

**MİKRODALGA EKSTRAKSİYON YÖNTEMİYLE  
ZONGULDAK KÖMÜRÜNÜN N-METİL-2-  
PROLİDON(NMP)  
İÇİNDEKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNÜN ARAŞTIRILMASI**

**TURAN ÇEVİK**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA BÖLÜMÜ  
ANA BİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MERSİN  
EYLÜL – 2013**

**MİKRODALGA EKSTRAKSİYON YÖNTEMİYLE  
ZONGULDAK KÖMÜRÜNÜN N-METİL-2-  
PROLİDON(NMP) İÇİNDEKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNÜN  
ARAŞTIRILMASI**

**TURAN ÇEVİK**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA BÖLÜMÜ  
ANA BİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Danışman  
Doç. Dr. Belgin GÖZMEN**

**MERSİN  
EYLÜL– 2013**

Turan ÇEVİK tarafından Doç. Dr. Belgin GÖZMEN danışmanlığında hazırlanan “Mikrodalga Ekstraksiyon Yöntemiyle Zonguldak Kömürünün N-Metil-2-Prolidon (NMP) İçindeki Çözünürlüğünün Araştırılması” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Prof. Dr. E. Sultan GİRAY

*Sultan Giray*

Doç. Dr. Özgür SÖNMEZ

*Özgür Sönmez*

Doç.Dr. Belgin GÖZMEN

*Belgin Gözmen*

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 08./11./2013 tarih ve 2013.21/657 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

*Mehmet Küçükaslan*  
Doç.Dr.Mehmet KÜÇÜKASLAN  
Enstitü Müdürü

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

## **MİKRODALGA EKSTRAKSİYON YÖNTEMİYLE ZONGULDAK KÖMÜRÜNÜN N-METİL 2-PROLİDON(NMP) İÇİNDEKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNÜN ARAŞTIRILMASI**

**Turan ÇEVİK**

### **ÖZ**

Bu çalışmada Türk kömürü olan Zonguldak Üzülmez kömürü mikrodalga enerji kullanarak, N-metil-2-prolidon (NMP) çözücüsü ile ekstrakte edilmiş ve mikrodalga enerjinin ekstraksiyon verimi ve külsüz kömür üretimindeki etkisi araştırılmıştır. Ekstraksiyon verimi çözücü/kömür oranına, sıcaklığa ve zamana bağlı olarak değişiklik göstermiştir. 280 °C' de NMP ile yapılan deneylerde %44.1 ekstraksiyon verimi elde edilmiştir.

Çözücü olarak ayrıca NMP içerisine eklenen 1-metilnaftalin, tetralin, etanol ve metanol miktarlarının verim üzerine etkileri araştırılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Kömür, çözücü ekstraksiyonu, mikrodalga ekstraksiyon

**Danışman:** Doç. Dr. Belgin GÖZMEN, Mersin Üniversitesi, Kimya Ana Bilim Dalı

**THE INVESTIGATION TO SOLUBILITY OF ZONGULDAK COAL IN  
N-METHYL 2-PYRROLIDONE(NMP) WITH  
MICROWAVE EXTRACTION METHOD**

**Turan ÇEVİK**

**ABSTRACT**

In this study, the extraction of Zonguldak-Üzülmez which is Turkish coal were performed using microwave with N-Methyl-2-pyrrolidone as solvent and the effect of microwave heating on the extraction yield and producing ash-free coal was investigated. The extraction yield of coal was found dependent on solvent/coal rate, temperature and time. In the experiments, when temperature 280 °C, the extraction yield found %44.1 using N-methyl-2-pyrrolidone as a solvent.

Also the amount of 1-methyl naphthalene, tetralin, ethanol and methanol added in NMP, and then they were used as a solvent in this study.

**Keywords:** Coal, solvent extraction, microwave extraction

**Advisor:** Assoc. Prof. Dr. Belgin GÖZMEN, Department of Chemistry, University of Mersin

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma, Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi tarafından desteklenen bir araştırma projesi olup, Doç. Dr. Belgin GÖZMEN ve Doç. Dr. Özgür SÖNMEZ yöneticiliğinde gerçekleşmiştir.

Kimya eğitimim ve akademik çalışmalarım boyunca her konuda benden desteğini esirgemeyen, tez çalışmam süresince yapmış olduğum araştırmalarda değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren tez danışmanım sayın Doç. Dr. Belgin GÖZMEN'e,

Akademik çalışmalarım boyunca yapmış olduğum araştırmalarda ve çalışmalarda her konuda yardım ve katkılarını benden esirgemeyen, sayın Doç. Dr. Özgür SÖNMEZ'e,

Tüm çalışmalarımdaya yanımda olan ve yardımlarını esirgemeyen sayın Mehmet Özden Çakır'a,

Yardımlarını, fikir ve düşüncelerini benden esirgemeyen değerli arkadaşlarım Esen Yıldız BEKFELAVİ'ye, Mustafa TEKİN'e, Yılmaz LEBA'ya, Özgür YILMAZ'a, Özkan GÖRMEZ'e, Kenan ÇEVİK'e, Sertan ÇEVİK'e, DOĞAN CİRMİ'ye,

Katkılarından dolayı, İnönü Üniversitesi öğretim üyesi sayın Prof. Dr. Kadim CEYLAN'a

Tüm yaşamımda beni maddi, manevi hep destekleyen, beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan ve ilgilerini eksik etmeyen çok değerli aileme teşekkür ederim.

Bu tez TUBİTAK 111M145 ve BAP-FBE KB (TÇ) 201 no'lu projeler kapsamında hazırlanmıştır. Katkılarından dolayı TUBİTAK'a ve Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

|  | Sayfa       |
|--|-------------|
| <b>ÖZ</b> .....  | <b>i</b>    |
| <b>ABSTRACT</b> .....  | <b>ii</b>   |
| <b>TEŞEKKÜR</b> .....  | <b>iii</b>  |
| <b>İÇİNDEKİLER</b> .....   | <b>iv</b>   |
| <b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....                                       | <b>vi</b>   |
| <b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....   | <b>vii</b>  |
| <b>SİMGELER VE KISALTMALAR</b> .....                                 | <b>viii</b> |
| <br>   |             |
| <b>1. GİRİŞ</b> .....  | <b>1</b>    |
| <br>   |             |
| <b>2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI</b> .....                                 | <b>4</b>    |
| <br>   |             |
| <b>2.1. KÖMÜRÜN OLUŞUMU VE SINIFLANDIRILMASI</b> .....               | <b>4</b>    |
| <br>   |             |
| 2.1.1. Kömürün Sınıflandırılması .....                               | <b>5</b>    |
| 2.1.2. Kömürün Kimyasal Bileşenleri.....                             | <b>7</b>    |
| 2.1.3. Kömürün Moleküler Yapısı .....                                | <b>8</b>    |
| 2.1.3.1. Kovalent Model.....   | <b>9</b>    |
| 2.1.3.1. Kovalent Olmayan Model .....                                | <b>13</b>   |
| <br>   |             |
| <b>2.2. KÖMÜRÜN SIVILAŞTIRILMASI</b> .....                           | <b>14</b>   |
| <br>   |             |
| 2.2.1. Kömürün Mikrodalga Destekli Çözücü Ekstraksiyonu .....        | <b>14</b>   |
| 2.2.1.1. N-metil-2-pirolidon .....                                   | <b>16</b>   |
| <br>   |             |
| <b>2.3. DENEYSEL TASARIM YÖNTEMİ (CEVAP YÜZEY METODU)</b> .....      | <b>17</b>   |
| <br>   |             |
| 2.3.1. Tasarımlar .....  | <b>19</b>   |
| 2.3.1.1. Box–Behnken designs .....                                   | <b>21</b>   |
| 2.3.1.2. Merkezi Kompozit Tasarımı (Central composite Design), ..... | <b>22</b>   |
| <br>   |             |
| <b>2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR</b> .....                                    | <b>23</b>   |
| <br>   |             |
| <b>3. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....                                   | <b>28</b>   |
| <br>   |             |
| <b>3.1. MATERYAL</b> .....   | <b>28</b>   |
| <br>   |             |
| 3.1.1. Kullanılan Kimyasallar .....                                  | <b>28</b>   |
| 3.1.1.1. N-metil-2-pirolidon .....                                   | <b>28</b>   |
| 3.1.1.2. 1-metilnaftalin .....                                       | <b>28</b>   |
| 3.1.1.3. Metanol .....   | <b>28</b>   |
| 3.1.1.4. Etanol .....  | <b>28</b>   |
| 3.1.1.5. Aseton .....  | <b>28</b>   |
| 3.1.1.6. Tetralin .....  | <b>28</b>   |

|  |           |
|--|-----------|
| 3.1.2. Kullanılan Cihazlar .....   | 29        |
| 3.1.2.1. Mikrodalga Fırın .....  | 29        |
| 3.1.2.2. Diğer Yardımcı Gereçler .....   | 29        |
| 3.2. YÖNTEM.....   | 29        |
| 3.2.1. Deneyleerde Kullanılan Kömür Örneklerinin Hazırlanması .....  | 29        |
| 3.2.2. Nem Tayini.....   | 29        |
| 3.2.3. Kül Tayini .....  | 29        |
| 3.2.4. Mikrodalga Çözücü Ekstraksiyonu .....   | 30        |
| 3.2.5. Cevap Yüzey Yöntemi İle Mikrodalga Ekstraksiyon Optimizasyonu .....   | 30        |
| <b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>   | <b>31</b> |
| 4.1. TEZİN AMACI.....  | 31        |
| 4.2. TEZİN ÖNEMİ .....   | 31        |
| 4.3. ÜZÜLMEZ KÖMÜRÜNÜN KABA (PROXIMATE) VE ELEMENTEL ANALİZ DEĞERLERİ.....   | 31        |
| 4.4. ÜZÜLMEZ KÖMÜRÜNÜN NMP İLE MİKRODALGA DESTEKLİ EKSTRAKSİYONUNDA SICAKLIĞIN ETKİSİ .....                          | 32        |
| 4.5. SICAKLIK ZAMAN VE ÇÖZÜCÜ(NMP)/KÖMÜR ORANI PARAMETRELERİNİN EKSTRAKSİYON VERİMİNE ETKİSİ.....                    | 33        |
| 4.6. ÜZÜLMEZ KÖMÜRÜNÜN NMP/TETRALİN ÇÖZÜCÜ KARIŞIMINDA ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNÜN CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ İLE OPTİMİZASYONU ...      | 38        |
| 4.7. ÜZÜLMEZ KÖMÜRÜNÜN 1-MN/NMP ÇÖZÜCÜ KARIŞIMINDA ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNÜN CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ İLE OPTİMİZASYONU ...          | 44        |
| 4.8. 4.8. NMP/ETANOL VE NMP/METANOL KARIŞIM ÇÖZÜCÜLERİNDE DEĞİŞEN ALKOL MİKTARLARININ EKSTRAKSİYON VERİMİNE ETKİSİ . | 50        |
| <b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>   | <b>51</b> |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>   | <b>53</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>   | <b>60</b> |



## ÇİZELGELER DİZİNİ

|  |    |
|--|----|
| Çizelge 2.1. Uluslararası Genel Kömür Sınıflandırılması .....  | 6  |
| Çizelge 2.2. Ameraikan Standardı Kömür Sınıflaması .....   | 7  |
| Çizelge 2.4. (a) 2 değişken İçin 3 Seviyeli FaktoriyelT ve (b) 3 Değişkenli Matriks İçin Box-Behnken Tasarım .....   | 21 |
| Çizelge 4.1. Üzülmez Kömürünün Kaba (proximate) Analiz Değerleri.....  | 32 |
| Çizelge 4.2. Üzülmez Kömürünün Elementel Analiz Sonuçları.....   | 32 |
| Çizelge 4.3. Değişkenlerin En Yüksek ve En Düşük Değerleri.....  | 33 |
| Çizelge 4.4. Sıcaklık, Zaman ve Çözücü (NMP)/kömür Oranının Ekstraksiyon Verimine Etkisi .....                       | 34 |
| Çizelge 4.5. Üzülmez Kömürünün Ekstraksiyonu İçin Elde Edilen ANOVA Sonuçları .....                                  | 35 |
| Çizelge 4.6. İki Değişkenli merkezi Kompozit Deneysel Tasarımı.....  | 39 |
| Çizelge 4.7. Deney Koşulları ve Elde Edilen Ekstraksiyon Verimleri .....   | 40 |
| Çizelge 4.8. Üzülmez Kömürünün Ekstraksiyonu İçin Elde Edilen ANOVA Sonuçları .....                                  | 41 |
| Çizelge 4.9. Deney Koşulları ve Elde Edilen Ekstraksiyon Verimleri .....   | 45 |
| Çizelge 4.10. Üzülmez Kömürü Ekstraksiyonları İçin Elde Edilen ANOVA Sonuçları .....                                 | 46 |
| Çizelge 4.11. Çizelge 4.11. NMP içine ilave edilen etanol ve metanol miktarlarının ekstraksiyon verimine etkisi..... | 50 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

|   |    |
|---|----|
| Şekil 1.1. 2009 Yılı Dünya Birincil Enerji Arzı Kaynak Payları.....   | 1  |
| Şekil 1.2. Türkiye'nin Birincil Enerji Arzının Kaynaklara Dağılımı.....   | 2  |
| Şekil 1.3. Türkiye'nin Birincil Enerji Üretimine Kaynaklara Dağılımı .....  | 2  |
| Şekil 1.4. Türkiye'nin Birincil Enerji İthalatının Kaynaklara Dağılımı. ....  | 3  |
| Şekil 2.1. Kömürleşme Sürecinin Şematik Gösterimi .....   | 5  |
| Şekil 2.2. Kovalent Model .....   | 9  |
| Şekil 2.3. Wiser Tarafından Önerilen Model Yapı .....   | 10 |
| Şekil 2.4. Given Tarafından Önerilen Model Yapı .....   | 11 |
| Şekil 2.5. Shinn Tarafından Önerilen Model Yapı .....   | 12 |
| Şekil 2.6. Kovalent Olmayan Model.....  | 13 |
| Şekil 2.7. NMP Molekülü .....   | 16 |
| Şekil 2.8. Cevap yüzey çeşitleri: (a) maksimum, (b) plato, (c) deneysel bölgenin dışında maksimum, (d) minimum, ve (e) eğer yüzeyleri .....   | 18 |
| Şekil 2.9. Tüm değişkenlerin üç seviyeli olduğu deneysel tasarımlarda: a) iki değişkenli ( $3^k:3^2 = 9$ ) ve b) üç değişkenli tasarımların optimizasyonu için üç-seviyeli faktöriyel tasarım ( $3^3 = 27$ ) ve c) üç değişkenin optimizasyonu için Box-Behnken tasarımı..... | 20 |
| Şekil 2.10. (a) 2 değişkenli ( $\alpha = 1,41$ ) ve (b) 3 değişkenli ( $\alpha = 1,68$ ) çalışmalarda optimizasyonu için merkezi kompozit tasarımlar. (•) faktöriyel tasarım noktaları, (o) eksenle ilgili noktalar ve (□) merkez nokta.....                                  | 22 |
| Şekil 4.1. Sıcaklığın Ekstraksiyon Verimi Üzerine Etkisi .....  | 33 |
| Şekil 4.2. Üzülmez kömürü mikrodalga ekstraksiyon verimi için deneysel verilerin ve hesaplanan değerlerin dağılımı ( $R^2=0,9930$ , $Radj^2=0,9880$ , uygunluk duyarlılığı=44,36).....  | 36 |
| Şekil 4.3. Sıcaklık ve çözücü kömür oranının ekstraksiyon verimine etkisi (zaman =20 dk) .....  | 37 |
| Şekil 4.4. Şekil 4.4. Sıcaklık ve zamanın ekstraksiyon verimine etkisi (Çözücü/Kömür=15) .....  | 38 |
| Şekil 4.5. Üzülmez kömürünün mikrodalga ekstraksiyon verimi için deneysel verilerin ve hesaplanan değerlerin dağılımı ( $R^2=0,9930$ , $Radj^2=0,9881$ uygunluk duyarlılığı=43,72).....   | 42 |
| Şekil 4.6. Üzülmez kömürünün mikrodalga ekstraksiyon verimi için normal % olasılık ve student artık değerlerinin dağılımı .....   | 43 |
| Şekil 4.7. Sıcaklığın ve ilave edilen tetralinin Üzülmez kömürünün ekstraksiyon verimi üzerine etkisi .....   | 44 |
| Şekil 4.8. Üzülmez kömürünün mikrodalga ekstraksiyon verimi için deneysel verilerin ve hesaplanan değerlerin dağılımı ( $R^2=0,9930$ , $Radj^2=0,9881$ uygunluk duyarlılığı=43,72),.....  | 47 |
| Şekil 4.9. Üzülmez kömürünün mikrodalga ekstraksiyon verimi için normal % olasılık ve student artık değerlerinin dağılımı.....  | 48 |
| Şekil 4.10. Sıcaklık ve 1-MN içerisine ilave edilen NMP yüzdesinin Üzülmez kömürü Ekstraksiyon Verimi Üzerine Etkisi (S/C=15, süre=20 dk)..   | 49 |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

|                    |  |
|--------------------|--|
| NMP                | : N-metil-2-prolidon                             |
| 1-MN               | : 1-Metilnaftalin                                |
| S/C                | : Solvent/Kömür                                  |
| THN                | : Tetralin                                       |
| IL                 | : İyonik sıvı                                    |
| MeOH               | : Metanol  |
| [bmim]Cl           | : 1-Bütil-3-metilimidazolyum klorür              |
| TSE                | : Türk Standartları Enstitüsü                    |
| BP                 | : British Petroleum                              |
| tep                | : Petrole eşdeğer milyon ton                     |
| ASTM               | : The American Society for testing and materials |
| <sup>1</sup> H-NMR | : Proton Nükleer magnetik rezonans               |
| RSM                | : Response Surface Methodology                   |
| HCl                | : Hidroklorik asit                               |
| HHA                | : 1,4,5,8,9,10-Hekzahidroantresan                |
| THF                | : Tetrahidrofuran                                |
| SF                 | : Shenfu kömürü                                  |
| CMNO               | : Crude methylnaphthalene oil                    |
| LCO                | : Light cycle oil                                |
| WVU 001            | : South Charleston'dan West Virginia kömürü      |
| WVGS 13421         | : Upper Powellton'dan West Virginia kömürü       |
| KOH                | : Potasyum hidroksit                             |
| DMAC               | : Dimetilasetamit                                |
| DMA                | : N,N-dimetilasetamit                            |

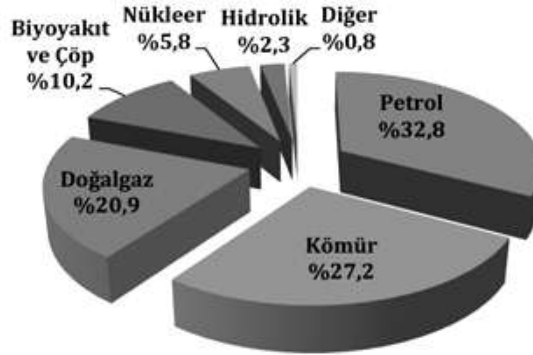
DMF : N,N-dimetilformamit  
CS<sub>2</sub> :Karbon disülfid  
Tetralin : 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene  
No :Numara

## 1. GİRİŞ

Enerji, ekonomik ve teknolojik gelişimlere temel olması ve yaşamı kolaylaştırması sebebiyle, insanlar için oldukça önemlidir. Teknolojik gelişmelerin ve sanayileşmenin getirdiği yoğun üretim ve artan nüfusla birlikte gelen yoğun tüketim, enerji kullanımının da hızla artmasına neden olmuştur. Bu artışa paralel olarak enerji kaynakları da hızla tükenmeye başlamıştır.

BP (British Petroleum) dünya fosil yakıtlarının tükenme ömürleriyle ilgili yaptığı istatistiksel çalışmalarında, petrolün 40,6, doğal gazın 60,7 ve kömürün 204 yıl tükenme ömrünün kaldığını öne sürmüştür [1].

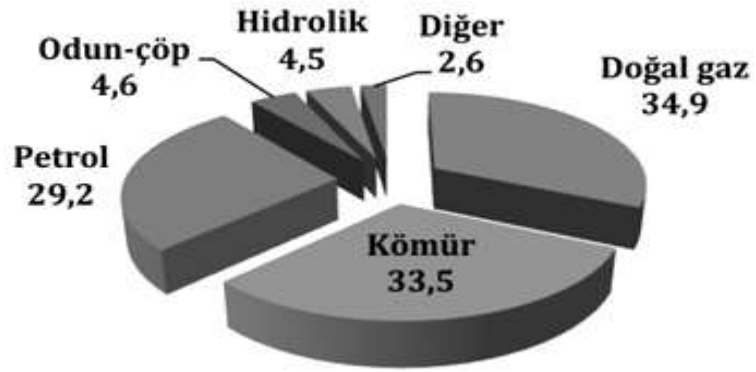
Dünya birincil enerji arzı 1973 ve 2009 yılları arasındaki 36 yılda yaklaşık iki kat artarak 2009 itibariyle 12.150 milyon ton eşdeğer petrol (tep) düzeyine ulaşmıştır. Şekil 1.1. 2009 yılı dünya birincil enerji arzı kaynak paylarını göstermektedir. Söz konusu dönemde; petrolün payı %46,0'dan %32,8'e düşerken, doğal gazın payı %16,0'dan %20,9'a, nükleer enerjinin payı %0,9'dan %5,8'e ve hidrolik dahil yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının payı ise %1,9'dan %3,1'e yükselmiştir. Aynı dönemde kömürün payı ise 2,6 puan artışla %24,6'dan %27,2 düzeyine ulaşmıştır. 2009 yılında dünyadaki kömür arzı toplam 3.305 milyon tep olarak gerçekleşmiştir [2].



