

**ÇÖZÜCÜ EKSTRAKSİYONU İLE ZONGULDAK KÖMÜRÜNDEN  
KÜL İÇERİĞİ AZALTILMIŞ KATI EKSTRAKTLARIN  
HAZIRLANMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ÖZCAN YILDIZ**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA  
ANABİLİM DALI**

**MERSİN  
AĞUSTOS - 2017**

**ÇÖZÜCÜ EKSTRAKSİYONU İLE ZONGULDAK KÖMÜRÜNDEN  
KÜL İÇERİĞİ AZALTILMIŞ KATI EKSTRAKTLARIN  
HAZIRLANMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ÖZCAN YILDIZ**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

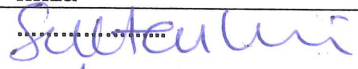
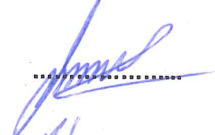

**KİMYA  
ANABİLİM DALI**

**Danışman  
Doç. Dr. Özgür SÖNMEZ**

**MERSİN  
AĞUSTOS - 2017**

## ONAY

Özcan YILDIZ tarafından Doç.Dr. Özgür SÖNMEZ danışmanlığında hazırlanan "Çözücü Ekstraksiyonu ile Zonguldak Kömüründen Kül İçeriği Azaltılmış Katı Ekstraktların Hazırlanması" başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Görev	Ünvanı, Adı ve Soyadı	İmza
Başkan	Prof. Dr. E. Sultan GİRAY	
Üye	Doç. Dr. Özgür SÖNMEZ	
Üye	Doç.Dr. Belgin GÖZMEN SÖNMEZ	

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 13/10/2017 tarih ve 2017.39/1279 sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Ayla ÇELİK

Fen Bilimleri Enstitü Müdürü

*Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.*

## ETİK BEYAN

Mersin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğinde belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlâk kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak kullandığımı,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Bu tezin herhangi bir bölümünü Mersin Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı,
- Tezin tüm telif haklarını Mersin Üniversitesi'ne devrettiğimi beyan ederim.

## ETHICAL DECLARATION

This thesis is prepared in accordance with the rules specified in Mersin University Graduate Education Regulation and I declare to comply with the following conditions:

- I have obtained all the information and the documents of the thesis in accordance with the academic rules.
- I presented all the visual, auditory and written informations and results in accordance with scientific ethics.
- I refer in accordance with the norms of scientific works about the case of exploitation of others' works.
- I used all of the referred works as the references.
- I did not do any tampering in the used data.
- I did not present any part of this thesis as an another thesis at Mersin University or another university.
- I transfer all copyrights of this thesis to the Mersin University.

21 / 08 / 2017 / 21 / 08 / 2017

İmza / Signature



Özcan YILDIZ

## ÖZET

### ÇÖZÜCÜ EKSTRAKSİYONU İLE ZONGULDAK KÖMÜRÜNDE KÜL İÇERİĞİ AZALTILMIŞ KATI EKSTRAKTLARIN HAZIRLANMASI

Bu çalışmada külsüz kömür üretmek için Zonguldak kömürü ılıman koşullarda polar ve apolar çözücüler ile ekstrakte edilmiştir. Kullanılan çözücüler N-metil-2-pirolidon (NMP), dimetilformamit (DMF), 1-metilnaftalin (1-MN) ve kinolindir. Kullanılan çözücü tipi, polarite ve ekstraksiyon sıcaklığı ekstraksiyon verimini etkileyen parametreler olmuştur. Polar çözücülerin çalışılan koşullarda daha etkili olduğu bulunmuştur. Kullanılan çözücüler içerisinde en yüksek ekstraksiyon verimi NMP ile elde edilirken, en düşük ekstraksiyon verimi 1-MN ve DMF kullanıldığında elde edilmiştir. Çözücü karışımları ile yapılan ekstraksiyonlarda ekstraksiyon verimlerinde artışlar gözlenmiştir. Kül içerikleri % 0,03 den 0,80'e değişen oranlarda külsüz kömürler bu çalışmada hazırlanmıştır. Hazırlanan külsüz kömürlerin FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Kömür, Çözücü Ekstraksiyonu, Külsüz Kömür, 1-Metilnaftalin, N-metil-2-pirolidon, Kinolin, Dimetilformamit

**Danışman:** Doç. Dr. Özgür SÖNMEZ, Mersin Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Mersin.

## ABSTRACT

### PREPARATION ASHLESS SOLID COAL EXTRACTS FROM ZONGULDAK COAL USING SOLVENT EXTRACTION

In this study, Zonguldak coal was extracted with polar and apolar solvents under mild conditions to produce ashless coal. The solvents used were N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), dimethylformamide (DMF), 1-methylnaphthalene (1-MN), and quinoline. The type of solvent used, the polarity and the extraction temperature were parameters that influence the extraction efficiency. Polar solvents have been found to be more effective in running conditions. Among the solvents used, the highest extraction yield was obtained with NMP, while the lowest extraction yield was obtained when 1-MN and DMF were used. The ashless coals were produced an ash content ranging from 0.03% to 0.80%. The FTIR analysis of ashless coal were performed.

**Keywords:** Coal, Solvent Extraction, Ashless Coal, 1-Methylnaphthalene, N-metil-2-pirolidon, Quinoline, Dimethylformamide

**Advisor:** Assoc. Prof. Dr. Özgür SÖNMEZ, Department of Chemistry, University of Mersin, Mersin.

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince yapmış olduğum araştırmalarda beni yönlendiren, bana her zaman güvenen ve bilgilerini benden esirgemeyen danışman hocam sayın Doç. Dr. Özgür SÖNMEZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca maddi ve manevi desteklerini her zaman yanımda hissettiğim babam Necati YILDIZ, annem Sabahat YILDIZ, kardeşlerim Özge YILDIZ ve İzzettin YILDIZ' a teşekkürlerimi sunarım.

Tüm çalışmalarımda yanımda olan ve yardımlarını esirgemeyen sayın Mehmet Özden ÇAKIR ve Büşra KÜLEKÇİ' ye teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımda benden yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Dr. Özgür YILMAZ'a, Arş. Gör. Özkan GÖRMEZ'e, Arş. Gör. Doğan ÇİRMİ, Öğr. Gör. Dr. Erdal YABALAK ve değerli arkadaşlarım Esen Yıldız BEKFELAVİ'ye, Yaşar KÜÇÜK' e, Fatma KIRMA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin deneysel aşamalarının gerçekleştirilmesi aşamalarında Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji, Eğitim ve Uygulama Merkezi'nin laboratuvar olanaklarının kullanılması için yardımlarını esirgemeyen merkez personellerine teşekkürlerimi sunarım.

Maddi desteklerinden dolayı TÜBİTAK ve KYK'a teşekkürlerimi sunarım. Tezimi proje olarak destekleyen TÜBİTAK (Proje No: 114M878) ve MEÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne [BAP, Proje No: 2015-TP2-1303] ilgi ve katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇ KAPAK	i
ONAY	i
ETİK BEYAN	ii
ETHICAL DECLARATION	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
TABLolar DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR	ix
<b>1. GİRİŞ</b>	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI</b>	<b>3</b>
2.1. Kömür	3
2.2. Kömürleşme	3
2.3. Kömürün Organik Yapısı	4
2.4. Kömürün Yakıt Dışı Kullanımı	5
2.5. Kömürden Aromatik Kimyasallar	7
2.6. Kömürden Jet Yakıtı	7
2.7. Karbon Malzemelerin Kaynağı Olarak Kömür	8
2.8. Kömürün Dönüşüm Prosesleri	9
2.8.1. Piroliz	9
2.8.2. Gazlaştırma	9
2.8.3. Sıvılaştırma	9
2.8.4. Çözücü Ekstrasyonu	10
2.9. Kömürün Demineralizasyonu ve Temiz Kömür Hazırlanması	11
2.10. Külsüz Kömürlerin Potansiyel Uygulamaları	13
2.10.1. Külsüz Kömürlerin Katalitik Gazlaştırılması ile Hidrojen Üretilmesi	13
2.10.2. Doğrudan Karbon Yakıt Hücrelerinde Külsüz Kömür Kullanımı	14
2.10.3. Anot Kok Üretiminde Külsüz Kömür	15
2.11. Önceki Çalışmalar	15
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM</b>	<b>17</b>
3.1. Deneysel Kısım	17
3.1.1. Geri Soğutucu altında Isısal Ekstrasyon	17
3.1.2. Külsüz Kömür Eldesi	18
3.1.3. Kül Analizleri	19
3.1.4. FTIR Analizleri	19
3.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar	20
<b>4. BULGULAR ve TARTIŞMA</b>	<b>21</b>
4.1. Tezin amacı	21
4.2. Tezin Önemi	21
4.3. Zonguldak Kömürünün Isıl Ekstraksiyonu	21
4.3.1. Tekli Çözücüler ile Yapılan Isıl Ekstraksiyon	21
4.3.2. Çözücü Karışımları ile Yapılan Isıl Ekstraksiyon	23
4.4. Hazırlanan Külsüz Kömürlerin Kül Miktarları	27
4.5. FTIR Analizleri	28
<b>5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER</b>	<b>31</b>
KAYNAKLAR	33
EKLER	39
ÖZGEÇMİŞ	40



## TABLULAR DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Tablo 3. 1. Deneyleerde kullanılan kömürün kaba analizleri	17
Tablo 3. 2. Elementel Analiz Sonuçları	17
Tablo 4. 1. Deneyleerde kullanılan çözücüler ve bazı özellikleri	22
Tablo 4.2. Zonguldak kömürünün çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen külsüz kömürlerin kül miktarları	28



## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Şekil 2.1. Kömürün organik yapısı için önerilen model yapılar (a: kovalent olmayan model, b: kovalent olmayan model, c: kombine model)	4
Şekil 2.2.Feng ve arkadaşları tarafından önerilen yapı	5
Şekil 3.1. Antisolvent kullanılarak çöktürülen ekstraktın vakum altında süzülmesi külsüz kömür hazırlanışı	18
Şekil 3. 2. Elde edilen külsüz kömür örneği	19
Şekil 3. 3. Ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılan çözücüler	20
Şekil 4.1. Zonguldak kömürünün dört farklı çözücü kullanılarak elde edilen ekstraksiyon verimleri	22
Şekil 4.2. Zonguldak kömürünün DMF/kinolin çözücü karışımları ile elde edilen ekstraksiyon verimleri	24
Şekil 4.3. Zonguldak kömürünün DMF/NMP çözücü karışımları ile elde edilen ekstraksiyon verimleri	25
Şekil 4.4. Zonguldak kömürünün NMP/Kinolin çözücü karışımları ile elde edilen ekstraksiyon verimleri	25
Şekil 4.5.Zonguldak kömürünün 1-MN/Kinolin çözücü karışımları ile elde edilen ekstraksiyon verimleri	26
Şekil 4.6.Zonguldak kömürünün 1-MN/NMP çözücü karışımları ile elde edilen ekstraksiyon verimleri	27
Şekil 4.7. Orijinal kömür ve hazırlanan külsüz kömürlerin FTIR spektrumları	29
Şekil 4.8.Ekstraksiyonlardan sonra geri kalan katı ekstraktların FTIR spektrumları	30

## SİMGELER ve KISALTMALAR

Kısaltma/Simge	Tanım
<b>NMP:</b>	N-metil-2-pirrolidon
<b>DMF:</b>	Dimetilformamid
<b>FTS:</b>	Fischer-Tropsch sentezi
<b>1-MN:</b>	1-metilnaftalin
<b>LCO:</b>	Hafif dönüşüm yağı
<b>CMNO:</b>	Ham metil naftalin yağı
<b>CS<sub>2</sub>:</b>	Karbondisülfür
<b>BTX:</b>	Benzen-Toluen-Ksilen
<b>TSE:</b>	Türk Standartları Enstitüsü
<b>ASTM:</b>	Amerikan Test ve Malzeme Kurumu



## 1. GİRİŞ

Kömür Dünya'da en çok bulunan ve geniş bir alana yayılmış bir fosil yakıttır. Kanıtlanmış rezervleri yaklaşık bin milyar tondur. Birçok ülkede kömür elektrik enerjisi üretiminde kullanılmaktadır. Bu ülkelerden bazıları; Güney Afrika (% 93), Polonya (% 92), Çin (% 79), Hindistan (% 69) ve Birleşik Devletler (% 49) [1]. Endüstrileşme ve nüfus artışı enerjiye olan talebi artırmasından dolayı, gelecekte kömür enerji üretiminde önemli bir bileşen olarak kalmaya devam edecektir. Kömürle çalışan elektrik santralleri 2006 yılında küresel elektrik üretiminin % 41'ini oluşturuyor iken, 2030'da %44'ü oluşturması beklenmektedir [2]. Kömürün sahip olduğu nem ve kül ısı değerinin düşmesine neden olurken, kömürün doğrudan kullanımı ile çevresel problemler ortaya çıkmaktadır. Kömürün yanması, partikül emisyonu, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, sera gazları, toksik metal emisyonu gibi çeşitli çevresel problemlere neden olur. Kömürün doğrudan kullanımından doğan bu tür problemlerden dolayı, kömürün iyileştirilmesi ve sonra kullanılmasına öncelik verilmelidir. Son zamanlarda, kömürleşme derecesi düşük linyit ve alt-bitümlü kömürlerin kötü özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik nem giderme, demineralizasyon, kükürt ve cıva gibi zararlı bileşenlerin giderilmesi gibi çeşitli çalışmalar yapılmaktadır.

Kömürde bulunan mineral maddeler kömürün kullanımında sınırlamalar getirmektedir. Örneğin, kömürün gaz türbinlerinde doğrudan yakılması sonucunda oluşan kül birikintileri, türbin bıçaklarında erozyona, korozyona ve kirlenmelere neden olmaktadır [3,4]. Kömürdeki mineralleri uzaklaştırmak, bu tür problemleri azaltacaktır. Kömür kullanımının çevresel olarak kabul edilebilir yolu, kömürün mineral madde içeriğinin azaltılmasıdır. Ayrıca mineral içeriği azaltılmış kömürlerin yanma verimleri de artmaktadır. Mineral içerikleri azaltılmış kömürler gaz türbinlerinde doğrudan yakıldıklarında %48 daha fazla verimle enerji üretilmekte ve salınan CO<sub>2</sub> emisyonu %25-35 daha az olmaktadır [5]. Mineral içerikleri azaltılmış kömürler, direkt karbon yakıt hücrelerinde kullanıldığında, net enerji üretiminde %60 daha fazla verim elde edilmektedir [6]. Ayrıca yapılan birçok kapsamlı çalışmalarda, demineralize olmuş kömürlerin, orijinal kömürler ile kıyaslandığında yanma, gazlaştırma ve kok üretim proseslerinde daha iyi performans gösterdiği rapor edilmiştir [7-9]. Kömürün temizlenmesi özellikle demineralizasyonu kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki genel yöntem ile yapılmaktadır [10]. Fiziksel temizleme işlemi genel olarak kömürün fiziksel prosesler ile temizlenmesidir.

Son yıllarda Japonya'da "HyperCoal" olarak isimlendirilen ve gaz türbinlerinde doğrudan kullanılacak külsüz kömür, çeşitli endüstriyel organik çözümler ile yapılan termal ekstraksiyon sonucunda elde edilmektedir [3,4]. HyperCoal, gaz türbinlerinde doğrudan yakılabilmekte ve bunun sonucunda daha az CO<sub>2</sub> emisyonu ile daha fazla güç elde

edilebilmektedir [11]. Bunun yanında düşük sıcaklıklarda yapılan gazlaştırmalarda ve sıvılaştırmalarda hammadde olarak, kok üretiminde ise katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [12]. Külsüz kömür elde etmek için yaygın olarak uygulanan yöntemler, endüstriyel organik çözücüler kullanılarak gerçekleştirilen ısıl ekstraksiyon işlemleridir. Bu çalışmada, Zonguldak kömüründen çeşitli polar/apolar çözücü ve çözücü karışımları kullanarak külsüz kömür çözücü ekstraksiyonu yöntemi ile hazırlanmıştır.



## 2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

### 2.1. Kömür

Kömür hem organik hem de inorganik bileşenlerden oluşmuş heterojen karmaşık yanabilen bir materyaldir. Kömürün farklı bileşenleri, kömürün gazlaştırma, sıvılaştırma ve yanma gibi davranışlarını etkilemektedir [13]. Kömür bitki materyallerinin bozulması ile oluşur ve linyit, alt bitümlü kömür, bitümlü kömür ve antrasit olma üzere dört ana sınıfa ayrılır [14].

