

**ZONGULDAK KÖMÜRÜNÜN 1-METİLNAFTALİN
İÇİNDEKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNE İYONİK SIVILARIN
ETKİSİ**

MEHMET ÖZDEN ÇAKIR

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA BÖLÜMÜ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MERSİN

HAZİRAN – 2016

**ZONGULDAK KÖMÜRÜNÜN 1-METİLNAFTALİN
İÇİNDEKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNE İYONİK SIVILARIN
ETKİSİ**

MEHMET ÖZDEN ÇAKIR

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA BÖLÜMÜ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Danışman
Doç. Dr. Özgür SÖNMEZ**

MERSİN

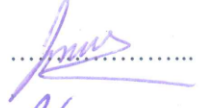
HAZİRAN – 2016

Mehmet Özden ÇAKIR tarafından Doç. Dr. Özgür SÖNMEZ danışmanlığında hazırlanan “Zonguldak Kömürünün 1-Metilnaftalin İçindeki Çözünürlüğüne İyonik Sıvıların Etkisi” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç.Dr. Arif HASANOĞLU



Doç.Dr. Özgür SÖNMEZ



Doç.Dr. Belgin Gözmen SÖNMEZ



Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 05./08/2016 tarih ve 2016.837/29 sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Ayla ÇELİK
Enstitü Müdürü

ZONGULDAK KÖMÜRÜNÜN 1-METİLNAFTALİN İÇİNDEKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNE İYONİK SIVILARIN ETKİSİ

Mehmet Özden ÇAKIR

ÖZ

Bu çalışmada Zonguldak kömürünün çözücü ekstraksiyonu ılıman koşullarda 1-metilnaftalin (1-MN), çeşitli organik çözücüler ve iyonik sıvılar birlikte kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Organik çözücü tipi, iyonik sıvı tipi ve kömür tipi gibi parametrelerin ekstraksiyon verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Ekstraksiyon verimleri kullanılan çözücüye, iyonik sıvıya ve kömüre bağlı olarak değişiklik göstermiştir. Zonguldak kömürünün ekstraksiyonunda, 1-MN içine ilave edilen N-metil-2-pirolidon (NMP) ve kinolin gibi polar aprotik organik çözücüler ekstraksiyon veriminde artışlara neden olmuşlardır. Bunun yanında, 1-MN içine ilave edilen iyonik sıvıların ise Zonguldak kömürünün ekstraksiyonunda etkili olmadığı gözlenmiştir. İyonik sıvıların etkisi Tunçbilek ve Afşin-Elbistan linyitleri gibi farklı kömürler kullanılarak da araştırılmıştır. Kullanılan bu üç kömür içinden, iyonik sıvılar Afşin-Elbistan linyitinin ekstraksiyonunda etkili olmuştur.

Anahtar kelimeler: Kömür, Çözücü Ekstraksiyonu, 1-Metilnaftalin, İyonik Sıvı

Danışman: Doç. Dr. Özgür SÖNMEZ, Mersin Üniversitesi, Kimya Ana Bilim Dalı

THE EFFECTS OF IONIC LIQUIDS ON THE DISSOLUTION OF ZONGULDAK COAL IN 1-METHYLNAPHTHALENE

Mehmet Özden ÇAKIR

ABSTRACT

In this work, the solvent extraction of Zonguldak coal was carried out by using 1-methylnaphthalene and its mixtures of aprotic polar organic solvents and ionic liquids mild conditions. The effects of organic solvent type, ionic liquid type and coal type on extraction yield were investigated. The extraction yield was found dependent on the coal type, organic solvent and ionic liquid type. During the extraction of Zonguldak coal, the addition of strongly polar solvents such as NMP and quinolone into 1-MN increased the extraction yield. But other side, it addition of ionic liquids into 1-MN didn't change on the extraction yield of Zonguldak coal. The effect of ionic liquids was investigated using various coals such as Tunçbilek and Afşin-Elbistan lignites. It was observed that ionic liquids were effective on the extraction of only Afşin-Elbistan lignite.

Key Words: Coal, Solvent Extraction, 1-Methylnaphthalene, Ionic Liquids

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Özgür SÖNMEZ, Department of Chemistry, University of 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 aileme, eşim Yasemin ALTUN ÇAKIR'a teşekkürlerimi sunarım.

Tüm çalışmalarında yanımda olan ve yardımlarını esirgemeyen sayın Özcan YILDIZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarında benden yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Özgür YILMAZ'a, Arş. Gör. Özkan GÖRMEZ'e ve değerli arkadaşlarım Esen Yıldız BEKFELAVİ'ye, Önder BAHÇECİ'ye, Simay ÖZDEMİR'e 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 TUBİTAK-BİDEB bölümüne teşekkürlerimi sunarım.

Tezimi proje olarak destekleyen MEÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne [BAP, Proje No: 2015-TP2-1170] ilgi ve katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZ	İ
ABSTRACT	İİ
TEŞEKKÜR	İİİ
İÇİNDEKİLER	İV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR	VIII
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
2.1. KÖMÜRÜN TANIMI VE OLUŞUMU	4
2.1.1. Kömürün Kimyasal Bileşenleri.....	5
2.1.2. Kömürün Makromoleküler Yapısı	6
2.1.2.1. Kovalent Olmayan Model.....	7
2.1.2.2. Kovalent Model Yapı	7
2.2. KÖMÜRÜN SIVILAŞTIRILMASI	11
2.2.1. Doğrudan (direkt) Sıvılaştırma	11
2.2.2. Dolaylı (indirekt) Sıvılaştırma	14
2.2.2.1. Fischer - Tropsch Sentezi (F-T)	14
2.2.2.2. Çözücü Ekstraksiyonu	15
2.3. İYONİK SIVILAR	16
2.4. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	18
3. MATERYAL VE YÖNTEM	23
3.1. EKSTRAKSİYON ÇALIŞMALARI	24
3.1.1. Geri Soğutucu Altında Isıl Ekstraksiyon	24
3.2. FTIR ANALİZİ	24
3.3. MATERYAL	24
3.3.1. Kullanılan Kimyasallar	24
3.3.1.1. 1-Metilnaftalin	24
3.3.1.2. 1-Butil-3-metil imidazolium klorür ([Bmim]Cl)	25
3.3.1.3. 1-Etil-3-metil imidazolium klorür ([Emim]Cl)	25
3.3.1.4. Metanol	26
3.3.1.5. Aseton	26

3.3.1.6. N-Metil-2-pirolidon(NMP).....	26
3.3.1.7. Kinolin.....	27
3.3.2. Kullanılan Cihazlar.....	27
3.3.2.1. FTIR (Kırmızı ötesi spektrometresi).....	27
3.3.2.2. Vakumlu Etüv.....	27
3.3.2.3. Diğer yardımcı gereçler.....	27
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	28
4.1. TEZİN AMACI.....	28
4.2. TEZİN ÖNEMİ.....	28
4.3. GERİ SOĞUTUCU ALTINDA ISIL EKSTRAKSİYON.....	28
4.4. İYONİK SIVILARIN EKSTRAKSİYON VERİMLERİ ÜZERİNE ETKİSİ ...	31
4.5. FTIR ANALİZLERİ.....	34
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	37
KAYNAKLAR.....	38
EKLER.....	44
ÖZGEÇMİŞ.....	45

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1.1. Türkiye'nin toplam enerji üretimi ve tüketimi (Mtoe)	1
Çizelge 1.2. Bölgelere göre Türkiye'nin linyit rezervleri	2
Çizelge 2.1. Farklı ranklardaki kömürlere ait kimyasal analiz sonuçları	5
Çizelge 2.2. Fischer-Tropsch sentezi ile elde edilen bazı ürünler	15
Çizelge 2.3. İyonik sıvıların bazı özellikleri	17
Çizelge 3.1. Deneysel olarak kullanılan kömürlerin kaba analizleri	23
Çizelge 3.2. Kömür örneklerinin elementel analiz sonuçları	23



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 Kömürleşme sürecinin şematik gösterimi	5
Şekil 2.2. Kovalent ve kovalent olmayan modeller	6
Şekil 2.3. Kovalent olmayan model ve moleküller arası kuvvetler	7
Şekil 2.4. Kovalent model ve moleküller arasındaki kovalent bağlar	8
Şekil 2.5. Fuchs ve Sandohoff tarafından önerilen model yapısı	8
Şekil 2.6. Given tarafından önerilen model yapısı	9
Şekil 2.7. Wisser tarafından önerilen model yapısı	10
Şekil 2.8. Kömürün sıvılaştırma tepkimesi	13
Şekil 2.9. Fisher-Tropsch sentezindeki temel reaksiyonlar	14
Şekil 2.10. İlk sentezlenen iyonik sıvı olan etil amonyum nitrat'ın kimyasal yapısı .	16
Şekil 2.11. İyonik sıvıları oluşturan bazı katyon ve anyonlar	18
Şekil 3.1. 1-Metilnaftalinin kimyasal yapısı	25
Şekil 3.2. 1-butil-3-metil imidazolium klorür'ün ([Bmim]Cl) kimyasal yapısı	25
Şekil 3.3 1-etil-3-metil imidazolium klorür'ün ([Emim]Cl) kimyasal yapısı	25
Şekil 3.4. Metanolün kimyasal yapısı	26
Şekil 3.5. Asetonun kimyasal yapısı	26
Şekil 3.6. N-Metil-2-pirolidonun(NMP) kimyasal yapısı	26
Şekil 3.7. Kinolinin kimyasal yapısı	27
Şekil 4.1. Çözücü karışımlarının Zonguldak kömürünün ekstraksiyon verimleri üzerine etkisi	30
Şekil 4.2. Zonguldak kömürünün 1-MN ve NMP ile ekstraksiyonunda elde edilen ekstraksiyon verimleri	31
Şekil 4.3. Zonguldak kömürünün 1-MN ile ekstraksiyonunda iyonik sıvıların etkisi	32
Şekil 4.4. Tunçbilek kömürünün 1-MN ile ekstraksiyonunda iyonik sıvıların etkisi	33
Şekil 4.5. Afşin-Elbistan kömürünün 1-MN ile ekstraksiyonunda iyonik sıvıların etkisi	33
Şekil 4.6. Deneylede kullanılan kömürlerin FTIR spektrumları	35
Şekil 4.7. Zonguldak kömürünün 1-MN/İyonik sıvı karışımı ile ekstraksiyonunda elde edilen katı artıkların FTIR spektrumları	35
Şekil 4.8. [(Bmim)]Cl'e ait FTIR spektrumu	36
Şekil 4.9. [(Emim)]Cl'e ait FTIR spektrumu	36

SİMGELER VE KISALTMALAR

1-MN	: 1-Metilnaftalin
NMP	: N-metil-2-pirolidon
Mtoe	: Türkiye'nin toplam enerji üretimi ve tüketimi
H/C	: Hidrojen/Kömür
IS	: İyonik Sıvı
DMN	: Dimetilnaftalin
LCO	: Hafif dönüşüm yağı
CMNO	: Ham metil naftalin yağı
TCNE	: Tetrasiyanoetilen
[Bmim]	: 1-butil-3-metilimidazolium
[Bmim][BF ₄]	: 1-butil-3-metil imidazolium tetrafloroborat
[E ₄ N][ESO ₄]	: Tetraetilamonyum etil sülfat
[Bmim]Cl	: 1-butil-3-metil imidazolium klorür
FT-IR	: Fourier transform infrared spektroskopisi

1. GİRİŞ

İnsan ihtiyacı için gerekli olan enerji birçok form ile günlük yaşamımızda yer almaktadır. Bunlardan bazıları enerji, sanayi, konut ve ulaşım gibi sektörlerde kullanılmaktadır. Sürdürülebilir bir kalkınma için sürdürülebilir enerji kaynaklarına ihtiyaç vardır. En önemli enerji kaynaklarından biri olan kömür, petrol gibi fosil yakıtlar sonludur, fakat bunun yanında su, rüzgâr, jeotermal ve güneş gibi enerji kaynakları yenilenebilir ve dolayısıyla sürdürülebilir olarak kabul edilir [1].

Türkiye elektrik enerjisini değişik kaynaklardan ve büyük oranda da fosil yakıtlardan sağlamaktadır. Toplam elektrik üretiminin yaklaşık %81'i termik santrallerden sağlarken, %18'i hidroelektrik santrallerinden karşılanmaktadır. Bunun yanında rüzgâr ve jeotermal enerjiden elde edilen elektrik, toplam üretilen elektriğin %0,27'sini oluşturmaktadır [2]. Hızlı ekonomik gelişmenin bir sonucu olarak Türkiye'nin elektrik enerjisine olan talebi yıllık %6-8 oranında artacağı öngörülmüştür [3]. Çizelge 1.1'de Türkiye'nin toplam enerji üretimi ve tüketimini gösterilmiştir [2]. Görüldüğü gibi 2015 yılı baz alındığında Türkiye'nin enerji üretiminin 39,08 Mtoe, tüketiminin ise 211,4 Mtoe olarak belirlenmiştir. Aradaki enerji farkını ise Türkiye'nin ithal etmesi gerekmektedir. Bu durum bize Türkiye net olarak enerji ithal eden bir ülke olduğunu göstermektedir.

Çizelge 1.1. Türkiye'nin toplam enerji üretimi ve tüketimi (Mtoe)

Enerji Kaynakları	Üretim		Tüketim	
	2010	2015	2010	2015
Kömür ve linyit	16,41	24,43	29,18	66,34
Petrol	2,69	0,86	31,78	64,68
Doğal gaz	0,93	0,17	33,81	66,76
Biokütle	4,81	4,16	4,81	4,16
Hidrolik	2,86	6,48	2,86	6,48
Jeotermal	0,8	1,12	0,8	1,12
Güneş ve rüzgâr	0,44	1,86	0,44	1,86
Toplam	29,24	39,08	106,34	211,4

Türkiye önemli büyüklükte linyit rezervine sahiptir ve toplam enerji üretiminde önemli oranda linyitlerden yararlanılmaktadır.

Türkiye'nin toplam linyit rezervi 8375 milyon ton ve bunun 7340 milyon tonu ekonomik oranda değerlendirilebilir durumdadır [4].

Türkiye'nin hemen her bölgesinde linyit yatakları olmasına rağmen en önemli linyit havzaları Afşin-Elbistan, Muğla, Soma, Tunçbilek, Seyitömer, Beypazarı ve Sivas havzalarıdır [5]. Çizelge 1.2'de bölgelere göre Türkiye'nin linyit rezervleri gösterilmiştir [4]. Türkiye önemli oranda linyit rezervlerine sahip olmasına rağmen, Türk linyitlerinin kül, nem ve kükürt içerikleri yüksektir. Bunun yanında ısıl değerleri de düşüktür. Bundan dolayı Türk linyitlerinin enerji üretimi amaçlı kullanılması sonucunda, yüksek oranlarda karbondioksit, azot ve kükürt oksitler yayılmaktadır. Bu da sera etkisi ve asit yağmurları gibi çeşitli çevre problemlerine neden olmaktadır. Bu nedenle Türkiye enerji üretmek için kömür ithal etmek zorundadır.

Çizelge 1.2. Bölgelere göre Türkiye'nin linyit rezervleri

Bölge	Toplam Rezerv, Mt
Marmara Bölgesi	825
Karadeniz	215
Orta Anadolu	1325
Güneydoğu Anadolu	53
Ege	2014
Doğu Anadolu	3580
Akdeniz	363
Toplam	8375

Yerli üretimi çok az olmasına rağmen, günümüzde elektrik üretiminde doğal gaz önemli bir yer tutmaktadır. Kömürün enerji amaçlı yakılması ile oluşan karbondioksit emisyonu, petrol ve doğal gaz gibi diğer fosil yakıtların yakılmasından oluşan karbondioksit emisyonundan fazladır. Örneğin 2005 yılında Türkiye' deki toplam CO₂ emisyonu 252,2 milyon tondur. Bunun %47'si kömürden, %42'si petrolden ve %11'i doğal gazdan kaynaklanmıştır [1].