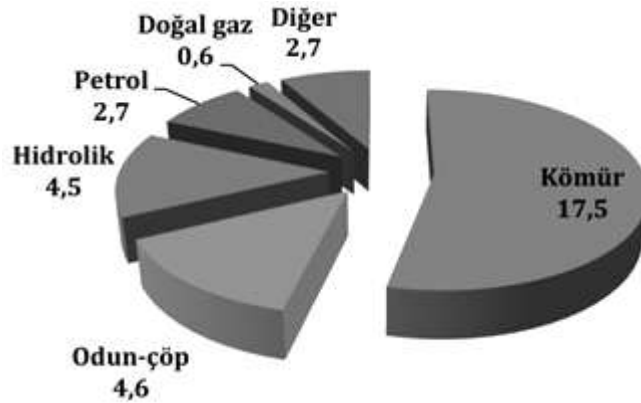
Şekil 1.1. 2009 Yılı Dünya Birincil Enerji Arzı Kaynak Payları [2]

Diğer enerji kaynaklarına kıyasla, rezervlerinin daha fazla olması, yeryüzünde daha homojen bir dağılım göstermesi ve maliyetinin ucuz olması, kömürü, çağımızın ilgi çeken enerji kaynaklarından biri haline getiriyor.

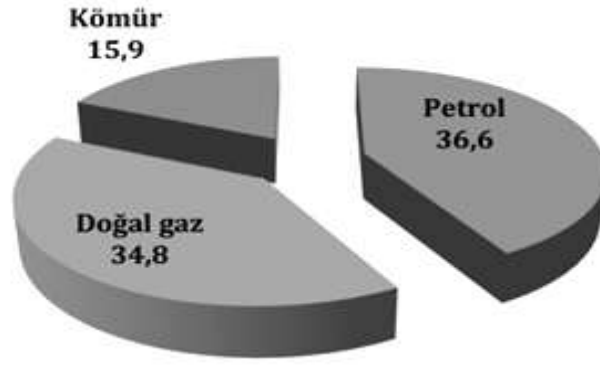
Türkiye’de, çok sınırlı doğalgaz ve petrol rezervlerine karşın, 560 milyon tonu görünür olmak üzere, yaklaşık 1,3 milyar ton taş kömürü ve 12,3 milyar ton linyit rezervi bulunmaktadır. Linyit rezervleri ülke geneline yayılmıştır. Hemen hemen bütün coğrafi bölgelerde ve 37 ilde linyit rezervlerine rastlanılmaktadır. Enerjide dışa bağımlılığın giderek artması yanında pahalı oluşu, Türkiye’ nin yerli kaynaklara daha fazla yönelmesini gerektirmiştir [4].



Şekil 1.2. Türkiye'nin Birincil Enerji Arzının Kaynaklara Dağılımı [3]



Şekil 1.3. Türkiye'nin Birincil Enerji Üretimini Kaynaklara Dağılımı [3]



Şekil 1.4. Türkiye'nin Birincil Enerji İthalatının Kaynaklara Dağılımı [3]

Şekil 1.2. Türkiye'nin birincil enerji arzının kaynaklara dağılımını, Şekil 1.3. Türkiye'nin birincil enerji üretiminin kaynaklara dağılımını, Şekil 1.4. ise Türkiye'nin birincil enerji ithalatının kaynaklara dağılımını göstermektedir. Türkiye'nin birincil enerji arzının, üretiminin ve ithalatının kaynaklara dağılımlarına baktığımızda, ülke için kömürün önemini rahatlıkla görebiliriz. Türk kömürlerinin kullanıma uygun hale getirilmesi, ülkenin enerjide dışa bağımlılığını azaltmak için şarttır.

Kömür yapısındaki inorganik elementlerin ve mineral maddelerin, kömürün yanması sırasında kül oluşumuna, fırınlarda ve kullanıldığı diğer ortamlarda korozyona, havada ise çevre kirliliğine neden olması, yakılmadan önce yapıdan uzaklaştırılmalarını gerekli kılmaktadır. Bu amaçla kullanılacak çözücü ekstraksiyonu, kömür matriksinden istenmeyen elementleri ve bazı mineralleri uzaklaştırmada etkili ve düşük maliyetli bir yöntemdir.

## **2.KAYNAK ARAŞTIRMALARI**

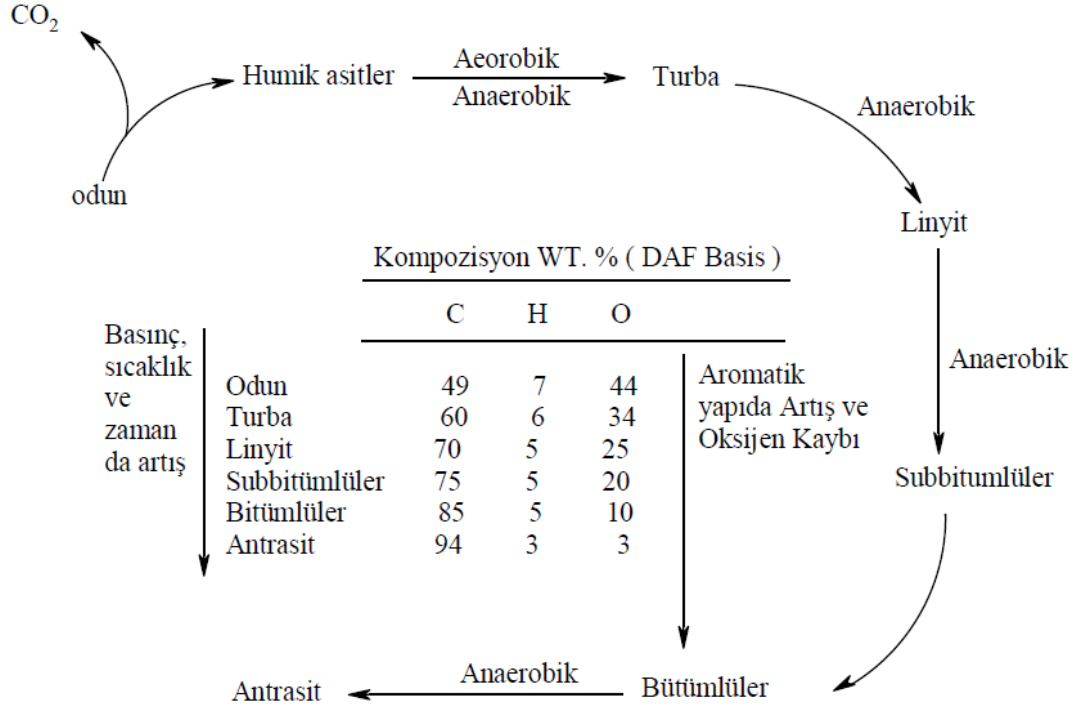
### **2.1. KÖMÜRÜN OLUŞUMU VE SINIFLANDIRILMASI**

Kömür; homojen olmayan, karmaşık, çoğunlukla lignoselülozik bitki parçalarından meydana gelen, tabakalaşma gösteren, içerisinde çoğunlukla karbon (C), az miktarda hidrojen (H), oksijen (O), kükürt (S) ve azot (N) elementlerinin bulunduğu, inorganik maddeleri de içeren, bataklıklarda oluşan, kahverengi ve siyah renk tonlarında, yanabilen, katı fosil organik kütledir [5].

Kömürün oluşumu biyokimyasal ve metamorfik olmak üzere iki kademe gerçekleşir. Biyokimyasal kademe; bitki artıklarının toprak katmanları ile örtülmeden önceki bozunmasıdır. Bu kademe bitkiler aerobik ve anaerobik mikroorganizmaların etkisiyle bozunur. Bozunma süresi bitkilerin dayanıklılığına göre değişir. Dönemin sonunda bitkiler bozunup daha basit bileşiklere parçalanırlar. Biyokimyasal kademe sonunda az ya da çok bozunmaya uğramış yığının üzeri çamurlarla kaplanarak hava ile olan temas kesilir. Böylece ikinci yani metamorfik kademe başlamış olur. Bu metamorfik kömürleşme sürecinde kütlenin kompaktlaşması, dehidrasyonu, kondensasyonu ve bir seri uçucu maddenin ayrılması reaksiyonları gerçekleşir. Bu reaksiyonlar sonunda molekül ağırlığı gittikçe artan ürünler oluşur. Bu reaksiyonlar kömür yataktan çıkarılıncaya kadar devam eder [6].

Şekil 2.1. de kömürleşme süreci şematik olarak gösterilmiştir. Bitki ve ağaçların ayrışmasından ortaya çıkan malzeme, bakterilerin etkisi ile önce turbaya dönüşür, turba da daha sonra oluşan sedimanter çökeltiler altına gömülmüş olarak bulunur. Yerkabuğunun hareketi sonucu turba katmanı daha derinlere gömülerek ısı ve biyokimyasal reaksiyonlar etkisiyle çeşitli tipte kömür ve linyitlere dönüşür. [7]





Şekil 2.1. Kömürleşme Sürecinin Şematik Gösterimi [8-9]

### 2.1.1. Kömürün Sınıflandırılması

Kömür üretimi, kullanımı ve teknolojisinde ileri ülkeler öncelikle kendi kömürlerinin özelliklerine göre bir sınıflama yaptıkları gibi uluslararası genel bir sınıflama için ortak standartlar da geliştirmişlerdir. Değişik tipte kömürlerin kullanım amaçlarına göre uluslararası sınıflandırılmasında; ilk olarak 1957 yılında çeşitli ülkelerden üyelerin oluşturduğu Uluslararası Kömür Kurulu'na birçok ülkeden temin edilen numuneler üzerinde yapılan çalışmalar, Uluslararası Standartlar Örgütü (ISO) tarafından da desteklenerek genel bir sınıflama yapılmıştır. Çizelge 2.1 de uluslar arası genel kömür sınıflandırılması gösterilmiş, bu sınıflamada; kalorifik değer, uçucu madde içeriği, sabit karbon miktarı, koklaşma ve kekleşme özellikleri temel alınarak, kömürler sert (taş kömürü) ve kahverengi (alt-bitümlü ve linyit) kömürler olarak iki ayrı sınıfa ayrılmıştır:

1- Sert Kömürler (Taş kömürü-Hard Coal): Nemli ve külsüz bazda 24 MJ/kg (5700 Kcal/kg) üzerinde kalorifik değere sahip olan kömürdür. Uçucu madde içeriği, kalorifik değer ve koklaşma özelliklerine göre alt sınıflara ayrılır.

2- Kahverengi kömürler (Brown Coal) : Nemli ve külsüz bazda 24 MJ/kg (5700 Kcal/kg) altında kalorifik değere sahip olan kömürdür. Toplam nem içeriği ve kalorifik değere göre alt sınıflara ayrılırlar [10].

Çizelge 2.1. Uluslararası genel kömür sınıflandırması [11,13]

| Taşkömürü (Hard Coal)  | Kahverengi Kömürler (Brown Coals)   |
|--|---|
| 1-)Koklaşabilir Kömürler<br>(Yüksek fırınlarda kullanılabilir, kok üretimine uygun kalitede) | 1-) Alt Bitümlü Kömürler<br>(4,165-5,700 Kcal/kg arasında kalorifik değere sahip, topraklaşma özelliği olmayan) |
| 2-)Koklaşmayan Kömürler<br>a-)Bitümlü Kömürler<br>b-)Antrasit                                | 2-)Linyit<br>(4,165 Kcal/kg'ın altında ısı değerine sahip olup topraklaşma özelliği göztermez)                  |

Çizelge 2.2. de ise Amerikan standartı kömür sınıflaması gösterilmiş, ASTM (The American Society for Testing and Materials), oluşturduğu kömür sınıflandırma sisteminde ise, sabit karbon ve kalorifik değer baz alınarak bir sınıflandırma yapılır. Bir başka deyişle bu sistemde kömür, ranka göre sınıflandırılır.

Çizelge 2.2. Amerikan Standardı Kömür Sınıflaması [12-13]

| SINIF                | ALT GRUP         | Sabit Karbon Sınırları* |    | Uçucu Mineral Madde Sınırları* (%) |    | Isı Değeri (Kcal/kg) |       |
|----------------------|------------------|-------------------------|----|------------------------------------|----|----------------------|-------|
|                      |                  | >=                      | <  | >                                  | <= | >=                   | <     |
| ANTRASİT             | 1. Meta-antrasit | 98                      |    |                                    | 2  | 7.780                |       |
|                      | 2. Antrasit      | 92                      | 98 | 2                                  | 8  | 7.780                |       |
|                      | 3. Semi-antrasit | 86                      | 92 | 8                                  | 14 | 7.780                |       |
| BİTÜMLÜ KÖMÜRLER     | 1. Düşük uçuculu | 78                      | 86 | 14                                 | 22 | 7.780                |       |
|                      | 2. Orta uçuculu  | 69                      | 78 | 22                                 | 31 | 7.780                |       |
|                      | 3. Y. uçuculu-A  |                         | 69 | 31                                 |    | 7.780                |       |
|                      | 4. Y. uçuculu-B  |                         | 69 | 31                                 |    | 7.220                | 7.780 |
|                      | 5. Y. uçuculu-A  |                         | 69 | 31                                 |    | 5.835                | 7.220 |
| ALT BİTÜMLÜ KÖMÜRLER | 1. Alt bitümlü-A |                         | 69 | 31                                 |    | 5.835                | 6.390 |
|                      | 2. Alt bitümlü-B |                         | 69 | 31                                 |    | 5.275                | 5.835 |
|                      | 3. Alt bitümlü-C |                         | 69 | 31                                 |    | 4.610                | 5.275 |
| LİNYİT               | 1. Linyit-A      |                         | 69 | 31                                 |    | 3.500                | 4.610 |
|                      | 2. Linyit-B      |                         | 69 | 31                                 |    |                      | 3.500 |

(\*) Kuru mineral maddesiz bazda.

### 2.1.2 . Kömürün Kimyasal Bileşenleri

Kimyasal olarak kömür, makromoleküler ağ yapısında bazı hetero atomları (O, S, N), inorganik bileşenleri (pirit, silikon alüminat) ve dağılmış küçük serbest molekülleri içeren poliaromatik hidrokarbondur [14]. Makromoleküler ve karmaşık bir yapısı olan kömürün elementel yapısı, kimyasal analizlerle elde edilmektedir. Çizelge 2.3.'de, değişik ranklardaki kömürlere ait elementel analiz sonuçları verilmiştir. Çizelgeden de görüleceği üzere kömürün ana elementi karbondur.

Çizelge 2.3. Farklı ranklardaki kömürlere ait kimyasal analiz sonuçları [15-16]

| Örnek                    | Kuru külsüz baza göre, Element % ağırlık |      |      |     |     |
|--------------------------|--|------|------|-----|-----|
|                          | 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 |

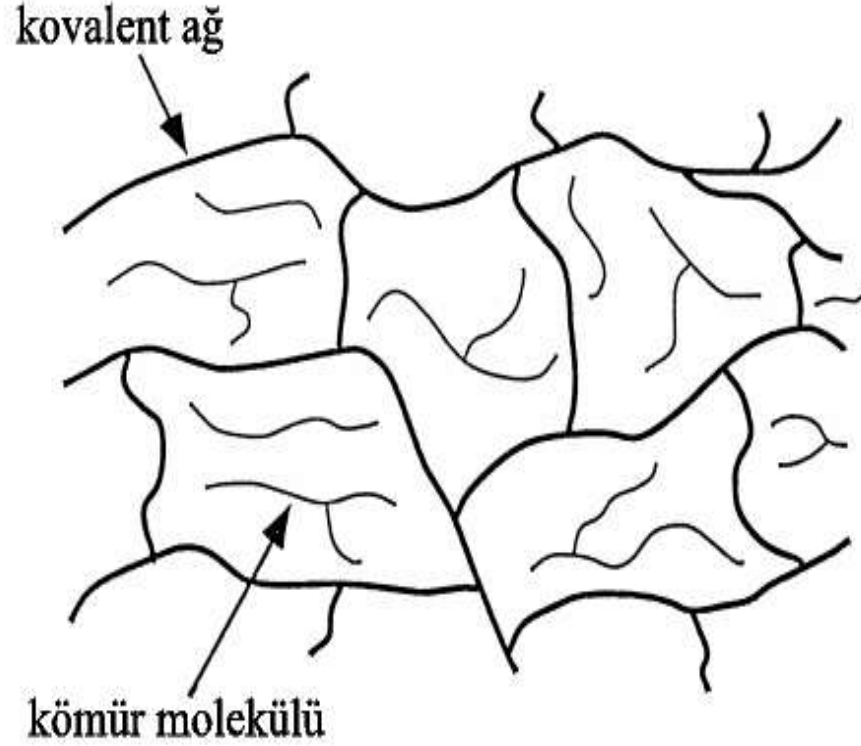
### 2.1.3. Kömürün Moleküler Yapısı

Son 70 yılda, uygun modeller oluşturmak amacıyla, kömürün yapısal bileşenlerini ve düzenini ortaya çıkarmak için oldukça çaba harcanmıştır. Böylece modelcilerin çoğu yenilikçi yaklaşımlarla, kömür yapısı ve yapının karmaşıklığını çözmeye çalışmış ve yapı-davranış ilişkilerinden yola çıkarak modeller oluşturmuşlardır. Yapı aydınlatma amacıyla, kömür ile, kimyasal ve fiziksel dönüşümler, maseral farklılıkları, karbondioksit salınımı, kurutma ve sıkıştırma, sıvılaşma, piroliz, char oluşumu, gazlaştırma ve yanma gibi çalışmalar yapılmıştır. Kömürün ifade edilen çalışmalardaki davranışları dikkate alınarak uygun modellemeler yapılmıştır [17]. Fakat bu yoğun çalışmalara rağmen, kömür yapısının oldukça karmaşık olması, moleküler yapısının tam olarak anlaşılmasına ve açıklanamamasına neden olmuştur.

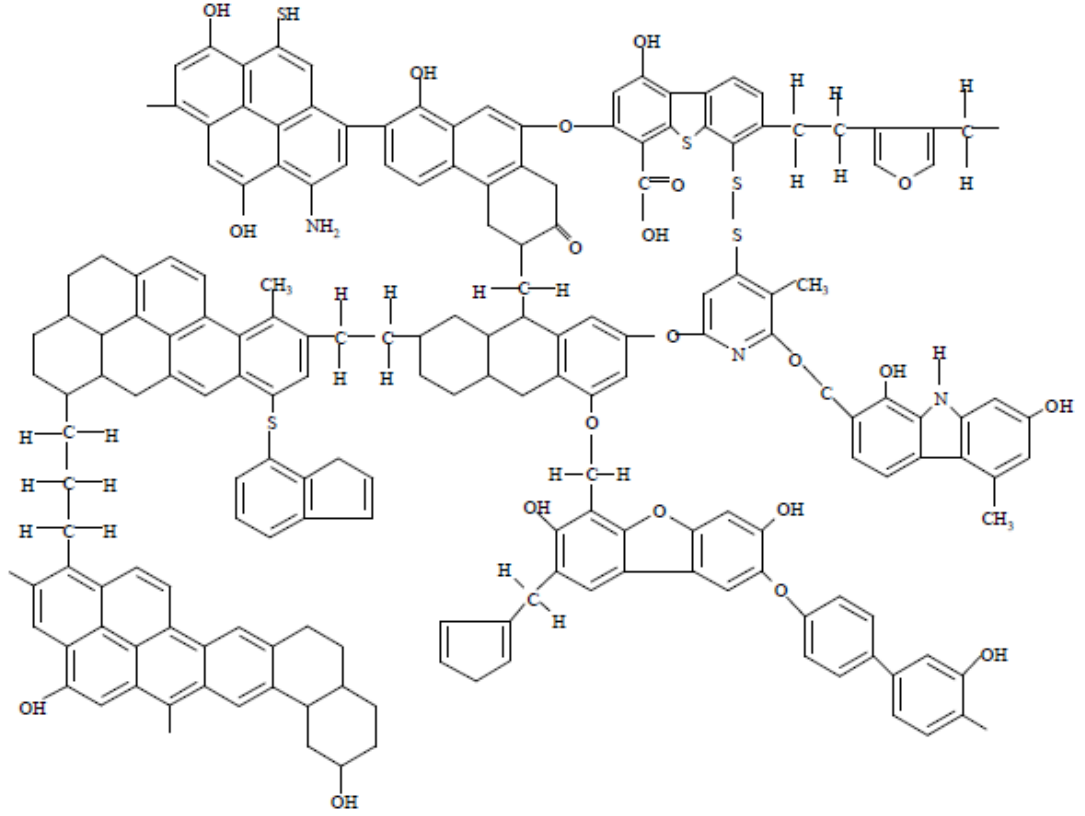
Kovalent ve kovalent olmayan modeller olmak üzere, kömürün moleküler yapısı için önerilen, iki tür model vardır.

### 2.1.3.1. Kovalent Model

Şekil 2.2. de kovalent model gösterilmiş bu modelde kömür molekülleri birbirine kovalent bağlarla çapraz bir şekilde bağlanmıştır. Kömürün moleküler yapısı için önerilen iki tür modelden biri olan bu model, kovalent olmayan modelden daha çok kabul görür.