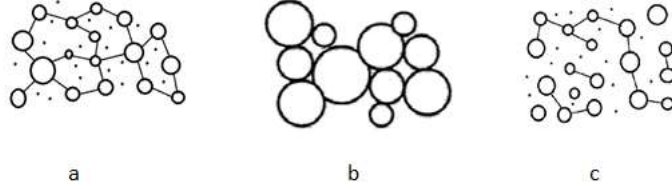
### 2.2. Kömürleşme

Kömür oluşumu bataklıklarda başlar. Bitkiler bataklıklarda öldükten sonra bakteri faaliyetleri sonucu, hidroliz, oksitlenme ve indirgenme süreçlerini içeren biyokimyasal değişikliklere uğrarlar ve böylece kömürleşmenin ilk basamağı olan turba gelişir. Turba, uzun bir jeolojik zaman dilimi içerisinde, artan sıcaklık ve basınç etkisi ile fiziksel ve kimyasal değişimlere uğrar ve son aşamada antrasit bazen de grafitte dönüşür. Turbanın linyit, alt bitümlü kömür ve bitümlü kömür aşamalarından geçerek antrasite dönüşmesi süreci kömürleşme olarak adlandırılmaktadır. Turbanın, kömüre dönüşebilmesi için havanın serbest oksijenin neden olacağı oksidasyondan korunmuş bitkisel materyalin bulunması gerekmektedir. Eğer bitkisel materyal korunmaz ise havanın serbest oksijeniyle parçalanmakta ve turba yerine CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O oluşur. Bitkilerin yapısından bulunan organik maddeler, bakteri faaliyetleri sonucu, hidroliz, oksitlenme ve indirgenme süreçlerini içeren biyokimyasal değişikliklere uğrayarak turba oluşur. Yüzeğe yakın bölgelerde oksijenli solunum yapan bakteriler etkili iken, derinlere doğru oksijensiz solunum yapan bakteriler etkin olmaktadır. Daha sonra turba, jeolojik ve kimyasal etmenlerin etkisi ile farklı kömür türleri oluşur. Turba sırası ile linyit, alt bitümlü kömür, bitümlü kömür ve antrasite dönüşür [15,16].

Bir kömürleşme derecesi genelde o kömürün rankı ile ifade edilir. Linyit, alt bitümlü kömür, taşkömürü, antrasit sözcükleri kömürleşme derecesini, yani rankını ifade etmektedir. Linyit düşük ranklı, buna karşılık antrasit yüksek ranklı bir kömürdür [16]. Kömür olgunlaştıkça yani kömürleşme derecesi artıkça, kömürün nem, uçucu madde, oksijen, hidrojen, azot ve kükürt içeriği azalmakta. Bunun yanında, karbon içeriği, ısıl değeri ve vitrinit yansıtması artmaktadır [17,18].

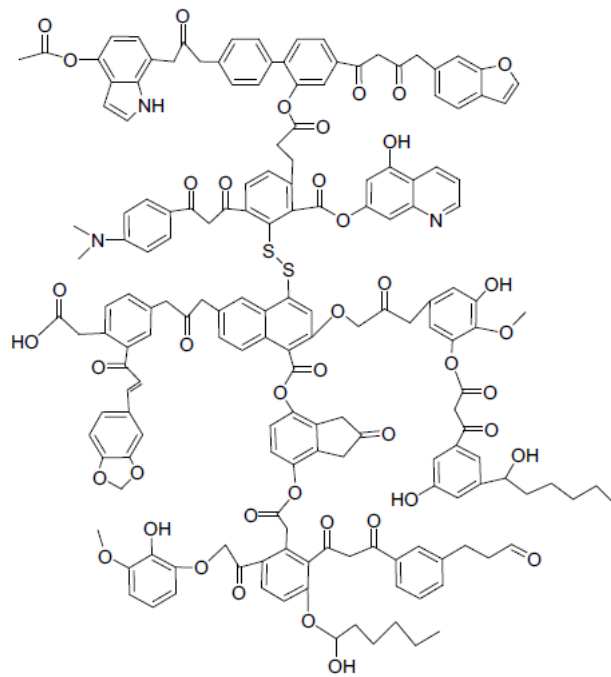
### 2.3. Kömürün Organik Yapısı

Kömürün kimyasal yapısını ve reaktivitesini daha iyi tanımlamak için, kömür için üç farklı model yapı önerilmiştir. Bu modeller; kovalent model, kovalent olmayan model ve kombine (kovalent ve kovalent olmayan modellerin birleşimi) modellerdir [19,20]



**Şekil 2.1.** Kömürün organik yapısı için önerilen model yapılar (a: kovalent model, b: kovalent olmayan model, c: kombine model)

En çok kabul gören, kovalent modelde kömür molekülleri birbirlerine kovalent bağlar ile bağlanarak bir makromoleküler ağ yapısı oluştururlar ve mobil faz yani küçük moleküler bileşikler moleküler ağ içinde hapsolmuş olarak bulunurlar. Makromoleküler yapı çözücü içinde çözünmez, fakat mobil faz ekstraksiyon yolu ile çözücü içine geçebilir. Genelde bu modele sahip kömürlerden düşük ekstraksiyon verimi elde edilir ve analizlerde küçük moleküller tespit edilmektedir [21]. Şekil 2.2’de Feng ve arkadaşlarının Shengli linyiti için önerdikleri model yapı gösterilmiştir. Bu modelde aromatik gruplar birbirlerine eter, alifatik, sülfid bağları ile birbirlerine kovalent olarak bağlanmışlardır.



**Şekil 2.2.**Feng ve arkadaşları tarafından önerilen yapı

Nishioka tarafından önerilen kovalent olmayan modelde ise kömür molekülleri birbirlerine Van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağı, aromatik $\pi$ - $\pi$  etkileşimleri ve yük transfer etkileşimleri gibi kovalent olmayan etkileşimler ile bağlanarak kovalent olmayan ağ yapısını oluştururlar [22,23]. Yapılan çalışmalar sonucunda, linyitlerin genelde kovalent modele ve bitümlü kömürlerinde kovalent modele sahip olduğunu göstermiştir. Bitümlü kömürlerin, karbon disülfür/NMP çözücü karışımı ile yüksek ekstraksiyon verimi vermesi bunu desteklemektedir [20-24]

Van Niekerk ve Mathews tarafından önerilen kombine modelde ise kovalent ve kovalent olmayan modellerin bir birleşimidir. Kombine modelde, bazı makromoleküller hem kovalent bağlar ve hem de kovalent olmayan etkileşimler ile bir ağ yapı oluşturur. Çok küçük moleküllerden büyük moleküllere kadar değişik boyutlardaki moleküller ağ yapısı içinde hapsolmuşlardır [19].

#### 2.4. Kömürün Yakıt Dışı Kullanımı

Kömür sadece yakıt olarak kullanılmaz, ayrıca özellikle aromatik kimyasallar, özel kimyasallar ve karbon bazlı bazı materyaller için önemli bir hammaddedir. Kömürün yakıt dışı bazı kullanım alanlarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz [25].

- ✓ Bitümlü ve yarı bitümlü kömürlerin karbonizasyonu ile metalürjik kok üretimi



- ✓ Aktif karbon, karbon moleküler elek gibi karbon bazlı materyallerin üretiminde
- ✓ Grafit, fulleren ve sentetik elmas gibi özel karbon bazlı materyallerin üretiminde
- ✓ Kömürü pirolizi ile diğer ürünler ile birlikte aromatik kimyasal hammadde üretimi
- ✓ Kömürün gazlaştırılması ile sentez gazı ve diğer kimyasalların üretimi
- ✓ Karbonizasyon, gazlaştırma ve piroliz sonucunda oluşan kömür katranının kullanımı ile fenolik ve aromatik bileşiklerin üretiminde
- ✓ Kömür katranını kullanılması ile zift, karbon ve aktif karbon elyafların üretimi
- ✓ Gübre olarak kullanılabilen hümik asitler ve kalsiyum hümatlar gibi hümik materyallerin üretiminde
- ✓ Kömür/polimer kompozitler ve kömür/iletken polimer kompozitler gibi kompozit materyallerin üretimi

Kömürden sıvı yakıt ve kimyasal üretmek için kullanılan yöntemlerden biride, kömürün dolaylı sıvılaştırılmasıdır. Kömürün dolaylı sıvılaştırılmasında, Güney Afrika'nın SASOL şirketi gelişmiş bir teknolojiye sahiptir ve şu an ticari olarak faaliyetlerini sürdürmektedir. SASOL tesislerinde, kömür Lurgi gazlaştırıcısı ile sentez gazı (CO-H<sub>2</sub> karışımı) üretmek üzere gazlaştırılır. Daha sonra üretilen bu sentez gazı demir bazlı katalizörler üzerinde Fischer-Tropsch sentezi (FTS) ile parafinik sıvı yakıtlara ve kimyasal hammaddelere dönüştürülür.

Son yıllarda alternatif bir yakıt olarak metil alkole ilgi giderek artmaktadır. Metil alkolün gerek otomobil motorlarında gerekse yakıt pillerinde doğrudan kullanımı için değişik çalışmalar yapılmaktadır [26]. Kömürün gazlaştırılması ile elde edilen sentez gazının işlenmesi ile metil alkol üretmek mümkündür. Kömürden elde edilen metil alkol, kükürt ve diğer safsızlıklardan arındırılmıştır. Metil alkol doğrudan yakıt olarak kullanılabilirdiği gibi, formaldehit, asetik asit, dimetil eter, etilen gibi kimyasalların üretiminde de kullanılabilir.

Kömürün yakıt harici, en önemli kullanım alanı karbonizasyon ile metalürjik kok üretmektir. Metalürjik kok, yüksek randımanlı makro-gözenekli bir karbon malzemesidir ve 1120 C'ye kadar olan sıcaklıklarda kömürün karbonizasyonu ile üretilir. Üretilen kokun yaklaşık %90'nı yüksek kok fırınlarında demir üretiminde kullanılmaktadır. Kullanım amaçları ise şöyledir [27];

- ✓ Cüruf ve metalin erimesi ve kimyasal reaksiyonlar için gerekli ısının sağlanmasında yakıt olarak
- ✓ Demir oksitlerin metalik demire indirgenmesinde
- ✓ Demiri karbürize ederek erime sıcaklığını düşürür

Kömürün kullanım alanlarından biride aktif karbon üretimidir. Aktif karbon çoğunlukla sıvı ve gaz fazı uygulamaları için adsorban olarak kullanılırlar. Özellikle su ve havanın

temizlenmesinde önemli uygulama alanına sahiptir. Aktif karbon üretmek için dünya çapında kullanılan kömür miktarı yılda yaklaşık 200.000 tondur [25].

## 2.5. Kömürden Aromatik Kimyasallar

Günümüzde aromatik kimyasalların üretiminde petrol hammamde olarak kullanılmasına rağmen, kömür katranı aromatik kimyasallar için önemli bir hammadde. Günümüzde benzen, tolüen ve ksilenlerin üretiminin %15'i ve diğer daha büyük aromatik bileşiklerin %95'i kömür katranından üretilmektedir [25-28]. Değişik kömür dönüşüm prosesleri sonucunda ele edilen çeşitli sıvı ürünler yüksek konsantrasyonlarda fenol, naftalin, fenantren, piren, bifenil, BTX (benzen, tolüen, ksilen) ve bunların türevleri içerir [29]. Kömürün düşük sıcaklık pirolizi ile elde edilen sıvı ürün, BTX, fenoller, alkilfenoller ve krezoller içerir [30]. Kömür türevi sıvılar içinde bulunan bu bileşiklerin birçoğu, değerli ürünlere dönüştürülebilirler. Örneğin, fenol fenolik reçineler yapmak için veya bisfenol A ve 2,6-ksilenol gibi aromatik polimerler ve plastiklerin üretiminde kullanılabilir. Kömür türevi sıvıların kullanımında karşılaşılan en önemli problemlerin başında, bu sıvıların yüzlerce bileşik içermesi ve bunları ayırmadaki problemlerdir. Ayırma işlemi zaman alıcı ve pahalıdır. Aromatikler bileşikler kömür sıvılaştırma ürünlerinin katalitik dehidrojenasyonu ve dealkilasyonu yoluyla yapılabilir. Örneğin kömür türevi sıvılardan elde edilen ağır nafta ve hafif yağın dehidrojenasyonu ile naftalin ve metilnaftalin üretilebilir. Ayrıca hafif destilat fraksiyonun dehidrojenasyonu ile konsantrasyonu düşük olan aromatik bileşiklerin konsantrasyonları artırılabilir. Örneğin, 2-metil-1, 2,3,4-tetrahidronaftalen, 6-metil-1, 2,3,4-tetrahidronaftalen, cis-2-metil-dekahidronaftalin ve trans-2-metil-dekahidro-naftalin hepsi 2-metilnaftaline dönüştürülebilir [31]. Sıvılaştırma ile elde edilen orta distilatların katalizör olmadan hidroalkilasyonu ile benzen, tolüen, inden, naftalin, metilnaftalin, bifenil, fluoren ve fenantren gibi aromatik bileşikler üretilmektedir [25].

## 2.6. Kömürden Jet Yakıtı

Kömürün sıvılaştırılması ile elde edilen ürünlerden biride jet yakıtıdır. Bu yakıtlar jet motorunda yakılırken oluşan yüksek sıcaklıklardan dolayı yakıtının bir kısmı bileşenleri yanmadan önce bozulabilir ve karbonize katı yapılar oluşturabilir. Oluşan bu yapılar motorun performansını düşürmekte, motor arızalarına ve hatta uçağın düşmesine neden olabilmektedir [32]. Bundan dolayı, jet motorlarında kullanılan jet yakıtlarının kararlı olması istenilir. Burgess ve Schobert, hidrojene kömür sıvılaştırmasından türetilen iki halkalı bileşiklerin, temelde alifatik bileşikler içeren petrol türevi jet yakıtına alternatif olarak termal olarak daha kararlı bir jet yakıtı olarak kullanılabileceğini önermektedir.[25]

Kömürden üretilen jet yakıtın petrol türevidir. Yakıt ile kıyaslandığında daha fazla doymuş halkalı yapılar içerdiği, buna karşılık petrolden elde edilen jet yakıtlarda daha fazla miktarda düz zincirli alkanların olduğu ve bunun sonucunda kömürden elde edilen yakıtın ısı kararlılığının daha yüksek olduğu saptanmıştır [33,34]. Bazı kömürler iki halkalı fraksiyonu oldukça seçici olarak sağlayabilir. Sıvılaştırma sırasında oluşan fenoller jet yakıtı elde edilecek ise mutlaka uzaklaştırılmalıdır. Otomobil motorları artık daha yüksek verimlilikle çalışmak için daha iyi benzin formülasyonlarına ihtiyaç duymakta ve kömürün sıvılaştırılması ile böyle bir benzini sağlanabilir.

## 2.7. Karbon Malzemelerin Kaynağı Olarak Kömür

Kömür katranının (>% 50) ana bileşeni olan zift, karbon endüstrisinde çeşitli karbonlu malzemelerin üretiminde kullanılır. Kok katkı maddeleri, karbon siyahı, gecikmiş kok, bağlayıcı zift, zift bazlı karbon elyafları, aktif karbon elyaflar ve özel karbonlar kömür katranından üretilmektedir. Yüksek fırın kok üretiminde zayıf koklaşabilir taş kömürü kullanmak için bir koklaştırma katkı maddesi gereklidir. Katkı maddesi koklaşmayan kömüre yapışarak, onun koklaşmasını sağlar. Kısmen hidrojenlenmiş ve yüksek aromatik içeriğine sahip kömür sıvılaştırmalarından elde edilen ürünler koklaştırmada katkı maddesi olarak kullanılabilir [35].

Kömürün sıvılaştırılması ile elde edilen kalıntısı şu anda petrolden elde edilen ve kaldırımda kullanılan asfalt için bir alternatif olarak önerilmektedir. Bu kömür sıvılaştırma kalıntılarında elde edilen asfaltların performanslarının iyi olmasına rağmen, içerdikleri ve kanserojen etkisi olan benzopirenden dolayı bir dezavantaja sahiptir [36,37]. Kömürden elde edilen diğer bir örnekte, zift bazlı karbon elyaftır. İki tip zift bazlı karbon elyaf bulunur. Bunlar izotropik ve yüksek performanslı anizotropiktir karbon elyaflardır. Hidrojene aromatikler, kontrollü polikondensasyondan sonra her iki elyaf türü için mükemmel bir kaynak olabilir. Zift içindeki azot bileşikleri, aktive karbon elyaf içinde aktif siteler sağlayabilecek özel bileşikler olabilir. Kaliteli elyaf elde etme için çok iyi bir saflaştırma gereklidir [38].

