



**TÜRK KÖMÜRLERİNİN MİKRODALGA
ENERJİ ETKİSİYLE TETRALİNDEKİ
HİDROJENASYONU
Emir Hüseyin Şimşek
DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
1997**

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

58422

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

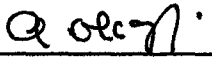
TÜRK KÖMÜRLERİNİN MİKRODALGA ENERJİ ETKİSİYLE
TETRALİNDEKİ HİDROJENASYONU


Emir Hüseyin Şimşek

DOKTORA TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez 14/07/1997 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Doksanyedi(97) not taktir edilerek Oybirligi/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir


Prof.Dr. Aral Olcay
(Danışman)


Prof.Dr. Yuda Yürüm


Prof.Dr Ali Y. Bilgesü

ÖZET**Doktora Tezi****TÜRK KÖMÜRLERİNİN MİKRODALGA ENERJİ ETKİSİYLE
TETRALİNDEKİ HİDROJENASYONU****Emir Hüseyin Şimşek****Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı****Danışman : Prof.Dr.Aral Olcay
1997, Sayfa:128****Jüri: Prof.Dr. Aral OLCAY
:Prof.Dr. Yuda YÜRÜM
:Prof.Dr. Ali Y. BİLGESÜ**

Bu çalışmada değişik Türk kömürlerinin mikrodalga enerji etkisiyle teralindeki hidrojenasyonu incelenmiştir. Hidrojenasyonla elde edilen sıvı ürünler yağlar, asfaltlenler ve preasfaltlenler olarak kesimlere ayrılarak ürün dağılımları belirlenmiştir.

Kömür özellikleri ile sıvı ürün verimi arasındaki ilişkileri incelemek amacıyla 9 Türk kömürü 4/1 çözücü/kömür oranında, 10 dakika süreyle hidrojenasyona tabi tutulmuştur. Hidrojenasyon, %100 güçte çalışan ve bu güçte frekansı 2,45 GHz olan mikrodalga fırında gerçekleştirilmiştir. Kömürlerin yüzey alanları, %C, %O, H/C ve O/C içerikleri ile dönüşüm arasında ilişki olmadığı halde mineral madde içerikleri ile dönüşüm arasında bir ilişki olduğu ve mineral madde içeriğinin artışıyla dönüşümün arttığı görülmüştür.

Dokuz Türk kömüründen altısı seçilerek bu kömürlerin dönüşümü üzerine 4/1 ve 8/1 çözücü/kömür oranlarında sürenin etkisi incelenmiştir. 4/1 çözücü/kömür oranında yapılan deneylerde, sürenin artışıyla dönüşümlerin önce arttığı ve ilerleyen sürelerde azaldığı, 8/1 çözücü/kömür oranında yapılan deneylerde ise dönüşümdeki azlmanın ortadan kalktığı görülmüştür.

Kullanılan 6 kömür üzerine çözücü/kömür oranının etkisini incelemek amacıyla 4/1, 5/1, 6/1, 7/1 ve 8/1 çözücü/kömür oranlarında ve 10 dakika süreyle deneyler yapılmıştır. Çözücü/kömür oranının artışıyla dönüşümlerin

önce arttığı ve sonra kömürden kömüre değişmek üzere 6/1 ya da 7/1 çözücü/kömür oranlarında yaklaşık sabit kaldığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Kömür, sıvılaştırma, hidrojenasyon, tetralin, mikrodalga enerji



ABSTRACT

Ph.D.Thesis

HYDROGENATION OF TURKISH COALS IN TETRALIN BY
MICROWAVE ENERGY

Emir Hüseyin ŞİMŞEK

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical EngineeringSupervisor: Prof. Dr. Aral Olcay
1997, Page: 128Jury : Prof. Dr. Aral OLCAY
: Prof. Dr. Yuda YÜRÜM
: Prof. Dr. Ali Y. BİLGESÜ

In this study, hydrogenation of different Turkish coals in tetralin was investigated by microwave energy. The liquid products obtained from the hydrogenation were fractionated into oils, asphaltenes and preasphaltenes.

To determine the relationship between coal properties and liquid yield, nine different Turkish coals were individually mixed with the solvent, the solvent/coal ratio was 4/1 and the hydrogenation time was 10 minutes. Hydrogenation was conducted in a microwave furnace of which the frequency was 2,45 GHz. The conversion of the coals into liquids was not related in surface area and C%, O%, H/C and O/C of the coals, however it was found that there was a relationship between the amount of mineral matter and conversion of the coals. It was observed that the increase in the mineral matter contents increased the conversion of the coals.

Six of the coals used were chosen to determine the effect of hydrogenation time on the conversion of the coals at the ratios of 4/1 and 8/1 solvent/coals. The tests which the ratio was 4/1, the conversion increased with time at first then the conversion decreased. In the case of 8/1 ratio, there was no decrease in the conversion of the coals.

The solvent content in each coal+solvent mixture was altered to determine the effect of solvent/coal ratio. Solvent/coal ratios were chosen as 4/1, 5/1, 6/1, 7/1 and 8/1. Hydrogenation time was 10 minutes for these tests.

The conversions increased with the increase in solvent/coal ratio at first, after that the conversions were almost constant at the 6/1 or 7/1 ratios.

Key Words: Coal, liquefaction, hydrogenation, tetralin, microwave energy



TEŞEKÜR

Tez çalışmamın bütün aşamalarında her türlü desteğini esirgemeyen, bilgi ve önerilerinden her zaman yararlandığım hocam sayın Prof.Dr. Aral Olcay' a samimi ve sonsuz teşekkürler ederim.

Ayrıca bilgi ve görüşlerini esirgemeyen sayın Prof.Dr.Ali Bilgesü'ya ve Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Teknoloji Araştırma Laboratuvarı (ATEKLAB) çalışanlarına fikir alışverişlerinden dolayı içten teşekkür ederim. Hidrojenasyon mekanizmalarının belirlenmesi sırasında İstatistik bilgilerinden oldukça yararlandığım Öğ.Gör.Dr. Aşır Genç'e ayrıca teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	.ii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
TABLolar DİZİNİ.....	xv
1.GİRİŞ.....	.1
1.1. Türkiye Kömür Potansiyeli.....	2
1.2. Türkiyede Linyitlerle Yapılan Çalışmalar.....	3
1.3. Bu Çalışmanın Amacı.....	4
2.GENEL BİLGİLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	6
2.1. Kömür Oluşumu ve Yapısı.....	6
2.2. Kömüre Hidrojen Aktarımı	14
2.3. Kömürün Sıvılaştırılması.....	17
2.3.1. Kömür dolaylı sıvılaştırılması.....	17
2.3.2. Doğrudan kömür sıvılaştırılması	18
2.3.2.1. Doğrudan kömür sıvılaştırmanın mekanizması.	18
2.4. Çözücü Ekstraksiyon Mekanizması.....	23
2.4.1. Kömür özelliklerinin çözünürlüğe etkisi.....	25
2.4.1.1. Petrografik bileşim.....	25
2.4.1.2. Kömür rankı.....	26
2.4.1.3. Elementel bileşim.....	27
2.5. Hidrojen Verici Çözücülerde Sıvılaştırma Kinetiği.....	28
2.6. Kömürlerin Yüzey Alanları.....	36
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	39
3.1. Deney Sistemi.....	39
3.2. Yüzey Alanı Ölçümleri.....	40
3.3. DeneYlerde Kullanılan Örneklerin Hazırlanması.....	40
3.4. Temel Kimyasal Maddeler.....	41
3.5. Deneyin Yapılışı.....	43
3.5.1. Hidrojenasyon deneyler.....	43
3.5.2. Yüzey alanı ölçüm deneyleri.....	44
3.5.3. Kömür sıvı ürünlerinin fraksiyonlarına ayrılması....	47
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	49
4.1. Kömür Dönüşümüne Sürenin Etkisi (Oran=4/1).....	57
4.2. Kömür Dönüşümüne Çözücü/Kömür Oranının Etkisi.....	64
4.3. Kömür Dönüşümüne Sürenin Etkisi (Oran=8/1).....	71
4.4. Kömürlerin Hidrojenasyon Mekanizması	83

5. SONUÇLAR.....	119
KAYNAKLAR.....	121
ÖZGEÇMİŞ.....	128



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Bitümlü kömürün yapı modeli.....	12
Şekil 2.2. Linyitin muhtemel yapı modeli.....	13
Şekil 2.3. Tetralinden hidrojen aktarım kademleri.....	17
Şekil 2.4. Kömürün H verici bir çözücü içerisinde sıvılaştırma mekanizması.....	20
Şekil 2.5. Serbest radikal derişiminin sıvılaşma ile değişimi.....	21
Şekil 2.6. Bitümlü bir kömürün benzende çözünebilen ve ve gazlara dönüşümü.....	22
Şekil 2.7. Naftalinin H aktarma mekanizması.....	23
Şekil 2.8. Alt bitümlü kömürlerin çözünme veriminin kömürlerin toplam vitrinit ve eksinit içeriği ile değişimi.....	27
Şekil 2.9. Kömürlerin karbon içerikleri ile dönüşüm arasındaki ilişki.....	28
Şekil 2.10. Adsorpsiyon izotermi.....	38
Şekil 3.1. Hidrojenasyon çalışmasında kullanılan mikrodalga fırın.....	39
Şekil 3.2. Gaz adsorpsiyon düzeneği.....	42
Şekil 3.3. Elbistan linyitinin adsorpsiyon izotermi.....	46
Şekil 3.4. Kömür sıvı ürünlerini fraksiyonlarına ayırma akım şeması.....	48
Şekil 4.1. Dönüşümün kömürlerin yüzey alanı ile değişimi.....	53
Şekil 4.2. Dönüşümün karbon yüzdesi ile değişimi.....	54
Şekil 4.3. Dönüşümün %O ile değişimi.....	55
Şekil 4.4. Dönüşümün H/C oranı ile değişimi.....	56
Şekil 4.5. Dönüşümün O/C oranı ile değişimi.....	56
Şekil 4.6. Dönüşümün kül içeriği ile değişimi.....	57
Şekil 4.7. Muğla-Yatağan kömürünün dönüşümünün süreyle değişimi.....	61
Şekil 4.8. Tunçbilek kömürünün dönüşümünün süreyle değişimi.....	62
Şekil 4.9. Beypazarı kömürünün dönüşümünün süreyle değişimi.....	62
Şekil 4.10. Bolu-Göynük kömürünün dönüşümünün süreyle değişimi.....	63
Şekil 4.11. Zonguldak kömürünün dönüşümünün süreyle değişimi.....	63

Şekil 4.12. Soma-Merkez kömürünün dönüşümünün süreyle değişimi.....	64
Şekil 4.13. Zonguldak kömürünün dönüşümüne çözücü/kömür oranının etkisi.....	68
Şekil 4.14. Soma-Merkez kömürünün dönüşümüne çözücü/kömür oranının etkisi.....	69
Şekil 4.15. Beypazarı kömürünün dönüşümüne çözücü/kömür oranının etkisi.....	69
Şekil 4.16. Tunçbilek kömürünün dönüşümüne çözücü/kömür oranının etkisi.....	70
Şekil 4.17. Muğla-Yatağan kömürünün dönüşümüne çözücü/kömür oranının etkisi.....	70
Şekil 4.18. Bolu-Göynük kömürünün dönüşümüne çözücü/kömür oranının etkisi.....	71
Şekil 4.19. Beypazarı kömürünün dönüşümüne sürenin etkisi.....	75
Şekil 4.20. Tunçbilek kömürünün dönüşümüne sürenin etkisi.....	75
Şekil 4.21. Zonguldak kömürünün dönüşümüne sürenin etkisi.....	76
Şekil 4.22. Soma-Merkez kömürünün dönüşümüne sürenin etkisi.....	76
Şekil 4.23. Muğla-Yatağan kömürünün dönüşümüne sürenin etkisi.....	77
Şekil 4.24. Bolu-Göynük kömürünün dönüşümüne sürenin etkisi.....	77
Şekil 4.25. Muğla-Yatağan kömürünün 4/1 ve 8/1 çözücü/kömür oranında dönüşümlerinin süreyle değişimlerinin karşılaştırılması.....	80
Şekil 4.26. Bolu-Göynük kömürünün 4/1 ve 8/1 çözücü/kömür oranında dönüşümlerinin süreyle değişimlerinin karşılaştırılması.....	80
Şekil 4.27. Zonguldak kömürünün 4/1 ve 8/1 çözücü/kömür oranında dönüşümlerinin süreyle değişimlerinin karşılaştırılması.....	81
Şekil 4.28. Soma-Merkez kömürünün 4/1 ve 8/1 çözücü/kömür oranında dönüşümlerinin süreyle değişimlerinin karşılaştırılması.....	81
Şekil 4.29. Tunçbilek kömürünün 4/1 ve 8/1 çözücü/kömür oranında dönüşümlerinin süreyle	

	değişimlerinin karşılaştırılması.....	82
Şekil 4.30.	Beypazarı kömürünün 4/1 ve 8/1 çözücü/kömür oranında dönüşümlerinin süreyle değişimlerinin karşılaştırılması.....	82
Şekil 4.31.	8/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması.....	92
Şekil 4.32.	8/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması.....	93
Şekil 4.33.	8/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması.....	93
Şekil 4.34.	8/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması.....	94
Şekil 4.35.	8/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması.....	95
Şekil 4.36.	8/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması.....	96
Şekil 4.37.	8/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması.....	96
Şekil 4.38.	8/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması.....	97
Şekil 4.39.	8/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 3'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması.....	97
Şekil 4.40.	8/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 3'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması.....	98
Şekil 4.41.	8/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 3'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması.....	98
Şekil 4.42.	8/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 3'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması.....	99

Şekil 4.43.	8/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 3'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması.....	99
Şekil 4.44.	8/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 3'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması.....	100
Şekil 4.45.	8/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 4'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması.....	100
Şekil 4.46.	8/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 4'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması.....	101
Şekil 4.47.	8/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 4'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması.....	101
Şekil 4.48.	8/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 4'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması.....	102
Şekil 4.49.	8/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 4'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması.....	102
Şekil 4.50.	8/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 4'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması.....	103
Şekil 4.51.	8/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 5'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması.....	103
Şekil 4.52.	8/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 5'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması.....	104
Şekil 4.53.	8/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 5'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması.....	104
Şekil 4.54.	8/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 5'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması.....	105
Şekil 4.55.	8/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 5'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması.....	105

- Şekil 4.56. 8/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 5'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması..... 106
- Şekil 4.57. 4/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması..... 107
- Şekil 4.58. 4/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması..... 107
- Şekil 4.59. 4/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması..... 108
- Şekil 4.60. 4/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması..... 108
- Şekil 4.61. 4/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması..... 109
- Şekil 4.62. 4/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması..... 109
- Şekil 4.63. 4/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması..... 110
- Şekil 4.64. 4/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması..... 110
- Şekil 4.65. 4/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması..... 111
- Şekil 4.66. 4/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması..... 111
- Şekil 4.67. 4/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması..... 112
- Şekil 4.68. 4/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması..... 112

- Şekil 4.69. 4/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 3'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması..... 113
- Şekil 4.70. 4/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 3'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması..... 113
- Şekil 4.71. 4/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 3'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması..... 114
- Şekil 4.72. 4/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 3'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması..... 114
- Şekil 4.73. 4/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 3'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması..... 115
- Şekil 4.74. 4/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 3'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması..... 115
- Şekil 4.75. 4/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 4'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması..... 116
- Şekil 4.76. 4/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 4'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması..... 116
- Şekil 4.77. 4/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 4'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması..... 117
- Şekil 4.78. 4/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 4'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması..... 117
- Şekil 4.79. 4/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 4'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların kıyaslanması..... 118

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Kömürlerin sınıflandırılması.....	11
Tablo 2.2. Kömürdeki H/C oranını etkileyen tepkimeler.....	19
Tablo 2.3. Model 3 için tepkime hız sabitleri.....	34
Tablo 2.4. Deneysel olarak ve modelden elde edilen derişimlerin farklarınının kareleri toplamı.....	35
Tablo 4.1. Türk kömürlerinin kısa analizleri.....	49
Tablo 4.2. Türk kömürlerinin elementel analizi.....	50
Tablo 4.3. Kömür özellikleri ve yüzey alanları.....	51
Tablo 4.4. Kömürlerin sıvı ürün verimleri.....	52
Tablo 4.5. 4/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömüründen elde edilen ürünlerin zamanla değişimi.....	58
Tablo 4.6. 4/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömüründen elde edilen ürünlerin zamanla değişimi.....	58
Tablo 4.7. 4/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömüründen elde edilen ürünlerin zamanla değişimi.....	59
Tablo 4.8. 4/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömüründen elde edilen ürünlerin zamanla değişimi.....	59
Tablo 4.9. 4/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömüründen elde edilen ürünlerin zamanla değişimi.....	59
Tablo 4.10. 4/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömüründen elde edilen ürünlerin zamanla değişimi.....	60
Tablo 4.11. Bolu-Göynük kömürü dönüşümüne çözücü/kömür oranının etkisi.....	65
Tablo 4.12. Beypazarı kömürü dönüşümüne çözücü/kömür oranının etkisi.....	65
Tablo 4.13. Muğla-Yatağan kömürü dönüşümüne çözücü/kömür oranının etkisi.....	65
Tablo 4.14. Tunçbilek kömürü dönüşümüne çözücü/kömür oranının etkisi.....	66
Tablo 4.15. Soma-Merkez kömürü dönüşümüne çözücü/kömür oranının etkisi.....	66
Tablo 4.16. Zonguldak kömürü dönüşümüne	

	çözücü/kömür oranının etkisi.....	66
Tablo 4.17.	8/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömüründen elde edilen ürünlerin zamanla değişimi.....	72
Tablo 4.18.	8/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömüründen elde edilen ürünlerin zamanla değişimi.....	72
Tablo 4.19.	8/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömüründen elde edilen ürünlerin zamanla değişimi.....	72
Tablo 4.20.	8/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömüründen elde edilen ürünlerin zamanla değişimi.....	73
Tablo 4.21.	8/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömüründen elde edilen ürünlerin zamanla değişimi.....	73
Tablo 4.22.	8/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömüründen elde edilen ürünlerin zamanla değişimi.....	73
Tablo 4.23.	8/1 çözücü/kömür oranında Model 1'den elde edilen tepkime hız sabitleri.....	88
Tablo 4.24.	8/1 çözücü/kömür oranında Model 2'den elde edilen tepkime hız sabitleri.....	89
Tablo 4.25.	8/1 çözücü/kömür oranında Model 3'den elde edilen tepkime hız sabitleri.....	89
Tablo 4.26.	8/1 çözücü/kömür oranında Model 4'den elde edilen tepkime hız sabitleri.....	89
Tablo 4.27.	8/1 çözücü/kömür oranında Model 5'den elde edilen tepkime hız sabitleri.....	90
Tablo 4.28.	4/1 çözücü/kömür oranında Model 1'den elde edilen tepkime hız sabitleri.....	90
Tablo 4.29.	4/1 çözücü/kömür oranında Model 2'den elde edilen tepkime hız sabitleri.....	90
Tablo 4.30.	4/1 çözücü/kömür oranında Model 3'den elde edilen tepkime hız sabitleri.....	91
Tablo 4.31.	8/1 çözücü/kömür oranında Model 4'den elde edilen tepkime hız sabitleri.....	91

1.GİRİŞ

Günümüzde organik ham madde ve enerji kaynağı olarak petrol kullanılmasına rağmen, bilinen rezervinin sınırlı olmasından dolayı, petrole alternatif olabilecek başka kaynak üzerine araştırmaların yapılması bir zorunluluk haline gelmiştir. Sıvı ve gaz yakıtların , sentez gazlarının ve çeşitli kimyasal maddelerin üretiminde petrolün yerini alabilecek en önemli ham madde kaynağı olarak kömür görölmektedir(Schmit ve Hill 1976, Durie 1982). Ayrıca, kömürün petrole oranla daha uzun süre enerji ve kimyasal ham madde ihtiyacını karşılayacak kadar çok olduğu ve dünya üzerinde petrole oranla daha homojen bir dağılım göstermiş olduğu görölmektedir.

Kömürle ilgili ilk araştırmalar 1780 yıllarında başlamış ve 1830 yıllarında bilimsel bir disiplin haline gelmiştir. Özellikle ikinci dünya savaşı yıllarında kömür üzerinde önemli çalışmalar yapılmış ve ticari tesisler kurulmuştur. 1960' lı yıllarda nisbeten daha ucuz petrol ve doğal gaz temin edildiğinden, kömür sanayiinde ve bu konuda yapılan araştırmalarda bir duraklama olmuş, ancak 1970' li yıllardaki petrol krizi sonucu bu konuda yapılan araştırmalar tekrar büyük önem kazanmıştır.

Kömür dönüşüm prosesleri üzerinde yoğun araştırmalar yapılmaktadır ve kömür dönüşüm prosesleri;

1. Piroliz ve hidropiroliz
2. Çözücü ekstraksiyonu
3. Hidrojenasyon ile sıvılaştırma
 - a) Katalitik ve
 - b) Katalitik olmayan sıvılaştırma

4. Fisher-Tropsch sentezi ile indirekt sıvılaştırma

olarak sınıflandırılabilir. Bu proseslerle kömürden katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilmektedir. Ürünlerin bileşimi, dağılımı ve miktarı, proses tipine, proses koşullarına, kullanılan kömürün özelliklerine ve kömüre sonradan uygulanan ön işlemlere bağlıdır. Elde edilmek istenen ürünün özellikleri, seçilecek proses tipinin belirlenmesinde en önemli faktördür. Ayrıca proseste kullanılan kömürün özellikleri de proses seçiminde önemli rol oynamaktadır.

Günümüzde yeterince kömür rezervine sahip ülkelerde kömür dönüşümü üzerine yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Türkiye’de ise 1970’ den sonra değişik araştırma kurumlarında, üniversitelerde, yoğun çalışmalar yapılmış ve yapılmaya devam edilmektedir.

1.1. Türkiye’nin Kömür Potansiyeli

1829 yılında Uzun Mehmet’in Kandilli-Köseazgı mevkiinde kömür bulmasıyla başlayan kömür madenciliği, 1935 yılında Etibank’ın kurulmasıyla esas gelişimini göstermeye başlamıştır. 1957 yılında kurulan Türkiye Kömür İşletmeleri(TKİ) Kurumu kömür işletmeciliğine sahip çıkmış ve modern işletmeciliğe geçişte önemli adımlar atmıştır. Ülke düzeyinde kömür yataklarının tesbiti ve rezerv durumlarının belirlenmesi ise Maden Tetkik ve Araştırma Enstitüsünce (MTA) yürütülmektedir. MTA’nın şu anda yapmakta olduğu Türkiye kömür envanteri çalışmaları sonuçlanmamasına rağmen 1983 yılı kayıtlarına göre Türkiye’nin bilinen toplam taş kömürü rezervi 1.400.000.000 ton, linyit rezervi ise 9.000.000.000 ton civarındadır(Büyüktür 1983). Taş kömürü yataklarının en önemli kısmı Karadeniz-Ereğlisi yöresindedir. Linyitlerin yurt çapında dağılımı oldukça homojendir.

Günümüzde kömürlerimiz sadece yakıt olarak kullanılmaktadır. Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından yayınlanan bir raporda (TÜBİTAK 1985), sınırlı kömür rezervlerimizin en verimli ve en etkin bir biçimde değerlendirilmesi gerektiği belirtilmektedir. Bu noktadan hareketle Türkiye linyitleri ile ilgili sorunlar ve bunların kısa vadeli ve uzun vadeli çözümleriyle ilgili bazı öneriler ortaya konulmuştur. Bu önerilerin büyük bir kısmı, Türkiye linyitlerinin özelliklerinin çeşitli yönlerden incelenerek istenen türde ve özellikte ürünler elde edilebilmesi için uygun proseslerin bulunması konusunda araştırmaların yapılması gerektiği yönündedir. Bu konuda üniversitelere ve araştırma kurumlarına büyük görevler düşmektedir.

1.2. Türkiye’de Linyitlerle Yapılan Çalışmalar ve Amaçları

Linyitlerin doğrudan doğruya yakılması yerine çeşitli fiziksel ve kimyasal proseslere tabi tutularak özelliklerinin iyileştirilmesi veya üstün kaliteli ürünlere dönüştürülmesi için günümüzde pek çok çalışmalar yapılmaktadır. Türkiye’de üretilen linyitin büyük bir kısmı yakıt olarak kullanıldığından, yapılan ilk çalışmalarda genellikle orijinal linyite oranla daha kaliteli katı yakıtların üretimi amaçlanmıştır. Çulfaz (1968), dumansız katı yakıt üretimi, Papila (1971) linyitlerin biriktelenmesi konusunda yaptıkları çalışmalarda linyitlerin bir takım özelliklerinin iyileştirilebileceklerini göstermişlerdir. Ancak, linyitlerin kükürt içerikleri yüksek olduğundan dolayı çevre kirliliği yarattığından linyitlerden kükürt uzaklaştırılması konusunda yapılan araştırmalar yoğunluk kazanmıştır.