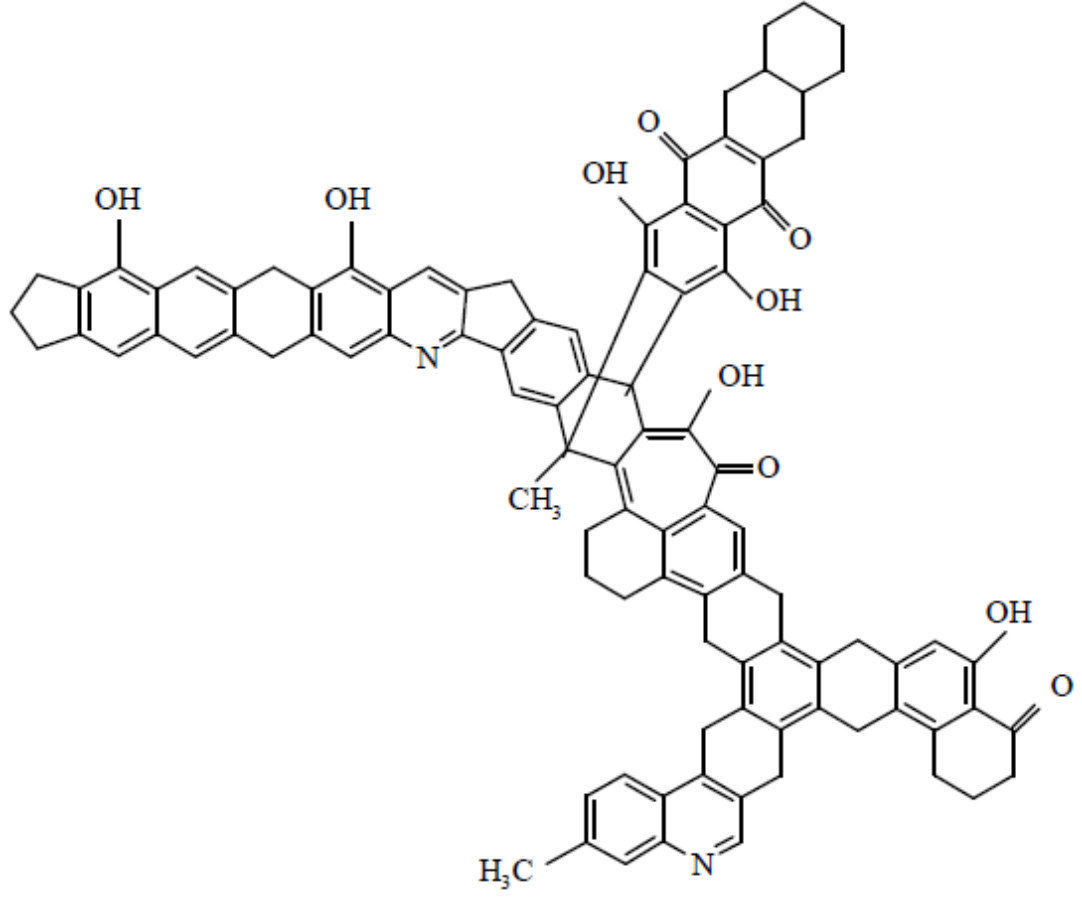


Şekil 2.2. Kovalent model [18]



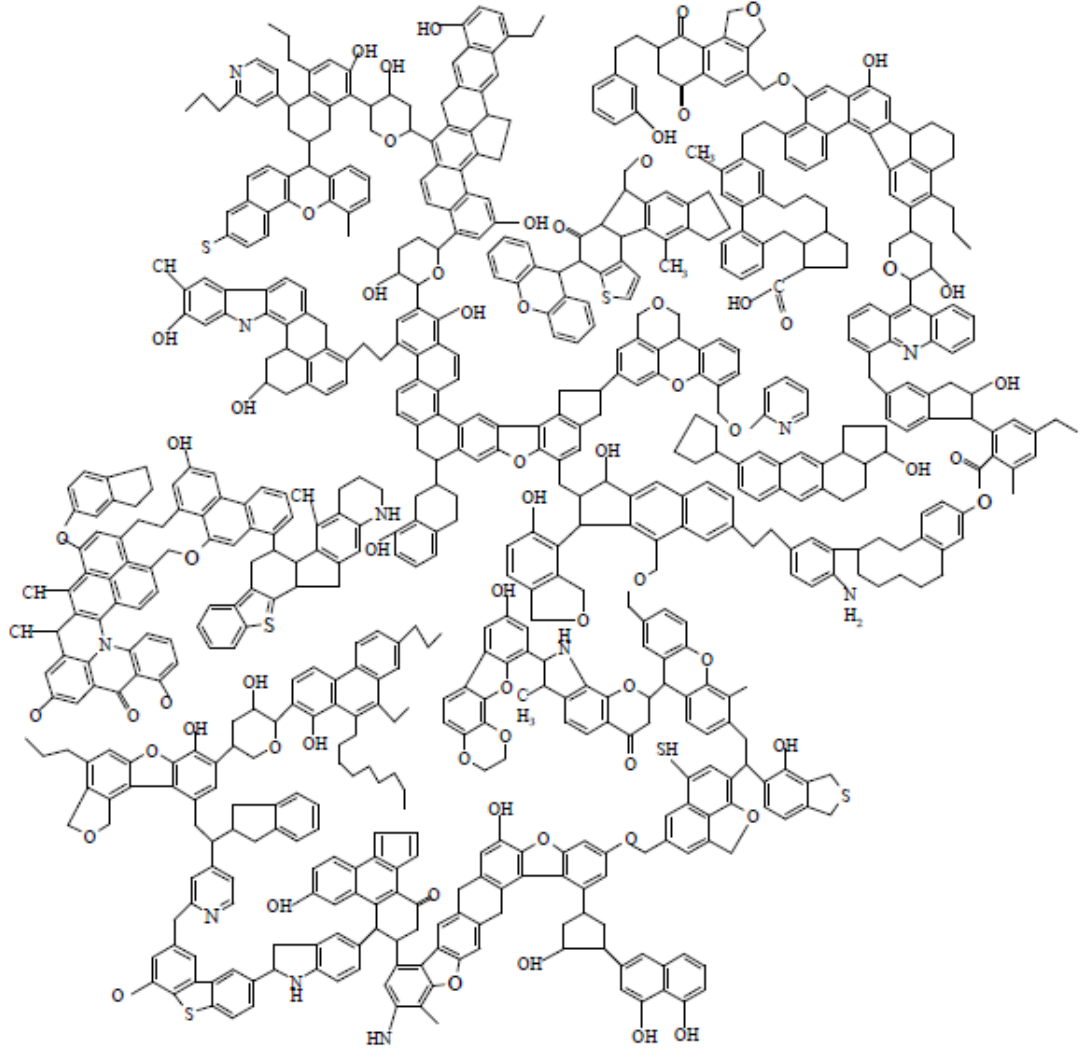
Şekil 2.3. Wisser tarafından önerilen model yapı [19,26]

Wisser tarafından önerilen model yapıda şekil 2.3.'de görüldüğü gibi küçük aromatik halkalar birbirlerine, eter ve metilen köprüleri ile bağlıdır.



Şekil 2.4. Given tarafından önerilen model yapı [20,26]

Given tarafından önerilen model yapıda Şekil 2.4’de görüldüğü gibi piridin tipteki halkalar, hidroksil grupları, karboksil grupları, kinonlar, tek üyeli veya iki üyeli halkalar yer almaktadır.



Şekil 2.5. Shinn tarafından önerilen model yapı [21,26]

Shin tarafından önerilen model yapıda Şekil 2.5.'de görüldüğü gibi aromatik alifatik ve fonksiyonel gruplar yer almaktadır.



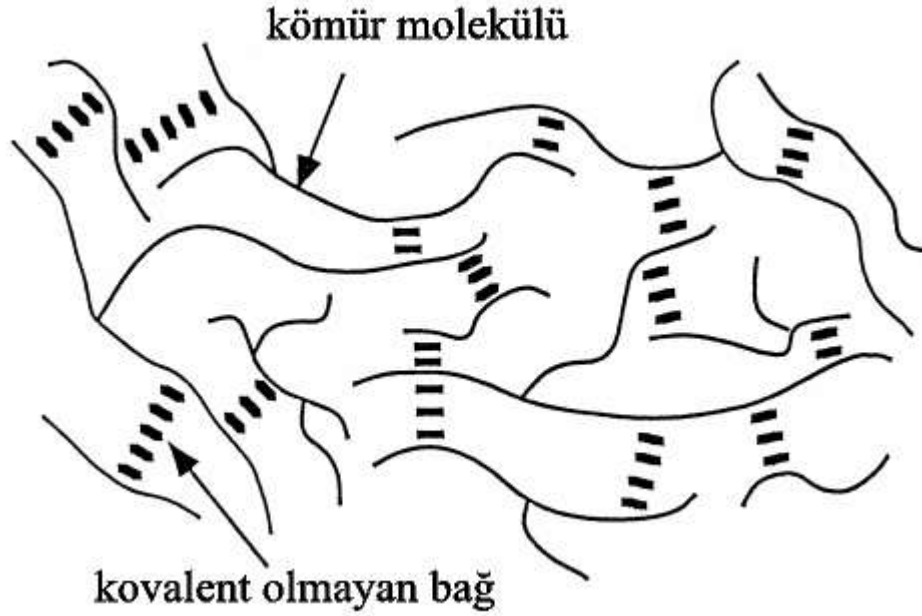
Kovalent modelde bazı varsayımlar dikkate alınır, bu varsayımlar şöyledir;

1- Kömür, piridin gibi organik çözücülerle muamele edildiğinde esneklik kazanır ve şişme davranışları gösterir. Kovalent yapı hakkında bilgi vermeyen bu durum ağ yapısının varlığını gösterir.

2-Kömürün büyük bir kısmı, hangi çözücü kullanılırsa kullanılsın, genelde çözünmemektedir. Buna piridin gibi çok iyi çözücüler de dahildir.

3-Çözücü ile şişirilmiş kömürlerin  $^1\text{H-NMR}$  sonuçları, iki tip protonun varlığını göstermiştir. Bunlar, ağ yapısından kaynaklanan, hareket etmeyen protonlar ve çözücüde çözünen moleküllerden kaynaklanan hareketli protonlardır [22-26].

#### 2.1.3.2. Kovalent Olmayan Model



Şekil 2.6. Kovalent olmayan model [18]

Şekil 2.6.'da Kovalent olmayan model gösterilmiştir. Bu modelde kömür molekülleri arasında pi-pi ( $\pi$ - $\pi$ ) etkileşimleri, yük transfer etkileşimleri, London kuvvetleri, hidrojen bağı ve iyonik etkileşimler vardır. Söz konusu etkileşimler kömür rankıyla ilişkilidir. Rankı düşük olan kömürlerde iyonik etkileşimler, orta ranklı kömürlerde yük transfer etkileşimleri, rankı yüksek kömürlerde ise pi-pi etkileşimleri fazla

## 2.2. KÖMÜRÜN SIVILAŞTIRILMASI

Kömürün sıvılaştırılması, katı kömürün petrol benzeri ürünlere dönüştürülme işlemidir. Kömürün petrol benzeri sıvı yakıtlara dönüşümü için gereken en önemli koşul ise H/C oranının arttırılmasıdır. Petrolde bu oran 2 iken kömürde yaklaşık olarak 0,75 civarındadır [27].

Kömürün sıvılaştırılma yöntemleri doğrudan ve dolaylı sıvılaştırma olmak üzere iki ana başlık altında toplanır. Hidrojenin kömürle tepkimesi olarak tanımlanabilen doğrudan sıvılaştırma ile sentez gazı üretimi olmadan sıvı ürünler elde edilebilir. Doğrudan sıvılaştırma yöntemleri: piroliz, çözücü ekstraksiyonu ve hidrojenlemedir. Dolaylı sıvılaştırma yöntemlerinde ilk adım kömürün buhar, oksijen ya da hava ile tepkimeye sokularak gazlaştırılmasıdır. Dolaylı sıvılaştırma yöntemleri ise Fischer-Tropsch (F-T) sentezi, metanol-benzin dönüşümü, metanol sentezidir [28].

### 2.2.1. Kömürün Mikrodalga Destekli Çözücü Ekstraksiyonu

Kömürün organik bir çözücüyle ekstraksiyonu mineral maddelerin uzaklaştırılmasında etkili bir yöntemdir. Kömürün yakılmasıyla ortaya çıkan cüruf ve tortu problemleri, toksik partiküllerin ve eser metallerin emisyonu, çözücü ekstraksiyonu yöntemiyle önemli ölçüde minimize olmakta böylece safsızlıklarından arındırılmış temiz bir yakıt elde edilmektedir [29].

Düşük sıcaklık çözücü ekstraksiyonu ile, kömürden, yakma ve gazlaştırma işlemlerini yapmadan, çeşitli kimyasallar ve karbon ürünleri elde edilebilir. Bu yöntem, endüstriyel çözücüler kullanarak külsüz kömür elde etmek amacıyla da kullanılabilir [30].

Ekstraktın, inorganik fraksiyonları bulundurmaması ve esas organik maddenin de geniş bir kısmını tutması, yani kömür matrisinin çok yakın bir temsilcisi olması [31] çözücü ekstraksiyonunu, kömürün yapısının da aydınlatılmasını sağlayan bir yöntem haline getiriyor.

Çözücü ekstraksiyonunda, kömürü çözebilecek, kömür yüzeyine dağılarak hidrojen transferini sağlayabilecek ve oluşan küçük molekül ağırlıklı ürünleri kömürün makromoleküler örgüsü dışına çıkarabilecek çözücüler kullanılır. Dolayısıyla bir çözücünden, kömürle yüzeysel etkileşiminin yüksek düzeyde olması,

kolayca hidrojen verebilmesi, dehidrojene olmuş çözücünün kolayca tekrar hidrojene olabilmesi gibi özellikler istenir. Kömür/çözücü ilişkisi oldukça karmaşıktır ve ekstraksiyon verimi çözücünün ve kömürün doğasına olduğu kadar ekstraksiyon koşullarına da bağlıdır [32-33].

İyi bir çözücünün daima eşleşmemiş bir çift elektronu olan oksijen veya azot atomu içeren bileşiklerden oluştuğu ve alkil grupların varlığının çözücü gücünü azalttığı ileri sürülmüştür. En çok tercih edilen çözücülerin metilene bağlı en az bir tane primer amino grup içeren pridin gibi heterosiklik bazlardan oluştuğu belirtilmiştir [34-37].

Kömürün sıvılaştırılmasında en önemli sorun yüksek maliyet olduğundan enerji kaynağı olarak mikrodalga kullanmak hızın dışında mali açıdan da oldukça fayda sağlamaktadır. Kömürün sadece sıvılaştırılmasında değil aynı zamanda gazlaştırılmasında, desülfürizasyonunda, pirolizinde, dehidrasyonunda ve öğütülmesinde de mikrodalga kullanılmaktadır.

Birbirine dik elektrik ve manyetik alan ihtiva eden mikrodalga, iyonik iletim veya dipol rotasyon ile ısıtma sağlayan elektromanyetik dalgadır. İyonik iletimle elektromanyetik alanda elektroforetik göç eden iyonların ve dipol rotasyonla, elektromanyetik alanda 2450 MHz frekansta saniyede  $4,9 \times 10^9$  kere dönen dipol momentli moleküllerin sürtünme hareketleri sonucu ısı açığa çıkar [38].

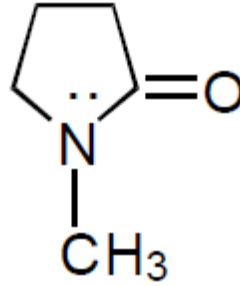
Mikrodalga ile ısıtma, numunenin derinliklerine nüfuz edebilen elektromanyetik enerji formunda olduğu için klasik ısıtmadan farklıdır. Klasik ısıtma sistemleri taşınım (konveksiyon), iletim (kondüksiyon) ve yayılma gibi standart ısı transfer mekanizmasından geçerek numuneyi dışarıdan ısıtırken, mikrodalga ile ısıtma seçimli ve matriksteki bazı fazların diğerlerinden çok daha hızlı ısınabilmesi avantajına sahiptir. Bu avantajlar ise mikrodalga enerjinin cevher/kömür hazırlama ve ekstraktif metalurji endüstrisinde kullanımını teşvik etmektedir [39-41].

Mikrodalga ile yapılan ekstraksiyonlarda, geleneksel ısıtma yöntemlerine kıyasla daha ılıman şartlarda, daha verimli sonuçlar almak mümkündür. Geleneksel yöntemlerde ısı önce reaktöre sonra dış çeperlere en son da kömür matrisine iletilir. Bu hem maliyet bakımından hem de zaman bakımından israftır, ayrıca geleneksel

ısıtmada kullanılan bazı enerji kaynaklarının emisyonları da çevre için zararlıdır. Mikrodalga ile yapılan ekstraksiyonlarda ise mikrodalgayı absorblamayan reaktörler kullanıldığından ve seçici özelliğinden dolayı mikrodalga direkt kömür numuneleriyle ve çözücüyle temas edebildiğinden ekstraksiyon verimi artarken işlem süresi de azalır. Tüm bunlar mikrodalgayı kömürün çözücü ekstraksiyonunda oldukça kıymetli bir hale getirmektedir.

#### 2.2.1.1. N-Metil-2-pirolidon (NMP)

NMP kömür sıvılaştırma ve külsüz kömür elde etme çalışmalarında kullanılan, iyi bir H-bağı akseptörü ve aromatik çekirdeğe karşı ilgisi olan önemli bir çözücüdür. NMP'nin aprotik ve polar çözücü olması ve en önemlisi de dielektrik sabitinin 32,55 gibi yüksek bir değerde olması mikrodalga ışıyımını güçlü bir şekilde absorblamasını sağlar. Bundan dolayı ısınma doğrudan ve hızlı olur [42].



Şekil 2.7. NMP molekülü

Çapraz bağlı üç boyutlu ağ jel yapıda olan kömürde, kömür molekülleri, kömür partikülleri içinde sıkıca paketlenmiştir. Burada kömür molekülleri arasında H-bağı, London ve van der Waals kuvvetleri, pi-pi ve yük transfer etkileşimleri gibi farklı fiziksel güçler vardır. Solvent molekülleri bu etkileşimleri kırarak molekülleri ayırmalı ve kömüre nüfuz etmelidir [43].

NMP, kömür molekülleriyle iyi bir etkileşim gösteren, kömürdeki kuvvetli kovalent olmayan etkileşimleri bozmak için etkili, güçlü polar bir solventtir. Hidroksil grupları gibi oksijenli fonksiyonel gruplarla etkileşime girerek yeni hidrojen bağlarının oluşmasına ve kömürün yüksek oranda şişmesine neden olur.

Şişme işlemi sırasında bazı çözünebilenler kömür yapısından solventle beraber dışarı çıkarılabilir, ekstrakte edilebilir. Kömürün şişmesi sırasında, şişirici solvent zayıf bağları kırabilir ve makroporlar oluşturabilir veya poroziteyi arttırabilir böylece daha fazla ekstraksiyon için difüzyon limitasyonu azalabilir, bu da şişen kömür için ekstraksiyon veriminde artışla sonuçlanır. Ayrıca NMP kömür moleküllerinin aktif bölgeleriyle kuvvetlice etkileşebilir ve kömürdeki güçlü kovalent olmayan etkileşimleri kırar [44-45].

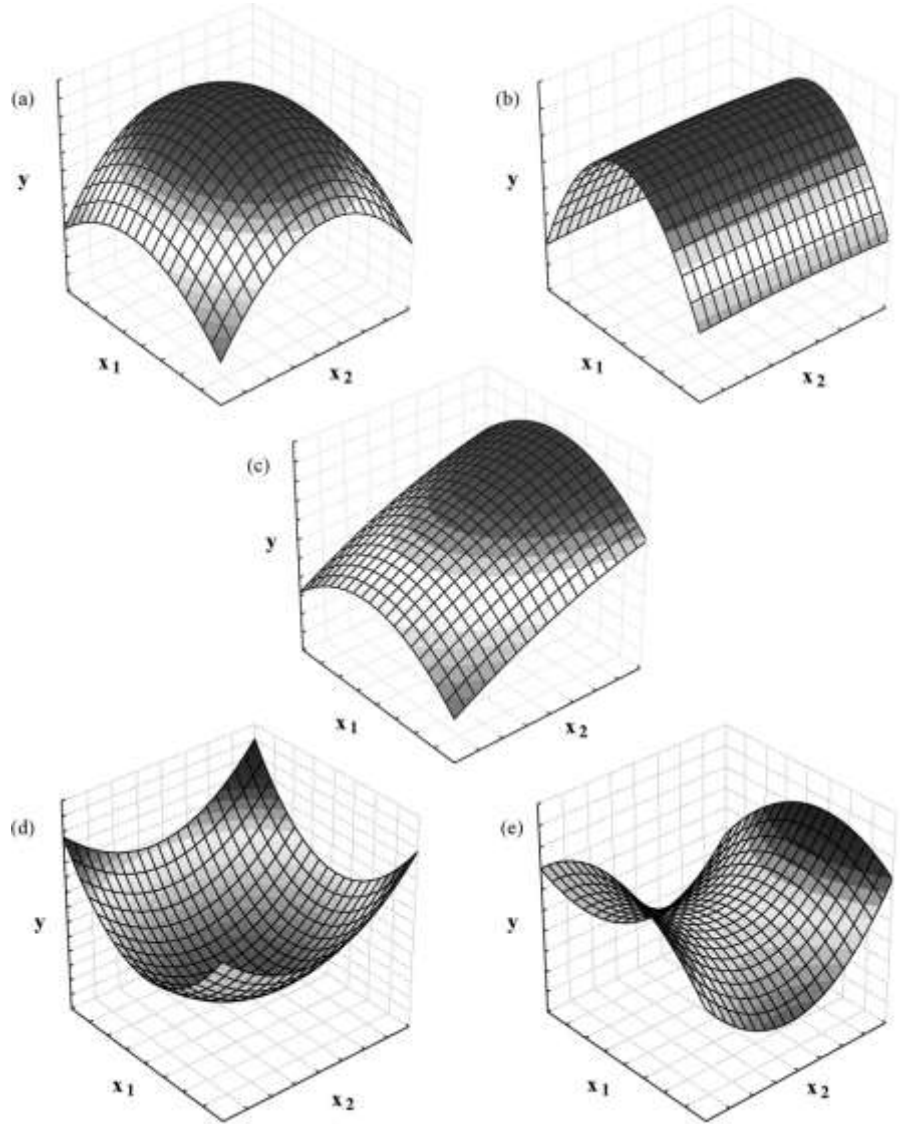
Sıcak NMP, uygun kömürler için mükemmel bir özütleyicidir [46-47]. NMP ile yapılan birçok çalışmada, piridin, dimetil sülfoksit ve etilendiamin gibi diğer yaygın çözücülerden daha yüksek ekstraksiyon verimlerine ulaşılmış [31,48-54], bitümlü kömürlerde NMP'nin etkili bir şişirme yaptığı ve yüksek ekstraksiyon verimlerine ulaşmada etkili olduğu gösterilmiştir [55-57].

