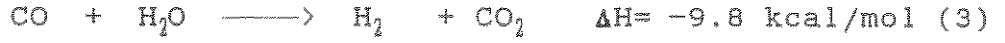
1- Piroliz veya Uçucu Madde Kaybı



2- Gazlaştırma veya Buhar-Karbon Reaksiyonu

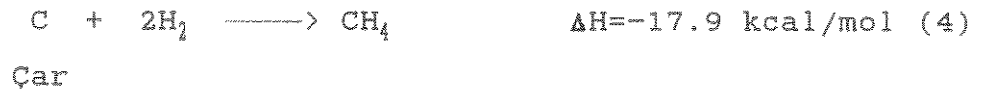


3- Su-Gaz Değişimi veya Değişim reaksiyonu

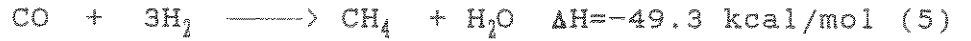


4- Metan Sentezi

a- Direkt hidrogazlaştırma



b- Katalitik metanasyon



### 2.4.3. Kömürün sıvılaştırılması

Kömürün sıvı ürünlere dönüştürülmesinde birbirinden tamamen farklı iki temel yol izlenmektedir.

- 1- Dolaylı Sıvılaştırma (Indirect Liquefaction)
- 2- Doğrudan Sıvılaştırma (Direct Liquefaction)

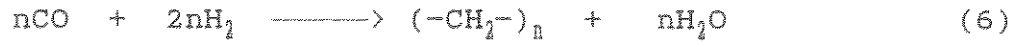
#### 2.4.3.1. Kömürün dolaylı sıvılaştırılması

Kömürün gazlaştırılmasıyla elde edilen sentez gazından ( $CO+H_2$ ), özel katalizörler kullanmak suretiyle değişik sıvı ürünler elde edilmesi de bir kömür sıvılaştırma yöntemi olarak kabul edilmektedir. Bugün bu yöntemin uygulandığı iki önemli proses vardır.

- I- Fischer-Tropsch Sentezi (FTS)
- II- Mobil-Gazolin Sentezi

I-Fischer-Tropsch Sentezi: Kömürden hidrokarbon üretiminde kullanılan en eski yöntemlerden biridir. 1920'lerde  $CO$  ve  $H_2$ 'nin tepkimesinden benzinin elde edilmesiyle geliştirilmesine başlanmış ve 1936'da ticari büyüklükte tesisler kurulmuştur. Bu yöntemle motor yakıtı elde etmek üzere 1955'de Güney Afrika Cumhuriyeti'nde kurulmuş olan Sasol-I (260.000 ton/yıl ürün kapasiteli) ve yine aynı ülkede 1980 yılında işletmeye açılan Sasol-II (yaklaşık 1.600.000 ton/yıl ürün kapasiteli) tesisleri günümüzde faaliyet gösteren en büyük kömür dönüşüm tesisleridir (24-27).

Fischer-Tropsch sentezinde temel dönüşüm tepkimesi



denklemlerle özetlenebilir. Bu dönüşümlerde demir ve kobalt temel katalizörlerdir. Rutenyum ve manganın da oldukça yüksek katalitik etkinliği vardır. Gerek bilinen ve gerekse uygun yeni katalizörler bulunarak, yüksek saflıkta ve seçimli olarak ürün elde edilmesi konusunda çalışma ve araştırmalar devam etmektedir (28-30).

II- Mobil Gazolin Sentezi: Bu proseste amaç, metanolün bazı özel zeolitler katalizörlüğünde aromatiklerce zengin  $\text{C}_5\text{-C}_{11}$  hidrokarbonlara dönüştürülmesidir. Genel dönüşüm tepkimesi



denklemlerle özetlenebilir. Dönüşüm sonrası, ürünün yaklaşık % 85'i gazolin, % 13'ü de sıvılaştırılmış petrol gazıdır. Proseste kullanılan metanol aşağıdaki reaksiyona göre, kömürün gazlaştırılmasıyla elde edilen sentez gazından üretilmektedir (8).



Bu proseste kömür gazlaştırma basamağı Fischer-Tropsch prosesi ile aynıdır. Metanol üretimi ise gaz faz veya sıvı faz tepkimeleri ile gerçekleştirilebilmektedir. ABD'de 100 varil/gün üretim kapasiteli bir tesiste deneme çalışmaları sürdürülmektedir. Ayrıca 50.000 varil/gün gazolin kapasiteli bir deneme tesisinin kurulması için dizayn çalışmaları devam etmektedir.



#### 2.4.3.2. Doğrudan kömür sıvılaştırılması

Kömürün moleküler yapısını mümkün olduğu kadar bozmaksızın H/C oranını yükselterek kömürün sıvı ürünlere dönüştürülmesine doğrudan sıvılaştırma denilmektedir. Bu yöntemde amaç, kömürün mineral madde ve hetero atomlarını uzaklaştırarak sıvı veya katı temiz yakıt, sentez gazları ve kimyasal hammaddeler elde etmektir (31-35).

Bugün bu yöntemin uygulandığı proseslerden bazıları aşağıda özetlenmiştir.

I- Exxon Donor Solvent (EDS) Prosesi: Bu proses, kömürden maksimum miktarda sıvı ürün elde etmek amacıyla geliştirilmiştir. Çözücü, prosesde geri kazanılarak hidrojenlendirildikten sonra devrettirilmektedir. Ürünler, bir seri destilasyonla hafif hidrokarbon gazları, nafta, orta ve ağır yağlar olmak üzere kesimlere ayrılmaktadır. Ağır vakum yağları proses için gerekli enerjinin üretiminde, hafif hidrokarbon gazları ise hidrojen üretiminde kullanılmaktadır (8, 36).

EDS prosesi ile ilgili ilk çalışmalar 1966 yılında başlamış ve 1979 yılında 227 ton/gün kömür kapasiteli bir pilot tesis kurulmuştur (Texas, ABD). Bu tesiste bitümlü kömür kullanılmasına rağmen yapılan araştırmalar altbitümlü kömürlerin ve linyitlerin de kullanılabilceğini göstermiştir (37). Aynı bölgede 23.000 ton/gün kömür kapasiteli bir pilot tesisin kuruluş çalışmaları devam etmektedir.

EDS prosesinde, 450°C sıcaklık ve 10 MPa hidrojen basıncında çalışılmaktadır. Prosesde katalizör kullanılmamaktadır (38).

II- H-Coal Prosesi: Her cins kömürden yüksek oktanlı benzin, sıvılaştırılmış petrol gazları (LPG), düşük

kükürtlü destile yakıtlar ve fuel-oil üretmek amacıyla geliştirilmiştir. Bu proses kömürün katalitik hidrojenasyonu için denenmiş Bergius Prosesi'nin devamı niteliğindedir (34). Prosesle ilgili ilk çalışmalar 1964 yılında başlamıştır. 225 ton/gün kömür kapasiteyle Kentucky'de (ABD) 1980 yılında kurulan pilot tesisde çalışmalar sürdürülmektedir (38).

Bu prosesde, 450°C sıcaklık ve 19 MPa hidrojen basıncında çalışılmakta olup katalizör olarak alümina üzerine pelletize edilmiş kobalt molibdat kullanılmaktadır.

III- Solvent-Refined Coal-I (SRC-I) Prosesi: Isı değeri yüksek, kükürt içeriği düşük ve külsüz temiz yakıtlar üretmek amacıyla geliştirilmektedir (8, 39-41). Proseste toz kömür, yine proseste elde edilmiş çözücü ile karıştırılarak hidrojene edilmektedir. Tepkimeden sonra, çözülmüş kömür ve tepkimeye girmemiş kömür filtrasyonla ayrılmaktadır. Tepkime ürünleri destilasyon ile hafif hidrokarbonlar, ağır hidrokarbonlar ve çözücü şeklinde ürün kısımlarına ayrılır. Destillenemeyen ağır yağlar oda sıcaklığında katıdır ve SRC olarak adlandırılır. Bu proseste karşılaşılan en önemli güçlüklerden birisi, tepkime sonrası katı-sıvı ayırımıdır (42). Bu problemin çözümü için değişik filtrasyon teknikleri üzerinde çalışmalar yapılmaktadır (43). Proseste elde edilen katı ürün, genellikle katalitik kraking ile veya diğer yöntemlerle kolaylıkla hafif destilasyon ürünlerine dönüştürülebilmektedir (44-47). Bu prosesin linyitler ile yürütülmesine de solvent-refined lignite (SRL) prosesi denir.

IV- Solvent-Refined Coal-II (SRC-II): SRC-I prosesinde özellikle filtrasyon basamağında karşılaşılan güçlükler bu proseste giderilmiştir (8, 48). Bu proseste SRC-I prosesindeki çözücü devri yerine çözücü-kömür karışımı

devrettirilmekte ve daha şiddetli tepkime şartları uygulanmaktadır. Proseste kömür ve tepkime ürünleri önemli ölçüde krakinge uğradığından gaz ve hafif ürün verimi yüksektir. Gaz ürünler içerisinde hafif doymuş hidrokarbon gazları, etilen ve diğer olefinlerin miktarları oldukça fazla olduğundan bu proses, petrokimyasal ürünlerin üretiminde petrole alternatif olarak görülmektedir (32, 49). Bu proseste 460°C sıcaklık ve 13 MPa hidrojen basıncında çalışılmaktadır. Katalizör kullanılmayıp kömürdeki mineral maddenin katalitik aktivitesinden yararlanılmaktadır (38).

Bunların dışında test veya pilot tesis düzeyinde kömür sıvılaştırma çalışmalarının denendiği Synthoil, Co-Steam, National Coal Board (NCB) ve CSF gibi prosesler de mevcuttur.

## 2.5. Teknik ve Ekonomik Açıdan Kömür Sıvılaştırma

Çeşitli kömür sıvılaştırma proseslerinde amaçlanan ürünlerin ve bu ürünleri gerçekleştirmek üzere uygulanan yöntemlerin oldukça farklı olmaları nedeniyle, proseslerin mukayesesi güçtür. Bütün kömür çeşitleri için aynı derecede etkinlikle çalışan bir sıvılaştırma prosesi henüz gerçekleştirilememiştir. Ancak temel teknolojiler işlem özellikleri yönünden karşılaştırılabilir. En azından pilot tesis düzeyinde denenmekte olan bazı doğrudan kömür sıvılaştırma proseslerindeki basınç, sıcaklık değerleri ve kullanılan katalizörler Tablo 2.5.'de gösterilmiştir.

Tablo 2.5. Sıvılaştırma prosesleri ve sıvılaştırma şartları(38).

Proses	T (°C)	Basınç MPa Hidrojen	Katalizör
Bergius	480	30-70	Demir oksit
Synthoil	450	14-28	AL Üzerinde Co Molibdat
H-Coal	450	19	"
EDS	450	10	Yok
SRC	460	13	Yok
Dow-Coal Sıv.	460	14	Emülsiyon
Co-Steam	450	20-30	Yok
Conoco ZnCl <sub>2</sub>	41	21	ZnCl <sub>2</sub>

Karbonizasyon yüksek sıcaklıklarda genellikle atmosferik basınçta yapılır. % 50 civarında katı ürün elde edilir ve sıvı ürün verimi düşüktür (% 20-30).

Fischer-Tropsch türü uygulamalar gazlaştırma ve yeniden sentez ikilisini içerdiği için ancak % 35-50 arası ısı verimle üretim yapılabilir. Buna karşın, ürün dağılımını geniş bir aralıktadır, katran işlemleri basittir. İlimli sıcaklık (350°C'dan düşük) ve ilimli basınçlar (100 atm'den az) yeterlidir. Gaz fazında, katalizör üç fazlı sistemde olduğundan daha kolay kontrol edilir. Ürünler hafif, temiz ve üstün niteliklidir, üstün bir teknolojisi vardır.

İlk aşamada hidrojen gerektirmeyen süperkritik ekstraksiyon da, geri kazanımı çok kolay olan hidrokarbon çözücüler kullanılarak kömürün % 20-40 kadarı sıvı faza alınabilmektedir. Ayrıca ürün ve gaz fazı katıdan kolayca ayrılabilir. Yöntemin dezavantajları ise, katı artığın oldukça fazla olması, heteroatom gideriminin yetersiz olması ve ağır ürünün yeniden işleme ihtiyacıdır.

Teknik olabirliği kanıtlanmış olan bulamaç halindeki sıvılaştırma proseslerinin ticari uygulamaya dönüşebilmesi, ürünlerini petrol türevleri ile ekonomik yönden rekabet

edebilmesine bağlıdır. Bu tür yöntemlerin % 60-70 arasında ısıl verim sağladığı ifade edilmektedir.

Çözücü ile arıtılmış katı üreten proseslerin (SRC I, SRL), düşük basınç ihtiyacı, az hidrojen tüketimi, yüksek ana ürün verimleri ve karmaşık işletme sistemleri vardır. Ürünün kullanım alanı daha geniştir. İlk aşamada kömürü katalizörsüz işleyen NCB prosesinin en önemli özelliği; ilk aşamanın ılımlı koşulları ve basit reaktör sistemi ile ikinci aşamanın kükürtsüz girdisidir.

Tek aşamalı petrol hidro-işlem katalizörleri ile hidrojenlenme yapan yöntemlerde (Synthoil ve H-Coal) katalizörlerin etkinlik kaybı önemli problem olarak görülmektedir. Buna karşın bu proseslerde daha yüksek işleme hızlarına ulaşılır ve heteroatom içeriği düşük olan ürünler elde edilir.

Fiatı yüksek olan ve dünya rezervleri gitgide azalan petrole olan bağımlılık ülkemiz ekonomisini büyük ölçüde etkilemektedir. Bu nedenle öz kaynaklardan yararlanarak petrolün yerini alabilecek hammaddelerin üretim imkanlarının araştırılması gerekir.

Kömürlerin uygun bir teknoloji ile petrol ürünlerine dönüştürülmesi bir alternatif olarak göz önüne alınmalıdır. 8.3 milyar ton linyit, 1.5 milyar ton taşkömürü rezervi olan ülkemizde bu kaynakların diğer ürünlere dönüştürülebilme potansiyellerinin araştırılması ülke enerji ihtiyacı ve ekonomisi açısından yararlı olacaktır. Ayrıca yüksek mineral madde ve kükürt içerikli kömürler doğrudan yakılmamalı ve bunlar çeşitli ön işlemlerle giderilmelidir. Hem çevre koruma hem enerji verimliliği açısından bu tip kömürlerin kullanım öncesi uygun bir ön işleme tabi tutulmasında bir çok faydalar vardır (16).

### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerde kullanılan çözücüler; Benzen, alkil aminler ( $C_3-C_8$ ), n-pentan, tetrahidrofuran, sikloheksan, 1.4-dioksan, klorbenzen ve karbontetraklorür Merck firmasının, ksilen, toluen, aseton, kloroform ve piridin BDH firmasının, dietileter ve metil alkol Prolabo firmasının ürünleri olup bir ön işleme tabii tutulmaksızın doğrudan doğruya kullanılmıştır. Etil alkol teknik olarak alınıp distillendikten sonra kullanılmıştır.

Diğer kimyasal maddeler; Sodyum etoksit (% 20 etilalkol içindeki çözeltisi), hidroklorik asit, nitrik asit, sülfürik asit, perklorik asit, fosforik asit, hidrojen florür, sodyum hidroksit, amonyak, baryum hidroksit, baryum klorür, metil kırmızısı, difenilamin sulfonat, potasyum bikromat, kalay (II) klorür, sodyumborat, metilen mavisi, civa (II) klorür, hidrojen peroksit, brom, baryum sulfat, metil oranj, potasyum sulfat Merck firmasının olup bunların çeşitli derişimlerdeki çözeltileri hazırlanarak kullanılmıştır. Eschka karışımı ve trietanolamin yine Merck firmasının olup deneylerde direkt olarak kullanılmıştır. Su kullanımını gerektiren bütün işlemlerde demineralize su kullanılmıştır.

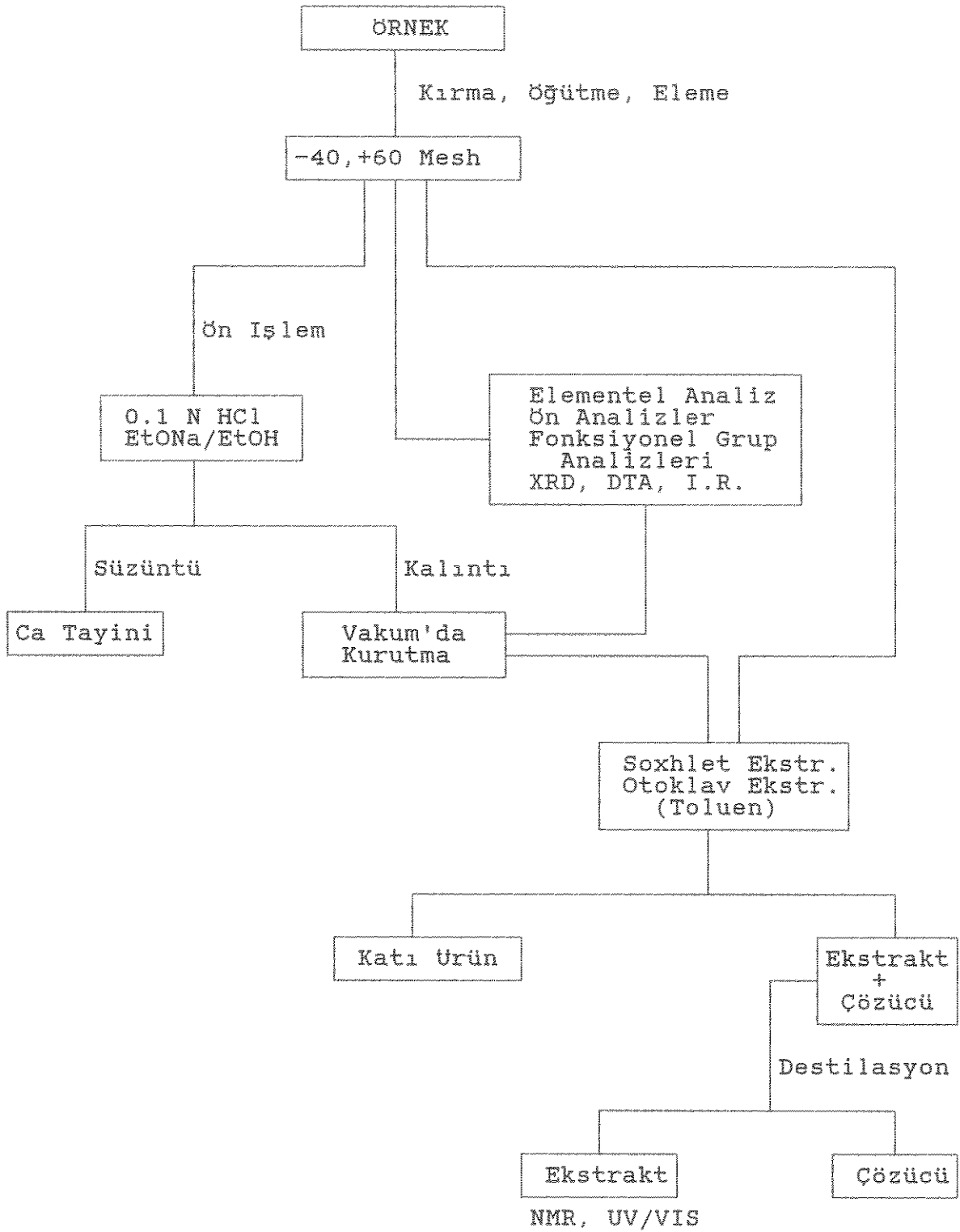
### 3.2. Kömür Örneklerinin Hazırlanması

Deneylerde; Beypazarı, Kangal, Mengen, Tunçbilek 1 (Yeraltı tüvenan kömürü), Tunçbilek 2 (0-18 mm lave kömürü) ve Yatağan linyitleri kullanılmıştır. Örnekler, ilgili işletmelerden 10 kg'lık miktarlar halinde iç içe konulmuş iki naylon torba içinde getirtilmiş, laboratuvar tipi kırıcıda öğütüldükten sonra, iri parçalar tekrar öğütülerek tüm örneğin % 95'i 40 ASTM mesh elek altına geçecek şekilde elenmiştir. -40, +60 mesh boyutundaki kesim laboratuvar atmosferinde alüminyum kağıt üzerine yaklaşık 3 mm kalınlıkta yayılarak 4 saat süreyle kurutulduktan sonra kapaklı ve koyu renkli şişelerde hava sızmayacak şekilde kapatılarak saklanmıştır. Deneylerde buradan alınan örnekler kullanılmıştır.

Deneylerde izlenen safhalar Şekil 3.1.'de özetlenmiştir.

### 3.3. Kullanılan Alet ve Düzenekler

Düşük sıcaklık çözücü ekstraksiyon deneylerinde 100 ml, 75 ml ve 50 ml'lik Soxhlet aparatları, yüksek sıcaklık ekstraksiyonlarda Parr (Model 4563) ve özel yaptırılmış 50 ml'lik çelik otoklavlar kullanılmıştır. Ekstraksiyon ürünlerinden çözücü uzaklaştırılmasında Büchi R111 model döner buharlaştırıcı, örneklerin kurutulmasında Nüve EV118 model vakum etüvü kullanılmıştır. Tartımlar analitik duyarlılıktaki bir elektronik terazide, ısıtma ve karışırtmalar ise



Şekil 3.1. Deney işlem basamakları.



mağnetik karıştırıcılı ısıtıcılar yardımıyla yapılmıştır. Kül, uçucu madde, kükürt tayinlerinde 1200°C'ye kadar çıkabilen Heraeus marka kül fırını, kalsiyum tayinlerinde Dr. Lange M6a Model Alev fotometresi (FF) kullanılmıştır. Ekstraktların analizinde 60 MHz Varian EM 360 L Model <sup>1</sup>H NMR, Shimadzu 2100S model UV/VIS, katı ürünlerin analizinde " Rigaku Geigerflex D/MaxB" bilgisayar kontrollü tam otomatik X-ışınları difraktometresi (XRD), Shimadzu IR-435 V-04 model infrared spektrofotometresi (IR) ve Shimadzu DTA-50 Model Diferansiyel Termal Analiz (DTA) cihazları kullanılmıştır.

### 3.4. Analiz Yöntemleri

#### 3.4.1. Linyitlerin ön analizleri

Nem Tayini; Esas olarak TS 1051'de (50) tanımlanan destilasyon yöntemine göre yapılmıştır. Tipik bir analizde 10 gr numune, su ile doyurulmuş 200 ml ksilen içerisine konularak su tayin cihazındaki su seviyesi sabit kalıncaya kadar kaynatılmıştır. Su toplama kısmındaki sıvı seviyesi okunup kalibrasyon grafiğinden de yararlanarak su miktarı belirlenmiştir. Aşağıdaki bağıntı yardımıyla örneğin nem içeriği hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Nem} = \frac{a}{m} * 100$$

Burada;

a: Düzeltilmiş su seviyesi okuması (ml su),

m: Örnek miktarı (g)

Toplam Kükürt tayinlerinde TS 363'de (51) verilen Eschka metodu takip edilmiştir. Tipik bir analizde 1 gram numune 3 gram Eschka karışımı ile karıştırılıp 800°C'da 1 saat süreyle ısıtılmıştır. Fırından alınan kroze desikatörde soğutulduktan sonra karışım 50 ml sıcak suya alınmış ve üzerine karıştırılarak 20 ml 1/2 oranında seyreltilmiş derişik HCl çözeltisi eklenmiş, çözünmeyen kısım sıcak ortamda süzülerek uzaklaştırılmıştır. Ortamdaki kükürt BaCl<sub>2</sub> (% 8.5'luk w/v çözeltisi) ile BaSO<sub>4</sub> halinde çöktürülüp 800°C'de sabit tartıma getirilmiş ve toplam kükürt aşağıdaki bağıntı yardımıyla hesaplanmıştır. Aynı şartlarda birde şahit deneme yapılmıştır.

$$S_T = \frac{13.74 \cdot (a - b + 0.0080)}{m}$$

Burada:

m = Kömür miktarı, (g)

a = Esas deneyde bulunan baryum sülfat ağırlığı, (g)

b = Şahit deneyde bulunan baryumsülfat ağırlığı, (g)

S<sub>T</sub> = Kömürdeki toplam kükürt yüzdesi

Sülfat Kükürdü; TS 329'de (52) tanımlanan gravimetrik yöntemle göre yapılmıştır. Yaklaşık 5 gram numune 50 ml HCl (420 ml HCl/1 lt distile su ) ile soğuk uçlu soğutucu altında 1/2 saat kaynatıldıktan sonra süzölmüş ve süzöntüye 1 ml bromlu su (bromun sudaki doygun çözeltisi) eklenmiştir. Bu çözelti derişik NH<sub>3</sub> ilavesi ile hafif bazik

yapılarak ortamdaki demir hidroksiti halinde çöktürülmüştür. Burada çöktürülen  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  pirit kükürdü tayininde kullanılmak üzere saklanmıştır. Süzüntüdeki sülfat  $\text{BaCl}_2$  (% 8.5 w/v'lik çözeltisi) ile  $\text{BaSO}_4$  halinde çöktürülüp  $800^\circ\text{C}$ 'de sabit tartıma getirilerek aşağıdaki bağıntı yardımıyla örnekteki sülfat kükürdü yüzdesi hesaplanmıştır. Aynı şartlarda birde şahit deney yapılmıştır.

$$S_s = \frac{13.74*(a-b)}{m}$$

Burada:

m= Numunenin ağırlığı, (g)

a= Esas deneyde bulunan baryum sülfat ağırlığı, (g)

b= Şahit deneyde bulunan baryum sulfat ağırlığı, (g)

$S_s$ = Numunedeki sülfat kükürdü yüzdesi.

Pirit Kükürdü; TS 329'da (52) tanımlanan oksidasyon yöntemine göre yapılmıştır. 1 gram numune 50 ml  $\text{HNO}_3$  (125 ml der.  $\text{HNO}_3$  /1 lt distile su) ile soğuk uçlu soğutucu altında 1/2 saat kaynatıldıktan sonra süzülüş ve üzerine 2 ml derişik hidrojen peroksit ilave edilerek 5 dakika kaynatılmıştır. Daha sonra süzüntüdeki demir derişik  $\text{NH}_3$  ilavesiyle hidroksit halinde çöktürülüp, çökelti süzülerek ayrılmıştır. Bu çökelti  $\text{HCl}$  ile sıvı faza alınarak 0.0179 N  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ile titre edilmiş ve aşağıda verilen bağıntı yardımıyla örnekteki pirit kükürdü yüzdesi hesaplanmıştır. (Sülfat kükürdü tayininde çöktürülen  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'de burada kullanılmıştır.)

$$S_p = 0.115*\left(\frac{a}{m} - \frac{b}{X}\right)$$

Burada:

a= m gram ağırlığındaki numunede toplam demire eşdeğer olan  $K_2Cr_2O_7$  çözeltisinin hacmi, (ml)

b= X gr ağırlığındaki numunede pirit halinde olmayan demire eşdeğer olan  $K_2Cr_2O_7$  çözeltisinin hacmi, (ml)  
(Sülfat kükürdü tayininde çöktürülen  $Fe(OH)_3$ )

$S_p$  = Numunedeki pirit kükürdünün yüzdesi.

Organik kükürt; Toplam kükürten, sülfat ve pirit kükürdü toplamının çıkarılması ile hesaplanmıştır,

$$S_0 = S_T - (S_s + S_p)$$

Uçucu Madde; BS 1016'da (53) tanımlanan tek kademeli analiz yöntemine göre yapılmıştır. 0.5000 gr numune kapaklı bir krozede  $900 \pm 15_0C$ 'da 7 dakika ısıtılıp tartım farkından bulunmuştur. Hesaplama aşağıdaki bağıntı kullanılmıştır.

$$VM = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} * 100 - M_1$$

Burada:

$m_1$  = Kapaklı boş krozenin ağırlığı, (g)

$m_2$  = Isıtma işleminden önce içerisindeki numune ile birlikte kapaklı krozenin ağırlığı, (g)

$m_3$  = Isıtma işleminden sonra içerisindeki kalıntı ile birlikte kapaklı krozenin ağırlığı, (g)

$M_1$  = Analizi yapılan numunedeki nem yüzdesi,

VM = Analizi yapılan numunedeki uçucu madde miktarı.  
(yüzde olarak)

Kül Tayini; BS 1016'da (54) tanımlanan tek fırın yöntemine göre yapılmıştır. Duyarlı olarak tartılmış yaklaşık

1 gram numunenin  $800 \pm 15^{\circ}\text{C}$ 'da yakılarak sabit tartıma getirilmesi ile tayin edilmiştir,

$$\% \text{ K\u00fcl} = \frac{a}{b} * 100$$

Burada;

a: K\u00fcl miktarı (g),

b: Numune ağırlığı (g)

K\u00fclde K\u00fck\u00fcr\u00fct; Yaklaşık 0.5 gram k\u00fcl \u00e7ok ince \u00f6\u011f\u00fct\u00fcl-  
d\u00fckten sonra bir porselen kaps\u00fclde derişik HCl ile kurulu\u011fa  
kadar buharlaştırılmıştır. Kalıntı 2 ml derişik HCl ile ısı-  
latılmış ve sıcak distile su ile seyreltildikten sonra s\u00fc-  
z\u00fclm\u00fcşt\u00fcr. Kalıntı sıcak distile su ile iyice yıkandıktan  
sonra s\u00fcz\u00fcnt\u00fcdeki sulfat  $\text{BaCl}_2$  (% 8.5 w/v'lik \u00e7\u00f6zeltisi)  
ile  $\text{BaSO}_4$  halinde \u00e7\u00f6kt\u00fcr\u00fclm\u00fcş ve \u00e7\u00f6kelti  $800 \pm 15^{\circ}\text{C}$ 'de sa-  
bit tartıma getirilerek tayin edilmiştir,

Ba\u011flı Karbon; U\u00e7ucu madde, nem ve k\u00fcl y\u00fczdeleri toplama-  
nınin 100'den \u00e7ıkarılması ile bulunmuştur.

$$\text{FC} = 100 - (\% \text{VM} + \% \text{K\u00fcl} + \% \text{Nem})$$

Burada;

FC: Ba\u011flı karbon

Elementel Analiz: Ham ve \u00f6n işlem g\u00f6rm\u00fcş \u00f6rneklerin  
elementel analizleri (C, H, N) T\u00dcBİTAK Temel Bilimler Araş-  
tırma Enstit\u00fcs\u00fcn\u00fcn Gebze'deki enstr\u00fcmantal araştırma labo-  
ratuvarında Carlo Erba Model 1106 tam otomatik elementel  
analiz cihazında yapılmıştır. Oksijen farktan hesaplanmış-  
tır.

### 3.4.2. Fonksiyonlu grup tayinleri

Örneklerdeki karboksil gruplarını farklılandırmak üzere toplam asidik grup (T.A.) tayini Schafer (55) tarafından verilen yöntemle göre, karboksilat grup (K) tayini Schafer ve Tyler (56) tarafından verilen yöntemle göre ve karboksilik asit (K.A.) tayinleri Schafer (57) tarafından verilen yöntemle göre yapılmıştır. Fenolik OH ise toplam asidik grup sayısı ile karboksilik asit grup sayısı arasındaki farktan hesaplanmıştır.

Toplam Asidik grup tayini için 0.250 gram numune 50 ml  $BaCl_2/Ba(OH)_2$  (0.8 N/0.2 N) ile plastik bir kab içerisinde inert atmosferde ve oda sıcaklığında 16 saat süreyle karıştırılmıştır. Daha sonra karışım süzülüp  $BaCl_2/NaOH$  (12.22 gr.  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  + 30 ml 1 N NaOH/1 lt.) ile yıkanmış ve katı örnek alınarak 10 ml 0.2 N  $HClO_4$  ile 20 dakika kaynatılıp gooch krozesinde süzülmüştür. Süzüntü metil kırmızısı + metilen mavisi indikatör karışımı eşliğinde 0.01 N sodyumborat ile geri titre edilip aşağıdaki bağıntı yardımıyla toplam asidik grup sayısı meq/gr kkt kömür olarak hesaplanmıştır.

$$\text{meq asidik grup/g kkt kömür} = \frac{N_1V_1 - N_2V_2}{m}$$

Burada;

$N_1$  =  $HClO_4$ ' ün normalitesi,

$V_1$  = Harcanan asit miktarı (ml),

$N_2$  = Sodyum boratın normalitesi,

$V_2$  = Titrasyon için harcanan sodyum borat miktarı (ml)

$m$  = kkt olarak örnek miktarı (g)

Karboksil Grup Tayini için 0.250 gram numune 50 ml  $BaCl_2$ /trietanolamin HCl tamponu (pH: 8.3) ile plastik bir

kap içerisinde oda sıcaklığında 16 saat karıştırılmıştır. Daha sonra karışım süzülüp saf su ile yıkanmış ve katı 10 ml. 0.2 N HClO<sub>4</sub> ile 20 dakika kaynatıldıktan sonra gooch krozesinden süzülüp süzüntüdeki asit yukarıda verilen indikatör karışımı eşliğinde 0.01 N sodyumborat ile geri titre edilerek sonuç yukarıdaki bağıntı yardımıyla meq/gr kkt kömür olarak hesaplanmıştır.

Karboksilat Grup tayini için 0.250 gram numune 10 ml 0.2 N HClO<sub>4</sub> ile oda sıcaklığında yukarıda anlatıldığı şekilde karıştırılmıştır. Daha sonra karışım süzülüp süzüntüdeki artık asit yukarıda tanımlanan indikatör karışımı eşliğinde 0.01 N sodyumborat ile geri titre edilip sonuç yukarıda verilen bağıntı yardımıyla meq/gr kkt kömür olarak hesaplanmıştır.

### 3.4.3. Ön işlemler

0.1 N HCl Ön İşlemi: 1 gram kömür başına 10 ml 0.1 N HCl çözeltisi olacak şekilde hazırlanan kömür - çözelti karışımı oda sıcaklığında 6 saat süreyle karıştırılmıştır. Karışım daha sonra Buchner hunisinden süzölmüş ve süzöntü klorür tepkimesi vermeyinceye kadar demineralize su ile yıkanmıştır. Alev fotometresiyle süzöntüde kalsiyum tayini yapılmıştır. Kömür ise vakum etüvünde (10 mm Hg mutlak basıncında) 110°C'da 6 saat süreyle kurutulduktan sonra renkli şişelerde desikatörde saklanmıştır.

EtONa/EtOH Ön İşlemi(58): 1 gram kömür başına 10 ml EtONa/EtOH (%20 etilalkol içinde) çözeltisi olacak şekilde

hazırlanan karışım karıştırılmalı bir otoklavda 150°C'da 1 saat karıştırılmıştır. Otoklavdan alınan karışımdan sıvı faz dekantasyon ile alındıktan sonra katı, bazik tepkime vermeyinceye kadar demineralize su ile yıkanmıştır. Katı örnek yukarıda açıklandığı şekilde vakum etüvünde kurutulmuş olarak saklanmıştır.

#### 3.4.4. Şişme deneyleri

Ham ve ön işlemler görmüş linyit örneklerinin şişme deneyleri Thomas K. Green v.d. (59) tarafından verilen yöntemle göre yapılmıştır.

Duyarlı olarak tartılmış yaklaşık 0.5 - 0.7 gram örnekler 8 mm çapında ve 10 cm yüksekliğindeki tüplere alındıktan sonra sabit yüksekliğe erişinceye kadar santrifüjlenmiştir. Tüpteki kömür seviyesi ölçüldükten sonra ( $h_1$ ), üzerine örnek yüksekliğinin 3 katı yüksekliğe erişinceye kadar çözücü ilave edilmiş ve tam olarak karışması sağlanmıştır. Çeperdeki kalıntılar çözücü ile tüpün içine alındıktan sonra tüp yine santrifüjlenerek katının seviyesi okunmuştur ( $h_2$ ). Tüpteki katı seviyesi sabit kalıncaya kadar (1 saatte bir) her defasında çalkalandıktan sonra santrifüjlenerek seviye okuması yapılmıştır. Şişme değerleri  $Q = h_2/h_1$  bağıntısı ile hesaplanmış olup, yoğunluk düzeltmesi yapılmamıştır.