Linyitler gibi kömürleşme derecesi düşük kömürlerin kullanımından kaynaklanan problemlerin nedenleri, linyitlerin yüksek kül, yüksek nem içeriği ve düşük kalori değerine sahip olmalarıdır. Buda linyitlerin endüstriyel uygulamalarında özellikle elektrik üretiminde kullanılmasını sınırlandırmaktadır. Fakat bunun yanında linyitlerin H/C oranlarının ve oksijen içeriğinin yüksek olması, yapısında alifatik ve aromatik gruplar gibi değerli kimyasallar bulundurması linyitleri sıvı

yakıtların ve kimyasalların hammaddesi olarak kullanılmasında ilgi çekici bir duruma getirmektedir [6,7].

Bu çalışmada ılıman şartlarda (yüksek sıcaklık ve basınç gerektirmeyen koşullar) Zonguldak kömürünün çözücü ekstraksiyonunda ürün verimini artırmak için 1-MN ile birlikte farklı çözücüler kullanılmıştır. Bunun yanında son yıllarda “çevre dostu” çözücüler ve katalizörler olarak çeşitli çalışmalarda kullanılan iyonik sıvılar (IS), organik çözücü ile birlikte kullanılarak, iyonik sıvıların kömürün çözücü ekstraksiyonundaki etkisi araştırılmıştır.



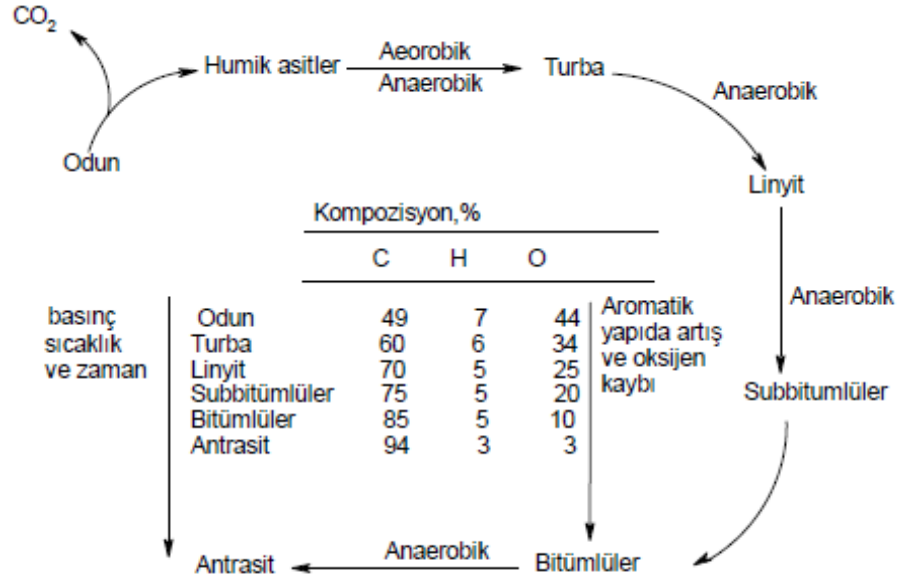
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1.KÖMÜRÜN TANIMI VE OLUŞUMU

Kömür, farklı organik ve inorganik maddelerden oluşmuş, karakterizasyonu oldukça zor heterojen karmaşık bir materyaldir [8]. Kömürü oluşturan temel element karbondur; karbonun yanında hidrojen, oksijen, kükürt ve azot elementleri de kömürün organik kısmında bulunur. Bitki kalıntılarından, kömürleşme denilen bir süreç sonunda kömür oluşur. Kömürleşme olayı, odun, turba gibi bitki kalıntılarının fiziksel, kimyasal ve biyokimyasal gelişmeye uğrayarak kömür haline gelmesidir.

Kömürün oluşumu bataklıklarda başlar ve kömürleşmenin ilk basamağı turba oluşumudur. Kömürleşme süresince bataklıklarda ağaçlar ve diğer bitkiler devrildikten sonra serbest oksijenin etkisinde kalırsa hızla çürüyüp bozulurlar. Yağ, reçine, mum gibi kısımlar bir ölçüde oksidasyona dayanabilirler. Bu sırada aerobik bakteriler ve bazı mantarlar bitkinin nişasta, selüloz, hemiselüloz, pektin, protein gibi bileşenlerini kolaylıkla bozar ve CO₂, CH₄, NH₃ ve H₂O oluştururlar. Derinlere doğru anaerobik bakterilerin etkinliği artar. Biyokimyasal olayların olduğu bu süreç turbalaşma evresi olarak tanımlanır [9].

Turbalaşma basamağını kömürleşme takip eder. Bu basamakta turba jeolojik ve kimyasal etmenlerin etkisi ile çeşitli derecedeki kömürlere (linyit, subbitümlü, bitümlü ve antrasit) dönüşür. Bu basamakta kömürleşmeye etki eden faktörler ise sıcaklık, zaman, basınç, gömülme derinliği ve jeolojik olaylardır. Bu nedenlerden dolayı kömürleşme sürecinde kömürleşme derecesi (rank) olarak adlandırılan farklılıklar olmaktadır. Kömürleşme derecesi arttıkça kömürün karbon içeriği artarken, hidrojen ve oksijen içeriği azalır. Şekil 2.1. de kömürleşme süreci şematik olarak gösterilmiştir [10].



Şekil 2.1 Kömürleşme sürecinin şematik gösterimi [10]

2.1.1. Kömürün Kimyasal Bileşenleri

Kömürlerin kalitesi ve özelliklerini ortaya koyan en önemli göstergelerden biride kömürün elementel içeriğidir. Çizelge 2.1'de kömürleşme dereceleri farklı kömürlere ait elementel analiz sonuçları verilmiştir. Çizelgeden de anlaşılacağı gibi kömür temel olarak karbon elementinden meydana gelmiştir. İçerisinde değişik oranlarda hidrojen, oksijen, azot ve kükürt elementleri bulunmaktadır.

Çizelge 2.1. Farklı ranklardaki kömürlere ait kimyasal analiz sonuçları [11]

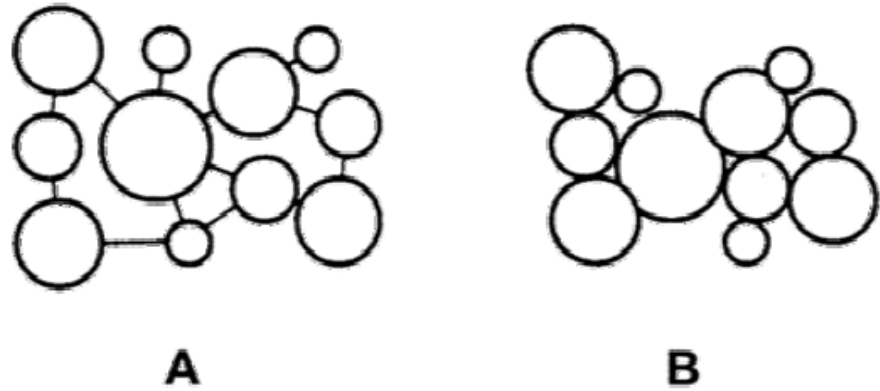
Örnek	Element, % (kuru külsüz baz)				
	C	H	O	N	S
Meta-antrasit	97.9	0.21	1.7	0.2	-
Antrasit	92.8	2.7	2.9	1.0	0.6
Semi antrasit	90.5	3.9	3.4	1.5	0.7
Düşük uçuculu bitümlü	90.8	4.6	3.3	0.7	0.6
Orta uçuculu bitümlü	89.1	5.0	3.6	1.7	0.6
Yüksek uçuculu bitümlü A	84.9	5.6	6.9	1.6	1.0
Yüksek uçuculu bitümlü B	81.9	5.1	10.5	1.9	0.6
Yüksek uçuculu bitümlü C	77.3	4.9	14.3	1.2	2.3
Altbitümlü A	78.5	5.3	13.9	1.5	0.8
Altbitümlü B	72.3	4.7	21.0	1.7	0.3
Altbitümlü C	70.6	4.8	23.3	0.7	0.6
Linyit	70.6	4.7	23.4	0.7	0.6

Bütün kömür çeşitlerinde aynı zamanda mineral madde de bulunmaktadır. Mineral madde, kömürdeki inorganik minerallerin ve elementlerin toplamı olarak değerlendirilir. Organik olarak bağ yapan karbon, hidrojen, oksijen, azot ve kükürt dışında tüm elementler mineral madde olarak tanımlanmaktadır [12].

Kömürde bulunan en yaygın mineral maddeler, killer, kuvarslar, karbonatlar, sülfid mineralleridir. Killer, genel formülü $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$ olan alüminyum silikatlardır. Karbonat mineralleri, $CaCO_3$, $FeCO_3$, $MgCO_3$ gibi metal karbonatlardır. FeS_2 gibi demir sülfidler, sülfid minerallerini oluştururlar ve kömürdeki inorganik kükürdün ana kaynağıdır [10].

2.1.2. Kömürün Makromoleküler Yapısı

Yaklaşık 60-70 yıldan beri kömür üzerine yoğun çalışmalar yapıyor olmasına rağmen kömür yapısının karmaşıklığı ve kömürün heterojen özelliğinden dolayı, kömürün moleküler yapısı tam olarak anlaşılmış değildir. Kömürlerin ısı ile olan etkileşimi veya çözücü ile ekstraksiyonu sonucunda reaktifliğindeki ve ürün dağılımındaki değişimler genelde kömürün makro moleküler yapısındaki değişimler ile açıklanmaktadır [13]. Kömürün moleküler yapısı için iki tür model yapı önerilmektedir. Bu modeller kovalent (A) ve kovalent olmayan (B) modellerdir.

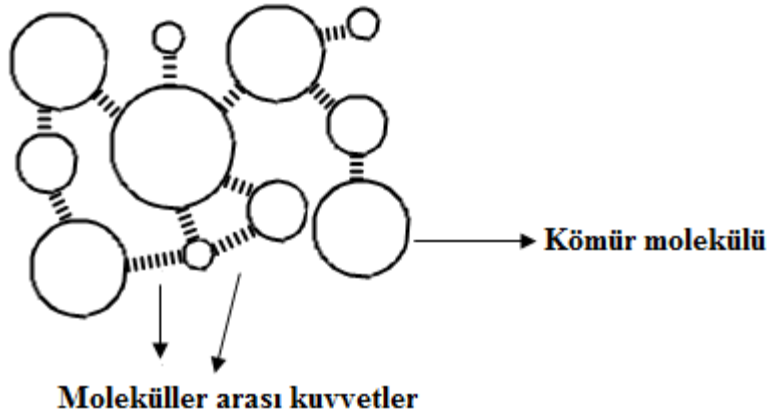


Şekil 2.2. Kovalent ve kovalent olmayan modeller [14]

2.1.2.1. Kovalent olmayan model

Kovalent olmayan modelde kömür molekülleri birbirine moleküller arası kuvvetler ile çapraz olarak bağlanmışlardır. Bu moleküller arası kuvvetler, hidrojen bağları, Π - Π etkileşimleri, yük transfer etkileşimleri, London kuvvetleri ve iyonik kuvvetlerdir [14, 15].

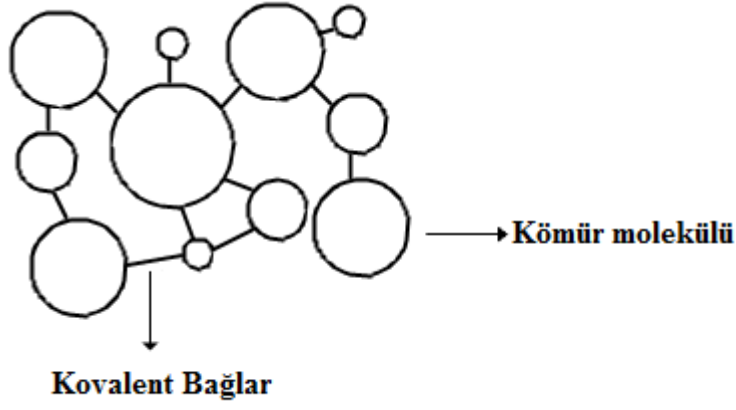
Kömürleşme derecesine bağlı olarak bu etkileşimler değişiklik göstermektedir. Linyitler gibi kömürleşme derecesi düşük kömürlerde oksijen içeren fonksiyonel grupların fazlalığından dolayı hidrojen bağları; iyonik gruplardan dolayı da iyonik etkileşimler fazladır. Kömürleşme derecesi arttıkça kömürün aromatik yapısı da artmaktadır. Orta ranklı kömürlerde iyonlaşmayan fakat transfer olabilen elektronlardan dolayı yük transfer etkileşimleri ve kömürleşme derecesi yüksek olan kömürlerde ise polisiklik aromatik yapılarıdaki Π - Π etkileşimleri baskın moleküller arası kuvvetlerdir [14].



Şekil 2.3. Kovalent olmayan model ve moleküller arası kuvvetler

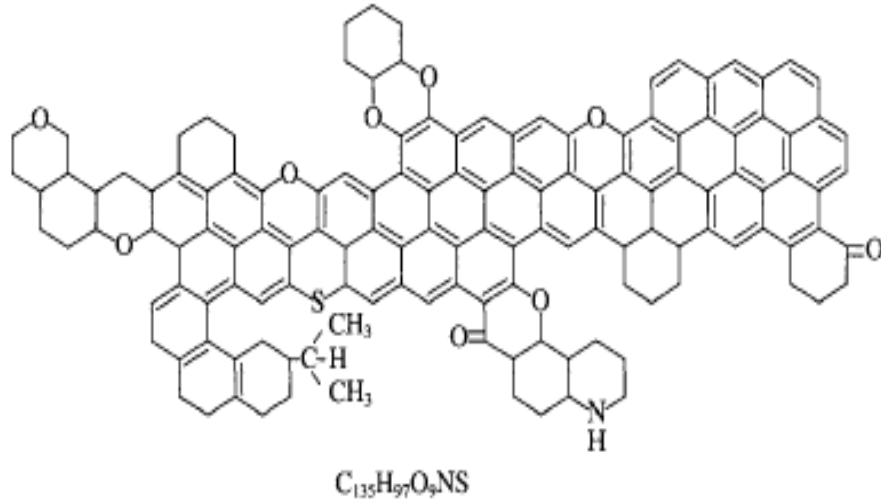
2.1.2.2. Kovalent model yapı

Kömürün yapısı orijinine, kömürleşme derecesine, yaşına ve tarihine göre değişiklik göstermektedir. Bununla beraber, kömürün yapısı ile yanma, piroliz ve sıvılaştırma proseslerinde reaktivitesi arasındaki ilişkiden dolayı, kömürün kimyasal yapısını belirlemek için oldukça fazla sayıda çalışmalar yapılmaktadır. Genel olarak kovalent moleküler yapı, kovalent olmayan moleküler yapıya göre daha çok kabul edilmektedir. Kovalent modelde kömür molekülleri birbirlerine etil, eter ve sülfid köprüleri ile kovalent bağlar ile bağlanmışlardır [16,17].