Günümüzde petrol fiyatları her ne kadar düşük olsa da ülkemizde linyitlerin sıvılaştırılmasına yönelik bilgi birikimi oluşturmak amacıyla bazı üniversitelerde sıvılaştırmaya yönelik çalışmalar yapılmış ve yapılmaya devam etmektedir.

1.3. Bu Çalışmanın Amacı

Son yıllarda kömüre uygulanan piroliz ve kükürt giderme çalışmalarında mikrodalga enerji kullanılmaya başlanmıştır (Jie and Jiankang 1994, Mirzai et al 1995) . Ancak, hidrojenasyonla kömürlerin sıvılaştırılmasında mikrodalga enerji kullanıldığına ait herhangi bir literatüre rastlanmamıştır. Ayrıca ABD’de yapılan Vizyon 2020 raporunda, geleceğin kimya mühendisinin kullanacağı araçlar arasında mikrodalga enerji de gösterilmektedir (Duda 1996).

Bu çalışmanın ilk aşamasında kömür özellikleri ile dönüşüm arasındaki ilişkileri incelemek amacıyla, dokuz değişik Türkiye kömürü, H-verici bir çözücü olan tetralin ile mikrodalga enerji ortamında 10 dakika süreyle 4/1 çözücü/kömür oranında hidrojenasyona tabi tutulmuştur. Daha sonra bu kömürlerden altısı seçilerek bu kömürlerin dönüşümüne sürenin ve çözücü/kömür oranının etkileri incelenerek hidrojenasyon mekanizmaları üzerinde araştırmalar yapılmıştır. Terahidrofuranda çözünebilen ürünler preasfaltenler, asfaltenler ve yağlar olarak sınıflandırılmıştır.

Son yıllarda linyitlerin sıvılaştırılmasına ilişkin çalışmalar yoğunlaşmıştır.(Han and Wen 1979, Cudmore 1978, Jones et al 1982, Bjorbom et al 1981, Abichandani et al 1982, Kelvin and Oliver 1982, Derbyshire et al 1982, Cassidy et al 1982, Philp and Anthony 1982, Franck et al 1983, Choi and Stock 1984, Cronauer et al 1984, Derbyshire 1984, King et al 1984, Ceylan ve Olcay 1992, Coşkun ve Olcay 1996, Şimşek vd 1995, Ceylan ve Olcay 1981, Yürüm 1981, Yürüm ve Yiğinsu 1981,)

Isıl işlemle yapılan çalışmaların bir kısmında çözünme tapkimesinin mekanizması ve kinetiği incelenmiş (Cronauer et al 1978a, Charlesworth 1980a, Franz ve Camaioni 1980a, Franz ve Camaioni 1980b, King ve Stock

1982, Nakako et al 1982, Farnum et al 1984, King and Stock 1984, Larkins et al 1984), önemli bir bölümünde ise kömürlerin ısı çözünürlüğünde çeşitli maddelerin katalitik etkileri incelenmiştir (Butler and Snelson 1980, Lytle et al 1980, Cassidy et al 1982, Kamiya et al 1982, Baldwin and Vinciguerra 1983, Guin et al 1983, Anderson and Bockrath 1984, Ozawa et al 1984, Watanabe et al 1984, Amastica and Wolf 1985). Ayrıca Söğüt(1991) Türk linyitlerinin tetralinde ve Yürüm ve Yiğinsu(1981)'da fenolde UV ışınları etkisiyle çözünürlüğünü incelemişlerdir.

Katalizör kullanmaksızın yapılan bu çalışmada,

1. Dokuz farklı Türk kömürünün dönüşüm oranları ve dönüşüm oranları ile kömür özellikleri arasındaki ilişkilerin belirlenmesi
2. Kömürlerin yüzey alanları ile dönüşüm oranı arasındaki ilişkilerin incelenmesi
3. Preasfalten, asfalten ve yağ verimlerinin, kömür/ çözücü oranı ve zamanla değişimleri incelenerek mikrodalga enerji etkisiyle sıvılaştırma mekanizması ve kinetiğinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Kömür Oluşumu ve Yapısı

Kömür, bitki artıklarınının çok uzun bir zaman dilimi içinde sıcaklık ve basıncın etkisi ile çeşitli fiziksel ve kimyasal değişmelere uğraması sonucu oluşan heterojen ve karmaşık bir yapıdır.

Doğa kendi kendini besler; insanlar tarafından bozulmadığı hallerde bile çok büyük bitki artığı yığınları tamamen paraçalanır. Mikrobiyolojik aktivite sonunda veya abiyotik olarak çeşitli etmenlerin etkisi altında en dayanıklı bitki artıkları bile bozunur ve bunları oluşturan kimyasal maddeler daha basit maddelere parçalanır. Bunlar da bir sonraki bitki örtüsünü besler. Fakat doğa olayları bazen bozunmanın durmasına neden olarak, bozunmanın her hangi bir kademesindeki maddenin farklı değişime uğramasına neden olur. Kara parçalarının alçalıp yükselmesi ve yerel su kaynaklarındaki değişim nedeniyle bitki artıkları su altında kalır ve zamanla ince çamur tabakası ile örtülür. Kalınlığı gittikçe artan sedimanlar altında kalan kütle , basınç etkisi ile de kimyasal değişime uğrar. Bu olayların cereyan ettiği yerde kömür oluşur.

Kömürün yer yüzünde oldukça geniş bir alana dağılmış olması ve çok farklı katmanlar arasında bulunması, bitkilerin su altında kalarak toprak katmanlarıyla örtülüp çürümenin sona ermesi olayının jeolojik tarihin büyük bir kısmında hüküm sürdüğünü göstermektedir. Böylece herhangi bir devirde bitkilerin gelişmesi ve karasal bitkilerin bollaşması ile büyük kömür yatakları da oluşmaya başlamıştır. Ancak, bitkilerin farklı olması ve farklı farklı koşullarda bitki yığınlarının oluşup çürümesi, meydana gelen kömürün özelliklerini önemli oranda etkilemiştir.

Kömürleşme olayı, kömür oluşumunda rol oynayan şartlara bağlı olarak turba, linyit, taş kömürü ve antrasit gibi çeşitli basamaklarda son bulmuştur (Whitehurst 1978). Toprak katmanlarıyla gömülmesinden önce ve sonra bitki artıklarının uğradığı kesin farklılık nedeniyle, kömür oluşumu biyokimyasal ve metamorfik kademe olmak üzere iki aşamaya ayrılmıştır. İlk aşamada bitki artıkları biyokimyasal tepkimelerle bozunur, ikinci aşamada ise abiyotik ısıl bozunmaya uğrar.

İlk kademedede, bitki artıklarının bataklık ortamında bakteriler tarafından biyokimyasal bozunması sonucu hümik asit ve türevleri oluşur ve organik kütlenin aromatikliği artar. Bozunma durduğunda karbon içeriği genellikle %40-45'den %60' ın üzerine çıkarken oksijen içeriği de azalır. Ayrıca bu aşamada, bataklık suyunda bulunan inorganik maddeler bitki artıklarının arasına girer. Böylece turba yapısına benzer yapıya dönüşen bitki artıkları zamanla yer kabuğunun derinliklerine çöker. İlk kademedede oluşan turbanın su ve çamurla tamamen kaplanmasıyla ikinci kademe başlar ve bundan sonraki kademe tamamen abiyotik olan değişim kütlenin kompaktlaşması, dehidrojenasyonu, bir seri uçucu madde uzaklaşması ve kondensasyon tepkimeleri ile olur. Bu tepkimeler ile -OH, -COOH, -OCH₃ ve CH₃ grupları ayrılır. Kondensasyon tepkimeleri sonunda molekül ağırlığı gittikçe artan ürünler oluşur. Bu tepkimeler kömür yataktan çıkarılıncaya kadar devam eder ve uygun koşulların bulunduğu hallerde de antrasit oluşur. En sonunda kütle daha da homojenleşir ve önce oksijen daha sonra da hidrojen kaybı ile karbonca zenginleşir.

Bu kimyasal olgunlaşmanın başlıca ısı etkisi ile olduğu kabul edilmektedir. Basınç yalnız başına bazı fiziksel özellikleri değiştirir. Ancak bazı hallerde kütleyi sıkıştırarak kimyasal tepkimelerin kolay cereyan etmesini sağlar. Isı genellikle üç kaynaktan sağlanır ve bu nedenle de metamorfik kademenin hızı üzerinde farklı etki gösterir. Son yıllardaki yapılan araştırmalar,

hızlı olgunlaşmanın kömürün metamorfik gelişimindeki kimyasal tepkimelerin niteliğini de etkilediğini göstermiştir.

En çok karşılaşılan ve normal metamorfizim olarak nitelendirilen kömür oluşumunda gerekli olan ısı, yeryüzünün kendi içinden sağlanır. Bu nedenle de ısı doğrudan doğruya jeotermal gradyente bağlıdır. Değişik coğrafik bölgelerde değişik jeotermal gradyentler olduğundan, birbirinden ayrı bölgelerde bulunan fakat birbirlerine benzeyen kömür yatakları farklı olgunluk derecesine erişmişlerdir. Bununla beraber kimyasal değişimlerin hızı genellikle sıcaklığa karşı hassas olduğundan ve bir çok hallerde sıcaklığın her 10 °C artışına karşılık iki kat arttığından yüzey sıcaklığından biraz daha yüksek sıcaklıklarda çok uzun zaman sonunda önemli ölçüde metamorfik değişim meydana gelmektedir. Jeolojik araştırmalar kömür katman kalınlığının 1000-2000 m arasında olmasının, karbon içeriğinin %60' dan %80-85' e çıkmasına neden olabileceğini göstermiştir. Çok seyrek olmakla beraber yerel ısı kaynaklarının etkisi ile normal(jeotermal) metamorfizim hızlandırılmıştır. Bu şekildeki bölgesel metamorfizme, özellikle erimiş mağmanın kömür yataklarının bulunduğu katmanlara sızdığı ve kuvvetli tektonik değişimler sonucunda dağların oluştuğu bölgelerde rastlanmaktadır.

Basıncın kömür oluşumunda oynadığı rol, basıncın kömür yataklarında katmanları ne dereceye kadar etkilediğine bağlıdır. Basıncın etkisiyle katmanların daha az geçirgen olduğu durumlarda, olgunlaşma sırasında meydana gelen gaz ürünler uzaklaşamayacağından metamorfik değişim gecikir. Diğer taraftan tektonik değişimler sonucunda katmanlarda çatlamlar meydana geldiği takdirde, gaz ürünlerin uzaklaşması kolaylaşacağından metamorfik değişim hızlanır.

Sonuç olarak kömürlerin birbirinden farklı yapı göstermeleri, kömürü meydana getiren bitkilerin türü, biyokimyasal kademede bitki artıklarının

bozunma derecesi, metamorfik kademe, kömür üzerindeki sıcaklık ve basıncın büyüklüğü ve etki süresi ile kömürün oluştuğu çevrenin jeolojik yapısındaki farklılıklar gibi etmenlere bağlıdır.

Kömür, başlıca karbon, hidrojen, oksijen ve daha az miktarda da azot ve kükürt içerir. Kömür oluşumunda rol oynayan şartların daha sert olması ve sürenin artmasıyla kömürün rankı artmaktadır. Kömürler artan ranklarına göre turba, linyit, alt bitümlü kömür, bitümlü kömür ve antrasit olarak sınıflandırılırlar. Tablo 2.1' de Amerikan Standartları (ASTM), Bilimsel Standartlar (SS) ve Uluslararası Standartlar (ISO) kullanılarak oluşturulan, kömürlerin ranklarına göre sınıflandırılması gösterilmektedir(Neavel 1981).

Kömürlerde kömürleşmeye uğrayan bitkilerin kökenine ve bozunma derecesine bağlı olarak çeşitli maseraller bulunurlar. Kömürün mikroskobik yapı taşları olarak adlandırılan maseraller farklı görünüş, kimyasal bileşim ve optik özelliklere sahiptirler. Maserallerin birleşmesiyle vitrinit, eksinit ve inertinit adı verilen maseral grupları oluşur. Yapıları mikroskobik yöntemlerle aydınlatılan maseral ve maseral grupları arasındaki farklar kömürün rankı arttıkça azalır ve ayırım güçleşir.

Kömürün yapısının oldukça karmaşık olmasına ve kömür tiplerinin birbirilerine göre büyük değişiklikler göstermesine rağmen kömürün molekül yapısını açıklamaya yönelik çok sayıda araştırma mevcuttur(Given 1960, Shinn 1984). Ancak bugüne kadar kömürün yapısını tamamen açıklayan kesin bir model geliştirilememiştir. Son yıllarda genellikle aromatik/hidroaromatik yapı modeli kabul edilmektedir. Bu modele göre; kömür, aromatik ve hidroaromatik yapıda olup fenol, hidroksil ve karboksil grupları içermektedir. Davidson(1981) ve Wender et al (1981), kömür molekülünde bir çok fonksiyonel grupların halkalı yapılara bağlanmış olduğunu ve bazı halkaların da heteroatomlar içerdiğini ileri sürmüştür. Heteroatomların bir kısmı heterosiklik yapılarda yer

almaktadır. Sözü edilen yapılar başlıca metilen grupları, oksijen ve kükürt ile çapraz bağlanmışlardır. Şekil 2.1' de vitrinitce zengin yüksek uçuculu bitümlü bir kömürün yapı modeli gösterilmiştir. Bununla beraber değişen aromatikler, alifatikler ve fonksiyonel grupların birleşmesiyle oluşturulan bu yapı modeli, diğer kömürlere de uygulanabilmektedir.

Kömürün rankı arttıkça kömürün yapısındaki aromatiklerin oranı da artarken fonksiyonel grupların ve alifatiklerin oranı azalmaktadır. Şekil 2.2' de Tromp ve Moulijn tarafından önerilen linyitlerin yapı modeli gösterilmiştir. Bu yapı modeli, linyitlerin elementel bileşimi ve guayasil ligninin yapı modeli kullanılarak geliştirilmiştir.

Kömürün inorganik yapısı, kömürü oluşturan bitkilerin kendi bünyelerindeki inorganik maddeler ile kömürleşme sürecinde bitki katmanları arasına girmiş minerallerden oluşmaktadır. Bitki kökenli mineral madde az oranda olup kömür ile iyice karışmıştır. Kömür içine sonradan girmiş mineral madde ise, organik yapı içinde mikroskopik parçacıklar halinde dağılmış olarak ya da kömür tabakaları arasında katmanlar halinde bulunabilmektedir. Başlıca şist(shale), kaolin, illit kükürt, karbonat ve klorür minerallerinden oluşan inorganik yapının bileşimi kömürün olduğu jeolojik çevrenin yapısına bağlı olarak farklılıklar göstermektedir(Nelson 1953).

Kömürdeki bir kısım mineral madde, kömürün organik kısmına sıkı bir şekilde bağlı olduğundan mineral maddelerin tamamının fiziksel yöntemlerle ayrılıp analiz yapılması mümkün değildir. Bu nedenle mineral madde içeriği, genellikle kömürün yüksek sıcaklıkta yanması sonucu geriye kalan külün analizi ile saptanmaktadır. Yanma sırasında bir kısım mineraller yapı suyunu kaybeder, karbonatlı mineraller ise karbondioksit verir ve pirit, demir okside dönüşür. Bu nedenle kömürdeki mineral madde miktarı kül miktarından daha fazladır.

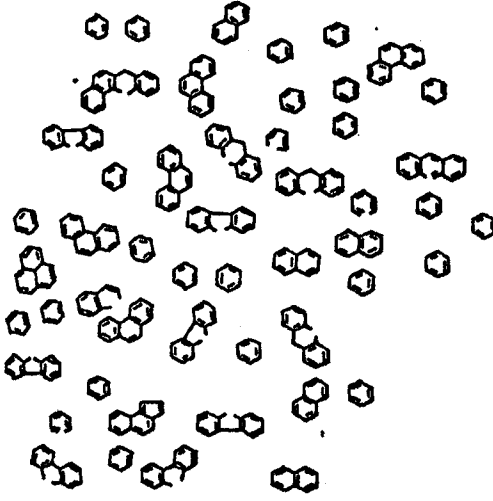
Tablo2.1. Kömürlerin sınıflandırılması

ASTM Sınıflandırılması		Özellikleri											
Sınıf	Grup	Uçucu Madde DMF	Bitümlü MMF	Uyulararaz Sınıflandırma	Bilimsel Sınıflandırma	Elementel Karbon (xkr)	Uçucu Madde (kkr)	Doğgun Nem (% Ağırlık)	MJ/kg Nem Külüze Temel	Vitrinit Reflektivitesi % Puv.			
Linyitlik	Beyazlaşmış				Turba	60		75					
											B	6300	Yumuşak Kahverengi Kömür
											A	8300	Sert Mat
											C	9500	Kahverengi Kömür
											B	10500	Parlak
Alt Bitümlü	A		*11500	9	Sert Kömür	ca 71	ca 49	25	23				
											C	13000	Parlak
											B	14000	Düşük Renkli
											A	>14000	Sert Kömür
													Yüksek Renkli
Bitümlü	A	31		8	Sert Kömür	ca 77	ca 42	8-10	29.4	ca 0.5			
											B	13000	Düşük Renkli
											C	14000	Yüksek Renkli
											A	>14000	Topaklaşan, Keklesen Kömür
													Topaklaşan, Keklesen Kömür
Antrasit	Antrasit	8		0	Antrasit	91	8		36.3	2.5			
											1		
											2		
											3		
											4		

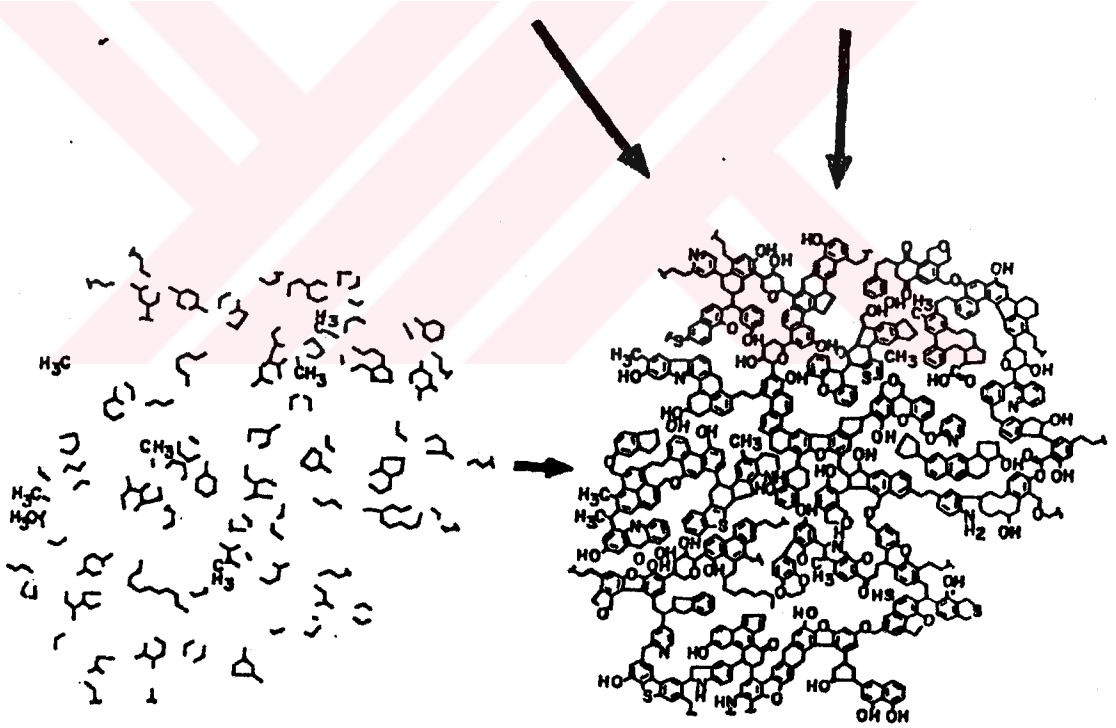
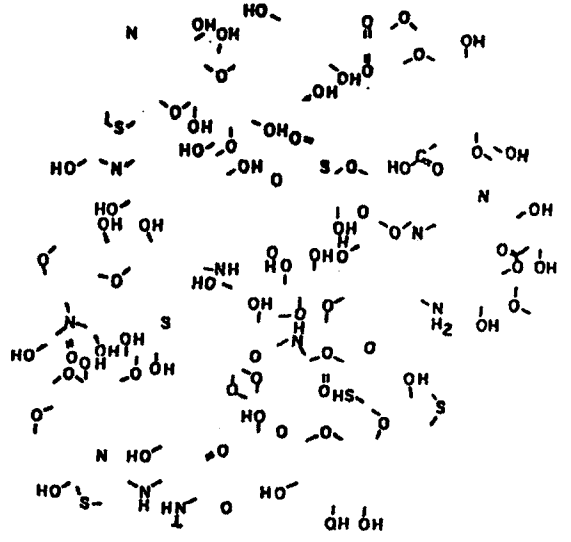
● Kuru Mineralöz Temel, % Ağırlık. ●● Mineralöz Fatat Doğgun Gözenek Nemi ile. ●●● Kuru Külüze Temel, % Ağırlık.

●● Nem, Külüze Temel. * Topaklaşırca Bitümlü, Topaklaşmazca Alt Bitümlü.

A. Aromatikler

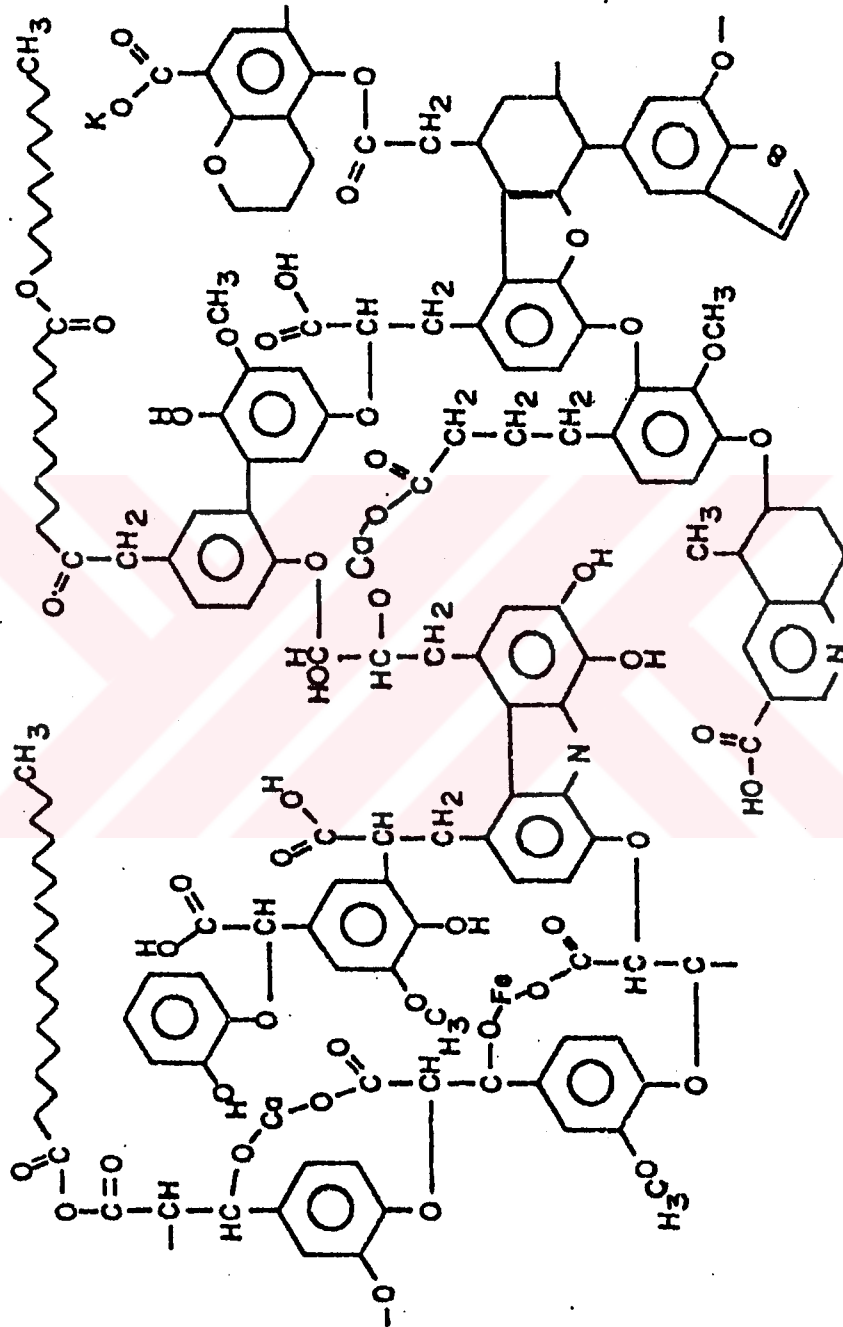


B. Fonksiyonel Gruplar



C. Alifatikler

Şekil 2.1. Bitümlü kömürün yapı modeli (Shinn 1981)



Şekil 2.2. Linyitin muhtemel yapı modeli (Tromp ve Moulijn 1987)

2.2. Kömüre Hidrojen Aktarımı

Kömürün dönüşümü sonucu elde edilen ürünlerde H/C oranı orijinal kömürden daha yüksektir. Bu nedenle sıvı ürünlere dönüşüm, kömürün hidrojenle zenginleştirilmesinin bir fonksiyonudur. Hidrojenle zengin bazı çözücülerin kömürlerin sıvı ürünlere dönüştürülmesinde etkinliğinin, bu çözücülerin kömür ve kömür ürünlerine hidrojen atomları verme yeteneğinden ileri geldiği kabul edilmektedir. Kömür ısıtıldığı zaman ısıl olarak parçalanır ve kömür radikalleri meydana gelir. Ortamda hidrojen verici bir çözücü bulunuyorsa, oluşan bu kömür radikalleri çözücü ile tepkimeye girer ve kömüre hidrojen aktarılır. Hidrojen aktarımı ile kömürün yapısındaki radikaller kararlı bileşiklere dönüşür (Pullen 1981).