Zhou ve arkadaşları jet plazma ışınlamasını kullanarak kömür sıvılaştırma kalıntısından karbon nanofiberleri hazırlamışlardır [39]. Pang ve Wilson, benzer bir ışınlama işlemi yoluyla nanofiberlerin kömürden üretildiğini rapor etmişlerdir [40]. Sonuç olarak, kömür sıvılaştırma kalıntısı katma değeri yüksek karbon ürünleri için hammadde olarak büyük bir potansiyele sahiptir ve bundan dolayı bu potansiyel yeterince kullanılmalıdır.

## **2.8. Kömürün Dönüşüm Prosesleri**

### **2.8.1. Piroliz**

Piroliz, organik bir materyalin oksijensiz ortamda ısı etkisi ile bozundurulması işlemidir. [41]. Kömürün piroliz, çoğu dönüşüm işleminin başlangıcını oluşturduğundan önemlidir. Sıvılaştırmada, piroliz başlangıç ürünlerin verimlerini, bunların molekül ağırlıklarının dağılımlarını ve oluşan gaz türlerini kontrol eder [42]. Kömürün pirolizi ile gaz, sıvı ve katı ürünler oluşur. Piroliz sonucunda elde edilen sıvı üründe bulunan ana kimyasallar petrokimya endüstrisinde değerli hammaddeler olan benzen, tolüen, ksilen, fenolik bileşikler, naftalin, antrasen, fenantren, piren, bifenil ve bunların türevleridir [43] Piroliz gazı, karbon oksitler, hafif alifatik hidrokarbonlar, hidrojen ve kömür neminin buharlaşması ve çeşitli kimyasal tepkimler ve bozunmalar sonucunda oluşan su buharıdır. Piroliz gazı, kömür moleküllerinin ısı etkisi ile bozunması sonucu oluşur. Oluşan gaz ürünlerinden bazıları;  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_3H_8$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$  [44]. Piroliz ürün verimi ve ürünlerin dağılımları sıcaklığa, ısıtma hızına, kömürleşme derecesine, reaktör dizaynına, işlem süresine ve inert gaz akış hızına göre değişim göstermektedir. Bu değişkenlere dayanarak, piroliz yöntemlerini yavaş, flaş ve hızlı piroliz olmak üzere üç ana grup altında toplamak mümkün [45]

### **2.8.2. Gazlaştırma**

Kömürün temiz ve verimli bir yakıt olarak kullanılmasının en etkin ve temiz yöntemlerinden biri de kömürün gazlaştırılmasıdır [46]. Gazlaştırma çok eski bir yöntem olmasına rağmen halen gelişen bir teknolojidir. 19 yüzyılda kömüründen yanıcı gazlar elde edilerek, bu gazların aydınlatma amacıyla kullanılmaya başlanmıştır [47]. Kömürün gazlaştırılmasından elde edilen gerek çeşitli kimyasallar ve hidrojen gazı eldesi, gerekse sentetik gaz yakıtlar bütün dünyanın gündemindedir. Kömürün gazlaştırılması ile elde edilen gazlar, enerji üretmek için kullanılacağı gibi, etanol, metanol, benzin gaz yağı gibi sıvı ve dimetil eter sentetik doğal gaz gibi gaz yakıtlara dönüştürülerek de kullanılabilir [48]. Kömürün gazlaştırılması, çeşitli besleme gazları ile (örneğin hava, hava-su buharı karışımı veya zenginleştirilmiş oksijen içerikli hava) kömürü yüksek sıcaklıklarda (700-1000 °C) reaksiyona sokarak yanabilen gaz bileşenlerin oluşumunu sağlayan bir süreçtir. Yanıcı gazlar olan karbon monoksit, hidrojen ve metan, gazlaşmanın baskın ürünleridir.

### **2.8.3. Sıvılaştırma**

Kömürden sentetik ham petrol türevi yakıtlar elde etme yöntemlerden biride kömürün sıvılaştırılmasıdır. Böylelikle kömürden gaz veya sıvı fazda yararlı ürünler elde etmek

mümkündür. Kimyasal olarak bakıldığında, kömür ve petrol arasındaki temel farklılıklardan biri içerdikleri hidrojen içeriğidir. Petrolde H/C oranı 2 iken kömürde bu oran yaklaşık 0,75 civarındadır. Bundan dolayı, kömüründen petrol benzeri sıvı yakıtlar elde etmek için kömürün H/C oranının artırılması gerekir [49]. Kömürün sıvılaştırması için kullanılan iki temel yöntem vardır. Bu yöntemler, doğrudan (direkt) ve dolaylı (indirekt) sıvılaştırma yöntemleridir. Doğrudan kömür sıvılaştırması kömürün nispeten yüksek sıcaklık ve basınçta doğrudan hidrojenasyonunu ile sıvılaştırılmasıdır. Dolaylı kömür sıvılaştırma yöntemi ise kömürün oksijen ve buharla gaz haline getirilmesiyle başlar, daha sonra oluşan gazları (karbon monoksit ve hidrojen) Fischer-Tropsch sentezi gibi işlemlerle sıvılara dönüştürülür [50].

Doğrudan kömür sıvılaştırma, bir katalizörler varlığında uygun bir çözücü içerisinde 450-500 ° C'de ve genellikle 15-30 MPa H<sub>2</sub> basıncı altında yapılabilir [51]. Kömürün doğrudan sıvılaştırması ile elde edilen ürünler gaz (~%15), sıvı ürün (~%60) ve katı artık (~%25) olmak üzere üçe ayrılabilir [52]. Kömürün doğrudan sıvılaştırılmasını etkileyen faktörlerin başında, sıcaklık, basınç, katalizör, kömür tipi ve çözücü gelmektedir.

Kömürün sıvılaştırılması ilk olarak, 19. Yüzyılın sonlarına doğru kömürün koklaştırılması prosesinin yan ürünü olarak elde edilmiş ile başlamıştır [53]. Koklaşma prosesi ile yan ürün olarak sıvı ürünler elde edilmiştir. Kömürün doğrudan sıvılaştırılması ilk kez 1913 yılında Friedrich Bergius tarafından gerçekleştirilmiş ve 1931 yılında da bu çalışmalarından dolayı Nobel ödülü kazanmıştır.

Doğrudan sıvılaştırma ile sıcaklık ve basıncın etkisi ile kömürün karmaşık büyük organik yapısı daha küçük moleküllere parçalanarak düşük molekül ağırlıklı ürünler elde edilir. Bu sırada kovalent bağlar homolitik kırılmaya uğrayarak serbest radikaller oluşur. Bu radikaller ya ortamda bulunan hidrojen ile veya tetralin gibi bir çözücünden hidrojen alarak kararlı hale gelirler. Kararlı hale gelen bu moleküller, kömürün yapısında bulunan moleküllerden daha küçüktürler ve bir çözücüde çözünürler. Diğer taraftan, eğer hidrojen transferi gerçekleşmez ise serbest radikaller tekrar birleşerek daha büyük molekülleri oluştururlar ve bunun sonucunda sıvı ürün verimi düşer [54].

Kömürün dolaylı sıvılaştırma yöntemi ise, kömür önce buhar oksijen veya hava ile tepkimeye sokularak sentez gazı (CO + H<sub>2</sub>) üretilir. Elde edilen bu gaz içindeki safsızlıklar temizlendikten ve gerekli H<sub>2</sub>/CO oranı sağlandıktan sonra bir katalizör varlığında sıvı ürünlere dönüştürülür [55].

#### **2.8.4. Çözücü Ekstrasyonu**

Kömürün organik çözücüler ile ekstraksiyonu, külsüz kömür ve katma değeri yüksek ürünlerin üretimi gibi yeni kömür teknolojilerinin geliştirilmesinde ve kömürün kimyasal

yapısını araştırmada kullanılan yöntemlerden biridir. Kömürün kimyasal yapısını anlamak, kömürün kullanımından kaynaklanan dezavantajları en aza indirmek ve kömürlerin verimli dönüşüm süreçlerinin geliştirilmesinde çok önemlidir. Bazı organik moleküller ve bunların türevleri kömürden çözücü ekstraksiyon yöntemi ile izole edilebilir. Çözücü ekstraksiyonu ile izole edilen ve çözünen kısımların yapısından ve kompozisyonundan kömürün yapısı hakkında önemli bilgiler sağladığı gibi, çözünen bu kısımların katma değeri yüksek ürünlere dönüşümünü de kolaylaştırır [56]. Şimdiye kadar kömürün çözücü ile ekstraksiyonunda, karbon disülfür, benzen, n-heksan, tolüen, kloroform, tetrahidrofuran, NMP, piridin, metanol gibi çeşitli organik çözücüler kullanılmıştır [57]. Kömürlerin organik bir çözücü ile ekstraksiyonu sırasında kullanılan çözücü, kömür moleküller arasındaki hidrojen bağları, London kuvvetler, yük transfer etkileşimleri, pi-pi etkileşimleri ve iyonik kuvvetler gibi kovalent olmayan etkileşimleri kırar ve ekstraksiyon gerçekleşir. Eğer bu etkileşimler çözücü tarafından kolay kırılır ise ekstraksiyon verimi yüksek olur, aksi takdirde verim düşük olacaktır. Bazı kovalent olmayan etkileşimler öylesine güçlüdür ki geleneksel çözücülerle bozulamazlar, bu nedenle ekstraksiyon verimleri düşüktür. Çözücü ekstraksiyonunda polar, apolar ve çözücü karışımları gibi farklı çözücüler kullanılmaktadır. Polaritesi düşük veya apolar çözücüler kömürün çözücü ekstraksiyonunda daha az etkili olurken, polaritesi yüksek olan çözücüler daha etkili olduğu çeşitli çalışmalarda rapor edilmiştir [58,60].

Kömürün çözücü ekstraksiyonunu birçok faktörden etkilenir. Bu faktörlerden bazıları; kömürün yapısı (kömürleşme derecesi), kullanılan çözücü, çözücü-kömür oranı, ekstraksiyon sıcaklığı, ekstraksiyon süresi, kömürün parçacık boyutu, basınç, katalizör dür. Bunlar içinde en etkili olanları ise kömürün yapısı, çözücü ve ekstraksiyon sıcaklığıdır [61]. Değişik ekstraksiyon teknikleri kömürlerin çözücü ekstraksiyonunda kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları;

- ✓ Isısal ekstraksiyon [62,63]
- ✓ Mikrodalga destekli çözücü ekstraksiyonu [60,64]
- ✓ Ultrasonik destekli çözücü ekstraksiyonu [65]
- ✓ Süperkritik akışkan ekstraksiyonu [66,67]
- ✓ Basınçlı sıvı ekstraksiyonu [68]

## 2.9. Kömürün Demineralizasyonu ve Temiz Kömür Hazırlanması

Kömürün demineralizasyonunda temel olarak kullanılan iki kimyasal proses vardır. Bunlardan biri asit/alkali ile yıkama, diğeri ise çözücü ekstraksiyonudur. Bu proseslerden asit/alkali ile yıkama yöntemi en basit ve en eski kullanılan yöntemdir. Bu yöntemle mineral maddelerin doğrudan çözünmesi sağlanır. Bu işlemler sonunda kömürün mineral içeriğinin önemli oranda azaldığı belirlenmiştir [69,70]. Bu yöntemde 2001 yılı öncesine kadar kömürün

önce derişik bir asit veya bazla yıkanması ardından ise seyreltik bir asitle yıkanması işlemi yapılırdı. 2001-2003 yılları arasında geliştirilen yöntemde ise kömürden mineralleri uzaklaştırmak için daha çok HF ve HNO<sub>3</sub> kullanılmaya başlanmıştır. Alkali ile mineral uzaklaştırma işleminde ise önce NaOH ve Ca(OH)<sub>2</sub> çözeltileri ile yıkama ardından da seyreltik HCl veya H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile yıkama gerçekleştirilir. Bu yöntemde elde edilen ürünün kül içeriği yaklaşık olarak %0,5 dir. Diğer taraftan kullanılan güçlü asitlerin biyolojik olarak yapıyı bozmaları ve korozif etkileri ile ilgili endişeler ve atık çözücüler bir dez avantaj olarak karşımıza çıkmaktadır [58]. Asit/alkali ile yıkma yöntemi çeşitli faktörlere bağlıdır. Bunlar; işlem koşulları, kullanılan kimyasalların çeşidi ve konsantrasyonu, kömür tipi, tanecik boyutu ve kömüre bağlı olan metallerin türüdür [10].

Kömürün demineralizasyonunda bir diğer ana proses ise, organik çözücüler kullanarak önce kömürün organik kısmının çözülmesi ve ardından bir anti-solvent (su veya heksan) yardımı ile geri çöktürme ile elde edilen üründür. Bu ürün hypercoal veya külsüz kömür olarak adlandırılmaktadır. Bu tez kapsamında ise külsüz kömür olarak adlandırılacaktır. Bu proses, asit ile yıkama tekniğinin tam tersi bir tarzda, kömür matriksinden organik bileşenleri almak için organik çözücüler kullanılır. Mineraller ise organik çözücülerde ihmal edilecek düzeyde çözüldükleri için demineralizasyon sağlanır [71]. Bu proses kömürün sıvılaştırılma proseslerine benzemektedir. Çeşitli organik çözücüler kullanılarak yapılan çözücü ekstraksiyonu ile kül içeriği 200 ppm den daha az külsüz kömürler hazırlamak mümkündür. Külsüz kömürler, diğer ekstraksiyon çalışmalarında elde edilen katranımsı ekstraktların aksine, kömür gibi tozsuz bir yapıya sahiptir. Külsüz kömürlerin önemli özellikleri aşağıdaki gibidir [10].

- ✓ Kül içeriği 200 ppm veya daha az orana kadar düşer. Na ve K gibi alkali metallerin konsantrasyonu iyon değiştirme ile 0,5 ppm'e kadar düşer.
- ✓ Isıl değeri, orijinal kömüre göre %10-20 daha fazladır.
- ✓ İnorganik kükürt tamamen uzaklaşır.
- ✓ Ağır metallerin oranı 1/100 oranında azalır.
- ✓ Oldukça iyi tutuşma ve yanma özelliklerine sahiptir.
- ✓ Uçucu madde oranı fazla olduğu için ve kül içeriği yok denecek kadar az olduğu için iyi bir gazlaştırma hammaddesidir.

Külsüz temiz kömür elde etmek için, kömür örnekleri bazı polar ve apolar çözücüler ile ısı ekstraksiyona tabi tutulur. Kömürün çözücü ekstraksiyonu 1950'lerde Amerika Birleşik Devletlerinde, kömürün yakılması sırasında oluşan SO<sub>x</sub> emisyonlarını azaltmak için yüksek kükürtlü kömürlerden piritik kükürdü uzaklaştırmak için kullanılmaya başlanmıştır [61]. Çözücü ekstraksiyonu, çözücü ile kömür molekülleri arasında etkileşimler sonucunda meydana gelir. Kömür bir çözücü ile birlikte yumuşama sıcaklığı üzerine ısıtıldığında, kömürün yapısında bir gevşeme meydana gelir ve bunun sonucunda ekstraksiyon gerçekleşir [62]. Kömür

yapısındaki gevşeme iki şekilde gerçekleşir. Bunlar, ya çözücü yardımı ile gevşeme ve/veya ısı yardım ile gevşemidir. 1-MN gibi apolar çözücüler yalnızca ısı yardım ile kömürde bulunan aromatik gruplar arasındaki pi-pi ve hidrojen bağları gibi zayıf kovalent olmayan etkileşimleri kırarak gevşemeye neden olurlar. Bunun yanında NMP gibi polar bileşikler ise kömürde bulunan pi-pi, iyonik ve hidrojen bağlarını kırarak kömür moleküllerinin gevşemesine neden olurlar. Bundan dolayı, polar çözücüler kullanıldığında apolar çözücülere göre daha yüksek ekstraksiyon verimi elde edilmektedir [70,73].