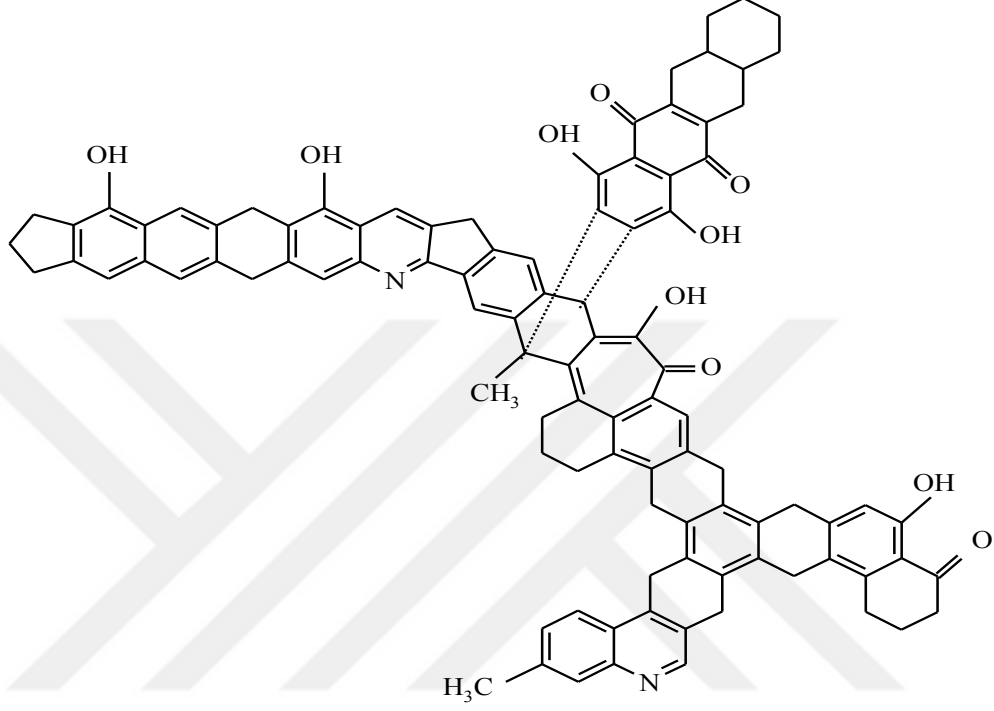
Şekil 2.4. Kovalent model ve moleküller arasındaki kovalent bağlar

Kömürün moleküler ağ yapısı için çeşitli model yapılar uzun yıllardan beri önerilmektedir. Bunlardan bazıları burada verilmiştir. Kömürün yapısı ile ilgili ilk önerilen yapılardan biri Fuchs ve Sandohoff tarafından 1942 de önerilen modeldir. Bu modelde, kömürün ana bileşeni büyük bir aromatik kondense halka ve bu halkanın etrafında naftalin halkası, alkil yan gruplar, karbonil gruplar ve halkalı yapılar gibi gruplar yer almaktadır [18].



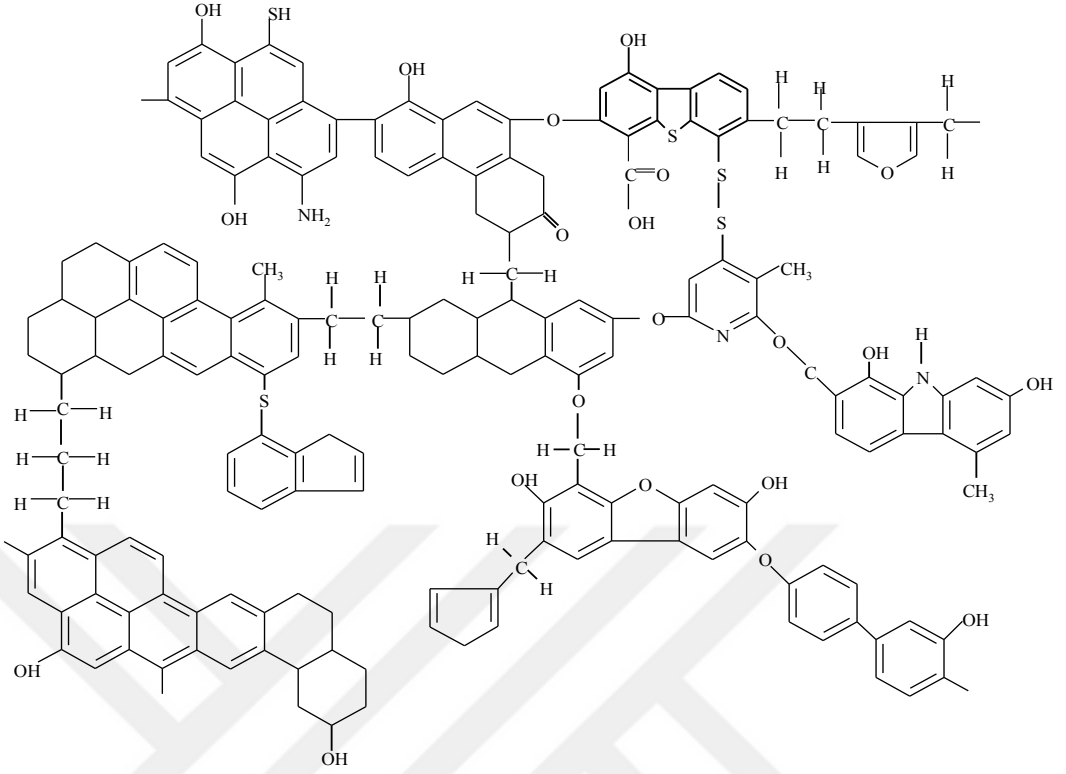
Şekil 2.5. Fuchs ve Sandohoff tarafından önerilen model yapı

Şekil 2.6'da 1960 yılında Given tarafından önerilen model yapı gösterilmiştir. Given tarafından önerilen bu yapıda hidroksil ve karboksil gruplarından, tek veya iki üyeli halkalardan, piridin tipi halkalardan ve kinonlardan oluşmaktadır [19].



Şekil 2.6. Given tarafından önerilen model yapı

Kömürün makromoleküler yapısı için önerilen bir diğer yapı ise, şekil 2.7'de gösterilen ve Wisser tarafından önerilen yapıdır. Şekil 2.7.'de görüldüğü gibi aromatik yapıdaki halkalar, metilen ve eter köprüleri ile birbirlerine bağlanmışlardır [20].



Şekil 2.7. Wisser tarafından önerilen model yapı

Son iki modelin en önemli özelliği kömürün yapısında belirlenen çapraz bağları, metilen köprülerini, aromatik yapıları ve tekrarlanan grupları temsil etmiş olmalarıdır.

2.2. KÖMÜRÜN SIVILAŞTIRILMASI

Kömür sıvılaştırma, fiziksel ve kimyasal bir kombinasyonu ile katı kömürü sıvı yakıtlara dönüştürme anlamına gelmektedir [21]. Kömürün hidrojen içeriği petrole göre düşüktür. Petrolde H/C oranı 2 iken kömürde bu oran yaklaşık 0,75 civarındadır. Bundan dolayı, kömürün petrol benzeri sıvı yakıtlara dönüşümü için gerekli en önemli koşul H/C oranının artırılmasıdır [22]. Sıvılaştırma sırasında, hidrojenasyon prosesi ile kömürün yapısına hidrojen katılır ve sıvılaştırma gerçekleşir.

İki temel yöntem ile katı kömürden sıvı yakıt ve kimyasallar elde edilir. Bu yöntemler, doğrudan (direkt) ve dolaylı (indirekt) sıvılaştırma olmak üzere iki ayrı gruba ayrılmaktadır.

2.2.1. Doğrudan (direkt) Sıvılaştırma

Doğrudan kömür sıvılaştırma teknolojisi, yüksek sıcaklık ve basınçta ya hidrojen varlığında ya da hidrojen verici özelliği olan bir çözücü varlığında kömürden sıvı ürünler elde etmek için uygulanan bir prosesdir. Sıvılaştırma sonucunda elde edilen ürünler gaz ($\approx\%15$), sıvı ürün ($\approx\%60$) ve katı artık ($\approx\%25$) olmak üzere üçe ayrılabilir [23].

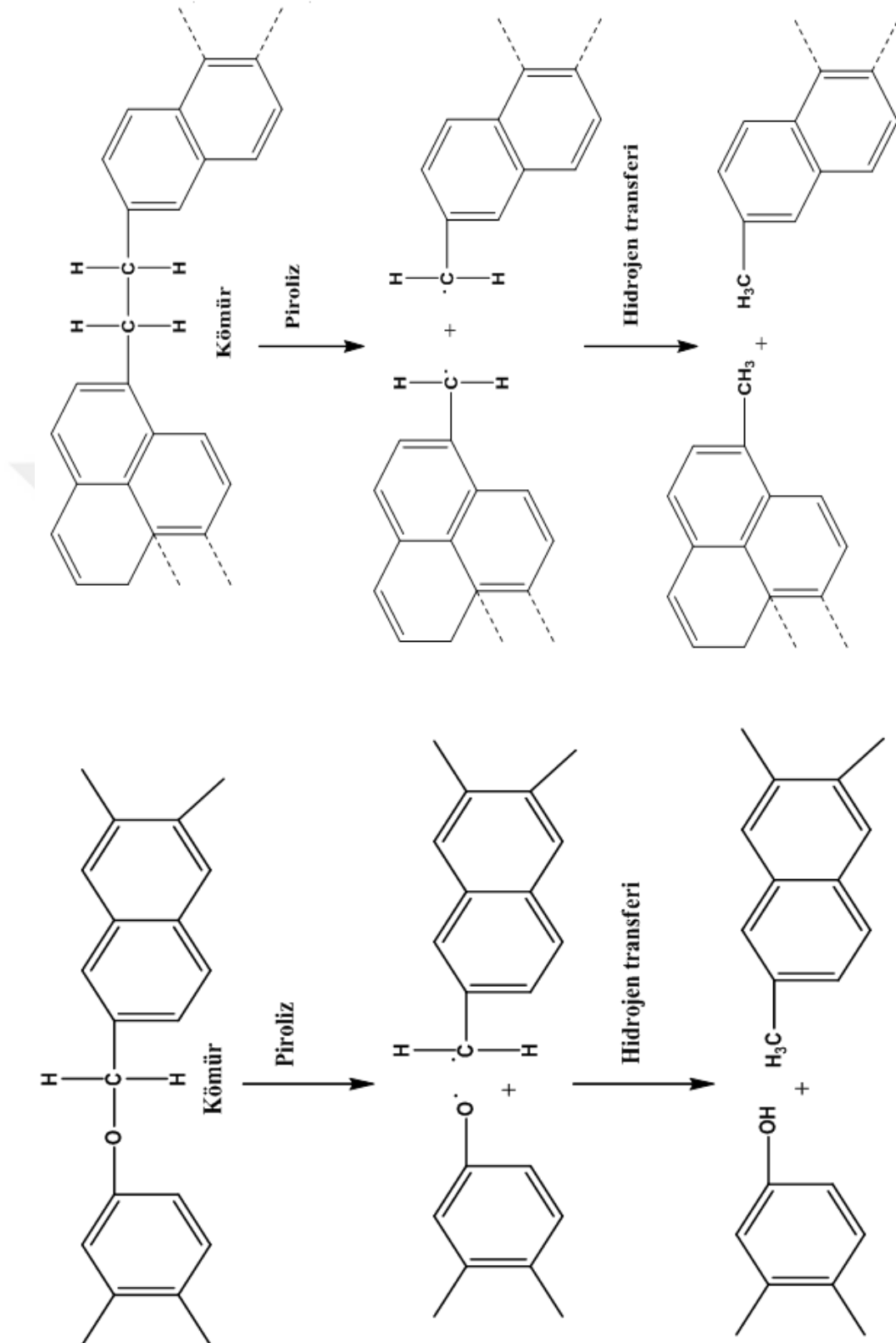
Kömürün doğrudan sıvılaştırılması ilk kez 1913 yılında Friedrich Bergius tarafından bulunmuş ve patenti alınmıştır. 1931 yılında da bu çalışmalarından dolayı Nobel kazanmıştır. I.G. Farben, Bergiusun prosesini 1930'larda Almanya'da geliştirmiş ve 12 fabrika inşa ederek, II. Dünya Savaşında bu fabrikalardan sıvı yakıtlar elde edilmiştir. Almanların bu yapmış oldukları sıvılaştırma fabrikaları savaştan sonra Amerika'da ve diğer uluslarca değerlendirilerek geliştirilmiştir. Fakat 1950'li yıllarda Ortadoğu'da ucuz petrol yatakları bulununca kömür sıvılaştırma çalışmalarının çoğu durmuştur. Yalnızca Güney Afrika'da çalışmalara devam edilmiştir [24].

Dünyada olduğu gibi ülkemizde de kömürün sıvılaştırılmasına yönelik çalışmalara petrol krizinden sonra yaklaşık 45 yıl önce başlanmıştır. Kömür rezervi açısından Avrupa'da beşinci sırada olan ülkemizde çeşitli kömür sıvılaştırma yöntemleri uygulanarak farklı oranlarda kömür dönüşümünden verim elde edilmiştir [25].

Doğrudan sıvılaştırma ile kömürün karmaşık makromoleküler yapısı daha küçük moleküllere parçalanarak düşük molekül ağırlıklı ürünler elde edilir. Sıvılaştırma sırasında 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, hidrojen transferi gerçekleşmez ise serbest radikaller tekrar birleşerek daha büyük molekülleri oluştururlar. Buda sıvılaştırma verimini düşürür [26,27]. Şekil 2.8.'de kömürün sıvılaştırma tepkimesi gösterilmiştir [28].





Şekil 2.8. Kömürün sıvılaştırma tepkimesi [28]

2.2.2. Dolaylı (indirekt) Sıvılaştırma

İndirekt sıvılaştırma yöntemi uzun yıllardan beri, sıvı yakıtlar üretmek için kullanılmaktadır. Bu proses II. Dünya Savaşında Almanya'nın yakıt ihtiyacını karşılamada kullanılmıştır. Kömürün 1000 °C'nin üzerinde buhar, oksijen ya da hava ile tepkimesi sonucu gazlaştırılması ile sentez gazı (CO + H₂) elde edilir. Elde edilen sentez gazı temizlendikten sonra ve istenilen H₂/CO oranı sağlandıktan sonra, bir katalizör varlığında sıvı ürünlere dönüştürülürler [29]. Sentez gazından sıvı yakıt eldesi için birçok yol bulunmaktadır. Bugün bu yöntemin uygulandığı en önemli procesten bir tanesi Fischer - Tropsch sentezidir.

2.2.2.1. Fischer - tropsch sentezi (F-T)

Fischer-Tropsch prosesi ilk kez 1920'li yıllarda, Almanya'da Franz Fischer ve Hans Tropsch tarafından geliştirilmiştir. Bu proses, petrol bakımından fakir fakat kömür yatakları bakımından zengin olan Almanya'nın yakıt ihtiyacını karşılamak için geliştirilmiştir.

Fischer-Tropsch prosesi üç farklı basamak içermektedir. Bu basamaklar; gazlaştırma, sentez ve ürün iyileştirme'dir. Gazlaştırma basamağı çeşitli hidrokarbon kaynaklarından sentez gazı üretilmesidir. Sentez başmağında elde edilen sentez gazından sentetik yakıt ve kimyasal üretimi ve son basamakta da ürünlerin kullanılabilir hale getirildiği ürün iyileştirme basamağıdır [30].

Fisher-Tropsch reaksiyonu ile kömürden çeşitli hidrokarbonların elde edilmesi mümkündür. Kömürün gazlaştırılması ile elde edilen sentez gazı, atmosfer basıncına yakın koşullarda 150-300 °C aralığında demir, nikel veya kobalt katalizörü üzerinden geçirilir ise çok farklı moleküler ağırlıkta alkenlerden ve alkanlardan oluşan bir karışım elde edilir. Fisher-Tropsch sentezindeki temel reaksiyonlar aşağıdaki gibi gösterilebilir [31].



Şekil 2.9. Fisher-Tropsch sentezindeki temel reaksiyonlar

Oluşan hidrokarbonlar genelde düz zincirli C₅-C₁₁'lerdir. Bunun yanında metan, etilen ve propilende aynı zamanda oluşmaktadır. Aynı zamanda alkoller ve karboksilik asitler gibi oksijenli bileşiklerde oluşmaktadır. Fischer-Tropsch sentezi ile elde edilen bazı ürünler aşağıdaki tabloda gösterilmiştir [31]. Çizelge 2.2'de Fischer-Tropsch sentezi ile elde edilen bazı ürünler verilmiştir.