Curran ve arkadaşları(1966, 1967) , bir ısıl prosesde aktarılabilecek hidrojen miktarı için maksimum bir değer olduğunu ileri sürmüşlerdir. Kömüre hidrojen aktarımının mekanizması açık olarak anlaşılamamıştır. Hidrojen çözücünden kömüre, kömürden çözücü vasıtasıyla kömürün diğer kısımlarına veya ortamda bulunabilen gaz halindeki hidrojenden kömüre aktarılabilir. Kömüre bir çözücünden veya gaz halindeki hidrojenden, hidrojen sağlanmasına hidrojen aktarımı denirken, kömürün bir bölgesinden çözücü yardımı ile diğer bölgesine hidrojen sağlanmasına hidrojen taşınımı denilmektedir. Sıvılaştırma koşullarında

kömür/çözücü sistemlerinde hidrojen atomlarının davranışını izlemek için hidrojen izotopu içeren reaktifler ve spektroskopik yöntemler kullanılmaktadır.

Larsen ve arkadaşları (1980), kömürün bileşiminde bulunan ve kloroformda çözünebilir maddelerin sıvılaştırmayı kolaylaştırdığını, ortamda hidrojen verici bir kaynağın bulunmadığı hallerde koklaşmayı sağladığını ve kömürün ısı depolimerizasyonunda etkili olduğunu bulmuşlardır. Kloroformda çözünebilir maddeler, hidrojen verici olarak etki ettikleri gibi hidrojen taşınım vasıtası olarak da etki etmektedirler. Kömürün fenol içinde ısıtılması sırasında hidrojen taşınımı olduğu görülmüş, piridinde çözünmeyen maddelerde H/C oranı azalırken, piridinde çözünen maddelerde bu oran artmıştır (Larsen et al 1981a.b). Fenolün iyi bir çözücü olduğu ve hidrojeni kolaylıkla aktarabildiği gösterilmiştir (Franz 1979).



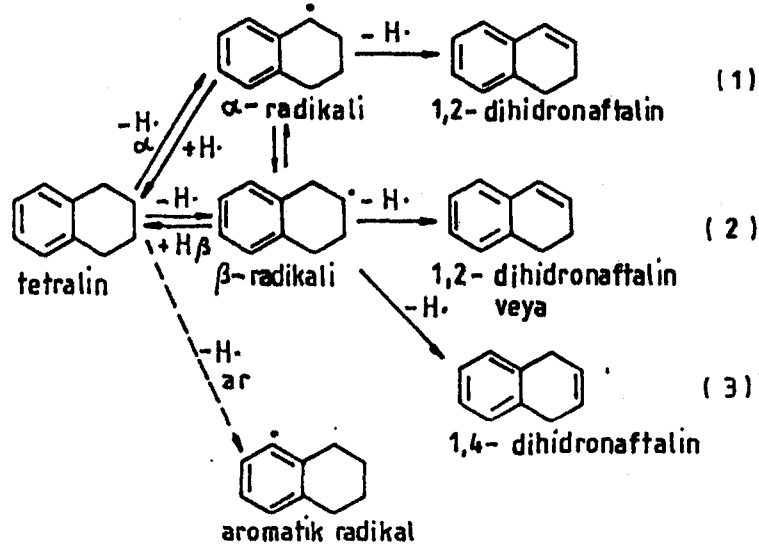
^3H ve/veya ^{14}C ile etiketlenmiş fenantren, $350\text{ }^\circ\text{C}$ ' de kömür ile tepkimeye girdiğinde kömür hidrojeni fenantren ile yer değiştirmiştir (Heredy and Fugassi 1966). Kömür modelleri kullanıldığında ise böyle bir değişim olmamıştır. Buradan da kömürdeki serbest radikallerin fenantrenden hidrojen aldığı ve oluşan fenantren serbest radikalının kömürün başka bir kısmından hidrojen aldığı sonucuna varılmıştır. Bu koşullar altında kömür ve fenantren arasında bir tepkime olmasına rağmen, kömürün çözünürlüğünün artmadığı görülmüş ve bu nedenle de hidrojen aktarımı gerçekleşmiş olmakla birlikte hidrojenin yer değiştirmesinin kömürün çözünebilmesi için yeterli olmadığı ileri sürülmüştür (

Whitehurst et al 1976). 400 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda ise hidrojen taşınımının daha fazla olduğu sonucuna varılmıştır.

400 °C' de döteryum ile etikenlenmiş tetralin(tetralin-d₁₂) ile kömürün verdiği tepkime sonunda geriye kalan çözücü incelenmiştir. Çözücü içinde iki çeşit aktarım prosesinin cereyan ettiği ileri sürülebilmektedir (Ratto et al 1979). Burada ya tetralin-d₁₂ kömüre dört döteryum atomu vererek naftalin-d₈ oluşacak ya da tetralin-d₁₂ döteryumu kömürdeki proton ile yer değiştirecektir. Bu olası tepkimeler Şekil 2.3' de göstermiştir. Tepkimeye göre **gama** radikali, β radikalinden daha büyük bağ enerjisine sahiptir. Fakat β radikali de 1,2 hidrojen taşınımı ile **gama** radikaline dönüşebilmektedir.

427 °C ve 500 °C' de alt bitümlü kömürün 1-1-d₂-tetralin ile verdiği tepkimelerde hidrojen aktarımının, tepkimenin ilk 15 dakikasında hızlı olduğu ancak daha sonra yavaşladığı gözlenmiştir (Franz 1979). Sonuçlar tepkime esnasında çok az bağın koparıldığını ve buna bağlı olarak da üründeki hidrojen artışının ilk 5 dakikada gerçekleştiğini göstermiştir. Buradan da aynı zamanda kısa süreli tepkimelerde otodehidrojenasyonun olduğu sonucuna varılmıştır. ²H nmr sonuçları tepkimenin ilk 10 dakikasında başlangıçtaki hızlı ayrılmayı ve alifatik yapı içerisinde döteryum olduğunu göstermiştir. Hidrojen aktarım prosesinin tersinmez ve stokiyometrik olduğu görülmüştür; çünkü kömürden elde edilmiş ürünler naftaline hidrojen aktaramazlar.

Döteryum atmosferinde veya döteryum ile etiketlenmiş çözücülerde oksijen içeren bileşiklere hidrojen aktarım tepkimelerinde gerekli olan hidrojenin çözünmüş gazdan değil de çözücü veya iç moleküllerin tekrar düzenlenmesinden sağlandığı saptanmıştır.



Şekil 2.3. Tetralinden hidrojen aktarım kademeleri(Ratto et al 1979)

2.3. Kömürün Sıvılaştırılması

Kömürün sıvı ürünlere dönüştürülmesinde birbirinden farklı iki temel yol izlenmektedir.

1. Dolaylı sıvılaştırma
2. Doğrudan sıvılaştırma

2.3.1. Kömürün dolaylı sıvılaştırılması

Kömürün gazlaştırılması ile elde edilen sentez gazından ($\text{CO}+\text{H}_2$) özel katalizörler kullanmak sureti ile değişik sıvı ürünler elde edilmesi kömürün dolaylı sıvılaştırılması olarak kabul edilmektedir. Bu yöntemin uygulandığı iki önemli proses vardır.

1. Fisher-Tropsch sentezi
2. Mobil-Gazolin sentezi

2.3.2. Doğrudan kömür sıvılaştırılması

Kömürün moleküler yapısını mümkün olduğu kadar bozmaksızın H/C oranını yükselterek kömürün sıvı ürünlere dönüştürülmesine doğrudan sıvılaştırılma denilmektedir. Bu yöntemde amaç, kömürün mineral madde ve heteroatomlarını uzaklaştırarak sıvı veya katı temiz yakıt, sentez gazları ve kimyasal ham maddeler elde etmektir (Wojciechowisky 1980, Shah et al 1981). Bu yöntemde, kömür uygun bir çözücü içerisinde ve genellikle H_2 atmosferinde ısı etkisiyle çözünerleştirilmekte ve inorganik maddelerden ayrılmaktadır. Proses katalizör eşliğinde veya katalizörsüz olarak yürütülmektedir. Elde edilen ürünün hidrojen içereği orijinal kömüre nazaran daha yüksek olup uygulanan prosese bağlı olarak katı veya sıvı bir ürün elde edilebilmektedir. Proses esnasında cereyan eden ve oluşan ürünlerin H/C oranını etkileyen temel tepkimeler Tablo 2.2' de verilmiştir.

2.3.2.1. Kömürün doğrudan sıvılaştırılmasının mekanizması

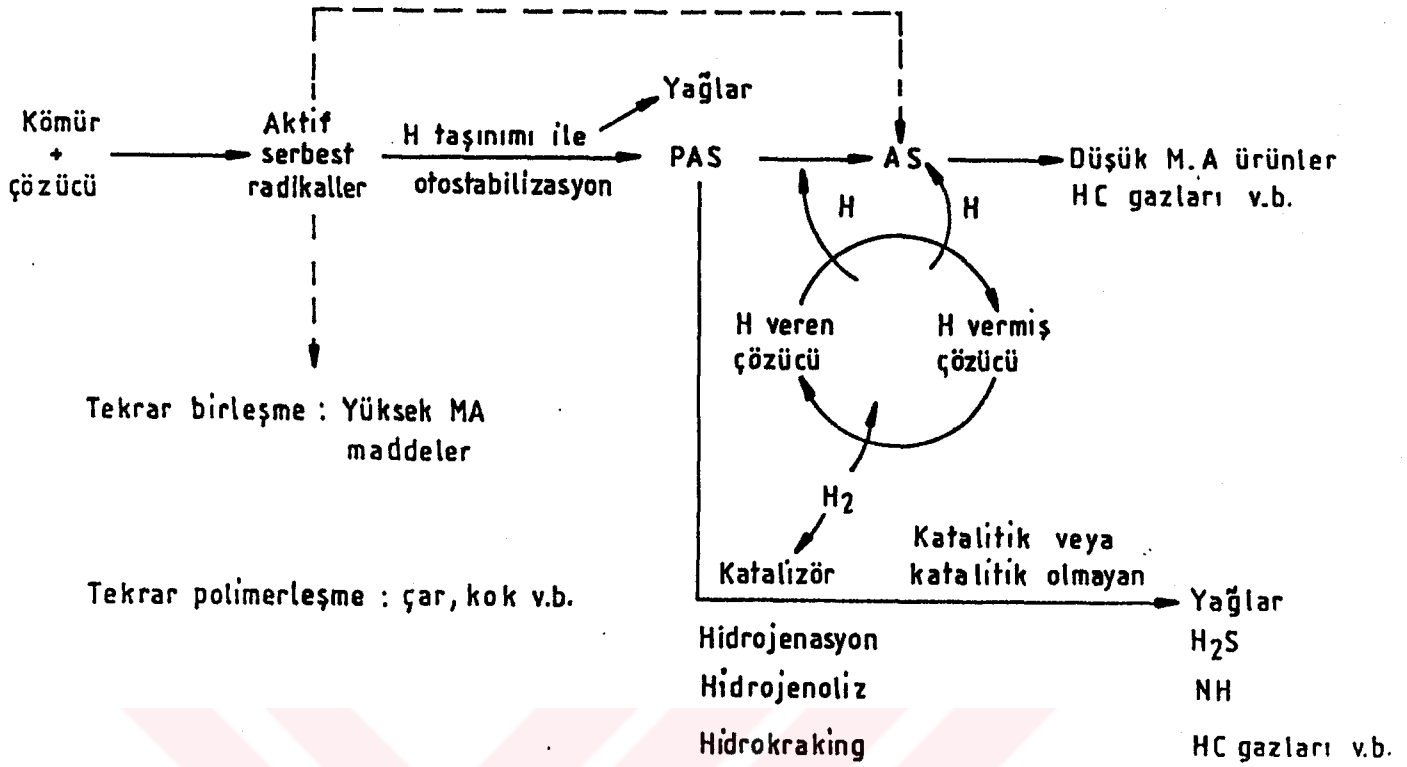
Araştırma ve geliştirme safhasında olan doğrudan kömür sıvılaştırma prosesinin esası, kömürün hidrojen verici bir çözücü içerisinde ısı veya diğer enerji türleri ile bozunmaya uğratılması ve bozunma ürünlerinin hidrojenasyonuna dayanmaktadır. Prosesde kullanılan çözücünün, serbest radikallerin stabilizasyonunda doğrudan hidrojen vermesinin yanında, kömürün hidrojen zengin bölgelerinden hidrojen ihtiyacı olan reaktif bölgelere hidrojen

taşıma görevi de yaptığı saptanmıştır. Cereyan eden tepkimeler sonucu kömür gaz, sıvı ve katı ürünlere dönüşmektedir.

Tablo 2.2. Kömürdeki H/C oranının değişimini etkileyen tepkimeler (Wojciechowisky 1980)

Örnek	Tepkime
a>b Katalitik Kraming	1. Yeniden Düzenlenme $CH_a \longrightarrow CH_b + H$
b>a Hidrokraking, Hidrojenasyon a>b Reformasyon ,Dehidrojenasyon	2. Hidrokarbon Hidrojenasyonu $CH_a \pm dH \longrightarrow CH_b$
Metanlaşma	3. Karbon Hidrojenasyonu $C + dH \longrightarrow CH_d$

Han ve Wen (1979), kömürün hidrojen verici bir çözücü içerisindeki sıvılaştırma mekanizmasını basit olarak Şekil 2.4' deki gibi özetlemiştir. Kömürün sıvılaştırma mekanizmasının serbest radikaller üzerinden yürüdüğü ve enerji etkisi ile meydana gelen bu serbest radikallerin hidrojen bağlanması ile kararlı hale geldikleri ilk kez Curran ve arkadaşları (1966, 1967) tarafından ileri sürülmüştür. Sıvılaştırma proseslerinde serbest radikallerin büyük rol oynadığına inanılmaktadır (Neavel 1976). Kömürün yapısında doğal olarak serbest radikaller bulunmaktadır. Kömür ısıtıldığı zaman

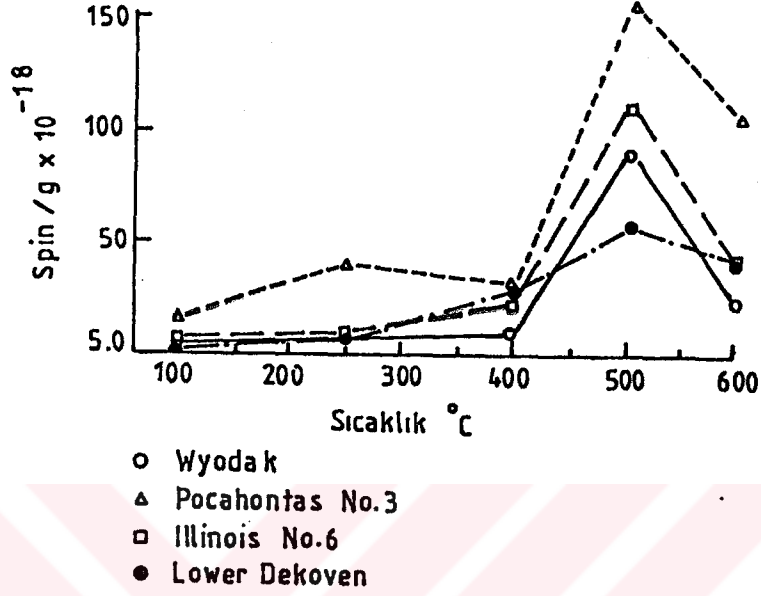


Şekil 2.4. Kömürün H verici bir çözücü içerisinde sıvılaştırma mekanizması (Han and Wen 1979)

yapısında bulunan kovalent bağlar parçalanır ve yeni serbest radikaller oluşur. Sıvı ürünlere dönüşüm yüzdesi ise bu radikallerin ne ölçüde stabilize edildiğine bağlıdır. Eğer ortamdaki hidrojen yeterli ise sıvılaştırma verimi yüksek olacak, ortamda yeterli hidrojen bulunmuyorsa kömür radikalleri tekrar polimerleşecek ve düşük sıvılaştırma verimi elde edilecektir.

Kömürde doğal halde ranka bağlı olarak 5.10^{18} spin/g ile 15.10^{18} spin/g derişimleri arasında serbest radikal bulunduğu, bu değerin ısıtılmış kömürlerde 50.10^{18} spin/g ile 200.10^{18} spin/g arasında değiştiği ve $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında maksimum radikal derişimine ulaşıldığı bulunmuştur. $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ın üzerindeki sıcaklıklarda kömürdeki radikal derişiminde azalma olduğu gözlenmiştir (Petrakis ve Grandy 1978a,b). $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' dan sonra radikal derişiminin azalması bu sıcaklıktan sonra yeniden katılaşmanın olduğunu

göstermektedir. Şekil 2.5'de farklı ranklara sahip 4 Amerikan kömürünün sıcaklık ile serbest radikal derişimi arasındaki ilişki görülmektedir.

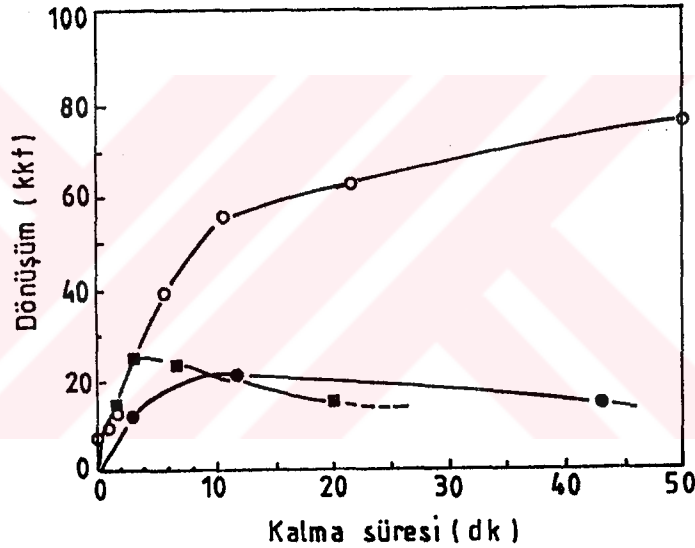


Şekil 2.5. Serbest radikal derişiminin sıcaklıkla değişimi

Tetralin, hidrojen ve azot sistemlerinde naftalinden daha fazla radikal tüketir. Tetralin/H₂ ile tepkiye girmiş numunelerde $20 \cdot 10^{18}$ spin/g radikal derişimi bulunmuşken, naftalin/H₂ ile tepkimeye girmiş numunelerde bu derişim yaklaşık $40 \cdot 10^{18}$ spin/g olarak bulunmuştur (Petraakis and Grandy 1978b). Daha öncede belirtildiği gibi kömürlerin sıvılaştırılmasında kullanılan çözücüden H transferi büyük önem taşımaktadır. Neavel (1976) bitümlü bir kömürün 400 °C' de dodekan, tetralin ve naftalinde dönüşümünün süreyle değişimini incelemiştir. Şekil 2.6' da görüldüğü gibi süre arttıkça tetralindeki dönüşüm arttığı halde dodekan ve naftalindeki dönüşüm zamanla önce artmış ve sonra azalmaya başlamıştır. Bulunan bu sonuçlara göre, H verici çözücü (tetralin) ısı etkisiyle oluşan serbest radikallere yeterince H aktarabildiğinden oluşan bu serbest

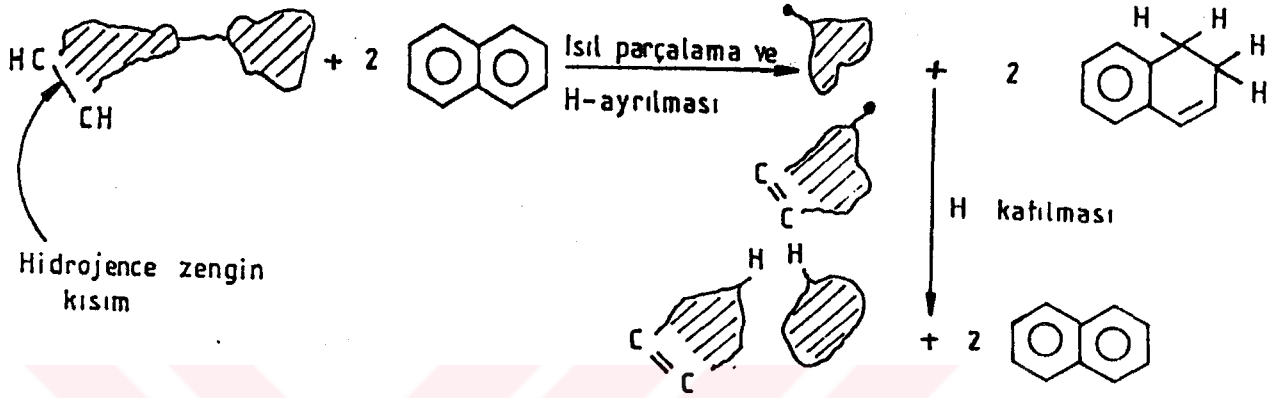
radikallerin kararlı hale dönüştürmekte ve kömürün sıvı ürünlere dönüşüm oranı artmaktadır.

Neavel (1976) ve Whitehurst (1977), H verici özelliği olmayan bazı polinükleer aromatik bileşiklerin de kömürün çözünürleştirilmesinde oldukça etkin çözücüler olduklarını göstererek bu şartlar altındaki çözünürleştirme mekanizmasını incelemişlerdir. Bu tip çözücülerin kömürün hidrojen zengin kısımlarıyla etkileşerek kararsız ara ürünler oluşturduklarını ve bu ara ürünlerin de serbest radikallerle tepkimeye girerek kararlı hale gelmelerini sağladıklarını ileri sürmüşlerdir.



Şekil 2.6. Bitümlü bir kömürün benzende çözünebilir ürünler ve gazlara dönüşümü (●Dodekan, ○Tetralin, ■Naftalin)

Dolayısıyla H verici özelliği olmayan çözücülerin de hidrojen taşıyıcı olarak görev yaptığı sonucuna varılmıştır. Ancak, kömürün hidrojen zengin kısımlarının ve bu bölgelere erişilebilirliğin sınırlı olmasından dolayı bu tip çözücülerle, aynı koşullarda H verici bir çözücüyle elde edilecek dönüşüm oranından daha düşük bir dönüşüm oranı elde edileceği ileri sürülmüştür. H verici olmayan naftalinin H aktarma mekanizması Şekil 2.7' de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Naftalinin H aktarma mekanizması (van Kravelen 1971)

2.4. Çözücü ile Ekstraksiyonun Mekanizması

Temel yapısal birimler önemli ölçüde bozulmadan kömürün organik kısmının inorganik kısmından ayrılması çözücü ekstraksiyonu ile mümkün olmaktadır. Kömürü kısmen ya da hemen hemen tamamen çözünürleştirmek için farklı yöntemler uygulanmakla beraber, kömür yapısını aydınlatmak için kömüre uygulanan en iyi teknik çözücü ekstraksiyonu olup, kömüre ilişkin araştırmaların başından beri geniş oranda incelenmiştir. Geçmişte çözücü ekstraksiyonu;

1. Kömürün kekleşmeye neden olan maddelerinin ayrıl-

ması

2. Endüstriyel önemi olan bazı maddelerin (mum ve reçineler) üretimi
3. Kömür yapısının aydınlatılması

gibi amaçları gerçekleştirmek için uygulanmıştır (van Bodegom 1984).