Kömürün çözücü ile ekstraksiyonunu etkileyen en önemli parametrelerden biri de sıcaklıktır. Kömürün yumuşama sıcaklığı, ekstraksiyon verimini etkilemektedir. Kömürün yumuşama noktası, ekstraksiyon sıcaklığına yakın olduğu zaman, kömürün ekstraksiyon verimi daha yüksek olmakta [74]. Yoshida ve arkadaşları, kömürün yumuşama noktası ile ekstraksiyon verimi arasında yüksek bir korelasyon olduğunu belirtmişlerdir. Ekstraksiyon hızı ile kömürün yumuşama sıcaklığı arasında ters orantı olduğunu yani düşük yumuşama sıcaklığına sahip kömürlerden daha yüksek ekstraksiyon verimi elde edilebileceğini rapor etmişlerdir [5]. Düşük yumuşama sıcaklığı ile kömür molekülünün termal olarak gevşemesi daha kolay gerçekleşir ve bunun sonucunda ekstraksiyon verimi daha yüksek olur. Rahman ve arkadaşları yarı bitümlü bir kömürden külsüz kömür elde etmek için, 200 ile 450 °C arasında 1 saat boyunca 1-MN ile ekstrakte etmişlerdir. Bu çalışmada düşük sıcaklıklarda (300 °C altı) ekstraksiyon veriminin düşük olduğu ve sıcaklığın artması ile (300 °C üstü) veriminde artışı rapor edilmiştir. Bunun nedeni olarak, yüksek sıcaklıklarda çözücü kömür etkileşimlerinin arttığını göstermişlerdir [58]. Yüksek sıcaklıklarda çözücü kömürün gevşemesini sağlamakta ve bunun sonucunda çok sayıda küçük moleküller ve serbest radikaller kömür yapısından koparak çözücü ortamına geçer [3].

## **2.10. Külsüz Kömürlerin Potansiyel Uygulamaları**

Kömürün çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen külsüz kömürlerin çeşitli uygulama alanları bulunmaktadır. Bu tür kömürler sadece gaz türbinlerinde kullanılmamakta, ayrıca başka uygulama alanları da bulunmamaktadır. Örneğin, karbon yakıtlı pillerde karbon kaynağı olarak, sentez gazı üretiminde hammadde olarak, kok üretiminde, anot kok üretiminde uygulama alanı bulmaktadır.

### **2.10.1. Külsüz Kömürlerin Katalitik Gazlaştırılması ile Hidrojen Üretilmesi**

Kömür gazlaştırılarak sentez gazı ( $H_2$  ve  $CO$ ) üretmek mümkün. Kömürün buhar ile gazlaştırılması, gaz ürünündeki hidrojen gazının miktarının fazla olması nedeni ile tercih edilmektedir [75]. Kömürün buhar ile gazlaştırılması sonucu hidrojen ve  $CO$  yanında  $CH_4$  ve  $CO_2$



de oluşmaktadır. Oluşan bu ürünlerin toplam gaz ürün içindeki dağılımları, sıcaklık, basınç, kullanılan kömür ve gazlaştırıcıda meydana gelen reaksiyonlara göre değişim göstermektedir [76]. Buhar ile gazlaştırma oldukça endotermiktir ve katalizör kullanılmadığında gazlaştırmanın 800 °C'nin üzerinde yapılması gerekmektedir. Fakat katalizör kullanarak daha düşük sıcaklıklarda yapmak mümkündür.[77] En çok kullanılan katalizörler alkali (K, Na) ve toprak alkali (Mg, Ca gibi) metallere aittir. Bu katalizörlerin kullanıldığı katalitik gazlaştırma proseslerinde en büyük dezavantaj, katalizörlerin kömürün mineral madde içerisindeki alümina ve silika ile reaksiyona girerek deaktive olmasıdır. Bu bileşikler kömürdeki alümina ve silika içere mineral maddeler ile reaksiyona girerek kararlı potasyum veya kalsiyum alümina silikatlar oluştururlar, böylelikle hem katalizör deaktive olur hemde katalizörün geri kazanımı zorlaşır [78]. Bundan dolayı, gazlaştırma hammaddesi olarak kömür yerine kül içeriği azaltılmış külsüz kömürler kullanılması bu problemlerin oluşmasını engelleyecektir. Yapılan çalışmalar, hammadde olarak külsüz kömürler kullanıldığında, orijinal kömürlere göre daha iyi sonuçlar alındığını göstermiştir [79-80]. kül içeriği %0,05 olan külsüz kömürü 650-775 °C aralığında K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> katalizörlüğünde gazlaştırmışlardır. Külsüz temiz kömürlerin, orijinal kömüre göre daha iyi gazlaştığını ve dört kat daha hızlı gazlaştığını rapor etmişlerdir. Gazlaştırma ile elde edilen gaz ürünün içeriği %63 H<sub>2</sub>, %6 CO ve %30 CO<sub>2</sub> şeklinde bulunmuştur.

### **2.10.2. Doğrudan Karbon Yakıt Hücrelerinde Külsüz Kömür Kullanımı**

Doğrudan yakıt hücreleri, yakıtlardan yüksek verimle ve düşük emisyon ile elektrik enerjisi üreten sistemlerdir. Bu sistemler, katı yakıtlarda depolanan kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine bir yanma işlemi olmadan dönüştürürler [81]. Değişik tip yakıt hücreleri bulunmakla birlikte, hücrede kullanılan elektroda göre, yakıt hücreleri üç ana başlık altında incelenebilir. Bunlar, alkali, erimiş karbonat ve katı oksitlerdir [82]. Kömürün yakıt hücrelerinde katı yakıt olarak kullanıldığı değişik çalışmalar yapılmıştır [83,85]. Bu tür yakıt hücrelerinde, kömürün kullanımı bir dezavantajı hücre reaksiyonunun ardından oluşan kül kalıntısıdır. Bu kül, hücre reaksiyonlarını yavaşlatır ve engeller. Özellikle linyitler, anodik reaksiyonlar üzerinde önleyici bir etkiye sahip olan ve hücre elemanlarının korozyona neden olan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub> ve alkali oksitler gibi önemli miktarda yabancı madde ihtiva edebilmektedir [86]. Kömürü yakıt hücrelerinde daha etkili kullanmak için kömürde bulunan mineral maddelerin uzaklaştırılması gerekmektedir [85,87]. Kim ve arkadaşları, doğrudan karbon yakıt hücrelerinde külsüz kömürü katı yakıt olarak kullanmışlar ve hücre performansının arttığı rapor edilmiştir [88].

### 2.10.3. Anot Kok Üretiminde Külsüz Kömür

Karbon anotlar genelde alüminyum üretiminde kullanılmakta ve petrol koku bu tür karbon anotları üretmek için kullanılmaktadır. Alüminyum endüstrisinin ihtiyacını karşılamak için karbon anot üretiminde büyük miktarda koka ihtiyaç duyulmaktadır. Bu proses için petrol kokunun kalitesi ve kullanılabilirliği son yıllarda giderek artan bir endişe konusu olmuştur [10]. Ham petroldeki kirlilikler kok içinde yoğunlaşır ve alüminyum üretimi üzerinde istenmeyen etkilere neden olabilir. V ve Ni gibi metal safsızlıklar, karbon oksidasyon reaksiyonlarını katalize eder ve elektroliz hücresinde daha yüksek karbon tüketimine neden olur. Diğer safsızlıklar rafine edilmiş alüminyumda birikir ve değerini düşürebilir [89]. Alternatif olarak, kömür, kok spesifikasyonlarını karşılayabiliyorsa, anot üretimi için uygun bir karbon kaynağı olabilir. Andrews ve arkadaşları, çözücü ekstraksiyon yöntemi ile anot kok hazırlamışlardır. Bu çalışmada, kömür bir çözücü içinde çözülmüş, mineral madde ve reaksiyona girmemiş ürünler süzme ile uzaklaştırılmış ve geriye kalan temiz kömür sıvısı koka dönüştürülmüştür. Buradan elde edilen kok ile üretilen anot koku ile petrol kokundan elde edilen anot kokun özellikleri karşılaştırılmıştır. Bu çalışma ile kömürün külünden gelebilecek kirlilikler elimine edilerek, daha kaliteli anot koku üretmek mümkün olmuştur [89].

### 2.11. Önceki Çalışmalar

Kömürün organik çözücüler ile ısısalekstraksiyonu, külsüz kömür ve katma değeri yüksek ürünlerin üretimi gibi yeni kömür teknolojilerinin geliştirilmesinde de kullanılan yöntemlerden biridir. Şimdiye kadar birçok çalışmada, değişik organik çözücüler kullanılarak kömürün ısısal ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir.

Renganathan ve Zondlo, atmosfer basıncında reflux şartları altında NMP ile %50,9 kadar bir ekstraksiyon verimi elde etmişlerdir [61]. Cagniant ve arkadaşları[91], kömürleşme derecesine bağlı olarak NMP ile %30-40 arasında ekstraksiyon verimi elde etmişlerdir. Kltzkin[92], NMP ile Soxholet ekstraksiyonunda %25 verim elde etmiştir.

Bazı bitümlü kömürlerin ekstraksiyonunda tetralin, yarı bitümlü ve linyitlerin ekstraksiyonunda ise polar çözücü olarak karbol yağı kullanıldığında 350°C'de %65-80 verim elde edilmiştir [93]. Yoshida ve arkadaşları bazı bitümlü kömürleri 360°C'de 1-metil naftalin (1-MN) ve hafif dönüşüm yağı (LCO) gibi apolar çözücüler ile ekstrakte ettiğinde %60 lık bir verim, NMP ve ham metil naftalin yağı (CMNO) kullanıldığında ise %80 den fazla verim elde etmişlerdir [5]. Apolar bir çözücü olan 1-MN içerisine çeşitli oranlarda kinolin, fenol gibi polar bileşikler ilave edildiğinde ise, ilave edilen polar bileşiğin miktarının artması ile ekstraksiyon veriminin de lineer olarak arttığını belirtmişlerdir. Pasir yarı bitümlü kömürün 360°C'de CMNO

ile yapılan ısısal ekstraksiyonunda %54,3 verim elde edilirken, aynı şartlarda CMNO içine %20 NMP ilave edildiğinde ekstraksiyon verimi %64,2'ye yükselmiştir [4].Kashimura ve arkadaşları, 1-MN içine indol ve kinolin ilavesinin ekstraksiyon veriminin arttığını rapor etmişlerdir. İndolünkinoline göre daha etkin olduğu bu çalışmada gözlenmiştir [94].Shui ve arkadaşları, 1-MN içine değişik oranlarda metanol, NMP ve kinolin ilave edildiğinde ekstraksiyon veriminin önemli oranda arttığı rapor edilmiştir [96].

Oda sıcaklığında veya bunun biraz üzerinde yapılan ekstraksiyonlarda sadece bir tek çözücü kullanıldığında, ekstraksiyon verimi genelde oldukça düşüktür. Bu koşullarda kömürün organik çözücülerdeki, çözünürlüğünü artırmak değişik çözücü karışımlarının kullanıldığı çalışmalar yapılmaktadır. Iino ve arkadaşları, ilk kez 1984'de CS<sub>2</sub>-piridin, CS<sub>2</sub>-dimetilformamit, CS<sub>2</sub>-NMP gibi çözücü karışımlarının ekstraksiyon verimi üzerine etkisini incelemişlerdir ve çözücü karışımı kullanarak %60 gibi bir ekstraksiyon veriminin elde edilebileceğini göstermişlerdir [65]. Tek bir çözücü kullanıldığında bu şartlarda (oda koşullarında) bu kadar yüksek bir verim elde edilememiştir. Örneğin, piridin, DMF ve NMP tek olarak ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanıldığında sırasıyla %3, %2,6 ve %9,3 verim elde edilirken, bu çözücüler ile birlikte CS<sub>2</sub> kullanıldığında ekstraksiyon verimi %56'ya kadar çıkmaktadır. Chen ve arkadaşları, tetrasiyanoetilen (TCNE) ilavesinin, bitümlü kömürlerin NMP/CS<sub>2</sub> çözücü karışımındaki çözünürlüğünü %60'tan %80'e artırdığını saptamışlardır [96]. Giray ve arkadaşları, bazı kömürlerin NMP/CS<sub>2</sub> çözücü karışımı ile oda koşullarında ekstraksiyonunu incelemişlerdir [97]. Çok az miktarlarda aromatik amin ilavesi ile ekstraksiyon verimlerinin oda koşullarında arttığını bulmuşlardır. Takahashi ve arkadaşları[98], bazı lityum ve tetrabutylamonyumun değişik anyonlarla oluşturdukları tuzların, oda sıcaklığında NMP/CS<sub>2</sub> çözücü karışımına ilavesi ile ekstraksiyon verimlerinin arttığını rapor etmişlerdir. Bu bulgular kullanılan bazı tuzların, kömürün özellikle linyitleri şişirme ve ekstraksiyonun da kullanılabileceğini göstermiştir. Görüldüğü gibi bu çalışmalarda, oda sıcaklığında veya daha ılıman şartlarda NMP gibi bir çözücü ile birlikte bir veya iki ek çözücü kullanarak, deney şartlarındaki ekstraksiyon verimlerinde artışlar gözlemlenmiştir.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu çalışmada, boyutu <60 mesh olacak şekilde öğütülmüş Zonguldak taşkömürü kullanılmıştır. Öğütülen kömür örnekleri cam kavanozlar içerisinde, azot atmosferinde derin dondurucuda saklanmıştır. Çalışmada kullanılan kömürün kaba (proximate) analizleri TSE 1042 (kül tayini), TSE 711 (uçucu madde tayini) ve TS 701 (nem tayini) standartlarına göre yapılmıştır. Elementel analizleri TUBİTAK MAM da ASTM 5373'e göre yaptırılmıştır. Sonuçlar Tablo 1 ve 2 de verilmiştir.

**Tablo 3. 1.** Deneyleerde kullanılan kömürün kaba analizleri

Kömür	Kül (%wt, kb)	Uçucu Madde (%wt, kb)	Sabit Karbon* (%wt, kb)
Zonguldak	6,2	28,9	64,9

\*Farktan hesaplanmıştır, kb= kuru baz

**Tablo 3. 2.** Elementel Analiz Sonuçları

	Zonguldak Kömürü
C (% wt, kkb)	91,8
H (% wt, kkb)	3,9
N(% wt, kkb)	1,3
S (% wt, kkb)	0,7
O* (% wt, kkb)	2,3

\*Oksijen farktan hesaplanarak bulunmuştur. kkb= kuru külsüz baz

#### 3.1. Deneysel Kısım

##### 3.1.1. Geri Soğutucu altında Isısal Ekstrasyon

İki gram kömür örneği 40 mL çözücü kullanarak bir cam balon içinde geri soğutucu altında 1 saat süreyle ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon sonunda artık kömür, ekstrakttan cam elyaf süzgeç kâğıdından süzülerek ayrılmıştır. Artık kömür önce ekstraksiyonda kullanılan sıcak

taze çözücü ile ardından, aseton, sonra destile su, son olarak da su-metil alkol (1:1) ile yıkanarak 100 °C de vakum altına ağırlık sabit olana kadar kurutularak ağırlık kaybı belirlenmiştir. Ekstraksiyon verimi aşağıdaki eşitlik 1 ile hesaplanmıştır ve her bir deney 3 kez tekrarlanmıştır.

$$\%Verim = [(1-\text{martık}/\text{kömür})/1-(\%kül/100)] \times 100 \quad [1]$$

### 3.1.2. Külsüz Kömür Eldesi

Süzme ile katı artıktan ayrılan ekstrakt, bir miktar çözücü uzaklaştırıldıktan sonra antisolvent olarak, NMP kullanılan deneylerde su ve 1-MN kullanılan deneylerde ise n-hekzan ile çöktürülmüştür. Çöktürme işleminden sonra, karışım süzme ile birbirinden ayrılmış (Şekil 1), çöken katı kısım deionize su (1-MN ile elde edilen katı ekstraktlar için n-hekzan) ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde bir gece boyunca 80 °C de kurutulmuştur. Şekil 2 de, elde edilen külsüz kömür örneği gösterilmiştir. Külsüz kömür verimi eşitlik 2 ye göre hesaplanmıştır [90].

$$\% \text{ Külsüz Kömür (kkb) } = [\text{külsüz kömür} / \text{kömür} (1-\text{Kül} \times 0,01)] \times 100 \quad [2]$$



**Şekil 3.1.** Antisolvent kullanılarak çöktürülen ekstraktın vakum altında süzülmesi külsüz kömür hazırlanışı



**Şekil 3. 2.** Elde edilen külsüz kömür örneği

### **3.1.3. Kül Analizleri**

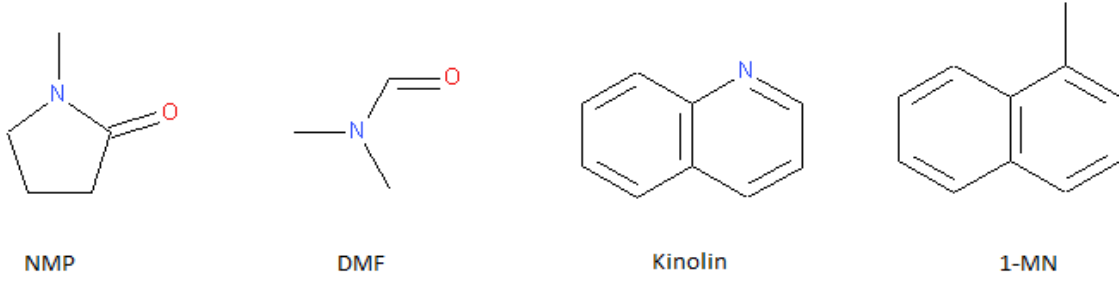
Kömürlerin ve ekstraksiyon sonrası elde edilen katı ekstraktların kül miktarı TSE 1042' ye göre yapılmıştır. Temiz ve kuru porselen kroze tartılmış, içine bir miktar örnek düzgün şekilde yayılmıştır. Kroze kül fırınına yerleştirildikten sonra, fırının sıcaklığı sırasıyla; 250 °C'ye kadar 30 dakika, 250°C'den 500 °C'ye kadar 30 dakika ve 500 °C'den 815 °C'ye kadar 60 dakika ısıtılmış ve fırın bu sıcaklıkta 60 dakika tutulmuştur. Kroze, fırından çıkarılmış ve bir desikatörde soğumaya bırakılmıştır. Soğuduktan sonra tartılmıştır. Her bir numune için kül tayini 3 kere tekrarlanmıştır.