Çizelge 2.2. Fischer-Tropsch sentezi ile elde edilen bazı ürünler

Ürün	220 °C de Sabit Yataktaki %Verim
CH ₄	2
C ₂ H ₄	0,1
C ₂ H ₆	1,8
C ₃ H ₆	2,7
C ₃ H ₈	1,7
C ₄ H ₈	3,1
C ₄ H ₁₀	1,9
C ₅ -H ₁₁ (Benzin)	18
C ₁₂ -H ₁₈ (Dizel yakıt)	14
C ₁₉ -C ₂₃	7
C ₂₄ -C ₃₅ (Orta Vakslar)	20
C ₃₅ + (Ağır vakslar)	25
Suda çözünebilen asidik olmayan kimyasallar	3
Suda çözünebilen asitler	0,2

2.2.2.2. Çözücü ekstraksiyonu

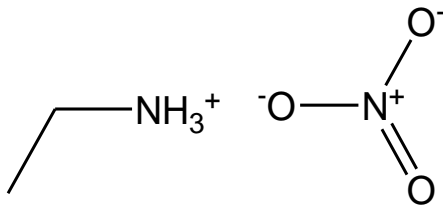
Çözücü ekstraksiyonu uzun yıllardan beri hem kömürün yapısını incelemek hem de kömürden katma değeri yüksek ürünler elde etmek için uygulanan ve organik çözücülerin kullanıldığı bir yöntemdir. Birçok organik çözücü kömürün ekstraksiyonunda kullanılmıştır. Bu çözücülerden bazıları n-hekzan, karbon disulfür, benzen, tolüen, kloroform, tetrahidrofuran, N-metil-2-pirolidon (NMP), piridin, kinolin, 1-metil naftalin dir [32]. Bu çözücüler içerisinde NMP, piridin ve tetrahidrofuran etkili çözücülerdir. Bunun yanında bazı çözücü karışımları da etraksiyonda etkili olmaktadır.

İlk kez 1860 yılında De Marsilly tarafından benzen, kloroform, karbondisülfür, alkol ve eterin kaynama noktalarından yararlanarak çözücü ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir [33]. Yapılan araştırmalarda ekstraksiyon verimi kömür ile çözücü arasındaki ilişkinin yanı sıra ekstraksiyon koşullarına da bağlı olduğunu göstermiştir [34].

Çözücü ekstraksiyonu, kömürün organik molekülleri ile organik çözücü arasındaki etkileşimler sonucu gerçekleşir. Çözücü ekstraksiyonu sırasında, kömürün organik kısmı gevşemekte ve çözünme gerçekleşmektedir. Bu gevşeme iki şekilde olabilir. Bunlar çözücü etkisi ile gevşeme ve ısı etkisi ile gevşemedir. NMP gibi polar çözücüler ekstraksiyon sırasında kömür matriksi içine girer ve kömür molekülleri arasındaki pi-pi, iyonik ve hidrojen bağları gibi kovalent olmayan etkileşimleri kırarak kömürün çözünmesini sağlar [35-37]. Apolar veya polaritesi düşük olan çözücüler bu etkileşimleri kıramazlar ve kömürün moleküler yapısında gevşemeye neden olamazlar. Bundan dolayı apolar çözücülerdeki ekstraksiyon verimleri, polar çözücülere göre düşüktür. 1-MN gibi apolar çözücüler yalnızca ısı ile gevşeme sonucunda kömürde bulunan hidrojen bağları ve pi-pi etkileşimleri gibi kovalent olmayan etkileşimleri kırarlar [38-40].

2.3. İYONİK SIVILAR

Son zamanlarda iyonik sıvılar kömür ile ilgili pek çok çalışmada kullanılmaya başlanmıştır. İyonik sıvılar sadece iyonlardan oluşmuş tuzlardır. İlk sentezlenen iyonik sıvı etil amonyum nitratıdır [41]. İyonik sıvılar eriyik tuzlara kıyasla 100 °C' nin altında sıvıdır ve daha düşük viskoziteye sahiptir. Çok polar bileşiklerdir ve büyük bir organik katyonun yine büyük bir anyon ile “gevşekçe” koordinasyonu ile oluşmuştur. Çok düşük buhar basıncına sahip oldukları için buharlaşmazlar ve ısıl olarak kararlıdır (300°C'ye kadar). Anyon ve katyon kombinasyonlarında yapılacak değişikliklerle çözücü özelliği çok fazla değiştirilebilir. Buda bu tür sıvıların kullanılmasında avantajlar sağlamaktadır [42].



Şekil 2.10. İlk sentezlenen iyonik sıvı olan etil amonyum nitrat'ın kimyasal yapısı

Düşük buhar basınçlarından ve ayarlanabilir çözünürlüklerinden dolayı, iyonik sıvılar kimya teknolojisinde ilgi çekici çözücülerdir. İyonik sıvılar, düşük zincirli alkoller ve dimetil sülfoksit, dimetil formamit gibi aprotik çözücülerin polaritelerine benzer bir polarlığa sahiptirler.

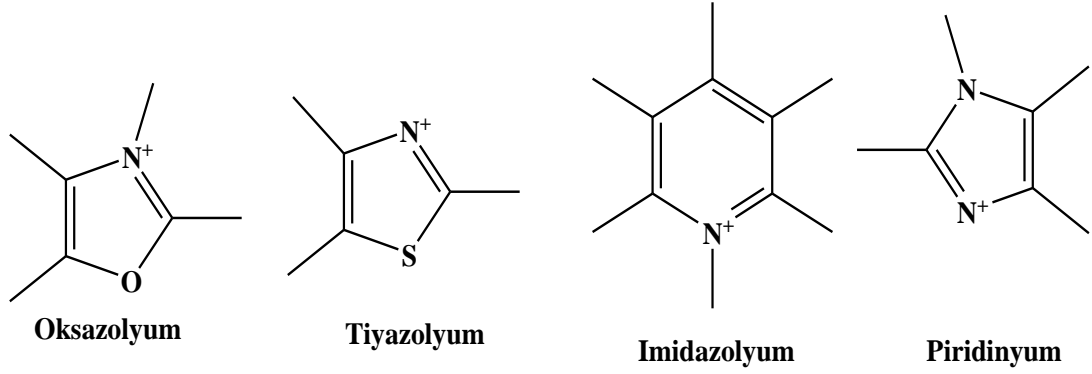
İyonik sıvılar, göreceli olarak büyük organik katyonların, organik veya inorganik anyonlar ile zayıfça birbirlerine bağlanmalarından meydana gelmişlerdir. Bu tuzları oluşturan organik katyonlar, genelde 1-alkil-3-alkilimidazolium veya 1-alkilpiridinyum, anyonlar ise hekzaflorofosfat (PF_6^-), tetrafloroborat (BF_4^-), kloroaluminat (AlCl_4^-), klorür (Cl^-), bromür (Br^-) gibi inorganik veya bis(triflorometilsülfonil)imid (TF_2N^-), asetat (CH_3COO^-), trifloroasetat (CF_3COO^-) gibi organik anyonlardır [43-44]. İyonik sıvıların bazı özellikleri aşağıdaki tabloda gösterilmiştir [45].

Çizelge 2.3. İyonik sıvıların bazı özellikleri

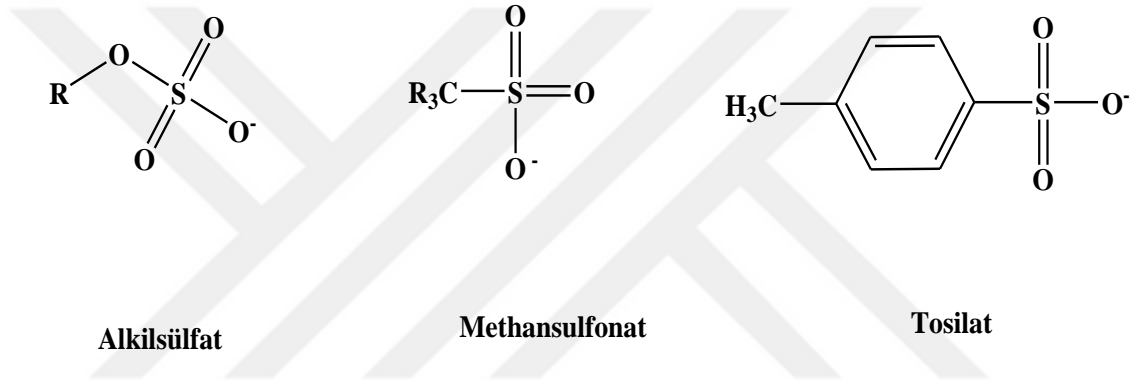
Donma Noktası	$< 100^\circ\text{C}$
Sıvılaşma Noktası	$> 200^\circ\text{C}$
Termal Kararlılık	Genellikle yüksek
Viskozite	$< 100\text{ cP}$
Dielektrik Sabiti	≤ 30
Polarite	İlımlı
Spesifik İletkenlik	$< 10\text{ mScm}^{-1}$, iyi
Molar İletkenlik	$< 10\text{ Scm}^2\text{mol}^{-1}$
Çözücü ya da Katalizör	Çoğu organik reaksiyonlar
Buhar Basıncı	İhmal edilebilir düzeyde

İyonik sıvıları oluşturan katyonların iyonik sıvının özellikleri üzerinde güçlü bir etkisi vardır. İyonik sıvıların fonksiyonları ve kimyasal özellikleri genellikle anyonlar ile kontrol edilir. Anyon ve katyonların kombinasyonu ile teorik olarak 1018 iyonik sıvı elde etmek mümkündür. Fakat pratikte bu daha düşüktür. Literatürde 1000'e yakın iyonik sıvı tanımlanmıştır, fakat bunların yaklaşık 300 tanesi pratikte uygulama alanı bulmaktadır. Bazı organik katyonlar ile birlikte inorganik ve organik anyonlar aşağıdaki şekilde gösterilmiştir [46].

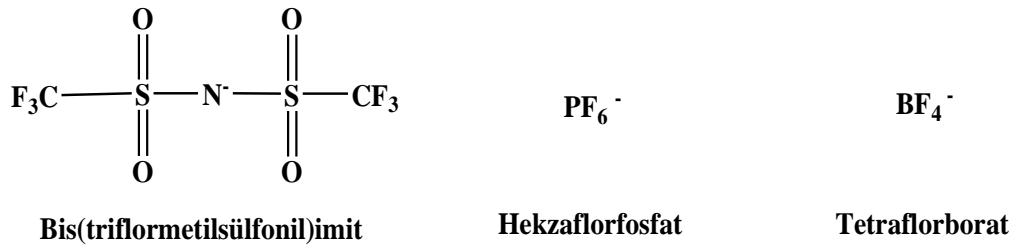
ORGANİK KATYONLAR



ORGANİK ANYONLAR



ANORGANİK ANYONLAR



Şekil 2.11. İyonik sıvıları oluşturan bazı katyon ve anyonlar

2.4.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Yoshida ve arkadaşları tetralin, 1-Metilnaftalin (1-MN), dimetilnaftalin (DMN) ve hafif dönüşüm yağı (LCO) gibi çeşitli organik çözücüler kullanarak kömürleşme dereceleri farklı kömürlerin ısıl ekstraksiyonlarını 200-380 °C arasında çalışmışlardır. Bu çalışmada kömürleşme derecesinden bağımsız olarak sonucunda DMN ile 360 °C de %24-54 aralığında değişen ekstraksiyon verimi elde etmişler,

hafif dönüşüm yağı (LCO) kullanılması durumunda ise bitümlü kömürler için yaklaşık %40 ekstraksiyon verimi elde edilmiştir [47].

Renganathan atmosfer basıncında geri soğutucu altında NMP ile %50.9 kadar bir ekstraksiyon verimi elde etmiştir [48].

Cagniant ve arkadaşları, kömürleşme derecesine bağlı olarak NMP ile %30-40 arasında ekstraksiyon verimi elde etmişlerdir [49].

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. Çalışma sıcaklığı ve basıncı sırasıyla 200-400 °C ve 10 Mpa' dır [50].

Bazı bitümlü kömürlerin 360 °C de 1-MN ve hafif dönüşüm yağı (LCO) gibi apolar çözücüler ile ekstrakte edildiğinde %60 lık bir verim, NMP ve ham metil naftalin yağı (CMNO) kullanıldığında ise %80 den fazla verim elde edilmiştir [51].

Okuyama ve arkadaşları, Çin orijinli 20 farklı kömürü 1-MN ve tetralin ile ekstrakte etmişlerdir. Bu çalışmada, 360 °C de % 30-70 arasında değişen verimler elde etmişlerdir. Ekstraksiyon verimlerinin kömürün çeşidine bağlı olduğunu ve tetralinin 1-MN'e göre daha etkin olduğunu rapor etmişlerdir. Bunun da sebebi olarak da tetralinin hidrojen verici/donör özelliğinden olabileceğini belirtmişlerdir [52].

Masaki ve arkadaşları, Pasir yarı bitümlü kömürün 360 °C de CMNO ile ısı ekstraksiyona tabi tutmuşlardır. Yapılan ısısal ekstraksiyon sonucunda %54,3 verim elde edilirken, aynı şartlarda CMNO içine %20 NMP ilave edildiğinde ekstraksiyon verimi %64,2 ye yükselmiştir [53].

Li ve arkadaşları, çeşitli kömürleri 1-MN ve NMP ile ısısal ekstraksiyona tabi tutmuşlardır. 1-MN kullanıldığında ekstraksiyon verimi %32-40 arasında değişirken, NMP kullanıldığında %77'e varan bir ekstraksiyon verimi elde etmişlerdir [39].

Apolar bir çözücü olan 1-MN içerisine çeşitli oranlarda kinolin, NMP gibi polar bileşikler ilave edildiğinde ekstraksiyon veriminde artışlar gözlenmiştir.

Kashimura ve arkadaşları 1-MN içine indol ve kinolin ilavesinin ekstraksiyon veriminin arttığını rapor etmişlerdir. İndolün kinoline göre daha etkin olduğu belirtilmiştir [54].

Shui ve arkadaşları, bazı bitümlü kömürlerin farklı sıcaklıklarda ve değişik çözücüler kullanarak çözücü ekstraksiyonu çalışmışlardır. Çözücü olarak 1-MN kullanıldığında, sıcaklığın 300 °C den 360 °C ye çıkarılması ile verimin arttığını

belirtmişler ve en yüksek ekstraksiyon verimini %56 olarak elde etmişlerdir. Bunun yanında 1-MN içine %20 oranında kinolin, metanol ve NMP ilave ederek Shenfu kömürünün 360 °C deki ekstraksiyonunu incelemişler ve ilave edilen çözümler arasında en etkili olanının NMP olduğu belirlemişlerdir [55].

İlman koşullarda yapılan ekstraksiyonlarda sadece bir tek çözücü kullanıldığında, genelde düşük ekstraksiyon verimleri elde edilmektedir. Bundan dolayı ılıman koşullarda kömürün organik çözümlerdeki, çözünürlüğünü artırmak değişik çözücü karışımlarının kullanıldığı çalışmalar yapılmaktadır.

Iino ve Matsuda, ilk kez CS₂-piridin, CS₂-dimetilformamit, CS₂-NMP gibi çözücü karışımlarının ekstraksiyon verimi üzerine etkisini incelemişlerdir ve çözücü karışımı kullanarak %60 gibi bir ekstraksiyon veriminin elde etmişlerdir. Tek bir çözücü kullanıldığında bu şartlarda (oda koşullarında) bu kadar yüksek bir verim elde edilememiştir [56].

Iino ve arkadaşları, piridin, DMF ve NMP tek olarak ekstraksiyon çözücüsü olarak kullandıklarında sırasıyla %3, %2,6 ve %9,3 verim elde ederlerken, bu çözümler ile birlikte CS₂ kullanıldığında ise ekstraksiyon verimi %56'ya çıkmıştır [57].

Chen ve arkadaşları, tetrasiyanoetilen (TCNE) ilavesinin, bitümlü kömürlerin NMP/CS₂ çözücü karışımındaki çözünürlüğünü %60 dan %80 artırdığını saptamışlardır [58].

Giray ve arkadaşları, bazı kömürlerin NMP/CS₂ çözücü karışımı ile oda koşullarında ekstraksiyonunda çok az miktarlarda aromatik amin ilavesi ile ekstraksiyon verimlerinin oda koşullarında arttığını rapor etmişlerdir [36].

Takahashi ve arkadaşları, bazı lityum ve tetrabutylamoniyumun değişik anyonlarla oluşturdukları tuzların, oda sıcaklığında NMP/CS₂ çözücü karışımına ilavesi ile ekstraksiyon verimlerinin arttığını rapor etmişlerdir [59].

Bu bulgular kullanılan bazı tuzların, kömürün özellikle linyitleri şişirme ve ekstraksiyonunda kullanılabileceğini göstermiştir. Görüldüğü gibi bu çalışmalarda, ılıman şartlarda NMP gibi bir çözücü ile birlikte bir veya iki ek çözücü kullanarak, deney şartlarındaki ekstraksiyon verimlerinde artışların gözlemlendiği rapor edilmiştir.