### 3.4.5. Kalsiyum tayinleri

Kalsiyum tayinleri su ekstraktında, HCl ön işlem ekstraktında, orjinal ve ön işlem görmüş kömürler ile bunların küllerinde olmak üzere (ASTM D.2795) (60) standardında tanımlandığı şekilde yapılmıştır.

Orjinal, ön işlem görmüş ve bunların küllerindeki kalsiyum tayinleri için yaklaşık 0.600 gram örnekler 50 ml'lik teflon krozede üzerine 3 ml der. sülfürik asit ve 10 ml der. HF ilave edilerek kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Aynı işlem bu defa 1 ml der. HClO<sub>4</sub> ve 10 ml der. HF ilavesi ile tekrarlanmıştır. Son olarak 1 ml der. HClO<sub>4</sub> ilavesi ile kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Kalıntı 25 ml der. HCl ile çözelti fazına alınıp uygun seyreltme yapılarak analiz için saklanmıştır.

Tüm kalsiyum tayinleri, uygun standart çözeltiler hazırlanarak alev fotometresinde yapılmıştır.

### 3.4.6. Ekstraksiyon deneyleri

**Soxhlet Ekstraksiyonları:** Ekstraksiyon deneylerinde kullanılan çözücüler hidrojen bağı olan ve hidrojen bağı olmayan olmak üzere iki grup halinde ele alınmıştır.

Alkilaminler dışındaki çözücülerle yapılan Soxhlet ekstraksiyonlarında duyarlı olarak tartılmış yaklaşık 2 gram kömür ve 200 ml çözücü kullanılmıştır. Ekstraksiyon işlemleri inert atmosferde yapılmış ve ekstraksiyona kartuş kısmındaki çözeltinin rengi berraklaşınca kadar devam

edilmiştir (8-40 saat). n-Alkilaminler ile yapılan ekstraksiyon deneylerinde ise yaklaşık 1 gram kömür ve 100 ml çözücü kullanılmıştır. Soxhlet'ten alınan karışımlardan, çözücü döner buharlaştırıcı ile geri kazanılmıştır. Balondaki çözünmüş kalıntı etüvde tamamen kurutulduktan sonra THF fazına alınarak 15 ml'lik vida kapaklı cam tüplerde saklanmıştır. Kartuştaki kalıntı ise daha önce tanımlandığı gibi vakum etüvünde kurutularak saklanmıştır.

**Otoklav Ekstraksiyonları:** Duyarlı olarak tartılmış 5.000 gram ham ve ön işlem görmüş örnekler 100 ml toluen bir otoklavda (Parr 4563) kapatılıp yaklaşık 5°C/dak. ısıtma hızı ile 350°C'a kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat tutulmuştur. Basınç tüm deneylerde 800 psia'da sabit kalmıştır. Bu sürenin sonunda otoklav ısıtma ceketinden çıkartılarak soğumaya bırakılmıştır. Otoklav açıldıktan sonra karışım bir kartuştan süzülerek katı-sıvı ayrılmıştır. Kartuştaki katı kalıntı temiz toluen ile yıkandıktan sonra kurutulmuş ve soxhlet aparatında THF ile ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Çözücüler döner buharlaştırıcı ile geri kazanılarak toplam verim hesaplanmıştır. Ekstrakt kısmı THF fazına alınarak 15 ml'lik vida kapaklı cam tüplerde saklanmıştır. Soxhlet ve otoklav deneylerinde ekstrakt verimleri aşağıdaki bağıntılar yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Verim} = \frac{\text{ekstrakt (g)}}{\text{kömür (g) kkt}} * 100$$

$$\% \text{ Verim} = \frac{\text{kömür (g) kkt} - \text{artık (g) kkt}}{\text{kömür (g) kkt}} * 100$$

### 3.4.7. Enstrümental analizler

#### *Proton Nükleer Rezonans Spektrometresi Ile Analizler*

Proton nükleer rezonans ( $^1\text{H}$  NMR) spektrometresiyle yapılan analizlerde 60 MHz Varian EM 360 L Model spektrometre kullanılmıştır.

Spektrumların alınmasında ekstrakt örnekleri  $\text{CDCl}_3$  de çözümlenerek iç standart olarak tetrametilsilan (TMS) eklenmiştir.

#### *UV/VIS Spektrofotometresi Analizleri*

Ekstraktların UV/VIS spektrumları çift ışın yollu Shimadzu 2100S Model spektrofotometre ile alınmıştır.

Ekstraktlar THF'de çözüldükten sonra uygun seyreltme sağlanarak ve referans hücreye THF konularak 190-700 nm aralığında spektrofotometrenin sürekli taraması ile spektrumlar alınmıştır.

#### *Infrared Spektrofotometresi Ile Analizler*

Infrared analizlerinde (IR) Shimadzu IR-435 V-04 Model spektrofotometre kullanılmıştır.

Ham, 0.1 N HCl ve EtONa/EtOH ön işlemi görmüş örnekler  $110^\circ\text{C}$ 'da vakum etüvünde kurutulduktan sonra birkaç mg KBr ile karıştırılarak (yaklaşık % 0.2 - 0.5 oranında) diskler hazırlanmış ve spektrum alınmıştır.

#### *X-Işınları Difraktometresi Analizi*

Ham ve ön işlem görmüş örneklerin kırınım verileri tam otomatik bir X-ışınları difraktometresinde "Rigaku Geigerflex D-Max/B System" ana programı kullanılarak alınmıştır.

Analiz şartları;

- Cu tüp gerilimi 35 kV, Akım 15 mA,
- 22.4 cm yarıçapta bükülmüş grafit monokromatör,  
(CuK $\alpha$ =1.5405 $^{\circ}$ A)
- Slit aralıkları:D.S.(1), R.S.(0.15)
- Dedektör tarama hızı 4 $^{\circ}$ /dak. (sürekli)
- 2 $\theta$  aralığı 5-40 $^{\circ}$  olacak şekilde seçilmiştir.

#### *Diferansiyel Termal Analizler*

Ham ve ön işlemler görmüş linyit örneklerinin termal analizleri Shimadzu DTA-50 Model diferansiyel termal analiz cihazında, Shimadzu araştırma laboratuvarlarında yaptırılmıştır.

Analizler 20 $^{\circ}$ C/dakika ısıtma hızı ile 700 $^{\circ}$ C'ye kadar olan bölgede ve 50 ml./dakika N $_2$  akışı altında yapılmıştır.

#### 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada bulunan sonuçlar üç ana grupta incelenmiştir. İlk grupta bazı ön işlemlerin linyitlerin özellikleri üzerine etkileri, ikinci grupta ise bu ön işlemlerin linyitlerin Soxhlet ekstraksiyonu ve otoklav ekstraksiyonu verimleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Son grupta ise ön işlemlerin linyitlerin ve ekstraksiyon ürünlerinin yapısı üzerine etkileri tartışılmıştır.

##### 4.1. Ham ve Ön İşlem Görmüş Linyit Örneklerinin Analiz Sonuçları

Deneylerde kullanılan ham linyit örneklerinin kısa analizleri ve kükürt türlerinin dağılımı Tablo 4.1.'de, elementel analizleri ve H/C atomik oranları Tablo 4.2.'de verilmiştir.

Tablo 4.1.'den görüleceği üzere linyit örneklerinin kısa analizleri oldukça farklıdır. Beypazarı ve Tunçbilek-1 linyitlerinin kül içerikleri diğerlerine göre oldukça yüksektir. Kangal linyitinin ise nem içeriği en yüksek, sabit karbon içeriği en düşüktür. Yine aynı tablodan görüleceği üzere Mengen kömürünün organik kükürdü, Beypazarı kömürünün piritik kükürdü, Yatağan kömürünün ise sülfat kükürdü diğer kömürlere nazaran daha yüksek değerdedir ve bu değerler Türkiye ortalamasının oldukça üzerindedir.

Tablo 4.1. Ham linyit örneklerinin kısa analizleri ve kükürt türleri dağılımı.

Kısa Analiz	KÖMÜR					
	Beypazarı	Tunç.1	Tunç.2	Kangal	Mengen	Yatağan
Nem	13.72	3.97	7.22	52.03	2.98	23.35
Kül	25.51	29.14	10.38	12.00	14.96	11.93
VM	30.02	29.20	32.04	21.30	47.15	38.38
FC	30.75	37.69	50.36	14.67	34.91	26.34

## Kükürt Türleri (Kuru Temelde)

Piritik	1.475	0.419	0.292	0.119	1.329	0.208
Sülfat	0.555	0.108	0.128	0.108	0.023	0.734
Organik*	3.124	1.490	1.086	6.074	6.688	2.902
Toplam	5.150	2.017	1.513	6.301	8.040	3.844
Külde	4.119	0.639	0.137	2.268	2.040	1.624
Yanabilen*	1.031	1.378	1.376	4.033	6.000	2.220

\*: Farktan hesaplanmıştır.

Tablo 4.2. Ham linyit örneklerinin elementel analizleri.

Kuru Temel	KÖMÜR					
	Beypazarı	Kangal	Mengen	Tunç.1	Tunç.2	Yatağan
C	48.58	46.84	62.50	54.11	64.84	52.67
H	3.74	4.02	4.90	3.91	4.72	4.43
N	1.84	1.44	1.28	2.11	2.47	1.34
S	3.12	6.07	6.69	1.49	1.09	2.90
O*	13.16	16.62	9.21	8.04	15.69	23.10
KÜL	29.56	25.01	15.42	30.34	11.19	15.56

## Külsüz Kuru Temel

C	68.96	62.46	73.89	77.68	73.01	62.38
H	5.31	5.36	5.79	5.61	5.31	5.25
N	2.61	1.92	1.51	3.03	2.78	1.60
S	4.43	8.09	7.91	2.14	1.23	3.43
O*	18.69	22.17	10.90	11.54	17.67	27.37
H/C	0.92	1.03	0.94	0.87	0.87	1.01

\*: Farktan hesaplanmıştır.

Tablo 4.2.'deki linyit örneklerinin element analizi sonuçları incelendiğinde; Tunçbilek-1, Tunçbilek-2 ve Mengen örneklerinin karbon içeriği bakımından (kkt üzerinden) diğerlerine göre daha zengin oldukları görülmektedir. Tüm örneklerin hidrojen içerikleri yüksek olup birbirlerine yakın değerdendirler. Bu sonuçlara dayanarak linyitlerin alifatik yapılarca nisbeten zengin oldukları söylenebilir. Ancak H/C atomik oranlarının 0.87 ile 1.03 arasında değiştiği göz önüne alınır, Tunçbilek linyitlerinin diğerlerine nazaran nisbeten daha aromatik karakterde oldukları, Kangal linyitinin ise daha alifatik karakterde olduğu ifade edilebilir. Oksijen içeriği açısından ise Yatağan, Beypazarı ve Kangal linyitleri diğerlerine göre daha zengindir. Bu durum Yatağan, Beypazarı ve Kangal linyitlerinin oksijenli fonksiyonel gruplar açısından (fenolik hidroksil, karboksilik asit, karbonil, eter bağları ve heterosiklik oksijen gibi) diğer linyitlere kıyasla daha zengin olduğunun bir delili olarak göz önüne alınabilir. Linyitlerdeki azotun hemen hemen tamamının organik azot olduğu göz önüne alınır, element analizleri azotlu fonksiyonel grupların bolluğu hakkında genel bir bilgi verir. Buna dayanarak azot içeriği nisbeten yüksek Tunçbilek linyitlerinin azotlu fonksiyonel gruplar açısından (anilin, piridin, kinolin vb yapılar gibi) diğer linyitlere nazaran daha zengin olduğu ifade edilebilir (61). Kangal ve Mengen linyitleri organik kükürt açısından diğer linyitlere oranla çok daha zengindir. Nisbeten yüksek H/C atomik oranlarına bakarak bu linyitlerin diğerlerine kıyasla daha alifatik yapıda oldukları düşünülebilir. Dolayısıyla aromatik yapılu kükürt yapılarının az olması beklenbilir. Diğer bir ifade ile bu linyitlerdeki kükürdün büyük ölçüde alifatik karakterli (tiofen, aromatik ve alifatik sülfürler, siklo sülfürler, tioller ve

tiofenoller gibi) (61) olduğu düşünülebilir. Ancak bu çalışmada kükürtlü yapıların belirlenmesine yönelik bir araştırma yapılmadığından yukarıdaki tartışmaları destekleyen nicel sonuçlar verilmemiştir.

Özet olarak ham örneklerin heteroatom içeriklerine bakılarak; Oksijenli fonksiyonel gruplar açısından Yatağan, Beypazarı ve Kangal linyitlerinin, azotlu fonksiyonel gruplar açısından Tuncbilek linyitlerinin, kükürtlü fonksiyonel gruplar açısından Kangal ve Mengen linyitlerinin nisbeten daha zengin oldukları söylenebilir. Daha ileride tartışılacağı üzere analitik ve spektroskopik analiz sonuçları, özellikle oksijenli fonksiyonel gruplar hakkındaki tartışmaları desteklemektedir. Ancak diğer fonksiyonel grupların belirlenmesine yönelik spesifik araştırma yapılmamıştır.

0.1 N HCl ve EtONa/EtOH ön işlemi görmüş linyitlerin kısa analizleri ve kükürt türlerinin dağılımı Tablo 4.3.'de, element analizleri ve H/C atomik oranları Tablo 4.4.'de verilmiştir.

Tablo 4.3.'ün incelenmesinden görüleceği üzere 0.1 N HCl ön işlemi sonucu; Mengen, Kangal ve Beypazarı linyitlerinin kül içerikleri diğerlerine oranla fazla azalmıştır. İleride detaylı olarak tartışılacağı üzere XRD analizleri bu linyitlerin (özellikle Mengen) kalsit içerikleri açısından zengin olduğunu göstermiştir. Dolayısıyla HCl ön işleminin etkisi esas itibarıyla bu asidin kalsiti çözünürleştirmesine bağlanabilir. Burada incelenen bütün örnekler için mineral madde içeriğindeki azalmanın kömür ağırlığındaki azalmaya eşit olduğu görülmüş ve dolayısıyla hiçbir kömürün organik yapısında herhangi bir azalma olmadığı sonucuna varılmıştır. Diğer bir ifade ile 0.1 N HCl ön işlemi sırasında kömürün organik yapısıyla ilgili bir çözünme olmamıştır.



Tablo 4.3. Ön işleme tabii tutulmuş linyitlerin kısa analizleri ve kükürt türleri dağılımı. (Kuru Temel)

O.1 N HCl Ön İşlemi  
Kısa Analiz

	KÖMÜR					
	Bey pazarı	Tunç.1	Tunç.2	Kangal	Mengen	Yatağan
Kül	25.62	28.40	10.43	15.09	9.40	9.21
VM	36.03	30.13	36.51	47.85	50.40	49.18
FC	38.35	41.47	53.06	37.06	40.20	41.61

Kükürt Türleri

Piritik	1.857	1.170	0.329	4.019	2.696	0.200
Sülfat	0.214	0.078	0.092	0.109	0.056	0.173
Organik*	3.382	0.816	1.343	2.446	6.658	3.534
Toplam	5.453	2.064	1.764	6.574	9.410	3.907
Külde	1.755	0.374	0.229	0.141	1.010	0.214
Yanabilen*	3.698	1.690	1.535	6.443	8.400	3.693

EtONa/EtOH Ön İşlemi  
Kısa Analiz

KÜL	34.22	19.69
VM	32.26	46.00
FC	33.52	34.31

Kükürt Türleri

Piritik	0.095	0.614
Sulfat	0.079	0.129
Organik*	1.080	6.611
Toplam	1.263	7.354
Külde	0.933	2.436
Yanabilen*	0.330	4.918

\*: Farktan hesaplanmıştır.

Tablo 4.4. 0.1 N HCl ve EtONa/EtOH ön işlemleri görmüş örneklerin elementel analizleri.

KURU TEMEL						
	0.1 N HCl Ön İşlemi		KÖMÜR			
	Beypazarı	Kangal	Mengen	Tunç.1	Tunç.2	Yatağan
C	54.43	50.17	65.98	55.56	67.66	55.68
H	4.31	4.10	5.31	4.15	4.93	4.58
N	1.36	1.57	1.39	2.25	2.57	1.40
S	3.38	2.45	6.66	0.82	1.34	3.53
O*	10.90	26.62	11.26	8.82	13.07	25.60
Kül	25.62	15.09	9.40	28.40	10.43	9.21
EtONa/EtOH Ön İşlemi						
C			57.73	51.33		
H			4.58	3.85		
N			1.15	1.94		
S			6.61	1.08		
O*			10.24	7.58		
Kül			19.69	34.22		
KÜLSÜZ KURU TEMEL						
	0.1 N HCl Ön İşlemi					
	Beypazarı	Kangal	Mengen	Tunç.1	Tunç.2	Yatağan
C	73.18	59.09	72.83	77.60	75.54	61.32
H	5.79	4.83	5.86	5.80	5.50	5.04
N	1.83	1.85	1.53	3.14	2.87	1.54
S	4.54	2.89	7.35	1.15	1.50	3.89
O*	14.66	31.34	12.43	12.31	14.60	28.21
H/C	0.95	0.98	0.97	0.90	0.87	0.99
EtONa/EtOH Ön İşlemi						
C			71.88	78.03		
H			5.70	5.85		
N			1.43	2.95		
S			8.23	1.64		
O*			12.76	11.53		
H/C			0.95	0.90		

\*: Farktan hesaplanmıştır.

Ön işlem ekstraktlarının UV/VIS analizleri ve ayrıca katı artıkların IR analizleri bu ön işlem sırasında kömür organik yapısında bir değişme olmadığını göstermiştir.

EtONa/EtOH ön işleminde ise Mengen ve Tunçbilek-1 linyitlerinin kül içerikleri ham ve 0.1 N HCl ön işlemi görmüş linyitlere nazaran arttığı gözlenmiştir. Bu ön işlem esnasında kömürler önemli miktarda çözünmektedir. Dolayısıyla katı kalıntının kül içeriğindeki artma esas itibarıyla kömürün organik yapısında azalma nedeniyle kalıntının mineral madde açısından zenginleşmesinin sonucudur. Madde denkliği hesaplamaları bu ön işlem sırasında kömürün inorganik madde içeriğinde esas itibarıyla bir değişme olmadığını, kalıntı ağırlığındaki azalmanın ise kömürün çözünmesinden ileri geldiğini göstermiştir. Bu azalma değerinin ekstrakt verimine hemen hemen eşit olduğu görülmüştür.

Tablo 4.1. ve Tablo 4.3.'ün kıyaslanmasından görüleceği gibi her iki ön işlem sonucunda da, örneklerin kükürt içerikleri dağılımı orjinal linyitlere nazaran belirgin olarak değişmiş görünmektedir. 0.1 N HCl ön işleminde örneklerin kükürt içeriklerindeki yükselme esas itibarıyla mineral madde içeriğinde azalmanın sonucudur. Diğer bir ifade ile 0.1 N HCl ön işlemi sırasında kükürtlü inorganik bileşenlerde önemli bir çözünme olmamış ancak diğer bileşenler kısmen çözüldüğünden kalıntı kükürtce kısmen zenginleşmiştir. Ancak külde kalan kükürt değerleri genelde azalmıştır. Bu sonuç beklenen bir durumdur. Zira HCl ön işlemi ile özellikle kalsit çözünürleştirilerek uzaklaştırıldığı için külde kükürdü yakalayabilecek bileşenlerin miktarı azalmıştır. Düşük kalsit veya mineral madde içerikli linyitlerin külde kalan kükürt içeriklerindeki değişim de bunu doğrulamaktadır. Örneğin hemen hemen hiç kalsit içermeyen

Tunçbilek-2 kömüründe mineral madde bileşiminde önemli bir değişim olmamış fakat külde kalan kükürtte kısmi bir artma gözlenmiştir.

EtONa/EtOH ön işleminde ise 0.1 N HCl ön işleminin tersine tüm kükürt değerlerinde azalma görülmektedir. Bu ön işlem ile kükürt türlerindeki azalma ön işlem için kullanılan EtONa/EtOH'ın bazik yapısına bağlanabilir. Bilindiği gibi kömürlerin desülfürizasyon yöntemlerinden birisi de kömürlerin kostik veya EtOH/NaOH ile işleme tabii tutulmasıdır (62, 63). Literatürde verilen bilgiler bu yöntemin bir çok kömür için etkin bir desülfürizasyon yöntemi olduğunu göstermektedir. Bu açıdan Tablo 4.3.'deki değerler literatürde verilenlerle uyum içerisindedir.

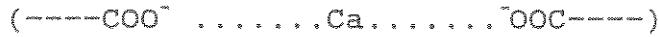
Tablo 4.1. ve Tablo 4.3.'deki değerlerin kıyaslanmasından görüleceği üzere EtONa/EtOH ön işlemi hem piritik hem de organik kükürdün uzaklaştırılmasında etkili olmaktadır. Bu etki Tunçbilek-1 linyiti için daha fazla olup organik kükürdün yaklaşık % 27'si, toplam kükürdün % 37'si, yanabilen kükürdün ise % 76'sı ön işlem nedeniyle uzaklaşmıştır. Bu değerler Mengen linyiti için % 11-18 arasında değişmektedir. Ayrıca EtONa/EtOH ekstraktları HCl ile muamele edildiğinde dikkate değer miktarda H<sub>2</sub>S çıkışı belirlenmiştir. Nicel olarak tayin yapılmamakla beraber bu ön işlem sırasında kükürtlü yapıların önemli ölçüde kömürden uzaklaştırıldığı nitel olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.2. ve Tablo 4.4. kıyaslandığında ön işlem görmüş ve ham linyit örneklerinin elementel bileşenlerinin deney hataları içerisinde birbirinin hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. HCl ön işlemi için bu beklenen bir sonuçtur. Zira oda sıcaklığında yürütülen bu ön işlemin organik yapıyı etkilemesi kimyasal açıdan da mümkün görülmemektedir. Ön işlem sırasında kül ve örnek ağırlıklarındaki

değişmelerin de bunu gösterdiği yukarıda tartışılmıştır. Ancak EtONa/EtOH ön işlemleri sırasında kömürün organik yapısının önemli ölçüde çözünürleştiği gözlenmiştir (Mengen için % 25, Tunçbilek-1 için % 9 civarında). Bu sonuçlara rağmen kkt'de elementel bileşimin önemli ölçüde değişmeyişi çözünmenin büyük ölçüde makromoleküler yapıda gerçekleştiğini göstermektedir. Ön işlemin yapıldığı sıcaklıkta (150°C'da) kömürde önemli bir ısıl parçalanma beklenemez. Bu nedenle ekstraktların kömür yapısıyla benzerlik arzemesi doğaldır. Ancak EtONa/EtOH'ın bazı yapıları dikkate alınır ise farklı kömürlerdeki farklı çözünürlük miktarlarının kömürün organik yapısıyla ilgili olduğu düşünülebilir. Daha sonra tartışılacağı üzere Tunçbilek-1'in toplam asitliliği fazladır. Tablo 4.2. incelendiğinde Mengen için H/C oranı 0.94, Tunçbilek-1 için 0.87 olduğu görülmektedir. Diğer bir ifade ile Mengen, Tunçbilek-1'e nazaran daha alifatik yapıdadır ve asidik gruplarda muhtemelen büyük ölçüde bu karakterlidir. Mengen linyitinin ön işlem sırasındaki nisbeten yüksek olan çözünürlüğü bu nedenlere bağlanabilir. Ayrıca EtONa/EtOH ön işlemi ekstraktları n-Pentan ile çözücü ekstraksiyonuna tabii tutulmuştur. Sonuçlar EtONa/EtOH ekstraktının n-pentan çözünürlüğü ile ham kömürün n-pentan çözünürlüğü arasında belirgin bir fark olmadığını göstermiştir. Bu sonuçta bu ön işlem sırasındaki çözünürlüğün makromoleküler düzeyde olduğunu ve olayın esasen depolimerizasyon olayı olduğunu göstermektedir. Bu durum göz önüne alındığında katı ve ekstraktın esasen benzer bileşimde olması gerektiği düşünülebilir. Tablo 4.4.'deki sonuçlar bu görüşü doğrulamaktadır.

#### 4.2. Linyit Örneklerinin Kalsiyum Analizi Sonuçları

Kömürün inorganik yapısı kömür özelliklerini çok çeşitli yönlerden etkilemektedir. Özellikle kömürün organik yapısıyla herhangi bir şekilde etkileşmiş olan metal atomları organik yapının fiziksel ve kimyasal davranışına önemli ölçüde tesir eder. Bu nedenle özellikle kalsiyumun linyit özellikleri üzerine etkisi son yıllarda yoğun olarak incelenmektedir. Çeşitli araştırma grupları yaptıkları çalışmalarda linyit bünyesindeki kalsiyumun büyük oranda yapıdaki karboksil grupları ile;



şeklinde şelat yapıda olduğunu vurgulamışlardır. Ayrıca karboksilat yapısındaki kalsiyumun kömürün şişme özelliğine, dolayısıyla da çözünürlük üzerine, etkilerini detaylı olarak incelenmişlerdir. Bu etkilerin belirlenmesinde kömür örnekleri fazla derişik olmayan HCl çözeltileri ile muamele edilmiş (0.1, 1 N HCl) yapıdaki kalsiyum uzaklaştırılarak kömürün şişme ve çözünürlük özelliklerindeki değişimi incelenmiştir (58, 64). Ward (65) yaptığı çalışmada çeşitli linyitleri bir seri inorganik ekstraksiyon işlemine (su, seyreltik HCl ve amonyum asetat ekstraksiyonu) tabii tutarak kömürdeki değişebilir katyonları farklılaştırarak XRD ile mineral bileşimini tayin etmiştir. Ekstraktlarda Ca, Mg, Na, K, Fe, S ve Al elementlerini tayin etmiş ve örneklerin tümünde özellikle kalsiyum'un büyük oranda (% 90) değişebilir katyon konumunda olduğunu saptamıştır. Özellikle yapıdaki kalsiyum'un % 80 kadar varan bir kısmının su ile ekstrakte edilebildiğini gözlemiştir.

Schafer (66) çeşitli linyit örnekleri ile yaptığı çalışmada örnekleri demir (II ve III), alüminyum, bakır, sodyum, kalsiyum ve baryum tuzları ile işleme tabii tutarak bu katyonların linyitteki fonksiyonel gruplarla değişebilirlik sırasını, fonksiyonlu grup dağılımına etkisini ve nem içerikleri ile değişimini incelemiş ve katyonların değişebilirlik sırasının



şeklinde olduğunu belirtmiştir. Bu sıralamadaki en büyük etkinin katyonların hidratasyon sayısına bağlı olduğunu vurgulamıştır.  $\text{Fe}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$ 'nin kömür bünyesinde nisbeten az fakat  $\text{Ca}^{2+}$ 'nin daha bol olduğu göz önüne alındığında kalsiyum'un kömür kimyası için önemi ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle kömürlerdeki kalsiyum miktarı ve organik yapıda oluşturduğu şelat yapıları bir çok çalışmanın konusu olmuştur.

Türk linyitleriyle yapılan çalışmalar bu linyitlerinde kalsiyum açısından zengin olduğunu göstermektedir (67). Bu nedenle konunun araştırılması önem kazanmaktadır. Bu çalışmada seçilen bazı Türk linyitlerindeki kalsiyum içerikleri, uzaklaştırılabilirliği ve linyitlerin çeşitli özellikleri üzerine etkileri değişik açılardan incelenmiştir.

Ham, 0.1 N HCl ve EtONa/EtOH ön işlemi görmüş linyitlerin toplam ve  $\text{H}_2\text{O}$  ekstraktlarına geçen kalsiyum değerleri Tablo 4.5.'de verilmiştir.

Bu tablodan görüldüğü üzere ham örnekler içinde Mengen ve Kangal linyitlerinin en yüksek toplam kalsiyum içeriklerine sahiptirler. Aynı paralellik 0.1 N HCl ön işleminde çözeltiye geçen kalsiyum açısından da görülmektedir. Daha önce ifade edildiği gibi Mengen, Kangal ve Beypazarı linyitlerinin kalsit açısından zengin olması bu sonuçlarla

Tablo 4.5. Ham, 0.1 N HCl ve EtONa/EtOH ön işlemleri görmüş linyitlerin kalsiyum analizi sonuçları. (Kuru Temel)

<u>Toplam % Ca (w/w)</u>	<u>KÖMÜR</u>					
	<u>Beypazarı</u>	<u>Kangal</u>	<u>Mengen</u>	<u>Tunç.1</u>	<u>Tunç.2</u>	<u>Yatağan</u>
Ham Örnek	1.881	2.346	2.977	0.681	0.777	1.917
0.1 N HCl	0.965	0.577	1.834	0.480	0.575	0.744
EtONa/EtOH			3.449	0.791		
<u>Ekstrakt % Ca (w/w)</u>						
H <sub>2</sub> O Ekst.	0.173	0.118	0.042	0.031	0.032	0.261
0.1 N HCl	0.660	2.167	1.543	0.482	0.082	1.055
<u>Kül Toplam % Ca (w/w)</u>						
Ham Örnek	13.333	9.514	27.810	8.057	6.745	11.333
0.1 N HCl	10.517	6.881	26.228	5.375	5.758	5.729
EtONa/EtOH			27.224	4.924		

uyum arz etmektedir. H<sub>2</sub>O ekstraktına geçen kalsiyum, su ile değişebilir kalsiyumun ölçüsü olması açısından önemlidir ve bu açıdan Yatağan linyiti yüksek değere sahiptir. H<sub>2</sub>O ekstraktına geçen kalsiyum, toplam kalsiyum'un Beypazarı linyitinde % 9.20'sini, Kangal'da % 5.03'ünü, Mengen'de % 1.41'ini, Tunçbilek 1'de % 4.55'ini, Tunçbilek 2'de % 4.11'ini ve Yatağan'da ise % 13.6'sını oluşturmaktadır. Bu sonuçlar Beypazarı ve Yatağan linyitlerinde su ile değişebilir (Mobil fazda) kalsiyum'un diğerlerine oranla daha fazla olduğu göstermektedir. Bu sonuçlar daha sonrada tartışılacağı üzere linyit örneklerinin karboksilat grup analizleri ile uyumaktadır. Gerek Beypazarı gerekse Yatağan linyitlerinin her ikisinde fonksiyonel grup analizleri diğerlerine göre daha yüksektir.



EtONa/EtOH ön işlem sonuçları incelendiğinde gerek Tunçbilek-1 gerekse Mengen örneklerinin her ikisinde de ham ve 0.1 N HCl ön işlemine göre kalsiyum içeriklerinde artış gözlenmektedir. Bu sonuç daha önce de tartışıldığı gibi bu ön işlemin linyitin organik yapısını belirli ölçüde çözerek katı matriksin inorganik bileşenlerce kısmen zenginleşmesine kısmende ön işlem sırasında kırılan ester bağları nedeniyle artan karboksilik asit yapılarına bağlanabilir.

Ayrıca, 0.1 N HCl ön işlemi ile ham örneklerdeki toplam kalsiyumun Beypazarı linyitinde % 35'i, Kangal'da % 92'si, Mengen'de % 52'si, Tunçbilek-1'de % 72'si, Tunçbilek-2'de % 11'i ve Yatağan'da ise % 55'inin uzaklaştırıldığı belirlenmiştir. Ancak HCl ön işleminin kalsit yapısı üzerindeki etkisi dikkate alınırca bu ön işlem ile uzaklaştırılan toplam kalsiyum'un linyitin kalsit içeriği ile paralellik arzetmesi beklenir. Bu nedenle kalsit içeriği yüksek olan linyitlerde uzaklaşan kalsiyum miktarı fazla bulunmuştur. Kalsit içeriği çok düşük olan linyitlerde (Beypazarı, Kangal, Yatağan ve Tunç.2) su ekstraktına geçen kalsiyum değerleri ile HCl ekstraktına geçen kalsiyum değerleri kıyaslandığında bu linyitlerin diğer örneklerle göre daha fazla değişebilir katyon konumunda kalsiyum içerdiği ifade edilebilir.

#### 4.3. Linyit Örneklerinin Fonksiyonel Grup Analizleri

Linyitlerde çeşitli fonksiyonlu grupların varlığı önceden beri bilinmektedir ve bu yapılar maseral grupları ile yakından ilişkilidir. Fonksiyonel grupların cinsinin ve miktarının belirlenmesi, linyitlerin çözünürleştirilmesi ve çözünürleştirme prosesleri için uygun çözücü seçiminde yararlı olmaktadır. Özellikle asidik grupların miktarının ve ön işlemlerin bunun üzerine etkisinin araştırılması kömürlerin değerlendirilme imkanlarının belirlenmesi açısından önemli olmaktadır. Bu nedenle, linyitlerdeki fonksiyonlu grupların nitel ve nicel açıdan inceleyen çalışmalar literatürde önemli bir yer tutmaktadır. Özellikle karboksil grupların tayini üzerine Schafer (68, 57) toplam asidik grupların tayini üzerine Schafer (68) karboksilat grup tayinleri üzerine Tyler ve Schafer (56) çalışmışlardır. Fonksiyonlu grupların flash piroliz üzerine etkisini ve değişik konularda Schafer (69-74) incelemiştir. Ayrıca van Bodegom (58) linyitlerdeki karboksil grupların çözünürlük üzerine etkili olduğunu vurgulamışlardır. Bu tayinlerde önceleri klasik analitik yöntemler kullanılırken son zamanlarda FT-IR tekniği kullanılmaya başlanmıştır (75-82).

Bu çalışmada da hem ham örnekler ile hem de 0.1 N HCl ve EtONa/EtOH ön işlemi görmüş linyit örnekleride literatürde verilen yöntemler uygulanarak fonksiyonel grup analizleri yapılmıştır. Sonuçları Tablo 4.6.'de verilmiş ve bu sonuçlar Şekil 4.1.'de temsil edilmiştir.