### **3.1.4. FTIR Analizleri**

Orijinal kömür örneklerinin, ekstraksiyon sonrası çözünmeyen kısım olan artığın ve katı ekstrakstın FTIR analizleri Perkin-Elmer Spektrum 100 ATR kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma aralığı 4000-550 cm<sup>-1</sup> ve tarama sayısı da 4 olarak belirlenmiştir.

### 3.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

Ekstraksiyon çözücüsü olarak NMP, kinolin, dimetilformamid ve 1-MN kullanılmıştır. Bu çözücülerin moleküler yapıları ve kaynama noktaları Şekil 3.3. te verilmiştir. Bu çözücülerin yanında aseton, metanol ve destile su kullanılmıştır.



Şekil 3. 3. Ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılan çözücüler

## **4. BULGULAR ve TARTIŞMA**

### **4.1. Tezin amacı**

Bu çalışmada amaç, çözücü ekstraksiyon yöntemi ile Zonguldak kömüründen kül oranı azaltılmış, külsüz kömür olarak adlandırılan temiz katı kömür ekstraktları hazırlamaktır.

### **4.2. Tezin Önemi**

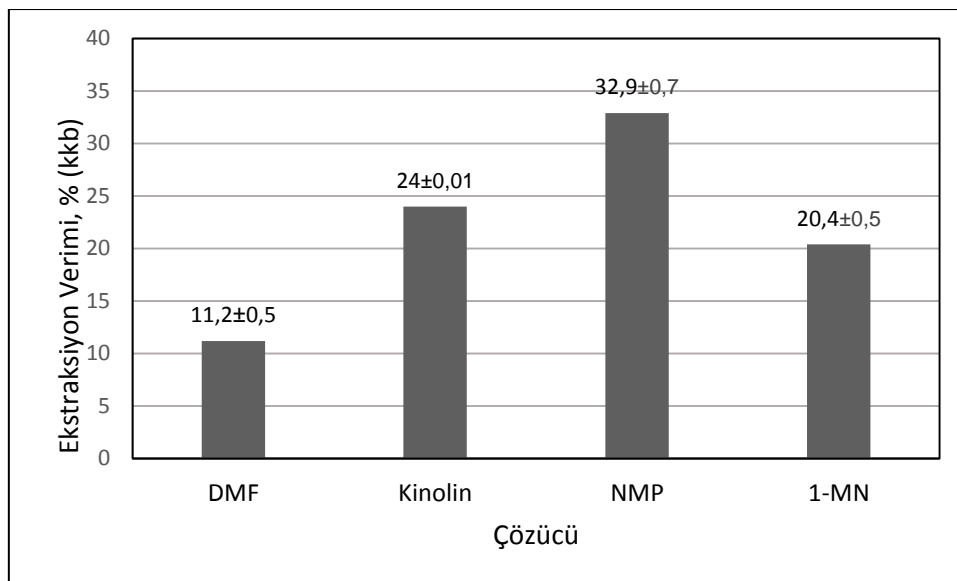
Kömür hem enerji hem de kimyasal hammadde kaynağı olarak bir potansiyele sahip olan önemli fosil yakıtlardan biridir. Fakat kömürlerdeki yüksek kül ve kükürt kömürün temiz bir enerji kaynağı olarak değerlendirilmemesine neden olmaktadır. Kömürde bulunan mineral maddeler, kömürün değişik proseslerde kullanımı sırasında verimde düşüş, çevresel etkiler gibi etkilere neden olmaktadır. Kömürün yanması sonucu oluşan külün taşınması ve bertaraf edilmesi de zordur. Bu çalışmada kömürden mineral giderme yöntemlerinden biri olan çözücü ekstraksiyonu yöntemi kullanılacaktır. Çözücü ekstraksiyon yöntemi ile Zonguldak kömüründen temiz kömür olarak kullanılabilir külsüz kömürler hazırlanacaktır. Kömürün mineral içeriğinin azaltılması hem dönüşüm proseslerinde verimi artıracaktır, hem de çevreye vermiş olduğu zararlar azaltılacaktır.

### **4.3. Zonguldak Kömürünün Isıl Ekstraksiyonu**

#### **4.3.1. Tekli Çözücüler ile Yapılan Isıl Ekstraksiyon**

Kömürden katma değeri yüksek, temiz ve çevreye duyarlı ürünler elde etmek için uygulanan yöntemlerden biride çözücü ekstraksiyonudur. Çeşitli ekstraksiyon yöntemleri uygulanmakla birlikte, bunlar arasında süper kritik gaz ekstraksiyonu [75], süper kritik akışkan ekstraksiyonu [67], ısısal ekstraksiyon [56] ve ılıman şartlarda yapılan çözücü ekstraksiyonu ile kömürden değerli ürünler elde edilebilir. Bu metodlar arasında düşük kaynama noktasına sahip çözücüler veya yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler ile düşük sıcaklıklarda yapılan çözücü ekstraksiyonları ile katma değeri yüksek ürünler elde etmede kullanılan ve düşük maliyetlerinden dolayı etkili ve uygun yöntemlerdir [21]. Bunun yanında, ılıman şartlarda yapılan çözücü ekstraksiyonu, ekstraktın ve artık maddenin karakterizasyonu yoluyla kömür yapısı hakkında değerli bilgiler elde etmek için kullanılan en önemli yöntemlerden biridir. Zonguldak kömürünün çözücü ekstraksiyonu polariteleri farklı dört ayrı çözücü ile yapılmıştır. Bu çözücüler, NMP, DMF, kinolin ve 1-MN dir. Şekil 4.1 de bu çözücüler kullanılarak elde edilen ekstraksiyon verimleri verilmiştir.





**Şekil 4.1.** Zonguldak kömürünün dört farklı çözücü kullanılarak elde edilen ekstraksiyon verimleri

Şekil 4.1 incelendiğinde en düşük ekstraksiyon verimi DMF kullanılarak elde edilmiştir. En yüksek ekstraksiyon verimi ise NMP kullanılarak elde edilmiştir. Kömürün çözücü ile ekstraksiyonunda ekstraksiyon verimini etkileyen parametrelerin başında, ekstraksiyon sıcaklığı, kömür tipi ve çözücü özellikleri gelmektedir. Tablo 4.1 de bu çalışmada kullanılan çözücülerin bazı özellikleri gösterilmiştir.

**Tablo 4.1.** Deneylerde kullanılan çözücüler ve bazı özellikleri

Çözücü	Kaynama Noktası, °C	Molar Hacim (cm <sup>3</sup> /mol)	Dipol moment, D
Kinolin	237	118,5	2,25
NMP	202	96,4	4,1
DMF	153	77,4	3,82
1-MN	240	139,8	0,37

Genel olarak polar çözücülerin kömürün çözücü ekstraksiyonunda apolar çözücülere göre daha etkili olduğu kabul görmektedir. Polar çözücüler kömürde bulunan polar gruplar ile özellikle oksijenli polar gruplar ile etkileşerek kömür molekülleri arasındaki hidrojen bağları ve iyonik etkileşimler gibi kovalent olmayan bağları kırarak kömürün makromoleküler yapısında gevşemeye neden olurlar ve ekstraksiyon gerçekleşir. Linyitlerinde oksijen içeren fonksiyonel grupların fazla olmasından dolayı polar çözücüler linyitlerin ekstraksiyonunda etkili olmaktadır. Şekil 4.1. incelendiğinde DMF oldukça polar bir bileşik olmasına rağmen elde edilen ekstraksiyon verimi en düşük olanıdır. 1-MN hemen hemen apolar bir çözücü olmasına rağmen ekstraksiyon verimi DMF'e göre oldukça yüksektir. Bizim bu çalışmada

kullanıldığımız kömür Zonguldak bitümlü kömürüdür ve oksijen içeriği %2,3'dür. Bu nedenle Zonguldak kömüründe oksijen içeren fonksiyonel grupların çok az olduğunu söylenebilir. Bitümlü kömürler daha çok aromatik gruplardan oluşmaktadır. Kömürleşme derecesi yüksek kömürlerde, karbon içeriğinin yüksek olması nedeniyle aromatik içerikleri fazladır ve bundan dolayı pi-pi ve yük transfer etkileşimleri dominanttır [99]. Kullanılan çözücüler içerisinde en yüksek ekstraksiyon verimi NMP kullanıldığında elde edilmiştir. NMP petrol sanayisinde, özellikle olefinlerin ve aromatik bileşiklerin ayrılmasında yaygın olarak kullanılan önemli bir çözücüdür [100]. NMP, kömür için aprotik polar bir çözücü olması yanında, iyi bir H-bağı akseptörüdür ve aromatik çekirdeğe karşı ilgisi vardır. NMP, aromatik halkalarla güçlü bir şekilde etkileşen bir pirolidon halkası içerir ve aromatik gruplar arasındaki yük transferini ve pi-pi etkileşimlerini kırar [65-102]. Aynı şekilde kinolin ve 1-MN sahip oldukları aromatik halkalar ile kömür ile pi-pi etkileşimleri yaparak kömürün çözünmesini sağlar. DMF, pi-pi etkileşimlerini diğer kullanılan çözücüler kadar kıramadığından ekstraksiyon verimi daha düşüktür.

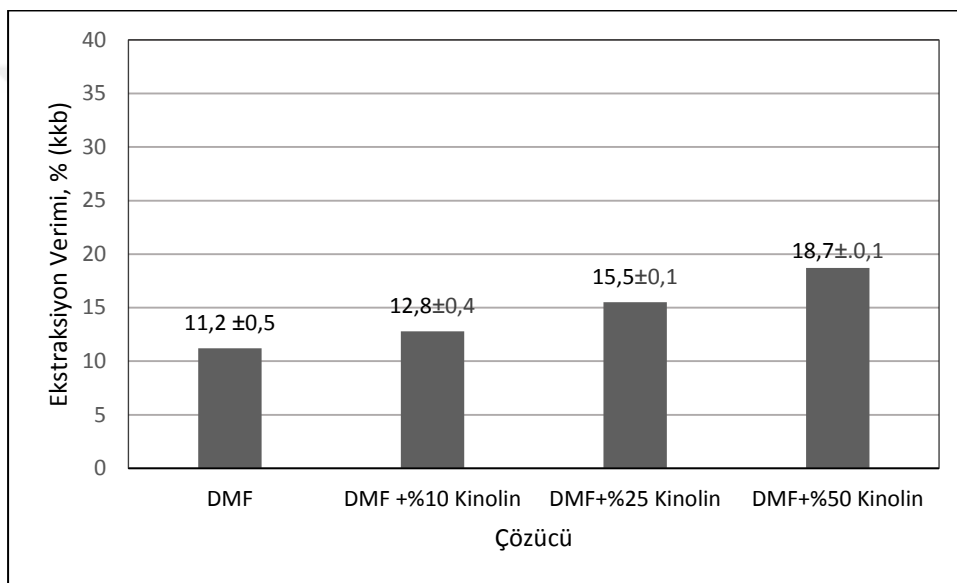
Kömürün çözücü ekstraksiyonunu etkileyen önemli parametrelerden biride sıcaklıktır. Kömürün ısı ile olan etkileşimi sonucu kömürün makromoleküler yapısı gevşemekte, kömürün çözücü içerisinde çözünmesi daha fazla olmaktadır. Sıcaklık artışı ile birlikte ekstraksiyon veriminin arttığı çeşitli çalışmalarda rapor edilmiştir [60-101]. Bu çalışmada ekstraksiyonlar atmosfer basıncı altında yapıldığından, ekstraksiyon sıcaklığı çözücünün kaynama noktasıdır. Yüksek sıcaklıklarda hem çözücü yardımı ile gevşeme hemde ısı yardımı ile gevşeme sonucunda kömürün makromoleküler yapısı gevşer ve çözünme gerçekleşir. Kinolin ve 1-MN'nin kaynama noktaları (sırasıyla 237 ve 240 °C) yüksek olduğundan ekstraksiyon sıcaklığının verimi etkilediğini ve yüksek ekstraksiyon verimine neden olduğu düşünülmektedir. NMP'in kaynama noktası daha düşük olmasına rağmen, elde edilen verim daha yüksektir. Bu nedenle NMP'in etkili bir çözücü olduğunu göstermektedir. Ayrıca NMP hem kinolin hemde 1-MN'e göre daha küçük bir molekül olduğundan kömür gözeneklerine daha kolay gir ebilmekte ve etkileşim daha fazla olmaktadır.

DMF'in hem molar hacminin küçük olması hemde polaritesinin yüksek olmasına rağmen (NMP'e yakın) bu çözücü kullanıldığında elde edilen ekstraksiyon verimi en düşüktür. DMF'in kaynama noktasının düşük olduğundan, ekstraksiyon sıcaklığı düşüktür. Bu nedenle verimin düşük olmasına neden olan etkenlerden biri olarak düşünülmektedir.

#### 4.3.2. Çözücü Karışımları ile Yapılan Isıl Ekstraksiyon

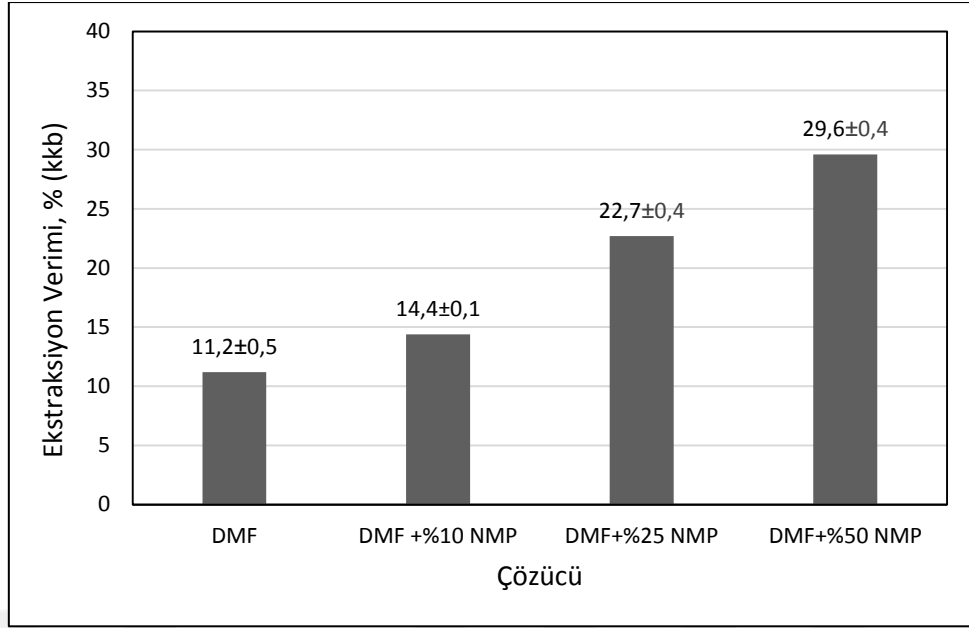
Çalışmanın bu aşamasında çözücü karışımları kullanılarak, Zonguldak kömürünün ekstraksiyonunda verimde artışlar hedeflenmiştir. Şekil 4.2 ve 4.3 de DMF ile birlikte kinolin ve

NMP kullanıldığında elde edilen ekstraksiyon verimleri gösterilmiştir. Şekil 4.2 incelendiğinde, DMF içine kinolin ilavesi ile ekstraksiyon veriminin de arttığı görülmekte. İlave edilen kinolin miktarı arttıkça ekstraksiyon verimi de artmakta ve %50 kinolin ilavesi ile verimde yaklaşık %7'lik bir artış sağlanmıştır. Kinolin aromatik halka ile kömürde bulunan ve DMF'in kıramadığı pi-pi etkileşimleri kırar ve ekstraksiyon veriminde artışa neden olur. DMF/kinolin (1:1) çözücü karışımının kaynama noktası 164 °C olarak ölçülmüştür. Sadece DMF kullanıldığında ekstraksiyon sıcaklığı 153 C iken, DMF/kinolin (1:1) çözücü karışımındaki ekstraksiyon sıcaklığı 164 °C'dir. Bu nedenle ekstraksiyon sıcaklığında yaklaşık 11 °C'lik bir artışa karşılık gelmekte. Ekstraksiyon sıcaklığındaki bu artış ekstraksiyon veriminin artmasına neden olan diğer bir faktör olarak düşünülmektedir.