Son yıllarda iyonik sıvılar kullanılarak özellikle oda koşullarında veya düşük sıcaklıklarda ekstraksiyon, saflaştırma, sentez, desülfürasyon gibi değişik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yeşil çözümler olarak bazı iyonik sıvıların, selüloz,

glikoz, karbon nanotüpler ve kömür gibi materyalleri çözmede oldukça iyi performans gösterdikleri rapor edilmiştir [60-61].

Painter ve arkadaşları (2010), kömürün ekstraksiyonunda 1-butil-3-metilimidazolium'un ([Bmim]) değişen anyonlu bileşikleri incelendiğinde, büyük anyonlulara göre [Bmim]Cl ün daha etkili olduğunu gözlemlemişlerdir [61].

Geng ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise; bazı iyonik sıvıların düşük sıcaklıklarda kömürü şişirdiği, parçaladığı ve buna bağlı olarak sıvılaştırma ve gazlaştırma verimlerini artırdığı belirlenmiştir. 1-butil-3-metil imidazolium tetrafloroborat ([Bmim][BF₄]) ile kömürü ön işleme tuttuklarında, kömür dönüşüm oranını ve sıvı ürün verimini artırdığını rapor etmişlerdir [62].

Nie ve arkadaşları, kömürün direkt sıvılaştırılmasından geriye kalan katı artıktan biri olan asfaltenlerin ekstraksiyonun da iyonik sıvıları kullanmışlardır çalışmalarını sonucunda ekstraksiyon prosesinin uygulanabilir ve çevre dostu olduğunu bildirmişlerdir [63].

Wang ve arkadaşları, altı farklı imidazolium bazlı iyonik sıvıları kullanarak bitümlü kömürü çözme üzerine çalışmışlardır ve aynı anda hem hidroksil hem de karboksil gruplarının iyonik sıvılar ile kırabildiklerini rapor etmişlerdir [64].

Zhang ve arkadaşları, düşük sıcaklıklarda iyonik sıvıları kullanarak kömürün oksidasyonunu incelemişlerdir. İyonik sıvıların kömürde bulunan hidrojen bağlarını ve metilen gruplarını kırabildiklerini FT-IR analizleri ile belirlemişlerdir [65].

Lei ve arkadaşları, yedi farklı imidazolium ve pridinyum bazlı iyonik sıvıları kullanarak Çin linyitinin 200 °C deki ekstraksiyonunu incelemişlerdir. Kullandıkları iyonik sıvının yapısının kömürün çözücü ekstraksiyonunda etkili olduğunu belirtmişlerdir ve kullandıkları iyonik sıvılardan [Bmim]Cl nin en etkili iyonik sıvı olduğunu gözlemlemişlerdir [66].

Li ve arkadaşları, kömürün doğrudan sıvılaştırılmasından arta kalan katı artıktan, değerli organik bileşikleri ekstrakte etmek için bazı imidazolium bazlı iyonik sıvılarını kullanmışlardır [67].

Bai ve arkadaşları, kömürün sıvılaştırılmasından arta kalan katı artıklardan asfaltenleri ayırmak için alkil sülfat bazlı iyonik sıvılar kullanmışlardır. Kullandıkları iyonik sıvılar arasında tetraetilamonyum etil sülfatın ([E₄N][ESO₄]) en etkili iyonik sıvı olduğunu belirtmişlerdir [68].

Lei ve arkadaşları, iyonik sıvı ile ön işleme tabi tutulmuş linyitin piroliz davranışlarını incelemiştir. [(Bmim)Cl] ile ön işleme tabi tutulmuş linyitin toplam sıvı ürün ve yağ veriminin orijinal işlem görmemiş linyite göre daha fazla olduğunu bulmuşlardır [69].

Yapılan bir başka çalışmada ise [(Bmim)Cl] ile ön işleme tabi tutulan kömürün elektrokimyasal sıvılaştırma veriminin işlem görmemiş orijinal kömüre göre daha fazla olduğu rapor edilmiştir [70].



3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada kullanılmak üzere Afşin-Elbistan, Tunçbilek ve Zonguldak kömürleri temin edilmiş ve <60 mesh olacak şekilde öğütülmüştür. Kömürler vakum etüvünde 80 °C’de 12 saat boyunca kurutulduktan sonra kullanılmıştır. Bu işlemler sonrası kömür örnekleri cam kavanozlar içerisinde, azot atmosferinde derin dondurucuda saklanmıştır.

Çalışmada kullanılan kömürlerin kaba (proximate) analizleri TSE 1042 (kül tayini) ve TSE 711 (uçucu madde tayini) standartlarına göre yapılmıştır. Kömürlerin elementel analizleri ASTM 5373’e göre TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezinde hizmet alımı şeklinde yaptırılmıştır. Sonuçlar çizelge 3.1 ve 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Deneyleerde kullanılan kömürlerin kaba analizleri

Kömür	Kül, % (kb)	Uçucu Madde, % (kb)	Sabit Karbon,* % (kb)
Afşin-Elbistan	34,2	46,6	19,2
Tunçbilek	20,9	35,4	43,7
Zonguldak	6,2	28,9	64,9

(*) Farktan hesaplanmıştır
kb= kuru baz

Çizelge 3.2. Kömür örneklerinin elementel analiz sonuçları

	Afşin-Elbistan	Tunçbilek	Zonguldak
C (kkb), %	57,3	82,2	91,8
H (kkb), %	6,5	4,7	3,9
N (kkb), %	2,1	3,8	1,3
S (kkb), %	3,5	2,4	0,7
O*(kkb), %	30,6	6,9	2,3

(*) Oksijen farktan hesaplanarak bulunmuştur
kkb= kuru külsüz baz

3.1. EKSTRAKSİYON ÇALIŞMALARI

3.1.1. Geri Soğutucu Altında Isıl Ekstraksiyon

İki gram kömür örneği ve 40 mL çözücü (1-MN ve 1-MN/NMP, 1-MN/kinolin, 1-MN/İyonik Sıvı karışımları) bir cam balon içinde geri soğutucu altında 1 saat süreyle ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyonlar sonunda artık kömür, ekstraktan glass fiber 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 yıkanmıştır. Elde edilen ekstrakt 100 °C de vakum altına ağırlık sabit olana kadar kurutulurken ağırlık kaybı belirlenmiştir. Ekstraksiyon verimi eşitlik 3.1 ile hesaplanmıştır. Herbir deney 3 kere tekrarlanmış ve ortalamaları alınmıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlar standart sapmaları ile birlikte EK 1’de tablo halinde gösterilmiştir.

$$\% \text{ Verim (kkb)} = [(1 - \text{artık/kömür}) / 1 - (\% \text{ kül}/100)] \times 100 \quad (3.1)$$

3.2. FTIR ANALİZİ

Orijinal kömür örneklerinin, ekstraksiyon sonrası çözünmeyen kısım olan artığın FT-IR analizleri Perkin-Elmer Spektrum 100 ATR kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma aralığı 4000-550 cm⁻¹ ve tarama sayısı da 4 olarak belirlenmiştir.

3.3. MATERYAL

3.3.1. Kullanılan Kimyasallar

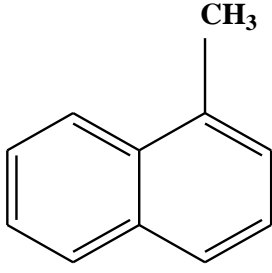
3.3.1.1. 1-Metilnaftalin

Kapalı formülü: C₁₁H₁₀

Yoğunluğu: 1,02 g/mL (20 °C)

Molekül ağırlığı: 142,20 g/mol

Kaynama noktası: 224-245 °C



Şekil 3.1. 1-Metilnaftalinin kimyasal yapısı

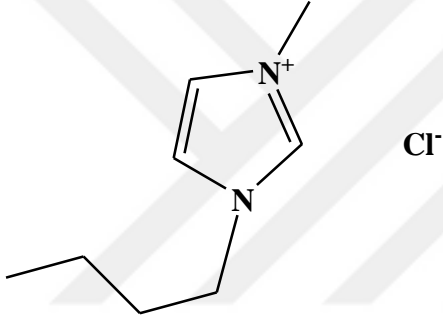
3.3.1.2. 1-Butil-3-metil imidazolium klorür([Bmim]Cl)

Kapalı formülü: $C_8H_{15}ClN_2$

Molekül ağırlığı: 174,67 g/mol

Erime noktası: 70 °C

Alevlenme noktası: 192 °C



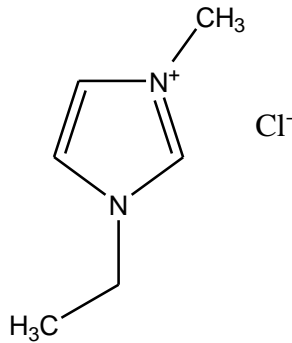
Şekil 3.2. 1-butil-3-metil imidazolium klorür'ün ([Bmim]Cl) kimyasal yapısı

3.3.1.3. 1-Etil-3-metil imidazolium klorür([Emim]Cl)

Kapalı formülü: $C_6H_{11}ClN_2$

Molekül ağırlığı: 146.62 g/mol

Erime noktası: 77-79 °C



Şekil 3.3. 1-etil-3-metil imidazolium klorür'ün ([Emim]Cl) kimyasal yapısı

3.3.1.4. Metanol

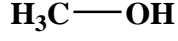
Kapalı formülü: CH₃OH

Molekül ağırlığı: 32,04 g/mol

Yoğunluğu: 0,792 g/mL (20 °C)

Kaynama noktası: 64,5 °C

Alevlenme noktası: 10 °C



Şekil 3.4. Metanolün kimyasal yapısı

3.3.1.5. Aseton

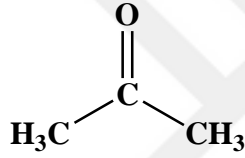
Kapalı formülü: CH₃COCH₃

Molekül ağırlığı: 58,08 g/mol

Yoğunluğu: 0,79 g/mL (20 °C)

Kaynama noktası: 56,2 °C

Alevlenme noktası: -18°C



Şekil 3.5. Asetonun kimyasal yapısı

3.3.1.6. N-Metil-2-pirolidon(NMP)

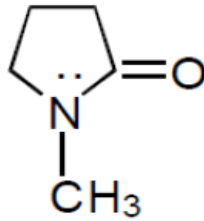
Kapalı formülü: C₅H₉NO

Molekül ağırlığı: 99,13 g/mol

Yoğunluğu: 1,03 g/mL (20 °C)

Kaynama noktası: 202 °C

Alevlenme noktası: 95 °C



Şekil 3.6. N-Metil-2-pirolidonun(NMP) kimyasal yapısı

3.3.1.7. Kinolin

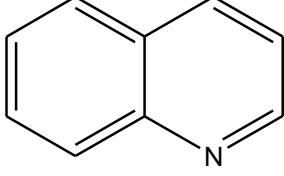
Kapalı formülü: C₉H₇N

Molekül ağırlığı:129,16 g/mol

Yoğunluk:1.093 g/ml

Erime noktası:-15 °C

Kaynama noktası:238 °C



Şekil 3.7. Kinolinin kimyasal yapısı

3.3.2. Kullanılan Cihazlar

3.3.2.1. FT-IR (Kırmızı ötesi spektrometresi)

Bu çalışmada, infrared (FT-IR) spektrumları Mersin Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan "Perkin Elmer spektrum 100 ATR" marka cihazla alınmıştır.

3.3.2.2. Vakumlu Etüv

Bu çalışmada kullanılan Zonguldak kömürünün kurutma işlemleri Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji, Eğitim ve Uygulama Merkezin'de mevcut olan "Binder HR53" model cihazla yapılmıştır.

3.3.2.3. Diğer yardımcı gereçler

Tartım, kül tayini, destilasyon ve süzme gibi işlemler için Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji, Eğitim ve Uygulama Merkezin'de bulunan hassas terazi, kül fırını ve süzme düzenekleri kullanıldı.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. TEZİN AMACI

Bu çalışmadaki amaç, Zonguldak kömürünün 1-MN ile ekstraksiyonunda, ekstraksiyon verimini artırmak için 1-MN ile birlikte polar organik çözücüler ve iyonik sıvılar kullanılarak Zonguldak kömürünün çözünürlüğünü araştırmaktır.

4.2. TEZİN ÖNEMİ

Dünyada hızla artan nüfus, insan ihtiyacı için gerekli olan enerjiyi artırmaktadır. Bunun içinde sürdürülebilir enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu enerji kaynaklarından en önemlilerinin birisi de kömürdür. Fakat kömürün sonlu bir enerji kaynağı olması ve kömürün kötü özelliklerinin iyileştirilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada ılıman koşullarda Zonguldak kömürünün çözücü ekstraksiyonunda ürün verimini artırmak için farklı çözümler ile son yıllarda “çevre dostu” olarak bilinen iyonik sıvılar kullanılmış ve kömürden katma değeri yüksek ürünler elde edilmesi için yöntem geliştirilmesi hedeflenmiştir.

4.3. GERİ SOĞUTUCU ALTINDA ISIL EKSTRAKSİYON

Kömürün değişik organik çözücüler ile ısıl ekstraksiyonu hem kömürün yapısını araştırmada hem de kömürden katma değeri yüksek ürünlerin elde edilmesinde kullanılan yararlı bir yöntemdir. Kömürün ekstraksiyon verimini artırmak için, çözücü karışımları yaygın olarak kullanılmaktadır.

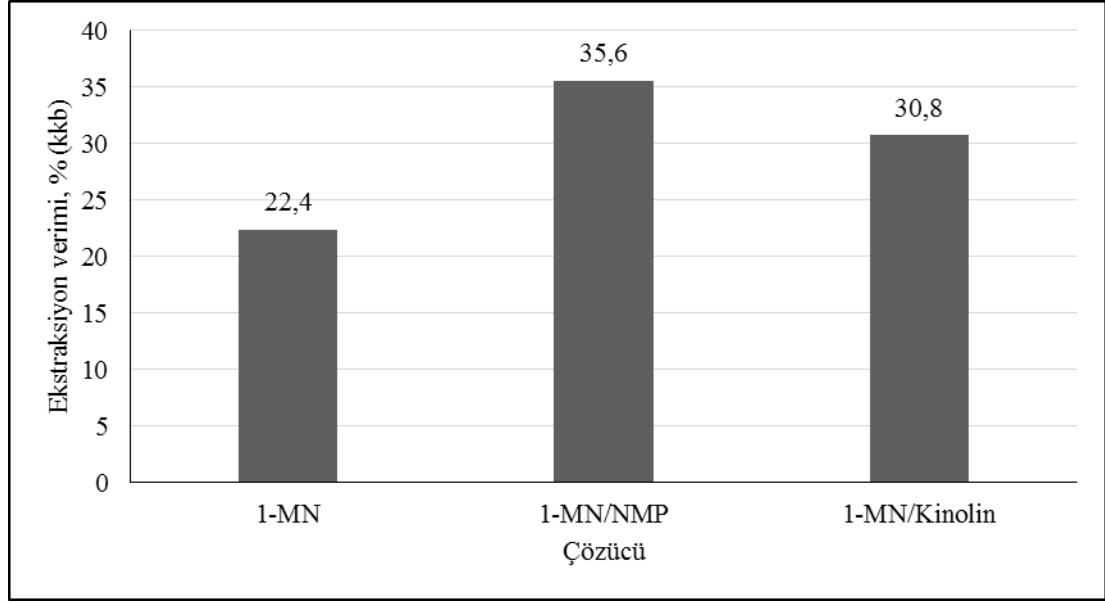
Kömürün organik çözücüler ile ekstraksiyonu sırasında, çözücü kömür matrisi içine girer ve kömür molekülleri arasındaki etkileşimleri kırarak kömürün çözünmesini sağlar. Kömürlerde iki tip moleküller arası etkileşim vardır. Bunlar kovalent ve kovalent olmayan etkileşimlerdir. Kömürlerin organik çözücüler içindeki çözünürlüğünün kovalent olmayan etkileşimlerden kaynaklandığı pek çok çalışmada belirtilmiştir [36,52,57]. Kovalent olmayan bu etkileşimler; hidrojen bağları, pi-pi etkileşimleri, yük transfer etkileşimleri ve iyonik etkileşimlerdir. Kömürleşme derecesi düşük kömürlerde özellikle de linyitlerde oksijen içeren grupların fazlalığından dolayı hidrojen bağları ve iyonik gruplardan dolayı iyonik etkileşimler fazladır.