### 2.3. DENEYSEL TASARIM YÖNTEMİ (CEVAP YÜZEY METODU)

Deneysel düzenleme yöntemleri bilimsel araştırmalarda ve endüstride birçok farklı amaçla kullanılır. Bütün deneme düzenlerinde temel amaç üzerinde durulan cevap değişkenine etkisi olabileceği düşünülen faktörlerin dikkate alınması ve böylelikle denemenin hatasının minimuma indirilmesidir. Ayrıca deneysel tasarım özellikle Ar-Ge faaliyetlerinde kullanılan bir kalite tekniğidir. Genellikle istenilen kalitede ürün üretmeye yönelik çalışmalarda ve optimizasyon problemlerinin çözümünde kullanılmaktadır. Bu yöntem matematikçi ve istatistikçiler tarafından deneylerin sayısını azaltmak ve deneylere etki eden faktörlerin tek başlarına ve diğer faktörlerle beraber deney sonuçlarını nasıl etkilediklerini ortaya koymak amacıyla geliştirilmiştir. Deneysel tasarım yaklaşımı, söz konusu faktörlerin farklı seviyelerinin çıktı değerleri üzerinde oluşturdukları değişimleri ve bu değişimlerin altında yatan nedenleri araştırarak bunları optimize etmeyi hedefler [58].

Cevap yüzeyi analiz yöntemi, çeşitli bağımsız değişkenlerin söz konusu olduğu bir fonksiyonun çıktı değerinin optimize edilmesi için uygulanan bir seri deney yöntemidir. Lokal minimum veya maksimum değere (optimum noktaya) ulaşmak için maksimum artış veya düşüşün olduğu yönde hareket edilmesi temel yaklaşımdır [59].

Optimum noktaya ulaşmak için genelde kullanılan tasarımlar Merkezi Kompozit (Bileşik) veya Box Behnken Deneysel Tasarımlarıdır. Bu tasarımlar ikinci dereceden terimler içeren ikinci seviyeden modellerdir, yani bağımsız değişkenler ile çıktı değeri arasında doğrusal yaklaşımın ötesinde bir bağlantı ifade edilebilir. Bu modeller ile elde edilen sonuçlar, cevap yüzeyi ve kontür çizimleri ile grafik hale getirilirler. Kullanılan bu deney tasarımlarına Cevap Yüzeyi Tasarımları adı verilir [61].



Şekil. 2.8. Cevap yüzey çeşitleri: (a) maksimum, (b) plato, (c) deneysel bölgenin dışında maksimum, (d) minimum, ve (e) eğri yüzeyleri [60].

İkinci dereceden polinomial modellerin cevap yüzey yönteminde yaygın kullanım nedenleri:

- 1) Esnekliği nedeni ile çok çeşitli fonksiyonel formlar alabildiğinden gerçek yanıt fonksiyonunun tahminlenmesinde kolaylık sağlaması
- 2) Katsayı değerleri karmaşık hesaplamalar olmadan en küçük kareler yöntemi kullanılarak tahminlenebilmekte ve optimum nokta matematiksel olarak kolayca belirlenebilmektedir.

$$\eta = f(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k) \quad (1)$$

Burada  $\eta$ , cevap;  $\xi_1, \xi_2$  ise bağımsız değişkenleri ifade eder. Girilen değişken sayısı  $k$  kadardır.

$$y = f(\xi) + \varepsilon \quad (2)$$

Gözlenen gerçek cevap sonucu,  $y$  olarak isimlendirilir ve bu değer ortalama  $\eta$  (eta) değer etrafında bazı istatistiksel dağılıma düşer. Beklenen  $y$  değerinin  $\eta$ 'ya eşit olması beklenir,  $E(y) = \eta$ . Herhangi bir deneyde,  $y - \eta$  tutarsızlığı ifade eder, yani hatadır ve  $\varepsilon$  (epsilon) ile gösterilir.

Lineer model denklemi:

$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + e_i \quad (3)$$

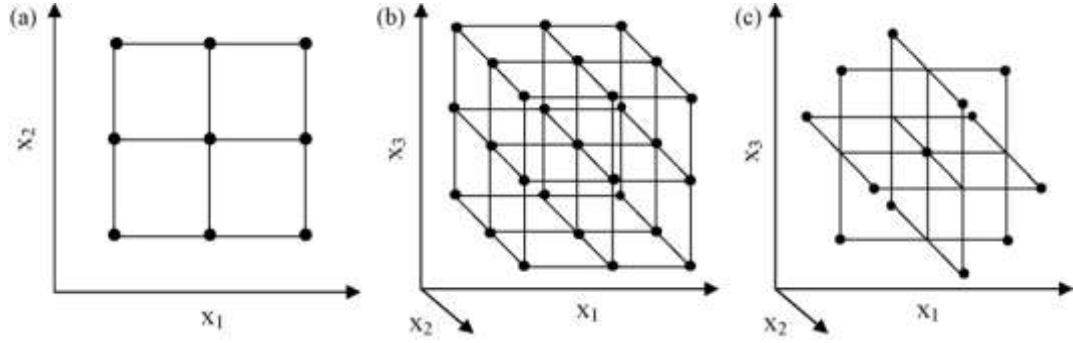
Kuadratik model (2. dereceden) denklemi:

$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \sum_{i < j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j + e_i \quad (4)$$

$Y$  cevap,  $k$  faktör sayısı,  $x_i$  ve  $x_j$  kodlanmış değişkenler,  $\beta_0$  sabit terim,  $\beta_j$ ,  $\beta_{jj}$  ve  $\beta_{ij}$  birinci derece, kuadratik ve etkileşim (model katsayısı),  $i$  ve  $j$  faktörler için indeks numarası, ve  $e_i$  residual error (kalıntı hatası)'dır.

### 2.3.1. Tasarımlar

Tam üç-seviyeli faktöriyel tasarımlar: Tam üç seviyeli faktöriyel tasarım deneysel bir matrisdir. Faktör sayısı ikiden yüksek ise cevap yüzey yönteminde sınırlı uygulama bulunur. Çünkü bu tasarım için gerekli deney sayısı çok fazladır ( $N=3^k$ , ifadesi ile hesaplanır burada  $N$  deney sayısı ve  $k$  faktör sayısı) böylece ikinci dereceden fonksiyonların modelleme verimliliği kaybolur [60]. Çünkü tam üç seviyeli faktöriyel tasarım ikiden fazla değişken için pratikte uygulanabilecek tasarımlara göre daha fazla deneysel analiz gerektirir (Box–Behnken, merkez kompozit, ve Doehlert tasarımları). Ancak 2 değişken için etkinliği merkezi kompozit tasarım ile kıyaslanabilir. Şekil 2.9 (a ve b)'de sırasıyla 2 ve 3 değişkenin optimizasyonu için, üç seviyeli faktöriyel tasarım gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Tüm değişkenlerin üç seviyeli olduğu deneysel tasarımlarda: a) iki değişkenli ( $3^k:3^2 = 9$ ) ve b) üç değişkenli tasarımların optimizasyonu için üç-seviyeli faktöriyel tasarım ( $3^3 = 27$ ) ve c) üç değişkenin optimizasyonu için Box-Behnken tasarımı.



Çizelge 2.4. (a) 2 değişken için 3 seviyeli faktoriyel tasarım ve (b) 3 değişkenli matriks için Box-Behnken tasarım

| a              |                | b              |                |                |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| X <sub>1</sub> | X <sub>2</sub> | X <sub>1</sub> | X <sub>2</sub> | X <sub>3</sub> |
| -1             | -1             | -1             | -1             | 0              |
| -1             | 0              | +1             | -1             | 0              |
| -1             | +1             | -1             | +1             | 0              |
| 0              | -1             | +1             | +1             | 0              |
| 0              | 0              | -1             | 0              | -1             |
| 0              | +1             | +1             | 0              | -1             |
| +1             | -1             | -1             | 0              | +1             |
| +1             | 0              | +1             | 0              | +1             |
| +1             | +1             | 0              | -1             | -1             |
|                |                | 0              | +1             | -1             |
|                |                | 0              | -1             | +1             |
|                |                | 0              | +1             | +1             |
|                |                | 0              | 0              | 0              |

### 2.3.1.1. Box–Behnken designs

Box ve Behnken, matematiksel modelin birinci ve ikinci dereceden sabitlerinin verimli tahminine izin veren, üç seviyeli faktöriyel düzenlemeden noktaların nasıl seçileceğini önermişlerdir [61]. Bu tasarımlar, bunlara karşılık gelen  $3^k$  tasarımlara göre çok daha etkili ve ekonomiktir [60]. Box–Behnken tasarımında, deneysel noktalar üç faktör tasarımı için örneklediği gibi, hiper kürede merkez noktadan eşit uzaklıkta yer almaktadır (Şekil. 2.9(c)).

Temel özellikleri:

(1)  $N = 2k(k-1) + cp$ , buna göre deney sayısı hesaplanır.

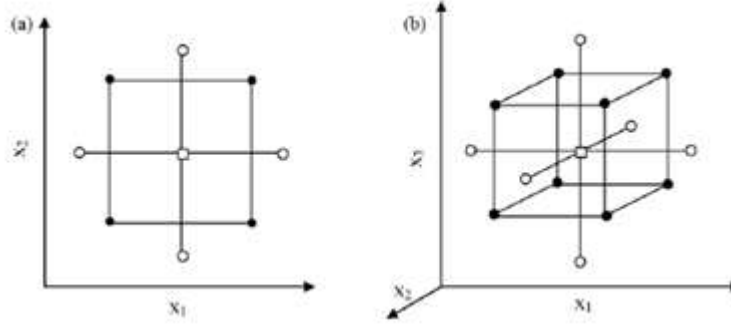
k faktör sayısı ve (cp) merkez nokta (central points) sayısı;

(2) Tüm faktör seviyeleri sadece üç seviyeli olmak zorundadır (-1, 0, +1).

Şekil 2.9(c)'de Box–Behnken tasarımı 3 değişkenli optimizasyon için 13 deneysel nokta önerir. Buna karşılık orijinal  $3^k$  ( $3^3$ ) tasarım için 27 deney gerekir (Şekil 2.9(b)).

### 2.3.1.2. Merkezi Kompozit Tasarımı (Central composite Design)

Merkezi kompozit tasarım Box ve Wilson tarafından geliştirilmiştir [62]. Kompozit tasarımlar; ikinci derece yüzeylerin katsayılarını belirleyebilmek için nokta sayısı artırılmış birinci dereceden faktöriyel tasarımlardır. Şekil 2.10'da iki ve 3 değişkenli merkez kompozit tasarım noktaları verilmiştir.



Şekil 2.10. (a) 2 değişkenli ( $\alpha = 1,41$ ) ve (b) 3 değişkenli ( $\alpha = 1,68$ ) çalışmalarda optimizasyonu için merkezi kompozit tasarımlar. (●) faktöriyel tasarım noktaları, (○) eksenle ilgili noktalar ve (□) merkez nokta.

Üç bağımsız değişkenli bir sistemde tasarım matrisi aşağıdadır. Bu matriste -1, 0, 1 yanında  $\alpha$  noktaları da bulunur.  $\alpha$  değeri araştırmacı tarafından tanımlanır ve bu seçim yapılırken çeşitli kriterler kullanılır. Genellikle araştırmacı kesin tasarım özellikleri için merkez noktada birden fazla sayıda inceleme yapar.

$$D = \begin{array}{c} \begin{array}{ccc} \mathbf{x}_1 & \mathbf{x}_2 & \mathbf{x}_3 \\ \begin{bmatrix} -1 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & 1 \\ -1 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 \\ \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 \\ -\alpha & 0 & 0 \\ \alpha & 0 & 0 \\ 0 & -\alpha & 0 \\ 0 & \alpha & 0 \\ 0 & 0 & -\alpha \\ 0 & 0 & \alpha \end{bmatrix} \end{array} \end{array}$$

## 2.4. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Şimşek ve arkadaşları, bazı Türk kömürlerinin tetralin ortamında, farklı çözücü/kömür oranlarında ve farklı sürelerde mikrodalga enerjisini kullanarak çözücü ekstraksiyonunu incelemişlerdir. Mikrodalga enerjisi ile 10 dakika süre zarfında, kömürün tipine bağlı olarak %13-23 oranında ekstraksiyon verimi elde etmişlerdir. Mikrodalga enerji ile 10 dakika süre ile elde edilen dönüşümün, 325 °C de ve 30 dakikada elde edilen dönüşümden daha yüksek olduğu belirlenmiştir [63].

Li ve arkadaşları Bazı Argonne Premium, Çin ve Endonezya kömürlerinin, 175 ve 300 °C'de, NMP'deki ve 1,4,5,8,9,10-hekzahidroantresan'daki (HHA) çözünürlüklerini incelemiş ve tüm kömür örneklerinde, her iki sıcaklıkta, en yüksek verimi NMP ile elde etmişlerdir [64].

Takagi ve arkadaşları, Upper Freeport kömürünü tetrahidrofuran (THF) ve NMP ile ayrı ayrı ekstrakte etmişlerdir. Çözücü olarak THF kullanıldığında %26,9 ekstraksiyon verimi elde ederlerken, çözücü olarak NMP kullanıldığında %54.3 lük bir ekstraksiyon verimi elde etmişlerdir [65].

Uslu ve Atalay, Erzurum/Aşkale kömürlerinde, doğrudan manyetik ayırmayla piritik kükürtte %22'lik bir azalma elde ederken %5'lik bir manyetit ilavesinden sonra mikrodalga ısıtmayla piritik kükürtte %55 ve kül içeriğinde %22 azalma, kalorifik değerde ise %20 artış elde etmişlerdir [66].

Takanohashi ve arkadaşları Upper Freeport kömürünün CS<sub>2</sub>'deki ekstraksiyonundan %3, aynı şartlarda NMP'deki ekstraksiyonundan ise %18 verim elde etmişlerdir. Kömür örneklerinin NMP'deki ekstraksiyonlarında 25-300 °C aralığında sıcaklık arttıkça ekstraksiyon veriminin de arttığını göstermiş, bu sıcaklık aralığında %18-58 arasında değişen verimlere ulaşmışlardır [67].

Elsamak ve arkadaşları Çayırhan linyitinin başlangıçta %5,3 olan toplam kükürt içeriğini; termal kükürt giderme ile %4'e, mikrodalga kükürt giderme ile %3'e düşürerek kükürt giderme işleminde mikrodalga ile yapılan kükürt giderme işleminin termal yonteme göre daha etkin olduğunu göstermişlerdir [68].

Shui ve arkadaşları Çin'deki Maanshan demir çelik şirketinden temin ettikleri farklı ranklardaki koklaştırılabilir bitümlü kömür örneklerini NMP, CS<sub>2</sub> ve NMP/CS<sub>2</sub> çözücüleriyle ekstrakte etmişlerdir. Çözücü olarak; CS<sub>2</sub> kullandıklarında

%1,6-4,3 arasında verimler elde ederken, NMP kullandıklarında %9,7-20,2 arasında verimler elde etmişlerdir [69].

Li ve arkadaşları çeşitli Argonne Premium ve Endonezya kömürlerini 360 °C'de 60 dakika boyunca NMP, 1-Metilnaftalin (1-MN) çözücülerıyla ayrı ayrı ekstrakte etmiş, kömürlerinden, çözücü olarak; 1-MN kullandıklarında sırasıyla %27,5-61,4 arasında, NMP kullandıklarında ise %28,4-89,8 arasında ekstraksiyon verimleri elde etmişlerdir [70].

Sönmez ve Giray, Tunçbilek, Çayırhan ve Soma kömürlerinin NMP'deki termal ekstraksiyonunda sırasıyla %21,1, %13,2, %25,6, mikrodalga destekli ekstraksiyonunda ise sırasıyla %22,4, %13,2, %30,3 verim elde etmişlerdir [71].

Shui ve arkadaşları, çözücü olarak kullandıkları 1-MN içine %20 oranında kinolin, etanol ve NMP ilave ederek Shenfu kömürünün 360 °C'deki ekstraksiyonunu araştırmışlardır. İlave edilen çözümler arasında en etkili olanının NMP olduğu belirlenmiş ve 1-MN/NMP çözücü karışımı ile %75' in üzerinde verim elde edilmiştir [72].

Makgato ve arkadaşları, Güney Afrika'daki Tshikondeni madeninden temin ettikleri %10 kül içerikli kömür örneklerini, kütlece çözücü: kömür: KOH oranı 100:10:1.56 olacak şekilde farklı çözücülerle ekstrakte etmişlerdir. Çözücü olarak sırasıyla Piridin, NMP, Hekzametilfosforiktriamit, tetrametilüre, dimetiltetrahidroprimidinon, dimetilsüfoksit, dimetilformamit, dimetilimidazolidinon kullanmışlardır. Çözücü olarak NMP, dimetilformamit ve dimetilfosforiktriamit kullandıklarında %75' in üzerinde bir ekstraksiyon verimi elde ederlerken, diğer çözümlerle %70' in altında verimler elde etmişlerdir [49].

Bhole, WVGS 13421 (Upper Powellton'dan West Virginia kömürü) ve WVU 001, (South Charleston'dan West Virginia kömürü) ile farklı sıcaklıklarda ve farklı çözücülerle ekstraksiyon çalışmaları yapmış ve çözücü olarak dimetilformamit (DMF), dimetilasetamit (DMAC) ve NMP kullanmıştır. Oda sıcaklığında yaptığı deneylerde en yüksek verimi NMP ile elde etmiş, oda sıcaklığı dışında her bir çözücüyle 202 °C'de yaptığı ekstraksiyonlarda en yüksek verimleri yine NMP ile elde etmiştir. Bunun dışında Bhole, CS<sub>2</sub>'ye hacim oranı 1:1 olacak şekilde sırasıyla DMF, DMAC ve NMP ekleyerek üç çeşit, karışım çözücüsü

hazırlamış ve bu karışım çözücülerini ile yaptığı deneylerde en yüksek verimi NMP/CS<sub>2</sub> ile elde etmiştir [73].

Xu ve arkadaşları antresanın N,N-dimetilformamitteki (DMF), N,N-dimetilasetamitteki (DMA) ve NMP'deki çözünürlüğünü incelemiş ve tüm deneylerde en yüksek çözünürlük verimini NMP ile elde etmişlerdir. 293- 360 °C aralığında değişen sıcaklıklarda yaptıkları deneylerde antresanın çözünürlüğünün sıcaklık artışıyla birlikte arttığını göstermişlerdir [74].

Stranberry, bazı bitümlü kömürlerinin NMP ile ekstraksiyonlarında %5,1-73,2 arasında verimler elde etmiştir [75].

Shui ve arkadaşları Shenhua kömürünün 40-160 °C arasında çeşitli sıcaklıklarda THN'deki (tetralin) ve NMP'deki çözünürlüklerini araştırmış, tüm deneylerde en yüksek çözünürlük verimlerini NMP ile elde etmişlerdir [76].

Chen ve arkadaşları Shenfu kömürünün Soxhlet ekstraksiyonunda 8 saatte %5,42 verim elde ederken mikrodalga ekstraksiyonunda 15 dakikada %7,85 verim elde etmişlerdir [77].

Niekerk ve arkadaşları, vitrinitçe zengin Waterberg kömürünü ve inertinitçe zengin Highveld kömürünü NMP ve Piridin kullanarak ekstrakte etmiş, her iki kömür örneğinde de en yüksek ekstraksiyon verimini NMP ile elde etmişlerdir [78].

Li ve arkadaşları, direkt kömür sıvılaştırma işleminden sonra arta kalan kömür artıklarını 1-Bütül-3-metilimidazolyum klorür ( [bmim]Cl ) iyonik sıvısına sırasıyla etanol, etilen glikol, pridin ve NMP ekleyerek ekstrakte etmiş, bu karışım çözücülerinden %58,2 ile en yüksek verimi NMP + IL (iyonik sıvı) ile elde etmişlerdir. NMP ilave etmeden sadece [bmim]Cl kullanıldığında elde edilen verim ise %36,7 dir. Çözücü karışımında NMP/IL (iyonik sıvı) oranı 0,25-1,0 aralığında değişirken yaptıkları deneylerde sırasıyla %46,1-61,0 arasında değişen verimler elde etmişlerdir. Buda NMP miktarı arttıkça ekstraksiyon veriminin de arttığını göstermişlerdir [79].