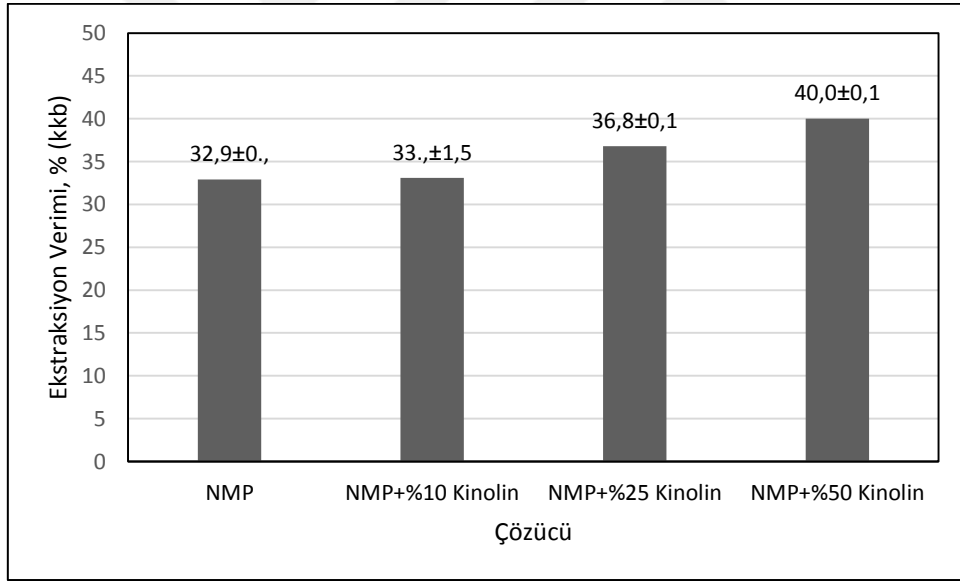


**Şekil 4.2.** Zonguldak kömürünün DMF/kinolin çözücü karışımları ile elde edilen ekstraksiyon verimleri

Şekil 4.3 incelendiğinde, NMP ilavesi ile ekstraksiyon veriminin arttığı ve NMP miktarının artması ile verimdeki artışın daha fazla olduğu görülmektedir. %50 NMP ilavesi ile ekstraksiyon veriminde yaklaşık olarak %18'lik bir verim elde edilmiştir. NMP etkili bir çözücü olduğundan DMF/NMP çözücü karışımı ile elde edilen ekstraksiyon verimi, DMF/kinolin çözücü karışımından elde edilen verimden yüksektir. DMF/NMP (1:1) çözücü karışımının kaynama noktası yani ekstraksiyon sıcaklığı 174 °C olarak ölçülmüştür. Buda NMP ilavesi ile ekstraksiyon sıcaklığında 21 °C lik bir artışa karşılık gelmekte ve sıcaklıktaki bu artış veriminde artmasına neden olmaktadır.



**Şekil 4.3.** Zonguldak kömürünün DMF/NMP çözücü karışımları ile elde edilen ekstraksiyon verimleri

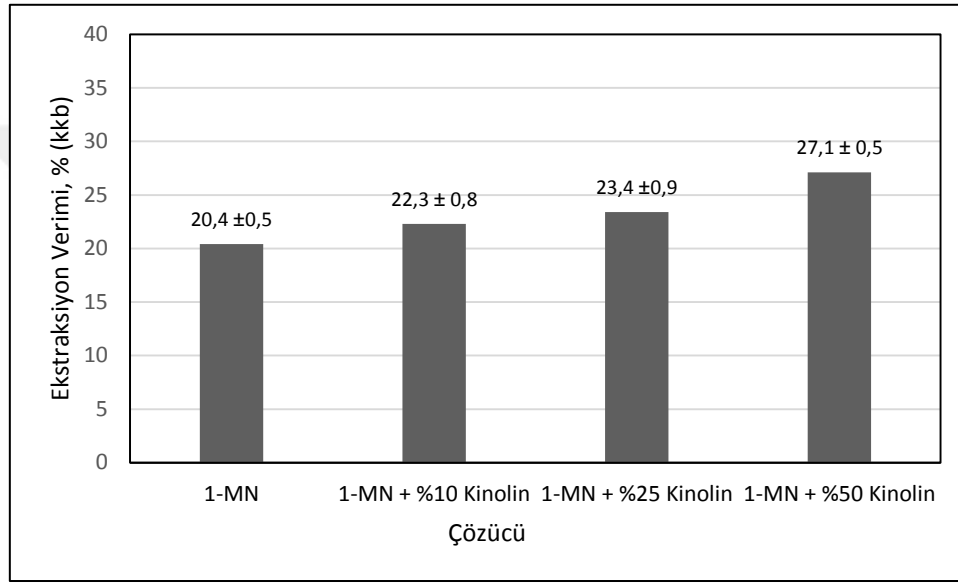


**Şekil 4.4.** Zonguldak kömürünün NMP/Kinolin çözücü karışımları ile elde edilen ekstraksiyon verimleri

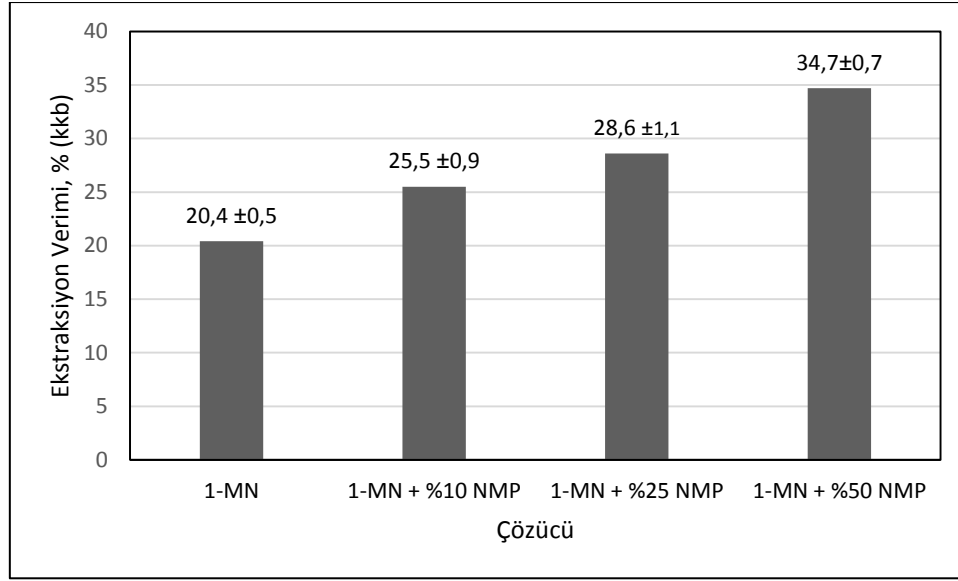
NMP/kinolin çözücü karışımı kullanılarak elde edilen ekstraksiyon verimleri Şekil 4.4'de gösterilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi, NMP/kinolin çözücü karışımı ile yüksek ekstraksiyon karışımları elde edilmiştir. Hem NMP hemde kinolin kömürde bulunan pi-pi etkileşimlerini kırdığından, her iki çözücü kullanıldığında ekstraksiyon verimi de artmıştır. Ayrıca NMP/kinolin (1:1) çözücü karışımının kaynama noktası 212 °C olarak ölçülmüştür. Bu nedenle kinolin ilavesi ile ekstraksiyon sıcaklığında 10 °C lik

bir atışa karşılık gelmekte. Bu sıcaklık artışında ekstraksiyon veriminin artmasına neden olan bir etken olarak düşünülmektedir.

Genel olarak kömürlerin apolar çözücüler kullanılarak yapılan ekstraksiyonlarda düşük verimler elde edilmektedir. Bundan dolayı, apolar çözücüler içerisine belirli miktarlarda polar çözücüler ilave edilerek, ekstraksiyon verimlerinde artışlar elde edilmektedir. Çalışmanın bu aşamasında, 1-MN ile birlikte NMP ve kinolin kullanılarak ekstraksiyon verimlerinde artışlar hedeflenmiştir. Şekil 4.5 ve 4.6 da sonuçlar gösterilmiştir.



**Şekil 4.5.** Zonguldak kömürünün 1-MN/Kinolin çözücü karışımları ile elde edilen ekstraksiyon verimleri



**Şekil 4.6.** Zonguldak kömürünün 1-MN/NMP çözücü karışımları ile elde edilen ekstraksiyon verimleri

Şekil 4.5 ve 4.6 da görüldüğü gibi, 1-MN içerisine polar çözücüler ilave edildiğinde ekstraksiyon verimlerinin artışı gözlenmiştir. 1-MN içerisine %50 kinolin ilave edildiğinde verim yaklaşık olarak %7 oranında artarken, NMP ilave edildiğinde ekstraksiyon verimi %14 oranında artmıştır. Görüldüğü gibi, NMP ilavesi, ekstraksiyon veriminde daha fazla oranda artışa neden olmuştur. 1-MN naftalin tek başına kullanıldığında, sadece pi-pi etkileşimleri ile kömürdeki moleküller arası kuvvetleri kırar. Bunun yanında hidrojen bağlar ve iyonik etkileşimler gibi moleküller arası etkileşimleri kırmada etkili değildir. İlave edilen bu polar bileşikler hem pi-pi etkileşimlerini hemde kömürde bulunan güçlü hidrojen ve iyonik bileşikleri kırarak kömürün çapraz bağ yoğunluğunu azaltır, bunun sonucunda da ekstraksiyon veriminin artmasına neden olmaktadır.

1-MN/NMP (1:1) ve 1-MN/kinolin (1:1) çözücü karışımlarının kaynama noktaları sırasıyla 212 ve 238 °C olarak ölçülmüştür. NMP ilavesi ile ekstraksiyon sıcaklığı düşerken (240 °C den 212 °C ye) , kinolin ilavesi ekstraksiyon sıcaklığında çok fazla bir değişikliğe neden olmamıştır. NMP ilavesi ile ekstraksiyon sıcaklığının düşmesine rağmen, verimin oldukça yükselmesi NMP'in oldukça etkili bir çözücü olduğunu göstermektedir.

#### 4.4. Hazırlanan Külsüz Kömürlerin Kül Miktarları

Tablo 4.2'de Zonguldak kömürünün ekstraksiyonu ile elde edilen katı ekstraktlarının kül miktarları verilmiştir. Zonguldak kömürünün ekstraksiyon öncesi kül miktarı %6,2'iken, sadece tek bir çözücü kullanılarak yapılan ekstraksiyonlardan sonra elde edilen külsüz kömürlerin kül değerleri %0,03 ile % 0,12 arasında değiştiği bulunmuştur. Üzülmez kömürünün kül miktarının

düşük olması, bu kömürden elde edilen külsüz kömürlerin de kül miktarlarının düşük olmasına neden olan etkenlerden biri olarak düşünülebilir.

**Tablo 4.2.** Zonguldak kömürünün çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen külsüz kömürlerin kül miktarları

Çözücü	Ekstraksiyon verimi, % (kkb)	Külsüz kömür verimi, % (kkb)	%Kül (kb)
NMP	32,9	31,1	0,09
DMF	11,2	10,8	0,13
Kinolin	24	22,2	0,12
1-MN	20,4	19,7	0,03

Çözücü ekstraksiyonu ile elde edilen külsüz kömürler içinde kül oranı en düşük olan, 1-MN kullanılarak elde edilen külsüz kömürlerdir. Polar çözücüler kullanıldığında elde edilen külsüz kömürlerin kül miktarları ise daha yüksektir ve %0,09 ile 0,13 arasında değişmektedir. Bu sonuçlar göstermiştir ki, çözücü ekstraksiyonu sırasında özellikle polar çözücüler kullanıldığında bazı kül materyalleri de ekstrakte edilebilmektedir. Alüminyum silikatlar ve silisyum mineralleri kömürlerde bulunan oksijenli fonksiyonel gruplara organik olarak bağlı bulunmaktadır. Çözücü ekstraksiyonu sırasında bu minerallerin yanında bir miktar kalsiyum ve demir atomları da ekstrakte olabilmektedir [102,103]. Hernandez ve arkadaşları, yapmış oldukları çalışmada çözücü olarak kinolin kullanıldığında kil minerallerinin de ekstrakte olabileceğini rapor etmişlerdir.

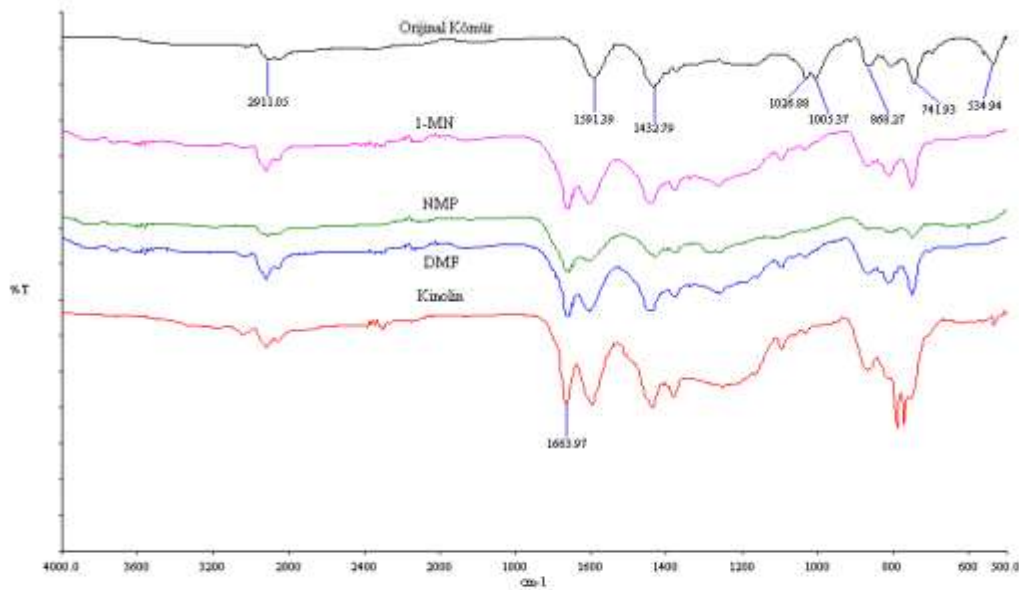
Polar çözücüler kullanılması ile elde edilen külsüz kömürlerin kül miktarlarına bakıldığında NMP ile elde edilen külsüz kömürün kül miktarı diğer çözücülere göre daha düşüktür. NMP ile elde edilen külsüz kömür miktarının fazla olması kül miktarının göreceli olarak düşük olmasına neden olmaktadır.

Tablo 4.2'de görüldüğü gibi, ekstraksiyon verimleri ile hazırlanan külsüz kömürlerin verimleri çok az da olsa farklıdır. Külsüz kömür hazırlama sırasında ekstraktlara ilave edilen antisolvent çözücüler (su veya hekzan) içinde bazı kömür moleküllerinin çözünmesi ve çökmemesi külsüz kömür verimlerinin ekstraksiyon verimlerinden düşük olmasına neden olan bir etken olarak düşünülmektedir.