Kömürün çözünürleştirilmesi konusunda yapılan ilk çalışmada, kömürün yapısının aydınlatılmasından ziyade, iyi koklaşan kömürden koklaşmayı sağlayan maddeleri ekstrakte edip iyi koklaşmayan kömüre ilave ederek koklaşma özelliğinin yükseltilmesi amaçlanmıştır. Wheeler ve arkadaşları ekstraksiyonda piridin kullanırken, Fisher (1966), basınç altında benzen kullanmış ve önemli miktarda ekstrakt elde etmişlerdir. Her iki grup, iyi koklaşabilen kömürlerin kekleşme özelliğini kaybettiğini, ekstraktların ilavesi ile kekleşme özelliğini tekrar kazandığını, ancak ekstraktın koklaşmayan başka bir kömüre ilavesi ile koklaşma özelliğini düzeltmenin mümkün olmadığını gözlemiş ve bundan dolayı da koklaşmada kömürün yapısının da etkili olduğu sonucuna varmışlardır.

Günümüzde ise çözücü ekstraksiyonu, kömürden petrolün yerine geçebilecek hammadde ve ara ürünlerin elde edilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Ekstrakte edilen ürünlerin miktar ve bileşimine etki eden faktörler genel olarak üç grupta toplanabilir.

1. Ekstraksiyon koşulları
2. Kullanılan çözücünün özellikleri
3. Kullanılan kömürün özellikleri

Burada ilk iki faktörün bu araştırmayla ilgisi olmadığından, bu konular üzerinde durulmayacaktır.

2.4.1. Kömür özelliklerinin çözünürlüğe etkisi

Bazı kömürler diğerlerine nazaran daha fazla dönüşüme uğrar ve daha fazla sıvılaşırlar. Kömür dönüşümünü etkileyen kömüre bağlı parametreler; petrografik bileşim, rank, elementel bileşim ve reaktivite olarak sıralanabilir.

2.4.1.1. Petrografik bileşim

Benzer elementel bileşime sahip kömürlerin maseral bileşimlerinin farklı olması nedeniyle ekstrakt verimleri de farklı olabilmektedir. Genellikle vitrinit ve eksinitin reaktif maseraller oldukları kabul edilmektedir. Given ve arkadaşları (1975a), alt bitümlü kömürlerin çözünme verimi ile reaktif maseral içerikleri arasında bir ilişki olduğunu göstermişlerdir. Şekil 2.8' de alt bitümlü kömürlerin çözünme veriminin kömürlerin toplam vitrinit ve eksinit ile değişimi görülmektedir. Davis ve arkadaşları 1976' da alt bitümlü kömürlerin vitrinit içeriği ile % dönüşüm arasında bir ilişki olmadığını bulmuşlardır. Abdel-Baset ve arkadaşları (1978), toplam reaktif maseral içeriği ile % dönüşüm arasında basit bir ilişki olmadığını bulmuşlarsa da, aktif maseral içeriğinin artması ile kömürün % dönüşümünün arttığı genellikle kabul edilmektedir. Genel olarak tüm alt bitüm maserallerinin (eksinitlerin) ranktan bağımsız olarak kolaylıkla çözünebileceği bulunmuştur. Vitrinit kolaylıkla sıvılaştırılabilir, ancak dönüşüm yüzdesi ranka bağlıdır. Sıvı hidrojenasyon ürünlerinin başlıca kaynağı vitrinittir; inertinitler ise çözünmezler (Gray and Owen 1973, Davies et al 1976, Clarke et al 1980).

2.4.1. Kömür özelliklerinin çözünürlüğe etkisi

Bazı kömürler diğerlerine nazaran daha fazla dönüşüme uğrar ve daha fazla sıvılaşırlar. Kömür dönüşümünü etkileyen kömüre bağlı parametreler; petrografik bileşim, rank, elementel bileşim ve reaktivite olarak sıralanabilir.

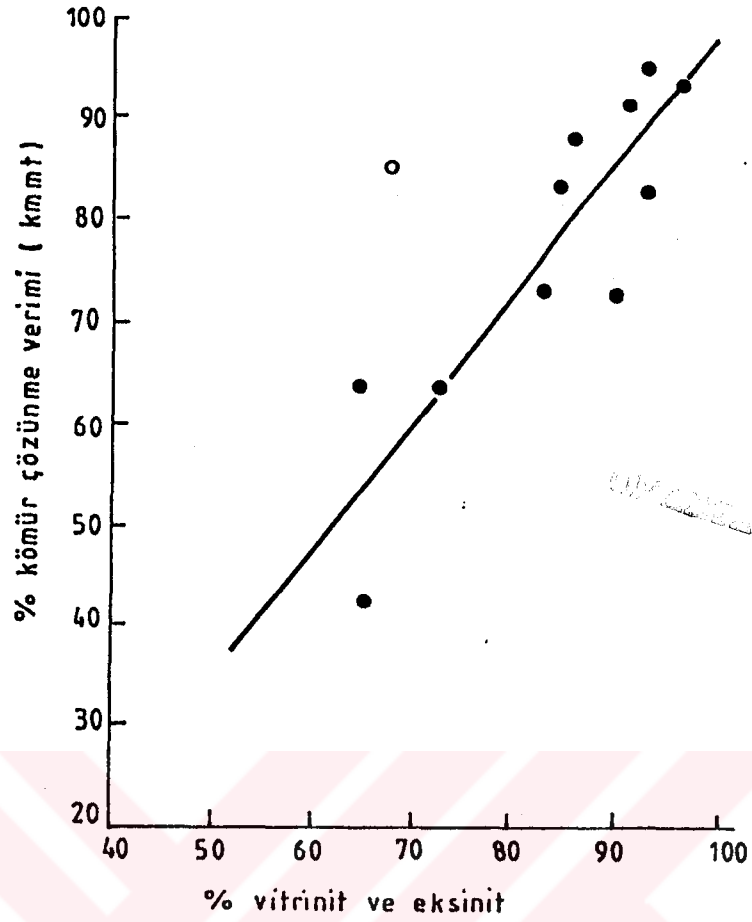
2.4.1.1. Petrograik bileşim

Benzer elementel bileşime sahip kömürlerin maseral bileşimlerinin farklı olması nedeniyle ekstrakt verimleri de farklı olabilmektedir. Genellikle vitrinit ve eksinitin reaktif maseraller oldukları kabul edilmektedir. Given ve arkadaşları (1975a), alt bitümlü kömürlerin çözünme verimi ile reaktif maseral içerikleri arasında bir ilişki olduğunu göstermişlerdir. Şekil 2.8' de alt bitümlü kömürlerin çözünme veriminin kömürlerin toplam vitrinit ve eksinit ile değişimi görülmektedir. Davis ve arkadaşları 1976' da alt bitümlü kömürlerin vitrinit içeriği ile % dönüşüm arasında bir ilişki olmadığını bulmuşlardır. Abdel-Baset ve arkadaşları (1978), toplam reaktif maseral içeriği ile % dönüşüm arasında basit bir ilişki olmadığını bulmuşlarsa da, aktif maseral içeriğinin artması ile kömürün % dönüşümünün arttığı genellikle kabul edilmektedir. Genel olarak tüm alt bitüm maserallerinin (eksinitlerin) ranktan bağımsız olarak kolaylıkla çözünebileceği bulunmuştur. Vitrinit kolaylıkla sıvılaştırılabilir, ancak dönüşüm yüzdesi ranka bağlıdır. Sıvı hidrojenasyon ürünlerinin başlıca kaynağı vitrinittir; inertinitler ise çözünmezler (Gray and Owen 1973, Davies et al 1976, Clarke et al 1980).

2.4.1.2. Kömür rankı

Yüksek ranklı kömürlerin sıvılaştırma veriminin düşük olduğu genellikle kabul edilmiştir. Ancak düşük ranklı kömürlerin sıvılaştırma verimleri konusunda farkı görüşler bulunmaktadır. Abdel-Baset ve arkadaşları (1978), kömürlerin kuru mineral maddesiz temel üzerinden karbon içerikleri ile H₂ ve katalizör kullanmaksızın tetralindeki dönüşümü arasındaki ilişkiyi incelemiştir. Şekil 2.9, kömürlerin karbon içerikleri ile dönüşüm arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Şekilde de görüldüğü gibi arada açık bir ilişki yoktur. Ancak Şekil'den en yüksek dönüşümün karbon içeriği %80 -85 (kkt) arasında olan kömürlerde elde edilebildiği ve daha yüksek ranklı kömürlerde ise dönüşümün düştüğü görülmektedir. Piren gibi kaynama noktası yüksek olan çözücülerde kömür dönüşümünün karbon içeriğine son derece bağlı olduğu bulunmuştur. Derbyshire ve Whitehurst (1981), H₂ gazı ve H verici çözücü kullanmaksızın 370 °C ve 400 °C sıcaklıkları arasında yaptıkları çalışmalarında optimum dönüşümü karbon içeriği %80 - 88 (kkt) arasında olan kömürlerden elde etmişlerdir.

Bu sonuçlar kömürün reaksiyon yatkınlığının kömürün yapısına bağlı olduğunu göstermektedir. Karbon içeriği %80 - 82 arasında olan kömür, maksimum akışkanlaşma ve minimum çapraz bağ yoğunluğu gösterir. Gray ve Owen (1973), antrasit hariç orta ve yüksek ranklı kömürlerin çok kolay çözüldükleri, ancak farklı maseral yapılarına sahip aynı ranklı kömürlerin çözünürlüklerinde farklılıklar olduğunu bulmuşlardır.

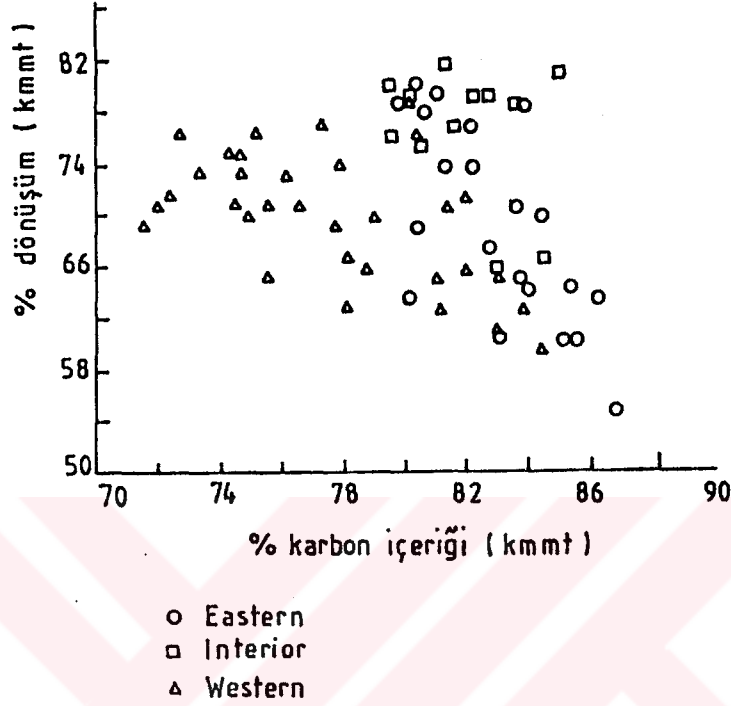


Şeki1 2.8. Alt bitümlü kömürlerin çözünme veriminin kömürlerin toplam vitrinit eksinit içeriği ile değişimi (Given 1975)

2.4.1.3. Elementel Bileşim

Kömürün bileşiminde bulunan mineral maddelerin, kömürün sıvılaştırılmasında önemli etkisi vardır. Özellikle kömürlerde bulunan pirit veya piritik demirin hidrojenasyon ve depolimerizasyon tepkimelerinde etkin katalitik rol oynadığı ileri sürülmüştür (Cassidy et al, 1982). Alümino silikat mineralleri de hidrojenasyon ve kraking tepkimelerinde önemli ölçüde katalitik etki göstermektedir. Kömürde bulunan çeşitli mineral maddelerin kömür dönüşüm

tepkimelerindeki katalitik etkileri bir çok araştırmacı tarafından oldukça detaylı incelenmiştir. Bulunan sonuçlara göre, mineral madde içeriği arttıca sıvılaşma verimi de genellikle artmaktadır.



Şekil 2.9. Kömürlerin karbon içerikleri ile dönüşüm arasındaki ilişki (Abdel - baset ve arkadaşları, 1978).

Kmrlere uygulanan ön işlemler de sıvılaşma verimini etkilemektedir. Schlosberg (1980) ve Mondregon ve arkadaşları (1982), farklı kömürlerle yaptıkları çalışmalarda alkilasyonun sıvılaşma verimini artırdığını göstermişlerdir. Chow (1983) ve Sood (1984), yıkama ve hidroliz gibi ön iŐlemlerin sıvılaşma verimine etkisinin kömürlere göre deđiŐtiđini vurgulamıŐlardır. Şimşek vd (1995), Coşkun ve Olcay (1996)kömürlere n Şişirme işlemi uygulanmasının sıvı ürün verimini artırdığını ne srmŐlerdir.

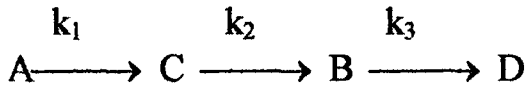
2.5. Hidrojen Verici Czcde Kömür Sıvılaşma Kinetiği

Kinetik çalışmalar, tepkime süresinin, istenilen ürünün, ekonomik koşulların belirlenmesi ve meydana gelen tepkimeleri istenilen ürün yönünde yönlendirmek açısından son derece önemlidir. Bu çalışmalar ya kömürün kaybolma hızının ya da ürün ve ara ürün oluşum hızının ölçümlerini içermektedir. Elde edilen sonuçlara göre değişik kinetik modeller kullanılmaktadır.

Shalabi ve arkadaşları (1979), yüksek uçuculu bitümlü bir kömürün tetralinde çözünme kinetiğini incelemiş ve üç değişik kinetik model kullanmışlardır.

Model 1:

Bu model kömürün(A) ardışık tepkimelerle preasfaltene(C), asfaltene(B) ve yağlara+gazlara(D) dönüştüğünü öngörmektedir. Bu modele göre kömür önce preasfaltene dönüşmekte, preasfalteler asfaltene ve asfaltener de yağ ve gaz ürünlere dönüşmektedir.



Burada bütün ardışık tepkimelerin birinci mertebeden olduğu kabul edilmiş ve tepkime hız ifadeleri aşağıdaki gibi yazılmıştır.

$$\frac{dA}{dt} = -k_1A \quad (3.1)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_2C - k_3B \quad (3.2)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_1A - k_2C \quad (3.3)$$

$$\frac{dD}{dt} = k_3B \quad (3.4)$$

Başlangıç koşulları:

$$t = 0, \quad A = a(kkt), \quad B = 0, \quad C = 0, \quad D = 0$$

Reaktörde herhangi bir t anı için artık kömür

$$A' = 1 - a + A \quad (3.5)$$

şekinde ifade edilebilir.

(3.1), (3.2), (3.3), (3.4) denklemlerinin analitik çözümleri yapılırsa;

$$A' = 1 - a + ae^{k_1t} \quad (3.6)$$

$$B = \frac{ak_1k_2}{(k_2 - k_1)} * \left(\frac{(e^{-k_1t} - e^{-k_3t})}{(k_3 - k_1)} + \frac{(e^{k_3t} - e^{-k_2t})}{(k_3 - k_2)} \right) \quad (3.7)$$

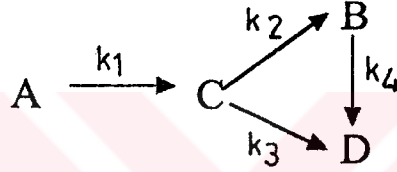
$$C = \frac{ak_1}{(k_2 - k_1)} (e^{-k_1t} - e^{-k_2t}) \quad (3.8)$$

$$D=1.0-(A+B+ C) \quad (3.9)$$

ifadeleri elde edilir.

Model 2:

Bu model, birinci modele ek olarak yağ ve gaz ürünlerin asfalttenlerden oluşumunun yanında preasfalttenlerden de oluştuğunu öngörmektedir. Mekanizma aşağıdaki gibi verilmiştir.



Bu modele göre tepkime hız ifadeleri (3.10), (3.11), (3.12) ve (3.13) denklemleri ile ifade edilebilir.

$$\frac{dA}{dt} = -k_1A \quad (3.10)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_2C - k_4B \quad (3.11)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_1A - (k_2 + k_3)C \quad (3.12)$$

$$\frac{dD}{dt} = k_3C + k_4B \quad (3.13)$$

Bu denklemler analitik olarak çözülrse;

$$A = 1 - a + ae^{k_1t} \quad (3.14)$$

$$B = \frac{ak_1k_2}{(k_3 + k_2 - k_1)} \left(\frac{(e^{-k_1t} - e^{-k_4t})}{(k_4 - k_1)} + \frac{(e^{k_4t} - e^{-(k_2+k_3)t})}{(k_4 - k_3 - k_2)} \right) \quad (3.15)$$

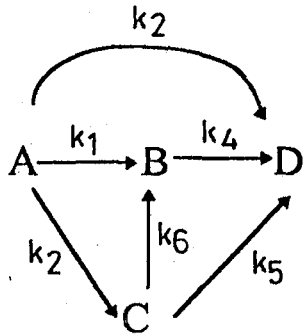
$$C = \frac{ak_1}{(k_2 + k_3 - k_1)} (e^{-k_1t} - e^{-(k_2+k_3)t}) \quad (3.16)$$

$$D = 1.0 - (A + B + C) \quad (3.17)$$

ifadeleri elde edilir.

Model 3:

Shalabi ve arkadaşlarının öne sürdükleri modellerin en kapsamlısı olan bu model, diğer iki modele ek olarak asfaltten ve yağ+gazların kömürden oluşumunu da öngörmektedir.



Bu mekanizmanın tepkime hız ifadeleri (3.18), (3.19), (3.20),(3.21) denklemleri ile verilebilir.

$$\frac{dA}{dt} = -(k_1 + k_2 + k_3)A \quad (3.18)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1A + k_6C - k_4B \quad (3.19)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_1A - (k_5 + k_6)C \quad (3.20)$$

$$\frac{dD}{dt} = k_3A + k_5C + k_4B \quad (3.21)$$

Bu denklemler analitik olarak çözülürse;

$$A' = 1 - a e^{-\beta t} \quad (3.22)$$

$$B = \frac{a}{k_4 - \beta} \left((k_1 + \frac{k_2 k_6}{\alpha - \beta}) (e^{-k_1 t} - e^{-k_4 t}) + \frac{a k_2 k_6 (e^{\alpha t} - e^{-k_4 t})}{(k_4 - \alpha)(\beta - \alpha)} \right) \quad (3.23)$$

$$C = \frac{a k_2}{\alpha - \beta} (e^{-\beta t} - e^{-\alpha t}) \quad (3.24)$$

$$D = 1.0 - (A' + B + C) \quad (3.25)$$

ifadeleri elde edilir. Burada;

$\alpha = k_5 + k_6$ ve $\beta = k_1 + k_2 + k_3$ dür.

Öngörülen modellerin tepkime hız sabitleri regresyon analiz ile bulunmuş ve model 3 için bulunan tepkime hız sabitleri Tablo 2. 3' de verilmiştir.

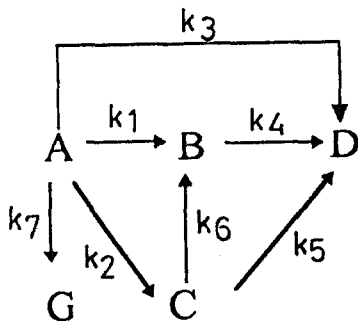
Tablo 2.3. Model 3 için tepkime hız sabitleri (saat⁻¹)

T (°C)	k ₁	k ₂	k ₃	k ₄	k ₅	k ₆
400	0.04546	0.07150	0.02646	0.00279	0.00284	0.00385
375	0.02697	0.05202	0.01870	0.00000	0.00183	0.00225
350	0.00789	0.01214	0.01214	0.00081	0.00269	0.00000

Tablo 2.3 'den de görüldüğü gibi k₁, k₂, k₃ Arrhenius tipi sıcaklık davranışı gösterirken k₄, k₅, k₆ bu tip davranışa uymamaktadır.

Angelova ve arkadaşları (1989) hidrojen verici olarak tetralinin kullanıldığı bomba tipi reaktörde Bulgaristan kahverengi kömürlerinin çözünme kinetiğini incelemişlerdir. Bu araştırmacılar Shalabi' nin önerdiği model 3' ü kullandıkları gibi bu modele ek olarak kömürden doğrudan gaz oluşumunu da ekleyerek aşağıdaki kinetik modeli de önermişlerdir.

Model 4



Model 4' e göre birinci merteye varsayımıla maddelerin tepkime hız ifadeleri aşağıdaki gibi verilebilir.

$$\frac{dA}{dt} = -(k_1 + k_2 + k_3 + k_7)A \quad (3.26)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1A + k_6C - k_4B \quad (3.27)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_1A - (k_5 + k_6)C \quad (3.28)$$

$$\frac{dD}{dt} = k_3A + k_5C + k_4B \quad (3.29)$$

$$\frac{dG}{dt} = k_7A \quad (3.30)$$

Araştırmacılar model 3 ile model 4 den elde edilen veriler ile deneysel verilerin farklarının kareleri toplamı Tablo 2.4' de verilmiştir

Tablo 2.4. Deneysel olarak ve modelden elde edilen derişimlerin farklarının kareleri toplamı (Angelova 1989)

	350 °C	375 °C	400 °C	425 °C	450 °C
Model 3	0.43701	0.32045	0.10389	0.18323	0.16277
Model 4	0.25309	0.12599	0.05676	0.02171	0.01417

Tablo 2.4'den de görüldüğü gibi model 4 , farkların kareleri toplamını daha küçük vermektedir. Bu da Model 4 ün deneysel sonuçlarla daha uyumlu olduğunu gösterir.

2.6. Kömürlerin Yüzey Alanları

Kömürün davranışlarını, doğrudan ve çok hızlı olarak etkileyen özellikler arasında gözeneklilik gelir. Kömürlerin yanma, gazlaştırma ve sıvılaştırma proseslerinde kömürlerin üç boyutlu çapraz bağlı makromoleküler ve gözenekli yapısı büyük önem taşımaktadır (Kirov et al 1966, O'Shea and Sargent 1966). Bir kömür dönüşüm prosesinde, kömür sıvılaştırma çözücüsünün gözeneklere girmesi ve kömür maddelerinin bu gözeneklerden geri çıkması çözünme olayına önemli derecede etki etmektedir. Bu yüzden kömürlerin yüzey alanının değeri ve büyüklüğü kömür dönüşüm prosesleri için önemli bir parametredir. Gözenekli katıların yüzey alanlarını ölçmek için değişik yöntemler kullanılmaktadır.

Bunlar;

1. Sıvı ile doyurma yöntemi
2. Helyum-civa yöntemi
3. Erime noktası düşmesi yöntemi
4. Kaynama noktası yükselmesi yöntemi
5. Islanma ısısı yöntemi
6. Adsorpsiyon yöntemi
7. Kılcal yoğunlaşma yöntemi

olarak sınıflandırılmaktadır(Sarıkaya 1981).

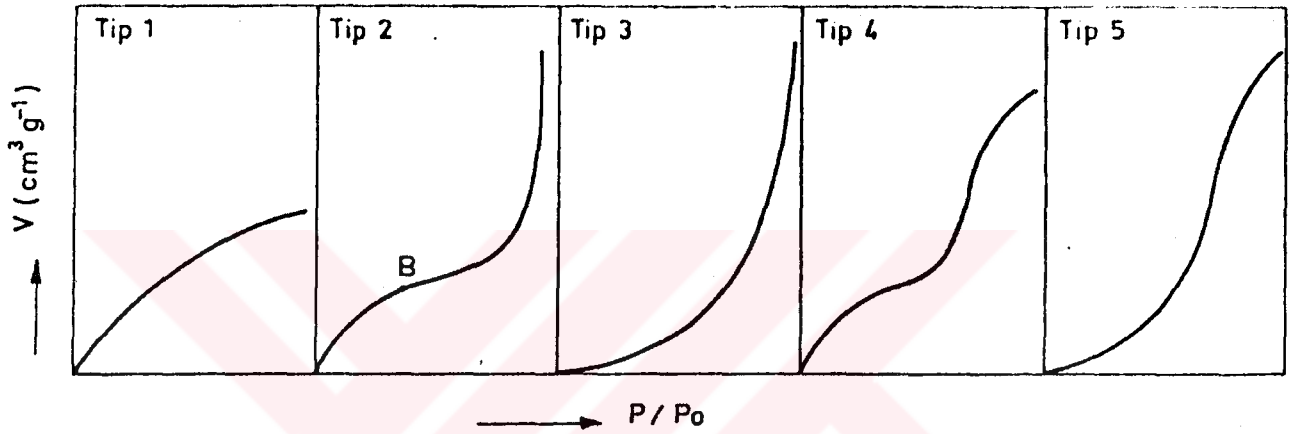
Kömürün yüzey alanı ve gözenekliliğin bulunmasında en çok başvurulan yöntem adsorpsiyondur. Gaz adsorpsiyonu ile yüzey alanı hesabı için, kömür yüzeyinin adsorplanan madde molekülleri tarafından tamamen tek tabakalı olarak kaplanması gerekir. Bunun için gerekli molekül sayısına “ tek tabaka kapasitesi” denir. Pratikte, molekül sayısı yerine, tek tabaka ile kaplamak için gerekli adsorplanan madde hacmi kullanılır ve V_m ile gösterilir. Birimi genellikle cm^3 olan V_m değeri, 22400 (ideal bir gazın normal koşullarda bir molünün cm^3 hacmi) e bölünüp, Avogadro sayısı ile çarpılırsa gerekli molekül sayısı bulunur. Bu sayı, adsorplanan tek bir molekülün kapladığı alan ile çarpılırsa, yüzey alanı elde edilir.