Kim ve arkadaşları, külsüz kömür elde edebilmek amacıyla sub-bitümlü ve bitümlü kömür örneklerini NMP'de 200-400 °C aralığında değişen sıcaklıklarda termal ekstraksiyon işlemine tabii tutmuş ve tüm kömür örneklerinde sıcaklık artışıyla birlikte ekstraksiyon veriminin de arttığını göstermiş, kömür örneklerinde NMP ile 370 °C'de; %50'nin üzerinde ekstraksiyon verimleri elde etmişlerdir [80].

Shui ve arkadaşları Çin kömürlerini CS<sub>2</sub>'de ekstrakte ettiklerinde %1,3 verim elde ederken, CS<sub>2</sub> içine %10 NMP ilave ettiklerinde aynı şartlarda verim %26,5 yükselmiştir. Karışım çözücüsünde NMP miktarını arttırdıkça verimin de arttığını göstermiş, %50 NMP + %50 CS<sub>2</sub> karışım çözücüyle de %63,5 verim elde etmişlerdir [81].

Li ve arkadaşları Point of Ayr kömürünü tetralin, kinolin ve NMP kullanarak 350 ve 450 °C de çözücü ekstraksiyonlarını gerçekleştirmişlerdir. 350 °C de tetralin, kinolin ve NMP deki ekstraksiyon verimleri sırasıyla %12,8, %21,8, %52,6 iken 450 °C'de ise sırasıyla %75,9, %79,0, %83,6 ekstraksiyon verimi elde etmişlerdir. Sıcaklık artışıyla ekstraksiyon veriminin de arttığı belirlenmiş ve her iki sıcaklıkta da maksimum verime NMP ile ulaşılmıştır [82].

Engin, kömür/tetralin oranı 1/8 olacak şekilde Beypazarı linyitini ve Zonguldak bitümlü kömürünü 5-25 dakika arasında 5'er dakikalık artışlarla mikrodalga ile sıvılaştırma işlemine tabii tutmuş, Zonguldak kömüründen belirtilen sürelerde %6,36-15,61 aralığında, Beypazarı linyitinden ise %27,03-36,48 aralığında değişen verimler elde etmiş ve kül içeriği yüksek olan Beypazarı linyitinin sıvı ürün veriminin de yüksek olması nedeniyle, bazı mineral maddelerin mikrodalga sıvılaştırmada katalitik rol oynayabileceğini öne sürmüştür [6].

Eker, Balıkesir-Dursunbey linyitinin piritik kükürt içeriğini, ısısal ortamda %41, mikrodalga ortamında %48 oranında, Çorum-İskilip linyitinin piritik kükürt içeriğini, ısısal ortamda %31, mikrodalga ortamında %38 oranında azaltmış, mikrodalga ile aynı şartlarda daha fazla kükürt giderimini gerçekleştirmişlerdir [83].

Zervent ve arkadaşlarının, mikrodalga ile yaptıkları sıvılaştırma deneylerinde orijinal kömürlerden elde edilen sıvı ürün verimleri, ön işlem görmüş kömürlere göre daha yüksek çıkmıştır. Bu durumun, kömürdeki mineral maddenin mikrodalga ışınım ile ısıtmada etkin olması ve katalizör görevi görmesi yüzünden gerçekleştiğini ileri sürmüşlerdir [84].

Tahmazoğlu, Tunçbilek ve Çan kömürlerini NMP ile ekstrakte etmiş, sırasıyla %27 ve %37 verime ulaşarak, Çan kömürünün başlangıçta; %28 olan kül içeriğini %0,55'e, %1,32 olan kükürt içeriğini de %0,75'e, Tunçbilek kömürünün

başlangıçta; %8,4 olan kül içeriğini %0,50'ye, %5,56 olan kükürt içeriğini de %3,23'e düşürmüştür [37].

### **3. MATERYAL VE YÖNTEM**

#### **3.1. MATERYAL**

##### **3.1.1. Kullanılan Kimyasallar**

###### **3.1.1.1. N-Metil-2-pirolidon**

Kapalı formülü:  $C_5H_9NO$ , Molekül ağırlığı: 99,13 g/mol, Yoğunluğu: 1,03 g/mL (20 °C), Kaynama noktası: 202 °C, Alevlenme noktası: 95 °C.

###### **3.1.1.2. 1-Metilnaftalin**

Kapalı formülü:  $C_{11}H_{10}$ , Molekül ağırlığı: 142,20 g/mol, Yoğunluğu: 1,02 g/mL (20 °C), Kaynama noktası: 224-245 °C, Alevlenme noktası: 82 °C.

###### **3.1.1.3. Metanol**

Kapalı formülü:  $CH_3OH$ , Molekül ağırlığı: 32,04 g/mol, Yoğunluğu: 0,792 g/mL (20 °C), Kaynama noktası: 64,5 °C, Alevlenme noktası: 10 °C.

###### **3.1.1.4. Etanol**

Kapalı formülü:  $C_2H_5OH$ , Molekül ağırlığı: 46,07 g/mol, Yoğunluğu: 0,790-0,793 g/mL (20 °C), Kaynama noktası: 78,3 °C, Alevlenme noktası: 12 °C.

###### **3.1.1.5. Aseton**

Kapalı formülü:  $CH_3COCH_3$ , Molekül ağırlığı: 58,08 g/mol, Yoğunluğu: 0,79 g/mL (20 °C), Kaynama noktası: 56,2 °C, Alevlenme noktası: -18 °C.

###### **3.1.1.6. Tetralin**

Kapalı formülü  $C_{10}H_{12}$ , molekül ağırlığı: 132,20 g/mol, yoğunluğu: 0,970 g/mL, kaynama noktası 206-208 °C, alevlenme noktası 77 °C.



### 3.1.2. Kullanılan Cihazlar

#### 3.1.2.1. Mikrodalga Fırın

Kömür örneklerinin mikrodalga destekli ekstraksiyon deneylerinde Mersin Üniversitesi İleri Teknolojiler Ar-Ge Laboratuvarı'nda mevcut olan CEM Mars 240/150 mikrodalga fırını kullanılmıştır.

#### 3.1.2.2 Diğer yardımcı gereçler

Tartım, kül tayini, uçuculaştırma, destilasyon ve süzme gibi işlemler için Mersin Üniversitesinin kimya araştırma laboratuvarında mevcut hassas terazi, kül fırını, vakum etüvü, süzme düzenekleri ve rotary evaporatör kullanıldı.

## 3.2. YÖNTEM

### 3.2.1. Deneye Kullanılan Kömür Örneklerinin Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan Üzülmez kömürü temin edilerek, <60 mesh olacak şekilde öğütüldü. Bu işlemler sonrası kömür örnekleri cam kavanozlar içerisinde, azot atmosferinde derin dondurucuda saklandı. Kömür numuneleri vakum etüvünde 100 °C'de kurutulduktan sonra kullanıldı.

### 3.2.2. Nem Tayini

60 meshlik kömür örneğinden 25 gram 0,01 gram duyarlıkta tarılıp sabit tartıma getirilmiş kroze içine alındı. 106 °C + 2 °C sıcaklıktaki etüv içinde örnek sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. 2 saat süreyle kurutulan örnek desikatörde soğutuldu, tartım için çıkarılırken kapak sıkıca kapatıldı. Nem miktarı verilen eşitlik ile hesaplandı;

$$\%Nem = \frac{(a - b) \times 100}{a} \quad (5)$$

a: kömürün başlangıçtaki tartımı (gram), b: kurutulmuş kömürün tartımı (gram)

### 3.2.3. Kül Tayini

Kömürün kül miktarı, TSE 1042'ye göre yapıldı. Temiz ve kuru porselen kroze tartılarak içine bir miktar örnek düzgün şekilde yayıldı. Kroze kül fırınına

yerleştirildi. 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 ısıtıldı ve fırın bu sıcaklıkta 60 dakika tutuldu. Kroze, fırından çıkarıldı ve bir desikatörde soğumaya bırakıldı. Soğuduktan sonra tartıldı.

### 3.2.4. Mikrodalga Çözücü Ekstraksiyonu

Kömürlerin mikrodalga ekstraksiyonları, sıcaklık kontrollü ve magnetik karıştırıcı mikrodalga ekstraksiyon sisteminde gerçekleştirildi. 2 gram kömür ve çözücü bir teflon ekstraksiyon kabına konuldu ve kap kapatıldı. Ekstraksiyon kabının içeriği 5 dakika içinde çalışılan sıcaklığa ısıtıldı ve sıcaklıkta belirlenen ekstraksiyon süresince ekstraksiyon gerçekleştirildi. Ekstraksiyon süresince, bir kontrol kabındaki sıcaklık ve basınç, sıcaklık ve basınç sensörleriyle izlendi. Ayrıca her bir ekstraksiyon kabının sıcaklığı mikrodalga ekstraksiyon sisteminde bulunan infrared sensörler ile takip edildi. Manyetik karıştırma sistemi sayesinde de homojen bir ısıtma sağlandı. Ekstraksiyon sonunda kalan artık kömür, ekstraktan glass fiber süzgeç kâğıdından süzülerek ayrıldı. Artık kömür önce ekstraksiyonda kullanılan sıcak taze çözücü ile, ardından aseton, sonra destile su, son olarak da su-MeOH ile yıkanarak 100 °C'de vakum altında ağırlık sabit olana kadar kurutularak ağırlık kaybı belirlendi. Ekstraksiyon verimi aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı.

$$\%Verim = [(1 - (m_{artık}/m_{kömür}))/((1 - (\%kül/100)))] \times 100 \quad (6)$$

$m_{artık}$ : Ekstraksiyon sonrası kalan kömürün kütlesi

$m_{kömür}$ : Başlangıçta alınan kömür miktarı

### 3.2.5. Cevap Yüzey Yöntemi İle Kömürün Mikrodalga Ekstraksiyon Optimizasyonu

Cevap yüzey yöntemi ile yapılan optimizasyon çalışmalarında Design-Expert 8 programı kullanıldı. Bağımsız değişkenlerin önemi ve etkileşimi varyans analizi (ANOVA) ve t-test istatistik ile değerlendirildi.

## **4. BULGULAR VE TARTIŞMA**

### **4.1. TEZİN AMACI**

Bu çalışamdaki amaç, mikrodalga ekstraksiyon yöntemiyle Tunçbilek kömürünün N-metil-2-prolidon içindeki çözünürlüğünü araştırmak aynı zamanda da Türk kömürlerinin mikrodalga enerji ile sıvı ürünlere dönüştürülmesi ve kömürün çözünürlüğü konusunda bir bilgi birikiminin oluşmasına katkı sağlamaktır.

### **4.2. TEZİN ÖNEMİ**

Dünya süratle azalan petrol rezervine karşılık henüz 200 yıl daha kullanılabilir kömür rezervine sahipken, çevre ile ilgili kaygılar nedeniyle kömürden vazgeçme lüksüne sahip değildir. Bundan dolayı, kömürün bu “kötü” özelliğinin de mutlaka iyileştirilmesi için teknolojilerin geliştirilmesi şarttır.

Günümüzde kömürden, kömür benzeri yakıtların eldesi petrol ve doğal gaz ile kıyaslandığında pahalı yöntemlerdir. Bu projenin amaçlarından biride daha düşük maliyet ile bu tür ürünlerin elde edilmesidir. Ayrıca Türkiye’de önemli oranlarda kömür rezervlerinin olması yadsınamaz bir gerçektir. Bu proje kapsamında çıkacak sonuçlar literatüre yeni veriler getirecek olması yanında; kömürden “temiz kömür” elde edilmesinde mikrodalga enerji kullanılmasıyla alternatif yöntemlerin oluşmasına katkı sağlayacaktır. Ayrıca elde edilecek sonuçlar, ileride endüstriyel uygulamaları için bir bilgi birikimi sağlayacaktır

### **4.3. ÜZÜLMEZ KÖMÜRÜNÜN KABA (PROXIMATE) VE ELEMENTEL ANALİZ DEĞERLERİ**

Mikrodalga ekstraksiyon deneylerinde kullanılan Zonguldak Üzülmez kömürü istenilen boyuta öğütüldükten sonra kaba analizleri yapılmıştır. Kaba analizlerde kül tayini için TSE 1042, uçucu madde tayini için TSE 711 ve nem tayini için TS 701 standartları kullanılmıştır. Üzülmez kömürüne ait elementel analizler TUBİTAK MAM da yaptırılmıştır. Çizelge 4.1 ve 4.2’de sırasıyla kaba ve elementel analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.1. Üzülmez kömürünün kaba (proximate) analiz değerleri

| Üzülmez Kömürü                 |      |
|--------------------------------|------|
| Nem (% , wt)                   | 0,77 |
| Kül (%wt, kuru baz)            | 6,2  |
| Uçucu Madde (%wt, kuru baz)    | 28,9 |
| Sabit Karbon* (% wt, kuru baz) | 64,9 |

\*Farktan hesaplanmıştır

Çizelge 4.2. Üzülmez kömürünün elementel analiz sonuçları

| Üzülmez Kömürü |       |
|----------------|-------|
| C(Karbon)      | 86,12 |
| H(Hidrojen)    | 3,69  |
| N(Azot)        | 1,21  |
| S(Kükürt)      | 0,65  |
| O* (Oksijen)   | 2,13  |

\*Oksijen farktan hesaplanarak bulunmuştur.

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

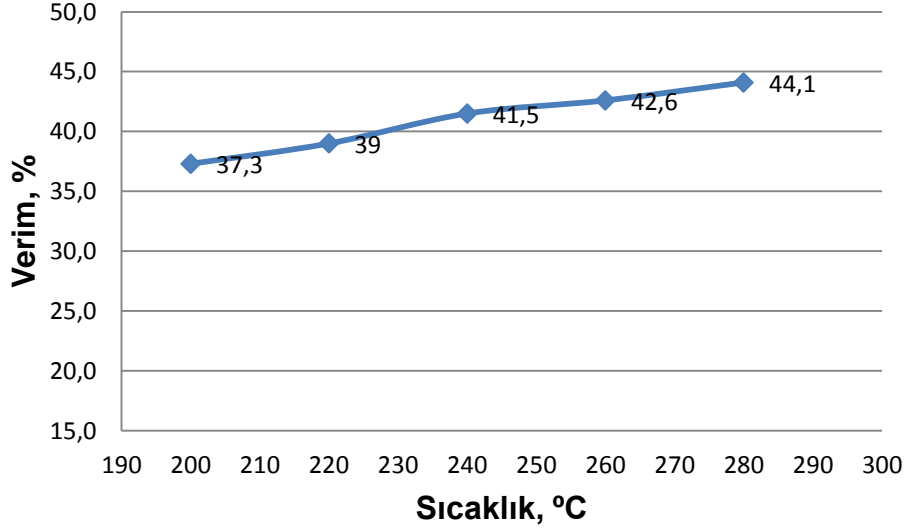
Hesaplama kuru temeldeki değerler alınmıştır.

#### 4.4. ÜZÜLMEZ KÖMÜRÜNÜN NMP İLE MİKRODALGA DESTEKLİ EKSTRAKSİYONUNUNDA SICAKLIĞIN ETKİSİ

Çalışmanın bu aşamasında kömürün çözücü ekstraksiyonun da önemli bir parametre olan sıcaklığın Üzülmez kömürünün çözünürlüğü üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Bu aşamada sadece sıcaklığın etkisi araştırıldığından, çözücü kömür oranı 15 ml/gr ve ekstraksiyon süresi de 20 dakika olarak alındı. Sıcaklık aralığı 200-280 °C dir. Şekil 4.1 incelendiğinde, sıcaklık artışı ile birlikte ekstraksiyon veriminin arttığı görülmektedir. Sıcaklık 200 °C den 280 °C ye çıkarıldığında, ekstraksiyon verimleri, Üzülmez kömüründe %37,3den %44,1 e çıkmaktadır. İino ve arkadaşları, kömürün NMP ile ekstraksiyonun da sıcaklığın önemli bir parametre olduğunu rapor etmişlerdir. Oda sıcaklığında oldukça düşük ekstraksiyon verimi elde ederkenler, 200-300 °C aralığında oldukça yüksek ekstraksiyon verimleri elde etmişlerdir. [52,69]. Yüksek sıcaklıklarda, çözücü molekülleri yüksek kinetik enerjiye sahiptirler. Bundan dolayı, çözücü buharları kömür gözeneklerinden kolay

girer ve kömür molekülleri arasındaki bazı fiziksel kuvvetler kırılır [45]. Bu nedenle, NMP ekstraksiyon verimi sıcaklık ile artar.



Şekil 4.1. Sıcaklığın Ekstraksiyon Verimi Üzerine Etkisi

#### 4.5. SICAKLIK ZAMAN VE ÇÖZÜCÜ(NMP)/KÖMÜR ORANI PARAMETRELERİNİN EKSTRAKSİYON VERİMİNE ETKİSİ

Üzülmez kömürünün mikrodalga ekstraksiyonu için kullanılan sıcaklık, çözücü kömür oranı ve zaman parametrelerinin ekstraksiyon verimi üzerindeki etkilerinin belirlenmesi için Design-expert-8 programı kullanılarak 3 değişkenli ve üç seviyeli Box-Behnken dizaynı ve cevap yüzey yöntemi birleştirildi. Üzülmez Kömürünün mikrodalga ekstraksiyonu için seçilen değişkenlerin, en düşük ve en yüksek değerleri Çizelge 4.3 de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Değişkenlerin En Yüksek ve En Düşük Değerleri.

| Değişken                 | En Düşük Değer | En Yüksek Değer |
|--------------------------|----------------|-----------------|
|                          | -1             | +1              |
| Sıcaklık (°C)            | 200            | 270             |
| Zaman (dakika)           | 5              | 35              |
| Çözücü Kömür oranı (v/m) | 5              | 15              |

Çizelge 4.4. Sıcaklık, zaman ve çözücü (NMP)/kömür oranının ekstraksiyon verimine etkisi.

| Deney no | Sıcaklık, °C | Çözücü/Kömür Oran(ml/gr) | Zaman, dk | Ekstraksiyon Verimleri (kkb)*, % |
|----------|--------------|--------------------------|-----------|----------------------------------|
| 1        | 200          | 5                        | 20        | 35,6                             |
| 2        | 270          | 5                        | 20        | 44,2                             |
| 3        | 200          | 15                       | 20        | 37,3                             |
| 4        | 270          | 15                       | 20        | 44,7                             |
| 5        | 200          | 10                       | 5         | 37,3                             |
| 6        | 270          | 10                       | 5         | 42,9                             |
| 7        | 200          | 10                       | 35        | 35,8                             |
| 8        | 270          | 10                       | 35        | 43,8                             |
| 9        | 235          | 5                        | 5         | 39,2                             |
| 10       | 235          | 15                       | 5         | 39,8                             |
| 11       | 235          | 5                        | 35        | 41,2                             |
| 12       | 235          | 15                       | 35        | 39,9                             |
| 13       | 235          | 10                       | 20        | 40,3                             |
| 14       | 235          | 10                       | 20        | 39,8                             |
| 15       | 235          | 10                       | 20        | 39,3                             |
| 16       | 235          | 10                       | 20        | 41,1                             |
| 17       | 235          | 10                       | 20        | 40,2                             |

\*kuru külsüz baza göre

Box-Behnken dizaynına göre bu üç değişken için 17 deney çıkarılmıştır. Her bir deney 3 kere tekrarlanmış ve ortalama sonuçlar verilmiştir. Deney koşulları ve elde edilen ekstraksiyon verimleri ise Çizelge 4.4 de verilmiştir.

Deneysel tasarıma göre yapılan deneylerde elde edilen sonuçların cevap yüzey yöntemine göre yapılan modellemesinde bu tasarımın 1. Derecede modele uyduğu görülmüştür.

Üzülmez kömürünün mikrodalga destekli ekstraksiyon verimi için cevap yüzey yöntemi (RSM) ile elde edilen birinci dereceden modelinin uygunluğunun araştırıldığı ANOVA sonuçları Çizelge 4.5 de görülmektedir. Çizelge 4.5 de görülen 0,0500'den küçük P değerleri model terimlerinin uygun olduğunu, 0,1000'den büyük değerler uygun olmadığını göstermektedir. 0,0001'den küçük P değerleri bütün modellerin her teriminin uygun olduğunu belirtmektedir. Çizelge 4.5 de verilen hesaplanan 61,64 F değeri çayırhan kömürünün mikrodalga ekstraksiyon verimi modelinin uygunluğunu belirtmektedir.

Çizelge 4.5. Üzülmez kömürünün ekstraksiyonu için elde edilen ANOVA sonuçları.