#### 4.5. FTIR Analizleri

Zonguldak kömürünün, ekstraksiyon sonrası çözünmeden kalan artık ve külsüz kömürlerin FTIR spektrumları Şekil 4.6 ve 4.7 de verilmiştir. FTIR spektrumlarında görülen 2945-2850  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki iki pik  $\text{CH}_2$  ve  $\text{CH}_3$  gruplarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca 1440 ve

1370  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki bantlarda alifatik grupların varlığını göstermektedir. 3030  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki bant CH grubundan kaynaklanmaktadır. 1600  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki bant aromatik halkadaki C=C çift bağlarını göstermektedir, ayrıca 900-700  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki bantlar düzlem dışı aromatik C-H eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Kömürlere ait FTIR spektrumlarında minerallere ait pikleri de görmek mümkün. 1000-1030  $\text{cm}^{-1}$  arasında bulunan keskin pik Si-O-(kül) grubundan kaynaklanmaktadır [104].



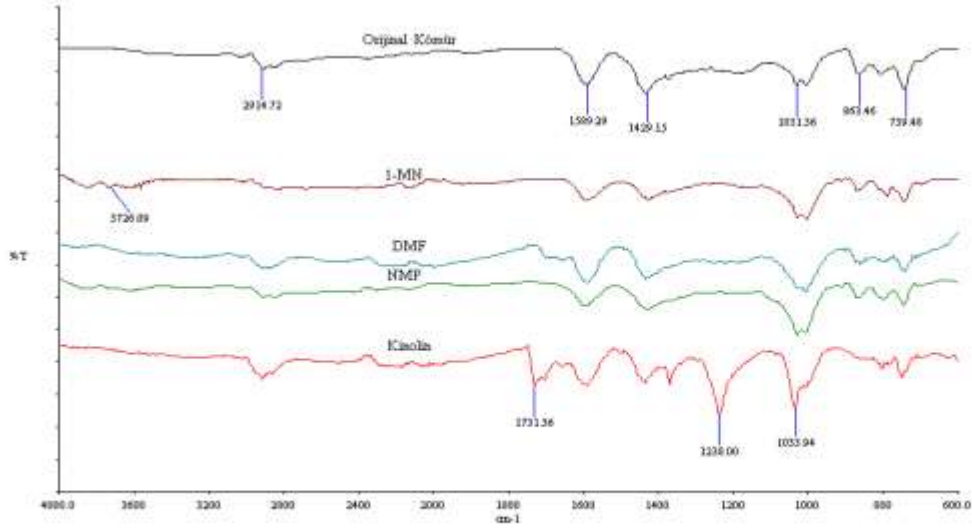
**Şekil 4.7.** Orijinal kömür ve hazırlanan külsüz kömürlerin FTIR spektrumları

Elde edilen külsüz kömürlerin FTIR spektrumları incelendiğinde mineral maddelerin uzaklaştığı ve kömürde bulunan yapısal birimlerde ait piklerin daha keskinleşmiş olduğu görülmüştür. Ekstraksiyonlardan sonra geriye kalan artıklarda ise mineral maddelere ait pikler daha keskin olarak görülmüştür. Özellikle 1000-1030  $\text{cm}^{-1}$  arasında bulunan pik Si-O-(kül) grubundan kaynaklanan pik orijinal kömür ve artık da görülürken, külsüz kömürde görülmemiştir. Bunun yanında, orijinal kömürde görülmeyen fakat külsüz kömürde görülen 1660  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki keskin pik -COOH grubundan kaynaklanmaktadır [105]. Bu nedenle kullanılan çözücülerin korboksilik grupların ekstrakte edildiğini göstermektedir.

Ekstraksiyonlardan sonra geriye kalan katı artıkların FTIR spektrumları incelendiğinde, Si-O-(kül) grubundan kaynaklanan pikın şiddetinin arttığı gözlenmiştir. Buda kömürün organik kısmının çözüldüğünü göstermektedir. NMP ve kinolin kullanıldığında daha yüksek bir



ekstraksiyon verimi elde edilmesi, daha fazla miktarda organik kısmının çözündüğünü göstermekte. Bundan dolayı da NMP ve kinolin ile ekstraksiyondan sonra elde edilen katı artıklardaki külden kaynaklanan pikin şiddeti daha keskindir.



**Şekil 4.8.** Ekstraksiyonlardan sonra geri kalan katı ekstraktların FTIR spektrumları

## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada Zonguldak kömürünün çözücü ekstraksiyonu, çeşitli çözücüler kullanılarak gerçekleştirilmiş ve ekstraksiyonlardan sonra külsüz kömürler hazırlanmıştır. Ekstraksiyon çözücüleri olarak 1-MN, DMF, NMP ve kinolin kullanılmıştır. Ayrıca çeşitli oranlarda NMP/kinolin, DMF/NMP, DMF/kinolin, 1-MN/NMP ve 1-MN/kinolin çözücü karışımları kullanılarak çözücü karışımlarının ekstraksiyon verimleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir.

1. Zonguldak kömürünün çözücü ekstraksiyonunda polar çözücülerin daha etkili olduğu gözlemlenmiştir. En yüksek ekstraksiyon verimleri polar çözücüler NMP ve kinolin kullanıldığında elde edilmiştir. En etkili çözücü olarak NMP belirlenmiştir.

2. Molar hacim, polarite gibi çözücü özelliklerinin ve ekstraksiyon sıcaklığının ekstraksiyon verimini etkileyen önemli parametreler olduğu gözlemlenmiştir. Örneğin DMF'nin polaritesinin NMP'ye yakın olmasına rağmen DMF ile elde edilen ekstraksiyon verimi oldukça düşüktür. Bunun da nedeni olarak ekstraksiyon sıcaklığından kaynaklandığını düşünmekteyiz. DMF ile yapılan ekstraksiyonlarda, ekstraksiyon sıcaklığı DMF'in kaynama noktası olan 153 °C'dir. Bu sıcaklıkta, kömürün makro moleküler yapısının gevşemesi daha az olduğundan ekstraksiyon verimi de düşüktür.

3. Çözücü karışımları ile ekstraksiyon verimlerinde artışlar elde edilmiştir. 1-MN tek başına kullanıldığında elde edilen ekstraksiyon verimi düşük iken, 1-MN içine ilave edilen NMP ve kinolin gibi polar bileşikler ile ekstraksiyon veriminde artışlar elde edilmiştir. NMP'nin kinoline göre daha etkili olduğu gözlenmiştir.

4. Elde edilen külsüz kömürlerin kül miktarları %0,03 ile 0,13 arasında değiştiği bulunmuştur. 1-MN ile elde edilen külsüz kömürün kül miktarı en düşük iken, polar çözücüler ile elde edilen külsüz kömürlerin kül miktarları daha fazladır. Bu nedenle polar çözücülerin bir kısım külü ekstrakte ettiğini göstermektedir.

Bu çalışmada deneyler açık hava basıncında yapıldığından, ekstraksiyon sıcaklığı çözücünün kaynama noktasıdır. Sıcaklık çözücü ekstraksiyonunda önemli bir parametredir ve ekstraksiyonu önemli oranda etkilemektedir. Göreceli olarak çözücülerin kömürün ekstraksiyon üzerine olan etkisinin araştırılması için, sabit bir sıcaklıkta deneyler yapılmalıdır. Bunun içinde sıcaklığın sabit olacağı kapalı sistemlerde deneyler yapılarak çözücülerin ekstraksiyon verimi üzerine olan etkisi daha net araştırılabilir.

Kömürden elde edilen katma değeri yüksek ürünlerden biri de külsüz kömürlerdir. Kömürden yüksek verim ile külsüz kömür elde etmek için ekstraksiyon veriminin yüksek olması hedeflenmelidir ve ekstraksiyon veriminin yüksek olacağı koşul arda ekstraksiyonlar gerçekleştirilmelidir. Elde edilen külsüz kömürler önemli bir gazlaştırma hammaddesi olarak

kullanılabilir. Böylelikle külsüz kömürlerin gazlaştırılması ile hidrojen gibi önemli bir gaz ürün elde edilebilir.



## KAYNAKLAR

- [1]. Bukhari, S. S., Behin, J., Kazemian, H., Rohani, S. (2015). Conversion of coal fly ash to zeolite utilizing microwave and ultrasound energies: A review. *Fuel*, 140, 250-266.
- [2]. Mehmood, S., Reddy, B.V., Rosen, M. A. (2012). Energy analysis of a biomass co-firing based pulverized coal power generation system. *Sustainability*, 4, 462-490.
- [3]. Okuyama N., Komatsu N., Shigehisa T., Kaneko T., Tsuruya S. (2004). Hyper-coal process to produce the ash-free coal. *Fuel Processing Technology*, 85, 947-967.
- [4]. Masaki, K., Yoshida, T., Li, C., Takanohashi, T., Saito, I. (2004). The effects of pretreatment and the addition of polar compounds on the production of "hypercoal" from subbituminous coals. *Energy & Fuels*, 18, 995-1000.
- [5]. Yoshida, T., Takanohashi, T., Sakanishi, K., Satio, I., Fujita, M., Mashimo, K. (2002). Relationship between thermal extraction yield and softening temperature for coals. *Energy & Fuels*, 16, 1006-1007.
- [6]. Wijaya, N., Zhang, L. (2011). A critical review of coal demineralization and its implication on understanding the speciation of organically bound metals and sub micrometer mineral grains in coal. *Energy & Fuels*, 25, 1-16.
- [7]. Koyano, K., Takanohashi, T., Saito, I. (2009). Catalytic hydrogenation of hypercoal (ashless coal) and reusability of catalyst. *Energy & Fuels*, 23, 3652-7.
- [8]. Sharma, A., Kawashima, H., Saito, I., Takanohashi, T. (2009). Structural characteristics and gasification reactivity of chars prepared from  $K_2CO_3$  mixed hypercoals and coals. *Energy & Fuels*, 23, 1888-1895.
- [9]. Takanohashi, T., Shishido, T., Saito, I. (2008). Effects of hypercoal addition on coke strength and thermoplasticity of coal blends. *Energy & Fuels*, 22, 1779-1783.
- [10]. Rahman, M., Pudasaine, D., Gupta, R., (2017). Review on Chemical Upgrading of Coal: Production Processes, Potential Applications and Recent Developments. *Fuel Processing Technology* 158, 35-56.
- [11]. Li, C., Takanohashi, T., Yoshida, Y., Saito, I., Aoki, H., Mashimo, K., (2004). Effect of acid treatment on thermal extraction yield in ashless coal production. *Fuel*, 83, 727-732.
- [12]. Sharma, A., Takanohashi, T., Morishita, K., Takarada, T., Saito, I. (2008). Low temperature catalytic steam gasification of hypercoal to produce  $H_2$  and synthesis gaz. *Fuel*, 87, 491-497.
- [13]. Cummings, J., Shah, K., Atkin, R., Moghtaderi, B. (2015). Physicochemical interactions of ionic liquids with coal; the viability of ionic liquids for pre-treatments in coal liquefaction. *Fuel*, 143, 244-252.
- [14]. Demirbas. (2007). Utilization of Coal as a Source of Chemicals. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 29(8), 677-684.
- [15]. Köksay, M., Kural, O. (Ed.). (1994). Origin of coal, Coal. İstanbul: İstanbul Technical University, 39-45.
- [16]. Ünalın, G. (2010). Kömür Jeolojisi, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü: Ankara, 1.Baskı. 121 s.
- [17]. Nakomen, E. (1971). Kömür. M. T. A. Ankara: Enstitüsü Matbaası, 1. Baskı, 348 s.
- [18]. Speight, J.G., Dekker, M. (First Ed.). (1983). The Chemistry and Technology of Coal. INC., New York, 528 s.

- [19]. Van Niekerk, D., Mathews, J. P. (2010). Molecular representations of Permian-aged vitrinite-rich and inertinite-rich South African coals. *Fuel*, 89, 73–82.
- [20]. Iino, M. (2000). Network structure of coals and association behavior of coal-derived materials. *Fuel Process Technology*, 62, 89–101.
- [21]. Liu, F., Wei, X., Fan, M., Zong, Z. (2016). Separation and structural characterization of the value-added chemicals from mild degradation of lignites: A review *Appl. Energy*, 170, 415–436.
- [22]. Nishioka, M. (1992). The associated molecular nature of bituminous coal. *Fuel*, 71, 941–948.
- [23]. Nishioka, M. (1993). The associative nature of lower rank coal. *Fuel*, 72, 1725–1731.
- [24]. Redlich, P., Jackson, W. R., Larkins, F. P. (1985). Hydrogenation of brown coal. 9. Physical characterization and liquefaction potential of Australian coal. *Fuel*, 64, 1383–1390.
- [25]. Schobert, H.H., Song, C. (2002). Chemicals and materials from coal in the 21. St. century. *Fuel*, 15-32.
- [26]. Chmielniak, T., Sciazko, M. (2003). Co-gasification of biomass and coal for methanol synthesis. *Appl. Energy*, 74, 393–403.
- [27]. Díez, M. A., Alvarez, R., Barriocanal, C. (2002). Coal for metallurgical coke production: predictions of coke quality and future requirements for cokemaking. *International Journal of Coal Geology*, 389–412.
- [28]. Wittcoff, H. A., Reuben, B. G. (1996). *Industrial organic chemicals*. New York: Wiley.
- [29]. Later, D. W., Lee, M. L., Bartle, K. D., Kong, R. C., Vassilaros, D. L. (1981). Chemical class separation and characterization of organic compounds in synthetic fuels. *Anal. Chem.* 53, 1612.
- [30]. Sato, Y., Kodera, Y., Kamo, T., Yamaguchi, H., and Tatsumoto, K. (1999). Chemicals from low temperature liquid-phase cracking of coals. Sixteenth Annual International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, PA.
- [31]. Nomura, M., Moritaka, S., Miura M. (1995). Catalytic Dehydrogenation of Coal Liquefied Products: An Alternative Route to Produce Naphthalenes from Coal, *Energy & Fuels*, 9, 936.
- [32]. Erbatur, O., Hesenov, A., Gül, Ö., Gafarova, P. (2005). Jet yakıt eldesi için kükürtlü linyitler, asfaltitler ve petrol ağır fraksiyonları karışımlarının katalitik hidrojenasyonu. TUBİTAK Proje No: MİSAG 233, Adana, 174 s.
- [33]. Song, C., Schobert, H. H. (1993). Non-fuel uses of coals and synthesis of chemicals and material *Fuel Process. Technology*. 34, 157-196.
- [34]. Gozmen, B., Artok, L., Erbatur, G., Erbatur, O. (2002). Direct liquefaction of high-sulfur coals: effects of the catalyst, the solvent, and the mineral matter. *Energy & Fuel*, 16, 1040–1047.
- [35]. Mochida, O. Okuma, S.H. Yoon Chemicals from direct coal liquefaction *Chem. Rev.*, 114 (2014), 1637-1672
- [36]. Yang, J. L., Wang, Z. X., Liu, Z. Y., Zhang, Y. Z. (2009). Sequential extraction and characterization of liquefaction residue from Shenmu–Fugu subbituminous coal. *Energy & Fuels*, 23.
- [37]. Mahlum, D. D., Wright, C. W., Chess, E. K., Wilson, B. W. (1984). Fractionation of skin tumor-initiating activity in coal liquids. *Cancer Res.*, 44, 5176.
- [38]. Mochida, I., Korai, Y., Ku, C. H., Watanabe, F., Sakai, Y. (2000). Catalysts in syntheses of carbon and carbon precursors *Carbon*, 38, 305.
- [39]. Zhou, Y., Xiao, N., Qiu, J., Sun, Y., Sun, T., Zhao, Z., Zhang, Y., Tsubaki, N. (2008). Preparation of carbon microfibers from coal liquefaction residue. *Fuel*, 87, 3474.