Kömürler ile yapılan çalışmalarda V_m 'in bulunması amacıyla en çok BET ve Dubinin- Polanyi adsorpsiyon eşitlikleri kullanılmaktadır. Bu iki eşitlik arasında da BET eşitliği daha kullanışlı olmasından dolayı daha çok kullanılmaktadır. BET eşitliğinin ifadesi şu şekildedir (Sarıkaya 1981);

$$\frac{P/P_0}{v(1-P/P_0)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)}{V_m c} \frac{P}{P_0}$$

Burada, P_0 adsorpsiyon basıncını, P denge basıncını, v denge basıncında adsorplanan hacmi, V_m tek tabaka kapasitesini ve c adsorpsiyon ısısını göstermektedir. Bu eşitlik $0.35 \geq P/P_0 \geq 0.05$ aralığında geçerlidir. Adsorpsiyon için en çok N_2 , CO_2 , Ar, Ne, Xe, Kr, CH_3OH ve su buharı kullanılmaktadır. Ancak bunlar arasında en çok N_2 ve CO_2 kullanılmaktadır.

Adsorplayan ve adsorplanan moleküller arasındaki etkileşmelere bağlı olarak beş değişik tip adsorpsiyon izotermi olduğu öne sürülmüştür (Brunauer et al 1940). Bu adsorpsiyon izotermi Şekil 2.10' da verilmiştir.



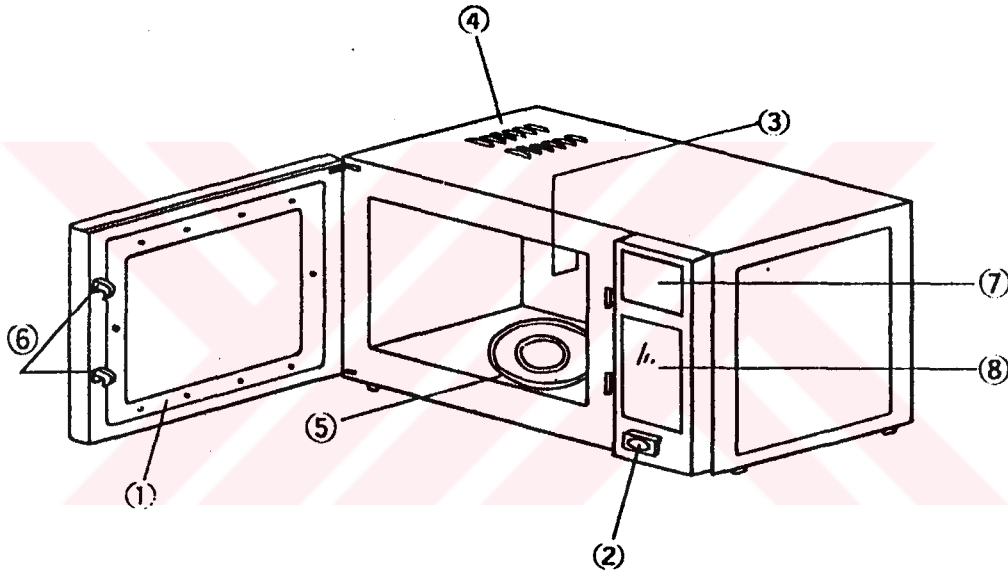
Şekil 2.10. Adsorpsiyon izotermi

Tip 1, tek tabakalı adsorpsiyona karşılıktır. Kimyasal adsorpsiyonda da bu tip bir izoterm elde edilir. Tip 2 ve Tip 3, çok tabaka oluşumunu gösterir. Bazı durumlarda, doygunluk basıncına erişilmeden önce, küçük gözeneklerde ve kılcallarda adsorplanan madde yoğunlaşır. O takdirde, Tip 4 veya Tip 5' de görülen adsorpsiyon izotermi elde edilir. Bu adsorpsiyon izotermi açıklanması için çok sayıda eşitlik türetilmişse de daha önce de belirtildiği gibi en çok BET ve Dubinin-Polanyi eşitlikleri kullanılmaktadır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Deney Sistemi

Kömürlerin tetralindeki hidrojenasyon çalışmalarında enerji kaynağı olarak kullanılan mikrodalga fırının şeması Şekil 3.1' de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Hidrojenasyon çalışmalarında kullanılan mikrodalga fırın

Mikrodalga fırın;

1. Pencere
2. Kapı açma düğmesi
3. Fırın Lambası
4. Gaz çıkış ızgarası

5. Hidrojenasyon süresince dönen taşıyıcı
6. Kapı güvenlik kilitleri
7. Dijital ekran
8. Dokunmatik güç ve süre programlama paneli

bölmelerinden oluşmaktadır. Mikrodalga fırının teknik özellikleri aşağıdaki gibidir.

Güç kaynağı	220 V
Güç harcaması	1000 W
Çıkış gücü	650 W
Mikrodalga frekansı	2,45 GHz

3. 2. Yüzey Alanı Ölçümleri

Kümlerinin yüzey alanı ölçümlerinde hacimsel adsorpsiyon düzeneği kullanılmıştır. Deney düzeneği Şekil 3.2' de gösterilmiştir. Sistem başlıca gaz depolama balonları, örnek üzerine gönderilen gazın miktarını bulmaya yarayan gaz alma büreti ve manometre (A), örnek üzerinde adsorplanmadan kalan gazın denge basıncını ölçmek için manometre (B), adsorpsiyon sıcaklığını sağlayan sabit sıcaklık banyosu (C), gaz uzaklaştırma ısıtıcısı (D), vakum pompası (E), difüzyon pompası (F) bölümlerinden oluşmaktadır.

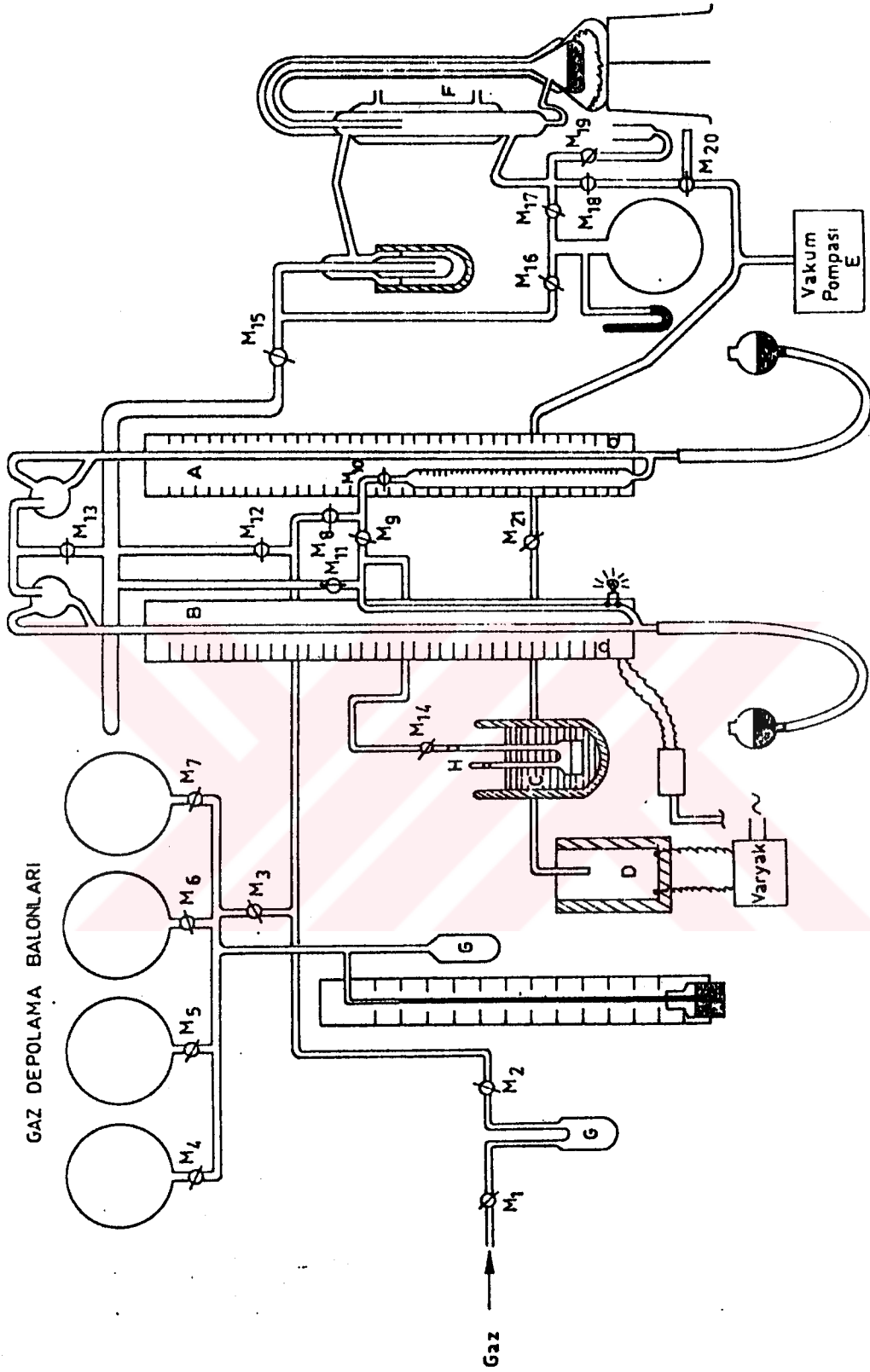
3.3. Deneylerde Kullanılan Kömür Örnekleri ve Hazırlanması

Deneylerde 8 linyit ve 1 taş kömürü (Bolu-Göynük, Beypazarı, Elbistan, Muğla-Yatağan, Seyitömer, Tunçbilek , Soma-Merkez, Aydın-Yeniçeltek ve Zonguldak) Maden Tetkik ve Araştırma Enstitüsünden (MTA) sağlanmıştır.

Yaklaşık 5-12 cm tanecik boyutlu parçlardan oluşan 15' er kg kadar kömür numuneleri önce çeneli kırıcıda 0.5-1 cm paraçacık boyutuna kadar kırılmıştır. Sonra laboratuvar tipi bilyalı değirmende öğütölüp elenmiştir. 0.2 mm tanecik boyutunun üzerindeki kısım tekrar öğütölüp elenerek hepsinin bu boyutun altına düşmesi sağlanmıştır. Havada kurtulmuş olan bu örnekler, deneylerde kullanılmak üzere ağzı kapaklı şişelerde saklanmıştır.

3.4. Temel Kimyasal Maddeler

Hidrojenasyon deneylerinde tetralin ve oluşan ürünlerin fraksiyonlara ayrılmasında tetrahidrofuran (THF), toluen, ve n-hegzan kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan bu kimyasal maddelerin hepsi Merck' dir ve destillenmeden kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Gaz adsorpsiyon düzeneği

3.5. Deneyin Yapılışı

3.5.1. Hidrojenasyon deneyleri

Kömürlerin tetralindeki hidrojenasyonu %100 güçte çalışan ve bu güçte frekansı 2,45 GHz olan mikrodalga fırında gerçekleştirilmiştir. Hidrojenasyon deneylerini 4 bölümde incelemek mümkündür. Bunlar:

1. Mikrodalga enerji etkisiyle kömür dönüşümü ve kömür özellikleri arasındaki ilişkileri incelemek amacıyla gerçekleştirilen deneyler. Bu bölümdeki deneyler kömür/çözücü oranı 1/4 seçilerek gerçekleştirilmiş ve dokuz Türk kömürü kullanılmıştır. 5,00 g kömür numunesi ve 20,00 g tetralin ağzı açık bir behere konulmuş ve %100 güçte çalışan mikrodalga fırında 10 dk süreyle hidrojenasyona tabi tutulmuştur.
2. Kömür/çözücü oranının 1/4 olduğu durumda hidrojenasyon verimine sürenenin etkisini incelemek amacıyla gerçekleştirilen deneyler.
3. Hidrojenasyon verimine kömür/çözücü oranının etkisini incelemek amacıyla gerçekleştirilen deneyler.
4. Kömür/çözücü oranının 1/8 olduğu durumda hidrojenasyon verimine sürenin etkisini incelemek amacıyla gerçekleştirilen deneyler olarak gruplandırılabilir.

Birinci grup deneylerde incelenen dokuz kömürden altısı seçilerek ikinci, üçüncü, dördüncü grup deneyler gerçekleştirilmiştir. İkinci ve dördünü grup 5,00 g kömür alınarak 2, 4, 6, 8, 10 dk süreyle, üçüncü grup deneyler ise kömür

yine 5,00 g olacak şekilde, 10 dk süreyle, kömür/çözücü oranı 1/4, 1/5, 1/6, 1/7 ve 1/8 olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu gruptaki deneyler de %100 güçte çalışan mikrodalga fırında ve ağzı açık beherde yapılmıştır.

3.5.2. Yüzey alanı ölçüm deneyleri

Yüzey alanı ölçüm deneylerinden önce dokuz farklı kömür numunesi vakum etüvünde 24 saat süreyle 60 °C sıcaklıkta kurutulmuş ve daha sonra 10^{-4} torr basınç ve 150 °C sıcaklıkta 4 saat süreyle gaz uzaklaştırma işlemine tabi tutulmuştur.

Deneyler Şekil 3.2' de gösterilen sistemde -196 °C 'de N₂ adsorpsiyonu ile gerçekleştirilmiş ve aşağıdaki işlem basamakları izlenmiştir. Adsorpsiyonda kullanılacak gaz, gaz depolama balonlarından birine alınır. Gaz depolama balonları doldurulduktan sonra M₁ ve M₂ muslukları kapatılır. Deneye hazır örnek (H) ile gösterilen kısımdan sisteme bağlanır ve M₃ ve M₄ muslukları dışındaki tüm musluklar açılarak, tüm sisteme vakum uygulanır. vakum işlemi bitince bir süre beklenerek manometrelerdeki civa düzeyleri gözlenerek sistemde kaçak olup olmadığı incelenir. Kaçak olmadığı saptandıktan sonra tüm musluklar kapatılır. M₃ ve M₄ muslukları açılarak sisteme gaz girişi sağlanır. Daha sonra M₈ ve M₁₀ muslukları açılarak, gaz büretine bir miktar gaz alınır. Hacmi 107,7 cm³ olan bu bürete alınan gazın basıncı manometre ile ölçülür ve bu değer P₁ olarak gösterilir. M₈ musluğu kapatılır, M₉ musluğu bir an açılıp tekrar kapatılarak örnek üzerine gaz gönderilir. Gaz alma büretindeki basınç tekrar ölçülerek, bu değer P₂ olarak kaydedilir. Denge durumuna ulaşıldığında denge basıncı manometre (B) ile ölçülür. Denge basıncı P ile gösterilir. Denge basıncı okunduktan sonra aynı işlemler tekrarlanarak deneye devam edilir. Bu arada her bir gaz gönderme işlemi için P₁ değeri, bir önceki gaz gönderme

işlemi için P_2 değeri olur. Büretteki gazın basıncı azalırsa, depolama balonlarından gaz alınır. Numune üzerine gaz gönderme işlemine denge basıncı değişmeyene kadar devam edilir.

Adsorplanan gazın normal koşullara indirgenmiş hacmi aşağıdaki gibi hesaplanmıştır. Örnek üzerine gönderilen gazın normal koşullardaki hacmi V_1 , örnek üzerinde adsorplanmadan kalan ve ölü hacmi dolduran gazın hacmi ise V_2 dir. Deney düzeneğindeki gazın hacmi $107,7 \text{ cm}^3$ ve ölü hacim (örneğin bulunduğu kap ile gaz alma bütretinin musluğu arasındaki hacim) $33,1 \text{ cm}^3$ olduğundan tanımlar gereği V_1 ve V_2 aşağıdaki eşitliklerden hesaplanır.

$$V_1 = 107,7 \frac{(P_1 - P_2) 273}{(273 + t) 760} \quad (3.4.1)$$

$$V_1 = 33,1 \frac{P \cdot 273}{(273 + t) 760} \quad (3.4.2)$$

Bu eşitliklerde t deneyin yapıldığı odanın sıcaklığıdır. İşlem sayısı sol alt indis ile gösterildiğinde, adsorplanan gazın normal koşullardaki hacmi;

1. gaz gönderme işlemi için $V_1^a = {}_1V_1 - {}_1V_2$
 2. gaz gönderme işlemi için $V_2^a = {}_2V_1 + {}_1V_2 - {}_2V_2$
 3. gaz gönderme işlemi için $V_3^a = {}_3V_1 + {}_2V_2 - {}_3V_2$
 - n. gaz gönderme işlemi için $V_n^a = {}_nV_1 + {}_{(n-1)}V_2 - {}_nV_2$
- bağıntıları ile bulunur. Adsorplanan gazın hacmi

$$\Sigma V_n^a = V_1^a + V_2^a + \dots + V_n^a \quad \text{dir.}$$

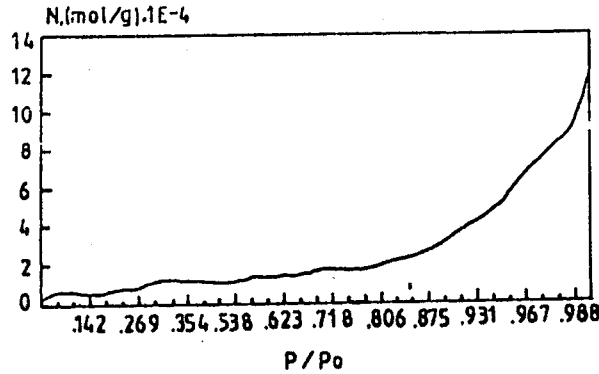
Deneyde kullanılan örneğin kütlesine m dersek, birim kütle için adsorblanan hacim

$$v = \Sigma V_n^a / m$$

olacaktır. Bu şekilde hesaplanmış v değerleri, P/P_0 basınç oranlarına karşı grafiğe geçirilirse adsorpsiyon izotermi çizilmiş olur. Bu izotermilerden yararlanarak tek tabaka kapasitesi v_m bulunur ve bu değerden yararlanarak da yüzey alanı,

$$A = (v_m/22400)N_A S$$

bağıntısından bulunur. Burada N_A Avogadro sayısını S ise adsorplananın bir tek molekülünün en sık küresel istiflenmede kapladığı alandır. Bu değer N_2 için $16,2 (A^\circ)^2$ dir. Şekil 3.3' de kullanılan kömürlerden Elbistan linyiti için tipik adsorpsiyon izotermi gösterilmiştir.



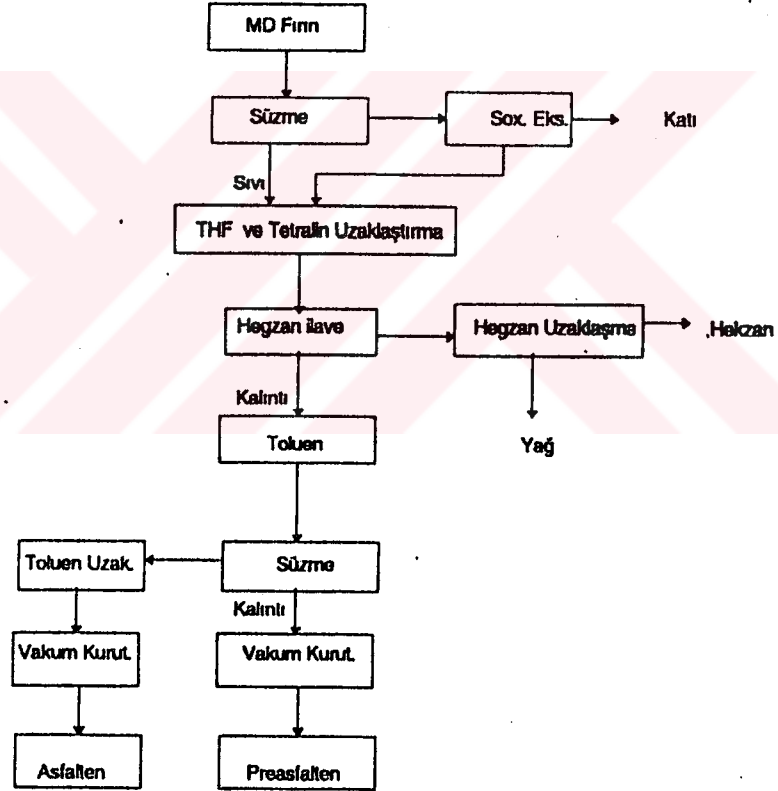
Şekil 3.3. Elbistan linyitinin adsorpsiyon izotermi

3.5.3. Kömür sıvı ürünlerinin fraksiyonlarına ayrılması

Kömür sıvı ürünlerinin fraksiyonlara ayrılması için kullanılan ve daha kısa süre alan yöntem, Artok et al (1992) ve Joseph (1991)' in kullandıkları fraksiyonlama yöntemleri modifiye edilerek Araştırma Laboratuvarımızda geliştirilmiştir ve ayırma şeması Şekil 3.4' de verilmiştir. Değişik sürelerde ve kömür/çözücü oranlarında mikrodalga fırında tetralin ile hidrojenasyona tabi tutulan karışım, süzülerek sıvı ve katı ürünlere ayrılmıştır. Katı, THF ile Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutularak yıkanmış ve ilk süzüntü ile yıkama sonucu elde edilen süzüntü ile birleştirilmiştir. Bu karışımda bulunan THF ile tetralin uzaklaştırılarak karışım yaklaşık 10 ml'ye deriştirilmiştir. Deriştirilen bu karışıma 200 ml hegzan ilve edilip, bir gün süreyle bekletilerek yağların hegzanda çözünmesi sağlanmıştır. Hegzanda çözünen yağlar mavi band süzgeç keğidında süzülerek asfalten ve preasfaltenlerden ayrılmıştır. Süzüntüde bulunan hegzan döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılmış ve geri kalan ürünler vakum etüvünde 100 °C' da kurutma işlemine tabi tutularak yağlar elde edilmiştir. Hegzanda çözünmeyen ürünlerin üzerine 200 ml toluen ilave edilmiş ve yine 24 saat bekletilerek asfaltenlerin toluende çözünmesi sağlanmıştır. Karışım süzme işlemine tabi tutularak asfaltenler, preasfaltenlerden ayrılmıştır. Toluen-asfalten karışımında bulunan toluen, döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılarak asfaltenler elde edilmiştir. Toluende çözünmeyen ürünler ise preasfalten olarak alınmıştır.

$$\% \text{Toplam dönüşüm} = \frac{\text{Kömür(kkt)} - \text{Artık(kkt)}}{\text{Kömür(kkt)}} \cdot 100$$

$$\%(\text{Asfalten, Preasfalten, Yağ}) = \frac{(\text{Asfalten, Preasfalten, Yağ})}{\text{Kömür(kkt)}} \cdot 100$$



Şekil 3.4. Kömür sıvı ürünlerini fraksiyonlarına ayırma akım şeması

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Deneysel çalışmalarda kullanılan dokuz farklı Türk kömürünün kısa ve elementel analizleri Tablo 4.1 ve 4.2' de verilmiştir. Kısa analizler (ISO 1015, ISO 1171, ASTM 3714) standartlarına göre gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.1. Türk kömürlerinin kısa analizleri

Kömür	Kısa Analiz			
	Nem	Kül	Uçucu Madde	Sabit Karbon
Bolu-Göynük	21,20	42,19	19,59	17,09
Elbistan	19,40	30,69	31,10	18,81
Seyitömer	11,76	39,80	25,24	23,20
Beypazırı	13,90	37,77	25,10	23,23
Muğla-Yatağan	13,20	16,01	37,80	32,99
Tunçbilek	8,20	16,45	28,80	46,55
Soma-Merkez	10,40	6,95	32,10	50,55
Aydın-Yeniçeltek	4,60	31,00	29,40	34,94
Zonguldak	1,74	13,00	19,26	66,00

Tablo 4.2. Türk kömürlerinin elementel analizi

Kömür	Elementel Analiz (kkt)				
	C	H	N	S	O
Bolu-Göynük	60,97	5,57	1,69	3,34	28,43
Elbistan	61,22	5,91	1,91	5,66	25,30
Seyitömer	61,45	5,72	2,36	2,66	24,81
Beypazarı	62,50	5,29	2,07	9,14	21,00
Muğla-Yatğan	65,31	5,10	1,46	5,47	22,66
Tunçbilek	71,90	5,37	2,60	3,24	16,89
Soma-Merkez	72,63	5,24	1,05	1,45	19,63
Aydın-Yeniçeltek	73,95	5,81	2,77	2,29	15,18
Zonguldak	88,29	5,24	1,01	0,61	4,85

Elementel analizler incelendiğinde Bilimsel sınıflandırmaya göre, Bolu-Göynük, Elbistan, Seyitömer ve Muğla-Yatağan kömürlerinin linyit sınıfına, Tunçbilek, Soma-Merkez ve Aydın-Yeniçeltek'in alt bitümlü Zonguldak'm ise bitümlü kömür sınıfına girdiği görülmektedir.