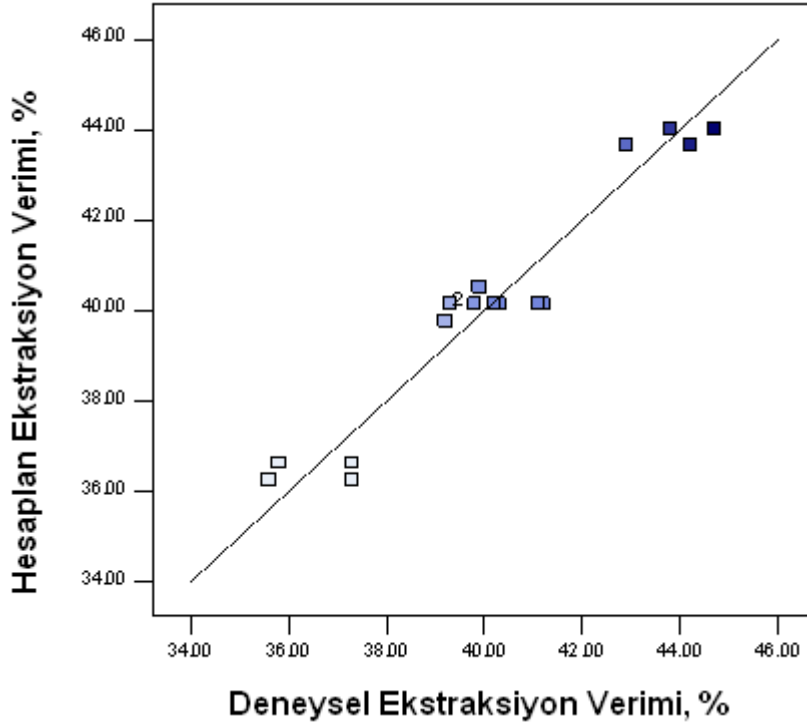
| Kaynak                       | Kareler Toplamı | Serbestlik Derecesi | Ortalamaların Karesi | F Değeri | P Değeri |
|------------------------------|-----------------|---------------------|----------------------|----------|----------|
| Model                        | 110,08          | 3                   | 36,69                | 61,64    | < 0,0001 |
| X <sub>1</sub> -Sıcaklık, °C | 109,52          | 1                   | 109,52               | 183,98   | < 0,0001 |
| X <sub>2</sub> -Ç/K          | 0,28            | 1                   | 0,28                 | 0,47     | 0,5039   |
| X <sub>3</sub> -Zaman, dk    | 0,28            | 1                   | 0,28                 | 0,47     | 0,5039   |
| Artık hata                   | 7,74            | 13                  | 0,60                 |          |          |
| Uyumsuzluk                   | 5,97            | 9                   | 0,66                 | 1,50     | 0,3699   |
| Kuramsal hata                | 1,77            | 4                   | 0,44                 |          |          |

Üzülmez kömürünün mikrodalga destekli yüzde ekstraksiyon verimi yaklaşım fonksiyonu Eşitlik 7’de verildi.

$$Y = +40,14 + 3,70 X_1 + 0,19X_2 + 0,19X_3 \quad (7)$$

Burada Y, yaklaşım fonksiyonu eşitliğinde cevabı yani % mikrodalga ekstraksiyon verimini ifade eder. X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> ve X<sub>3</sub> ise sıcaklık, çözücü/kömür oranı ve zamanı temsil eden bağımsız değişkenlerdir. Her bir değişkenin katsayısının pozitif olması bu değişkenlerin ekstraksiyon verimi üzerinde pozitif etkilerinin olduğunu göstermiştir. Çözücü/Kömür oranı ve zaman değişkeni verimi çok az ve aynı derecede etkilerken, esas önemli değişkenin sıcaklık olduğu açıkça görülmektedir.

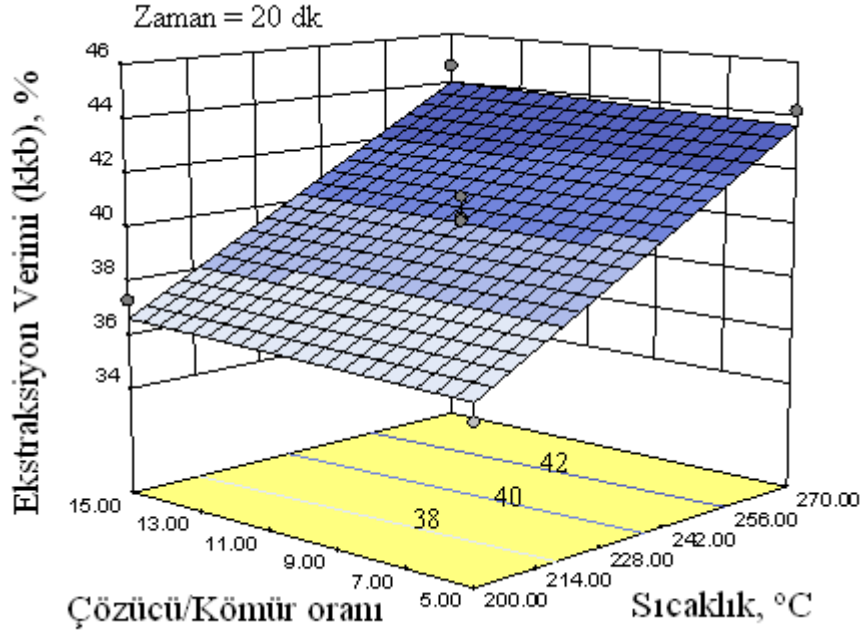
Üzülmez kömürüne ait deneysel ve hesaplanan ekstraksiyon verimleri Şekil 4.2’de görülmektedir. Deneysel değerler yapılan deneylerden elde edilen cevap verilerinden, hesaplanan değerler yaklaşım fonksiyonları kullanılarak türetilen birinci derece modelin hesaplanmasından elde edildi. Şekil 4.2’de ekstraksiyon verimi için R<sup>2</sup> ve Radj<sup>2</sup> değerleri sırasıyla 0,9343 ve 0,9192 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.2. Üzülmez kömürü mikrodalga ekstraksiyon verimi için deneysel verilerin ve hesaplanan değerlerin dağılımı ( $R^2=0,9343$ ,  $Radj^2=0,9192$  uygunluk duyarlılığı=20,77).

Şekil 4.3 ve 4.4’de Üzülmez kömürünün mikrodalga ekstraksiyonu verimine üç bağımsız değişkenin etkileri görülmektedir. Şekil 4.3 de zaman 20 dk olarak sabit tutulduğunda ekstraksiyon verimi üzerine sıcaklık ve çözücü kömür oranının etkisi görülmektedir.

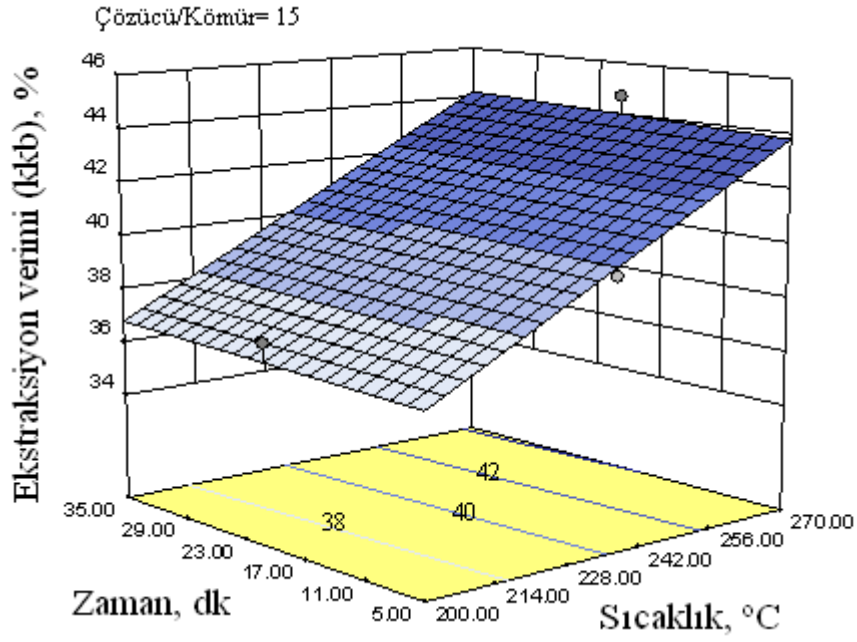




Şekil 4.3. Sıcaklık ve çözücü kömür oranının ekstraksiyon verimine etkisi (zaman =20 dk)

Çözücü kömür oranının ekstraksiyon verimi üzerindeki etkisinin az olduğu görülmüştür. Ekstraksiyon sıcaklığı ise önemli derecede verimi etkilemektedir. Sıcaklığın 200 °C den 270 °C'ye çıkarılması ile verim % 36'dan yaklaşık % 44'e artış göstermiştir.

Çözücü kömür oranı 15 ml/gr olacak şekilde sabit tutulduğunda sıcaklık ve zaman değişkenlerinin ekstraksiyon verimi üzerine etkisi Şekil 4.4 de verilmiştir. Zamanın ekstraksiyon verimi üzerinde düşük bir olumlu etkisi görülmektedir. Bu iki değişkenden sıcaklık yine verim üzerinde en etkili değişkendir.



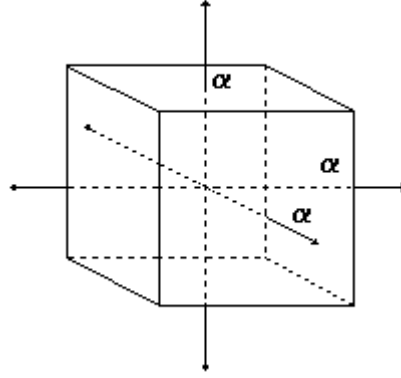
Şekil 4.4. Sıcaklık ve zamanın ekstraksiyon verimine etkisi (Çözücü/Kömür oranı 15 ml/gr).

Eşitlik 7’de de görüldüğü gibi  $X_1$  (Sıcaklık) değişkeninin verim üzerine etkisi +40,14 iken diğer iki değişken  $X_2$  (çözücü/kömür) ve  $X_3$  (zaman) +0,19 gibi düşük bir olumlu etki göstermiştir..

#### 4.6. ÜZÜLMEZ KÖMÜRÜNÜN NMP/TETRALİN ÇÖZÜCÜ KARIŞIMINDA ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNÜN CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ İLE OPTİMİZASYONU

Üzülmez kömürünün mikrodalga destekli çözünürlüğü daha önce sadece NMP çözücüsü kullanılarak incelenmiştir. Bu bölümde ise NMP içine farklı yüzdelerde tetralin ilave edilerek çözücü karışımlarının sıcaklığa bağlı olarak Üzülmez kömürünün çözünürlüğüne olan etkileri incelenmiştir. Ekstraksiyon süresi daha önceki çalışmalara bağlı olarak 20 dakika ve çözücü/kömür oranı 15 ml/gr olarak sabit tutulmuştur. Optimum koşulların saptanmasında mikrodalga ekstraksiyonlarının yürütüldüğü deneyler cevap yüzey yönteminin (RSM) kullanıldığı Design-Expert® istatistiksel paket programı yardımıyla tasarlandı. İki

değişkenli deneysel tasarımında Merkezi Kompozit (Central Composite) tasarım kullanılmıştır. Kompozit tasarımlar, ikinci derece yüzeylerin katsayılarını belirleyebilmek için nokta sayısı artırılmış birinci dereceden faktöryel tasarımlardır. Deneysel tasarım matrisinde 2 bağımsız değişken ( $k=2$ ) ve tasarım merkezinde gerçekleştirilen ve tasarım özelliklerinin belirlenmesini sağlayan beş tekrar deneyi ( $n=5$ ) ile 13 deney planlandı ( $D=2^k + 2k + n$ ).  $\alpha$  değeri araştırmacı tarafından tanımlanır ve bu seçim yapılırken çeşitli kriterler kullanılır.  $\alpha$  değerini içeren deneyler küpün ekstenel noktalarıdır.



Üzülmez kömürünün NMP/Tetralin varlığında ekstraksiyon veriminin incelenmesinde uygulanan kompozit tasarımda değişkenlerin sınır değerleri Çizelge 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.6. İki değişkenli merkezi kompozit deneysel tasarımı

| Değişkenler              | Kodlanmış Değerler |     |     |     |           |
|--------------------------|--------------------|-----|-----|-----|-----------|
|                          | $-\alpha$          | -1  | 0   | +1  | $+\alpha$ |
| Sıcaklık, (°C)           | 184                | 200 | 240 | 280 | 297       |
| İlave edilen Tetralin, % | 4                  | 10  | 25  | 40  | 46        |

İki değişkenli merkezi kompozit tasarımda değişkenler sıcaklık ( $X_1$ ) ve ilave edilen tetralin yüzdesidir ( $X_2$ ). Ekstraksiyon süresi 20 dakika ve çözücü/kömür oranı 15 olarak alınmıştır ve bu iki değişken için 13 deney oluşturulmuştur. İki değişkenli bu tasarım için deneysel koşullar ve elde edilen % ekstraksiyon verimi

(Y) değerleri Çizelge 4.7’de görülmektedir. Her bir deney 3 kere tekrarlanmış ve ortalama sonuçlar verilmiştir.

Çizelge 4.7. Deney Koşulları ve Elde Edilen Ekstraksiyon Verimleri

| Deney no | Sıcaklık °C | İlave edilen Tetralin, % | Ekstraksiyon Verimleri (kkb)*, % |
|----------|-------------|--------------------------|----------------------------------|
| 1        | 200         | 10                       | 38,5                             |
| 2        | 280         | 10                       | 45,3                             |
| 3        | 200         | 40                       | 37,3                             |
| 4        | 280         | 40                       | 45,6                             |
| 5        | 183         | 25                       | 36,2                             |
| 6        | 297         | 25                       | 46,4                             |
| 7        | 240         | 4                        | 41,4                             |
| 8        | 240         | 46                       | 41,9                             |
| 9        | 240         | 25                       | 42,9                             |
| 10       | 240         | 25                       | 43,7                             |
| 11       | 240         | 25                       | 43,2                             |
| 12       | 240         | 25                       | 43,2                             |
| 13       | 240         | 25                       | 43,5                             |

\*kuru külsüz baza göre

Optimizasyon işleminde, cevaplar basitçe lineer veya ikinci derecede (kuadratik) olarak seçilen faktörlerle ilişkilidir. Kuadratik bir model aynı zamanda lineer modelide içerir, ve aşağıdaki eşitlik ile verilir:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + e_i \quad (8)$$

Burada, Y cevap, k faktör sayısı,  $x_i$  ve  $x_j$  kodlanmış değişkenler,  $\beta_0$  sabit katsayı;  $\beta_j$ ,  $\beta_{ij}$  ve  $\beta_{ij}$  sırasıyla birinci-derece, kuadratik ve etkileşim etkileri; i ve j faktörler için indeks numaraları, ve  $e_i$  hatadır.

Model uygunluğu, modelin zayıf uyum sonuçları verme veya yetersiz uyum sağlama olasılığına karşı denetlenmiştir. Üzülmez kömürünün ikili çözücü karışımında ve farklı sıcaklıklardaki ekstraksiyon verimi için elde edilen iki değişkenli ikinci dereceden (kuadratik) modele uygunluğu ANOVA (analysis of variance, varyans analizi) sonuçları ile normal olasılık, artık değer grafiklerine göre

doğrulanmıştır. Model uygunluğu için uygunluk duyarlılığı değerleri deneysel ve hesaplanan verilerin yer aldığı grafiklerde verilmiştir. Uygunluk duyarlılığı, elde edilen sinyalin gürültüye oranını ölçmektedir ve 4'ten büyük değerler model uygunluğu için kabul edilmektedir.

Üzülmez kömürünün mikrodalga destekli ekstraksiyon verimi için cevap yüzey yöntemi (RSM) ile elde edilen ikinci dereceden modelin uygunluğunun araştırıldığı ANOVA sonuçları Çizelge 4.8'de görülmektedir. Tabloda görülen 0,0500'den küçük P değerleri model terimlerinin uygun olduğunu, 0,1000'den büyük değerler uygun olmadığını göstermektedir. 0,0001'den küçük P değerleri bütün modellerin her teriminin uygun olduğunu belirtmektedir. Çizelge 4.8'de verilen 198,06 F değeri çayırhan kömürünün mikrodalga ekstraksiyon verimi modelinin uygunluğunu belirtmektedir.

Çizelge 4.8. Üzülmez kömürünün ekstraksiyonu için elde edilen ANOVA sonuçları.

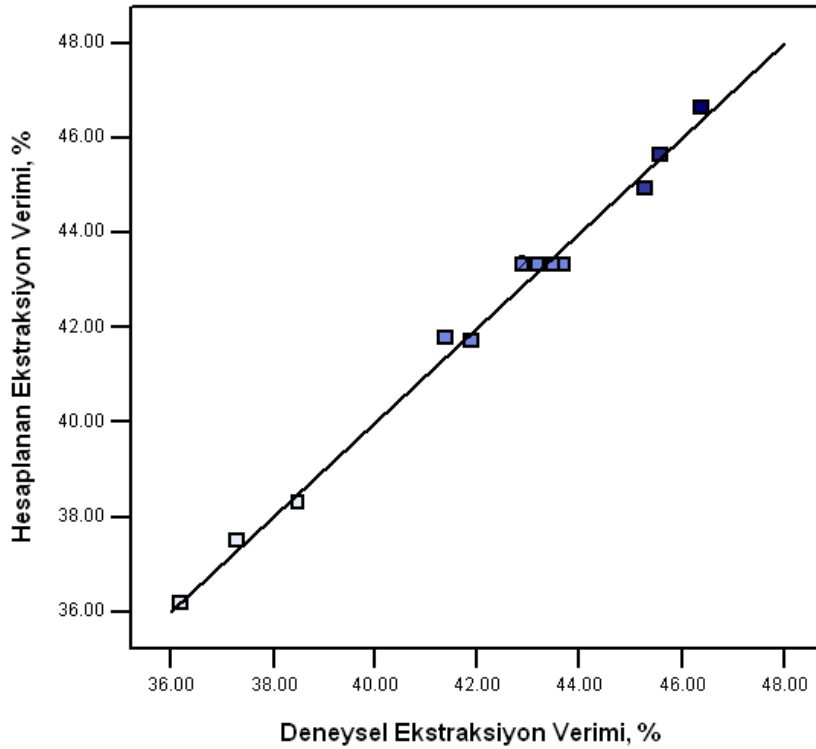
| Kaynak              | Kareler Toplamı       | Serbestlik Derecesi | Ortalamaların Karesi  | F Değeri | P Değeri |
|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|----------|----------|
| Model               | 118,81                | 5                   | 23,76                 | 198,06   | <0,0001  |
| $X_1$ -Sıcaklık, °C | 108,97                | 1                   | 108,97                | 908,26   | < 0,0001 |
| $X_2$ -Tetralin, %  | $4,65 \times 10^{-3}$ | 1                   | $4,65 \times 10^{-3}$ | 0,039    | <0,8495  |
| $X_1 X_2$           | 0,56                  | 1                   | 0,56                  | 4,69     | 0,0671   |
| $X_1^2$             | 6,28                  | 1                   | 6,28                  | 52,33    | 0,0002   |
| $X_2^2$             | 4,18                  | 1                   | 4,18                  | 34,83    | 0,0006   |
| Artık hata          | 0,84                  | 7                   | 0,12                  |          |          |
| Uyumsuzluk          | 0,46                  | 3                   | 0,15                  | 1,61     | 0,3199   |
| Kuramsal hata       | 0,38                  | 4                   | 0,095                 |          |          |

Üzülmez kömürünün mikrodalga destekli yüzde ekstraksiyon verimi yaklaşım fonksiyonu Eşitlik 9'da verilmiştir.

$$Y = +43.30 + 3.69 X_1 - 0,024X_2 + 0.38X_1X_2 - 0,95X_1^2 - 0,78X_2^2 \quad (9)$$

Burada Y, yaklaşım fonksiyonu eşitliğinde cevabı yani % mikrodalga ekstraksiyon verimini ifade eder.  $X_1$  ve  $X_2$  ise sıcaklık ve ilave edilen tetralin yüzdesini temsil eden bağımsız değişkenlerdir.