Tablo 4.6. Ham, 0.1 N HCl ve EtONa/EtOH ön işlemleri görmüş linyitlerin fonksiyonel grup analiz sonuçları.  
(meq/g kkt kömür)

Ham Örnek	KÖMÜR					
	Beypazarı	Kangal	Mengen	Tunç.1	Tunç.2	Yatağan
T.A.	8.63	6.66	3.30	5.91	3.76	6.44
K.A.	5.29	3.51	2.03	3.29	0.77	2.58
K	3.87	2.19	1.55	2.95	0.44	1.31
OH*	3.34	3.15	1.27	2.62	2.99	3.86
<u>0.1 N HCl Ön İşlemi</u>						
T.A.	7.58	5.44	1.44	4.22	3.47	6.81
K.A.	3.54	2.32	0.65	2.07	0.48	2.50
K	1.94	0	0	0.85	0	0
OH*	4.04	3.12	0.79	2.15	2.99	4.31
<u>1 N HCl Ön İşlemi</u>						
K	0			0		
<u>EtONa/EtOH Ön İşlemi</u>						
T.A.			5.77	6.45		
K.A.			3.37	3.36		
K			6.32	3.10		
OH*			2.40	3.09		

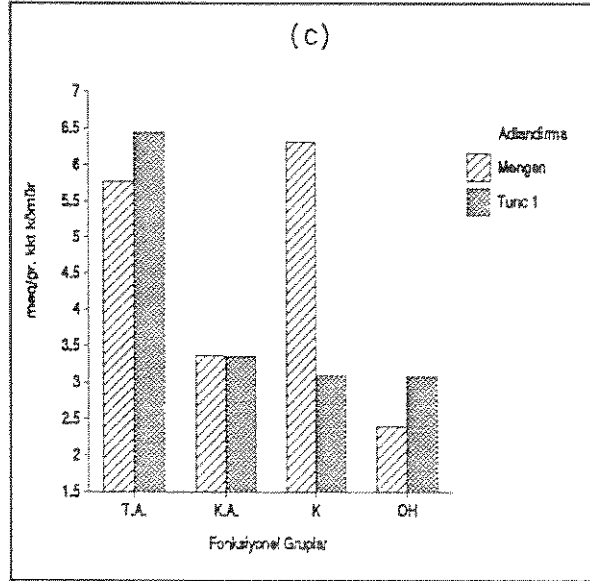
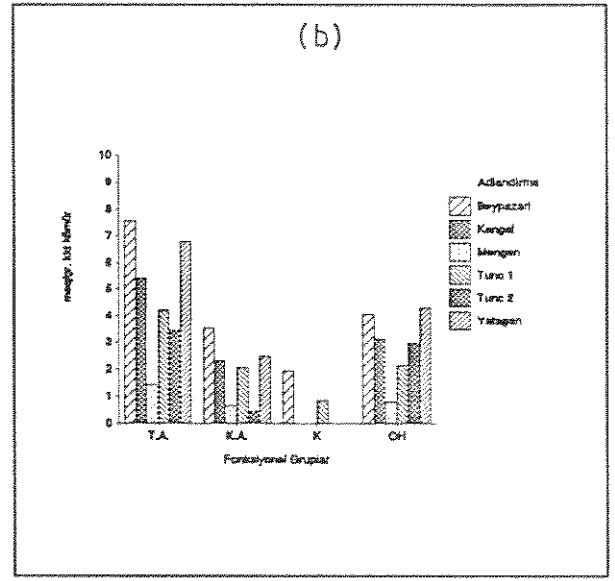
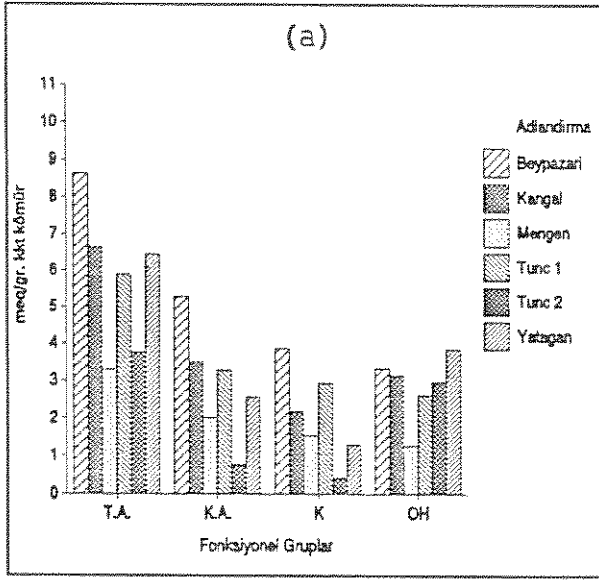
\*: Farktan hesaplanmıştır.

T.A.: Toplam asidik grup sayısı

K.A.: Karboksil grup sayısı

K: Karboksilat grup sayısı

OH: Fenolik hidroksil



Şekil 4.1. Ham ve ön işlem görmüş örneklerin fonksiyonel grup analizleri.

(a): Ham örnekler,

(b): 0.1 N HCl ön işlemi görmüş örnekler.

(c): EtONa/EtOH ön işlemi görmüş örnekler.

Tablo 4.6. incelendiğinde ham örnekler içinde Beypazarı, Kangal ve Yatağan linyitleri toplam asidik gruplar (T.A.) açısından, Beypazarı, Kangal ve Tunçbilek-1 linyitlerinin Karboksil (K.A.) ve Karboksilat (K) gruplar açısından diğerlerine nazaran daha zengin oldukları görülmektedir.

Yine aynı tablodan, Yatağan linyiti hariç diğer örneklerde toplam asidik ve karboksil grubu miktarının 0.1 N HCl ön işlemi ile önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Bu ön işlem ile Kangal, Mengen, Tunç.2 ve Yatağan'da karboksilat grup sayısı sıfır olurken, Beypazarı ve Tunç.1 örneklerinde tamamen giderilememiştir. Fonksiyonlu grup analizleri bu örneklerin Karboksilat yapılarıncı, XRD analizleri bu iki örneğin Montmorillonit'ce zengin olduğunu göstermektedir. Her iki yapının da kalsiyumu tutma özelliği dikkate alınarak aynı deney koşullarında yapılan ön işlemlerde kullanılan HCl'in diğer linyitlerde tüm kalsiyumu uzaklaştırdığı halde bu iki linyitte bu işlemin tam olarak gerçekleşemediği sonucuna varılmıştır. Bilindiği gibi montmorillonit mineralinin katyon değiştirme kapasitesi diğer kil minerallerine nazaran oldukça yüksektir. Montmorillonit için 80-150 meq/100 gr kil (83) gibi verilen yüksek katyon değiştirme kapasitesi göz önüne alınırsa ön işlem sırasında bu mineraldeki kalsiyumun tercihli olarak öncelikle çözeltilmeye geçmesi gerekir. Dolayısıyla şelat yapısındaki kalsiyum büyük ölçüde uzaklaşmadan kalmıştır. Diğer bir ifadeyle, karboksilat yapılarının bu ön işlem sırasında bu iki linyit için sıfır olmayışının nedeni kalsiyumun çözeltilme sürecindeki kinetik mekanizmanın ve başlangıç derişimlerinin bir sonucudur. Eğer burada ileri sürülen bu mekanizma doğru ise nisbeten yüksek asit derişimi veya uzun süreli ön işlem ile bu linyitler için de karboksilat sayısı sıfırlanabilir.

Nitekim aynı ön işlem süresinde 1 N HCl ile Beypazarı ve Tunçbilek-1 linyitlerinin ön işlemi denenmiş ve karboksilat grup sayısının sıfır olduğu görülmüştür (Tablo 4.6.).

Tablo 4.6.'da görüldüğü gibi EtONa/EtOH ön işlemi ile Mengen ve Tunçbilek-1 örneklerinde toplam asidik gruplar, karboksil gruplar, karboksilat gruplar ve fenolik gruplar gerek ham örnekler ve gerekse 0.1 N HCl ön işlemi görmüş örneklere nazaran önemli ölçüde artmıştır. Karboksilat grupların artması ise her iki örnekte de oluşan yeni karboksil grupların ortamdaki serbest Ca ve Na iyonları ile şelat yapı oluşturduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar ön işlem ile ester bağlarının kırılıp yeni asidik gruplar (fenolik veya karboksilik) oluştuğunun delilidir.

EtONa/EtOH ön işleminin fonksiyonel gruplar üzerindeki bazı belirlenen etkileri beklenen kimyasal değişmelerle ve literatürde verilen sonuçlarla uyum halindedir. Bu fonksiyonel grupların ön işlemler ile değişimi ve linyit yapısında gözlenen değişimler örneklerin IR spektrumlarının tartışıldığı bölümde daha detaylı incelenecektir.

#### 4.4. Ham ve Ön İşlem Görmüş Örneklerin Şişme Deneyi Sonuçları

Kömürlerin şişme değerlerinin araştırılması, gerek yapı analizi gerekse çözünürleştirme proseslerinde uygun çözücü seçimi açısından önemli bir konudur. Zira kömürü iyi şişiren bir çözücünün kömür için iyi bir çözücü olabileceği ifade edilmektedir.

Sanada ve Honda (84) yaptıkları bir çalışmada karbon içerikleri % 65-93 arasında değişen kömürlerin şişme değerlerini, kullanılan çözücülerin çözünürlük parametresi değerleri ile nasıl değiştiğini incelemişlerdir. Bu araştırmacılar her iki kömür için de şişmenin, çözücünün çözünürlük parametresi değerindeki artış ile arttığını, yaklaşık  $\delta = 10.80$ 'de maksimuma ulaştığını ve sonrada azaldığını belirtmişlerdir. Aynı araştırmacılar iyi bir çözünenin olması için çözünenin (burada kömürün) çözünürlük parametresi ile çözücünün çözünürlük parametresi değerinin birbirlerine çok yakın hatta eşit olması gerektiği fikrinden hareketle,  $\delta = 10.80$  civarında kömürlerin çözünürlüğünün maksimum olacağını ileri sürmüşlerdir. Bununla beraber deneysel veriler kömürlerin maksimum çözünürlüğünün karbon içeriğine bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Karbon içeriği % 65-87 arasındaki kömürler için çözünürlük parametresinin  $\delta = 10-12$  aralığında olacağı ifade edilmektedir. Dolayısıyla, çözünürlük parametresi 10-12 civarında olan çözücülerin kömürü iyi şişirmesi ve iyi çözmesi beklenebilir.

Brenner (85) Illinois No.6 kömürünün piridin ile şişirilmesinden sonraki makromoleküler yapı değişikliklerini incelemiştir. Green vd (86) Bruceton ve Illinois No 6 kömürlerinin 10 farklı çözücü içindeki gravimetrik ve volumetrik şişme davranışlarını karşılaştırmalı olarak incelemişler ve her iki şişme değerlerinin birbirlerine yakın olduğunu ve çözücüler içinde en yüksek şişme değerinin piridin ile erişildiğini ifade etmişlerdir. Hall vd. (87) 8 farklı İngiltere kömür örneğinin 16 farklı çözücüdeki şişme özelliklerini, çözücülerin elektron verme sayıları (DN) ve pKb değerleri ile karşılaştırmalı olarak incelemişlerdir ve artan DN değerine karşılık şişmenin arttığını, pKb değerinin artması ile de (bazı kömür örnekleri için) şişme

değerlerinin azaldığını saptamışlardır. Bazik çözücüler içinde en yüksek şişme değerini piridin ile elde etmişlerdir. Yine bu araştırmacılar piridin gibi bazik yapılı çözücülerdeki şişme mekanizmasının hidrojen bağlarının kırılması temeline dayandığını vurgulamışlardır. Oksijen içeriği fazla olan kömürlerde şişme oranının yüksek olduğunu ancak karbon içeriği % 90'dan itibaren artan DN'lerde şişmenin pek değişmediğini belirtmişlerdir. Szeliga ve Marzec (88) % 80.7 C içeren bir kömürün şişmesini 21 farklı çözücü kullanarak incelemişler ancak şişme oranı ile çözünürlük parametresi arasında kesin bir ilişki kuramamışlar fakat, çözücünün DN'ı ile ilişkili olduğunu vurgulamışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre, DN= 0-16 arasında olan 5 çözücü kömürü hemen hemen hiç şişirmemektedir. Ancak, DN'si 16-30 arasında olan çözücülerde maksimum şişme değerlerini elde etmişlerdir. Çeşitli çalışmalarda bu konular detaylı olarak incelenmiştir (89-93).

Kömürlerin çözücü etkisiyle şişmesine yönelik sayısız çalışma yapılmış olmasına rağmen, şişmenin kömür yapısı üzerindeki kimyasal etkilerin mekanizması henüz tam olarak bilinmemektedir. Konuyla ilgili olarak ileri sürülen iddialara göre kömür yapısındaki hidrojen bağları ve polar kompleksler çözücü etkisiyle kırılmakta ve kömür içerisindeki büyük gruplara hareket imkanı sağlanmaktadır. Kömür içerisinde oluşturulan bu hareketli fazın kömür çözünürleştirilmesine katkıda bulunduğu ileri sürülmektedir. Ancak gerek çözücülerin gerekse kömürlerin farklı davranışları yukarıda ileri sürülen iddiaların geçerli olmasında ne tür parametrelerin daha etkin olduğu sorusuna net bir cevabın bulunmasını güçleştirmektedir (92).



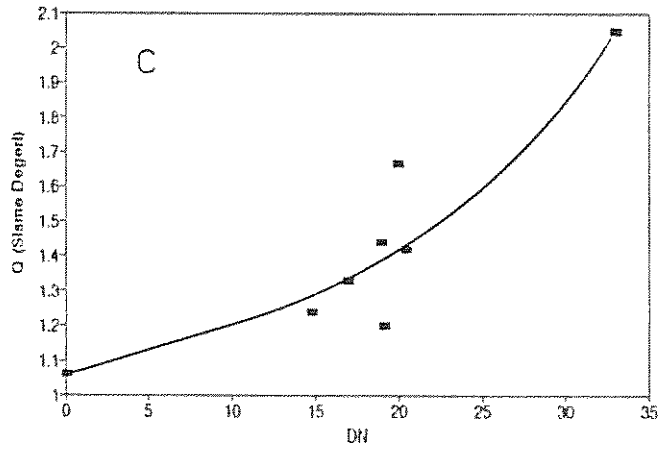
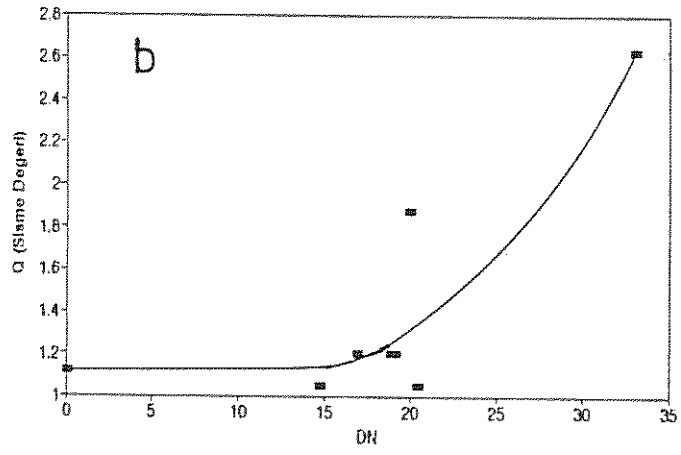
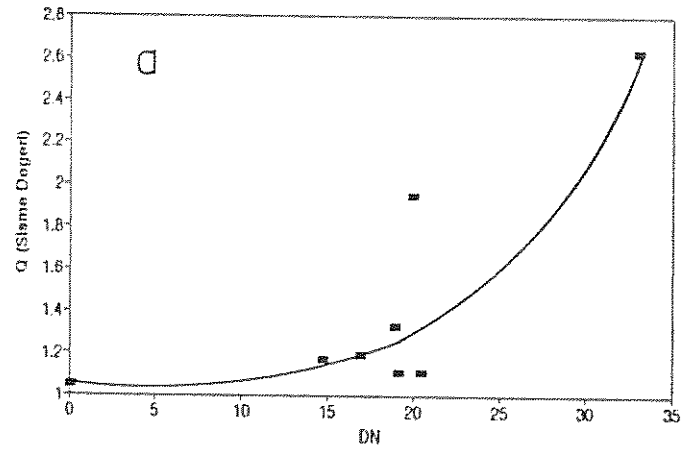
Çözücü-şişme ilişkisi konusunda yapılan çalışmalar incelendiğinde şişme değeri ile çözücünün DN (Donör Number), AN (Acceptör Number), DN-AN,  $\delta$  ve H'a karşı değişimleri araştırılmış fakat bu değerler arasında kesin olarak ifade edilebilecek bir ilişki kurulamamıştır. Ancak bu çalışmalarda yüksek DN'aya sahip çözücülerin kömürleri daha iyi şişirebileceği kanısına varılmıştır (88).

Bu çalışmada incelenen linyitlerin ve 0.1 N HCl ve EtONa/EtOH ön işlemi görmüş örneklerin hidrojen bağı yapabilen ve hidrojen bağı yapamıyan çözücülerdeki şişme değerleri Tablo 4.7.'de verilmiştir. Çalışılan örneklerden bazılarının şişme değeri (Q) ile çözücünün DN değeri arasındaki ilişki Şekil 4.2. ve Şekil 4.3'de, yine şişme değeri (Q) ile ekstrakt verimi arasındaki ilişki Şekil 4.4.'de, kömürlerin şişme değerleri dağılımı Şekil 4.5. ve Şekil 4.6.'de verilmiştir.

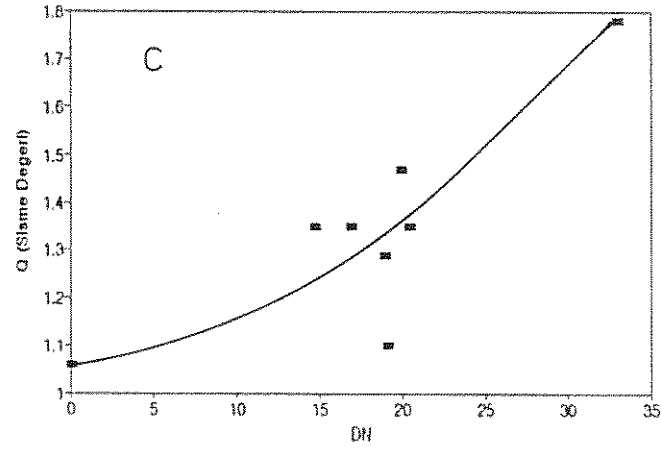
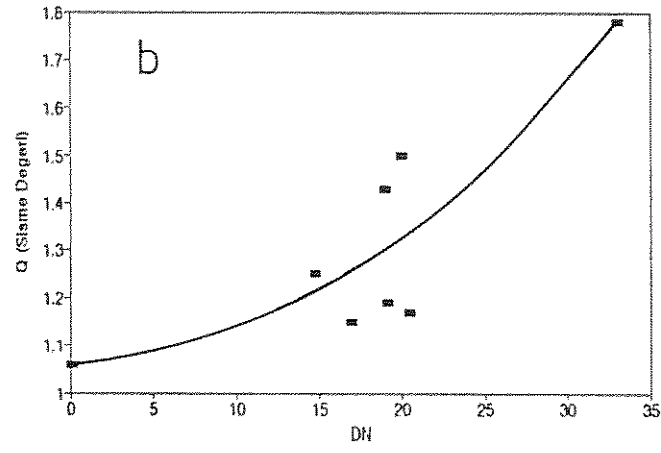
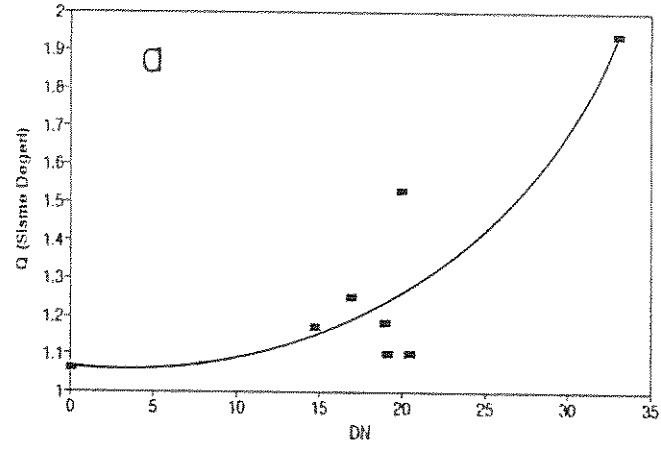
Tablo 4.7.'den görüldüğü üzere ham örneklerin hidrojen bağı yapamıyan çözücülerdeki şişme değerleri birbirine yakındır. 0.1 N HCl ön işlemi görmüş örneklerin hidrojen bağı yapamıyan çözücülerdeki şişme değerlerinde ise, ham örneğe nazaran, Kangal hariç diğerlerinde pek bir artma gözlenmemiştir. Kangal linyitinin diğerlerine kıyasla yüksek bir nem içeriği vardır ve bu da bu linyitin yüksek mikro gözenek yapısının bir delili olarak görülebilir. Kangal'daki şişme değerlerinin artması ise, bu örneğin diğerlerine nazaran daha fazla mikro gözenek yapıya sahip olduğunun bir delili olarak düşünülebilir. EtONa/EtOH ön işlemi görmüş linyitlerin hidrojen bağı yapamıyan çözücülerdeki şişme değerlerinde ise dikkate değer bir değişim gözlenmemiştir. Ham örneklerin hidrojen bağı yapabilen çözücülerdeki şişme değerleri hidrojen bağı yapamıyan çözücülerdekine nazaran daha yüksek bulunmuştur.

	ON İŞLEM													
	HAM ORNEK						0.1 N HCl						EtONa/EtOH	
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	2	5
Benzen	1.00	1.05	1.05	1.06	1.10	1.17	1.06	1.33	1.12	1.06	1.11	1.10	1.06	1.06
Ksilen	1.06	1.05	1.05	1.05	1.10	1.11	1.05	1.23	1.05	1.11	1.09	1.11	1.06	1.06
n-Pentan	1.00	1.00	1.00	1.03	1.05	1.00	1.00	1.10	1.06	1.04	1.10	1.00	1.00	1.00
Toluen	1.06	1.11	1.10	1.06	1.20	1.11	1.06	1.29	1.10	1.10	1.09	1.10	1.06	1.06
Sikloheksan	1.06	1.05	1.05	1.06	1.05	1.18	1.06	1.25	1.06	1.11	1.10	1.11	1.00	1.00
Aseton	1.15	1.09	1.19	1.25	1.33	1.09	1.33	1.60	1.20	1.15	1.26	1.42	1.33	1.35
1.4 Dioksan	1.13	1.10	1.17	1.17	1.32	1.17	1.11	1.60	1.05	1.25	1.30	1.28	1.24	1.35
Dietileter	1.06	1.07	1.11	1.10	1.20	1.15	1.10	1.15	1.20	1.19	1.20	1.20	1.20	1.10
Etil Alkol	1.33	1.35	1.11	1.10	1.19	1.42	1.38	1.87	1.05	1.17	1.43	1.63	1.42	1.35
Metil Alkol	1.39	1.50	1.33	1.18	1.25	1.58	1.47	1.69	1.20	1.43	1.20	1.23	1.44	1.29
Klorbenzen	1.06	1.05	1.11	1.17	1.15	1.05	1.13	1.54	1.11	1.11	1.10	1.18	1.06	1.06
Piridin	1.28	1.25	2.63	1.94	2.00	1.39	1.33	2.67	2.63	1.78	2.12	2.31	2.05	1.75
THF	1.11	1.11	1.95	1.53	1.52	1.22	1.22	2.31	1.88	1.50	1.56	1.76	1.67	1.47

Tablo 4.7. Ham ve ön işlem görmüş örneklerin hidrojen bağı yapamayan ve hidrojen bağı yapabilen çözücülerdeki şişme değerleri.

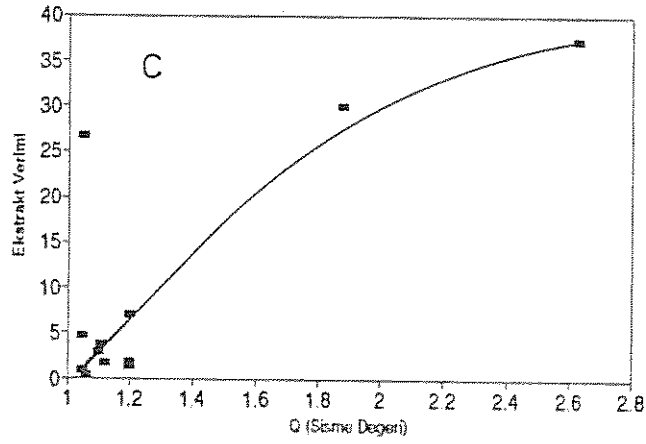
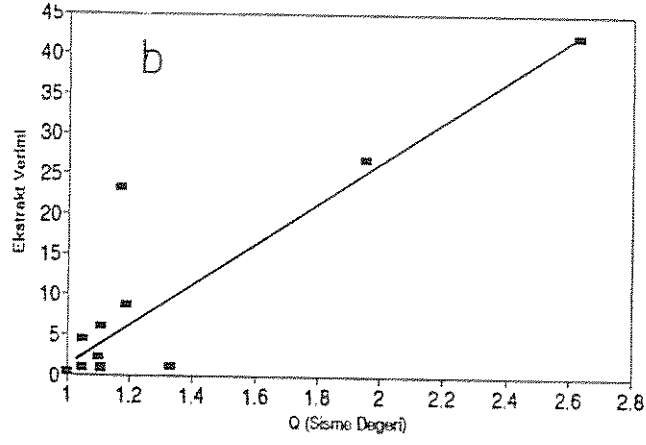
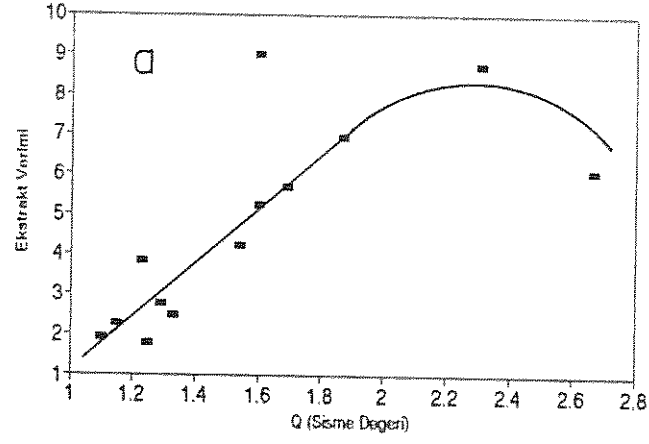


Şekil 4.2. Mengen linyitinin şişme değerinin (Q), çözücü DN'si ile değişimi.  
a: Ham örnek  
b: 0.1 N HCl ön işlemi  
c: EtONa/EtOH ön işlemi



Şekil 4.3. Tunç.1 linyitinin şişme değerinin (Q), çözücü DN'si ile değişimi.

- a: Ham örnek
- b: 0.1 N HCl ön işlemi
- c: EtONa/EtOH ön işlemi

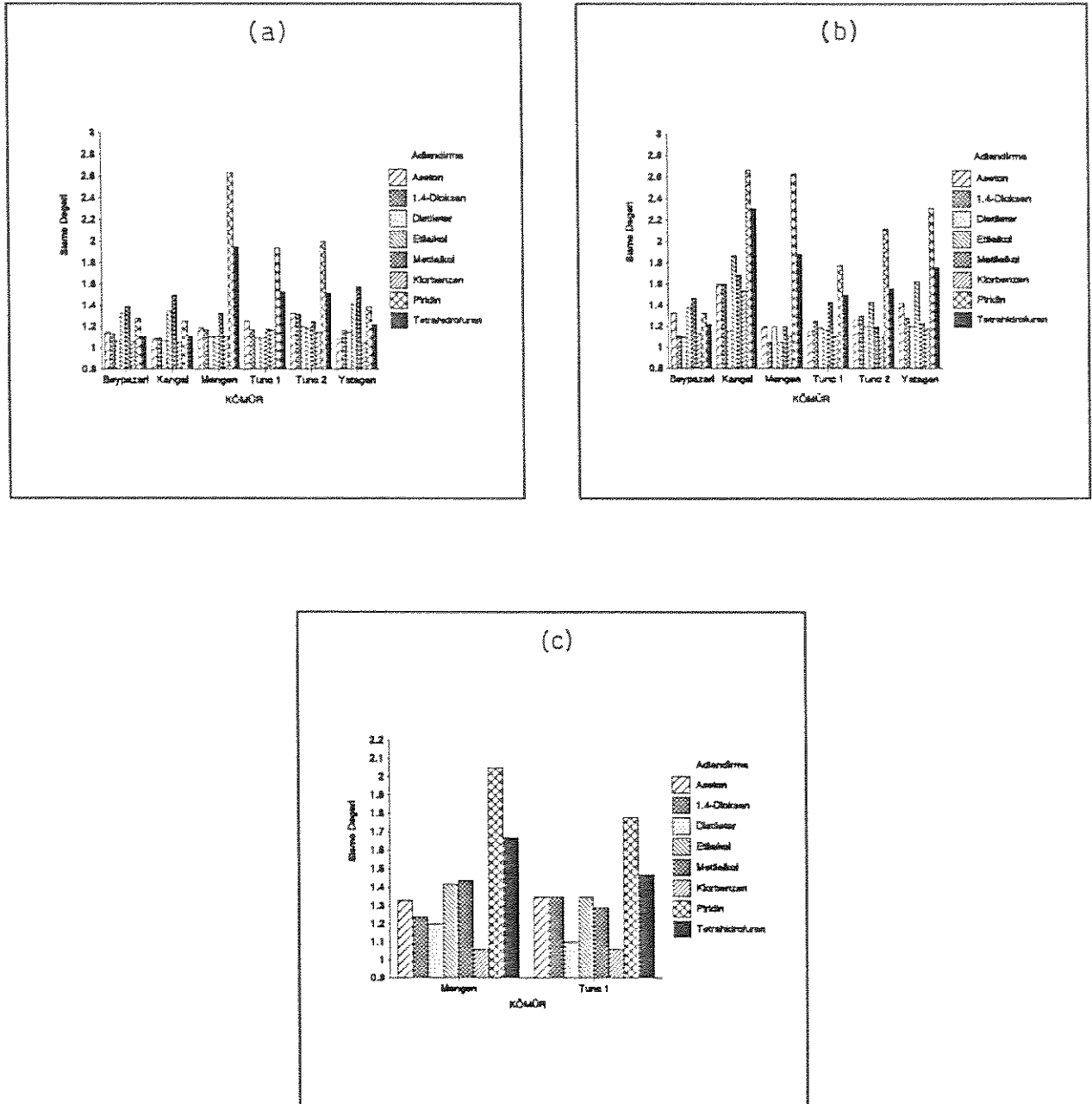


Şekil 4.4. Bazı örnekler için şişme değeri (Q)-ekstrakt verimi ilişkisi.

a: Kangal 0.1 N HCl ön işlemi

b: Mengen ham örnek

c: Mengen 0.1 N HCl ön işlemi

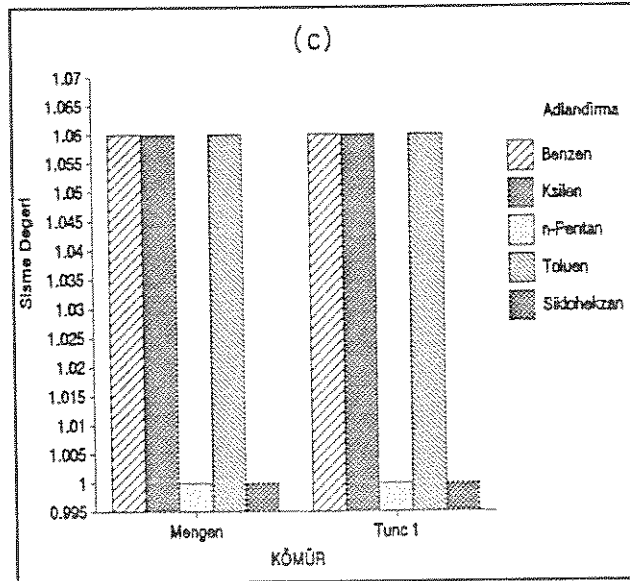
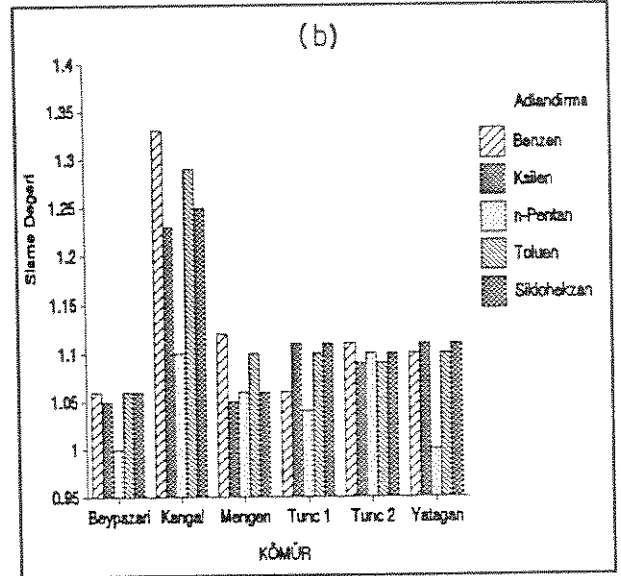
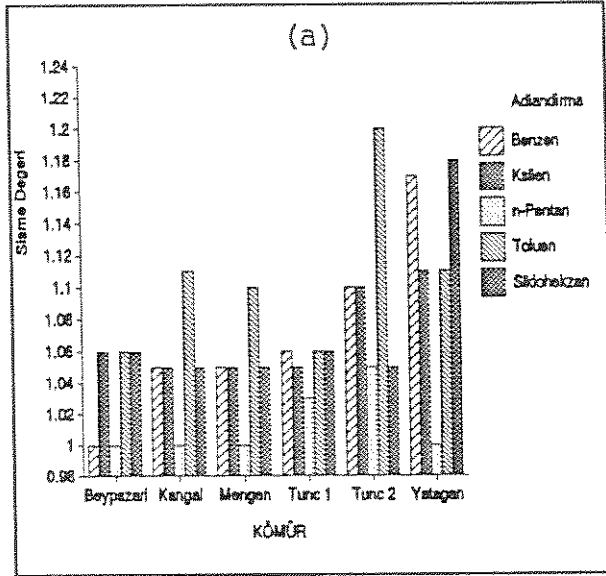


Şekil 4.5. Ham ve ön işlem görmüş örneklerin hidrojen bağı yapabilen çözücülerdeki şişme değerleri.

(a): Ham örnekler.

(b): 0.1 N HCl ön işlemi görmüş örnekler.

(c): EtONa/EtOH ön işlemi görmüş örnekler.



Şekil 4.6. Ham ve ön işlem görmüş örneklerin H-bağı yapamıyan çözücülerdeki şişme değerleri.

(a): Ham örnekler

(b): 0.1 N HCl ön işlemi görmüş örnekler

(c): EtONa/EtOH ön işlemi görmüş örnekler.

Bu durum çözücü-kömür etkileşimlerinin kömür şişmesinde önemli olduğunun bir delilidir. 0.1 N HCl ön işlemi görmüş örneklerin hidrojen bağı yapabilen çözücülerdeki şişme değerleri genelde artmıştır. Bu artışın HCl ön işleminin kömürün mineral maddesi üzerine etkisiyle ilişkili olduğu görülmüştür. Bu sonuç da, kömürün inorganik madde içeriğindeki azalma nedeniyle kalıntının organik yapı bakımından zenginleşmesine bağlanabilir.

Şişme değerinin en fazla arttığı kömür olarak tüm çözücüler için Kangal görülürken, çözücüler içinde en yüksek şişme değerleri THF ve Piridin'de edilmiştir. Genel olarak çözücülerin DN'si ile şişme değerleri arasındaki bir ilişkinin kurulabileceği daha önce ifade edilmişti. Mengen ve Tunçbilek-1 kömürleri ile ön işlem görmüş örneklerinin şişme değerlerinin değişiminde bu ilişkinin oldukça düzenli görülmektedir (Şekil 4.2, Şekil 4.3). Benzer ilişkiler ham örneklerden Tunçbilek-2 ve HCl ön işlemi görmüş örneklerden yine Tunçbilek-2 ve Yatağan linyitlerinde elde edilmiştir. Şişme değeri ile ekstrakt verimi arasındaki ilişki ham örneklerden Mengen, HCl ön işlemi görmüş örneklerden Mengen ve Kangal örneklerinde daha belirgin olarak görülmüştür (Şekil 4.4.).

EtONa/EtOH ön işlemi görmüş linyitlerin hidrojen bağı yapabilen çözücülerdeki şişme değerlerinde aynı grup çözücü için gerek ham gerekse 0.1 N HCl ön işlemi görmüş örneklere nazaran daha yüksek değerler elde edilmiştir. Zira bu ön işlem ile kömürdeki ester bağları büyük oranda kırılmakta, dolayısıyla yeni fonksiyonel grupların oluşması gerçekleşmektedir. Bunun sonucu olarakta çözücü kömür etkileşiminin daha fazla olması beklenebilir. Yani çözücü ile elektron alışverişi yapacak gruplar bu ön işlem sonucu artmaktadır. Fonksiyonel grup analizi sonuçları bu değerlendirmeyi



desteklemektedir. Buna göre bir kömürü iyi şişiren çözücünün o kömür için uygun bir çözücü olabileceği ifade edilebilir. Ancak bu durum bütün kömürler için aynı derecede doğru değildir. Kömürün makro yapısının oldukça karmaşık olması ve çözücü özelliklerinin farklı olması bu konuda net bir tanımlamayı güçleştirmektedir.

#### 4.5. Soxhlet Ekstraksiyonu Deneyi Sonuçları

Kömürlerin soxhlet ekstraksiyon verimleri genelde düşük olup aynı bir kömür için çözücünün cinsine göre % 0.5'den % 30'a kadar değişebilir.