Kömür özellikleri ile BET yöntemine göre elde edilen yüzey alanları Tablo 4.3'de, 1/4 kömür/çözücü ortamında, %100 mikrodalga gücünde ve 10 dakika süreyle bu kömürlerden elde edilen sıvı ürün verimleri Tablo 4.4' de verilmiştir.

Tablo 4.3'de verilen kömür özellikleri ile bu kömürlerden elde edilen ve Tablo 4.4'de verilen sıvı ürün verimleri arasındaki ilişkileri incelemek amacıyla kömür özellikleri-dönüşüm grafikleri çizilmiştir.

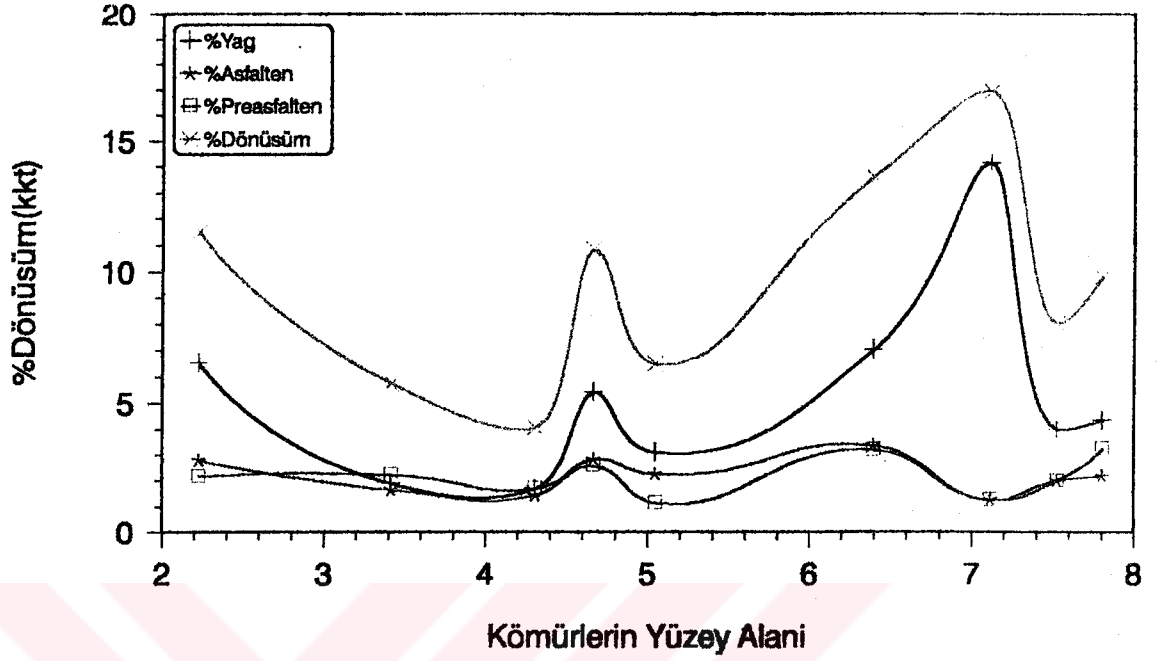
Tablo 4.3. Kömür özellikleri ve yüzey alanları

Kömür	Kömür Özellikleri						
	C	O	H	H/C	O/C	Kül	N ₂ BET Yüzey Alanı (m ² /g)
Bolu- Göynük	60,97	28,43	5,57	0,091	0,47	42,19	7,81
Elbistan	61,22	25,30	5,91	0,096	0,41	30,69	7,53
Seyitömer	61,45	27,81	5,72	0,093	0,45	39,80	7,12
Beyşehir	62,50	21,00	5,29	0,85	0,34	37,77	6,40
Muğla- Yatağan	65,31	22,65	5,10	0,078	0,35	16,01	5,05
Tunçbilek	71,90	16,19	5,37	0,075	0,23	16,45	4,67
Soma- Merkez	72,63	19,63	5,24	0,072	0,27	6,95	4,31
Aydın- Yeniçeltek	73,95	15,18	5,81	0,078	0,21	31,00	2,23
Zonguldak	88,29	4,85	5,24	0,059	0,05	13,00	3,42

Tablo 4.4. Kömürlerin sıvı ürün verimleri (kkt)

Kömür	%Yağ	%Asfalten	%Preasfalten	%Dönüşüm
Bolu-Göynük	4,36	2,18	3,27	9,81
Elbistan	4,01	2,00	2,00	8,01
Seyitömer	14,15	1,24	1,24	16,93
Beypazarı	7,03	3,37	3,21	13,61
Muğla-Yatağan	3,11	2,26	1,13	6,50
Tunçbilek	5,41	2,84	2,58	10,83
Soma-Merkez	1,69	1,42	1,69	4,08
Aydın-Yeniçeltek	6,52	2,80	2,17	11,49
Zonguldak	1,88	1,64	2,23	5,75

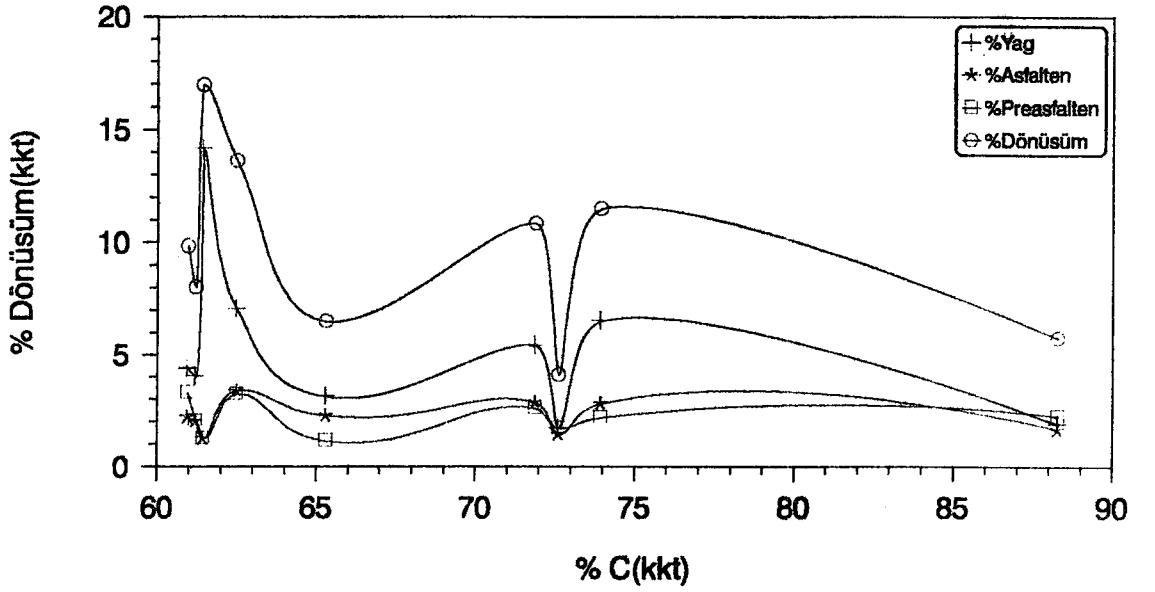
Şekil 4.1. Kömürlerin yüzey alanları ile dönüşüm oranları arasındaki ilişkiyi göstermektedir.



Şekil 4.1. Kömürlerin dönüşümünün yüzey alanı ile değişimi

Şekilden de görüldüğü gibi yüzey alan ile dönüşüm arasında iyi bir ilişki yoktur. Yüzey alanı arttıkça kömür dönüşümünün artacağı düşünülse de, grafikten de görüldüğü gibi böyle bir ilişki görülmemiştir. Bu da bazı kömürlerin gözenek çaplarının küçük olması ve dolayısıyla tetralinin bazı gözeneklere girmesini engellediğini ya da kömürlerin sıvılaştırılmasında kömürde bulunan fonksiyonel grupların ve radikal oluşum hızı gibi parametrelerin daha etkili olduğunu gösterebilir.

Şekil 4.2 kömürlerin karbon yüzdesi ile dönüşüm arasındaki ilişkiyi göstermektedir.



Şekil 4.2. Karbon yüzdesi ile dönüşümün değişimi

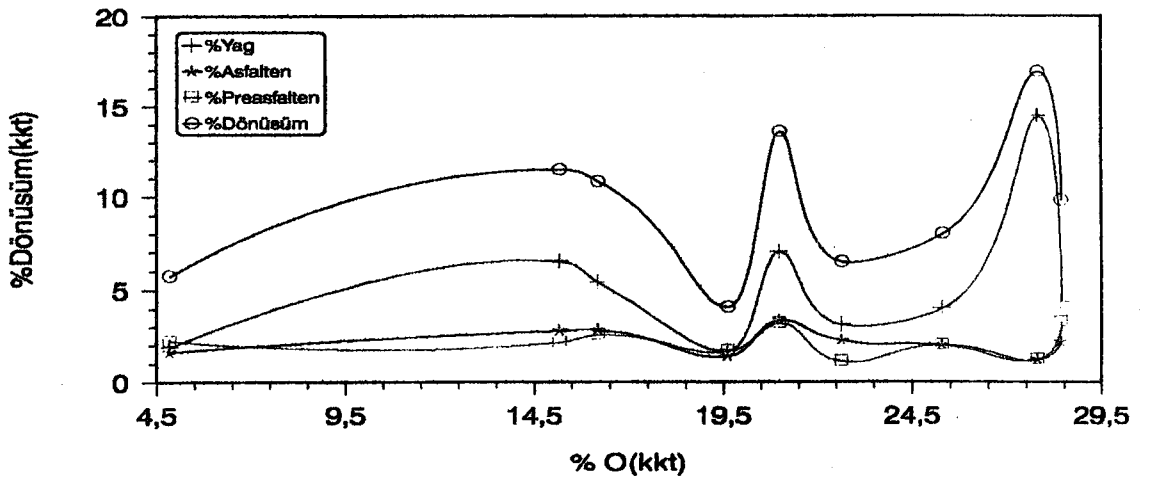
Karbon yüzdesi ile dönüşüm oranı arasında iyi bir ilişki görülmemekle birlikte, %C (kkt)'un 62 değerinde değerinde bir maksimum görülmekte ve %C (kkt)'un 72 değerinde ise ani bir azalma görülmektedir. Bu maksimum ve ani azalma veren kömürler diğer kömürlerle kıyaslandığında, maksimum dönüşümü veren kömürün en yüksek kül içeriğine diğer kömürün ise en düşük kül içeriğine sahip olduğu görülmektedir.

Abdel-Baset et al (1978) kömürlerin karbon içerikleri ile tetralindeki dönüşümü arasındaki ilişkiyi incelemiş ve iyi bir korelasyon elde edememişlerdir. Bu araştırmacılar çalışmalarında karbon içeriği %72-87 arasında değişen kömürleri kullanmışlar ve en yüksek dönüşümlerin %82-85 karbon içerikli kömürlerden elde edildiğini belirtmişlerdir. %C ile dönüşüm arasında bir ilişki görülmemekle birlikte, sıvılaştırma çözücüsüne ve sıvılaştırma koşullarına bağlı olarak, en yüksek verimle sıvılaştırılabilecek kömürün belirlenmesi açısından bu ilişkilerin incelenmesi büyük önem taşımaktadır. Bu sonuçlar kömürlerin reaktivitesinin belirlenmesinde %C'ın iyi bir ölçüm aracı olmadığını göstermektedir.

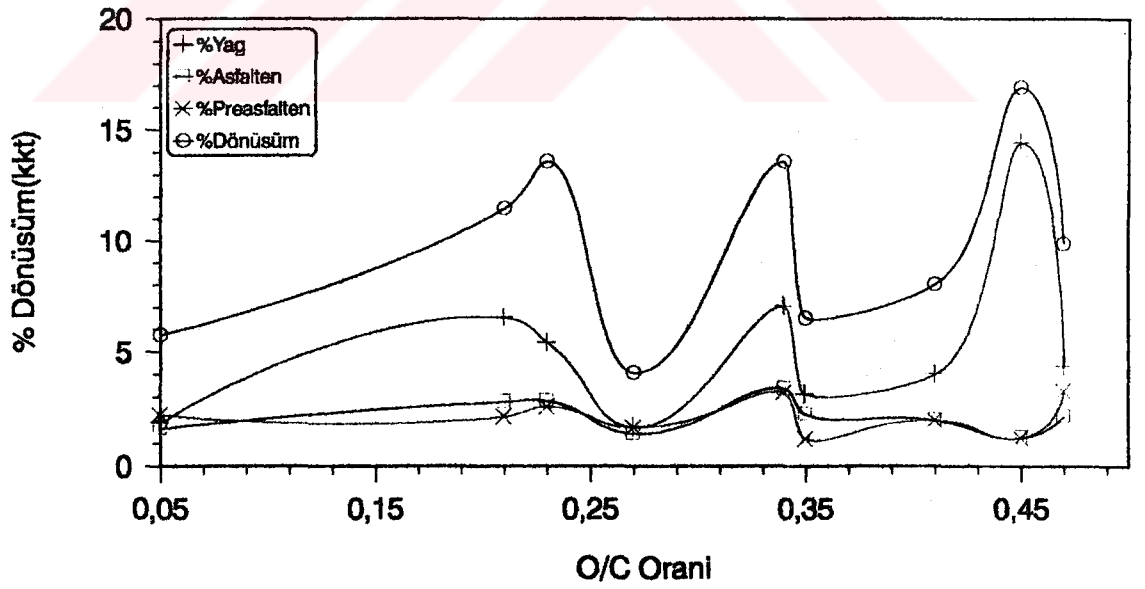
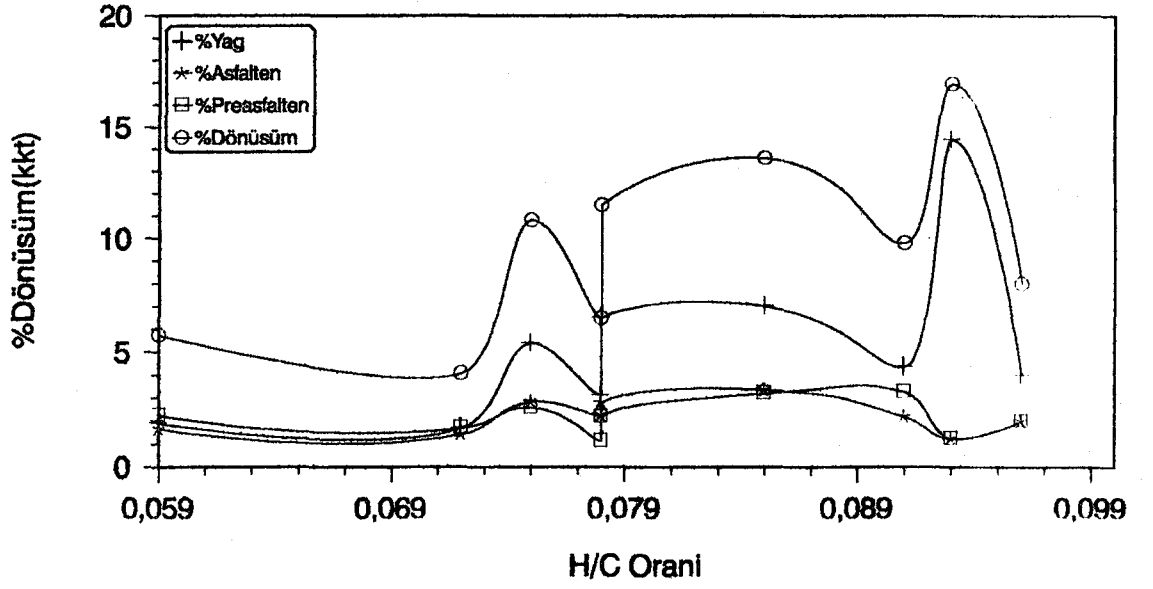
Şekil 4.3-4.5 sırasıyla %O, H/C ve O/C ile dönüşüm arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Her üç şekilden de görüldüğü gibi dönüşüm ile bu özellikler arasında iyi bir korelasyon elde edilememiştir. Bu özelliklerin bazı değerlerinde dönüşüm oranlarında maksimum noktalar bazı değerlerinde ise minimum noktalar görülmektedir. Toplam dönüşümdeki eğilim, benzer olarak yağ, asfalten ve preasfalten de görülmektedir.

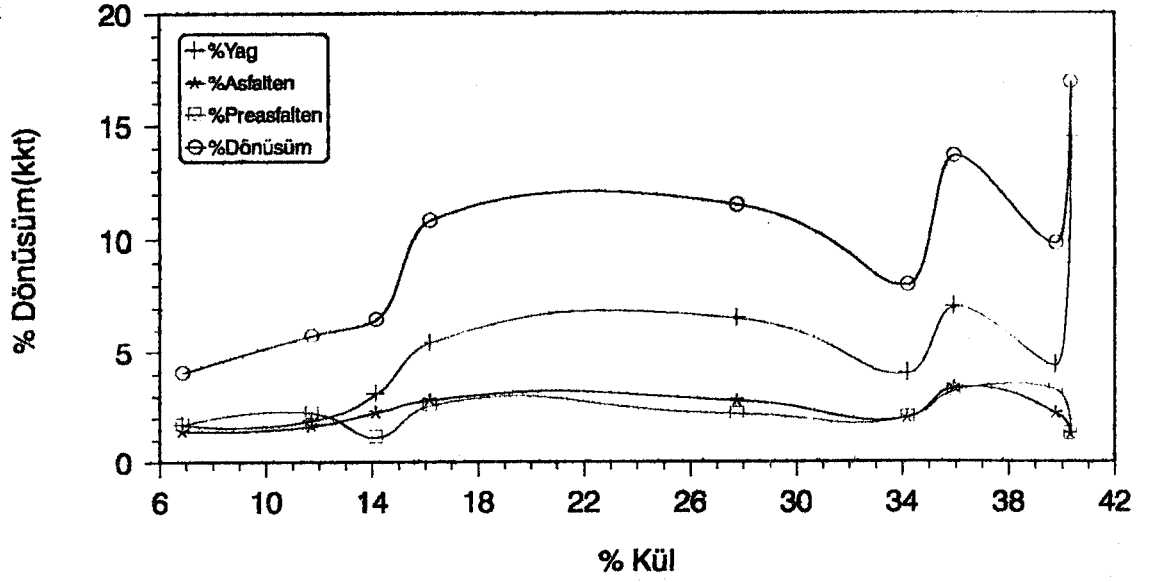
Literatürde, yukarıda belirtilen özellikler ile dönüşüm arasında ilişki olduğu belirtilmektedir (Whitehurst et al 1980). Ancak bu çalışmalarda kullanılan kömürler bitümlü kömürlerdir. Bu çalışmada kullanılan kömürler ise Zonguldak dışında hepsi linyittir.

Şekil 4.6 kömürlerin kül içeriği ile dönüşüm arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Kömürlerin kül içeriğinin artışı ile toplam dönüşüm ve yağ oluşumunun arttığı, asfalten ve preasfalten oluşumunun ise kül içeriğinin artışı ile önce arttığı ve sonra azalmaya başladığı görülmektedir. Literatürde de buna benzer ilişkiye rastlanmaktadır (Whitehurst et al 1981). Bu sonuçlar, kömürlerin sıvılaştırılmasında mineral maddelerin katalitik



Şekil 4.3. Dönüşümün %O ile değişimi





Şekil 4.6. Kömürlerin kül içeriği ile dönüşümün değişimi

etkisinin olduğunu açıkça göstermektedir. Bu durum, kömürlerin hidrojenasyon tepkimelerinde, mineral maddelerin hidrojen tüketimi ve kömür ve kömür ürünlerinin tepkimelerini katalizlemesiyle açıklanabilir. Yapılan çalışmalarda asit yıkamasıyla kömürlerden mineral madde uzaklaştırıldığında, kömür sıvı ürünlerinde orijinal kömüre göre azalma olduğu görülmüştür (Sögüt 1991, Whitehurst 1981).

4.1. Kömür Dönüşümüne Sürenin Etkisi

Kömür dönüşümüne, kömür özelliklerin etkisi incelendikten sonra bu kömürlerden Beypazarı, Bolu-Göynük, Muğla-Yatağan, Soma-Merkez, Tunçbilek ve Zonguldak kömürleri seçilerek dönüşümlerine sürenin etkisi incelenmiştir.

Hidrojenasyonla kömürlerin çözünürleştirilmesinde, kömür molekülünün ısı etkisiyle parçalanmasıyla oluşan serbest radikallerin, çözücünden hidrojen

atomu kopararak kararlı hale geldiği genellikle kabul edilmektedir. Bu olayı açıklamak üzere farklı araştırmacılar tarafından çeşitli mekanizmalar verilmiştir (Franz and Camaioni 1980b, Cassidy et al 1983, Collin et al 1983, King and Stock 1984, Mondragon et al 1984, Suziki et al 1985, Angelova 1989). Bu çalışmaların hepsinde enerji kaynağı olarak ısı kullanılmıştır.

Kömür sıvılaştırma mekanizmasının aydınlatılması için uygun yol, ürün dağılımının süreyle değişiminin incelenmesidir. Mikrodalga enerji etkisiyle, 4/1 çözücü/kömür oranında yukarıda verilen kömürlerden elde edilen sıvı ürün verimleri Tablo 4.5-4.10' da verilmiştir..