Organik çözücü kömür matriksi içine girdiğinde, kömür-kömür etkileşimlerini kırarak yerine yeni çözücü-kömür etkileşimleri oluşturur. Daha sonra çözücü, oluşan bu yeni etkileşimlerin sonucu çözdüğü materyali çözücü ortamına geri difüz ederek kömürün çözünmesini sağlar. Kömür molekülleri arasındaki kovalent olmayan etkileşimler ne kadar kolay ve çok kırılır ise, kömürün organik çözücü içinde daha iyi çözünecektir ve ekstraksiyon verimi de o kadar yüksek olacaktır.

Şekil 4.1'de Zonguldak kömürünün 1-MN ve 1-MN ile birlikte çeşitli çözücülerin ekstraksiyon verimleri üzerine etkisi gösterilmiştir. Sadece 1-MN kullanıldığında ekstraksiyon verimi %22,4 iken, 1-MN içerisine %25 oranında (hacimce) polar bileşikler olan NMP ve kinolin ilave edildiğinde ekstraksiyon verimlerinde sırasıyla %13,2 ve % 8,4 lük artışlar elde edilmiştir. 1-MN naftalin kullanıldığında ekstraksiyon verimi %22,4 iken, 1-MN içine NMP ve kinolin ilave edildiğinde ekstraksiyon verimleri sırasıyla % 35,6 ve %30,8' e yükselmiştir. 1-MN gibi apolar veya polaritesi düşük çözücüler kömür molekülleri arasında bulunan, fenolik hidroksiller ve karboksilik gruplardan kaynaklanan hidrojen ve iyonik etkileşimleri kıramazlar. Bundan dolayı bu tür çözücüler ile yapılan ekstraksiyonlar da düşük ekstraksiyon verimleri elde edilmektedir [54,71].

İlave edilen NMP ve kinolin, güçlü hidrojen ve iyonik bileşikleri kırarak kömürün çapraz bağ yoğunluğunu azaltarak, ekstraksiyon veriminin artmasına neden olmaktadır. Görüldüğü gibi, NMP ilavesi, ekstraksiyon veriminde daha fazla oranda artışa neden olmuştur. İlave edilen bu polar aprotik çözücüler, kömürde bulunan ve 1-MN'in kıramadığı kovalent olmayan etkileşimleri kırar ve bunun sonucunda da ekstraksiyon verimlerinde artışlara neden olurlar.

Ayrıca NMP, hem azot atomu hem de oksijen atomları üzerindeki elektron çiftleri sayesinde pi-pi etkileşimlerini de kırar ve bunun sonucunda ekstraksiyon verimlerinde artışa neden olur [33].

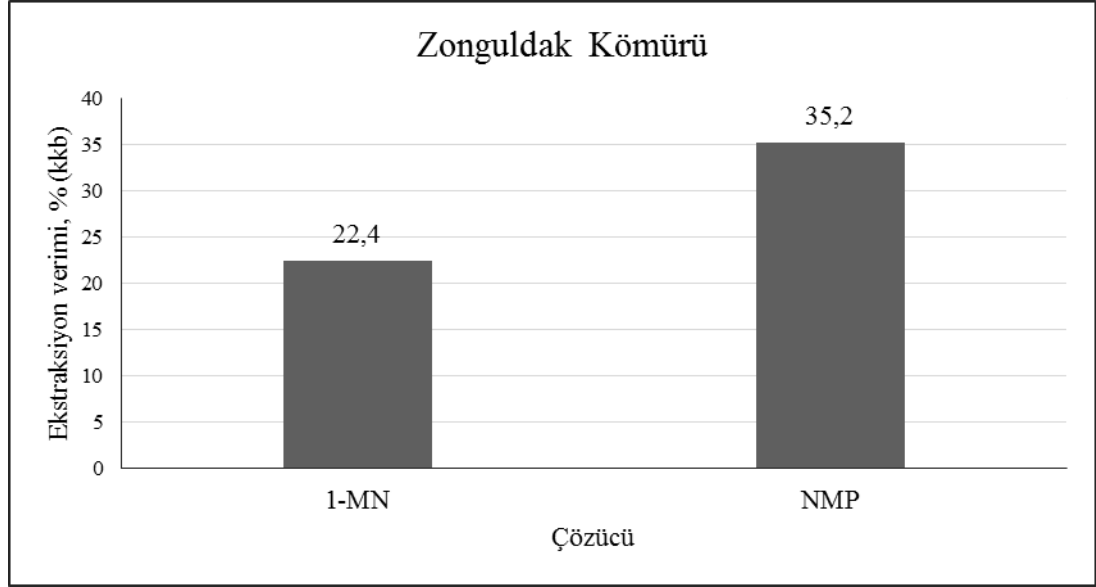


Şekil 4.1. Çözücü karışımlarının Zonguldak kömürünün ekstraksiyon verimleri üzerine etkisi

Şekil 4.1’de görüldüğü gibi 1-MN naftalin içine NMP ilave edildiğinde ekstraksiyon veriminde önemli bir artış olmuştur. Sadece NMP’nin etkisini araştırmak için, Zonguldak kömürü NMP ile ekstrakte edilmiştir.

Şekil 4.2’de NMP ve 1-MN ayrı ayrı kullanıldığında elde edilen verimler gösterilmiştir. Şekil 4.2 incelendiğinde polar bir çözücü olan NMP ile yapılan ekstraksiyonda daha yüksek bir verim elde edilmiştir. NMP, dipol momenti 4,09 olan güçlü polar bir çözücüdür ve bundan dolayı kömürde bulunan polar gruplar ile güçlü etkileşimlere girer. Kömürde bulunan kovalent olmayan etkileşimler ne kadar kolay kırılır ise, yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilecek ekstraksiyon verimi o kadar yüksek olacaktır. NMP’nin yapısında bulunan azot atomu ile kömürde bulunan -OH grupları ile güçlü -OH-N tipi hidrojen bağları yapar ve kömür molekülleri arasındaki etkileşimleri kırar. Ayrıca NMP’nin yapısındaki piroldin halkası kömürdeki aromatik gruplar ile etkileşerek, kömürün çapraz bağ yoğunluğunu azaltır [71].

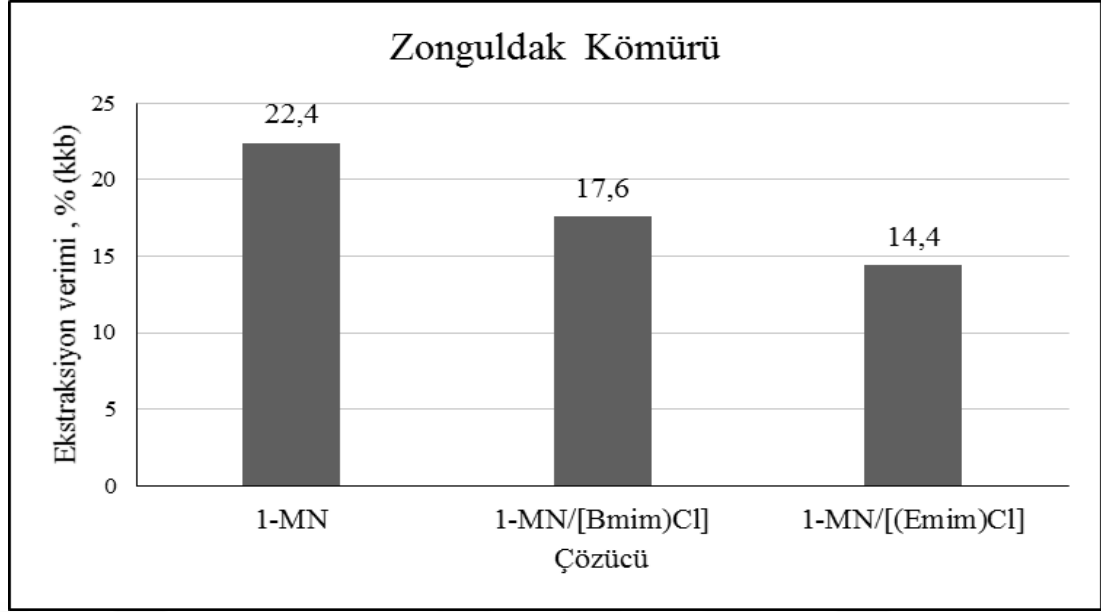
1-MN sahip olduğu naftalin halkası ile kömür molekülleri ile pi-pi etkileşimleri yaparak kömürün çözünmesini sağlar.



Şekil 4.2. Zonguldak kömürünün 1-MN ve NMP ile ekstraksiyonunda elde edilen ekstraksiyon verimleri

4.4. İYONİK SIVILARIN EKSTRAKSİYON VERİMLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

Yukarıda anlatıldığı gibi 1-MN polaritesi düşük bir çözücü olduğundan ılıman şartlarda yapılan ekstraksiyonlarda düşük verimler elde edilmektedir. Bundan dolayı 1-MN içine değişik polar çözücüler ilave edilerek ekstraksiyon verimlerinde artışlara gidilir. Çalışmanın bu aşamasında Zonguldak kömürünün 1-MN içindeki çözünürlüğünü artırmak için çeşitli iyonik sıvılar 1-MN ile birlikte kullanılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.3’de gösterilmiştir. Kullanılan iyonik sıvılar [Bmim]Cl ve [Emim]Cl dir. Polar çözücü olarak ilave edilen NMP ve kinolinin aksine, iyonik sıvılar ekstraksiyon verimlerinde bir artışa neden olmamışlardır. İyonik sıvı/kömür oranı 1:1 olarak alınmıştır. [Bmim]Cl ve [Emim]Cl ilavesiyle ekstraksiyon verimleri sırasıyla %17,6 ve 14,4’e düşmüştür.

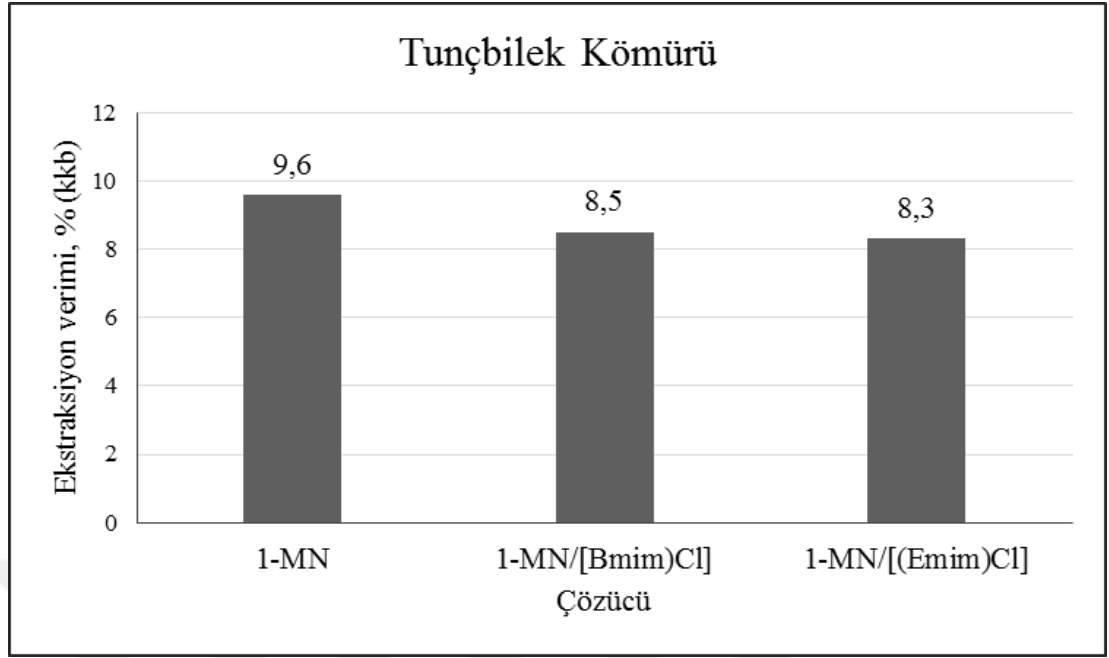


Şekil 4.3. Zonguldak kömürünün 1-MN ile ekstraksiyonunda iyonik sıvıların etkisi (İyonik sıvı/kömür oranı: 1, süre 1 saat)

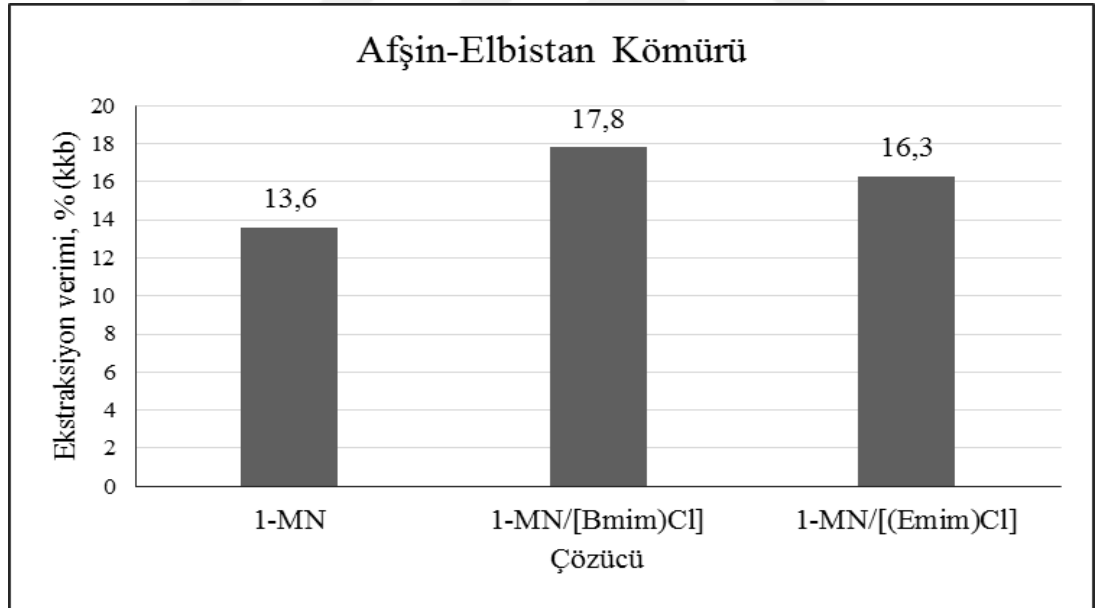
Lei ve arkadaşları, kömürün bir iyonik sıvı olan 1-etil-3-metil imidazolyum asetat ile termal ekstraksiyonunda, ekstraksiyon veriminin kömürün karboksil ve fenolik hidroksil içeriği ile nasıl değiştiğini incelemişlerdir. Bu çalışmada ekstraksiyon veriminin, kömürün karboksil içeriğinin artması ile arttığı rapor edilmiştir [72]. Bu sonuç karboksil grubunun ile iyonik sıvı arasındaki etkileşimlerin özellikle kömürleşme derecesi düşük linyitlerin ekstraksiyon davranışlarını etkilediğini göstermektedir. Buradan kömürlerin iyonik sıvılar ile ekstraksiyonunda ekstraksiyon veriminin kömürlerin oksijen ve karboksil içeriğine bağlı olduğu sonucu çıkarılabilir.

Bu çalışmada kullanılan kömür Zonguldak bitümlü kömürüdür. Oksijen içeriği (%2,3) oldukça düşüktür. Bundan dolayı iyonik sıvılar ile etkileşecek oksijenli fonksiyonel grupları az olduğundan, iyonik sıvı ilave edilmesi ile ekstraksiyon verimlerinde bir artış olmaması beklenen bir sonuçtur.