Kömürlerin çözücü ekstraksiyonu, kömür yapısının aydınlatılması ve endüstriyel kömür dönüşüm proseslerine yardımcı olmak amacı ile temel araştırma olarak uzun yıllardan beri çalışılmaktadır. Kömürlerin soxhlet ekstraksiyonu gerek kömür yapısında hapsolmuş maddeler gerekse çözücülerle etkileşebilir fonksiyonlu gruplar açısından önemli ipuçları sağlar. Bu çalışmalarda kullanılan çözücüler araştırmacı gruplar tarafından çok çeşitli sınıflara ayrılmakla beraber (spesifik, spesifik olmayan, reaktif ve parçalayarak çözen çözücüler gibi) genel olarak hidrojen bağı olan ve hidrojen bağı olmayan olmak üzere iki genel sınıfta incelenebilir. Daha önce de belirtildiği üzere bir çözücünün kaynama noktası dışında çözünürlük parametresi ( $\delta$ ), elektron verme sayısı (DN), elektron alma sayısı (AN), DN-AN, karışma ısısı ( $\Delta H = DN \cdot AN / 100$ ), dielektrik sabiti, dipol moment, yüzey gerilimi ve viskozitesi gibi

özellikleri kömürlerin gerek şişme değerlerini gerekse ekstraksiyon verimlerini yakından etkilemektedir.

Marzec ve Kisielow (95) çalışmalarında yüksek elektron verme sayısı (DNs) ve yüksek elektron alma sayısı (ANs) ile tanımlanmış bir çözücünün, kömürdeki DN (DNc) ve AN (ANc) yerleri ile moleküler kompleks oluşturabileceğini, şayet bu kompleks çok küçük gözeneklerde oluşursa diğer bir çözücünün kütle transferini etkileyebileceğini ifade etmişlerdir. Bodzek ve Marzec (96) düşük sıcaklıklardaki ekstraksiyon verimlerini çözücüde ve kömürde bulunan DNc ve ANc yapılarının varlığına dayandırmışlardır. Bu modelin dayandığı temel ilkeler şu şekilde özetlenebilir;

1) Ekstrakte edilebilen birimler, büyük ölçüde kömür yapısında bulunan elektro-verici-alıcı (e-d-a- veya DNc, ANc) bağlarla makromoleküler yapıya bağlanmıştır.

2) Düşük sıcaklıklarda ekstraksiyon, prensip olarak bir süstitüsyon tepkimesidir. e-d-a bağlarında çözücü molekülleri ekstrakte edilebilir birimlerle yer değişmektedir.

3) Çözücünün süstitüsyon yeteneği, çözücünün DNs ve ANs olan birim sayısına ve kömürdeki DNc ve ANc özelliği olan fonksiyonel grup miktarına bağlıdır. Yani fonksiyonel grupların artması ekstraksiyon verimini artırmaktadır.

Kömür yapısında elektron verici merkezler DNn ve DNp, piridin halkalar, oksijendeki fonksiyonel gruplar ve  $\pi$ -elektronlarınca zengin heteroatomik halkalardır. Elektron alıcı merkezler ANp ve ANn, fenol protonları, pyrol-NH protonları ve  $\pi$ -elektronlarınca fakir heteroatomik halkalardır. Kömür için elektron alma ve verme sayılarının maksimum ve minimum değerleri, kömürde bulunan fonksiyonel gruplara göre tayin edilmektedir. Kömür içindeki elektron-verici ve elektron-alıcı fonksiyonlu gruplar EK-C'de verilmiştir.

Kömür modelinde; verici alıcı merkezlerin, gözenek maddesi ve makromoleküler yapıyı birbirine  $DNn \rightarrow ANp$ ,  $DNp \rightarrow ANn$  bağlarıyla bağladığı kabul edilmektedir. Bu bağlar hidrojen bağları, koordine bağlar ve yük transfer bağları şeklinde olabilir (97).

Linyitlerle yapılan çalışmalarda ekstrakt veriminin çözünürlük parametresi ile ilişkisinin  $\delta = 10$  değerine kadar hemen hemen lineer olarak arttığını, bu değerden sonra ise hızla düştüğünü göstermektedir. Ayrıca iki farklı madde arasında en yüksek karşılıklı çözünürlüğün, çözünürlük parametrelerinin birbirine yakın olması durumunda gerçekleştiği bilinmektedir. Kömürler için literatürde verilen çözünürlük parametresi 10-11 civarındadır (94). Bu nedenle kömürler için en iyi çözünürlüğün, bu çözünürlük parametresine yakın olan çözücülerde olması beklenebilir. Diğer bir ifadeyle kömürlerin çözünürlüğü  $\delta = 10-11$  bölgesinde olan çözücülerle maksimuma erişir. Gerek literatürde gerekse bu çalışmada kullanılan çözücülerin hepsinin normal kaynama noktaları kömürün ısı bozunmaya başlayabileceği sıcaklıklardan (300 °C gibi) oldukça düşüktür. Soxhlet ekstraksiyonları normal olarak kullanılan çözücülerin atmosfer basıncındaki kaynama noktalarında veya bunun kısmen altında yürütülmüştür. Ekstraksiyonun, çözücünün normal kaynama noktasına yaklaşılması için kartuş bölmesi cam yünü ile sarılmıştır.

Bu çalışmada kullanılan çözücülerin, ekstraksiyon verimlerinde muhtemelen etkin olan bazı fizikokimyasal özellikleri Tablo 4.8.'de verilmiştir. Soxhlet ekstraksiyon verimlerinin çözücü özellikleriyle ilişkisi her bir grup çözücü için aşağıda tartışılmıştır.

Tablo 4.8. Kullanılan çözücüler ve fizikokimyasal özellikleri.

Çözücü	d (20/4)	K.N. °C	Çöz.Par. δH Hes.	Çöz.Par. δH Lit.*	DN**	AN**	DN-AN
BENZEN	0.879	80.1	9.22	9.2	0.1	8.2	-8.1
CCL <sub>4</sub>	1.594	76.8	8.92	8.6	-	-	
KSİLEN	0.860	141.0	8.70	8.8	-	-	
n-PENTAN	0.625	36.1	7.21	7.0	-	-	
SIKLOHEKZAN	0.778	80.7	8.18	8.2	-	-	
TOLUEN	0.863	111.0	8.65	8.9	-	-	
ASETON	0.790	56.0	9.79		17.0	12.5	+4.5
DIETILETER	0.714	34.0	7.82	7.4	19.2	3.9	+15.3
1.4.DIOKSAN	1.033	101.0	9.66	10.0	14.8	10.8	+4.0
KLORBENZEN	1.105	132.0	9.66	9.5	-	-	
ETİLALKOL	0.789	78.5	12.47	10.0	20.5	37.1	-16.6
METİLALKOL	0.791	65.0	14.39	14.5	19.0	41.3	-22.3
PIRIDİN	0.981	115.0	10.60	14.6	33.1	14.2	+18.9
KLOROFORM	1.480	60.0	9.25	9.3	-	23.1	
THF	0.888	67.0		9.1	20.0	8.0	+12.0

\*: CRC Handbook (98)

\*\*: Szeliga ve Marzec (88)

Kullanılan çözücülerin çözünürlük parametreleri aşağıdaki bağıntı yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\delta = \frac{D \cdot (\Delta H_v - RT)^{1/2}}{M}$$

Burada;

δ= Çözünürlük parametresi,

D= Yoğunluk,

M= Molekül ağırlığı,

T= °K,

ΔH<sub>v</sub>= Buharlaştırma ısısı,

R= 1.99 cal/mol\*°K

olup çözünürlük parametresinin birimi (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> veya Hildebrands'dır

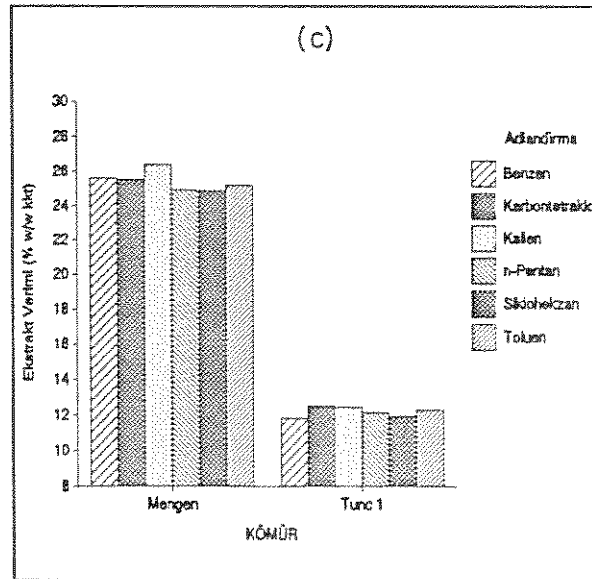
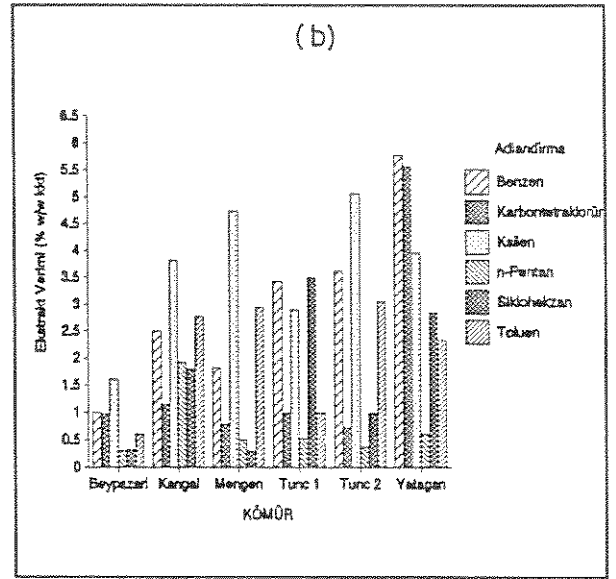
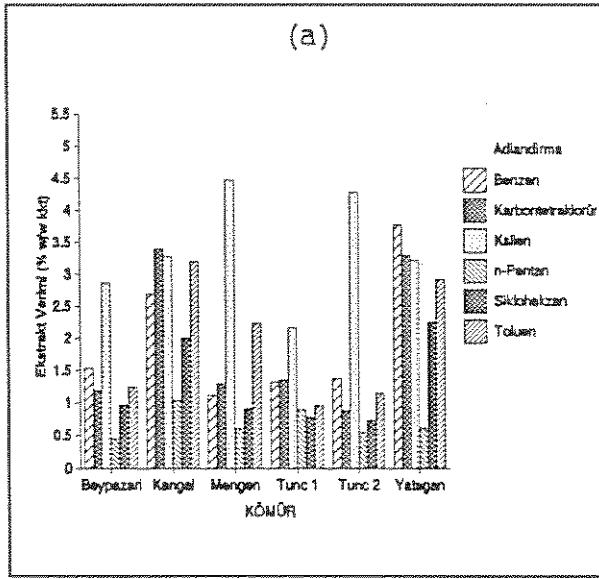
#### 4.5.1. Hidrojen bağı yapamıyan çözücülerle ekstraksiyon

Hidrojen bağı yapamıyan çözücülerle yapılan soxhlet çalışmalarında benzen ve toluen yaygın olarak kullanılmaktadır. Hayatsu ve arkadaşları (99) bazı ABD linyit örneklerinin benzen ve benzen-metanol karışımı ile soxhlet verimlerini sırasıyla % 1.2-2.2 ve % 4.3 bulmuşlardır. Yürüm ve Yiğinsu (100) bazı Türk linyitlerinin benzen ile soxhlet ekstraksiyonunu incelemişler ve ham örnek için verimi % 0.3, fenol ile depolimerize edilmiş linyit için % 39 olarak elde etmişlerdir. Dinçer ve Bolat (101) Çan, Soma ve Tunçbilek linyitlerin benzen ile soxhlet ekstraksiyonunu incelemişler ve verimi sırası ile % 2.6, % 3.1, % 3.0 bulmuşlardır. Rubio vd. (102) bazı İspanyol ve Mayo vd. (103) çeşitli ABD linyitlerinin toluen ile soxhlet ekstraksiyonunu incelemişler ve verimi sırası ile % 1.96, % 4.1 bulmuşlardır. Gerek bu çalışmalardan ve gerekse literatürde verilen diğer birçok çalışmadan görüleceği üzere kömürlerin soxhlet ekstraksiyon verimleri oldukça düşüktür. Ancak ekstraksiyon öncesi yapılan işlemler bu verimleri önemli ölçüde etkilemektedir.

İncelenen linyit örneklerinin hidrojen bağı yapamıyan çözücülerle soxhlet ekstraksiyonu verimleri Tablo 4.9.'da verilmiştir. Bu verimlerin kömür ve çözünürlük parametreleriyle ilişkileri Şekil 4.7. ile Şekil 4.8'de gösterilmiştir.

Tablo 4.9. İncelenen linyit örneklerinin hidrojen bağı yapamıyan çözücülerle soxhlet ekstraksiyon verimleri. (Verimler % w/w olarak kkt kömür üzerinden)

Ham Örnekler	KÖMÜR					
	Beypazarı	Tunç.1.	Tunç.2.	Kangal	Mengen	Yatağan
Benzen	1.54	1.32	1.38	2.69	1.12	3.77
CCl <sub>4</sub>	1.20	1.36	0.89	3.40	1.30	3.30
Ksilen	2.86	2.17	4.29	3.28	4.47	3.22
n-Pentan	0.45	0.90	0.55	1.04	0.61	0.62
Sikloheksan	0.97	0.79	0.74	2.01	0.91	2.25
Toluen	1.25	0.96	1.15	3.20	2.23	2.93
<u>0.1 N HCl Ön İşlemi</u>						
Benzen	1.00	3.43	3.62	2.50	1.82	5.78
CCl <sub>4</sub>	0.97	1.00	0.73	1.15	0.78	5.58
Ksilen	1.61	2.90	5.07	3.82	4.74	3.96
n-Pentan	0.30	0.53	0.37	1.93	0.50	0.61
Sikloheksan	0.33	3.50	1.00	1.80	0.30	2.86
Toluen	0.61	1.00	3.06	2.77	2.95	2.34
<u>EtONa/EtOH Ön İşlemi</u>						
Benzen		11.84		25.62		
CCl <sub>4</sub>		12.51		25.52		
Ksilen		12.45		26.42		
n-Pentan		12.18		24.93		
Sikloheksan		11.97		24.92		
Toluen		12.31		25.20		

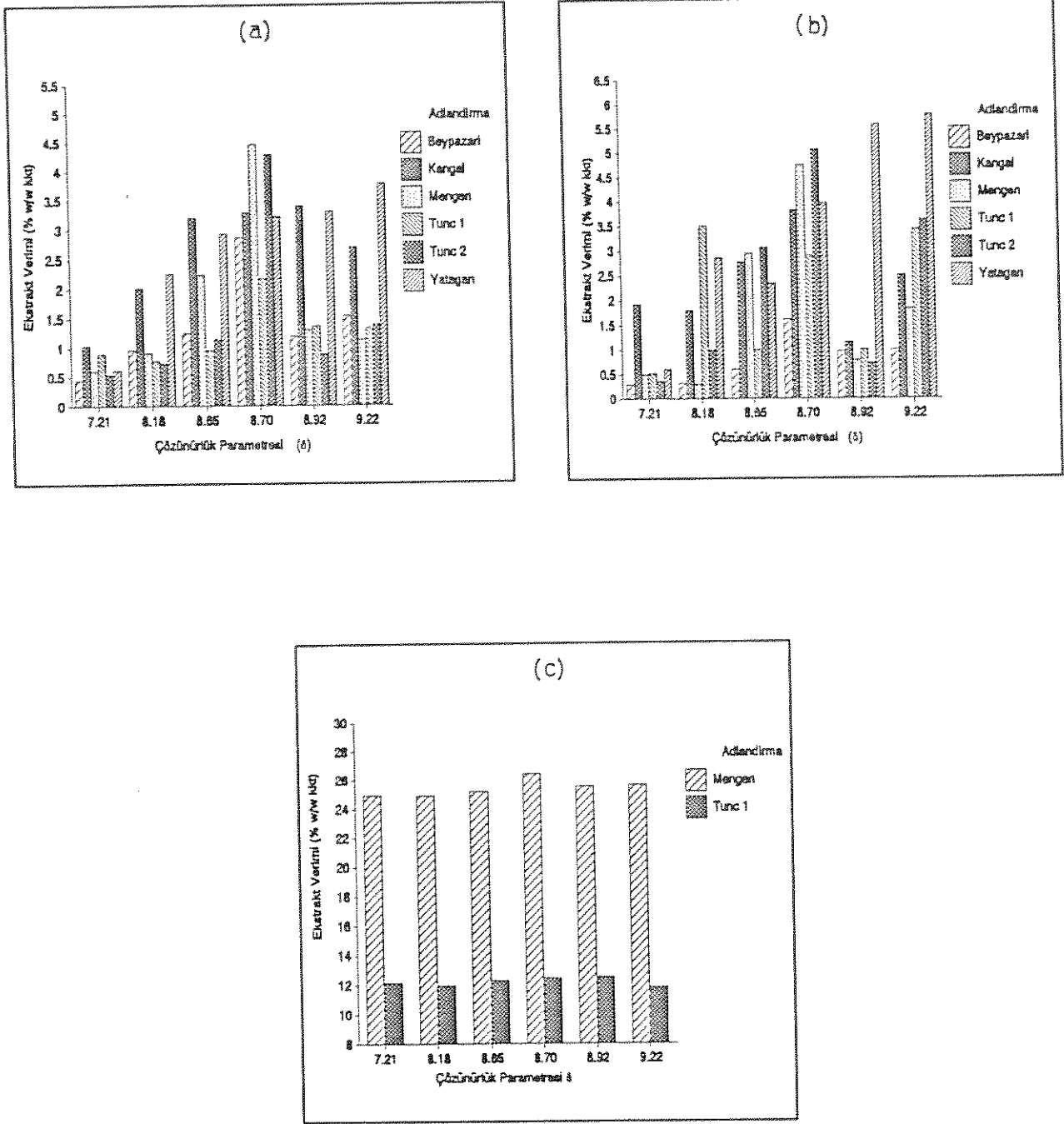


Şekil 4.7. Ham ve ön işlem görmüş örneklerin hidrojen bağı yapamayan çözücülerdeki ekstrakt verimleri.

(a): Ham örnekler.

(b): 0.1 N HCl ön işlemi görmüş örnekler.

(c): EtONa/EtOH ön işlemi görmüş örnekler.



Şekil 4.8. Ham ve ön işlem görmüş örneklerin hidrojen bağı yapamayan çözücülerdeki ekstrakt verimi-çözünürlük parametresi ilişkileri.

(a): Ham örnekler.

(b): 0.1 N HCl ön işleme görmüş örnekler.

(c): EtONa/EtOH ön işleme görmüş örnekler.



Tablo 4.9.'dan görüleceği üzere ham örneklerin hidrojen bağı yapamıyan çözücülerdeki soxhlet ekstraksiyon verimleri literatürdeki verilere benzer şekilde genelde düşüktür ve % 0.5-5 arasında değişmektedir. Bütün kömürlerin n-pentan ekstraksiyon verimleri diğer çözücülere nazaran daha düşük, ksilen ekstraksiyon verimleri daha yüksektir. n-pentan ile en yüksek soxhlet verimi Kangal linyitinde (% 1.05), en düşük verim ise Beypazarı linyitinde (% 0.45) gözlenmiştir. Bu tür ekstraksiyondaki verimlerin kömür bünyesinde hapsolmuş yapılarla yakından ilişkili olduğu düşünülürse Kangal linyitinde n-pentan çözülebilir grupların (parafinik) diğer linyitlere nazaran daha fazla olduğu ifade edilebilir. Daha sonrada tartışılacağı üzere n-Pentan ekstraktlarının NMR spektrumlarında yalnızca 1.0-2.0 ppm bölgesinde piklere rastlanmıştır. Bu durum n-Pentan ekstraktlarının yalnızca alifatik ve özellikle parafinik yapılarca zengin olduğunu göstermektedir. Ksilen ekstraktlarının nmr spektrumlarında ise 1.0-2.0, 2.0-3.8, 4.0-5.5 ve 6.0-8.0 ppm bölgelerinde piklere rastlanmış olup bu sonuç ksilenin alifatik ve parafinik bileşenler yanında kısmende olsa aromatik bileşenleride çözebildiğini göstermektedir. Ksilen bu grup çözücüler içerisinde kaynama noktası en yüksek olan çözücüdür. Ayrıca, hem düşük molekül ağırlıklı aromatikleri hem de parafinik yapıları çözme özelliği vardır. n-Pentan'ın kaynama noktasının düşük olması da göz önüne alınırsa ksilen verimlerinin en yüksek, n-pentan verimlerinin en düşük olması beklenen bir sonuçtur. Bununla beraber, yukarıda ifade edildiği gibi bu verimler yalnızca çözücü cinsi veya çözücü kaynama noktasının değil büyük ölçüde kömür yapısında nisbeten zayıf bağlarla tutunmuş madde miktarlarının bir fonksiyonudur. Her ne kadar ksilen'in kaynama noktası (140°C) kömürün temel matriksinin

bozunmasına sebep olacak kadar bir sıcaklık değilse de sıcaklığın artması çözeltiliye geçebilecek madde miktarını artıracaktır. Ksilen ekstraksiyon verimleri de kömürün cinsine bağlı olarak değişmektedir. Tablo 4.9.'da görüldüğü üzere en yüksek verim Mengen'de, en düşük verimde Tunçbilek-1 linyitinde gözlenmiştir.

Yapısı ve kaynama noktası dışında bir çözücünün kömürü şişirmedeki etkinliği ve çözünürlük parametresinde özellikle düşük sıcaklık ekstraksiyonlarında verimi yakından etkilemektedir. Kömürü daha iyi şişiren bir çözücü daha fazla maddenin çözeltiliye geçmesine neden olmaktadır. Benzer şekilde çözücünün çözünürlük parametresi kömürünkine yaklaştıkça verim artmaktadır. Tablo 4.8 ve Tablo 4.9.'daki değerler kullanılarak çözünürlük parametresi ( $\delta$ ) - ekstrakt verimleri ilişkisi Şekil 4.8.'de gösterilmiştir. Bu şekilde görüleceği üzere ekstrakt verimlerinin, kömürün şişme değerleriyle ve çözücünün çözünürlük parametresine bağlı değişimleri büyük paralellikler göstermektedir. Ancak bu ilişki her bir kömür için nisbeten farklı görülmektedir.

Tablo 4.9.'dan ve Şekil 4.7.'den görüleceği üzere, 0.1 N HCl ön işlemi ile elde edilen soxhlet ekstraksiyon verimleri ön işlem görmemiş linyitlerin verimlerine göre genelde % 20- 70 oranında bir artış göstermektedir. Bu sonuçlar daha öncede bahsedildiği gibi ön işlem ile şelat yapıdaki kalsiyumun uzaklaştırılmasına bağlı olarak çözünürlüğün artacağı konusunda ileri sürülen tezleri doğrulamaktadır.

EtONa/EtOH ön işlemi görmüş linyitlerin hidrojen bağı olmayan çözücülerdeki soxhlet ekstraksiyonlarında gerek ham gerekse 0.1 N HCl ön işlemi görmüş örneklere nazaran çok daha yüksek verimler elde edilmiştir. HCl ön işleminin çözünürlüğü artırmasının etkisi ise esas itibarıyla şelat yapıdaki kalsiyum'u uzaklaştırmasına bağlı olmaktadır.

EtONa/EtOH ön işlemlerle ekstrakt verimlerindeki artış ise esas itibarıyla ön işlem sırasında kömürün kısmen çözünürleşmesinin sonucudur.

Şekil 4.7.'de de açıkça görüldüğü üzere Mengen linyitinin bütün çözücülerdeki ekstraksiyon verimleri önemli ölçüde artmıştır. Tunçbilek-1 linyitinin ekstraksiyon verimleri de hem ham örneklerle hem de HCl ön işlemi görmüş örneklerle nazaran artmış olmakla beraber bu artış Mengen linyitindeki kadar yüksek değildir. Bu farklı davranış bu iki kömürün yapısal farklılıklarından kaynaklanmaktadır. Gerek ham örneklerin gerekse de ön işlem görmüş linyitlerin soxhlet verimleri, ekstraksiyonlarda kullanılan çözücülerin kömürü şişirmesindeki etkinlikleri açısından da ilişkilendirilebilir. Genel olarak kömürü daha iyi şişiren çözücü ile daha yüksek ekstraksiyon verimi gözlenmiştir. Daha önce tartışıldığı gibi, kömürü daha iyi şişiren bir çözücü daha çok maddenin çözelti fazına alınmasına katkıda bulunmaktadır. Ancak hidrojen bağı yapamayan çözücülerin kömürü şişirme değerleri nisbeten düşük olduğundan ekstraksiyon verimleri de nisbeten düşük olmaktadır.

#### 4.5.2. Hidrojen bağı yapabilen çözücülerle ekstraksiyon

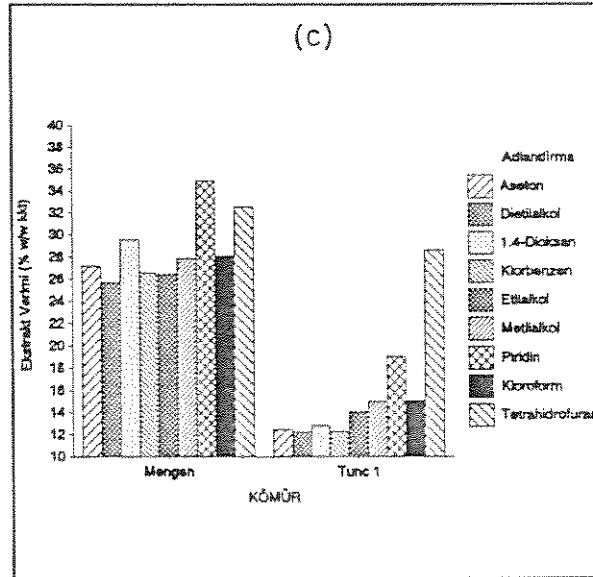
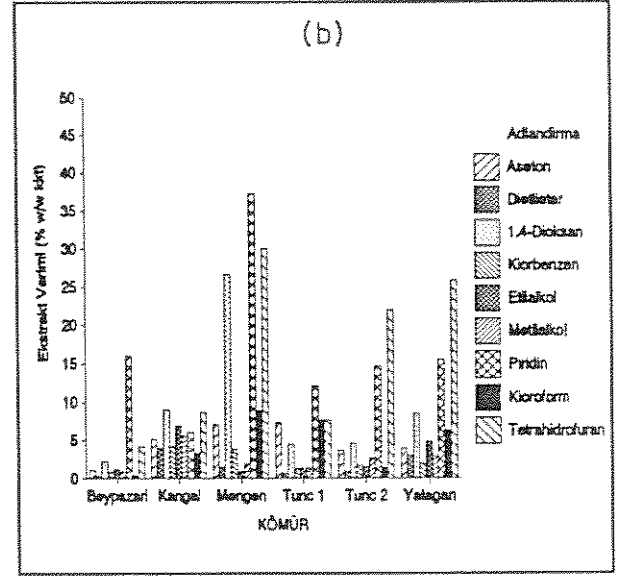
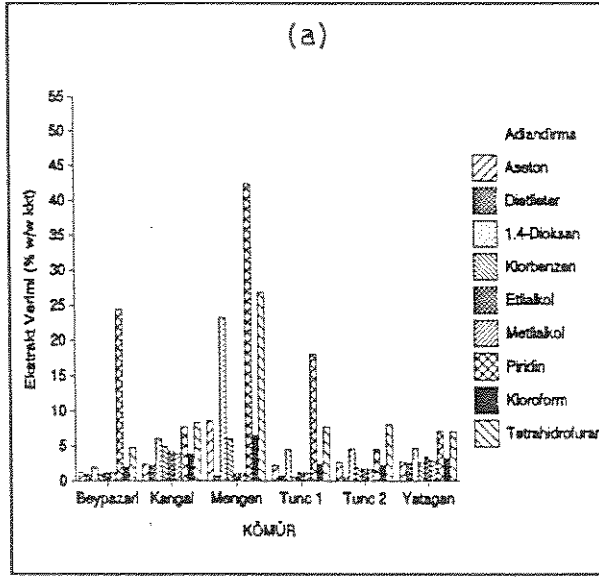
Bu grupta kullanılan çözücülerden özellikle piridin ve THF ile yapılan çalışmalara literatürde sıkca rastlanmaktadır. Mayo vd. (103) bazı ABD linyitlerinin THF ve piridin ile soxhlet ekstraksiyonlarını incelemişler ve sırası ile % 8.0, % 16 verim elde etmişlerdir. Rubio vd. (102) bazı İspanya linyitlerinin kloroform ve THF ile soxhlet ekstraksiyonlarını incelemişler ve sırası ile % 2.33, % 5.83 verim elde etmişlerdir. Nair vd. (104) bazı Hindistan, Davis vd. (105) bazı ABD, Moinela vd. (106) bazı İspanya, Erbatur vd. (107) çeşitli Türk linyitlerinin piridin ile soxhlet ekstraksiyonunu incelemişler ve sırası ile % 4-31 bölgesinde değişen verim değerlerini elde etmişlerdir. Dinçer ve Bolat (101) Çan, Soma ve Tunçbilek linyitlerinin piridin ve THF ile soxhlet ekstraksiyonunu incelemişler ve sırası ile piridin için % 9.8, % 9.3, % 11.9, THF için % 5.3, % 6.5, % 6.2 değerlerini elde etmişlerdir. Yürüm ve Yiğinsu (100) bazı Türk linyitlerinin piridin ve metanol ile soxhlet ekstraksiyonunu incelemişler ve sırası ile ham örnekler için % 3.5, % 0.4 depolimerize edilmiş örnekler için % 57.7, % 0.8 değerlerini elde etmişlerdir.

Literatürde verilen çalışmalardan görüldüğü üzere çeşitli linyitlerin THF ile soxhlet ekstraksiyon verimleri genellikle % 5.83- 8.0, piridin ile soxhlet ekstraksiyon verimleri % 4-31 bölgesinde değişmektedir.

Bu çalışmada incelenen linyit örneklerinin hidrojen bağı yapabilen çözücülerle soxhlet ekstraksiyonu verimleri Tablo 4.10.'da verilmiştir. Bu verimlerin kömürlere ve çözünürlük parametresine göre dağılımları Şekil 4.9. ve Şekil 4.10.'da temsil edilmiştir.

Tablo 4.10. İncelenen linyit örneklerinin hidrojen bağı yapabildiği çözücülerle Soxhlet ekstraksiyon verimleri. (Verimler % w/w olarak kkt kömür üzerinden.)

Ham Örnek	KÖMÜR					
	Beyazarı	Tunç.1	Tunç.2	Kangal	Mengen	Yatağan
Aseton	1.30	2.25	2.69	2.43	8.71	2.82
Dietileter	0.94	0.75	0.54	2.27	0.73	2.59
1.4 Dioksan	2.04	4.60	4.64	6.12	23.31	4.74
Klorbenzen	0.89	0.57	2.06	5.00	6.12	2.63
Etilalkol	1.25	1.32	1.80	4.23	1.00	3.55
Metilalkol	1.18	1.24	1.79	3.89	1.15	2.85
Piridin	24.43	18.12	4.63	7.77	42.37	7.20
Kloroform	2.03	2.49	2.15	3.89	6.54	3.26
THF	4.79	7.74	8.10	8.44	26.88	7.09
<u>0.1 N HCl Ön İşlemi</u>						
Aseton	1.12	7.38	3.62	5.23	7.12	3.91
Dietileter	0.34	0.66	0.95	4.00	1.46	3.02
1.4 Dioksan	2.21	4.55	4.59	9.01	26.70	8.51
Klorbenzen	0.91	1.19	1.76	4.24	3.81	1.93
Etilalkol	1.21	1.40	1.48	6.92	1.00	4.81
Metilalkol	0.94	1.29	2.68	5.68	1.88	2.89
Piridin	16.01	12.13	14.67	6.08	37.31	15.55
Kloroform	0.50	7.69	1.42	3.34	8.92	6.38
THF	4.14	7.71	21.95	8.75	30.00	25.85
<u>EtONa/EtOH Ön İşlemi</u>						
Aseton		12.51			27.15	
Dietileter		12.27			25.74	
1-4. Dioksan		12.85			29.56	
Klorbenzen		12.31			26.60	
Etilalkol		14.13			26.46	
Metilalkol		15.04			27.86	
Piridin		19.04			34.93	
Kloroform		15.13			28.10	
THF		28.62			32.51	

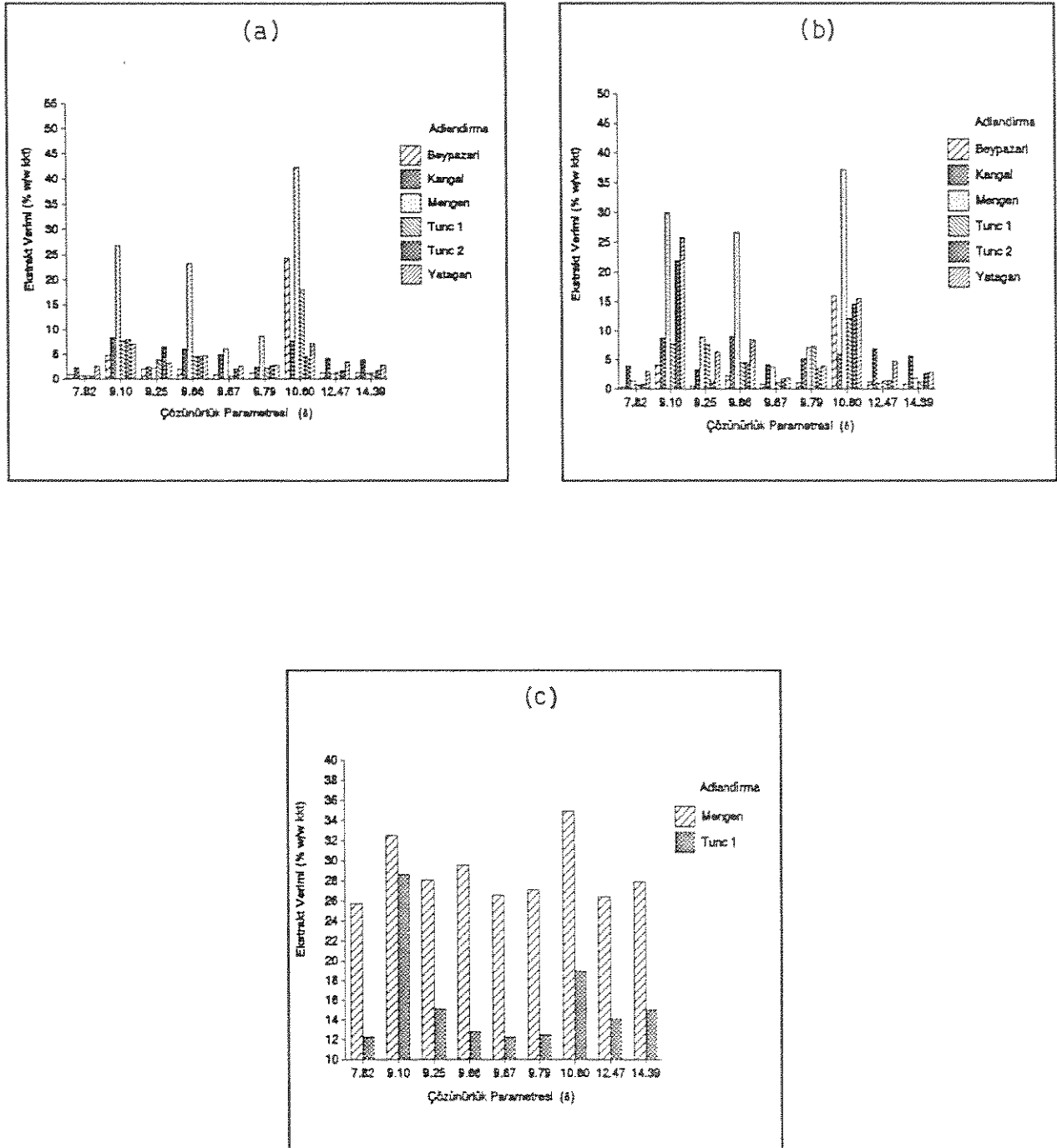


Şekil 4.9. Ham ve ön işlem görmüş örneklerin hidrojen bağı yapabilen çözücülerdeki ekstrakt verimleri.