Tablo 4.5. 4/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömüründen elde edilen ürünlerin süreyle değişimi

Süre, dk	%Yağ(kkt)	%Asfalten(kkt)	%Preasfalten(kkt)	%Dönüşüm(kkt)
0	0,00	0,00	0,00	0,00
2	4,91	2,20	3,32	10,43
4	5,23	2,34	3,51	11,08
6	6,02	2,45	3,74	12,21
8	7,52	2,94	4,01	14,74
10	4,36	2,18	3,27	9,81

Tablo 4.6. 4/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömüründen elde edilen ürünlerin süreyle değişimi

Süre, dk	%Yağ(kkt)	%Asfalten(kkt)	%Preasfalten(kkt)	%Dönüşüm(kkt)
0	0,00	0,00	0,00	0,00
2	4,27	3,07	2,66	10,00
4	6,45	4,21	3,71	14,37
6	7,42	4,92	3,92	16,26
8	9,54	4,45	3,45	17,44
10	7,03	3,37	3,21	13,61

Tablo 4.7. 4/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömüründen elde edilen ürünlerin süreyle değişimi

Süre, dk	%Yağ(kkt)	%Asfalten(kkt)	%Preasfalten(kkt)	%Dönüşüm(kkt)
0	0,00	0,00	0,00	0,00
2	3,39	4,52	1,13	9,04
4	7,62	5,08	1,41	14,11
6	5,08	2,88	1,97	9,93
8	7,91	2,26	1,13	7,91
10	3,11	2,26	1,13	6,50

Tablo 4.8. 4/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömüründen elde edilen ürünlerin süreyle değişimi

Süre, dk	%Yağ(kkt)	%Asfalten(kkt)	%Preasfalten(kkt)	%Dönüşüm(kkt)
0	0,00	0,00	0,00	0,00
2	4,15	2,84	2,58	9,60
4	5,85	3,77	3,07	12,69
6	7,46	4,11	3,97	15,36
8	6,95	3,45	3,35	13,75
10	5,41	2,84	2,58	10,83

Tablo 4.9. 4/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömüründen elde edilen ürünlerin süreyle değişimi

Süre, dk	%Yağ(kkt)	%Asfalten(kkt)	%Preasfalten(kkt)	%Dönüşüm(kkt)
0	0,00	0,00	0,00	0,00
2	5,08	2,66	2,42	10,16
4	5,67	3,15	2,66	12,48
6	4,11	1,94	2,18	8,23
8	3,63	1,45	1,69	6,77
10	1,69	1,42	1,69	4,80

Tablo 4.10. 4/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömüründen elde edilen ürünlerin süreyle değişimi

Süre, dk	%Yağ(kkt)	%Asfalten(kkt)	%Preasfalten(kkt)	%Dönüşüm(kkt)
0	0,00	0,00	0,00	0,00
2	4,45	1,64	1,87	7,96
4	4,92	1,87	3,28	10,07
6	6,33	2,34	4,69	13,36
8	7,21	2,81	4,22	14,24
10	1,88	1,64	2,23	5,75

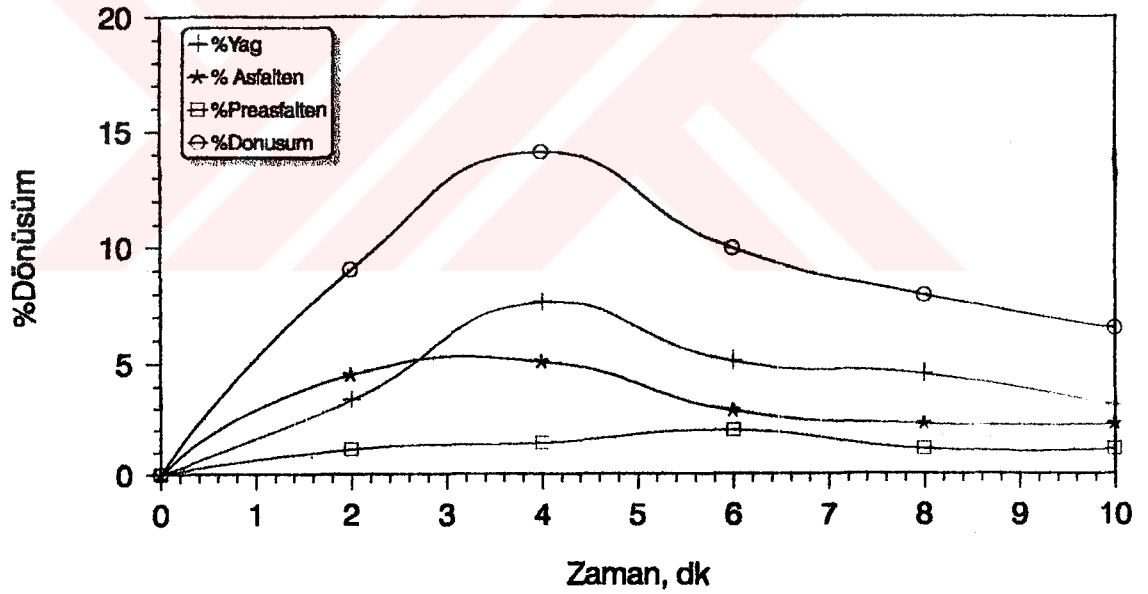
Tablo 4.5-4.10' da verilen deney sonuçları, sıvı ürün verimlerinin süreyle değişimini incelemek amacıyla grafiğe geçirilmiş ve grafikler Şekil 4.7-4.12' de verilmiştir.

Şekil 4.7-4.12, sıvı ürün verimlerinin (%Yağ, %Asfalten, %Preasfalten ve %Dönüşüm) sürenin artışıyla önce arttığını ve daha sonra azalmaya başladığını göstermektedir. Maksimum dönüşüm süresinin de kömürden kömüre farklılık gösterdiği görülmektedir. Bu durum , radikal oluşum hızlarının kömürlere göre farklılık göstermesinden kaynaklanabilir. Ayrıca oluşan ürünlerin büyüklük sırası Muğla-Yatağan, Soma-Merkez, Beypazarı, Tunçbilek kömürlerinde preasfaltenler < asfaltenler < yağlar olduğu halde, bu sıra Zonguldak ve Bolu-Göynük kömürlerinde asfaltenler < preasfaltenler < yağlar şeklinde değişmektedir.

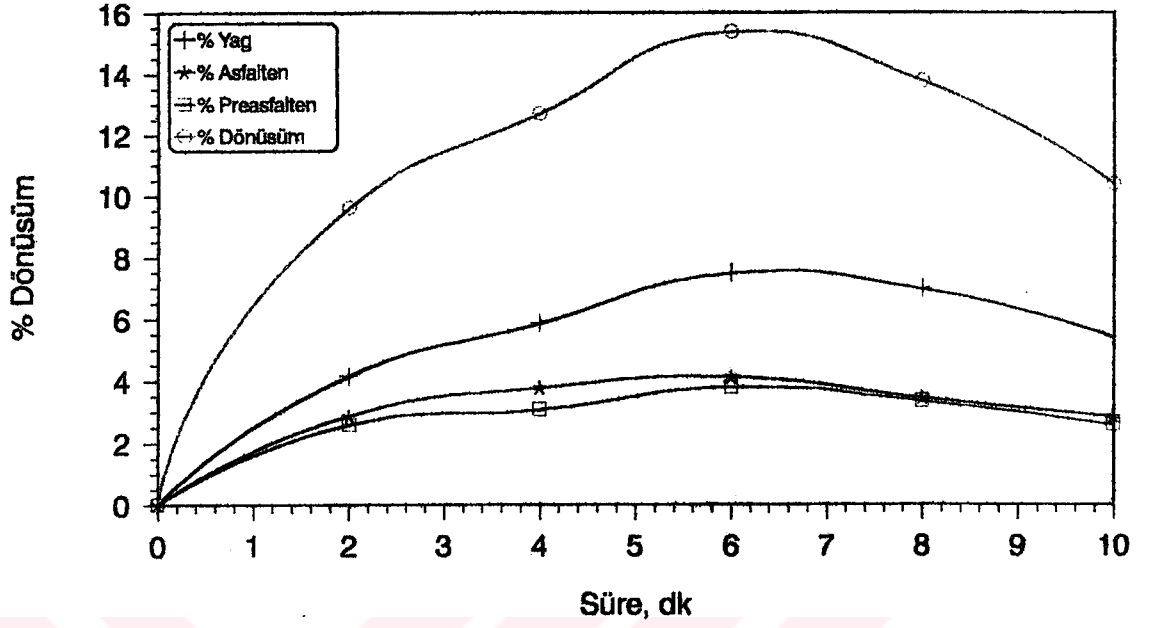
Şekil4.7-4.12'den görüldüğü gibi toplam dönüşüm Bolu-Göynük, Beypazarı ve Zongultak'da 8. dakikada, Tunçbilek'de 6. dakikada, Muğla-Yatağan ve Soma-Merkez'de 4. dakikada maksimum göstermektedir. Yağ oluşumunun maksimum olduğu süre tüm kömürler için toplam dönüşümle aynı olduğu halde asfalten ve preasfaltenler için farklılıklar göstermektedir. Ayrıca Muğla-Yatağan linyitinde, tepkimenin başlarında asfalten verimi yağ veriminden daha yüksek olduğu halde, ilerleyen tepkime sürelerinde asfalten

veriminden daha yüksek değerlere eriştiği görülmektedir. Bu da tepkimenin başlarında kömürden asfalttenlerin daha çok oluştuğunu göstermektedir.

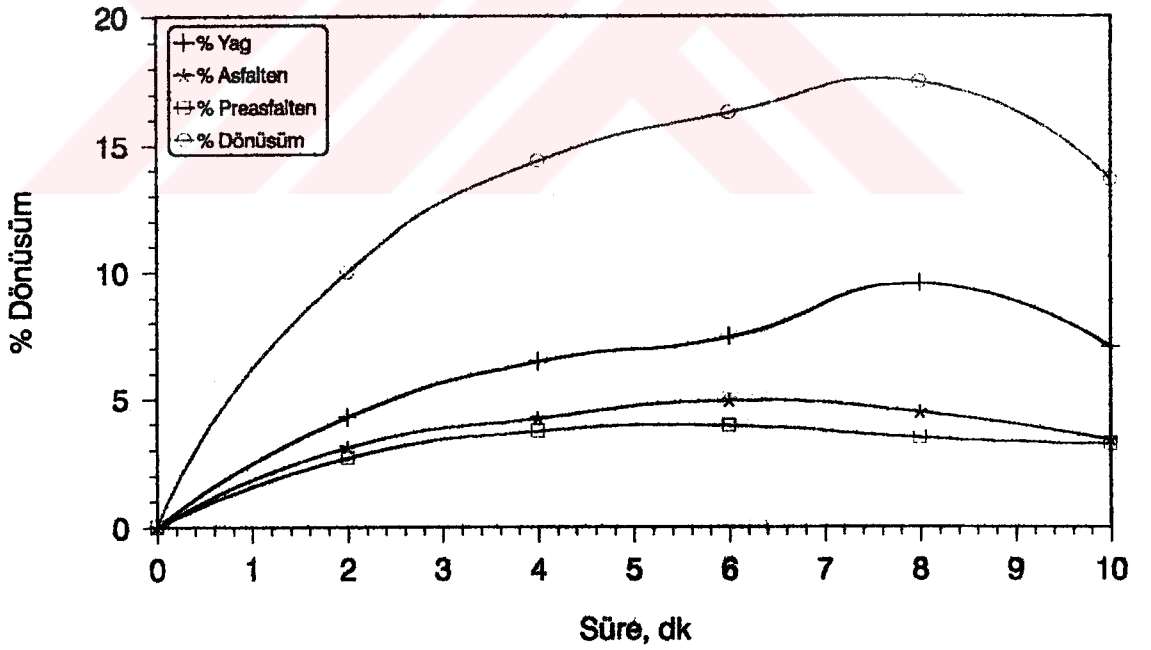
Kömür dönüşümlerinde sürenin artışıyla dönüşümlerin belli bir süreden sonra azalmaya başlaması, mikrodalga enerji etkisiyle oluşan kömür radikallerine tetralinin yeterince hidrojen sağlayamadığını ve oluşan bu radikallerin kendi aralarında tepkimeye girerek yeniden polimerleşme tepkimeleri olduğunu gösterebilir.



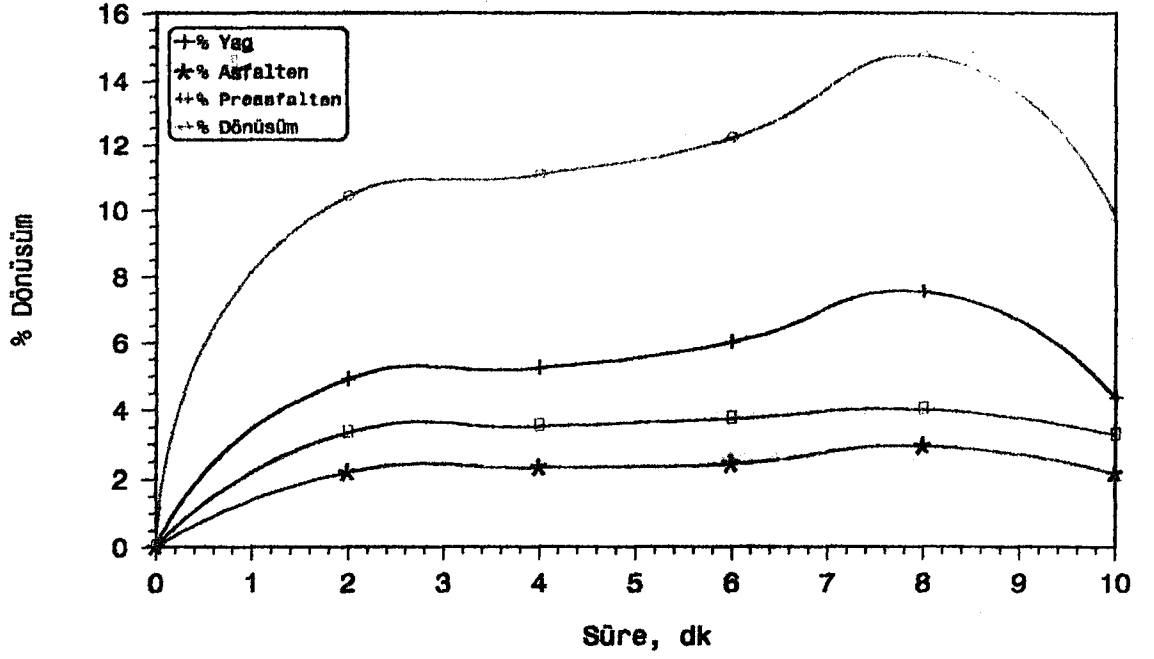
şekil 4.7. Muğla-Yatağan linyitinin dönüşümün süreyle değişimi
(zc/kömür oranı= 4/1)



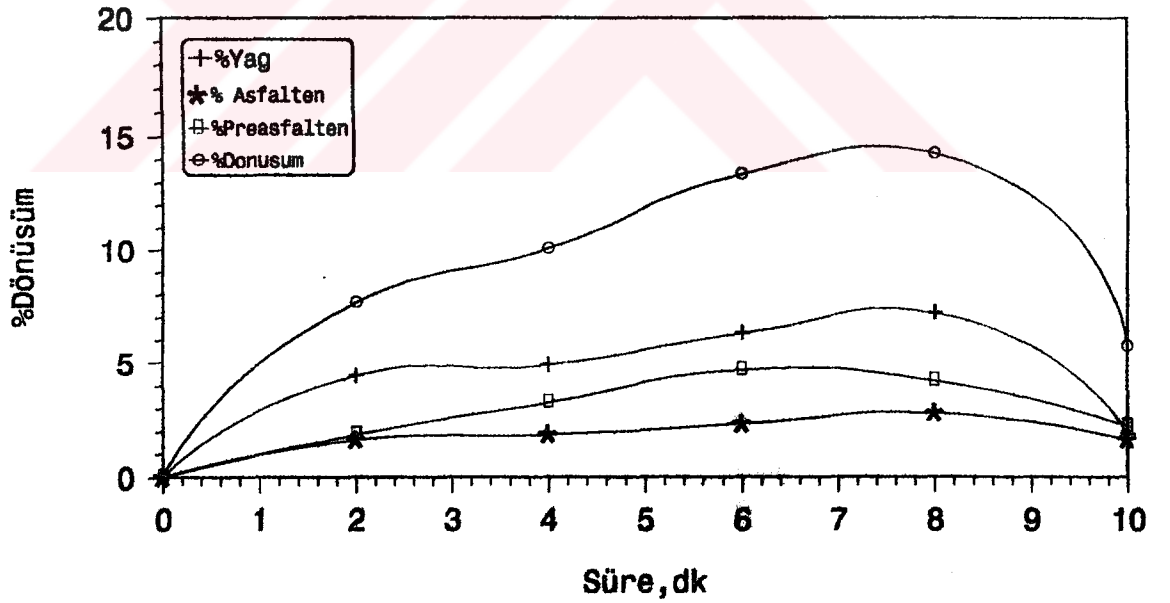
Şekil 4.8. Tunçbilek kömürünün dönüşümünün süreyle değişimi (çözücü/kömür oranı= 4/1)



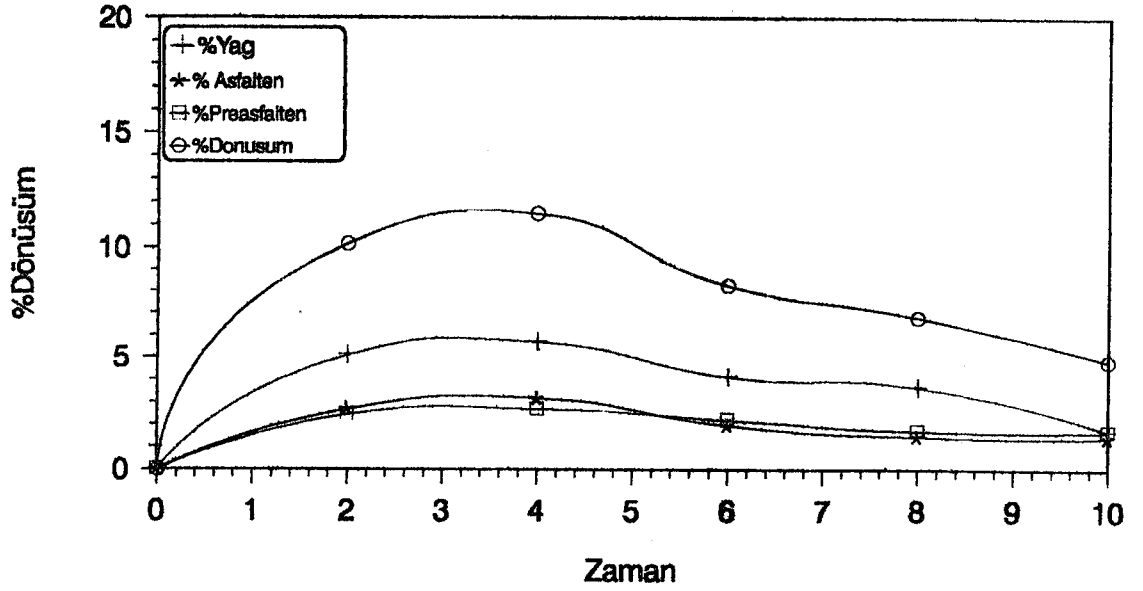
Şekil 4.9. Beypazarı kömürünün dönüşümünün süreyle değişimi (çözücü/kömür oranı= 4/1)



Şekil 4.10. Bolu-Göynük kömürünün dönüşümünün süreyle değişimi, (çözücü/kömür oranı= 4/1)



Şekil 4.11. Zonguldak kömürünün dönüşümünün süreyle değişimi (çözücü/kömür oranı= 4/1)



Şekil 4.12. Soma-Merkezkömrünün dönüşümünün süreyle değişimi (çözücü/kömür oranı= 4/1)

4.2. Kömür Dönüşümüne Çözücü/Kömür Oranının Etkisi

4/1 çözücü/ kömür oranında yapılan deneylerde, mikrodalga enerji etkisiyle oluşan radikallere yeterince hidrojen sağlanamamasından dolayı ilerleyen tepkime sürelerinde azalan kömür dönüşümünün artıp artmayacağını incelemek amacıyla değişik kömür/çözücü oranlarında hidrojenasyon çalışmaları yapılmıştır. Deneyler 4/1, 5/1, 6/1, 7/1 ve 8/1 çözücü/ kömür oranlarında gerçekleştirilmiş elde edilen sonuçlar Tablo 4.12-4.17' de verilmiştir.

Tablo 4.11. Bolu-Göynük kömürü dönüşümüne çözücü/ kömür oranının etkisi (Süre 10 dk.)

Çözücü/Kömür Oranı	%Yağ(kkt)	%Asfalt(kkt)	%Preasfalt(kkt)	%Dönüşüm(kkt)
4	4,36	2,18	3,27	9,81
5	5,08	2,18	3,27	10,53
6	6,45	2,98	3,64	13,07
7	8,35	3,14	4,28	15,77
8	8,35	3,14	4,31	15,80

Tablo 4.12. Beypazarı kömürü dönüşümüne çözücü/ kömür oranının etkisi (Süre 10 dk.)

Çözücü/Kömür Oranı	%Yağ(kkt)	%Asfalt(kkt)	%Preasfalt(kkt)	%Dönüşüm(kkt)
4	7,03	3,37	3,21	13,61
5	9,41	3,95	3,55	16,91
6	11,27	4,55	3,97	19,79
7	13,22	4,92	4,45	22,59
8	13,55	4,92	4,45	22,92

Tablo 4.13. Muğla-Yatağan kömürü dönüşümüne çözücü/ kömür oranının etkisi (Süre 10 dk.)

Çözücü/Kömür Oranı	%Yağ(kkt)	%Asfalt(kkt)	%Preasfalt(kkt)	%Dönüşüm(kkt)
4	3,11	2,26	1,13	6,50
5	5,06	2,43	1,41	8,90
6	7,78	3,41	1,57	12,76
7	10,45	5,13	2,28	17,86
8	11,30	6,25	2,57	20,12

Tablo 4.14. Tunçbilek kömürün dönüşümüne çözücü/ kömür oranının etkisi (Süre 10 dk.)

Çözücü/Kömür Oranı	%Yağ(kkt)	%Asfalten(kkt)	%Preasfalten(kkt)	%Dönüşüm(kkt)
4	5,41	2,84	2,58	10,83
5	6,05	3,41	3,15	12,61
6	7,32	4,25	3,67	15,24
7	9,57	4,38	4,15	18,10
8	11,35	4,38	4,21	19,94

Tablo 4.15. Soma-Merkez kömürün dönüşümüne çözücü/ kömür oranının etkisi (Süre 10 dk.)

Çözücü/Kömür Oranı	%Yağ(kkt)	%Asfalten(kkt)	%Preasfalten(kkt)	%Dönüşüm(kkt)
4	1,69	1,42	1,69	4,80
5	4,47	3,82	3,63	11,92
6	6,81	4,42	4,42	15,65
7	11,61	3,63	2,17	17,41
8	15,48	3,41	2,10	20,99

Tablo 4.16. Zonguldak kömürün dönüşümüne çözücü/ kömür oranının etkisi (Süre 10 dk.)

Çözücü/Kömür Oranı	%Yağ(kkt)	%Asfalten(kkt)	%Preasfalten(kkt)	%Dönüşüm(kkt)
4	1,88	1,64	2,23	5,75
5	4,69	2,58	3,75	11,02
6	5,16	2,61	3,98	11,75
7	7,27	2,58	2,35	12,20
8	7,56	2,65	2,45	12,66

Şekil 4.13-2.18 Zonguldak, Soma-Merkez, Tunçbilek, Beypazarı, Muğla-Yatağan ve Bolu-Göynük kömürlerinin dönüşümüne çözücü/ kömür oranının etkisini göstermektedir. Bu şekillerden de görüldüğü gibi çözücü/kömür oranının 4/1 olduğu hallerde sürenin artışıyla dönüşümde meydana gelen azalma, çözücü miktarının artışıyla ortadan kalkmakta ve dönüşüm artmaktadır. Bu durum daha önce belirtilen, tetralinin 4/1 çözücü/kömür oranında, oluşan radikallere yeterince hidrojen sağlayamadığı ve tekrar polimerleşmenin başladığı düşüncesini desteklemektedir. Ortamda bulunan tetralin oluşan kömür radikallerine yeterince hidrojen sağladığından dönüşümlerdeki azalmalar ortadan kalkmaktadır.

Şekil 4.13-4.18 kömürlerin, çözücü/kömür oranına karşı farklı davranışlar ortaya koyduğunu göstermektedir. Zonguldak ile Soma-Merkez, Muğla-Yatağan ile Bolu-Göynük ve Tunçbilek ile Beypazarı kömürleri birbirilerine benzer davranışlar göstermiştir.

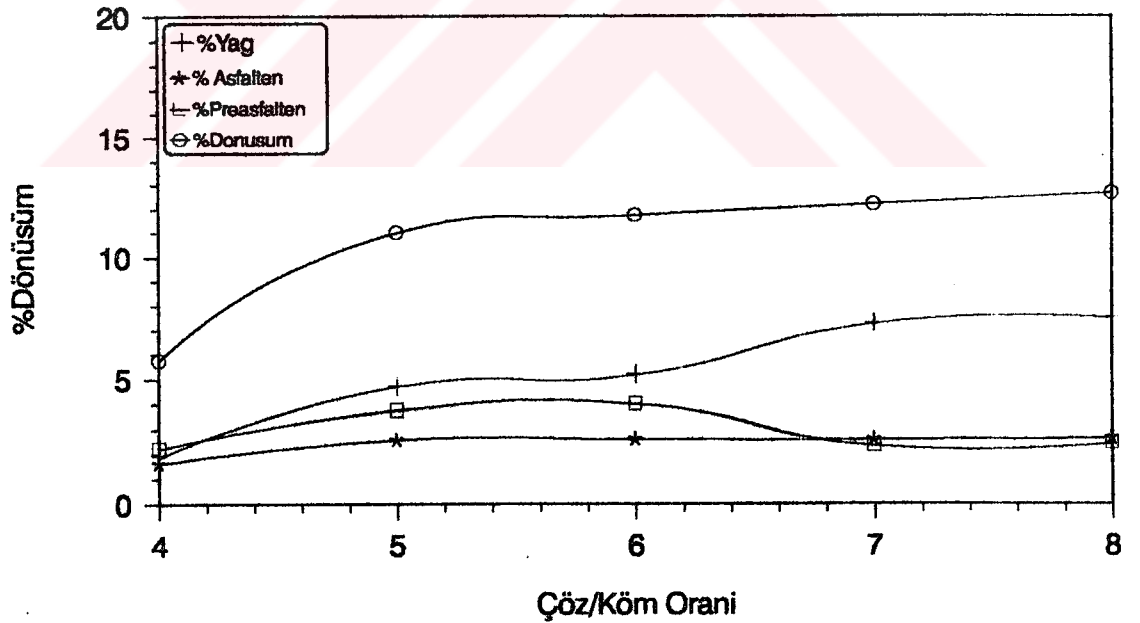
Zonguldak ve Soma-Merkez kömürlerinde 6/1 çözücü/kömür oranına kadar preasfaltenler önce artmakta ve bu orandan sonra ise azalmaya başlamaktadır. Yağ oluşum hızındaki artış ise preasfaltenler azalmaya başlamasıyla daha da artmaktadır. Preasfalten oluşumundaki azalma ve yağ oluşumundaki artma, preasfaltenlerin yağlara dönüştüğünü göstermektedir. Asfalten verimi ve toplam dönüşüm Zonguldak kömüründe 6/1 çözücü/kömür oranından sonra sabit kalırken Soma-Merkez kömüründe çözücünün artışıyla toplam dönüşümün azda olsa artmaya devam ettiği ve asfalten veriminde de 6/1 oranından sonra hafif bir azalma olduğu görülmektedir.