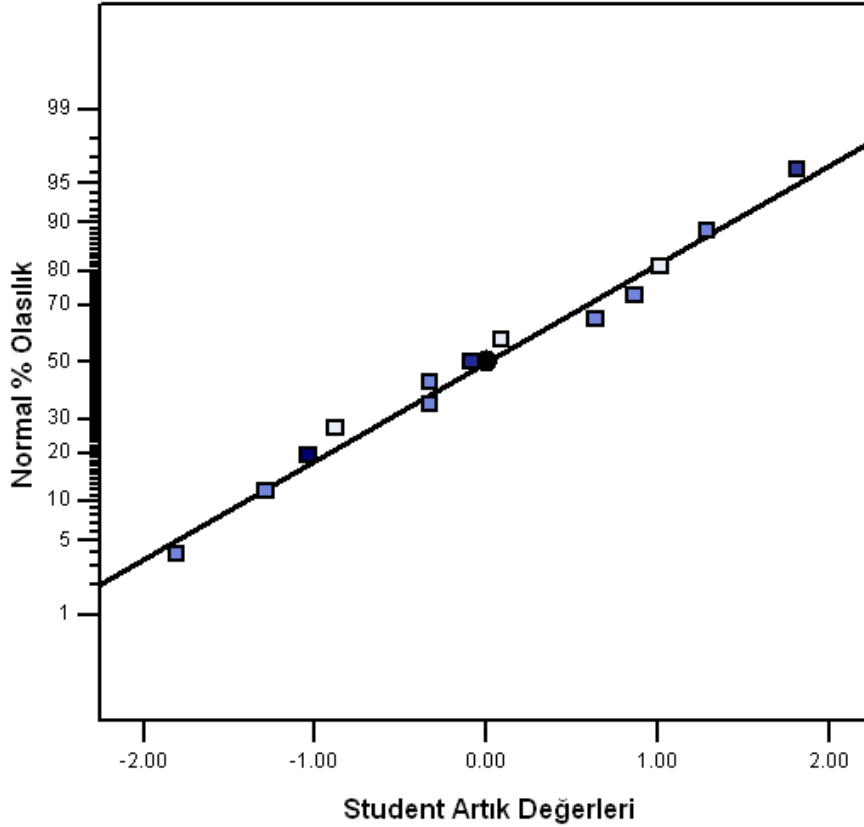
Üzülmez kömürüne ait deneysel ve hesaplanan ekstraksiyon verimleri Şekil 4.5’de görülmektedir. Deneysel değerler yapılan deneylerden elde edilen cevap verilerinden, hesaplanan değerler yaklaşım fonksiyonları kullanılarak türetilen ikinci derece (kuadratik) modelin hesaplanmasından elde edilmiştir. Şekil 4.5’de ekstraksiyon verimi için  $R^2$  ve  $Radj^2$  değerleri sırasıyla 0,9930 ve 0,9880 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.5. Üzülmez kömürü mikrodalga ekstraksiyon verimi için deneysel verilerin ve hesaplanan değerlerin dağılımı ( $R^2=0,9930$ ,  $Radj^2=0,9880$ , uygunluk duyarlılığı=44,36)

Şekil 4.6’da Üzülmez kömürü için ekstraksiyon verimi için normal % olasılık ve student artık değerlerinin dağılımı görülmektedir. Artık değerler, her nokta için deneysel verilerin ve hesaplanan değerlerin farkından oluşmaktadır ve modelin ANOVA varsayımlarını ne kadar doğruladığını göstermektedir. Şekil 4.6’da görülen student artık değerleri, artıkların kendi hesaplanan standart sapmalarına bölünmesidir. Bu yöntem, deneysel ve hesaplanan değerleri ayırarak standart

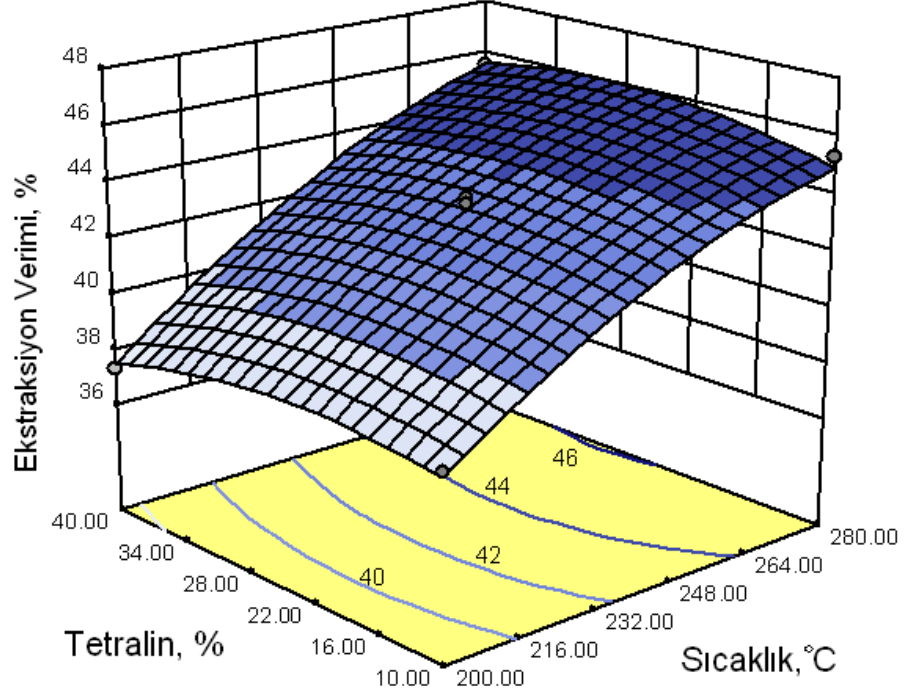
sapmaların sayısını da belirler. Normal olasılık grafiğinde değerlerin doğru üzerinde bulunması artık değerlerin normal dağılım izlediğini göstermektedir. Şekil 4.6'da S şeklinde eğrinin oluşmaması, normalitede sorun bulunmadığını ve cevap dönüştürmesi gerekmediğini belirtmektedir.



Şekil 4.6. Üzülmez kömürünün mikrodalga ekstraksiyon verimi için normal % olasılık ve student artık değerlerinin dağılımı.

Şekil 4.7'de hem sıcaklığın hemde çözücü olarak kullanılan NMP içine ilave edilen tetralinin Üzülmez kömürünün mikrodalga ekstraksiyonu verimi üzerine etkisi görülmektedir. Şekil incelendiğinde sıcaklık artışı ile birlikte verim arttığı, düşük sıcaklıklarda ilave edilen tetralinin ekstaraksiyon verimi üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Yüksek ekstraksiyon verimi, yüksek sıcaklıklarda ve ilave edilen tetralin oranı %24-30 arasında tutulduğunda elde edilmektedir. İlave edilen tetralin oranı artığında verimde düşüş gözlenmiştir. İlave edilen tetralin oranı

%28 iken, 224 °C, 256 °C ve 280 °C deki ekstraksiyon verimleri sırası ile %41,6, % 44,6 ve % 46,1 dir.



Şekil 4.7 Sıcaklığın ve ilave edilen tetralinin Üzülmez kömürünün ekstraksiyon verimi üzerine etkisi.

280 °C’de tetralin ilave etmeden, çözücü olarak sadece NMP kullanıldığında Üzülmez kömüründe elde edilen ekstraksiyon verimi %44,1 dir (Şekil 4.1). Tetralinin kullanıldığı deneylerde ise elde edilen en yüksek ekstraksiyon verimi %46,4 dür. Bu sonuç Üzülmez kömürünün NMP ile ekstraksiyonun da tetralin ilavesinin önemli bir etkisinin olmadığını göstermektedir.

#### 4.7. ÜZÜLMEZ KÖMÜRÜNÜN 1-MN/NMP ÇÖZÜCÜ KARIŞIMINDA ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNÜN CEVAP YÜZEY YÖNTEMİ İLE OPTİMİZASYONU

Üzülmez kömürünün mikrodalga destekli ekstraksiyon verimleri üzerine sıcaklık ( $X_1$ ) ve 1-MN içerisine eklenen NMP yüzdesinin ( $X_2$ ) etkilerini



gözlemleyebilmek için merkezi kompozit tasarımı uygulandı. Değişkenlerin sınır değerleri Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Polar özellik gösteren NMP çözücü olarak kullanıldığında kömür makromoleküler yapısında yer alan pi-pi etkileşimleri, Hidrojen bağı, Van der Walls ve iyonik etkileşimleri kırarak ekstraksiyon verimini önemli ölçüde artırır. Polaritesi daha düşük olan 1-metil naftalin (1-MN) ise bu etkileşimler üzerine daha zayıf bir etki gösterir. 1-MN içerisine farklı yüzdelerde NMP ilave ederek bu iki çözücünün Üzülmez kömürünün mikrodalga ekstraksiyon verimi üzerine farklı sıcaklıklardaki etkileri incelenmiştir. Çözücü/Kömür oranının 15 olarak seçildiği 20 dakikalık ekstraksiyon sonrasında Üzülmez kömürü için gerçekleştirilen mikrodalga ekstraksiyonu deneyleri sonucu elde edilen ekstraksiyon verimleri Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Deney koşulları ve elde edilen ekstraksiyon verimleri.

| Deney no | Sıcaklık, °C | İlave Edilen NMP, % | Ekstraksiyon Verimleri (kkb)*, % |
|----------|--------------|---------------------|----------------------------------|
| 1        | 200          | 10                  | 13,3                             |
| 2        | 280          | 10                  | 32,2                             |
| 3        | 200          | 40                  | 30,7                             |
| 4        | 280          | 40                  | 42,5                             |
| 5        | 183          | 25                  | 17,9                             |
| 6        | 297          | 25                  | 38,3                             |
| 7        | 240          | 4                   | 20,8                             |
| 8        | 240          | 46                  | 37,1                             |
| 9        | 240          | 25                  | 34,1                             |
| 10       | 240          | 25                  | 34,1                             |
| 11       | 240          | 25                  | 34,4                             |
| 12       | 240          | 25                  | 34,7                             |
| 13       | 240          | 25                  | 34,2                             |

\*kuru külsüz baza göre

Üzülmez kömürü için Çizelge 4.9'da verilen deney koşullarında gerçekleştirilen deneyler sonucu uygun modelin kuadratik modele yani ikinci dereceden modele uyduğu görülmüştür. Bu modele ait ANOVA sonuçları Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. Üzülmez kömürü ekstraksiyonları için elde edilen ANOVA sonuçları.

| Kaynak              | Kareler Toplamı | Serbestlik Derecesi | Ortalamaların Karesi | F Değeri | P Değeri |
|---------------------|-----------------|---------------------|----------------------|----------|----------|
| Model               | 861,77          | 5                   | 172,35               | 199,96   | < 0,0001 |
| $X_1$ -Sıcaklık, °C | 443,27          | 1                   | 443,27               | 514,27   | < 0,0001 |
| $X_2$ -NMP, %       | 321,97          | 1                   | 321,97               | 373,53   | < 0,0001 |
| $X_1 X_2$           | 12,60           | 1                   | 12,60                | 14,62    | 0,0065   |
| $X_1^2$             | 55,03           | 1                   | 55,03                | 63,84    | <0,0001  |
| $X_2^2$             | 39,65           | 1                   | 39,65                | 46,00    | 0,0003   |
| Artık hata          | 6,03            | 7                   | 0,86                 |          |          |
| Uyumsuzluk          | 5,77            | 3                   | 1,92                 | 29,61    | 0,0034   |
| Kuramsal hata       | 10,26           | 4                   | 0,065                |          |          |

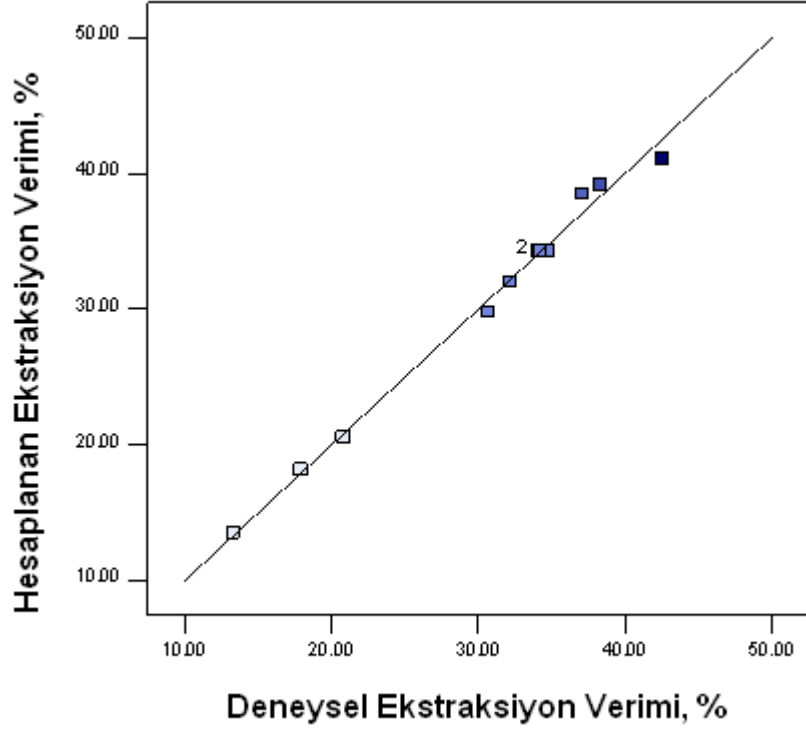
Üzülmez kömürü için % Varyasyon Katsayısı (%VK) değeri 2,99, modele ait uygunluk duyarlılığı ise 43,72 olarak bulunmuştur. Üzülmez kömür örneğinin ekstraksiyon verimleri için elde edilen ikinci derece modele ait uygunluk duyarlılığı oranı bu modeller için sinyalin uygun olduğunu ve tasarım uzayını tanımlamak için kullanılabileceğini belirtmektedir. Uygunluk duyarlılığı ya da diğer bir ifadeyle sinyal-gürültü oranı 4'den büyük olmalıdır.

İki değişkenli merkezi kompozit dizayn sonucu belirlenen 13 mikrodalga ekstraksiyon deneylerinin sonuçlarına göre Design Expert programı ile elde edilen ekstraksiyon verimi için yaklaşım fonksiyonu aşağıdaki eşitlikle verilmiştir.

$$Y = 34,30 + 7,44x_1 + 6,34x_2 - 1,78 x_1x_2 - 2,81x_1^2 - 2,39x_2^2 \quad (10)$$

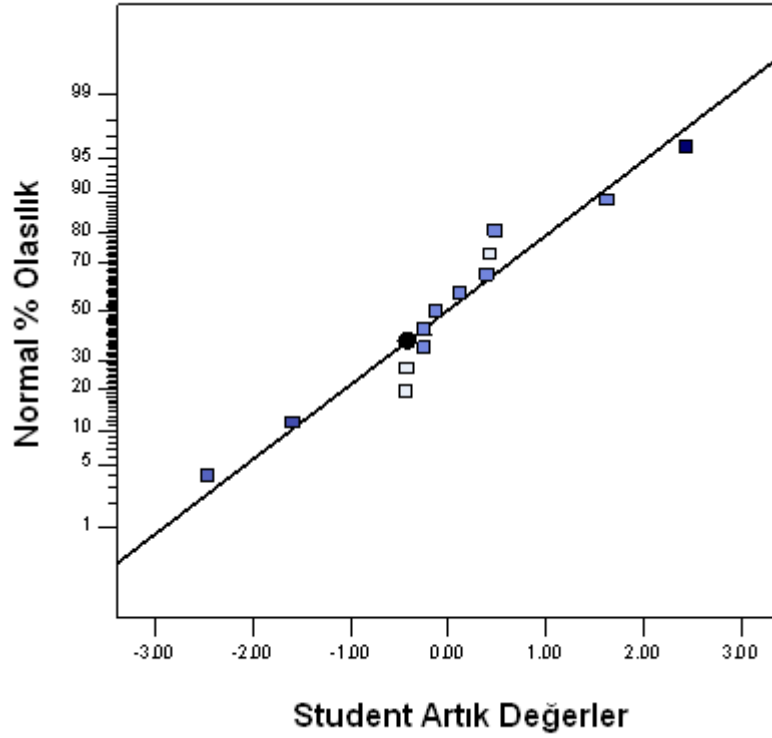
Eşitlik 10'da,  $Y$  kömür örneklerinin mikrodalga ekstraksiyon verimlerine karşılık gelirken;  $X_1$ ,  $X_2$ , ise sırasıyla sıcaklık ve 1-MN içerisine eklenmiş NMP yüzdesidir. Mikrodalga destekli ekstraksiyon verimlerine sıcaklık ( $X_1$ ) ve 1-MN içerisine eklenen NMP yüzdesinin ( $X_2$ ) pozitif etkisi olduğu görülmektedir.

Üzülmez kömür örneği için deneysel ve hesaplanan mikrodalga destekli ekstraksiyon verimleri Şekil 4.8'de görülmektedir. Deneysel değerler deneye özgü ölçülen cevap verilerinden, hesaplanan değerler yaklaşım fonksiyonları kullanılarak türetilen ikinci derece modellerin hesaplanmasından elde edilmektedir.



Şekil 4.8. Üzülmez kömürünün mikrodalga ekstraksiyon verimi için deneysel verilerin ve hesaplanan değerlerin dağılımı ( $R^2=0,9930$ ,  $Radj^2=0,9881$  uygunluk duyarlılığı=43,72)

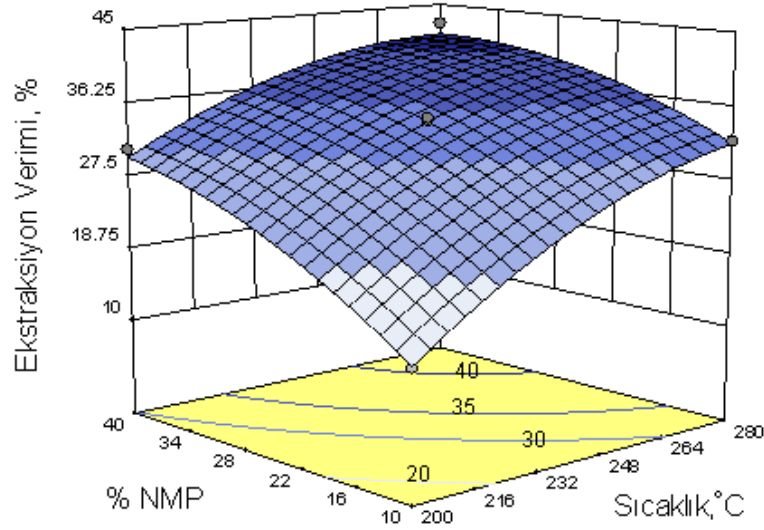
Şekil 4.9’da normal % olasılık ve student artık değerlerinin dağılımı görülmektedir. Artık değerler, her nokta için deneysel verilerin ve hesaplanan değerlerin farkından oluşmaktadır ve modelin ANOVA varsayımlarını ne kadar doğruladığını göstermektedir.



Şekil 4.9. Üzülmez kömürünün mikrodalga ekstraksiyon verimi için normal % olasılık ve student artık değerlerinin dağılımı.

Üzülmez kömür örneği için sıcaklık ve apolar özellikteki 1-MN çözücüsü içerisine eklenmiş polar özellikteki NMP çözücüsü yüzdesinin mikrodalga ekstraksiyon verimlerini nasıl etkilediği Cevap Yüzey Yöntemi kullanılarak incelenmiştir.

Şekil 4.10'da Üzülmez kömürünün mikrodalga ekstraksiyonu verimine bu iki bağımsız değişkenin etkileri görülmektedir. Elde edilen deneysel sonuçlara dayanarak Çözücü/Kömür oranı 15 ml/gr, ekstraksiyon süresi 20 dakika olarak sabit tutulmuştur. Şekil 4.10'da görülen üç boyutlu grafiğin tabanında ise % ekstraksiyon verimleri verilmiştir.



Şekil 4.10. Sıcaklık ve 1-MN içerisine ilave edilen NMP yüzdesinin Üzülmaz kömürü Ekstraksiyon Verimi Üzerine Etkisi (çözücü/kömür oranı =15 ml/gr, süre=20 dk).

Üzülmaz kömürünün mikro dalga ekstraksiyon verimi üzerine sıcaklık ve eklenen NMP değişkenlerinin olumlu etkisinin fazla olduğunu Eşitlik 10'a dayanarak söylenebilir. Şekil 4.10'da Üzülmaz kömürünün sıcaklık ve %NMP miktarlarına bağlı mikrodalga ekstraksiyon verimi yüzdelerinin değişimi görülmektedir. Her iki değişkenin verim üzerindeki olumlu etkisi şekil incelendiğinde açıkça görülmektedir. Sıcaklığın 200 °C'den 280 °C'ye çıkartılması ile %NMP 10 olarak tutulduğunda ekstraksiyon verimi %13,5 değerinden %32,2'ye belirgin bir artış eğilimi göstermiştir. %NMP ilavesi %35'e çıkarıldığında bu iki sıcaklık değerlerinde elde edilen mikrodalga ekstraksiyon verimi yüzdeleri sırasıyla %28,5 ve %40,9'dur. Ekstraksiyon verimlerinde elde edilen farklar %12-18 gibi değerlere ulaşmaktadır. Bu sonuçlar Eşitlik 10'a dayanarak söylenenlerle uyum göstermektedir. Eklenen NMP yüzdesinin verim üzerine olan etkisi incelendiğinde yine %NMP değerindeki artışa bağlı verimde bir artış trendi görülmektedir. Yüksek ekstraksiyon değerleri için (%43) 1-MN içerisine eklenecek NMP yüzdesi %30-40 aralığında olmalıdır. Örneğin 255 °C'de %38NMP ile bu verim elde edilirken, 280 °C'de %30 NMP ile bu verime ulaşılmıştır.

#### 4.8. NMP/ETANOL VE NMP/METANOL KARIŞIM ÇÖZÜCÜLERİNDE DEĞİŞEN ALKOL MİKTARLARININ EKSTRAKSİYON VERİMİNE ETKİSİ

Çizelge 4.11. NMP içine ilave edilen etanol ve metanol miktarlarının ekstraksiyon verimine etkisi

| NMP içine İlave Edilen Metanol Miktarı (%) | Ekstraksiyon verimi (%) |
|--|-------------------------|
| 0  | 40,3                    |
| 5  | 37,8                    |
| 10   | 35,2                    |
| 20   | 22,5                    |
| NMP içine İlave Edilen Etanol Miktarı (%)  |                         |
| 0  | 40,3                    |
| 5  | 38,9                    |
| 10   | 37,3                    |
| 20   | 24,1                    |

NMP içine eklenen alkol( metanol, etanol) miktarının artmasıyla ekstraksiyon verimin azaldığı, NMP içine ilave edilen etanol ve metanol miktarlarının ekstraksiyon verimine etkisini gösteren çizelge 4.11’de görülmektedir.

Metanol, organoazot bileşikleriyle hidrojen bağı yapabildiği için kömürdeki organoazot bileşiklerin ekstraksiyonunda çözücü olarak kullanılmaktadır [85]. Ancak NMP’nin de bir organoazot bileşik olması, onun metanol ile kullanılmasında istenmeyen sonuçlar doğurur. NMP ile etkileşime giren alkol, NMP’nin etkinliğini kısıtlayacağından ekstraksiyon verimini de düşürür. Bu sebeple NMP içine eklenen alkol miktarı arttıkça ekstraksiyon verimi düşer.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, mikrodalga radyasyonu kullanılarak Üzülmez kömürünün ekstraksiyonu çalışılmış ve kömürün NMP içinde çözünürlüğü araştırılmıştır. Çözücü olarak güçlü polar bir çözücü olan NMP ve NMP'nin metanol, etanol ve 1-MN karışımları kullanılmıştır.