(a): Ham örnekler.

(b): 0.1 N HCl ön işlemi görmüş örnekler.

(c): EtONa/EtOH ön işlemi görmüş örnekler.



Şekil 4.10. Ham ve ön işlem görmüş örneklerin hidrojen bağı yapabilen çözücülerdeki ekstrakt verimi-çözünürlük parametresi ilişkileri.

(a): Ham örnekler.

(b): 0.1 N HCl ön işlemi görmüş örnekler.

(c): EtONa/EtOH ön işlemi görmüş örnekler.

Tablo 4.10.'dan görüleceği üzere ham linyitlerin tümü için ekstraksiyon verimleri % 0.54-42.37 arasında değişmektedir. Bu değerler hidrojen bağı yapamıyan çözücülere göre oldukça yüksektir. Bu grup çözücüler içinde en düşük ekstrakt verimi dietileterde elde edilirken, en yüksek verimler piridin, THF ve 1.4-Dioksan'da elde edilmiştir.

Dietileter'deki verimin en düşük çıkması daha önce bahsedildiği gibi bu çözücünün kaynama noktasının düşük olmasına ve bu grup çözücüler içinde en düşük çözünürlük parametresi değerine sahip olmasına bağlanabilir. Piridin ekstraksiyon verimlerinin yüksek olması beklenen bir durumdur. Zira ekstraksiyon verimlerini en çok etkileyen parametrelerden birisi olan DN değeri (elektron verme sayısı) bu çözücü için en yüksektir. Bu yüksek değer piridin yapısındaki N üzerinde kolaylıkla verilebilir elektronlarından (dolayısıyla bazik yapısından) kaynaklanmaktadır. Ayrıca çözünürlük parametresi değeri ( $\delta = 10.60$ ) kömürler için tahmin edilen çözünürlük parametresi değerine ( $\delta = 10-11$ ) çok yakındır ve bu grup çözücüler içerisinde en yüksek şişme değerleri piridin ile elde edilmiştir (94). Piridinin bu özellikleri ekstraksiyon verimlerinin yüksek olma nedenini açıklamaktadır. Piridinin KN değeri diğer çözücülere nazaran daha yüksek olmasının da kısmen katkısı vardır.

Bunlardan başka Hall (87) kömür-piridin etkileşiminde hidrojen bağı kırılması mekanizmasının önemli bir parametre olacağını vurgulamıştır. Benzer tartışmalar THF ve dioksan için de ifade edilebilir. Ancak bu çözücüler için DN değerleri piridin'den daha düşüktür ve piridin gibi bazik karakterli değildir. Linyitler bilindiği gibi özellikle asidik fonksiyonel gruplar açısından oldukça zengindir. Piridin gibi bazik yapıları çözücülerin linyitlerle



etkileşimi asit-baz etkileşimi sonucu olmaktadır. Tablo 4.6.'da verilen toplam asidik grup sayıları ve Tablo 4.10'da verilen piridin ekstraksiyon verimleri karşılaştırıldığında genelde asidik grup sayısındaki artmaya paralel olarak piridin ekstraksiyon veriminin de arttığı görülmektedir. Ancak Mengen linyiti için bu ilişkide bir sapma görülmektedir. Bu linyitte toplam asidik grup sayısı en yüksek olmamakla beraber piridin verimi en yüksektir. Bununla beraber bu linyitin piridindeki şişme değeri en yüksektir (Tablo 4.7.).

Piridin'den sonra en yüksek ekstraksiyon verimleri THF ve 1.4-Dioksan'da gözlenmiştir. Yine bu iki çözücünün şişme değerleri karşılaştırıldığında piridin'den sonra en yüksek değerler bu iki çözücü için elde edilmiştir. Ayrıca bu sonuç THF'in DN'sinin dioksan'ınkinden daha büyük olmasına bağlanabilir. (THF DN: 20.0, Dioksan DN: 14.8) Tablo 4.10.'daki ekstraksiyon verimleri ile Tablo 4.8.'de verilen çözünürlük parametreleri kıyaslandığında genel olarak çözünürlük parametresi yüksek bir çözücü ile daha yüksek ekstraksiyon verimine erişildiği görülmektedir. Ayrıca bu çözücülerin ikisi de yapılarındaki oksijen atomları nedeniyle hidrojen bağı yapabilmektedir. Ancak THF verimlerinin dioksan'dan yüksek olmasında, THF'in molekül büyüklüğünün dioksan'dan daha küçük olmasının etkisi olabilir. Zira küçük molekül yapılarının mikro gözeneklere difüzyonu ve kömür yapısıyla etkileşimi daha etkin olarak gerçekleşir.

Kullanılan çözücüler içerisinde en yüksek çözünürlük parametresine sahip olan etilalkol ve metilalkol ile soxhlet ekstraksiyonu verimleri diğer çözücülerden (piridin ve THF) daha düşük bulunmuştur (Tablo 4.10.).

Bu çözücülerin çözünürlük parametreleri maksimum çözünürlüğün sağlandığı değerlerden yüksek, ayrıca ekstrakt

verimlerini pozitif yönde etkileyen DN değerleride (Tablo 4.6) piridin ve THF gibi kömürü iyi çözen çözücülerinkine kıyasla daha düşüktür (Tablo 4.8.). Ayrıca tablo 4.7.'den görüldüğü üzere bu çözücülerin kömürleri şişirme değerleri de piridin ve THF gibi yüksek verim sağlayan çözücülerden (bazı kömürler hariç) daha düşüktür. Bütün bu parametreler göz önüne alındığında etilalkol ve metilalkol'de ekstraksiyon verimlerinin genelde düşük olması beklenen bir durum olarak ortaya çıkar. Tablo 4.10.'da verilen deneysel sonuçlar yukarıdaki tartışmalara desteklemektedir ve literatür sonuçlarıyla uyum halindedir.

Tablo 4.13.'deki 0.1 N HCL ve Tablo 4.14.'deki EtONa/EtOH ön işlemi görmüş linyitlerin hidrojen bağı yapabilen çözücülerle soxhlet ekstraksiyon verimleri incelendiğinde ham örneklerle kıyasla ekstrakt verimlerinin önemli ölçüde arttığı görülmektedir. Bu artış hidrojen bağı olmayan çözücülere nazaran daha yüksektir. Çözünürlükteki artışlar 0.1 N HCl ön işleminde % 20-100 arasında, EtONa/EtOH ön işleminde ise piridin dışındaki çözücüler için hariç % 200 oranında gerçekleşmiştir.

#### 4.5.3. Ham örneklerin alkil aminlerdeki ( $C_3 - C_9$ ) soxhlet ekstraksiyonu deney sonuçları

Kömürler ile etkileşimlerinin güçlü olması nedeniyle primer alifatik aminler özellikle düşük ranklı kömürler için "iyi çözücü" olarak kabul edilmektedir (58). Bu etkileşimin mekanizması tam bilinmemekle beraber bu aminlerin özellikle ester bağlarının kırılmasında etkin olduğu ileri

sürülmektedir (108-111). Azot, üzerindeki serbest elektronlara yardımıyla kömüre katılmalar yapması indüktif bağ bölünmelerine neden olabilir. Aminlerin nisbeten bazik yapıları olmaları nedeniyle kömür yapısındaki katılma noktalarının nisbeten tercihli olması beklenebilir. van Bodegom bu katılmaları iki ayrı etki ile açıklamıştır. Birincisi, bazı aminlerin kömürdeki karboksil ve karbonil grupları ile reaksiyonlarının tersinir olmaması (2 mmol amin/gr kömür). İkincisi, aminli çözücüler ile kömür yapısındaki fenolik OH grupları arasında güçlü hidrojen bağı veya tuz oluşumudur (4 mmol amin/gr kömür). Bu etkiler nedeniyle alkil aminlerin kömür veya ekstraktan uzaklaştırılması diğer çözücülere kıyasla daha güç olmaktadır.

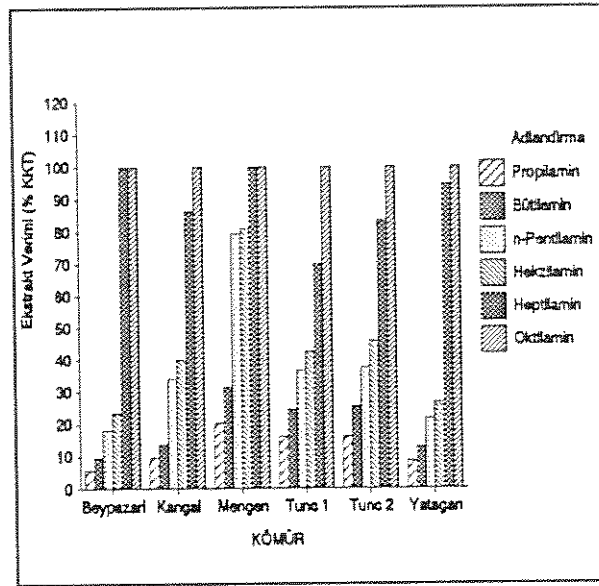
Ham örneklerin alkil aminlerdeki ( $C_3-C_8$ ) soxhlet ekstraksiyon verimi sonuçları Tablo 4.11.'de, ekstrakt verimlerinin kömürlere göre dağılımı Şekil 4.11.'de verilmiştir.

Tablo 4.11.'den görüleceği üzere tüm örnekler için ekstraksiyon verimleri çözücünün artan karbon sayısına paralel olarak artmaktadır. Ancak kömürlerin alkil aminlerle ekstraksiyonu diğer çözücülerle ekstraksiyonundan yukarıda kısaca açıklanan etkiler dolayısıyla önemli ölçüde farklıdır. Özellikle 7 karbonlu'dan itibaren alkil aminlerin ekstraksiyon sonrası kömürden uzaklaştırılması güçleşmekte hatta mümkün olmamaktadır. Benzer şekilde ekstraktan da normal vakum destilasyonu ile bu çözücülerin tamamen uzaklaştırılmaları mümkün olmamıştır. Diğer bir ifadeyle bu çözücüler ekstraksiyondaki kömür orijinli yapılarla da kömür ile olduğu gibi katılmalar yapmaktadır. Alkil amin ekstraksiyonları için yapılan kütle denkliği hesaplamaları bu katılmaların % 100-150 arasında değiştiğini göstermiştir.

Tablo 4.11. Ham örneklerin Alkil aminlerdeki soxhlet ekstraksiyonu verimleri. (Verimler % w/w olarak kkt üzerinden)

ÇÖZÜCÜ	KÖMÜR					
	Beypazarı	Kangal	Mengen	Tunc.1	Tunc.2	Yatağan
Propilamin	5.66	9.72	20.32	16.20	16.10	8.51
Bütilamin	9.63	13.74	31.41	24.44	25.55	12.94
n-Pentilamin	18.17	34.15	79.54	36.36	37.40	21.70
Hekzilamin	23.54	40.17	81.11	42.58	45.94	26.85
Heptilamin*	100	86.54	100	70.15	83.52	94.58
Oktilamin*	100	100	100	100	100	100

\*: Kalıntı ve ekstraktlardan çözücüler tam uzaklaştırılamamıştır.



Şekil 4.11. Ham örneklerin alkil aminlerdeki ekstrakt verimi ilişkileri.

Bu nedenle Tablo 4.11.'deki değerler incelenirken özellikle 7 karbonludan itibaren yüksek karbonlu alkil aminlerle verilen çözünürlük değerleri için durum göz önüne alınmalıdır. Uzaklaştırmanın oldukça etkin olarak gerçekleştirilebildiği  $C_3 - C_6$  aminler ile erişilen çözünürlükler, bu sınıf çözücülerin gerek hidrojen bağı yapamıyan gerekse yapabilen çözücülere nazaran daha etkin bir çözücü olduğunu göstermektedir. Bu stnlk muhtemelen yukarıda bahsedilen katılma özelliklerinin bir sonucudur. Buradaki sonuçlar, sınırlı bir linyit çözünürlüğüne erişmek için n-pentilamin veya n-hekzilamin'in incelenen bu linyitler için uygun olduğunu göstermektedir.

#### 4.6. Otoklav Deneyi Sonuçları

Linyitlerin kritik üstü (süper kritik) zc ekstraksiyonu ile sıvılaştırılması bugünkü kömür teknolojisinde deneme safhasında olan yöntemlerden birisidir. Bu yöntemde çözücü olarak en fazla toluen ve tetralin kullanılmakta olup yöntemin en büyük avantajı çözücü-ekstrakt-katı ayırımının kolaylığı ve verimin oldukça yüksek (% 24-90) olmasıdır. Ancak toluen ve tetralin ile kömürün ekstraksiyonunda öznrleşme mekanizması tamamen farklıdır. Isı etkisiyle kömürün bozunması 325°C'dan itibaren önemlidir. Tetralin iyi bir H-verici olduğundan kömürdeki yapıların parçalanmasını indüktif olarak da etkilemekte ve büyük yapısal birimler arasındaki bağların kopmasını kolaylaştırmaktadır. Böylece oluşan serbest radikallerin büyük bir kısmı tetralinden kolaylıkla hidrojen alarak stabil hale gelmektedir.

Hidrojen atomu alarak stabil hale gelen radikallerin büyük bir kısmı küçük molekül ağırlıklı çözülebilir ürünleri oluşturur. Özellikle 350°C - 450°C aralığındaki tetralin ekstraksiyonlarında bu mekanizma önemli bir yer tutar.

Ceylan (112) Beypazarı ve Tunçbilek linyitlerinin değişik sıcaklıklarda (325-425°C) N<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> atmosferinde Tetralin ile ekstraksiyonunu incelemiş ve ekstraksiyon verimlerinin gaz atmosfer cinsine, çözücü/kömür oranına, ekstraksiyon süresine ve sıcaklığa bağlı olarak önemli ölçüde değiştiğini gözlemiştir. Kömürlerin ısıl bozunmasının az olduğu düşük sıcaklıklarda tetralin ile ekstrakt verimlerinin % 10, ısıl bozunmanın fazla olduğu sıcaklıklarda ise % 90 gibi yüksek olduğunu ifade etmiştir.

Tetralin ile ekstraksiyonun da çözülebilir ürün oluşumunun esas itibarıyla serbest radikal oluşumu ve stabilizasyon mekanizmasına bağlı olduğu vurgulanmıştır. Bugün yarı endüstriyel çapta denenmekte olan direkt kömür sıvılaştırma proseslerinin hepsinde H-verici özelliği olan çözücü kullanılmakta ve proses yüksek basınçtaki H<sub>2</sub> atmosferinde yürütülmektedir. Proseslerin amacı kömürü destillenebilir sıvı ürünlere dönüştürmektir.

Toluen ile kritik üstü şartlarda yapılan ekstraksiyonlarda çözülebilir ürünlerin oluşum mekanizması esas itibarıyla tetralin ekstraksiyonundaki ürünlerin oluşum mekanizmasından önemli ölçüde farklıdır. Toluen ile ekstraksiyonda ısıl bozunma sonucu oluşan serbest radikallerin H atomu yakalayarak stabil hale gelmesi kullanılan kömürün H-verme kabiliyetine bağlıdır. Bu sıcaklıklarda çözelti fazına alınan ekstraktın bir kısmı kömür yapısında hap-solmuş gruplardan oluşmakla beraber kömür parçalanma ürünleri de önemli bir yer tutar. Kömür parçalanmasıyla oluşan serbest radikaller özellikle ortamda H-verici bir çözücü

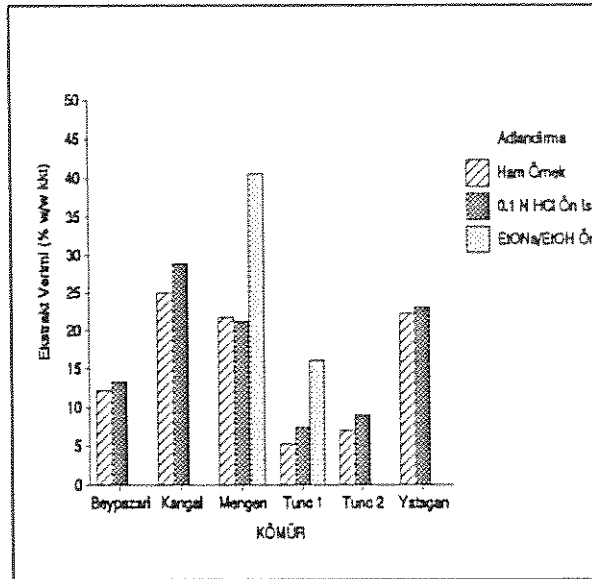
veya  $H_2$  gazı bulunmadığı durumlarda kömürden H kopararak, yapısını yeniden düzenleyerek veya diğer bir radikalle birleşerek stabil hale geçer. Inert atmosferde toluen ile yapılan ekstraksiyonlarda toluenin temel işlevi bu yapıları çözeltili fazına almak olarak düşünülebilir. Bu nedenle toluen gibi fazla reaktif olmayan çözücülerle kritik üstü şartlarda yapılan ekstraksiyonlarda elde edilen ekstrakt kömür yapısının belirlenmesi açısından daha spesifik bilgiler sağlayabilmektedir.

Tuğrul ve Çalıklı (113) Tunçbilek ve Elbistan linyitlerinin toluen ile süperkritik gaz ekstraksiyonunda ( $400^{\circ}C$ , 16 MPa) kkt'de % 23.1-24.1 verim elde etmişlerdir. Canel (114) Tunçbilek linyitinin  $550^{\circ}C$  ve 100 bar sabit basınçta Toluen, Toluen/Tetralin/ $H_2$ , Toluen/Tetralin ve Toluen/ $H_2$  karışımlarındaki ekstraksiyonunu incelemiş ve çözücü içine artan miktarlarda hidrojen gazı gönderildiğinde ekstrakt veriminin önce arttığı sonra gaz yoğunluğundaki düşüş nedeniyle tekrar azaldığını gözlemiştir. Ayrıca toluene yalnızca % 10 oranında tetralin eklendiğinde toplam dönüşümün % 28'den % 68'e, ekstrakt veriminin ise % 14'den % 33'e değiştiğini belirlemiştir. Ceylan ve Çalıklı (115) Zonguldak kömürünün  $360^{\circ}C$  ve 11.6-29 MPa'da toluen ile süperkritik ekstraksiyonunu incelemişler ve basıncın artırılması ile ekstrakt veriminin % 19'dan % 32'ye yükseldiğini gözlemiştir. Benzer bir çok çalışmada daha bu tip ekstraksiyon ve ekstraksiyon ürünleri detaylı olarak incelenmiştir (116-118).

Bu çalışmada kullanılan linyitlerin  $350^{\circ}C$  ve toluen (Toluene için  $T_k = 319^{\circ}C$ ) ile yapılan otoklav deneyi sonuçları Tablo 4.12.'de, ekstraksiyon verimlerinin kömürlere göre dağılımı Şekil 4.12.'de verilmiştir.

Tablo 4.12. Linyitlerin Toluen ile otoklavda ekstraksiyon deneyi verimleri.

KÖMÜR	Ekstrakt Verimi % kkt		
	Ham Örnek	0.1 N HCl Ön İşlemi	EtONa/EtOH Ön İşlemi
Beypazarı	12.23	13.37	
Kangal	25.00	28.97	
Mengen	21.78	21.27	40.58
Tunç.1	5.33	7.51	16.13
Tunç.2	7.08	9.04	
Yatağan	22.28	23.13	



Şekil 4.12. Ham ve ön işlem görmüş örneklerin otoklav ekstrakt verimi ilişkileri.



Tablo 4.12. ve Tablo 4.9.'daki ekstraksiyon verimleri kıyaslandığında 350°C sıcaklıktaki ekstraksiyonlarda verimlerin önemli ölçüde (7-10 kat) arttığı görülmektedir. Bununla beraber, çözülebilir ürün verimlerinin nisbeten düşük olmasına dayanarak deney sıcaklığında ısıl bozunmanın oldukça sınırlı kaldığı ifade edilebilir. Ekstrakt verimleri üzerinde 0.1 N HCl ön işlemin etkisi ise pek fazla olmazken, EtONa/EtOH ön işleminde verim değerlerinde belirgin bir artış gözlenmektedir. Daha önce tartışıldığı gibi EtONa/EtOH ön işlemi sırasında kömürler kısmen çözünürleşmiştir. Ön işlem görmüş bu kömürlerin toluen'de süperkritik ekstraksiyonun da verimin artması ön işlem sırasında kömürlerde meydana gelen yapısal değişikliklere bağlanabilir. Tablo 4.6.'nın tartışılması sırasında ön işlem ile kömürdeki ester bağlarının kırılması sonucu karboksil grup sayılarının arttığı ifade edilmişti. Bu olayın pratik sonucu ise kömürdeki yapısal birimlerin nisbeten küçülmesi ve dolayısıyla ekstrakte edilebilirliğinin artmasıdır. Tablo 4.12'deki veriler bu tartışmayı doğrulamaktadır. Kömürün çeşidine bağlı olarak değişmekle beraber ekstrakt verimleri ön işlem ile artmıştır. Sonuç olarak ön işlemlerin nisbeten yüksek sıcaklık ekstraksiyonları için de etkili olduğu ifade edilebilir.

#### 4.7. Proton Nükleer Rezonans Spektrometresi Sonuçları

Yapı aydınlatmada kullanılan en güçlü tekniklerden birisi de nmr spektroskopisidir. Ancak kömür ekstraktı gibi kompleks karışımlar için <sup>1</sup>H NMR spektroskopisi tek başına

yeterli olmamaktadır. Bu tür örneklerin yapı analizi çalışmalarında  $^1\text{H}$  NMR yanında GC, GC/MS,  $^{13}\text{C}$  NMR gibi tekniklerinde kullanılması gerekmektedir. Bununla beraber bütün bu analizler birlikte kullanılsa dahi ekstraktın genel yapısı ve karakteri hakkında ancak ortalama bir bilgi edinilebilir. Zira kömür ekstraktı nisbeten düşük molekül ağırlıklı yapılardan çok yüksek molekül ağırlıklı yapılara kadar değişmek üzere parafinik, sikloaromatik, kondense aromatik ve heteroaromatik yapıları, siklik eterleri ve dallanmış yapıları içerirler. Bu yapıların ekstrakttaki dağılımı ve miktarları hem kömür özellikleri hem de ekstraksiyon şartlarıyla çok yakından ilgilidir (102).

Kömür ekstraktının bu kompleks yapısı nedeniyle yukarıda bahsedilen analizlerden önce çözücü ile sınıflandırma (preasfalten, asfalten, yağ gibi), yapısal sınıflandırma (asidik, bazik, nötral gibi) veya aromatik-alifatik gibi gruplandırmalar ayrımlar mümkün olduğunca yürütülmeli ve ayrıca herbir grup kolon kromatografisi, ince tabaka kromatografisi (TLC) ve diğer kromatografik yöntemler kullanılarak daha da ayrılmalıdır. Bu ayrılmalar yürütüldüğü ölçüde ekstraktı oluşturan yapılar hakkında daha detaylı ve spesifik bilgiler elde edilebilmektedir (119).

$^1\text{H}$  NMR spektrumlarında bandların uygun şekilde bölünmesi ile protonların 12 gruba ayrılarak nicel olarak incelenebileceği literatürde verilmektedir. Böylece proton tipleri ve bağıl miktarları hakkında genel bilgiler elde edilmektedir. Charlesworth ve Burke (120, 121) kömür orijinli bir karışımdaki protonları kimyasal kaymalarına göre 7 gruba ayırarak incelemişlerdir. Bununla beraber kömür orijinli karışımların  $^1\text{H}$  NMR analizi ile ilgili çalışmalarda genel olarak protonlar 4 veya 5 ana gruba ayrılarak incelenmiştir (120, 122-128). Davis vd. (129) bitümlü iki kömür

örneğinden farklı ekstraksiyon yöntemleri ile elde ettikleri piridin ekstraktlarının karakterizasyonunda NMR spektrumlarını iki bölgede incelemişlerdir. (6-10 ppm aromatik bölge, 0.0-5.0 ppm alifatik bölge) ve ekstraktların oldukça aromatik karakterli olduklarını vurgulamışlardır. Rubio ve Mastral (102) Utrillas linyitinin depolimerize edilmeden önce ve sonraki toluen ekstraktının n-Pentan çözünebilir kesimini kolon kromatografisinde hekzan, benzen ve THF ile ayırarak her bir kesimin IR ve  $^1\text{H}$  NMR ile karakterizasyonunu incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada her eluant ile ayrılan fraksiyonların farklı yapısal birimlerde olduğunu ve birimlerin temel karakteristiklerini spektroskopik analizlerle belirlemişlerdir.

Bu çalışmada elde edilen ekstrakt örneklerinin NMR spektrumları Literatürde verilenlere uygun olarak kimyasal kaymalarına göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılarak incelenmiştir.

9.0-6.4 ppm: Aromatik hidrojen

4.0-2.0 ppm:  $\alpha$ -hidrojen (siklik  $\alpha$  ve alkil  $\alpha$  )

2.0-1.1 ppm:  $\beta$ -hidrojen (siklik  $\beta$  ve alkil  $\beta$  )

1.1-0.0 ppm:  $\gamma$ -hidrojen (uzak  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  )

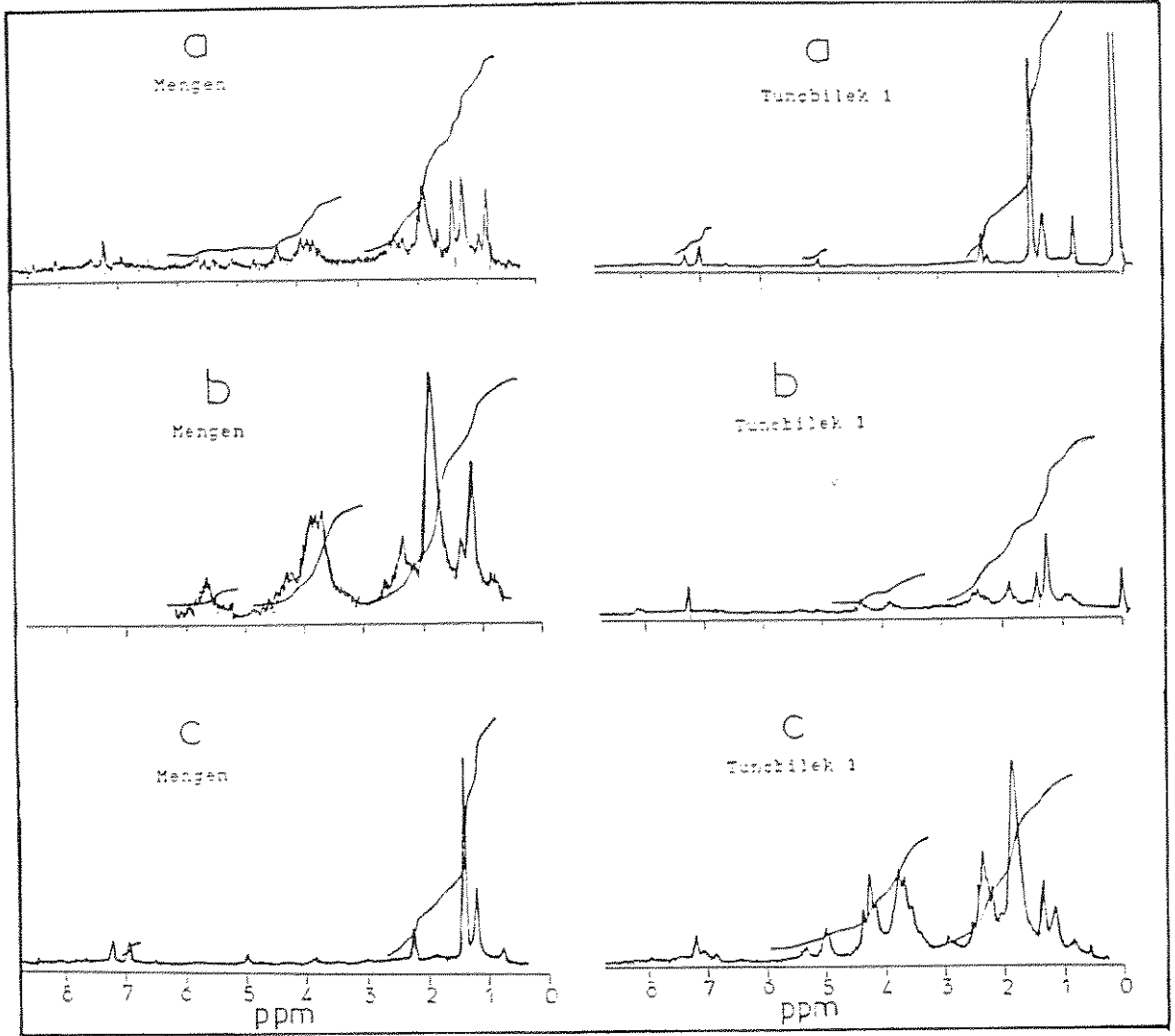
Bütün ekstrakt örneklerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumları alınmış, bunlardan bazıları Şekil 4.13-16'de verilmiştir.

Bütün örneklerin  $^1\text{H}$  NMR spektrumlarında en kuvvetli pikler  $\delta = 1.0-2.0$  ppm bölgelerinde gözlenmiştir. Bu durum bize bütün örneklerin alifatik  $\alpha$  veya siklik  $\alpha$ , parafinik  $\beta$  veya  $\delta$  konumundaki hidrojenlerce zengin olduğunu göstermektedir. Diğer bölgelerde pik gözlenmesi ise hem linyite hemde ekstraksiyonda kullanılan çözücüye bağlı olarak değişmektedir. Çeşitli ekstraktların  $\delta = 1.0-2.0$  ppm bölgesi dışında gözlenen absorbanans verileri Tablo 4.13.'de

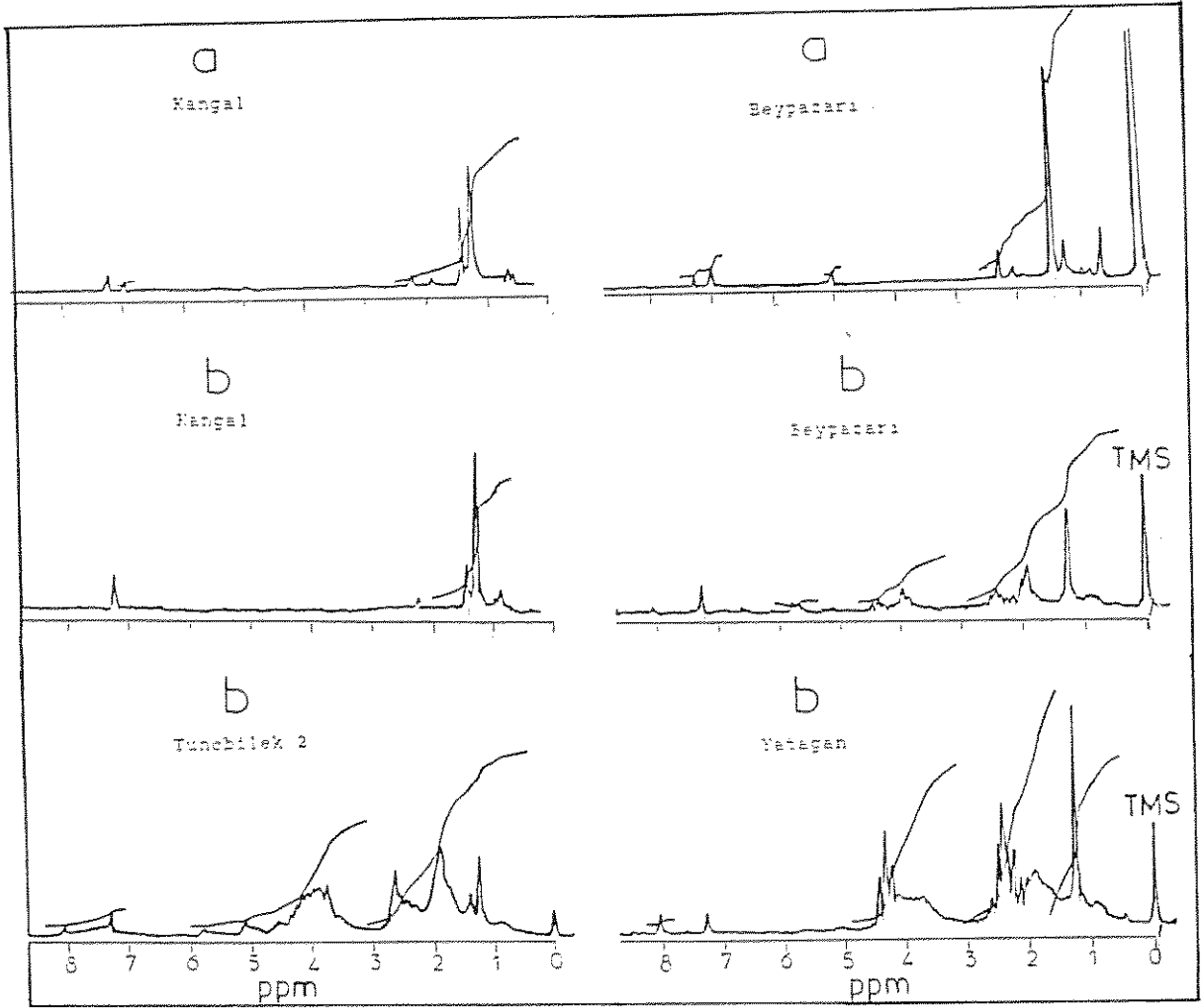
özetlenmiştir. Ancak burada öncelikle şu husus belirtilmelidir. Kömür ekstraktı gibi kompleks bir karışımda nisbeten düşük derişimde bulunan aromatik hidrojenin CW (continuous wave) NMR cihazlarında gözlenmesi ve özellikle nicel olarak incelenmesi güçtür. Bu tür analizler için FT-NMR analizleri daha doğru sonuçlar vermektedir. Tablo 4.13.'den görüleceği üzere bu çalışmada incelenen linyitlerin hepsinin THF ekstraktlarında aromatik pik gözlenmiştir. Bununla beraber, mesela toluen veya piridinle yapılan ekstraksiyonlarda yalnızca Beypazarı ve Mengen'in ekstraktlarının NMR spektrumlarında aromatik bölgede ( $\delta=6.0 - 8.0$  ppm) rezonans gözlenmiştir. Buradan diğer linyit ekstraktlarının aromatik H içermediği sonucuna varılmamalıdır. Yukarıda tartışıldığı gibi bu durum yalnızca kullanılan sistemin bu hidrojeni tesbit için uygun olmamasının sonucudur. Diğer bir ifadeyle ayırma gücü kısmen az olan 60 MHz'lik bir NMR ile bu yapılardaki aromatik proton her zaman gözlenememiştir. Nitekim daha sonra tartışılacağı gibi NMR ile aromatik H gözlenemeyen bir çok örnekte UV/VIS ile aromatik yapıların bulunduğu dair deliller gözlenmiştir. Literatürde verilen benzer çalışmalar kömürlerin özellikle piridin ekstraktlarının kondense halkalı poliaromatik karakterli olduğunu göstermektedir.

Aromatik protonun gözlenebilirliği ile ilgili yukarıda yapılan tartışma alifatik olmayan diğer proton tipleri için de kısmen geçerlidir. Örneğin bazı kömürlerin bazı çözücülerle elde edilen ekstraktlarında fenolik proton gözlenmiştir. Özellikle EtONa/EtOH ön işlemleri görmüş Mengen ve Tunç.1 örneklerinin benzen,  $CCl_4$  ve THF ekstraktlarında fenolik proton belirgin şekilde gözlenmiştir.