Çalışmanın bu aşamasında, kömürleşme derecesi farklı kömürler kullanarak iyonik sıvıların kömürleşme derecesi farklı kömürlerdeki etkileri incelenmiştir. Bunun için Tunçbilek kömürü ve Afşin-Elbistan linyiti kullanılmıştır. Şekil 4.4 ve 4.5'de sonuçlar gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Tunçbilek kömürünün 1-MN ile ekstraksiyonunda iyonik sıvıların etkisi (İyonik sıvı/kömür oranı: 1, süre 1 saat)



Şekil 4.5. Afşin-Elbistan kömürünün 1-MN ile ekstraksiyonunda iyonik sıvıların etkisi (İyonik sıvı/kömür oranı: 1, süre 1 saat)

İyonik sıvı ilavesi Zonguldak ve Tunçbilek kömürlerinde ekstraksiyon verimlerinde düşüşe neden olurken, Afşin-Elbistan linyitinde ekstraksiyon veriminde bir miktar artmasına neden olmuştur. Çözücü karışımları kullanıldığında, ekstraksiyon verimlerindeki artış çözücülerin sinerjik etkilerine bağlı olabilir. Kullanılan iyonik sıvı ve 1-MN, kömürde bulunan farklı kısımlar ile etkileşerek bu

sinerjik etkiye neden olabilir. Bu durumda daha fazla sayıda hidrojen bağı ve iyonik etkileşimler kırılır, bunun sonucunda da ekstraksiyon verimi de artışlar beklenir [57,73].

Linyitler gibi kömürleşme derecesi düşük kömürlerin oksijen içerikleri yüksektir. Oksijen içeriklerinin yüksek olması fenolik ve karboksilik gruplar arasında güçlü hidrojen bağları olduğunu gösterir [54].

İyonik sıvılar fenolik ve karboksilik gruplar arasındaki bu hidrojen bağlarını kırabilir ve bunun sonucunda da ekstraksiyon veriminde artışlar meydana gelir [72].

Buradan kömürlerin iyonik sıvılar ile ekstraksiyonunda ekstraksiyon veriminin kömürlerin oksijen ve karboksil içeriğine bağlı olduğu sonucu çıkarılabilir.

Elbistan linyitinin oksijen içeriğinin yüksek olması, linyitin yapısında önemli oranda karboksil gruplarının varlığını işaret etmektedir. Bundan dolayı, kullanılan bütün iyonik sıvılar Afşin-Elbistan linyitinin ekstraksiyon veriminde artışlara neden olmuştur.

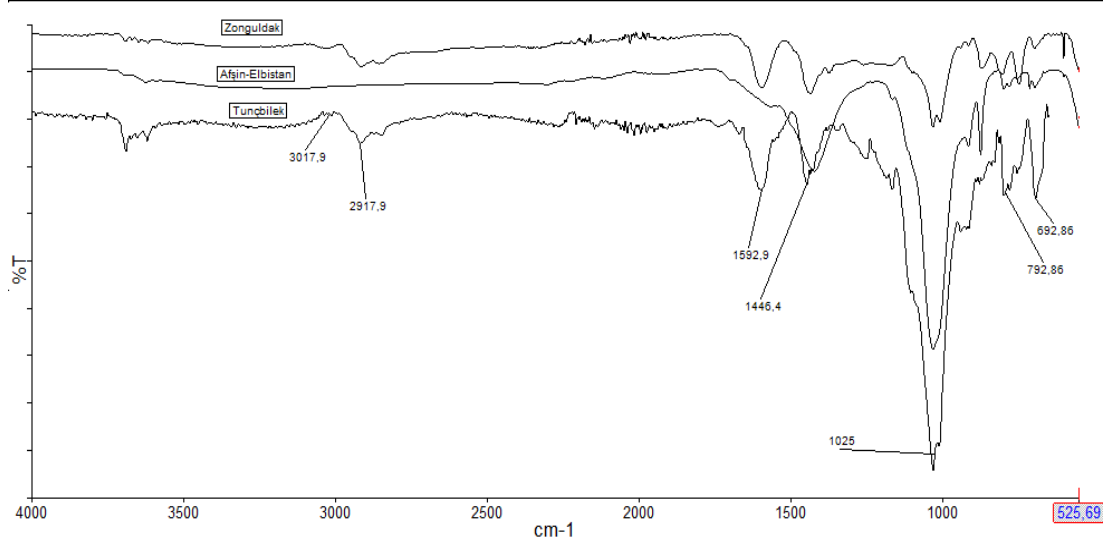
4.5. FTIR ANALİZLERİ

Orijinal kömürler ile ekstraksiyonlardan sonra geriye kalan artıkların FTIR spektrumları alınmıştır. Böylelikle iyonik sıvıların artık üzerinde kalıp kalmadığı izlenmiştir.

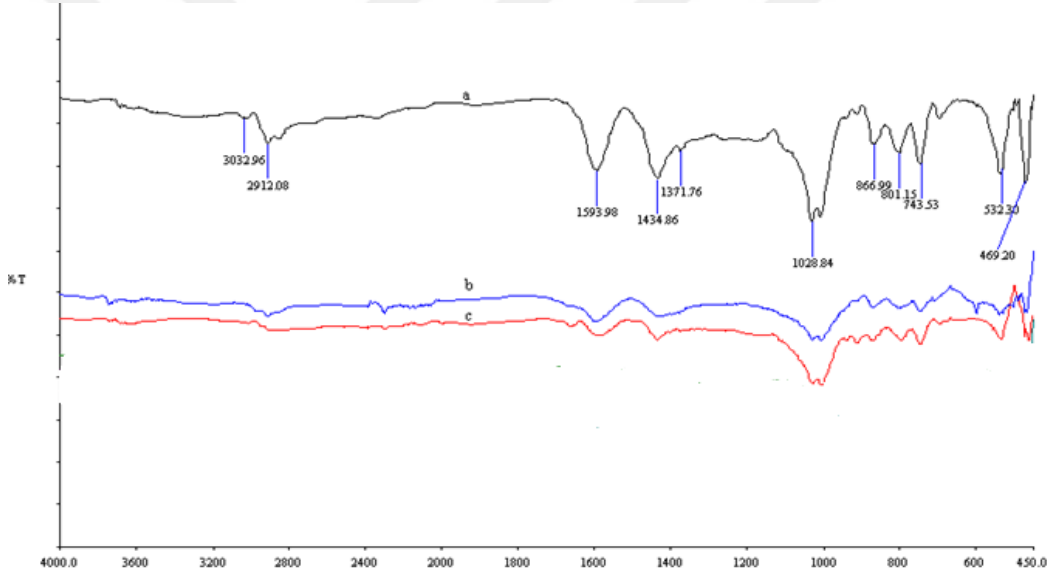
FTIR spektrumlarında görülen 2945-2850 cm^{-1} civarındaki iki pik CH_2 ve CH_3 gruplarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca 1440 ve 1370 cm^{-1} civarındaki bantlarda alifatik grupların varlığını göstermektedir. 3030 cm^{-1} civarındaki bant CH_{ar} grubundan kaynaklanmaktadır. 1600 cm^{-1} civarındaki bant aromatik halkadaki $\text{C}=\text{C}$ çift bağlarını göstermektedir, ayrıca 900-700 cm^{-1} arasındaki bantlar düzlem dışı aromatik C-H eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Kömürlere ait FTIR spektrumlarında minerallere ait pikleri de görmek mümkün. 1000-1030 cm^{-1} arasında bulunan keskin pik Si-O-(kül) grubundan kaynaklanmaktadır [74].

535 ve 470 cm^{-1} civarında görülen bantlar kaolinit ve illit gibi minerallerin varlığını göstermektedir [75].

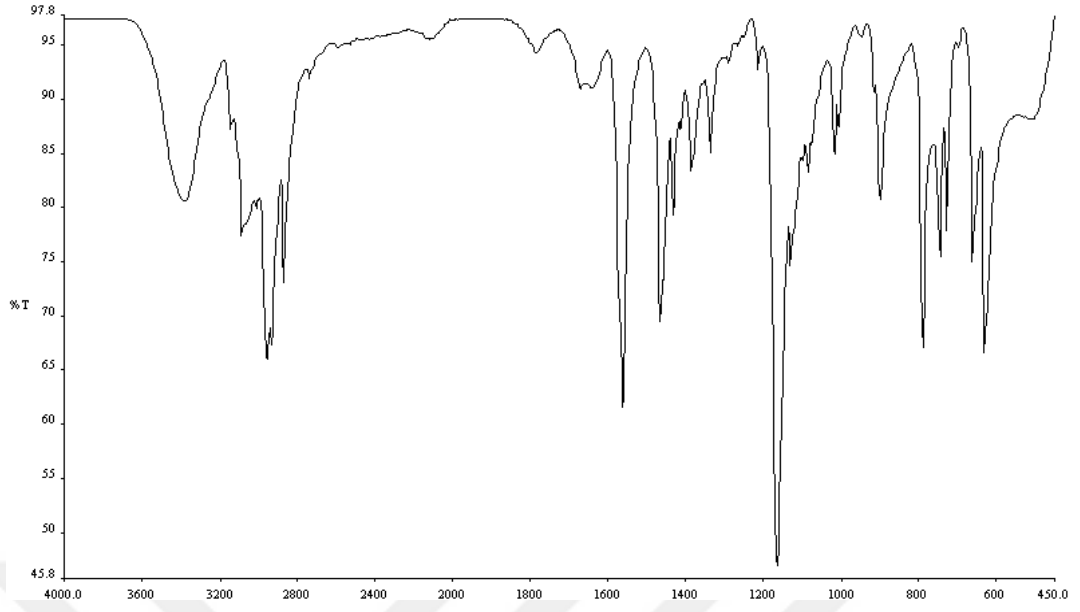


Şekil 4.6. Deneşlerde kullanılan kömürlerin FTIR spektrumları

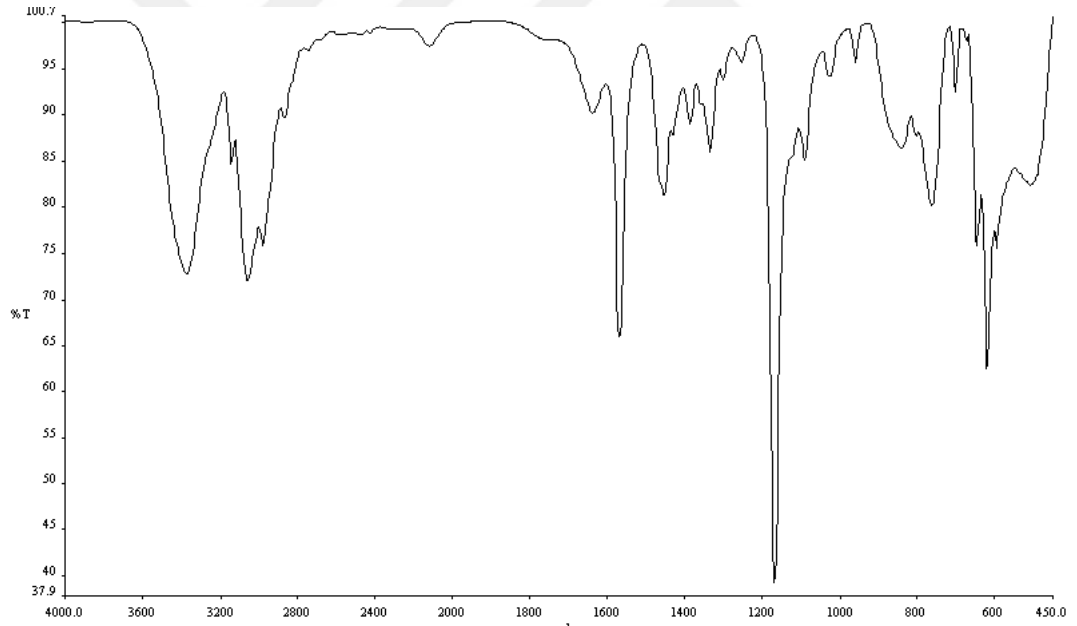


Şekil 4.7. Zonguldak kömürünün 1-MN/İyonik sıvı karışımı ile ekstraksiyonunda elde edilen katı artıkların FTIR spektrumları
(a:orijinal kömür, b: 1-MN/[(Bmim)]Cl, c: 1-MN/[(Emim)]Cl)

Örneklerin FTIR spektrumlarında iyonik sıvılara ait bantlar görülmemiştir. Bu da iyonik sıvıların tamamen uzaklaştığını göstermektedir.



Şekil 4.8. [(Bmim)]Cl'e ait FTIR spektrumu



Şekil 4.9. [(Emim)]Cl'e ait FTIR spektrumu

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada Zonguldak kömürünün 1-MN ile ekstraksiyonunda, ekstraksiyon verimini artırmak için 1-MN ile birlikte polar organik çözücüler ve iyonik sıvılar kullanılmıştır. Ayrıca sadece NMP kullanılarak Zonguldak kömürünün ekstraksiyonu gerçekleştirilerek, NMP ve 1-MN ile elde edilen verimler tartışılmıştır. Ekstraksiyonlar geri soğutucu altında, çözücünün kaynama noktasında yapılmıştır. Sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir.

1. NMP tek başına kullanıldığında 1-MN'e göre daha yüksek ekstraksiyon verimi elde edilmiştir.
2. 1-MN içinde belirli oranda polar çözücüler olan NMP ve kinolin ilave edildiğinde, ekstraksiyon verimlerinde artışlar elde edilmiştir. İlave edilen çözümler arasında NMP'nin kinoline göre daha etkili olduğu gözlenmiştir.
3. 1-MN içine ilave edilen iyonik sıvılar Zonguldak ve Tunçbilek kömürlerinin ekstraksiyonlarında verimde düşüşe neden olmuşlardır. Bunun yanında iyonik sıvı ilavesi, Afşin-Elbistan linyitinin ekstraksiyonunda verimde artışa neden olmuştur. Çalışılan iyonik sıvılardan [(Bmim)Cl]'nin daha etkili olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, ülkemizde rezervleri fazla olan düşük kaliteli linyitlerin değerlendirilmesinde özellikle ekstraksiyon gibi proseslerde iyonik sıvıların etkili olabileceğini göstermektedir.
4. FTIR analizleri, ekstraksiyonlardan sonra geri kalan katı kömür artıklarında iyonik sıvı ve çözücü kalmadığını göstermiştir. Ekstraksiyon verimi katı artıktan üzerinden yapıldığından bu sonuç önemlidir.

Bu çalışmadan çıkan sonuçlar iyonik sıvıların oksijen içeriği düşük kömürlerde etkili olmadığını, fakat oksijen içeriği yüksek düşük kaliteli linyitlerin ekstraksiyonunda etkili olduğunu göstermiştir.

Son yıllarda kömürden katma değeri yüksek ürünler elde etmede çözücü ekstraksiyonu yöntemi kullanılmaya başlanmıştır. Fakat bu yöntem kömürleşme derecesi yüksek kömürlerde iyi sonuçlar vermiş olmasına rağmen, linyitlerde düşük ekstraksiyon verimleri elde edilmesinden dolayı kullanımı daha sınırlıdır.

Linyitlerin çözücü ekstraksiyonunda; organik çözücüler ve iyonik sıvılar birlikte kullanıldıklarında ekstraksiyon veriminde önemli artışlar sağlamak mümkündür. Böylelikle linyitlerden katma değeri yüksek ürünler elde etmek için iyonik sıvılar kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Yuksel, I. "Energy production and sustainable energy policies in Turkey", *Renewable Energy*, 35: 1469-76, (2010).
- [2] Yuksel, I. "Renewable energy status of electricity generation and futureprospect hydropower in Turkey", *Renewable Energy*, 50: 1037-43, (2013).
- [3] Kaygusuz, K. "Environmental impacts of energy utilisation and renewable energy policies in Turkey", *Energy Policy*, 30: 689-98, (2003).
- [4] Hepbasli, A. "Coal as energy source in Turkey", *Energy Sources*, 26: 55-63, (2004).
- [5] Balat, M. "Turkey's major lignite fields and significance of lignite for energy necessity", *Energy Sources Part B-Economics Planning and Policy*, 3: 13-25, (2008).
- [6] Demirbas, A. "Utilization of coal as a sources of chemicals", *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 29: 649-55, (2007).
- [7] Xia, W. Xie, G. Peng, Y. "Recent advances in beneficiation for low rank coals", *Powder Technology*, 277: 206-21, (2015).
- [8] Ullman's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, 1986, Volume 17, Fifth Ed., Wolfgang Gerhartz, Germany
- [9] Köksay, M., "Origin of coal", *Coal*, (Editör: Kural, O.), İstanbul Technical Universty, Turkey, 39-45, (1994).
- [10] Speight, J. G., "The Chemistry and Technology of Coal, 1th ed.", Marcel Dekker, INC, New York, 528 s., (1983).
- [11] Wen, C. Y., Lee E. S., "Coal Conversion Technology", Addison Wesley Publishing Company, Reading, 586 s., (1979).
- [12] Vorres, K. S., "Mineral Matter and Ash in Coal", American Chemical Society, ACS Symposium Series, Vol. 301, 1-8 Washington, (1986)
- [13] Iino, M. "Network Structure of Coals and Association Bheavior of Coal-derived Materials", *Fuel Processing Technology*, Volume 62, 89-101, (February-2000).
- [14] Nishioka, M. "Evidence for the associated structure of bituminous coal", *Fuel*, 72 (12): 1719-1724, (1993).