Sadece sıcaklığın etkisi araştırıldığında, çözücü kömür oranı 15 ve ekstraksiyon süresi de 20 olarak alınmıştır. Sıcaklık aralığı 200-280 °C dir. Sıcaklık artışı ile birlikte ekstraksiyon veriminin arttığı görülmüştür. Sıcaklık 200 °C den 280 °C ye çıkarıldığında, ekstraksiyon verimi Üzülmez kömürü için %37,3'den %44,1'e çıkmaktadır.

Güvenilir sonuçlar elde edebilmek için deneylerin her biri ikişer defa tekrarlanmış ve deney sonuçlarının birbiriyle örtüşüp örtüşmediğine bakılmıştır.

Zamanın ekstraksiyon verimi üzerindeki etkisinin az olduğu ekstraksiyon sıcaklığının ise önemli derecede verimi etkilediği gözlenmiştir. Sıcaklığın 200 °C'den 270 °C' ye çıkarılması ile verim % 36'dan % 44'e yükselmiştir. Çözücü kömür oranının ekstraksiyon verimi üzerinde düşük etkiye sahip olduğu yine sıcaklığın en etkili parametre olduğu tespit edilmiştir.

Çözücü olarak NMP-Metil alkol karışım çözücüsü kullanıldığında, çözücüdeki metanol yüzdesinin artması ile verimin düştüğü gözlendi. 240 °C, 20 dakika, 20 mL çözücü, parametre değerleriyle yapılan deneylerde % 0 metanol kullanırken elde edilen verim %40,3 iken, % 25 metanol kullanıldığında elde edilen verim %22,5'e düşmektedir. Aynı etki etanol ile de gözlenmiştir. Etanol, çözücü içine % 0 eklendiğinde verim %40,3 iken, etanol % 25 eklendiğinde verim %22,5'e düşmüştür.

Hem sıcaklığın hem de çözücü olarak kullanılan NMP içine ilave edilen tetralinin Üzülmez kömürünün mikrodalga ekstraksiyonu verimi üzerine etkisi incelenmiştir, sıcaklık artışı ile birlikte verimin de arttığı tespit edilmiştir. Düşük sıcaklıklarda ilave edilen tetralinin ekstraksiyon verimi üzerinde bir etkisi görülmemiştir. Yüksek ekstraksiyon verimi, yüksek sıcaklıklarda ve ilave edilen tetralin oranı %24-30 arasında tutulduğunda elde edilmiştir. İlave edilen tetralin oranı artığında verimin düştüğü gözlenmiştir. İlave edilen tetralin oranı %28 iken,

224 °C, 256 °C ve 280 °C deki ekstraksiyon verimleri sırası ile %41,6, % 44,6 ve % 46,1 olarak bulunmuştur.

280 °C'de tetralin ilave etmeden, çözücü olarak sadece NMP kullanıldığında Üzülmez kömüründe elde edilen ekstraksiyon verimi %44,1, tetralinin kullanıldığı deneylerde ise elde edilen en yüksek ekstraksiyon verimi ise %46,4 olarak bulunmuştur. Bu sonuç Üzülmez kömürünün NMP ile ekstraksiyonun da tetralin ilavesinin önemli bir etkisinin olmadığını göstermiştir.

Çözücü olarak 1-MN+NMP karışımı kullanıldığında 1-MN içine ilave edilen NMP miktarının artmasıyla ekstraksiyon veriminin de arttığı gözlenmiştir. 1-MN apolar bir çözücüdür ve üzerinde serbest elektron çifti bulunan bir heteroatoma sahip değildir. Bu sebeple NMP gibi hidrojen bağı yapabilme yeteneği de yoktur. Ayrıca düşük dielektrik sabitinin olması da onun mikrodalga ile az etkileşime girmesine sebep olur.

NMP 32,55 gibi yüksek bir dielektrik sabitine sahip olduğundan mikrodalga ekstraksiyonunu güçlü bir şekilde absorplamaktadır. Böylece deneylerde yüksek sıcaklıklara kısa sürelerde ulaşılmış, çalışmalarda, klasik ısıtma yöntemleriyle gerçekleştirilen ekstraksiyonlara kıyasla daha kısa sürelerde istenilen sıcaklıklara ulaşılmıştır.

Ekstraksiyonun kapalı ve güvenli reaktörlerde yapılması, deneylerde çözücünün kaynama noktasının çok daha üstünde sıcaklıklara çıkılabildiğini sağlamıştır. Mikrodalga fırının dizaynı sayesinde birçok reaktörle eş zamanlı deneyler yapabileme imkanı sağlanmış, infrared sensörler sayesinde de her bir reaktördeki ısı ekstraksiyon boyunca takip edilmiştir.



## **KAYNAKLAR**

- [1] BP Statistical Review of World Energy, (2003).
- [2] IEA (International Energy Agency). 2011d. Key World Energy Statistics Paris, (2011).
- [3] ETKB (Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı). 2012b. 2010 Yılı Genel Enerji Dengesi.
- [4] Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu Kömür (Linyit) Sektör Raporu, (2009).
- [5] Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu Linyit Sektör Raporu, (2010).
- [6] Engin, S. T., “Kömürlerin Mikrodalga Enerji ile Sıvılaştırılmasına Ometilleme İşleminin Etkisi”, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 10s., (2007).
- [7] Safi, H. M., “Türkiye’de Enerji Kaynakları ve İthal Kömürün Yeri”, Marmara Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 15s., (2007).
- [8] Speight, J.G., “The Chemistry and Technology of Coal, Publisher Marcel Dekker, INC., New York, (1983).
- [9] Sönmez, Ö., “Kömür ve Maseral Gruplarının Çeşitli Çözücülerde Şişme Davranışları ve Sıvılaştırma Üzerine Etkileri”, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 5s., (2006).
- [10] Türkiye Cumhuriyeti Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Dokuzuncu Kalkınma Planı (2007-2013) Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Enerji Hammaddeleri ( Linyit-Taş Kömürü-Jeotermal) Çalışma Grubu Raporu, Ankara, (2009).
- [11] Coal Information Report, OECD/IEA, Paris, (1983).
- [12] American Society for Testing and Materials, American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM standards, (1981).
- [13] Devlet Planlama Teşkilatı Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Enerji Hammaddeler Alt Komisyonu Kömür Çalışma Grubu, Ankara, (2001).
- [14] Chen, L.; Yang, J.; Liu, M., “Kinetic Modeling of Coal Swelling in Solvent”, Ind. Eng. Chem. Res., 50: 2562–2568, (2011).

- [15] Wen, C. Y.; Lee, E. S., “Coal Conversion Technology”, Addison-Wesley Publishing Company Inc., (1979).
- [16] Bulut B., “Yüksek Fırınlarda Verim Arttırmak Amacıyla Koklaşabilir Yerli ve İthal Kömürlerin Optimum Harmanlanma Özelliklerinin Belirlenmesi” Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (2010).
- [17] Msthews, P. J.; Van Durin, T. C. A.; Chaffee L. A., “The Utility of Coal Molecular Models”, Fuel Processing Technology, 92: 718-728, (2011).
- [18] Lino, M., “Review Network Structure of Coals and Association Behavior of Coal-derived Materials”, Fuel Processing Technology, 62: 89-101, (2000).
- [19] Wisner, H. W., “Conversion of Bituminous Coals to Liquids and Gases”, Magnetic Resonance, 124: 325-350, (1984).
- [20] Given, P. H., “The Distribution of Hydrogen in Coals”, Fuel, 39: 147-153, (1960).
- [21] Shinn, J. H.,”From Coal to Single-stage and Two-stage Products: A Reactive Model to Coal Structure”, Fuel, 63: 1187-1196, (1984).
- [22] Derbyshire, F.; Marzec, A.; Shulten, H. R.; Wilson, A. M.; Tekeley, P.; Delpuech, J. J.; Jurjiewicz, A.; Bronnimann, C. E.; Wind, A. R.; Maciel, G. E.; Narayan, R.; Bartle, K.; Snape, C.,”Molecular Structure of Coal: A Debate”, Fuel, 68: 1091-1106, (1989).
- [23] Brenner, D., Fuel Chem., 31: 1-17, (1986)
- [24] Green, T.; Kovac, J.; Brenner, D.; Larsen, W., “Coal Structure”, (Editör: Meyer, A.R.), Academic Press, New York, 272 s., (1982).
- [25] Yang, X.; Larsen, W. J.; Silbernagel, G. B., Energy Fuels, (1993).
- [26] Mathews, P. J.; Chaffe, L. A., “The Molecular Representations of Coal-A Review”, Fuel, 96: 1-14, (2012)
- [27] Erbatur, O., “Yüksek Kükürtlü Kömür Linyitlerin Jet Yakıtı Üretiminde Değerlendirilmek Üzere Doğrudan Sıvılaştırılması”, Tubitak Proje no: Misag 130, (2001)
- [28] Kural, O., “Kömür Özellikleri Teknolojisi ve Çevre İlişkileri”, (1998).
- [29] Zhang, L.; Kawashima, H.; Takanohashi, T., “Partitioning of Boron During the Generation of Ultraclean Fuel (HyperCoal) by Solvent Extraction of Coal”, Energy and Fuels, 22: 1180-1190, (2008).

- [30] Takanohashi, T; Sakanishi, K.; Saito, I.; Mashim, K., “The Effect of Extraction Conditions on HyperCoal Production (1)-Under Room Temperature Filtration”, *Fuel*, 81: 1463-1469, (2002)
- [31] Chervenick, W. S.; Smart, B. R., “Quantitative Analysis of *N*-methyl-2-pyrrolidinone Retained in Coal Extracts by Thermal Extraction G.C.-M.S.”, *Fuel*, 74: 241-245, (1995).
- [32] Gorin, E., “In Chemistry of Coal Utilization”, (Editör: Elliot, A.M.), (1981).
- [33] Kurman, A., “Çeşitli Ekstraksiyon Yöntemleriyle Kömürden Kül İçeriği Azaltılmış Ekstraktların Hazırlanması”, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 14 s, (2009)
- [34] Dryden, I. G. C., *Fuel*, 29: 197-221, (1950),
- [35] Dryden, I. G. C., “Action of Solvents on Coal at Lower Temperatures”, *Fuel*, 30: 39-44, (1951).
- [36] Dryden, I. G. C., *Chem. Ind. London*, 502, (1952).
- [37] Tahmazoğlu, S., “Kömürde Bulunan Oksijenli Fonksiyonel Grupların Temiz Kömür Hazırlanmasında Etkilerinin Araştırılması”, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 10 s, (2009).
- [38] Eskilsson, S. C.; Björklund, E., “Analytical-scale Microwave-assisted Extraction”, *Journal of Chromatography*, 902: 227-250, (2000).
- [39] Jones, D. A.; Lelyveld, T. P.; Mavrofidis, S.D.; Kingman, S.W.; Miles, N.M., “Mikrowave Heating Applications in Environmental Engineering-A review”, 34: 75-79, (2002).
- [40] Kingman, S. W.; Rowson, N.A., “The Effect of Microwave Radiation on the Magnetic Properties of Minerals”, *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, 35: 144-150, (2000).
- [41] Toraman, Ö.Y.; Depçi, T., “Kömürde Mikrodalga ile Önilem Uygulamaları”, *Madencilik Cilt 46, sayı 3*, 43-53 s, (2007).
- [42] Sönmez, Ö., “Temiz Kömür Üretiminde Mikrodalga Enerjisinin Etkisi”, Tübitak Proje no: 108M409, 12 s, (2009).
- [43] Giri, C. C.; Sharma, D. K., “Mass-transfer Studies of Solvent Extraction of Coals in *N*-methyl-2-pyrrolidone”, *Fuel*, 79: 577-585, (2000).

- [44] Fujiwara, M.; Ohsuga, H.; Takanohashi, T.; Lino, M., “Swelling of the Extracts and Residues from Carbon disulfide/*N*-methyl-2-pyrrolidone Mixed Solvent Extraction”, *Energy Fuel*, 6: 859-862, (1992).
- [45] Shui, H.; Wang, Z.; Cao, M., “Effect of Pre-swelling of Coal on its Solvent Extraction and Liquefaction Properties” *Fuel*, 87: 2908-2913, (2008).
- [46] Renganathan, K.; Zondlo, J. W.; Mintz, E. A.; Kneisl, P.; Stiller, A. H., “Preparation of an Ultra-low Ash Coal Extract Under Mild Conditions”, *Fuel Processing Technology*, 18: 273-278, (1988).
- [47] Makgato, M. H.; Moitsheki, L.J.; Shoko, L.; Kgobane, B.L.; Morgan, D.L.; Focke, W.W., “Alkali-assisted Coal Extraction With Polar Aprotic Solvents”, *Fuel Processing Technology*, 90: 591-598, (2009).
- [48] Roy, J.; Banerjess, P. N., *Indian I. Technology*, 14: 298, (1916)
- [49] Renganathan, K.; Zondlo, J. W.; Stiller, A. H.; Phillips, G.; Mintz, E. A., *Coal Sci. Technology*, 11: 361, (1987).
- [50] Lino, M.; Takanohashi, T.; Ohsuga, H.; Toda, K., *Fuel*, 67: 1639, (1988).
- [51] Wei, X. T.; Shen, J. L.; Tkanohashi, T.; Lino, M., *Energy and Fuels*, 3: 575, (1989).
- [52] Seki, H.; Ito, O.; Lino, M., *Energy and Fuels*, 4: 352, (1990).
- [53] Cagniant, D.; Gruber, R.; Lacordaire, C.; Jasienko, S.; Machnikowska, H.; Salbut, P. D.; Bimer, J.; Puttmann, W., *Fuel*, 69: 902, (1990).
- [54] Clements, J. L.; Dadyburjor, D. B., *Fuel*, 70: 747, (1991).
- [55] Lino, M., “Review Network Structure of Coals and Association Behavior of Coal-derived Materials”, *Fuel Processing Technology*, 62: 89-101, (2000).
- [56] Marzec, A., “Towards an Understanding of the Coal Structure: a review”, *Fuel Processing Technology*, 77-78: 25-32, (2002).
- [57] Niekerk, V. D.; Halleck, P. M.; Mathews, J. P., “Solvent Swelling Behavior of Perminan-aged South African Vitrinite-rich and Inertinite-rich Coals”, *Fuel*, 89: 19-25, (2010).
- [58] Taptık, Y.; Keleş, Ö., “Kalite Savaşı Araçları”, *Kalder Kalite Yayınları* No: 23, İstanbul. (1998).

- [59] Myres, R. H.; Montgomery, D. C., “Response Surface Methodology, process and product optimisation using designed experiments”, John Wiley & Sons, Inc. New York. (1995).
- [60] Bezerra, M. A.; Santelli, R. E.; Oliveira, E. P.; Villar, L.S.; Escaleira, L.A., “Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry”, *Talanta*, 76, 965-977, (2008).
- [61] Box, G.E.P.; Behnken, D.W., “Some new three level designs for the study of quantitative variables”, *Technometrics*, 2, 455-475, (1960).
- [62] Box, G.E.P.; Wilson, K.B., “On the Experimental Attainment of Optimum Conditions”, *J. R. Stat. Soc. B*, 13, 1-45, (1951).
- [63] Şimşek, E. H., “Türk Kömürlerinin Mikrodalga Enerji Etkisiyle Tetralindeki Hidrojenasyonu”, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, (1997)
- [64] Li, C.; Ashida, S.; Lino, M., “Coal Dissolution by Heat Treatments in *N*-methyl-2-pyrrolidone, 1,4,5,8,9,10-Hexahydroanthracene and Their Mixed Solvents: A Large Synergistic Effect of the Mixed Solvents”, *Energy and Fuels*, 14: 190-196, (2000).
- [65] Takagi, H., “Catalytic Hydrogenation of Extracts from Coal and Their Thermal Reactivity”, *Energy and Fuels*, 16: 12-17, (2002).
- [66] Uslu, T.; Atalay, Ü., “Microwave Heating of Coal for Enhanced Magnetic Removal of Pyrite”, *Fuel Processing Technology*, 85: 21-29 (2003).
- [67] Takanohashi, T.; Xiao, F.; Yoshida, T.; Saito, I., “Difference in Extraction Yields Between CS<sub>2</sub>/NMP and NMP for Upper Freeport Coal”, *Energy and Fuels*, 17: 255-256, (2003).
- [68] Elsamak, G. C.; Öztaş, N. A.; Yürüm, Y., “Chemical Desulfurization of Turkish Cayirhan Lignite with HI Using Microwave and Thermal Energy”, *Fuel*, 82: 531-537, (2003).
- [69] Shui, H.; Zheng, M.; Wang, Z.; Li, X., “Effect of Coal Soluble Constituents on Caking Property of Coal”, *Fuel*, 86: 1396-1401, (2007).
- [70] Li, C.; Takanohashi, T.; Yoshida, Y.; Saito I.; Aoki, H.; Mashimo, K., “Effect of Acid Treatment on Thermal Extraction Yield in Ashless Coal Production”, 83: 727-732, (2004).
- [71] Sönmez, Ö.; Giray, E. S., “Producing Ashless Coal Extract by Microwave Irradiation”, *Fuel*, 90: 2125-2131, (2011).

- [72] Shui, H.; Zhou, Y.; Li, H.; Wang, Z.; Lei, Z.; Ren, S.; Pan, C.; Wang, W., “Thermal Dissolution of Shenfu Coal in Different Solvent”, *Fuel*, 108: 385-390, (2013)
- [73] Bhole, M. R., “The Effect of Solvents and Processing Conditions on the Solvent Extraction of Coal” West Virginia Üniversitesi Kimya Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, (2002).
- [74] Xu, W. L.; Mao, F.; Zhao, H. K.; Wang, Y. Q.; Wang, J., “Solubility of Anthracene in *N,N*-dimethylformamide, *N,N*-dimethylacetamide and *N*-methyl-2-pyrrolidone”, *J. Chem. Eng. Data*, 52: 553-554, (2007).
- [75] Stranberry, P. G., “Characterization of Coal Solvent Extraction Processes Using Petrographic, Chemical and Physical Methods” West Virginia Üniversitesi, Çalışma Raporu, (2004).
- [76] Shui, H.; Liu, J.; Wang, Z.; Cao, M.; Wei, X., “Effect of Pre-swelling of Coal at Mild Temperatures on its Hydro-liquefaction Properties”, *Fuel Processing Technology*, 90: 1047-1051, (2009).
- [77] Chen, H.; Li, J.; Lei, Z.; Ge, L., “Microwave-assisted Extraction of Shenfu Coal and Its Macromolecular Structure”, 19: 19-24, (2009).
- [78] Niekerk, D. V.; Mitchell, G. D.; Mathews, J. P., “Petrographic and Reflectance Analysis of Solvent-extracted South African Vitrinite-rich and Inertinite-rich Coals”, *International Journal of Coal Geology*, 81: 45-52, (2010).
- [79] Li, Y.; Zhang X.; Dong, H.; Wang, X.; Nie, Y.; Zhang, S., “Efficient Extraction of Direct Coal Liquefaction Residue with the [bmim]Cl/NMP Mixed Solvent”, *The Royal Society of Chemistry*, 1: 1579-1584, (2011).
- [80] Kim, D. S.; Woo, K. J.; Jeang, S. K.; Rhim, Y. J.; Lee, S. H., “Production of Low Ash Coal by Thermal Extraction with *N*-methyl-2-pyrrolidone”, *Korean J. Chem. Eng.*, 25(4): 758-763, (2008).
- [81] Shui, H.; Lin C.; Zhang, M., “Comparison of the Associative Structure of two Different Types of Rich Coals and Their Coking Properties”, *Fuel*, 89: 1647-1653, (2010).
- [82] Li, W. Y.; Freng, J.; Xie, K. C.; Kandiyoti, R., “Analysis of Solvent Extracts From Coal Liquefaction in a Flowing Solvent Reactor”, *Fuel Processing Technology*, 85: 531-537, (2003).
- [83] Eker, Y., “Kömürdeki Pritik Kükürdün Giderilmesinde Çeşitli Yöntemlerin Kıyaslanması”, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Bilim Uzmanlığı Tezi, (2007).

- [84] Zervent, R.; Yağmur, E.; Şimşek, E. H.; Toğrul, T., “Liquefaction of Pretreated Turkish Coals with Microwave Energy”, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, (2006).
- [85] Wei, X. Y.; Wang X. H.; Zong, Z. M., “Extraction of Organonitrogen Compounds From Five Chinese Coals With Methanol” *Energy and Fuels*, 23:4848-51, (2009).

## ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

**Adı Soyadı:** Turan Çevik

**Doğum Tarihi:** 01/02/1987

**Öğrenim Durumu:**Yüksek Lisans Öğrencisi

| Derece        | Bölüm/Program | Üniversite          | Yıl       |
|---------------|---------------|---------------------|-----------|
| Lise          | Fen           |                     | 2001-2005 |
| Lisans        | Kimya         | Mersin Üniversitesi | 2006-2011 |
| Yüksek Lisans | Kimya         | Mersin Üniversitesi | 2011-2013 |

### ESERLER

1. Sönmez, Ö.; Gözmen, B.; Çakır, M. Ö.; Çevik, T., "Response Surface Methodological Approach to Optimize Microwave-assisted Extraction of Cayırhan Lignite" (Yayınlanmaya kabul edildi)
2. Çakır, M.Ö.; Sönmez, Ö.; Çevik, T.; Gözmen, B., "Çayırhan Linyitinin Mikrodalga Ekstraksiyonunun Optimizasyonu İçin Cevap Yüzey Metodunun Uygulanışı" (Poster olarak sunuldu)