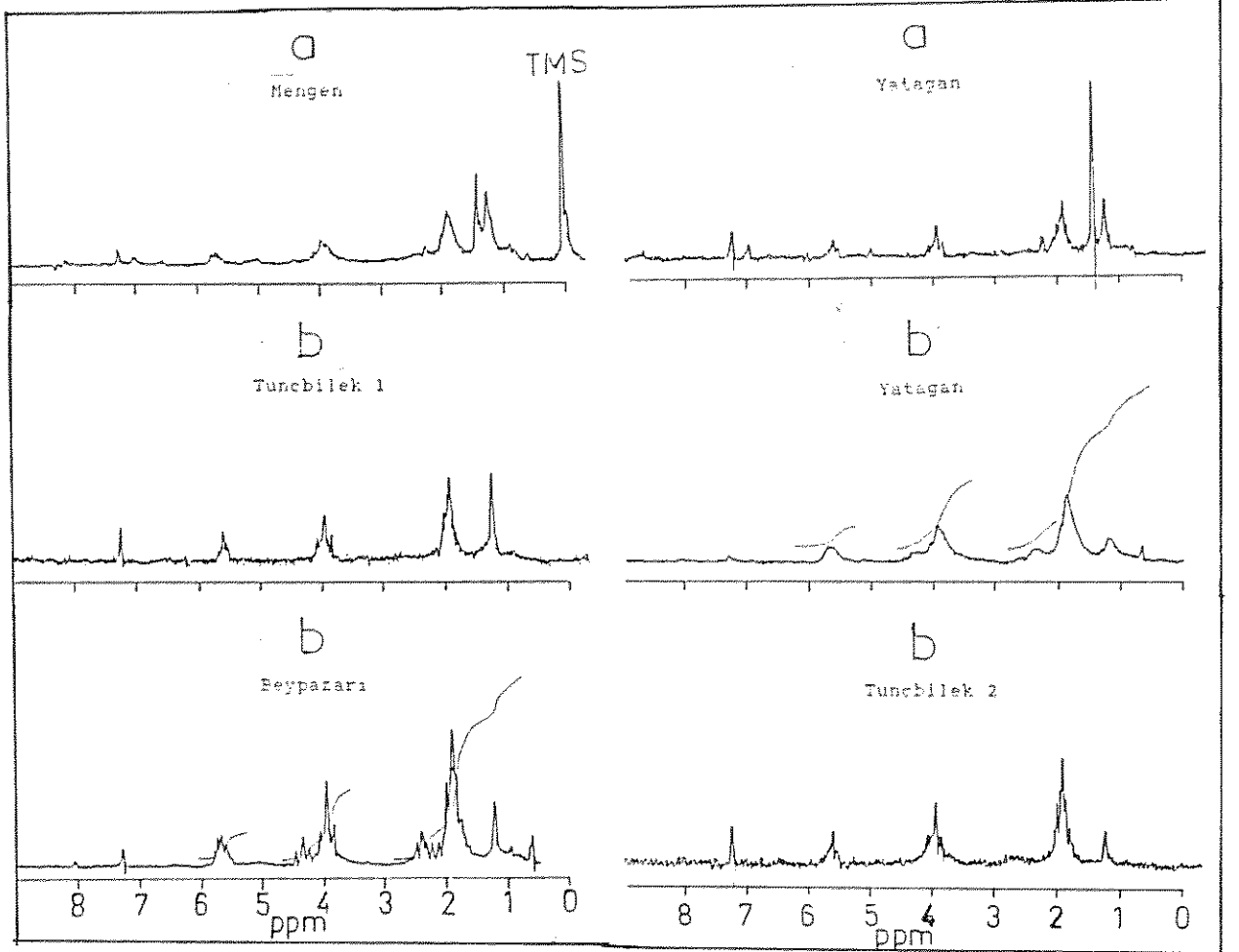
Bu sonuç örneklerin fonksiyonel grup analizi sonuçları ile uyum içerisindedir. Daha öncede tartışıldığı üzere



Şekil 4.13. Mengen ve Tunç.1 linyitlerinin THF ekstraktlarının  $^1\text{H}$  NMR spektrumları.  
 a: Ham örnekler.  
 b: 0.1 N HCl ön işlemi görmüş örnekler.  
 c: EtONa/EtOH ön işlemi görmüş örnekler.



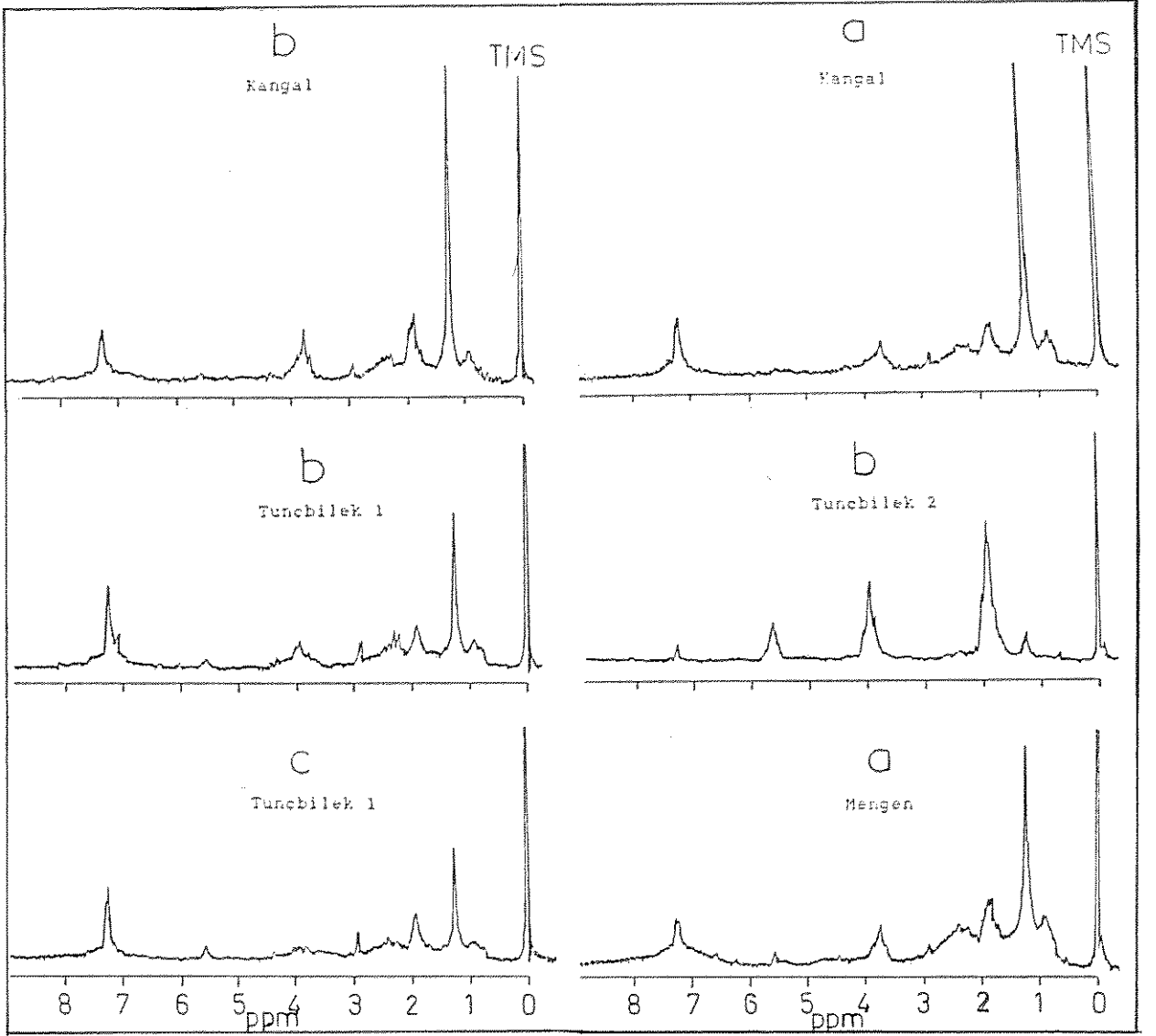
Şekil 4.14. Bazı örneklerin THF ekstraktlarının  $^1\text{H}$  NMR spektrumları.  
 a: Ham örnekler.  
 b: 0.1 N HCl ön işleme görmüş örnekler.



Şekil 4.15. Bazı örneklerin THF ekstraktlarının n-pentan çözünebilir kesimlerinin <sup>1</sup>H NMR spektrumları.

a: Ham örnekler.

b: 0.1 N HCl ön işlemi görmüş örnekler.



Şekil 4.16. Bazı örneklerin toluen otoklav ekstraktlarının  $^1\text{H}$  NMR spektrumları.

- a: Ham örnekler,  
 b: 0.1 N HCl ön işleme görmüş örnekler,  
 c: EtONa/EtOH ön işleme görmüş örnekler.



Tablo 4.13. Kömürlerin soxhlet ekstraktlarının NMR spektrumlarında  $\delta = 1.0-1.9$  ppm aralığı dışındaki bölgelerdeki absorbands değerleri.

COZUCU	$\delta = 1.9-3.8$ ppm						$\delta = 4.0-5.5$ ppm						$\delta = 6.0-8.0$ ppm					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
Benzen			=	=					=	=								
CCl <sub>4</sub>		+	+*		*			+	=		*							
Ksilen	*		+*	+*	+*	+*				+	+		+		*		+	
n-Pentan																		
Sikloheksan																		
Toluen			+*						+						+*			
Aseton																		
Dieterler																		
1,4-Dioksan				=														
Klorbenzen																		
Etilalkol																		
Metilalkol			*	=					*						*			
Piridin													+		+			
Kloroform		+	=															
THF	*		+*	+*	+*	+*	+*			+	+*	+*	+*	+*	+*	+*	+*	+*

1: Beypazarı, 2: Kangal, 3: Mengen, 4: Tunçbilek-1,  
5: Tunçbilek 2, 6: Yatagan  
(+: Ham örnekler, \*: 0.1 N HCl ön işlemi, =: EtONa/EtOH ön işlemi)

EtONa/EtOH ön işlemi ile her iki örneğinde fonksiyonel grup analizi sonuçları bu örneklerin ham ve HCl ön işlemi görmüş örneklere nazaran artış göstermektedir. Bu durum esas olarak ön işlem sırasında ester bağlarının kırılarak karboksilik yapılar oluşturmasına bağlanabilir. Fenolik-OH derişimindeki kısmi artışlar ise aromatik eter yapılarındaki bölümler ile ilgili olabilir.

THF ekstraktlarının n-pentan çözünebilir kesimlerinin NMR spektrumlarının hepsinde  $\delta = 1.0-2.0$  ppm bölgesinde

kuvvetli absorpsiyon gözlenmiştir.  $\delta = 2.0-4.0$  ppm bölgesinde ham örneklerin tümü, 0.1 N HCl ön işlemi görmüş örneklerden Tunç.1, Tunç.2 absorpsiyon göstermişlerdir. Ham örneklerden Kangal, Mengen, Tunç.1, Tunç.2 ve Yatağan, 0.1 N HCl ön işlemi görmüş örneklerden Tunç.1, Tunç.2, Yatağan Beypazarı örneklerinin THF ekstraktlarının PS kesimleri  $\delta = 4.0-6.0$  ppm bölgesinde absorpsiyon göstermiştir.

Daha önce belirtildiği üzere  $\delta = 1.0-2.0$  ppm bölgesindeki kuvvetli rezonans PS örneklerinin parafinik ve hidroaromatik yapılarca zengin olduğunun bir delilidir.  $\delta = 2.0-4.0$  ppm bölgesinde gözlenen pikler ise aromatik halkaya bağlı  $\alpha$  hidrojen veya metilen yapılarını içerdiklerinin delili olarak alınabilir.  $\delta = 4.0-6.0$  ppm bölgesindeki pikler fenolik yapılara atfedilmiştir. Buna göre ham örneklerden Kangal, Mengen, Tunç.1, Tunç.2 ve Yatağan, HCl ön işlemi görmüş örneklerden Beypazarı, Tunç.1, Tunç.2 ve Yatağan örneklerinin THF ekstraktlarının PS kesimlerinin fenolik OH yapıllı bileşikleri içerdiği ifade edilebilir. Ayrıca fenolik OH piki gözlenen ekstraktların hepsinde aromatik piklerde rastlanmıştır.

Toluen otoklav ekstraktlarının NMR spektrumları diğer soxhlet ekstraktlarınıninkine büyük ölçüde benzemektedir. Ancak  $\delta = 1.0-2.0$  ppm bölgesindeki pikler daha keskin ve diğer bölgelerdeki tüm piklerin daha geniş absorpsiyon verdikleri gözlenmiştir. Bu durum bu ekstraktların poliaromatik karakterli olduğunun delilidir. Zaten ekstraktlar da  $\delta = 6.0-8.0$  ppm bölgesinde gözlenen pikler de bu sonucu desteklemektedir.

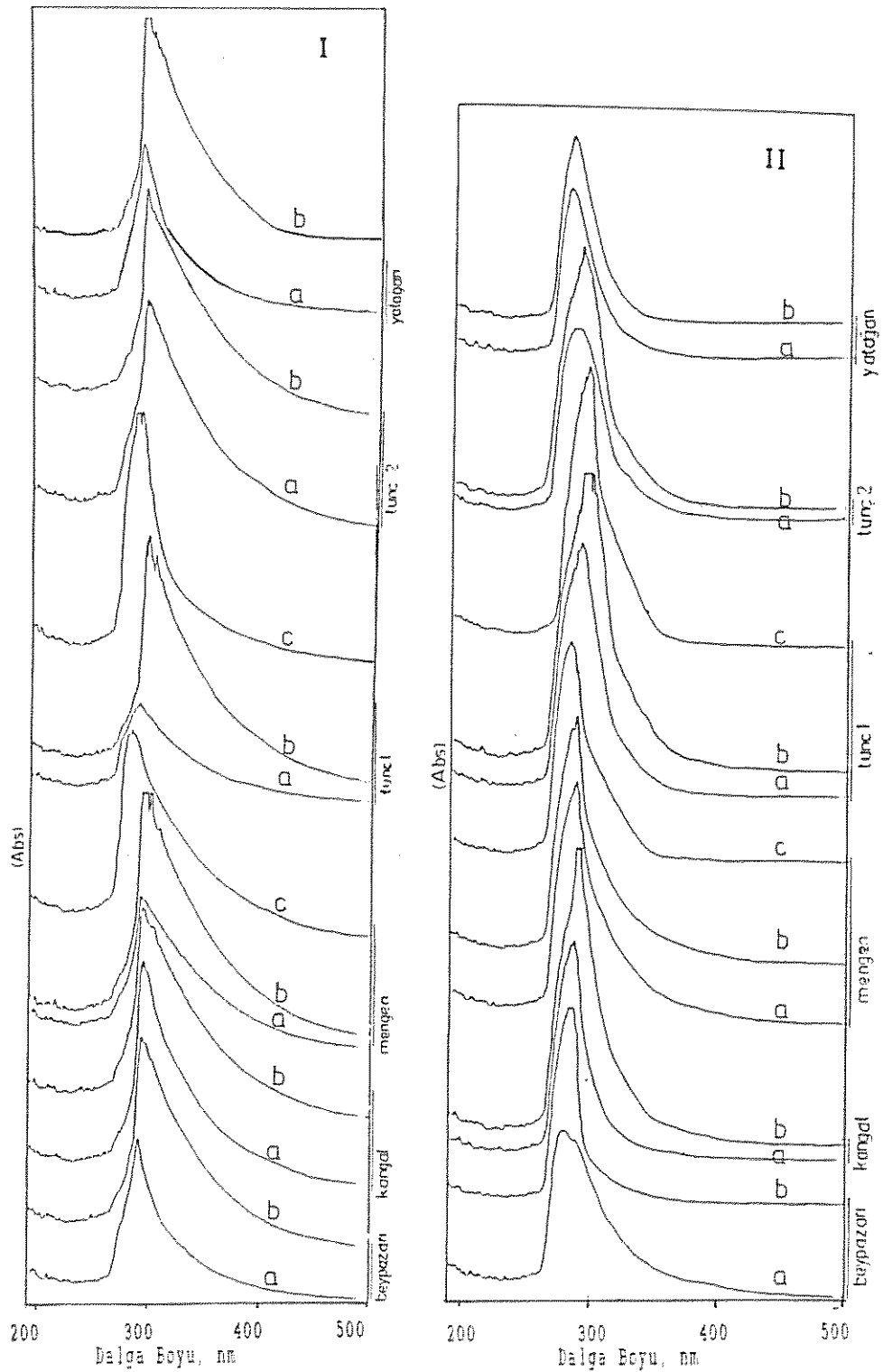
#### 4.8. UV/VIS Spektrofotometresi Analizleri

Kömür ve petrol endüstrisinde, ürünlerin karakterizasyonlarında özellikle NMR, MS ve IR teknikleri yanında UV/VIS tekniğide son yıllarda araştırmacılar tarafından sıkca kullanılmaya başlanmıştır. Zerlia vd'leri (130) petrol ürünlerinden aromatik bileşikleri, reçineleri ve asfaltlenleri ayırarak bunları UV/VIS ile sınıflandırmışlardır. Rusin vd'leri (131) kömür ekstraktlarından andanları, naftalenleri, dihidronaftalenleri, dibenzofuranları, florenleri, fenantrenleri, antrasenleri, pirenleri ve oktahidronaftalenleri izole ederek bunları UV/VIS spektrumlarını standart literatür spektrumları ile karşılaştırmalı olarak incelemişlerdir.

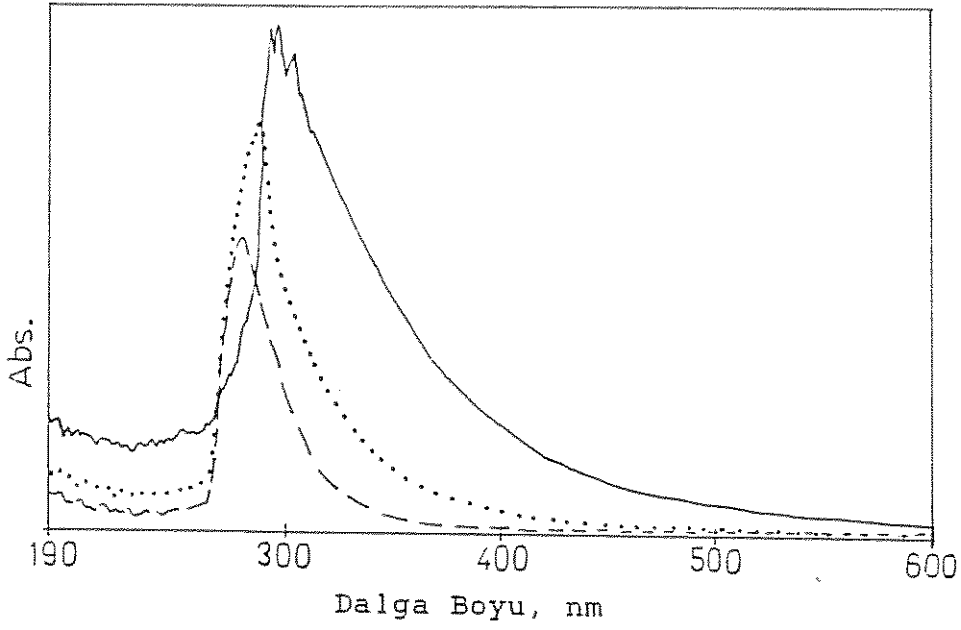
Kister vd'leri (132) Gardanne (Fransa) linyitinin çeşitli ekstraksiyon yöntemleri (soxhlet, reflux, sonication) ile piridin ekstraktlarını NMR, IR ve UV/VIS floresans spektrofotometresi ile karakterizasyonunu incelemişlerdir. UV/VIS spektroskopisi özellikle, yüksek sıcaklık hidrojenasyon ürünlerinin karakterizasyonunda NMR ve IR gibi tekniklere yardımcı olmak üzere sık olarak kullanılmaktadır (120, 133-136).

Bu çalışmada da elde edilen ekstraktların hepsi UV/VIS spektroskopisiyle incelenmiştir. Tipik bazı spektrumlar Şekil 4.17. ve Şekil 4.18'de verilmiştir.

Çalışılan linyitlerin tüm çözücülerdeki ekstraktlarının UV/VIS spektrumları incelendiğinde n-pentan ekstraktlarının 250-340 nm, diğerlerinin 250-500 nm bölgesinde ve alkil amin ekstraktlarının ise 280-600 nm bölgesinde absorpsiyon yaptıkları saptanmıştır. Çözücüler içinde en geniş absorpsiyon bölgesi tüm örneklerin THF ve piridin



Şekil 4.17. Soxhlet ekstraktlarının UV/VIS spektrumları.  
 (I): THF ekstraktları, (II): n-Pentan ekstraktları  
 a: Ham örnekler,  
 b: 0.1 N HCl ön işlemi,  
 c: EtONa/EtOH ön işlemi.



Şekil 4.18. Bazı örneklerin piridin ve n-pentan ekstraktlarının UV/VIS spektrumları.  
 —: Mengen piridin ekstraktı,  
 ...: Mengen n-pentan ekstraktı,  
 ---: Yatagan n-pentan ekstraktı.

ekstraktlarında gözlenmiştir. Pik maksimumları ise incelenen kömür örneğine bağlı olarak n-pentan ekstraktlarında 280-291 nm'de, THF ekstraktlarında ise 289-294 nm aralığındaki değerlerde gözlenmiştir. Absorpsiyon bölgesinin genişliği ve pik maksimumları ekstraktı oluşturan bileşenlerin bir fonksiyonu olarak göz önüne alınırsa UV-VIS spektrumlarından ekstraktların yapısı hakkında önemli ipuçları elde edilebilir. Genel olarak bir bileşikte veya karışımda aromatiklik arttıkça bileşiğin gerek pik maksimumu gerekse absorpsiyon bölgesi daha uzun dalga boyuna kaymaktadır. Literatür verileri de karışımlarda 2, 3, 4, 5 kondense halkalı aromatik yapıların varlığında bu bileşenlerin absorpsiyon aralığının daha uzun dalga boyuna kaydığını göstermektedir. Bu durumu gözlemek için antrasen, pyrene, fenantren, bifenil ve floren gibi bileşiklerin tek tek ve karışımlarının spektrumları alınıp kıyaslanmış ve kondense halka

sayısı, dolayısıyla aromatiklik arttıkça absorpsiyon bölgesinin yüksek dalga boyuna doğru genişlediği gözlenmiştir. Daha sonra bu bileşikler kömürlerin n-pentan ve THF ekstraktlarına eklenerek spektrumlardaki değişimler orjinal ekstraktların spektrumlarıyla karşılaştırılmış ve eklenen model bileşiğin türüne göre özellikle n-pentan ekstraktlarının absorpsiyon bölgesinin önemli ölçüde genişlediği görülmüştür. Pik maksimumunda ise eklenen model bileşiğin miktarına bağlı olarak yüksek dalga boyuna doğru kısmi bir artma gözlenmiştir. Buradaki gözlemlere dayanılarak, ekstrakt örneklerinin hem aromatik hem alifatik yapıları yaygın şekilde içerdiği sonucuna varılmıştır. Nitekim Şekil 4.18'de karşılaştırmalı olarak verilmiş spektrumlarda bu durum açıkça görülmektedir. Mengen linyitinin piridin ekstraktı 600 nm'den başlayıp 280 nm'ye kadar oldukça geniş bir alanda absorpsiyon vermektedir.

Aynı örneğe ait n-pentan ekstraktının UV/VIS absorpsiyonu 400-260 nm aralığında kalmaktadır. Yine aynı şekilden Mengen linyitinin n-pentan ekstraktının UV/VIS spektrumu Yatağan linyitinin n-pentan ekstraktının UV/VIS spektrumuna göre daha geniş olması Mengen linyiti ekstraktının Yatağan linyiti ekstraktına göre nisbeten daha aromatik karakterli olduğu şeklinde yorumlanabilir. Aynı bir linyitin farklı çözücüler ile elde edilen ekstraktlarının UV/VIS spektrumlarının kıyaslanması, ekstrakt yapılarının mukayesesi açısından da önemlidir. Nitekim şekilden görüleceği üzere n-pentan ekstraktlarının UV/VIS spektrumlarının aksine piridin ekstraktının UV/VIS spektrumunda sağ ve sol bandlar belirgin şekilde daha uzun dalga boyuna kaymakta ve pik alanı genişlemektedir. Bu sonuçta örneklerin piridin ekstraktlarının diğer ekstraktlara nazaran daha aromatik karakterli olduğunun delili sayılabilir.

UV/VIS analizleri genelde diğ er çözücü ekstraktlarının da önemli ölçüde aromatik yapıları içerdiğ ini göstermiştir. Ancak UV/VIS analizlerinden n-pentan ekstraktı içinde kondense yapıda çok halkalı bileş enlerin bulunmadığı veya çok az bulunduğ u ve dolayısıyla bu fraksiyonun büyük ölçüde alifatik yapılı olduğ u sonucuna varılmış tır. THF ve piridin ekstraktlarının ise çok halkalı aromatik yapıları önemli ölçüde içerdiğ i ileri sürülebilir. Bu gözlemler özellikle NMR analizleriyle sağ lanan bilgileri tamamlaması bakımından önemlidir. Zira daha önce tartışıld ığı üzere bazı ekstraktların NMR spektrumlarında aromatik proton gözlenememiştir. Özellikle en yüksek verimlerin alındığı örneklerin piridin ekstraktlarının NMR spektrumunda aromatik H gözlenememesine karş ılık, UV/VIS spektrofotometresinde en geniş spektrumlar bu ekstraktlarda elde edilmiştir. n-Pentan ekstraktları için UV/VIS ve NMR sonuçları tam uyum halindedir ve her iki analiz sonucu da n-pentan ekstraktlarının büyük ölçüde parafinik yapıları içerdiğ ini göstermektedir. Bu tür yapıların burada uygulanan deney şartları altında oluş amayacağı göz önüne alınırsa kömür örneklerinin baş langıçta bu maddeleri içerdiğ i açık olarak ortaya konmuş olmaktadır.

0.1 N HCl ve EtONa/EtOH ön iş lem ekstraktlarının UV/VIS spektrumları incelendiğ inde, bu ekstraktların UV/VIS absorpsiyon spektrumlarının ham örnek ekstraktlarına nazaran genişlediğ i ve pik maksimumlarının daha uzun dalga boyuna kaydığı saptanmıştır. Bu durum örneklerin THF ve n-pentan ekstraktlarında açıkca görölmektedir. Nitekim ham Yatağan linyitinin THF ekstraktının pik maksimumu 289 nm'de çıkarken, HCl ön iş lemi sonucu bu maksimum 293 nm'de çıkmaktadır. Bu durum her iki ön iş lem sonucu ekstraktlara daha fazla aromatik yapıların geçtiğ ini ve dolayısıyla

ekstraktların daha aromatik karakterli olduğunu göstermektedir.

#### 4.9. Infrared Spektrofotometresi Analiz Sonuçları

Bir moleküldeki bağlar ve fonksiyonel grupların yapısı ve cinsi hakkında IR özellikle FT-IR analizleri önemli ipuçları verebilmektedir. Ancak karmaşık yapılı moleküllerde veya farklı yapılardaki bileşiklerden meydana gelmiş karışımlarda karakteristik infrared bandlarının üst üste binmesi nedeni ile spektrumların incelenmesi güçleşmektedir. Bununla beraber kesin sonuçlar vermese de, belirgin bazı bandlar yardımıyla karışımın yapısı hakkında yaklaşık bir fikir elde etmek her zaman mümkün olmaktadır. Özellikle FT-IR sistemlerindeki gelişmeler kömürdeki birçok yapısal birimin nitel ve nicel tayinine imkan vermektedir. Bu nedenle linyitlerdeki fonksiyonlu gruplar ile ilgili IR ve FT-IR çalışmaları son yıllarda büyük ilgi görmektedir.

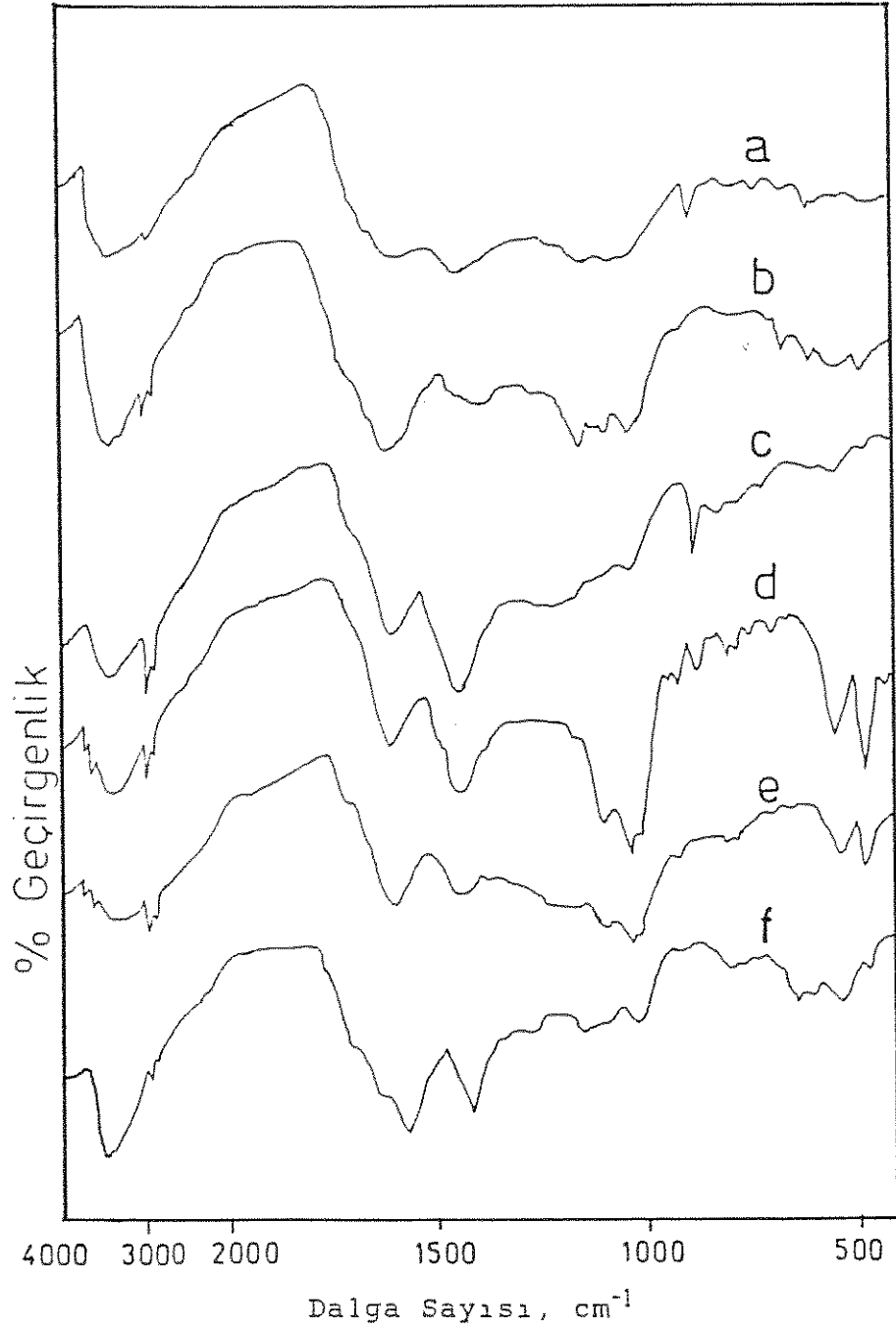
Peter ve Robert (82) hidrojen bağlı OH' ın derişimini 2000-3000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında FT-IR ile tayin etmiştir. Martinez-Tarazona vd'leri (79-80) bazı linyit örneklerinin, asitler ile işleme tabii tutulmadan önce ve sonra yapılarındaki organomineral yapıları FT-IR ile karakterize etmişlerdir. Starsinic vd'leri (75) kömürlerin asit ile demineralizasyonu sırasında karboksil gruplarındaki değişimi 1710  $\text{cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon değişiminden yararlanarak nicel olarak belirlemişlerdir. Stuart (76) Morwell linyitinin katyon değiştirme özelliğini FT-IR ile karakterize etmiştir. Tooke ve Grint (77) FT-IR ile 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  bandı



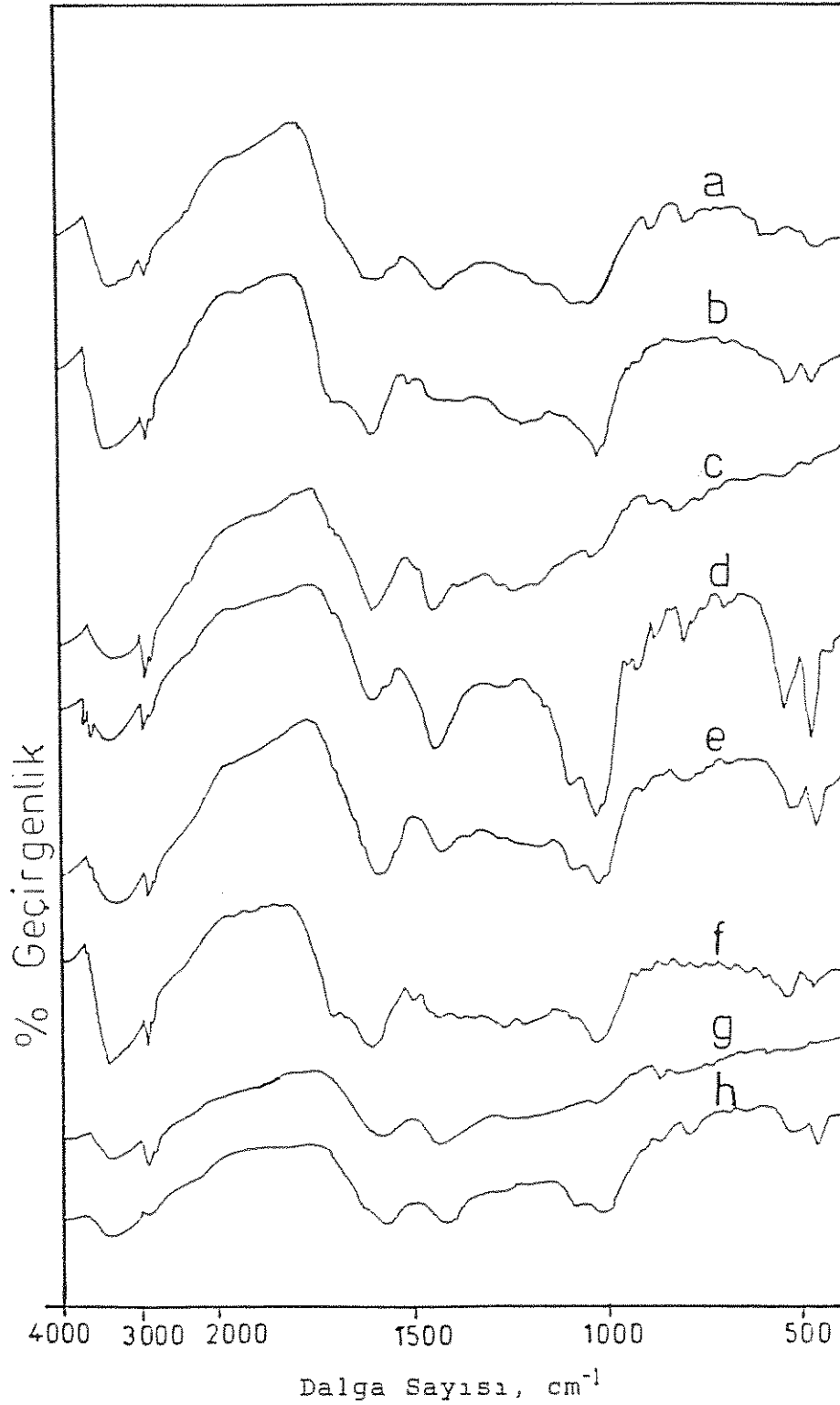
aralığında kömürlerde bulunan fonksiyonlu grupların karakterizasyonunu çalışmışlardır. Schafer (69-71) 100-900°C aralığındaki ısıl bozunmanın linyitlerdeki fonksiyonel gruplar üzerine etkisini IR ile incelemiştir. Solomon ve Carangelo (137) kömürlerdeki alifatik ve aromatik hidrojen konsantrasyonunu FT-IR ile kantitatif olarak tayin etmişlerdir. Calemma vd'leri (78) düşük sıcaklıklardaki oksidasyonun kömürlerin fonksiyonlu grupları üzerine etkisini FT-IR ile incelemişlerdir. Bunların dışında ekstraktların ve sıvılaştırılma ürünlerinin karakterizasyonunda da FT-IR analizleri önemli bir yer tutmaktadır (128).