- [40]. Pang, L. S. K., Wilson, M. A. (1993). Use the "Insert Citation" button to add citations to this document. *Energy & Fuels*, 7, 436.
- [41]. Tchabda, A. H., Pisupati, S. V. (2014). A Review of Thermal Co-Conversion of Coal and Biomass/Waste. *Energies*, 7, 1098-1148.
- [42]. Soloman, P. R., Hamplen, D. G., Schlosberg, R. H. *Pyrolysis: Chemistry of Coal Conversion*, Plenum Press, New York.
- [43]. Cappiello, A., Mangani, F., Bruner, F., Bonfanti, L. (1996). New approach to the characterization of pyrolysis coal products by gas chromatography-mass spectrometry. *J Chromatogr A*, 736,, 185-194.
- [44]. Özdoğan, S., Karaosmanoğlu, F., Kural, O. (Ed.). (1998). *Kömürün Pirolizi: Kömür, Özellikleri, teknolojisi ve Çevre İlişkileri*, İstanbul, Özgün Ofset Matbaacılık A.Ş.
- [45]. Mushtaqa, F., Mata, R., Anib, F. N. (2014). A review on microwave assisted pyrolysis of coal and biomass for fuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39, 555-574.
- [46]. Zhang, J., Zhang, Jiguang; Li, Jianbo; Mao, Yandong; Bi, Jicheng; Zhu, Mingming; Zhang, Zhezi; Zhang, Li; Zhang, Dongke. (2017). Effect of CaCO<sub>3</sub> Addition on Ash Sintering Behaviour during K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Catalysed Steam Gasification of a Chinese Lignite. *Applied Thermal Engineering*, 111, 503-509.
- [47]. Podolski, W. F., Miller, S. A., Schmalzer, D. K., Fonseca, A. G., Conrad, V., Lowenhaupt, D. E., et al. (1998). Energy resources, conversion, and utilization. In: Perry, R. H., Green, D. W. (Ed.). *Perry's chemical engineers' handbook*. New York: McGraw-Hill,13-27.
- [48]. Pinto, F., Andre, R. N., Carolino, C., Miranda, M. (2014). Hot treatment and upgrading of syngas obtained by co-gasification of coal and wastes. *Fuel Processing Technology*, 126, 19-29.
- [49]. Berkowitz, N. (1979). *An Introduction to coal technology*. Academic Press: New York.
- [50]. Vasireddy, S., Morreale, B., Cugini, A., Song, C., Spivery, J. J. (2011). Clean Liquid Fuels from Direct Coal Liquefaction: Chemistry, Catalysis, Technological Status and Challenges. *Energy Environ. Science.*, 4(2), 311-345.
- [51]. Gozmen, B., Artok, L., Erbatur, G., Erbatur, O. (2002). Direct liquefaction of high-sulfur coals: effects of the catalyst, the solvent, and the mineral matter. *Energy & Fuel*,16, 1040-1047.
- [52]. Khare, S. and Dell'Amico, M. (2013). An overview of conversion of residues from coal liquefaction processes. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 91, 1660-1669.
- [53]. Dinçer, S., Bolat, E., Öner, M., Kural, O. (Ed.), (1998). *Kömürün Pirolizi: Kömür, Özellikleri, teknolojisi ve Çevre İlişkileri*. İstanbul: Özgün Ofset Matbaacılık A.Ş.
- [54]. Kabe, T., Ishihara, A., Qian, E. E., Sutrisna, I. P. and Kabe, Y. (2004). *Coal and Coal-Related Compounds*. Kodansha: Tokyo, 362 s.
- [55]. Ishihara, A., Qian, E. W., Sutrisna, I. P. and Kabe, Y., *Science*. (2004). *Coal and Coal-Related Compounds Structures, Reactivity and Catalytic Reactions*. 362 s.
- [56]. Wang, T. M., Zong, Z. M., Liu, F. J., Liu, C., Lv, J. H., Liu, J. (2015). Investigation on compositional and structural features of Xianfeng lignite through sequential thermal dissolution. *Fuel Process Technol*, 138, 125-132.
- [57]. Li, Z. K., Wei, X. Y., Yan, H. L., Wang, Y. G., Kong, J., Zong, Z. M. (2015). Advances in lignite extraction and conversion under mild conditions. *Energy & Fuels*, 29, 6869-6886.
- [58]. Rahman, M., Samanta, A., Gupta, R. (2013). Production and characterization of ash-free coal from low-rank Canadian coal by solvent extraction. *Fuel Processing Technology*, 115, 88-98.
- [59]. Li X, Zhu Z, Marco RD, Bradley J, Dicks A. (2010). Modification of coal as a fuel for the direct carbon fuel cell. *J Phys Chem A*.3855-3862.

- [60]. Sonmez, Ö., Gözmen, B., Çevik, T., Giray, E. S. (2016). Optimization of solvent extraction process of some turkish coals using response surface methodology and production of ash-free coal. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 11, 1001-1011.
- [61]. Renganathan, K., Zondlo, J. W., Mintz, E. A. Kneisl, P., Stiller, A. H. (1988). Preparation of an ultra-low ash coal extract under mild conditions. *Fuel Process. Technol.*, 18, 273-278.
- [62]. Yoshida, T., Takanohashi, T., Sakanishi, K., Saito, I., Fujita, M., Mashimo, K. (2002). The effect of extraction condition on 'HyperCoal' production (1)—under room temperature filtration. *Fuel*, 81, 1463-1469.
- [63]. Wang, Ya-Nan, et al. (2017). Extraction and Thermal Dissolution of Piliqing Subbituminous Coal. *Fuel*, 200, 282-89.
- [64]. Sönmez, Ö., Giray, E. S. (2011). Producing ashless coal extracts by microwave irradiation *Fuel*, 90, 2125-2131.
- [65]. Iino, M., Takanohashi, T., Ohsuga, H., Toda, K. (1988). Extraction of coals with CS<sub>2</sub>-N-methyl-2-pyrrolidinone mixed solvent at room temperature: Effect of coal rank and synergism of the mixed solvent. *Fuel*, 67, 1639-1647.
- [66]. Arin, G. and Demirbas, A. (2002). Fractionation and analysis of supercritical fluid extracts from lignite. *Energy Sources*, 24, 817-823.
- [67]. Giray, E. S. and Sonmez, O. (2004). Supercritical extraction of scrap tire with different solvents and the effect of tire oil on the supercritical extraction of coal. *Fuel Proc. Technol.*, 85, 251-265.
- [68]. Li, Y., Michels, R., Mansuy, L., Fleck, S., Faure, P. (2002). Comparison of pressurized liquid extraction with classical solvent extraction and microwave-assisted extraction-application to the investigation of the artificial maturation of Mahakam coal. *Fuel*, 81, 747-755.
- [69]. K.M. Steel, J.W. Patrick, (2001), The production of ultra clean coal by chemical demineralisation, *Fuel*, 80. 2019-2023
- [70]. Wijaya, N., Zhang, L. 2011. " A critical review of coal demineralization and its implication on understanding the speciation of organically bound metals and sub micrometer mineral grains in coal", *Energy and Fuels*, 25, 1-16.
- [71]. D. Smook, (2007), Removal of mineral material from solvent refined coal by solvent extraction *Fuel Processing Technology*. 795-798
- [72]. Li, C., Ashida, S., Iino, M., Takanohashi, T. (2000). Coal dissolution by heat treatments in n-methyl-2-pyrrolidinone, 1,4,5,8,9,10-hexahydroanthracene, and their mixed solvents: a large synergistic effect of the mixed solvents. *Energy & Fuels*, 14, 190-196.
- [73]. Li, C., Takanohashi, T., Saito, I., Iino, M., Aoki, H. And Mashimo, K. (2004). The Effects of Pretreatment and the Addition of Polar Compounds on the Production of "HyperCoal" from Subbituminous Coals. *Energy & Fuels*, 18, 97.
- [74]. Mochida, I., Takarabe, A., Taeshita, T. (1979). Solvolytic liquefaction of coals with a series of solvents. *Fuel*, 58, 17-23.
- [75]. Takarada, T., Tamai, Y., Tomita, A. (1985). Reactivities of 34 coals under steam gasification. *Fuel*, 64, 1438-1442.
- [76]. Wood, B. J., Sancier, K. M. (1984). The mechanism of the catalytic gasification of coal char: a critical review *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 26, 233-279.
- [77]. Corella, J., Toledo, J.M., Molina, G. (2006). Steam gasification of coal at low-medium (600-800 degrees C) temperature with simultaneous CO<sub>2</sub> capture in fluidized bed at atmospheric pressure: The effect of inorganic species. 1. Literature review and comments. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 6137-6146.

- [78]. Kim, K. T., Kim, K. H., Choi, J. O. (1989).  $K_2CO_3$  catalysed steam gasification of coal char. *Fuel*, 68, 1343-1346.
- [79]. Kopyscinski, J., Lam, J., Mims, C. A., Hill, J. M. (2014).  $K_2CO_3$  catalysed steam gasification of ash-free coal. Studying the effect of temperature on carbon conversion and gas production rate using a drop-down reactor. *Fuel*, 128, 210-219.
- [80]. Sharma, A., Takanohashi, T., Morishita, K., Takarada, T., Saito, I. (2008). Low temperature catalytic steam gasification of HyperCoal to produce  $H_2$  and synthesis gas. *Fuel*, 87, 491-497.
- [81]. Vu, D. C., Lee, C. G. Oxidation of ash-free coal from sub-bituminous and bituminous coals in a direct carbon fuel cell. *Korean J. Chem. Eng.*, 33, 507-513.
- [82]. Dudek, M., Tomczyk, P., Socha, R., Hamaguchi, M. (2014). Use of ash-free "Hyper-coal" as a fuel for a direct carbon fuel cell with solid oxide electrolyte. *Int. J. Hydrog. Energy*, 39, 12386-12394.
- [83]. Peelen, W. H. A., Olivry, M., Au, S. F., Fehribach, J. D., Hemmes, K. (2000). Electrochemical oxidation of carbon in a 62/38 mol % Li/K carbonate melt. *J. Appl. Electrochem.*, 30, 1389.
- [84]. Li, X., Zhu, Z. H., Marco, R. D., Bradley, J., Dicks, A. (2010). Evaluation of raw coals as fuels for direct carbon fuel cells. *J Power Sources*, 195, 4051-4058.
- [85]. Dudek, M. (2015). On the utilization of coal samples in direct carbon solid oxide fuel cell technology. *Solid State Ionics*, 271, 121-127.
- [86]. Li, X., Zhu, Z., Marco, R. D., Bradley, J., Dicks, A. (2010). Modification of coal as a fuel for the direct carbon fuel cell. *J Phys Chem.*, 114, 3855-62.
- [87]. Lee, I., Sunmi, J., Donghyuk, C., Hokyung, C., Sihyun, L., Kibong, L., Jiho, Y. (2014). Ash-free coal as fuel for direct carbon fuel cell. *Sci. China Chem.*, 57: (7), 1010-1018.
- [88]. Kim, J. P., Choi, H. K., Chang, Y. J., Jeon, C. H. (2012). Feasibility of using ash-free coal in a solid-oxide-electrolyte direct carbon fuel cell. *Int J Hydrogen Energy*, 37, 11401-11408.
- [89]. Andrews, R. J., Rantell, T., Jacques, D., Hower, J. C., Gardner, J. S., Amick, M. (2010). Mild coal extraction for the production of anode coke from Blue Gem coal. *Fuel*, 89, 2640-2647.
- [90]. Zhang, L., Kawashima, H., Takanohashi, T., Nakazato, T., Saito, I., Tao, H. (2008). Partitioning of Boron during the Generation of Ultraclean Fuel (HyperCoal) by Solvent Extraction of Coal. *Energy & Fuels*, 22, 1183.
- [91]. Cagniant, D.; Gruber, R.; Lacordairc, C.; Jasienko, S.; Machnikowska, H.; Salbut, P. D.; Bimer, J. and Puttmann, W. (1990). Solvolysis of 3 polish coal samples by treatment with n-methyl-2-pyrrolidinone and an NaOH/CH<sub>3</sub>OH mixture. *Fuel* 69, 902-910,
- [92]. Klotzkin, M. P. (1985), Solvent treatment of coals: 1. Effects on microporosity at ambient temperature. *Fuel* 64, 1092-1096.
- [93]. Miura, K., Shimada, M., Huan, H. (2001). *Ezz, Fuel* 80, 1573-1582.
- [94]. Kashimura N., Takanohashi T., Masaki K., Shishido T., Sato S., Matsumura A., Saito, I. (2006), "Relationship between thermal extraction yield and oxygen-containing functional groups", *Energy & Fuels*, 20, 2088-2092.
- [95]. Shui H, Wang Z, Wang G. (2006) Effect of hydrothermal treatment on the extraction of coal in the CS<sub>2</sub>/NMP mixed solvent. *Fuel*, 85, 1798-802.
- [96]. Chen, C., Kurose, H., Iino, M. (1999), "Pathway of TCNE interaction with coal to enhance its solubility in the NMP-CS<sub>2</sub> mixed solvent" *Energy Fuels*, 13, 1180-1183.
- [97]. Giray E.S.V., Chen C., Takanohashi T., Iino M. (2000), "Increase of the extraction yields of coal by the addition of aromatic amines" *Fuel*, 79, 1533-1538.



- [98]. Takahashi, K., Norinaga, K., Masui, Y., Iino, M. (2001), "Effect of addition of various salts on co-extraction with carbon disulfide/N-methyl-2-pyrrolidone mixed solvent" *Energy Fuels*, 15, 1441-1446.
- [99]. Koyano, K., Takanohashi, T., Saito, I. (2011). Estimation of the extraction yield of coals by a simple analysis. *Energy & Fuels*, 6, 2565-2571.
- [100]. Pande S., Sharma D.K. (2002). "Ethylendiamine-assisted solvent extraction of coal in n-methyl-2-pyrrolidone: synergistic effect of ethylendiamine on extraction of coal in n-methyl-2-pyrrolidone", *Energy Fuels*, 16, 194-204.
- [101]. Kim, S. D., Woo, K. J., Jeong, S. K., Rhim, Y. J., Lee, S. H. (2008). Production of low ash coal by thermal extraction with N-methyl-2-pyrrolidone. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25, 758-763.
- [102]. Yoshida, T., Li, C., Takanohashi, T., Mtsamura, A., Sato, S., Saito, I., Fujita, M. (2004). Effect of extraction conditions on "hypercoal" production (2)-effect of polar solvents under hot filtration. *Fuel Processing Technology*, 86, 61-72.
- [103]. Sakanishi K., Saito I., Ishom T., Watanabe I., Mochida I., Okuyama N., Deguchi T., Shimasaki K. (2002). Characterization and elution behaviors of organically associated minerals in coals during acid treatment and solvent extraction, *Fuel*, 81, 1471-5.
- [104]. Van Krevelen D.W. (1993). *Coal*, Elsevier, Amsterdam, :278,
- [105]. Cummings J, Tremain P, Shah K, Heldt E, Moghtaderi B, Atkin R, (2017). Modification of lignites via low-temperature ionic liquid treatment. *Fuel Processing Technology*; 155.51-58.

**EK1** Ekstraksiyonlarda kullanılan çözücü ve çözücü karışımlarının kaynama noktaları

Çözücü	Kaynama Noktası (°C)
<b>NMP</b>	<b>202</b>
NMP/%10 Kinolin	204
NMP/%25Kinolin	208
NMP/%50 Kinolin	212
<b>DMF</b>	<b>153</b>
DMF/%10 Kinolin	156
DMF/%25 Kinolin	159
DMF/%50 Kinolin	164
DMF/%10 NMP	159
DMF/%25 NMP	168
DMF/%50 NMP	174
<b>1-MN</b>	<b>240</b>
1-MN/%10 Kinolin	235
1-MN /%25 Kinolin	238
1-MN /%50 Kinolin	238
1-MN /%10 NMP	205
1-MN /%25 NMP	207
1-MN /%50 NMP	212
<b>Kinolin</b>	<b>237</b>

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı ve Soyadı** :Özcan YILDIZ

**Doğum Tarihi** : 11.05.1991

**E-mail** : Ozcnyldiz@hotmail.com

**Öğrenim Durumu** :Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Yüksek Lisans (2014-)

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	Fen Bilimleri	Gözcüler Lisesi	2005-2009
Lisans	Kimya	Mersin Üniversitesi	2010-2014
Yüksek Lisans	Kimya	Mersin Üniversitesi	2014-

**Görevler** :

Görev Ünvanı	Görev Yeri	Yıl

## ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

1. Yıldız, Ö., Sönmez, Ö., Çakır, M., Sönmez, B., Zonguldak Kömürünün 1-metil naftalin ile çözücü ekstraksiyonu. 1. Uluslararası Akdeniz Bilim ve Mühendislik Kongresi, 2016-10-26, 2016-10-28, Adana, Türkiye, 2016.

2. Yıldız, Ö., Sönmez, Ö., Çakır, M., Sönmez, B., Kömürün Bir Organik Çözücü İçindeki Çözünürlüğüne İyonik Sıvıların Etkisi. I. Uluslararası Akdeniz Bilim ve Mühendislik Kongresi, 2016- 10-26, 2016-10-28, Adana, Turkey, 2016.