- [15] Giri, C. C. and Sharma, D.K. “Mass-transfer studies of solvent extraction of coals in N-methyl-2-pyrrolidone” Fuel, 79: 577-585, (2000).
- [16] Erbatur, G., Erbatur, O., Coban, A., Davis, M. F. and Maciel, G. “Investigation of the chemical structures of cooking and non-cooking coals in original and reductively alkylated solid states via ¹³C n.m.r and i.r. spectroscopies”, Fuel, 65: 1273-1280, (1986).
- [17] Juntgen, H. “Review of the kinetics of pyrolysis and hydrolysis in relation to the chemical constitution of coal”, Fuel, 63: 731-737, (1984).
- [18] Fuchs, W. and Sandoff A. G. “Theory of coal pyrolysis”, Indust Eng Chem, 34: 567-571, (1942).
- [19] Given, P.H. “Dehydrogenation of coals and its relation to coal structure”, Fuel, 40: 427-431, (1961).
- [20] Wisler, W. H. Fuel, 47-475, (1968).
- [21] Whitehurst, D. D., Mitchell, T. O., Farcasiu, M., Coal Liquefaction-The Chemistry and Technology of Thermal Processes, Academic Press, New York, 378 s., (1980).
- [22] Erbatur, O. “Yüksek Kükürlü Kömür Linyitlerin Jet Yakıtı Üretiminde Değerlendirilmek Üzere Doğrudan Sıvılaştırılması”, Tubitak Proje no: Misag 130, (2001).
- [23] Khare, S. and Dell’Amico, M. “An overview of conversion of residues from coal liquefaction processes”, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 91: 1660-1669, (2013).
- [24] Vasireddy, S., Morreale, B., Cugini, A, Songc, C. and Spivey, J. J. “Clean liquid fuels from direct coal liquefaction: chemistry, catalysis, technological status and challenges”, Energy Environ. Sci., 4: 311–345, (2011).
- [25] Karaca, H., “Katalizör Emdirme Yöntemi İle Bazı Türk Linyitlerinin Sıvılaştırılması”, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 127 s., (1998)
- [26] Kabe, T., Ishihara, A., Qian, E. E., Sutrisna, I. P. and Kabe, Y. “Coal and Coal-Related Compounds”; Kodansha: Tokyo, 362 s., (2004)
- [27] Berkowitz, N., Calderon, J. and Liron, A. “Some Observations Respecting Reaction Paths in Coal-Liquefaction” 1. Reactions of Coal Tetralin Slurries, Fuel, 67: 626-631, (1988).
- [28] Pişkin, S., “Kömürün sıvılaştırılması”, Kömür kimyası ve teknolojisi, (Editör: Kural, O.), İstanbul Teknik Üniversitesi, Turkey, 411- 458, (1988).

- [29] Ishihara, A., Qian, E. W., Sutrisna, I. P. and Kabe, Y. “Coal and Coal-Related Compounds Structures, Reactivity and Catalytic Reactions”, 1st edition, Elsevier Science, 362 sayfa, (2004).
- [30] Surgenor, A. D., Klettlinger, J. L., Yen, C.H. and Nakley, L. M. “Alternative fuel research in fischer-tropsch synthesis, <http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=5948546>
- [31] Witcoff, H.A., Reuben, B.G., Plotkin, J.S., “Industrial Organic Chemicals”, 3rd (Editör, John Wiley & Sons, Inc.), New Jersey, USA, 848 s. (2013).
- [32] Li, Z.K., Wei, X.Y., Yan, H.L., Wang, Y.G., Kong, J. and Zong, Z.M., “Advances in lignite extraction and conversion under mild conditions” Energy Fuels, 29(11): 6869-6886, (2015).
- [33] Kurman, A., “Çeşitli Ekstraksiyon Yöntemleri ile Kömürden Kül İçeriği Azaltılmış Ekstratların Hazırlanması”, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 123 s., (2006).
- [34] Bhole , M. R., “The Effect of Solvents and Solvent Extraction of Coal”, West Virginia University, Department of Chemical Engineering, Yüksek Lisans Tezi, 128 s., (2002)
- [35] Iino, M., Takanohashi, T., Ohsuga, H. and Toda, K. “Extraction of coals with Cs₂-N-Methyl-2-pyrrolidinone mixed-solvent at room-temperature - effect of coal rank and synergism of the mixed-solvent”, Fuel, 67: 1639-47, (1988).
- [36] Giray, E. S. V., Chen, C., Takanohashi T. and Iino, M. “Increase of the extraction yields of coal by the addition of aromatic amines”, Fuel, 79: 1533-8, (2000).
- [37] Okuyama, N., Komatsu, N., Shigehisa T., Kaneko T. and Tsuruya S. “Hyper-coal process to produce the ash-free coal”, Fuel Processing Technology, 85: 947-67, (2004).
- [38] Li, C., Ashida, S., Iino, M. and Takanohashi, T. “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: 190-6, (2000).
- [39] Li, C., Takanohashi, T. and Saito, I. “Elucidation of mechanisms involved in acid pretreatment and thermal extraction during ashless coal production”, Energy Fuels, 18: 97-101, (2004).
- [40] Wijaya, N. and Zhang, L. A. “A critical review of coal demineralization and its implication on understanding the speciation of organically bound metals and submicrometer mineral grains in coal”, Energy Fuels, 25: 1-16, (2011).

- [41] Walden, P. “Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts”, Bull Acad. Imper. Sci. 405-22, (1914).
- [42] Keskin, S., Kayrak-Talay, D., Akman, U. and Hortaçsu, Ö. “A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications”, The Journal of Supercritical Fluids, 43: 150-180, (2007).
- [43] Yıldız, M., “Floresans Grup İçeren İyonik Sıvıların Sentezleri”, Dokuz Eylül Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, 69 s., (2010).
- [44] Atalay, T. S., Kılıçarslan, A., Sarıdere M. N. “İyonik Sıvıların Hidrometalurjik Uygulamaları”, Metalurji, 177: 30-36, (2015)
- [45] Johnson, K. E. “What is ionic liquid”, The Electrochemical Society Interface, 38-40, (2007).
- [46] https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Aldrich/Brochure/al_chemfile_v5_n6.pdf (15.06.2016)
- [47] Yoshida, T., Takanohashi, T., Sakanishi, K., Satio, I., Fujita, M., Mashimo, K. “The effect of extraction condition on hypercoal production (1)-under room-temperature filtration, Fuel, 81: 1463-1469, (2002).
- [48] Renganathan, K. “Preparation of an ultra-low ash coal extract under mild conditions”, Fuel Process Technology, 18: 273-8, (1988).
- [49] Cagniant, D., Gruber, R., Lacordaire, C., Jasienco, S., Machnikowska, H., Salbut, P. D., Bimer, J., Puttmann, W. “Solvolysis of 3 Polish coal samples by treatment with N-methyl-2-pyrrolidone and NaOH/CH₃OH mixture”, Fuel, 69: 902-10, (1990).
- [50] Miura, K., Shimida, M., Mae, K., Sock, H. Y. “Extraction of coal below 350 °C in flowing non-polar solvent”, Fuel, 1573-1582, (2001).
- [51] Yoshida, T., Li, C., Takanohashi, T., Mtsumura, A., Sato, S., Saito, I., Fujita, M. “Effect of extraction conditions on “hypercoal” production (2)-effect of polar solvents under hot filtration”, Fuel Processing Technology, 86: 61-72, (2004).
- [52] Okuyama, N., Komatsu, N., Shigehisa, T., Kaneko, T., Tsuruya, S. “Hypercoal process to produce the ash-free coal”, Fuel Processing Technology, 85: 947-67, (2004).
- [53] Masaki, K., Yoshida, T., Li, C., Takanohashi, T., Saito, I. “The effects of pretreatment and the addition of polar compounds on the production of “hypercoal” from subbituminous coals”, Energy Fuels, 18: 995-1000, (2004).

- [54] Kashimura, N., Takanohashi, T., Saito, I. "Upgrading the solvent used for the thermal extraction of subbituminous coal", *Energy Fuels*, 20: 2063-6, (2006).
- [55] Shui, H., Wang, Z., Gao, J., "Examination of the role of CS₂ in the NMP/CS₂ mixed solvents to coal extraction", *Fuel Processing Technology*, 87: 185-90, (2005).
- [56] Iino, M., and Matsuda, M. "Synergistic effect of alcohol-benzene mixtures for coal extraction", *Bull. Soc. Japan.*, 57: 3290-3294, (1984).
- [57] Iino, M., Takanohashi, T., Ohsuga, H., Toda, K. "Extraction of coals with Cs₂-N-Methyl-2-pyrrolidinone mixed-solvent at room-temperature - effect of coal rank and synergism of the mixed-solvent", *Fuel*, 67: 1639-47, (1988).
- [58] Chen, C., Kurose, H., Iino, M. "Pathway of TCNE interaction with coal to enhance its solubility in the NMP-CS₂ mixed solvent", *Energy Fuels*, 13: 1180-3, (1999).
- [59] Takahashi, K., Norinaga, K., Masui, Y., Iino, M. "Effect of addition of various salts on coal extraction with carbon disulfide/N-methyl-2-pyrrolidinone mixed solvent" *Energy Fuels*, 15: 1441-6, (2001).
- [60] Rehatekar, S. S., Rasched, A., Jain, R., Zammarano, M., Koziol, K. K., Windle, A. H., Gilman, J. W., and Kumar, S. "Solution spinning of cellulose carbon nanotube composites using room temperature ionic liquids", *Polymer*, 50: 4577-83, (2009).
- [61] Painter, P., Pulati, N., Cetiner, R., Sobkowiak, M., Mitchell, G., Mathews, J. "Dissolution and Dispersion of Coal in Ionic Liquids", *Energy Fuels*, 24: 1848-3, (2010).
- [62] Geng, S. C., Fan, T. B., Liu, Y. Y. "Application of ionic liquid [Bmim]BF₄ in swelling pre-treatment of Shenhua coal", *Coal Conversion*, 33: 35-8, (2010).
- [63] Nie, Y., Bai, L., Dong, H. F., Zhang, X. P., Zhang, S. J. "Extraction of asphaltenes from direct coal liquefaction residue by dialkylphosphate ionic liquids", *Separation Science and Technology*, 47: 386-91, (2012).
- [64] Wang, L. Y., Xu, Y., Jiang, S., Yu, M., Chu, T., Zhang, W., Wu, Z., Kou, L. "Imidazolium based ionic liquids affecting functional groups and oxidation properties of bituminous", *Safety Science*, 50: 1528-1534, (2012).
- [65] Zhang, W. Q., Jiang, S. G., Wu, Z. Y., Shao, H., Wang, K. "Effect of Ionic liquids on low-temperature oxidation of coal", *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 33: 90-8, (2013).
- [66] Lei, Z., Wu, L., Zhang, Y., Wu, L., Shui, H., Wang, Z., Ren, S. "The dissolution of lignite in ionic liquids", *RSC Advances*, 3: 2385-9, (2013).

- [67] Li, Y., Zhang, X., Shiyao, L., Dong, H., Chen, X., Wang, A., Nie, Y., Sheng, Y., Zhang, S. "Ionic liquids to extract valuable components from direct coal liquefaction residues", *Fuel*, 94: 617-9, (2012).
- [68] Bai, L., Nie, Y., Huang, J., Li, Y., Dong, H., Zhang, X. "Efficiently trapping asphaltene-type materials from direct coal liquefaction residue using alkylsulfate-based ionic liquids", *Fuel*, 112: 289-94, (2013).
- [69] Lei, Z. P., Hu, Z. Q., Zhang, H., Han, LN., Shui, H. F., Ren, S. B., Wang, Z. C., Kang, S. G., Pan, C. X. "Pyrolysis of lignite low temperature ionic liquid pretreatment", *Fuel*, 166: 124-9, (2016).
- [70] Liu, S., Zhau, W., Tang, F., Gua, B., Zang, Y., Yin, R. "Pretreatment of coal by ionic liquid towards coal electrolysis liquefaction", *Fuel*, 160: 495-501, (2015).
- [71] Takanohashi, T., Takayuki, Y., Iino, M., Mainwaring D. E. "Extraction and swelling of low rank coals with various solvents at room temperature", *Energy Fuels*, 10: 1128-32, (1996).
- [72] Lei, Z. P., Cheng, L., Zhang, S. F., Shui, H.F., Ren, S.B., Kang, S. G., Pan, C. X., Wang, Z. C. "Dissolution of lignite in ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate", *Fuel Process. Technol*, 135: 47-51, (2015).
- [73] Vu, D., Lee, C. "Oxidation of ash-free coal from sub-bituminous and bituminous coals in a direct carbon fuel cell", *Korean J. Chem. Eng.*, 33: 507-13, (2016).
- [74] Van Krevelen D. W. "Coal: typology, chemistry, physics, constitution", Amsterdam: Elsevier Science, 514 s., (1993).
- [75] Walker, R. and Mastalerz, M. "Functional group and individual maceral chemistry of high volatile bituminous coals from southern Indiana: controls on coking", *International Journal of Coal Geology*, 58: 181-91, (2004).

EKLER

EK 1. Kömür örneklerinin çeşitli çözücü ve çözücü karışımları ile yapılan ekstraksiyonlar sonucunda elde edilen ekstraksiyon verimleri

Kömür	Çözücü	Ekstraksiyon Verimi, % (kbb)
Zonguldak	1-MN	22,4±0,5
	NMP	35,6±0,4
	1-MN/NMP	35,2±0,7
	1-MN/Kinolin	30,8±1,1
	1-MN/ [Bmim]Cl	17,6±0,7
	1-MN/ [Emim]Cl	14,4±0,3
Tunçbilek	1-MN	9,6±0,2
	1-MN/ [Bmim]Cl	8,5±0,4
	1-MN/ [Emim]Cl	8,3±0,5
Afşin-Elbistan	1-MN	13,6±0,6
	1-MN/ [Bmim]Cl	17,8±0,3
	1-MN/ [Emim]Cl	16,3±0,4

ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

Adı Soyadı: Mehmet Özden ÇAKIR

Doğum Tarihi: 20/05/1990

Öğrenim Durumu: Yüksek Lisans Öğrencisi

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	Fen	Şevket Pozcu Lisesi	2004-2007
Lisans	Kimya	Mersin Üniversitesi	2008-2013
Yüksek Lisans	Kimya	Mersin Üniversitesi	2013-2016

ESERLER

- 1- Sönmez, Ö., Gözmen, B., Çakır, M.Ö., Çevik, T., 2015, “ Response Surface Methodological Approach To Optimize Microwave-Assited Extraction Of Cayirhan Lignite” *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 37:2458–2466, 2015
- 2- Çevik, T., Çakır, M.Ö., Gözmen, B., Sönmez, Ö., “Çayırhan Linyitinin Mikrodalga Ekstraksiyonunun Optimizasyonu için Çevap Yüzey Metodunun Uygulanışı, (VI. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, 2012) (Poster olarak sunuldu)
- 3- Sönmez, Ö., Gözmen, B., Çevik, T., Çakır, M.Ö., Giray, E.S., “Microwave-assisted extraction of some Turkish coals using N-methyl-2-pyrrolidinone and 1-methylnaphthalene” 1 st International Conference on Green Chemistry and Sustainable Technologies, (September 30-October 3, 2015, İzmir, Turkey