Bu çalışmada incelenen ham kömür örneklerinin infrared spektrumları Şekil 4.19.'de ön işlem görmüş örneklerinin ki ise Şekil 4.20.'de verilmiştir.

Spektrumlar incelendiğinde ham örneklerin tümünde asimmetrik ve simetrik karboksilat yapılarına (138) ait 1600-1550  $\text{cm}^{-1}$  ve 1420-1300  $\text{cm}^{-1}$  bandları gözlenmektedir. 0.1 N HCl ön işlemi ile asimmetrik karboksilata ait 1600  $\text{cm}^{-1}$  bandları tüm örneklerde belirli ölçüde azalma gösterirken, simetrik karboksilata ait 1420  $\text{cm}^{-1}$  bandları Yatağan ve Kangal örneklerinde hemen hemen kaybolmakta diğer örneklerde ise kısmen azalmaktadır. 1600  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik esas olarak aromatik C=C titreşimine ait olmakla beraber (139, 140) linyitlerin fonksiyonel gruplar açısından zengin olmasından dolayı özellikle karboksilat yapılarının bu piki etkilediği belirtilmektedir (79, 80, 132, 140). Ham örneklerden karboksilat açısından zengin olan Beypazarı, Kangal ve Yatağan linyitlerinde bu piklerin maksimumları 1570-1600  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenmekte olup HCl ön işlemi sonucu karboksilat yapının giderilmesine bağlı olarak pik 1600  $\text{cm}^{-1}$ 'e kaymakta ve maksimumları daha keskin olarak ortaya çıkmaktadır. Özellikle bu etki karboksilat açısından en zengin örnek olan



Sekil 4.19. Ham örneklerin IR spektrumları.  
a: Beypazarı, b: Kangal, c: Mengen, d: Tunc.1, e: Tunc.2,  
f: Yatagan



Şekil 4.20. 0.1 N HCl ve EtONa/EtOH ön işlemi görmüş örneklerin IR spektrumları.  
a: Beypazarı, b: Kangal, c: Mengen, d: Tunc.1, e: Tunc.2, f: Yatagan, g: Mengen (EtONa/EtOH), h: Tunc.1 (EtONa/EtOH)

Beypazarı linyitinde daha açık görülmektedir. 1600 ve 1430  $\text{cm}^{-1}$  piklerinin bitişik ve birbirleri ile kaynaşmış şekilde ortaya çıkması bu görüşü desteklemektedir. Benzer ilişki Kangal linyiti için de söz konusudur. Bu örneğin IR spektromu incelendiğinde bu bölgedeki pik maksimumu 1570  $\text{cm}^{-1}$ 'e kaymış ve bunun sonucu 1640  $\text{cm}^{-1}$ 'de ikinci bir pik ortaya çıkmaktadır. HCl ön işlemi sonucu 1600  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde gözlenen piklerin kısmen perdelenmesi yukarıdaki tartışmayı destekler niteliktedir. EtONa/EtOH ön işlemi görmüş örneklerden Mengen ve Tunçbilek-1'in her ikisinde de karboksilat bandları hemen hemen kaybolmaktadır. Mengen örneğinin karboksilat içeriğinin düşük olmasına ve HCl ön işlemi sonucu karboksilat değerinin sıfırlanmasına rağmen 1430  $\text{cm}^{-1}$  'deki pikin diğer örneklere göre daha belirgin hale gelmesi kalsit içeriğinin sonucudur (141). Benzer durum kalsit içeren Tunçbilek-1 örneği için de geçerlidir. Ön işlem ile kalsiti uzaklaştırılan bu linyitle karboksilat tam giderilememiştir. Bu neden bu linyitin 1430  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen piki kalsitten değil karboksilattan kaynaklanmaktadır.

1720  $\text{cm}^{-1}$ 'deki band serbest karboksilik asite ait olup, ham örneklerden Yatağan'da gözlenirken, HCl'in karboksilat yapıdaki kalsiyum'u uzaklaştırması ile Yatağan ve Kangal örneklerinde bu pik belirgin bir artış göstermektedir. Diğer örneklerde ise oldukça zayıf olarak gözlenmektedir. Bu örneklerde bu bölgedeki absorpsiyonun belirgin olmayışının nedeni daha öncede tartışıldığı üzere kullanılan HCl'in öncelikle kömür matriksinde bulunan karbonatlı mineralin uzaklaştırılmasında harcanmasının sonucu olabilir. Bu görüşü kalsit ve montmorillonit minerali içermeyen Yatağan ve Kangal örneklerinde 1430  $\text{cm}^{-1}$  'deki pikin HCl ön işlemi sonucu tamamen kaybolması desteklemektedir. Bu tartışmalar kullanılan HCl'in ortamdaki mineral bileşenleri

ile etkileşiminin önce kalsit sonra kil yapısındaki katyonların uzaklaştırılması en son olarak da karboksilat yapısındaki katyonların uzaklaştırılması sırasına göre olabileceği sonucunu çıkarmaktadır.

2900  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde gözlenen pik alifatik C-H'a ait olup, ham örneklerin tümünde belirgin olarak görülmektedir. HCl ön işlemi ile mineral madde içeriği düşürüldüğünde bu pikler daha keskinleşmektedir. EtONa/EtOH ön işlemi görmüş Mengen ve Tunçbilek-1 örneklerinin her ikisinde de bu piklerde belirgin bir azalma gözlenmektedir. Bu durum gerek ön işlemle organik yapının belirli ölçüde çözünürleştirilmesine gerekse ön işlem sonucu katı matriksin inorganik materyalce zenginleşmesi sonucuna bağlanabilir.

3300-3500 bölgesindeki geniş pik esas olarak fenolik OH ile ilgilidir. Bütün örnekler için bu bölgede absorpsiyon gözlenmiştir. Ancak bağlı şiddetleri açısından ham örneklerden Yatağan, Beypazarı ve Kangal linyitlerinde kısmen daha belirgindir. Diğer bir ifadeyle bu linyitler fenolik yapılarca daha zengindir. Burada bulunan sonuçlar Tablo 4.6.'dakilerle büyük bir uyum halindedir. Benzer sonuç bu örneklerin THF ekstraktlarının NMR sonuçlarında da görülmektedir. Bu linyitlerin NMR spektrumlarında  $\delta = 4.5-5.5$  ppm bölgesinde fenolik OH'a ait absorpsiyona rastlanmıştır. 0.1 N HCl ön işlemi görmüş linyitlerin bu bölgedeki absorpsiyonunda önemli bir değişme gözlenmiştir. Ancak EtONa/EtOH ön işlemi görmüş linyitlerde kısmi bir azalma tesbit edilmiştir. Bu durum esas itibarıyla fenolik yapıdaki ekstrakte edilebilir yapıların önemli bir kısmının bu ön işlem sırasında çözeltilmeye alınmış olmasından kaynaklanabilir.

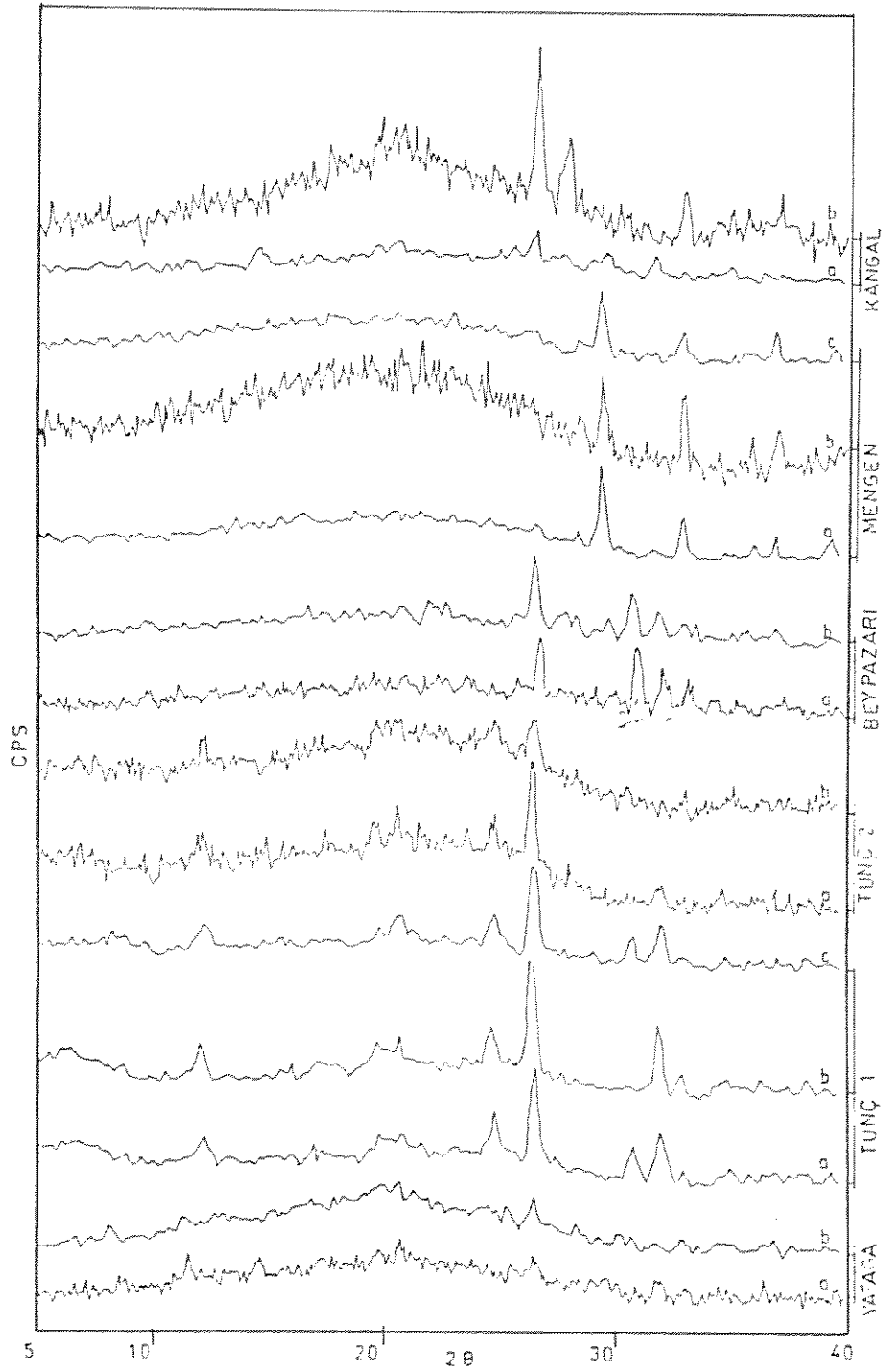
Tunçbilek örneklerinin her ikisinde IR spektrumlarında 3700  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikler (79, 80) kaolinit mineralinin OH'na ait olup bu piklere Mengen, Kangal ve

Yatağan örneklerinde de rastlanmaktadır. Daha sonrada tartışılacağı üzere XRD verileri bu örneklerin kaolinit mineralini de içerdiğini göstermektedir.

#### 4.10. X-Işınları Difraktometresi Analizi Sonuçları

Kömürlerin mineral madde içerikleri ve bileşimlerinin bilinmesi, kömür sıvılaştırılması açısından önemlidir. Özellikle, kömürlerde bulunan piritin veya piritik demirin hidrojenasyon ve depolimerizasyon tepkimelerinde etkin katalitik rol oynadığı çeşitli araştırmacılar tarafından ileri sürülmüştür (3, 142-144). Benzer şekilde kömürlerde bulunan alumina silikat (killer) mineralleride hidrojenasyon ve kriting tepkimelerinde önemli ölçüde katalitik etki göstermektedirler. Kömürlerde bulunan çeşitli mineral maddelerin, kömür dönüşüm tepkimelerindeki katalitik etkileri bir çok araştırmacı tarafından oldukça detaylı olarak incelenmiştir (145-149).

Genel olarak kömürlerdeki mineral bileşimlerin (kalsit, kuartz, pirit, kaolinit, montmorillonit, illit vd) ile saptanması, kömürler için uygun dönüşüm proseslerinin seçiminde ve kömürlerin değerlendirilme imkanlarının araştırılmasında önemli rol oynamaktadır. Bu nedenle kömürde bulunan minerallerin saptanması bir çok araştırmanın konusu olmuş ve bu amaçla özellikle son yıllarda XRD tekniği yaygın olarak kullanılmıştır (150-155). Bu çalışmada da ham ve ön işlem görmüş linyit örnekleri X-ışınları difraktometresi ile incelenmiştir. Tipik bazı difraktogramlar Şekil 4.21.'de verilmiştir.



Sekil 4.21. Çalışılan linyit örneklerinin XRD spektrumları.  
a: Ham örnekler.  
b: 0.1 N HCl ön işlemi görmüş örnekler.  
c: EtONa/EtOH ön işlemi görmüş örnekler.

Ham örneklerin difraktogram verileri incelendiğinde genel olarak örneklerin tümünde amorf yapıları minerallerin gösterdikleri karakteristik kırınım izleri gözlenmiştir. Bununla beraber çeşitli minerallere özgü karakteristik kırınım bandları bütün kömürlerde gözlenmiştir. Örneğin IR spektrumunda  $3700 \text{ cm}^{-1}$  civarında gözlenen ve kaolinit'ten ileri gelen absorpsiyon XRD analizlerini desteklemektedir. Difraktogramlarda  $d = 7.190, 4.267, 3.616 \text{ \AA}$  civarındaki pikler kaolinit yapıdan ileri gelmektedir. Benzer şekilde Kangal ve Mengen linyitlerinde Montmorillonit ( $3.348 \text{ \AA}$ ), Kalsit ( $3.035 \text{ \AA}$ ) ve Pirit'e ( $3.130, 2.712$  ve  $2.427 \text{ \AA}$ ) ait karakteristik pikler açıkça görülmektedir. Bu örnekler içinde Kangal'da ana mineral olarak Montmorillonit, İkincil mineral olarak da Kalsit, kaolinit ve pirit gözlenmektedir. Mengen'de ise Kalsit ana mineral olarak, Montmorillonit, kaolinit ve Pirit ikincil mineral olarak gözlenmektedir. Tunçbilek-1 örneğinde Kalsit ve Pirit piklerine rastlanmazken Montmorillonit ve Kaolinite ait piklere rastlanmıştır. Tunçbilek-2 örneğinde ise Montmorillonit, kaolinit ve Pirit'e ait piklere rastlanırken, Kalsit'e ait piklere rastlanmamıştır. Beypazarı örneğinde zayıf bir Kalsit pikinin yanında Pirit ve Montmorillonit pikleri, Yatağan'da ise şiddetli Kaolinit pikleri ile bunun yanında Montmorillonite ait pikler görülmektedir.

0.1 N HCl ön işlemi görmüş örneklerin x-ışınları difraktogramları incelendiğinde Mengen hariç tüm örneklerde Kalsit pikinin tamamen kaybolduğu görülmektedir. Mengen'de kalsit pikinin tamamen kaybolmaması daha önce tartışıldığı üzere seçilen reaksiyon şartlarından kaynaklanmıştır. Ortamdaki kalsitin kısmen dahi olsa uzaklaştırılması Montmorillonit ve Pirit piklerinin daha belirgin olarak gözlenmesinde etkili olmaktadır.



EtONa/EtOH ön işlemleri görmüş Mengen ve Tunçbilek-1 örneklerinin difraktogramları incelendiğinde Mengen'de Kalsit ve Pirit piklerine rastlanırken, bu iki mineralin pik şiddetlerinin arttığı gözlenmektedir. Tunçbilek-1 örneğinde ise yine Montmorillonit, kaolinit ve Pirit piklerine rastlanmaktadır.

#### 4.11. Termal Analiz Sonuçları

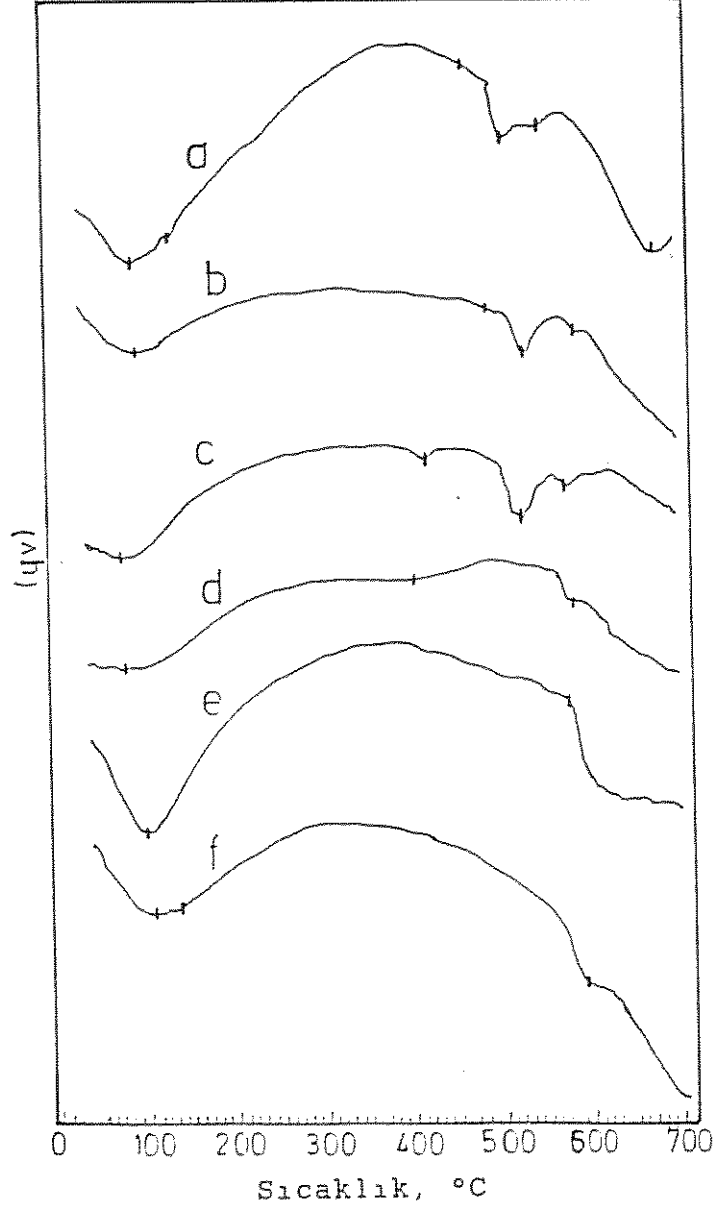
Diferansiyel termal analiz (DTA) özellikle termogravimetri (TG), diferansiyel termogravimetri (DTG) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile birlikte kullanıldığında linyitlerin çeşitli özelliklerinin belirlenmesinde çok yararlı olmaktadır. Bu yöntemlerle hem linyitlerin kısa analizleri, hem ısıl özellikleri hem de yüksek sıcaklık reaksiyonları hakkında bilgiler elde edilmektedir (156). Termal analizler, fonksiyonel grupların tayininde ve özellikle piroliz reaksiyonlarının incelenmesinde de yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle karbonizasyon gazlarının otomatik olarak analizlendiği sistemler kömürün bozunma mekanizması ve dolayısıyla yapısı hakkında çok spesifik bilgiler sağlayabilmektedir.

Alexandre de Koranyi (157)'nin DTA, DSC, TG ve DTA ile kömürlerin karakterizasyonu, Earnest (158)'nin DTA, TG, DTG teknikleri ile kömürlerin düşük sıcaklık külünün karakterizasyonu, Bojana vd'lerinin (159) sıvılaştırmada kullanılan kömürlerin DTA ve TG ile termal analizi, Mary Ben Harris'in (160) Kentucky bitümlü kömürlerinin DSC ve TG ile analizleri, John P. Elder'in (161) TG ile linyitlerin proximate

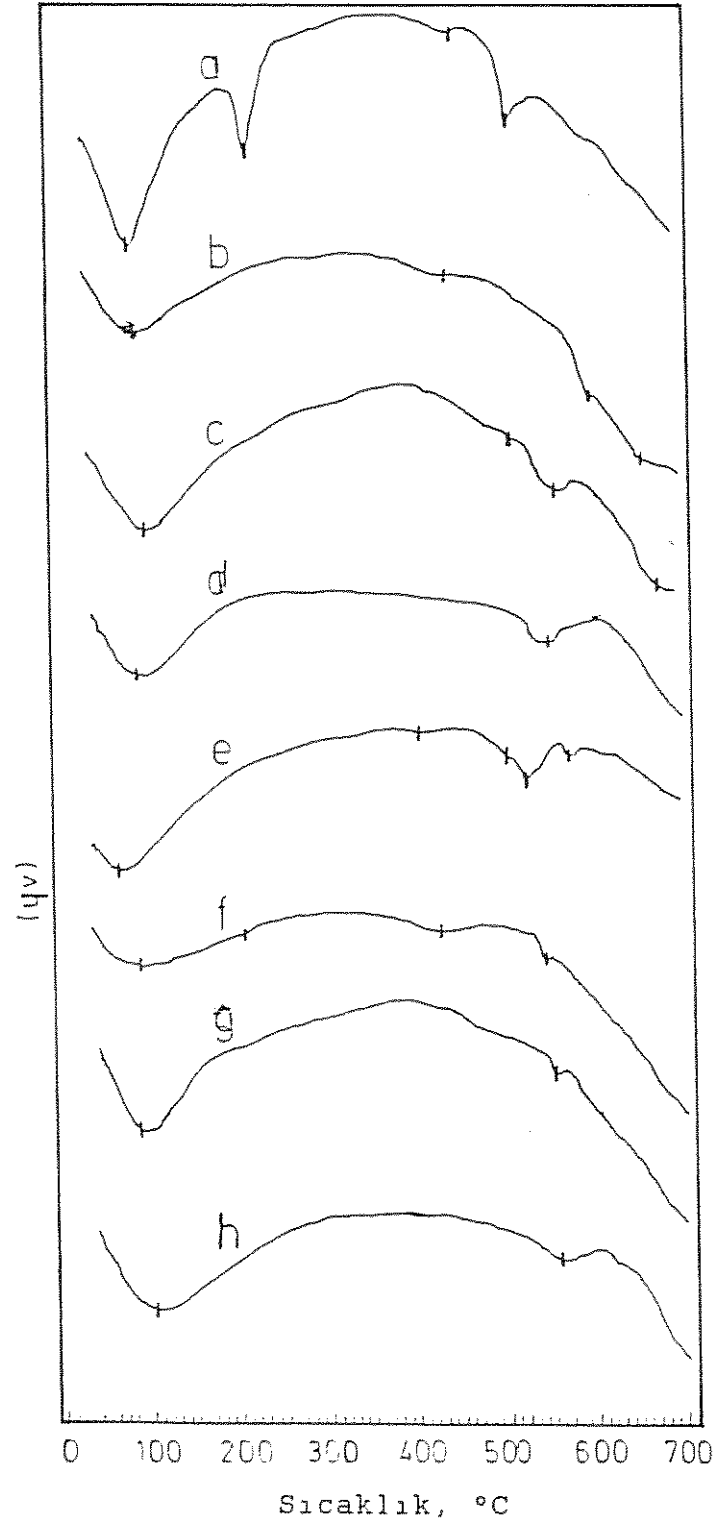
analizleri ve Martyn Ottoway'ın (162) linyitler ve kokların proximate analizinde TG'nin kullanımı konularında çalışmışlardır.

Bu çalışmada incelenen linyit örneklerinin diferansiyel termal analiz sonuçları Şekil 4.22.'de, 0.1 N HCl ve EtONa/EtOH ön işlemleri görmüş örneklerin diferansiyel termal analiz sonuçları ise Şekil 4.23.'de verilmiştir.

Şekil 4.22. ve 4.23'ün incelenmesinden görüleceği üzere, analizlenen örneklerin genelde 90-130, 200-220, 300-450, 500-600°C bölgelerinde endotermik ısıl değişime uğradığı anlaşılmaktadır. 90-130°C aralığındaki endotermik pik dehidrasyon ve kömür bünyesinde hapsolmuş uçucu bileşenlerin ayrılmasıyla ilgilidir. Bazı örneklerde 200-220°C aralığında gözlenen ikinci endotermik pik bu örneklerdeki alkil aromatik, alifatik kükürtlü (tiol, alifatik sülfür ve disülfür yapılar) yapıların bozunmasıyla veya küçük organik materyalin uzaklaşmasıyla ilgili olabilir. Zira literatürde bütün yapıların 200-220°C bölgesinde bozunduğu belirtilmektedir (128). Ancak bu piklerin gözlenebilirliği derişime bağlı olduğundan bütün örneklerde gözlenememiştir. Bununla beraber 0.1 N HCl ön işlemi görmüş Mengen linyitiyle EtONa/EtOH ön işlemi görmüş Tunç.1 linyitinde belirgin olarak gözlenmiştir. Incelenen örneklerin, özellikle Mengen linyitinin, yüksek organik kükürt içerikleri göz önüne alınırsa bu linyitlerin düşük sıcaklıklarda bozunabilen kükürtlü yapıları nisbeten daha fazla içermesi muhtemeldir. DTA analizlerine dayanılarak bu iki linyitte alifatik sülfür/aromatik sülfür oranının diğer linyitlere oranla daha yüksek olabileceği sonucuna varılmıştır. Daha önce tartışıldığı üzere HCl ön işleminin kömür organik yapısı üzerinde belirgin bir etkisi yoktur. Bununla beraber, bu işlem ile kömürün organik yapıca zenginleşmesi sonucu ısıl etkilerin gözlenebilirliği artmıştır. Ayrıca örneklerin HCl ön



Şekil 4.22. Ham örneklerinin DTA spektrumları.  
a: Yatagan, b: Tunç.2, c: Tunç.1, d: Mengen, e: Kangal,  
f: Beypazarı



Şekil 4.23. 0.1 N HCl ve EtONa/EtOH ön işlemleri görmüş örneklerin DTA spektrumları.

a: Tunç.1, b: Mengen (EtONa/EtOH ön işlemi) c: Yatagan,  
d: Tunç.2, e: Tunç.1, f: Mengen, g: Kangal, h: Beypazarı  
(0.1 N HCl ön işlemi)

işlemi sonucu inorganik materyalin uzaklaştırılmasına bağlı olarak uçucu madde içerikleride artmıştır. Nitekim Tablo 4.1. ve Tablo 4.3.'den görüleceği üzere HCl ön işlemi sonucu örneklerin uçucu madde oranlarında ham örneklere göre % 3-100 oranında artış olmuştur. Bu açıdan kömür organik yapısının pirolitik davranışlarının incelenmesinde inorganik bileşenin mümkün olduğunca uzaklaştırılması gerektiği ve bu amaçla HCl ön işleminin yararlı olduğu sonucuna varılmıştır.

EtONa/EtOH ön işleminin etkisi ise farklı bir mekanizma ile açıklanabilir. Zira bu ön işlem sonucu kömür inorganik madde açısından nisbeten zenginleşmektedir. Bu nedenle inorganik maddelerin ısıl bozunmada katalitik etkilerinden şüphelenilebilir. Ancak bu zenginleşmenin ham linyite kıyasla fazla olmadığı göz önüne alınırsa ısıl bozunmada katalitik etkilerinin önemsiz olduğu ifade edilebilir. Bu nedenle EtONa/EtOH ön işlemi ile 200-220°C bölgesinde nisbeten artmış olan ısıl duyarlılık bu yapıların aktivitesinin artırılmış olmasına bağlanabilir. Zira, bu ön işlem kömür bünyesinde hapsedilmiş veya nisbeten zayıf bağlı yapılar uzaklaşmıştır. Uzaklaşmadan kalan heteroatom köprülerinin (özellikle kükürtlü alifatik yapılar) bozunması daha belirgin hale gelir. Eğer durum bu ise bu köprülerin bozunmasından geriye kalan yapıların daha kararlı olması beklenir. Nitekim aşağıda inceleneceği üzere yüksek sıcaklık bölgesiyle ilgili gözlemler bu tartışmayı desteklemektedir.

Ham örneklerden Yatağan, Tunç.1, Tunç.2 ve Mengen, 0.1 N HCl ön işlemi görmüş örneklerden Tunç.1, Tunç.2 ve Mengen, EtONa/EtOH ön işlemi görmüş örneklerden Tunç.1 ve Mengen'de 390-450°C aralığında rastlanan üçüncü endotermik pik birincil karbonizasyona ait olup, bu örneklerde aromatik örgü ile birlikte bulunan alifatik köprülerdeki

karbon-karbon bağlarının parçalanmasına ait olabilir. Tüm örneklerde gözlenen 500°C'in üstündeki üçüncü endotermik pikler ikincil karbonizasyona ait olup, artık kütle içindeki aromatik örgü etrafında bulunabilecek alkil gruplarının ayrılmasından ve heteroaromatik yapıların parçalanmasından ileri gelmektedir.

Şekil 4.22. ve 4.23'ün kıyaslanmasından görüleceği üzere, 0.1 N HCl ön işlemi sonucu 500-600 °C aralığında gözlenen endotermik bozunma sıcaklıkları ham örneklerle nazaran düşmüştür. Bu durum özellikle Beypazarı ve Kangal örneklerinde açıkça görülmektedir. Kangal linyitinde 572°C'de gözlenen endotermik pik HCl ön işlemi sonucu 552.1°C'ye, Beypazarı linyitinde ise 586.4°C'de gözlenen endotermik pik HCl ön işlemi sonucu 556.7°C'ye kaymıştır. Ancak EtONa/EtOH ön işlemi görmüş örneklerde bu ilişki HCl ön işleminkinden farklıdır. Gerek ham Tunç.1 ve gerekse ham Mengen örneklerinin her ikisinde de 500-600°C bölgesinde gözlenen endotermik pikler EtONa/EtOH ön işlemi sonucu 20°C kadar yüksek sıcaklık bölgesine kaymıştır. Daha öncede tartışıldığı üzere EtONa/EtOH ön işlemi sırasında kömürler nisbeten çözünmekte, inorganik bileşenler ise esasen kömürde kalmaktadır. Çözünen kısmın büyük ölçüde kömür yapısında hapsolmuş gruplar, yapıya zayıf bağlı gruplar ve EtONa/EtOH ile etkileşebilen gruplar olduğu zayıf bağlarında düşük sıcaklık bölgesinde kırıldığı düşünülürse geriye kalan kalıntının oldukça kondense aromatik yapılı olacağı düşünülebilir. Bu yapıların ise ısıl kararlılığı daha yüksektir. Bunun sonucu olarak, örneğin Mengen linyitinde 575°C'de gözlenen pik ön işlem sonucu 596°C'ye kaymıştır. Bu artış Tunçbilek-1 linyitinde Mengen linyitine kıyasla daha azdır.

DTA analiz sonuçları göstermektedirki incelenen linyit örneklerinde 200-220°C civarında kısmi bir bozunma olmaktadır. Gerek HCl gerekse EtONa/EtOH ön işlemi ile bu bozunma daha belirgin olarak gözlenmektedir. Ancak asıl ısıl bozunma 420°C civarında başlamakta ve 500°C'den sonra yoğun bir şekilde devam etmektedir. Burada gözlenen ısıl bozunma sıcaklıkları literatürde bitümlü kömürler için verilen değerlerden nisbeten düşüktür. Bu durum incelenen linyit örneklerinin nisbeten genç, alifatik yapılı ve nisbeten yüksek heteroatom içerikli olmasına dayandırılabilir.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada 6 Türk linyiti öncelikle kısa analizleri, elementel analizleri ve asidik fonksiyonel grup içerikleri açısından incelenerek kıyaslanmıştır. Ayrıca 21 farklı çözücü ile ekstrakte edilerek ekstrakt verimleri belirlenmiştir. Bu analizler incelenen linyitlerin özellikleri itibarıyla önemli ölçüde farklı olduklarını göstermiştir. Bu özellikler üzerinde etkisini incelemek üzere bu linyitler 0.1 N HCl ve EtONa/EtOH çözeltileriyle ön işleme tabii tutulmuşlardır. Mineral madde ve fonksiyonel grup miktarlarındaki değişimler bu linyitlerden bazılarının kalsitli yapılara bazılarının ise kalsiyum adsorplayan minerallerce (kil) zengin olduğunu ortaya koymuştur. Bu durumu kontrol etmek üzere hem ham örnekler hem de ön işlem görmüş örnekler XRD ve IR ile analizlenmiştir. Bu analiz sonuçlarına göre bazı linyitlerin (Mengen, Kangal ve Beypazarı) kalsit yapılarıncı, bazılarının (Tunç.1, Tunç.2, Yatağan, Beypazarı, Kangal) ise kil yapılarıncı (Montmorillonit, kaolinit) zengin olduğu görülmüştür. Ön işlemlerin ekstraksiyon verimleri üzerine etkisini incelemek üzere bu linyitler tekrar ekstraksiyona tabii tutulmuş ve ekstrakt verimlerinin değiştiği görülmüştür. Bu sonuca dayanarak linyit yapısında değişimler olduğu sonucuna varılmıştır. Bunu kontrol etmek üzere hem ham örnekler hem de ön işlem görmüş linyitlerin şişme özellikleri incelenmiş ve değişimler olduğu belirlenmiştir. Ayrıca UV/VIS analizleri ekstrakt



yapılarının, DTA analizleride bakiyenin özelliklerinin ön işlem ile kısmen değiştiğini göstermiştir.

Bu çalışmada elde edilen ve daha ileri araştırmalar için önemli bir basamak oluşturabilecek bazı deneysel sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

1. 0.1 N HCl ön işlemi ile tüm örneklerin kül içeriklerinde % 6.40-40.81 oranında bir azalma saptanmış olup, en yüksek değer % 40.81 ile Yatağan linyitinde en düşük değer % 6.40 ile Tunç.1 linyitinde elde edilmiştir. EtONa/EtOH ön işleminde ise gerek Tunç.1 gerekse Mengen linyitlerinin kül değerlerinde ham örneklere nazaran % 12.8-27.8 oranlarında artma saptanmıştır. Bu sonuç bu ön işlem sırasında kömürün kısmen çözünmesi nedeniyle kalıntının mineral maddece zenginleşmesine bağlanmıştır.

2. Ham örneklerden Beypazarı ve Yatağan linyitlerinin toplam asidik gruplar açısından, Beypazarı ve Kangal linyitlerinin karboksilik grup açısından, Beypazarı ve Yatağan linyitlerinin karboksilat açısından da yine Beypazarı ve Yatağan linyitlerinin fenolik OH bakımından diğerlerine göre daha zengin oldukları saptanmıştır.

3. 0.1 N HCl ön işlemi sonucu Beypazarı ve Tunç.1 örnekleri hariç diğerlerinin karboksilat değerleri sıfır olmuştur. Bu iki örneğinki ise ancak 1 N HCl ile spesifik olarak yapılan ön işlem sonucu sıfırlanmıştır. Bu durum bu iki linyitin yüksek mineral madde içeriği ile ilişkilendirilmiştir.

EtONa/EtOH ön işlemi sonucu Mengen ve Tunç.1 örneklerinin her ikisinde fonksiyonel gruplar açısından (ham ve HCl ön işlemi görmüş örneklere göre) oldukça zenginleştikleri tesbit edilmiştir. Bu sonuç, bu ön işlem sırasında kömür yapısında fonksiyonel grup oluşturabilecek bölümelere delil olarak kabul edilmiştir.

4. Ham linyitlerin hidrojen bağı yapamıyan çözücülerdeki şişme değerleri, hidrojen bağı yapabilenlere nazaran daha düşük bulunmuştur. Hidrojen bağı yapabilen çözücüler içinde en yüksek şişme değerleri piridin ile (1.3-2.6) gözlenmiştir. Kömürler içinde en yüksek şişme değerleri Mengen linyitinde elde edilmiştir. Sonuçlar çözücülerdeki ekstrakt verimlerinin şişme özellikleriyle paralellik arzettiğini göstermiştir. Buna göre kömürü iyi şişiren bir çözücünün o kömür için iyi bir çözücü olabileceği ifade edilebilir.

5. Ön işlem sonucu hidrojen bağı yapamıyan çözücülerle linyitlerin şişme değerlerinde fazla bir değişim gözlenmiştir. Hidrojen bağı yapabilen çözücülerin şişme değerlerinde ise ham örneklere nazaran oldukça yüksek artma saptanmıştır. 0.1 N HCl ön işlemi görmüş örnekler içinde en yüksek şişme değerleri Kangal linyitinde (1.2-2.7), çözücüler içinde ise piridin ile (1.8-2.7) elde edilmiştir. EtONa/ EtOH ön işleminde ise en yüksek şişme Mengen linyitinde (1.1-2.1), çözücüler içinde piridin'de (2.1) elde edilmiştir.

6. Kalsiyum açısından Mengen ve Kangal linyitlerinin diğerlerine göre daha zengin oldukları (sırasıyla % 2.98 ve % 2.35, w/w) saptanmıştır. Ancak değişebilir katyon konumundaki kalsiyum açısından Yatağan ve Beypazarı linyitlerinin (sırasıyla % 0.26 ve % 0.17) diğerlerine göre daha zengin oldukları belirlenmiştir. Bu sonuç her iki örneğin fonksiyonel grup değerleri ile uyusmaktadır.

7. Hidrojen bağı yapamıyan çözücüler ile yapılan soxhlet ekstraksiyonlarında; ham örnekler içinde en yüksek verimler Yatağan linyitinde (% 0.6 ve 3.8, kkt) elde edilmiştir. Çözücüler içinde en yüksek verim ksilen ile en düşük verim ise n-pentan (sırasıyla % 0.5 ve 1.1, kkt) ile

elde edilmiştir. Hidrojen bağı yapabilen çözücüler ile yapılan soxhlet ekstraksiyonu deneylerinde ham örnekler içinde en yüksek verim değerleri Mengen linyitinde (% 0.7-42.4, kkt), çözücüler içinde piridin ve THF'de (sırasıyla % 4.6-42.4 ve % 4.8-26.9, kkt) elde edilmiştir. En düşük verim değerleri ise dietileter'de (% 0.5-2.3, kkt) ile elde edilmiştir.

8. 0.1 N HCl ön işlemi görmüş örneklerin hidrojen bağı yapamayan çözücülerdeki soxhlet ekstraksiyonu verimlerinde ham örnekler göre artış kaydedilmiştir. Ön işlem görmüş örnekler içinde en yüksek verim değerleri Yatağan linyitinde elde edilirken (% 0.6-5.8, kkt), çözücüler içinde ksilen ile (% 1.6-5.1, kkt) elde edilmiştir. En düşük verim ise yine n-pentan (% 0.3-1.9, kkt) ile elde edilmiştir. EtONa/EtOH ön işlemi görmüş Mengen ve Tunç.1 örneklerinin her ikisi içinde ham ve HCl ön işlemine nazaran yüksek verimler elde edilmiştir.

9. 0.1 N HCl ön işlemi görmüş örneklerin hidrojen bağı yapabilen çözücülerle ekstraksiyonunda ise en yüksek verimler yine Mengen linyitinde (% 1.0-37.3 kkt) elde edilmiştir. Çözücüler içinde ise yine piridin ve THF'de (piridin için % 6.1-37.3, THF için % 4.1-30.0 kkt) elde edilmiştir. En düşük verim ise benzer şekilde dietileter (% 0.3-4.0 kkt) ile elde edilmiştir. EtONa/EtOH ön işlemi sonucu ekstraksiyon verimlerinde ham ve HCl ön işlemi görmüş örnekler nazaran oldukça yüksek verim değerleri elde edilmiştir.

10. Ham örneklerin alkil aminlerdeki soxhlet verimlerinde en yüksek verim değerleri Mengen linyitinde elde edilirken, alkil aminin karbon sayısının artmasına karşılık ekstraksiyon veriminin lineer olarak arttığı görülmüştür. Ancak 7 karbonludan itibaren alkil aminlerin hem kömür

hem de ekstraktlar ile katılmalar yaptığı ve bunların uzaklaştırılmadığı tesbit edilmiştir.

11. Toluen ile yapılan otoklav deneyinde (350°C) ham ve HCl ön işlemi görmüş örnekler içinde en yüksek verim Kangal linyitinde (Ham: % 25.00, Ön işlem: % 28.97 kkt), EtONa/EtOH ön işlemi görmüş örnekler içinde ise Mengen'de (% 40.58 kkt) elde edilmiştir.

12. Linyitlerin şişme değerleri ile çözücünün DN, AN, DN-AN ve  $\delta$  değerleri arasında en duyarlı ilişki çözücünün DN değerleri arasında saptanmıştır. Benzer şekilde ekstraksiyon verimleri ile çözücülerin DN ve  $\delta$  değerleri ile ilişkili olduğu görülmüştür.

13. Gerek NMR ve gerekse UV/VIS analizleri ekstraktların önemli ölçüde parafinik yapıları içerdiğini göstermiştir. Bazı ekstraktların NMR analizlerinde (örneğin piridin ekstraktlarını) aromatik proton gözlenemezken, UV/VIS analizi bu ekstraktların oldukça aromatik karakterli olduğunu göstermiştir. Bu sonuç bu ekstraktlarda kondense aromatik yapıların fazla olmasına bağlanmıştır. Bu tür tayinler de UV/VIS ile tamamlayıcı bilgi sağlanmıştır.

14. XRD analizleri özellikle Mengen linyitinin kalsit, Tunçbilek linyitlerinin kaolinit, Kangal, Beypazarı ve Yatağan linyitlerinin montmorillonit açısından zengin olduklarını göstermektedir. Örneklerin IR analizleride bu sonuçları doğrulamaktadır. Kömürdeki kükürdü karakterize etmesi açısından belirgin pirit pikleri Mengen, Kangal, Tunç.2 ve Beypazarı örneklerinde saptanmış olup bu sonuç örneklerin ön analiz sonuçları ile uyumaktadır.

15. DTA analizleri, 0.1 N HCl ön işlemi görmüş örneklerin birincil karbonizasyon sıcaklıklarının ham örneklerle ham örneklerle göre düşüş olduğunu, EtONa/EtOH ön işlemi görmüş örneklerde ise yükseldiğini göstermektedir.

Bu sonuç esas itibarı ile 0.1 N HCl ön işlemleri için mineral maddenin uzaklaşmasına bağlı olarak organik matriksin zenginleşmesine, EtONa/EtOH ön işlemleri için ise kömürün çözünmesine bağlı olarak gerideki kalıntının daha kararlı olmasına dayandırılmıştır.

Yukarıda özetlenen sonuçlara dayanarak incelenen linyitlerin ön işlemler ile hem ekstrakte edilebilme, hem çözünürleştirilme hemde ısıl dayanıklılık özelliklerinin değiştirilebileceği sonucuna varılmıştır.

## 5.2. Öneriler

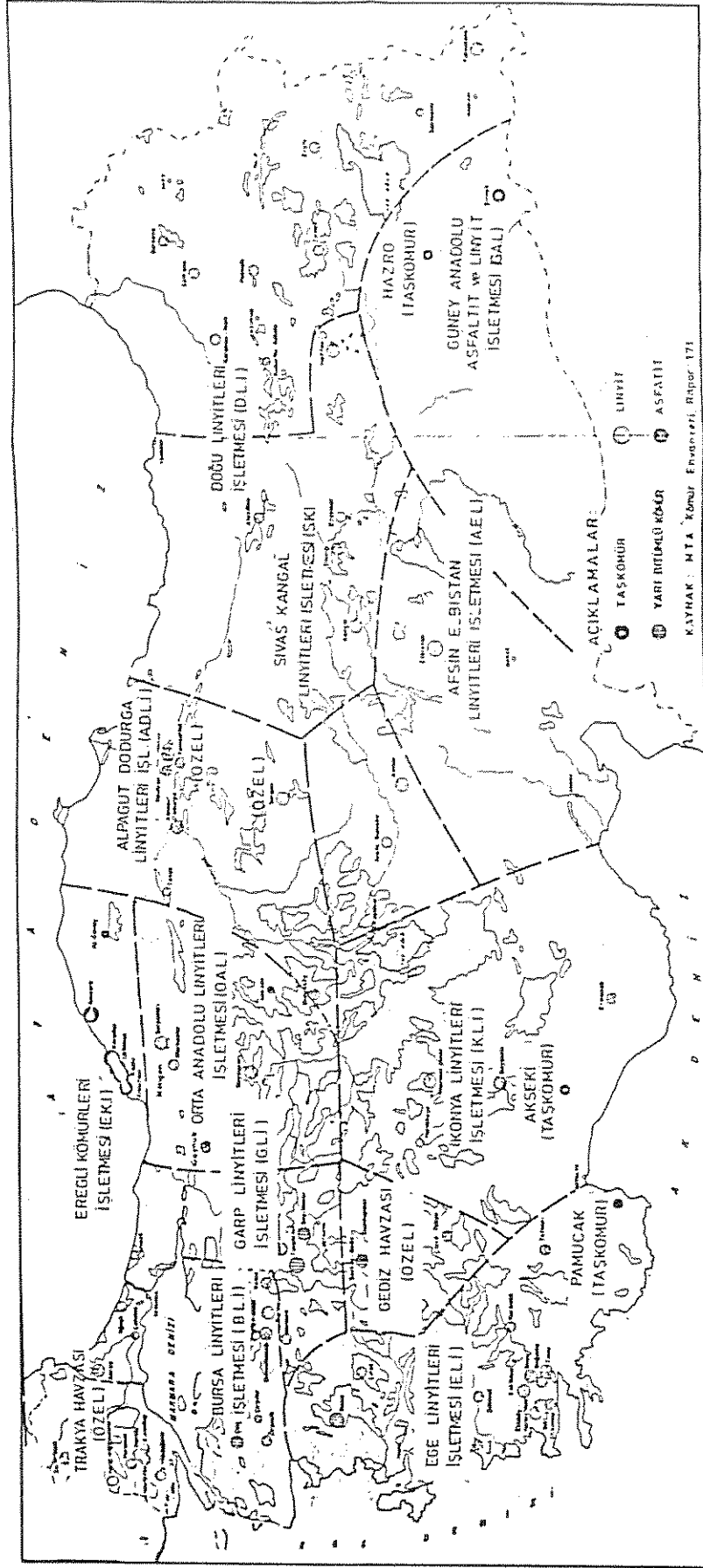
Mineral madde içeriği yüksek olan Türk linyitlerinde özellikle şelat yapıda bulunan minerallerin ve bunların katalitik aktivitelerinin incelenmesine yönelik çalışmalar bu linyitlerin sıvılaşma potansiyellerinin belirlenmesinde yararlı olabilir.

Ön işlemlerin linyit özelliklerini önemli ölçüde etkilediği saptanmıştır. Ayrıca bu etkinin derişim, süre ve sıcaklık gibi parametrelere bağlı olduğu görülmüştür. Bu parametrelere dayalı kinetik bir çalışma ile geliştirilebilecek matematik modeller, değişik ön işlem koşullarında veya değişik örneklerle yapılacak benzeri çalışmalarda elde edilecek sonuçların tahmininde veya optimum şartların belirlenmesinde yararlı olacaktır.

Ekstrakt verimleri yanında yapısının da çözücü cinsine ve ekstraksiyon koşullarına bağlı olarak önemli ölçüde değiştiği gözlenmiştir. Ekstrakt yapılarının daha detaylı analizi bu kömürlerin yapısı hakkında daha spesifik ve

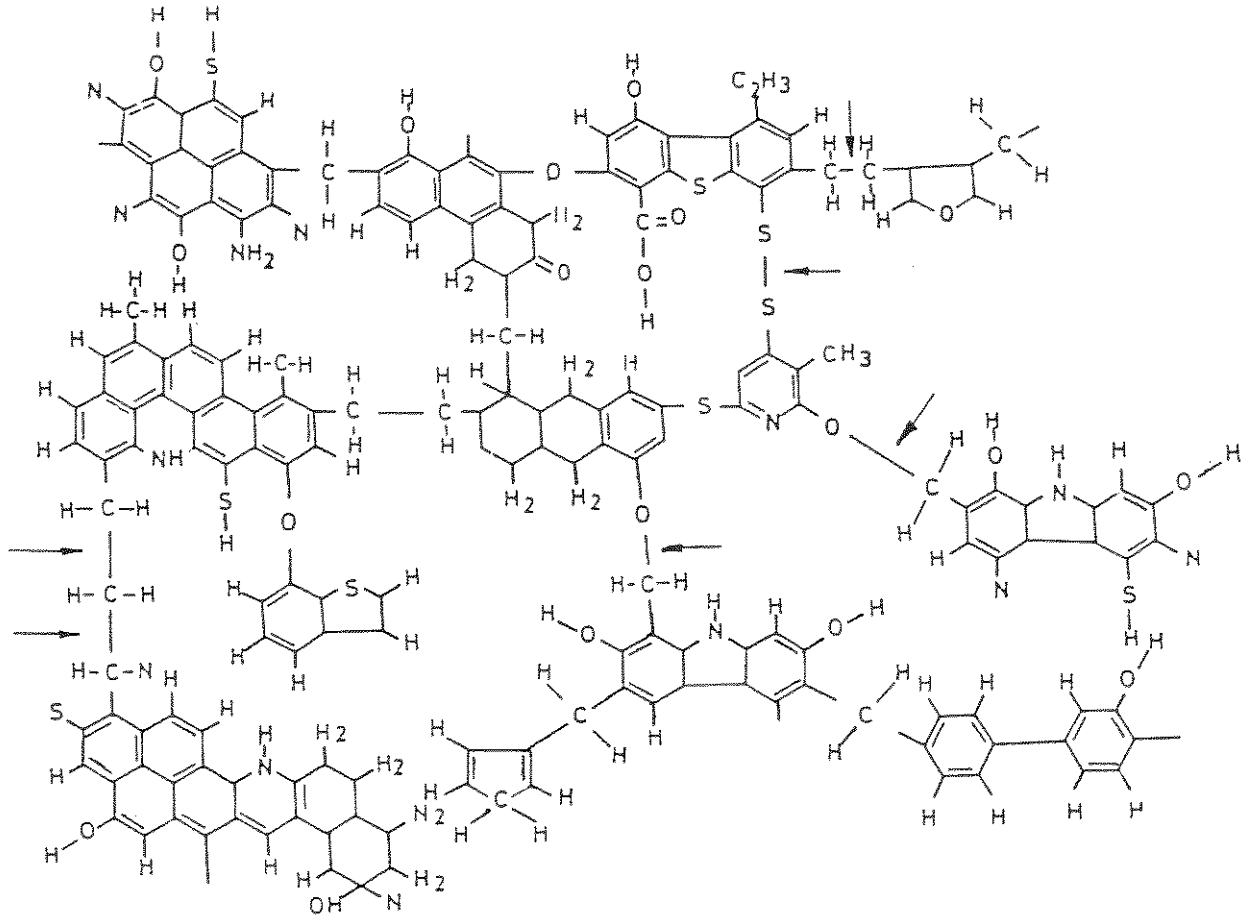
belirleyici bilgiler sağlayacaktır. Bu nedenle ekstraktların NMR ve UV/VIS'dan başka IR, GC, GC/MS teknikleriyle analizlenmesi yararlı olacaktır. Bu analizler sonucu ekstrakt ve dolayısıyla kömür yapısı hakkında detaylı bilgi sağlanabilecektir.

Linyitlerin ön işlemden önce, ön işlemden sonra ve ekstrakte edildikten sonra DTA yanında TG, DSC gibi tekniklerle analizlenmesi bu işlemler sırasında kömürün termal kararlılığındaki değişimlerin ve prolitik bozunma mekanizmasının belirlenmesinde yararlı olacaktır.



EK-A: ÖNEMLİ LİNYİT YATAKLARIMIZ

## Ek-B: KÖMÜR MOLEKÜLÜ YAPISI





EK-C: KÖMÜRDEKİ ELEKTRON-DONOR VE ELEKTRON-AKSEPTOR  
FONKSİYONLU GRUPLAR.

Elektron-Donor Gruplar

Oksijen İhtiva Eden Gruplar:

Fenoller, Furan halkaları, eterler, karboniller, karboksil gruplar.

Azot İhtiva Eden Gruplar:

Pirol halkaları, piridin halkaları ve aminler.

Kükürt İhtiva Eden Gruplar:

Tiofen halkaları ve tiol grupları.

$\pi$ -Elektronlarınca Zengin Orbitaller:

Pirol, furan ve tiofen halkaları.

Elektron-Akseptör Gruplar

Proton İhtiva Eden gruplar:

Fenol-OH, Pirol-NH, tioller, aminler ve karboksil gruplar.

$\pi$ -Elektronlarınca Fakir Orbitaller:

Aromatik hidrokarbonlar ve piridin halkaları.

## KAYNAKLAR

1. Owen, J., Fuel, 60, 755 (1981)
2. Schmidt, R.A., Hill, G.R., Coal: Energy keystone. Annual Review of Energy, Vol.1. Electric Power Research Institute, Palo Alto California. (1976)
3. Durie, R.A., Fuel, 61, 883 (1982)
4. Hill, G.R., Can fossil fuels be cleaned up? Energy and environment: A collision of crises. Critical Issues Series: 129-140. Publishing Sciences Group Inc. (1974)
5. van Krevelen, D.W., Fuel, 30, 253 (1982)
6. Wood, R.E., Wiser, W.H., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 15(1), 144 (1976)
7. Bhatt, B.L., Zeigler, E.N., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 20(4), 682 (1981)
8. Mangold, E.C., Muradaz, M.A., Wuellette, R.P., Farah, O.G., Cheremisinoff, P.N., Coal Gasification and Liquefaction Technologies. Ann Arbor Science Publisher Inc. Michigan (1982)
9. Jungten, H., Fuel, 63, 731 (1984)
10. Kural, O.,: Kömür. Kurtiş Matbaası. (1991)
11. Tschamler, H., Rutter, E.D.: Physical properties of coal. (lowry 1963) (1963)
12. Lowry, H.H., Chemistry of Coal Utilization. Second Sup. Vol. John Wiley and Sons Inc., New York (1981)
13. White, D., Econ.Geol., 3, 292-318 (1908) (lowry 1963)
14. Hayatsu, R., Winans, R.E., Scott, R.G., Moore, L.P., Sturer, M.H., Fuel, 57, 541 (1978)
15. Antony, D.B., Howard, J.B., AIChE Journal, 22(4), 625 (1976)
16. Kural, O.: Kömür: Kimyası ve teknolojisi. (1988)
17. Francis, W., Coal-its Formation and Composition, Edward Arnold ltd. london 1954. pp. 483-509 (lowry, H.H. Chemistry of Coal Utilization. Supplementary Vol. pp. 202-231 1962'den)
18. Parks, B.C., 2nd Conf. on Origin and Constitution of Coal Crystal Cliffs, Nova Scotia 1952 pp.272-284 (lowry, H.H. Chemistry of Coal Utilization. Supplementary Vol. pp. 202-231 1962'den)
19. Deul, M., Econ. Geol. 50: 103-104 (lowry, H.H. Chemistry of Coal Utilization. Supplementary Vol. pp. 202-231 1962'den)
20. lissner, A., Sitz. ber. deut. Akad. Wiss Berlin, KL. Chem. Geol., u Biol., 1956 No. 1 30pp (Lowry, H.H. Chemistry of Coal Utilization. Supplementary Vol. pp.202-231 1962'den)

21. ASTM D-388-66 (72) Classification of Coals by Rank
22. Finn, M.J., Fainess, G., Ladner, W.R., Newman; J.O.H., Fuel, 59, 397 (1980)
23. Cypres, R., Furfari, S., Fuel, 61, 721 (1982)
24. Massey, L.G., Coal Gasification. ACS Advances in Chemistry Series 131 Washington, D.C. (1974)
25. Shultz, H., Kimya Müh. Dergisi, (Kasım), 28 (1978)
26. Riekens, M.L., Vickers, A.G., Haun, E.C., CEP-April, 86 (1982)
27. Sağlam, M., Doğa Bilim Dergisi, Seri B, 7(3), 235 (1988)
28. Dictor, R.A., Bell, A.T., J.Catal., 97(1), 121 (1986). CA Selects Coal Sci. and Process Chem.6:91838J
29. Dun, J.W. Erdoğan, G., Barry, S., App. Catal., 21(1), 61 (1986). CA Selects Coal Sci. and Process Chem.8: 104.132616f
30. Hudjigeorghiou, G.A., Richardson, J.T., App., Catal. 21(1), 11-35 (1986).CA Select. Coal Sci. and Process Chem. 8: 104 132613C
31. Burke, P.D., CW Report: They are marking a solid afford to get clean coal liquids. Chemical Week, (Sept.11), 38-42 (1974)
32. Harris, G.A., Sinnott, C.E., Swift, H.E., Hydrocarbon Processing, (May), 152 (1980)
33. Wojciechowsky, B.W., Hydrocarbon Processing, (May), 237 (1980)
34. Shah, Y.T., Singh, P.C., Çalimli, A., Direct coal liquefaction. Proc. NATO ASI on "mass transfer with chemical reaction in multiface systems" İzmir. (1981)
35. Coover, H.W., Hart, R.C., CEP-April, 72 (1982)
36. Goldstein, A.M., De George, C.W., Melin, G.A., Marrison, J.S., Nazario, F.N., CEP-April, 76 (1982)
37. Taunton, J.W., Trachte, K.L., Williams, R.O., Fuel, 60, 788 (1981)
38. Rita, K.H., John, W.R., John, T.R., Coal Science on Introduction to Chemistry, Technology and Utilization. John Wiley and Sons, New York (1986)
39. Baltisberger, R.J., Kaba, R.A., Klabunde, K.J., Satio, K., Sukalsk, W., Stenberg, V.I., Woolsey, N.F., Fuel, 57, 529 (1978)
40. Lee, M.H., Guin, J.A., Tarrer, A.R., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 17(2), 127 (1978)
41. Hill, G.R., The Energy Journal, 1, 87 (1980)
42. Romey, I., Fuel, 61, 988 (1982)
43. Katz, S., Rodgers, B.R., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 15(3), 407 (1976)

44. Lovetro, D.C., Weller, S.W., Ind. Eng. Chem. Product Res. Dev., 16(4), 297 (1977)
45. Ralston, D., Govek, M., Graf, J., Jones, D.S., Tanabe, K., Klabande, K.J., Woolsey, N.F., Baltisberger, R.J., Stenberg, V.I., Fuel Processing Tech., 1, 143 (1977)
46. Hazlett, R.N., Solash, J., Fielding, G.H., Burnett, S.C., Fuel, 57, 631 (1978)
47. Chillingworth, R.S., Hasting, K.E., Potts, J.D., Ind. Eng. Chem. Product Res. Dev., 19(1), 34 (1980)
48. Silver, H.F., Corry, R.G., Miller, R.L., Hurtubise, R.J., Fuel, 61, 111 (1982)
49. Harris, G.A., Duckworth, W.C., Swift, H.W., CEP-April, 43 (1982)
50. Türk Standartları, TS 1051: Turb ve linyitlerde volumetrik metotla rutubet tayini. (1972)
51. Türk Standartları, TS 363: Eschka metodu ile maden kömüründe toplam kükürt tayini. (1980)
52. Türk Standartları, TS 329: Maden kömüründeki kükürt şekillerinin tayini. (1966)
53. British Standard Methods for Analysis and Testing of Coal and Coke, BS 1016: Part 6 (1977)
54. British Standard Methods for Analysis and Testing of Coal and Coke, BS 1016: Part 3 (1973)
55. Schafer, H.N.S., Fuel, 49, 271 (1960)
56. Tyler, R.J., Schafer, H.N.S., Fuel, 59, 487 (1980)
57. Schafer, H.N.S., Fuel, 63, 723 (1984)
58. van Bodegom, B., van Veen, J.A.R., van Kessel, G.M.M., Sinnige-Nijssen, M.W.A., Stuver, H.C.M., Fuel, 63, 346 (1984)
59. Thomas, K.G., Kovac, J., Larsen, J.M., Fuel, 63, 935 (1984)
60. American Society for Testing and Materials (ASTM) (1972). "Annual Book of Standards" Philadelphia, Pennsylvania. (ASTM 2795)
61. Whitehurst, D.D., Ame. Chem. Soc. Symp. Ser., 71, 1. (1978)
62. Tuğluhan, A., Yürüm, Y.: Beypazarı linyitinin süperkritik EtOH/NaOH ile desülfürizasyonu. 4. Kimya ve Kimya Müh. Semp. 10-12 Haziran Elazığ (1987)
63. Stambaugh, E.P., Miller, J.F., Tam, S.S., Caughan, S.P., Feldman, H.F., Carlton, H.E., Nack, H., Oxley, J.H., CEP. Coal Processing Technology, Volume. 3 (1977)
64. Mesci, N.: Linyitlerin yapılarındaki kalsiyumun şişmelerine etkisi. Yüksek Lisans Tezi Ankara Üniversitesi (1991)

65. Ward, C.R., *Int. J. of Coal Geo.*, 17, 69 (1991)
66. Schafer, H.N.S., *Fuel*, 51, 4 (1972)
67. Gürüz, G., Olcay, A., Yürüm, Y., Baç, N., Orbey, H., Toğrul, T., Şenelt, A., *Türk linyitlerinin sınıflama özelliklerinin incelenmesi. TÜBİTAK Proje No:575/B* (1987)
68. Schafer, H.N.S., *Fuel*, 49, 197 (1970)
69. Schafer, H.N.S., Maher, T.P., *Fuel*, 55, 138 (1979)
70. Schafer, H.N.S., *Fuel*, 58, 667 (1979)
71. Schafer, H.N.S., *Fuel*, 58, 673 (1979)
72. Schafer, H.N.S., *Fuel*, 59, 295 (1980)
73. Schafer, H.N.S., *Fuel*, 59, 302 (1980)
74. Schafer, H.N.S., *Fuel*, 57, 686 (1978)
75. Starsinic, M., Otake, Y., Walker, P.L.Jr., Painter, P.C., *Fuel*, 63, 1002 (1984)
76. Stuart, A.D., *Fuel*, 65, 1003 (1986)
77. Tooke, P.B., Grint, A., *Fuel*, 62, 1003 (1983)
78. Calemma, V., Rausa, R., Margarit, R., Girardi, E., *Fuel*, 67, 764 (1988)
79. Martinez-Tarazona, M.R., Palacios, J.M., Martinez-Alonso, A., Tascon, J.M.D., *Fuel Processing Technology*, 25, 81 (1990)
80. Martinez-Tarazona, M.R., Martinez-Alonso, A., Tascon-Juan, M.D., *Fuel*, 69, 362 (1990)
81. Snyder, R.W., Painter, P.C., Havens, J.R., Koenig, J.L., *Applied Spectroscopy*, 37(6), 497 (1983)
82. Solomon, P.R., Carangelo, R.M., *Fuel*, 61, 663 (1982)
83. Grim, R.E., *Clay Mineralogy McGraw-Hill, New York*, (1968)
84. Sanada, Y., Honda, H., *Fuel*, 67, 1162 (1966)
85. Brenner, D., *Fuel*, 62, 1347 (1983)
86. Green, T.K., Kovac, J., Larsen, J.W., *Fuel*, 63, 935 (1984)
87. Hall, P.T., Marsh, H., Thomas, K.M., *Fuel*, 67, 863 (1988)
88. Szeliga, J., Marzec, A., *Fuel*, 62, 1229 (1983)
89. Brenner, D., *Fuel*, 62, 1347 (1983)
90. Brenner, D., *Fuel*, 63, 1324 (1984)
91. Lucht, L.M., Peppas, N.A., *Fuel*, 66, 803 (1987)
92. Baldwin, R.M., Kennar, D.R., Nguanprasert, O., Miller, R.L., *Fuel*, 70, 429 (1991)

93. Joseph, J.J., Fuel, 70, 459 (1991)
94. van Krevelen, D.W., Fuel, 44, 229 (1965)
95. Marzec, A., Kisielow, W., Fuel, 62, 977 (1983)
96. Bodzek, D., Marzec, A., Fuel, 60, 47 (1981)
97. Dryden, I.G.C., Fuel, 30, 145 (1951)
98. CRC-Handbook of Chemistry and Physics., 1984-1985 (65th Ed.)
99. Hayatsu, R., Winans, R.E., Scott, R.G., Moore, L.P., Studier, M.H., Fuel, 57, 541 (1978)
100. Yürüm, Y. ve Yiğinsu, I., Fuel, 60, 1027 (1981)
101. Dinçer, S. ve Bolat, E., Fossil Energy, 749 (1984)
102. Rubio, B., Mastral, A.M., Fuel, 67, 264 (1988)
103. Mayo, F.R., Zevely, J.S., Pavelka, L.A., Fuel, 67, 595 (1988)
104. Nair, C.K.S., Kumari, B.K., Pardhasaradhi, M., Fuel, 68, 127 (1989)
105. Davis, M.F., Quinting, G.R., Bronnimann, C.E., Maciel, G.E., Fuel, 68, 763 (1989)
106. Moinela, S.R., Garcia, A.B., Menendez, R., Bermezo, J., Fuel Processing Technology, 24, 211 (1990)
107. Erbatur, G., Erbatur, O., Davis, M.F., Maciel, G.E., Fuel, 65, 1265 (1986)
108. Harris, R.I., Simons, I.H. ve Lagowaki, J., J. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chemistry Reprints, 25, 264 (1979)
109. Camier, R.J., Siemon, S.R., Battaerd, H.A.J., Stanmore, B.R., Adv. Chem. Ser., 192, 311 (1981)
110. Liotta, R., Rose, K., Hippo, E., J. Org. Chem., 46, 277 (1981)
111. Brooks, J.D. ve Sternhell, S., Fuel, 37, 124 (1958)
112. Ceylan, K., Bazı Türk Linyitlerinin Ekstraksiyon yöntemi ile Kalitesinin Yükseltilmesi. Doktora Tezi Ankara Üniversitesi (1986)
113. Tuğrul, T., Olcay, A., Fuel, 57 (1978)
114. Canel, M., Kritik altı ve kritik üstü koşullarda kömürlerin hidroekstraksiyonu. Uluslararası Kömür Teknolojisi Semineri, İTÜ, İstanbul (1982)
115. Ceylan, R., Olcay, A., Fuel, 60, 3 (1981)
116. Bartle, K.D., Çalimli, A., Jones, D.W., Matthews, R.S., Olcay, A.; Pakdel, H., Tuğrul, T., Fuel, 58, (1979)
117. Kershaw, J.R., Bagnell, L.J., Fuel, 66, 1739 (1987)

118. Cahill, P., Harrison, G., Lawson, G.J., Fuel, 68, 1152 (1989)
119. Baset, Z.H., Pancirov, R.J., Ashe, T.R., Adv. Org. Geochem., 619 (1979)
120. Charlesworth, J.M., Fuel, 59, 65 (1980)
121. Burke, F.P., Winschel, R.A., Pochapsky, T.C., Fuel, 60, 562 (1981)
122. Collin, P.J., Tyler, R.J., Wilson, M.A., Fuel, 59, 479 (1980)
123. Wilson, M.A., Rottendorf, H., Collin, P.J., Wassalo, A.M., Barron, P.F., Fuel, 61, 321 (1982)
124. Collin, P.J., Tyler, R.J., Wilson, M.A., Fuel, 59, 819 (1980)
125. Farnum, S.A., Farnum, B.W., Bitzen, E.F., Wilson, W.G., Baker, G.G., Fuel, 62, 799 (1983)
126. Koplick, A.J., Wailes, P.J., Fuel, 62, 1161 (1983)
127. Mastral, Ana M., Rubio, B., Fuel, 63, 355 (1984)
128. Ceylan, K., Fuel Science and Technology, 9(5), 507 (1991)
129. Davis, M.F., Quinting, G.R., Bronnimann, C.E., Maciel, G.E., Fuel, 68, 763 (1989)
130. Zerlia, T., Pinelli, G., Zaghi, M., Frignani, S., Fuel, 69, 1381 (1990)
131. Rusin, E., Rusin, A., Potyka, W., Fuel, 67, 1143 (1988)
132. Kister, J., Guiliano, M., Mille, G., Dov, H., Fuel, 67, 1077 (1988)
133. Curtis, C.W., Hathaway, C.D., Guin, J.A., Tarrer, A.R., Fuel, 59, 575 (1980)
134. Karsham, J.R., Barras, G., Gray, D., Jezko, J., Fuel, 59, 413 (1980)
135. Doğru, R., Erbatur, G., Gaines, A.F., Yürüm, Y., İçli, S., Wirthlin, T., Fuel, 57, 399 (1978)
136. Hombach, Hans-Peter, Fuel, 59, 465 (1980)
137. Solomon, P.R., Carangelo, R.M., Fuel, 67, 949 (1988)
138. Silverstein, R.M., Bassler, C.G., Morrill, T.C., Spectrometric identification of organic compounds. Third Edition, John Wiley&Sons (1974)
139. Clarence Jr., Karr., Analytical Methods for Coal and Coal Product. Volume II Chapter. 22 Academic Press (1978)
140. Clarence Jr., Karr., Analytical Methods for Coal and Coal Product. Volume I Chapter 26 Academic Press (1978)

141. Fuller Jr., E.L., Coal and Coal Products: Analytical Characterization Techniques. ACS Symp. Series 205 (1982)
142. Cassidy, P.J., Herten, P.A., Jackson, W.R., Larkins, F.P., Rash, D., Fuel, 61, 939 (1982)
143. Guin, J.A., Curtis, C.W., Kwon, K.C., Fuel, 62, 1412 (1983)
144. Kamiye, Y., Nagae, S., Yao, T., Hira, H., Fukushima, A., Fuel, 61, 906 (1982)
145. Mukherje, D.K., Chowdhury, P.B., Fuel, 55, 4 (1976)
146. Tarrer, A.R., Guin, J.A., Pitts, W.S., Henky, J.P., Prather, J.W., Styles, G.A., Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Reprints, 21, 59 (1976)
147. Guin, J.A., Tarrer, A.R., Prather, J.W., Johnson, D.R., Lee, J.M., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 17(2), 118 (1978)
148. Herman, R.G., Simmons, G.W., Cole, D.A., Kuzmics, V., Klier, K., Fuel, 63, 673 (1984)
149. Mukherje, D.K., Mitra, J.R., Fuel, 63, 722 (1984)
150. Morgan, M.E., Jenkins, R.G., Walker, Jr. P. L., Fuel, 60, 189 (1981)
151. Murray, J.B., Fuel, 52, 105 (1973)
152. Grigoriew, H., Fuel, 69, 840 (1990)
153. Lin, Q., Guet, J.M., Fuel, 69, 121 (1990)
154. Straszheim, W.E., Yousling, J.G., Younkin, K.A., Markuszewski, R., Fuel, 67, 1042 (1988)
155. Makzanic, J., Orlic, I., Jaaksic, M., Marijanovic, P., Fuel, 62, 1247 (1983)
156. Pope, M.I., Judd, M.D., Differential Thermal Analysis " A guide to the technique and its applications". Heyden&Sons ltd. london (1980)
157. Alexandra De Koranyi, Thermochimica Acta, 110, 527 (1987)
158. Earnest, C.M., Brennan, W.P., Fyans, R.L., Thermochimica Acta, 93, 361 (1985)
159. Bojana D. Aleksic ve Verica N.Kosanic, Thermochimica Acta, 93, 697 (1985)
160. John P. Elder ve Mary Ben Harris, Fuel, 63, 262 (1984)
161. John P. Elder, Fuel, 62, 580 (1983)
162. Martyn Ottoway, Fuel, 61, 713 (1982)