Beypazarı kömüründe, 7/1 çözücü/kömür oranından sonra dönüşümler sabit kalırken Tunçbilek kömüründe bu orandan sonra asfalten ve preasfaltenler hemen hemen sabit kalmış, yağ oluşumu ve toplam dönüşüm artmaya devam

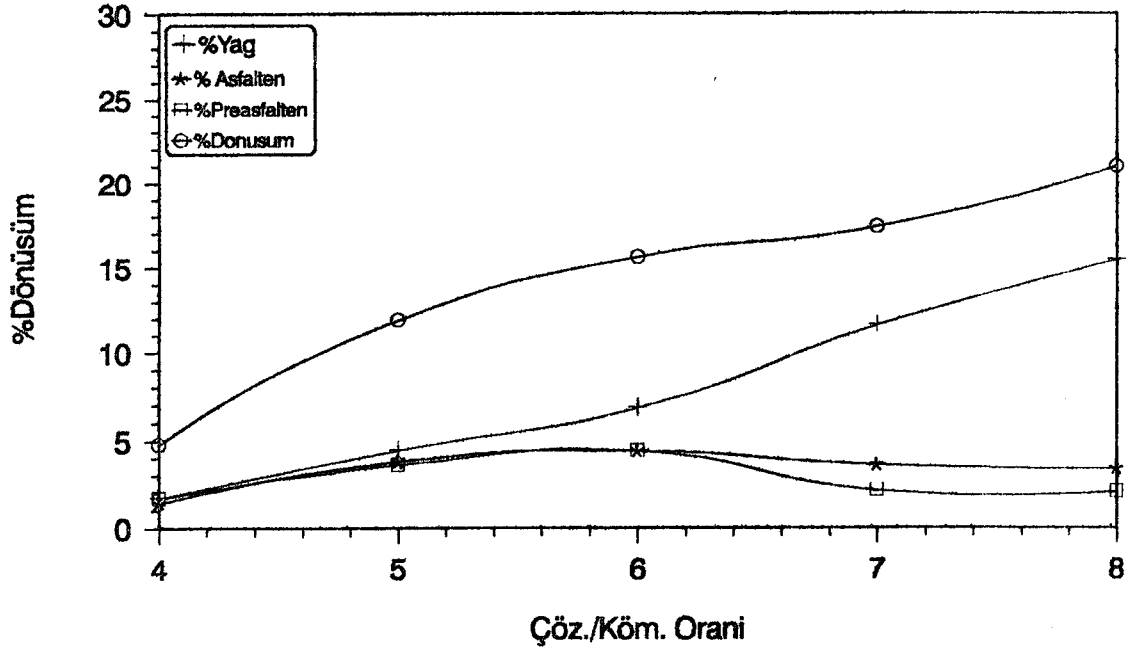
etmiştir. Yağ oluşumunun artışı, Tınçbilek kömüründe yağların asfaltten ve preasfaltenden ziyade kömürden oluştuğunu göstermektedir.

Muğla-Yatağan ve Bolu-Göynük kömürlerinde dönüşüm 7/1 çözücü/kömür oranına kadar hızla artmakta ve bu orandan sonra dönüşüm hızlarındaki artış yavaşlamaktadır.

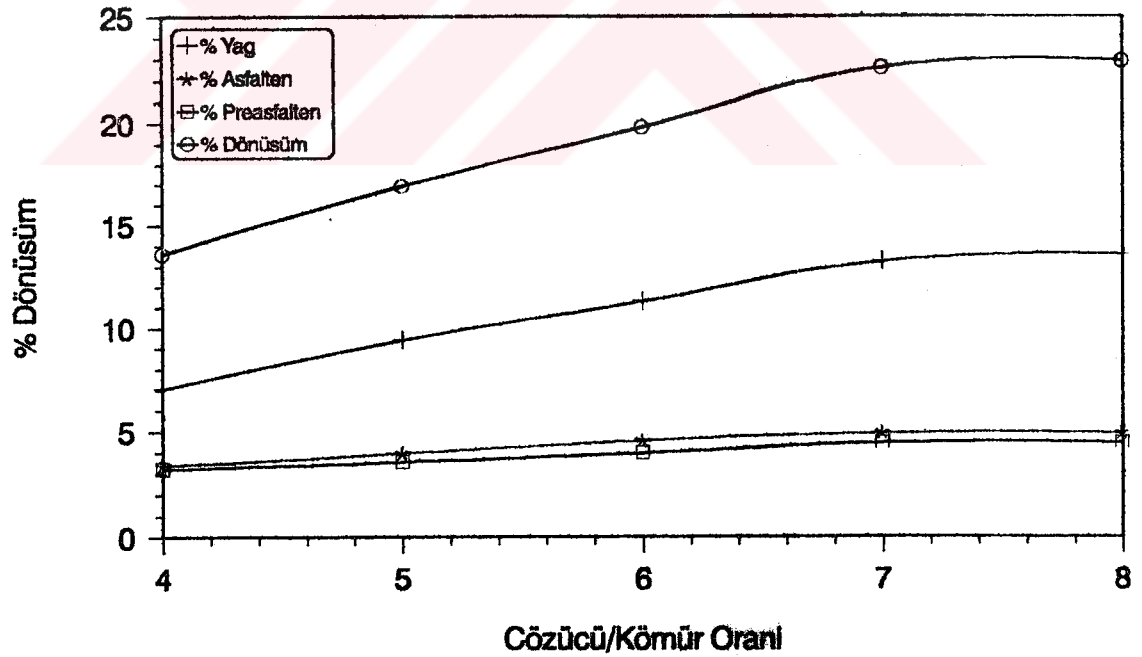
Kullanılan bu kömürlerde dönüşümlerin, bazılarında 6/1 bazılarında ise 7/1 çözücü/kömür oranlarında sabit kalırken bazılarında da azda olsa artmaya devam ettiği görülmektedir. Bu yüzden 8/1 çözücü/kömür oranı seçilerek bu kömürlerin dönüşümüne sürenin etkisi incelenmiştir.



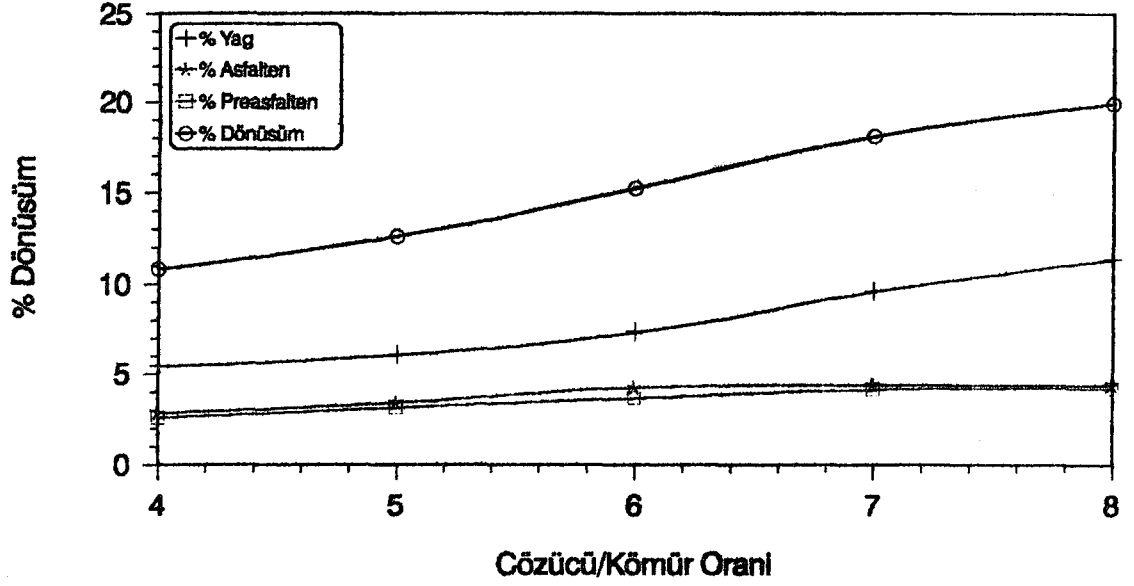
Şekil 4.13. Zonguldak kömürünün dönüşümüne çözücü/kömür oranının etkisi (süre= 10 dk)



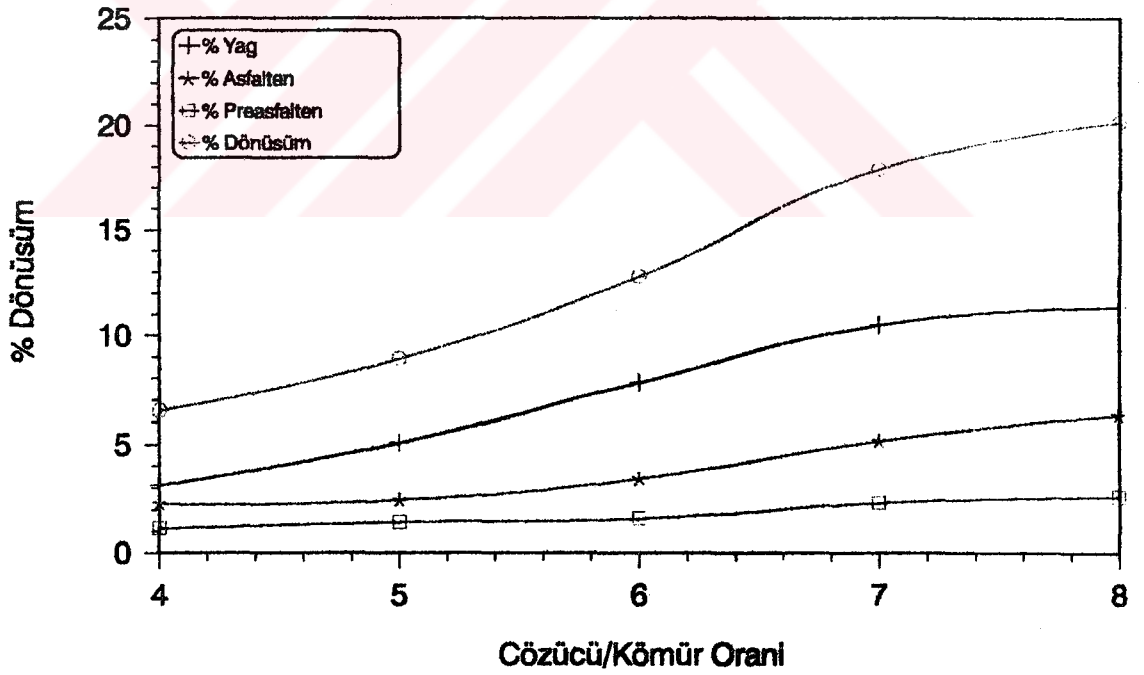
Şekil 4.14. Soma-Merkez kömürünün dönüşümüne çözücü/kömür oranının etkisi (süre= 10 dk)



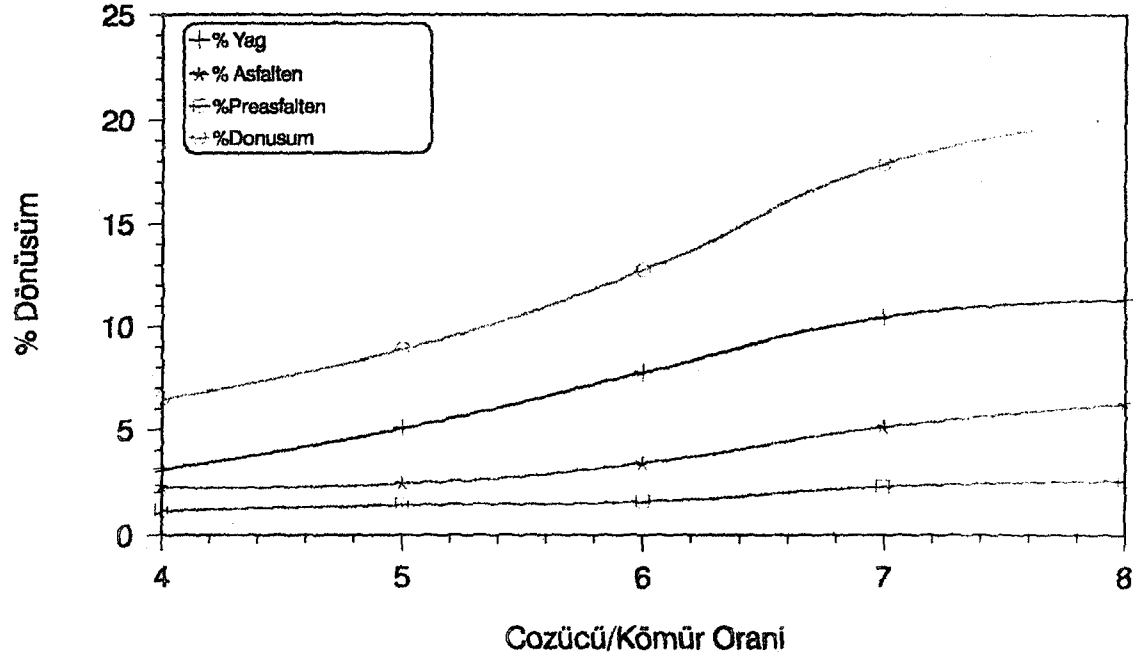
Şekil 4.15. Beypazarı kömürünün dönüşümüne kömür/çözücü oranının etkisi (süre= 10 dk)



Şekil 4.16. Tunçbilek kömürünün dönüşümüne çözücü/kömür oranının etkisi (süre= 10 dk)



Şekil 4.17. Muğla-Yatağan kömürünün dönüşümüne çözücü/kömür oranının etkisi (süre= 10 dk)



Şekil 4.18. Bolu-Göynük kömürünün dönüşümüne çözücü/kömür oranının etkisi (süre= 10 dk)

4.3. Kömür Dönüşümüne Sürenin Etkisi (çözücü/kömür=8/1)

Kömürlerin hidrojenasyon mekanizmasına kömür/çözücü oranının etki edeceği, 4/1 çözücü/kömür oranında sürenin etkisinin incelenmesi sonucu elde edilen verilerden ve çözücü/kömür oranı etkisi sonuçlarından açıkça görülmüştür. Yeterince hidrojen aktarımının olduğu 8/1 çözücü/kömür oranında kömürlerin dönüşümüne sürenin etkisi incelenmiş ve sonuçlar Tablo 4.17-4.22' de verilmiştir.

Tablo 4.17. 8/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömüründen elde edilen ürün veriminin süreyle değişimi

Süre, dk	%Yağ(kkt)	%Asfalten(kkt)	%Preasfalten(kkt)	%Dönüşüm(kkt)
0	0,00	0,00	0,00	0,00
2	4,99	2,55	3,48	11,02
4	5,32	2,60	3,58	11,50
6	6,12	2,75	3,75	12,62
8	7,72	2,98	4,10	14,80
10	8,35	3,14	4,31	15,80

Tablo 4.18. 8/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömüründen elde edilen ürün veriminin süreyle değişimi

Süre, dk	%Yağ(kkt)	%Asfalten(kkt)	%Preasfalten(kkt)	%Dönüşüm(kkt)
0	0,00	0,00	0,00	0,00
2	4,35	3,15	2,75	10,25
4	6,55	4,31	3,71	14,57
6	8,95	4,92	4,02	17,89
8	11,21	4,92	4,45	20,58
10	13,55	4,92	4,45	22,92

Tablo 4.19. 8/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömüründen elde edilen ürün veriminin süreyle değişimi

Süre, dk	%Yağ(kkt)	%Asfalten(kkt)	%Preasfalten(kkt)	%Dönüşüm(kkt)
0	0,00	0,00	0,00	0,00
2	3,44	4,49	1,13	9,06
4	7,67	5,11	1,44	14,22
6	8,21	6,15	1,53	15,89
8	10,95	6,25	2,47	19,67
10	11,30	6,25	2,57	20,12

Tablo 4.20. 8/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömüründen elde edilen ürün veriminin süreyle değişimi

Süre, dk	%Yağ(kkt)	%Asfalten(kkt)	%Preasfalten(kkt)	%Dönüşüm(kkt)
0	0,00	0,00	0,00	0,00
2	4,21	2,95	2,58	9,74
4	5,92	3,77	3,15	12,84
6	7,95	4,25	3,95	16,15
8	9,87	4,38	4,21	18,46
10	11,35	4,38	4,21	19,94

Tablo 4.21. 8/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömüründen elde edilen ürün veriminin süreyle değişimi

Süre, dk	%Yağ(kkt)	%Asfalten(kkt)	%Preasfalten(kkt)	%Dönüşüm(kkt)
0	0,00	0,00	0,00	0,00
2	5,15	2,77	2,42	10,34
4	5,76	3,41	2,66	11,83
6	7,91	4,45	4,36	16,72
8	10,40	3,97	3,97	18,34
10	15,48	3,41	2,10	20,99

Tablo 4.22. 8/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömüründen elde edilen ürün veriminin süre ile değişimi

Süre, dk	%Yağ(kkt)	%Asfalten(kkt)	%Preasfalten(kkt)	%Dönüşüm(kkt)
0	0,00	0,00	0,00	0,00
2	4,58	1,70	1,87	8,15
4	4,98	1,87	3,34	10,19
6	6,48	2,47	4,71	13,66
8	7,48	2,58	3,75	13,81
10	7,56	2,65	2,45	12,66

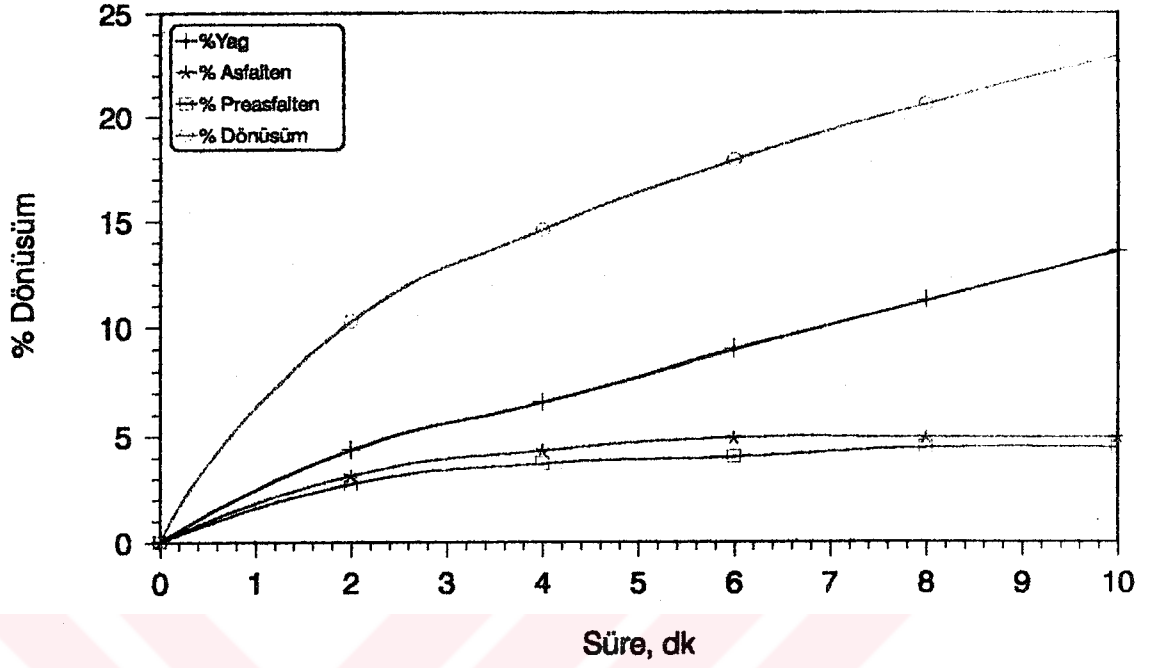
Tablo 4.17-4.22' de verilen bu sonuçlar grafiğe geçirilmiş ve grafikler Şekil 4.19-4.24 de gösterilmiştir.

Beypazarı ve Tunçbilek kömürlerinde toplam dönüşüm ve yağ oluşumu süre arttıkça sürekli artmış, asfalten ve preasfalten oluşumu ise 8. dakikaya kadar artmış ve daha sonra sabit kalmıştır. Asfalten ve preasfalten oluşumunun sabit kalması ve yağ oluşumunun sürekli artması, yağların asfalten ve preasfaltenlerden daha çok kömürden oluştuğunu göstermektedir.

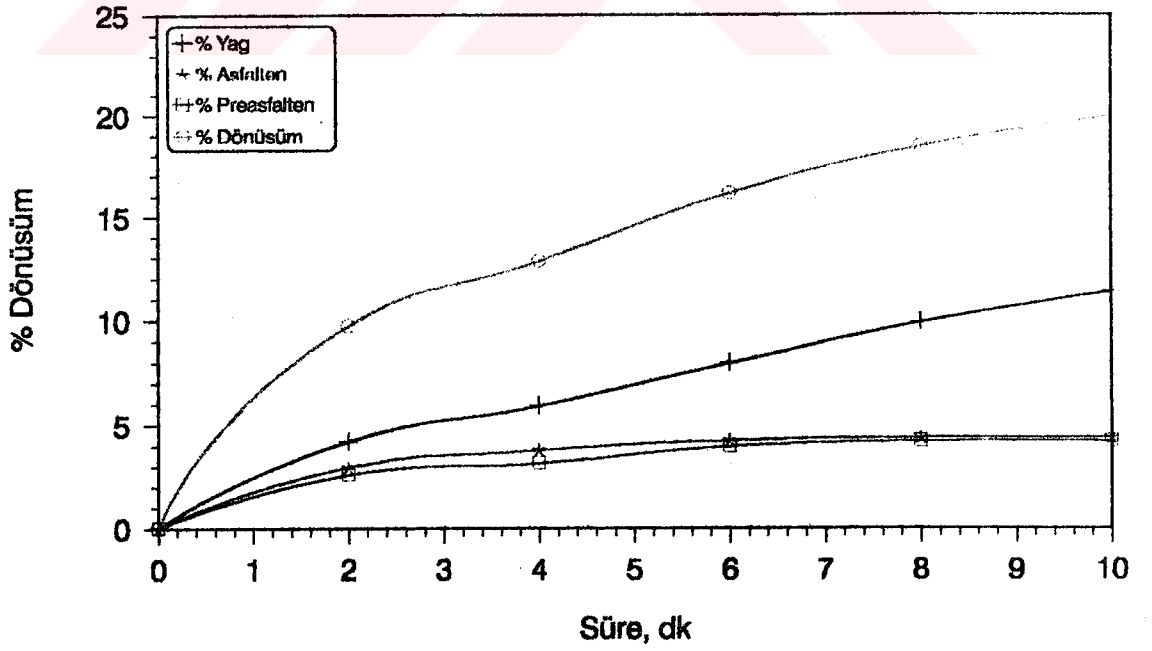
Zonguldak kömürü, yağ ve asfalten oluşumunda sürenin artışı ile devamlı artış gösterirken toplam dönüşümde 8. dakikaya kadar preasfaltenlerde ise 6. dakikaya kadar artış daha sonra ise azalma göstermiştir. Preasfaltenlerde ve toplam dönüşümdeki azalmalar kömür ve preasfalten arasındaki tepkime basamağının ileri ve geri yönde yürüdüğünü, yağ oluşumu ve preasfalten oluşumu tepkime basamağının ise ileri yönde yürüdüğünü göstermektedir.

Soma-Merkez kömüründe preasfalten ve asfalten oluşumu 6. dakikaya kadar artmış ve bu süreden sonra azalmaya başlamıştır. Yağ oluşumu ve toplam dönüşüm sürenin artışı ile sürekli artarken yağ oluşum hızının artışı 6. dakikadan sonra daha da artmıştır. Toplam dönüşüm ve yağ oluşumundaki artış ve asfalten ve preasfaltendeki azalma, asfalten ve preasfaltenlerin yağlara dönüştüğünü göstermektedir.

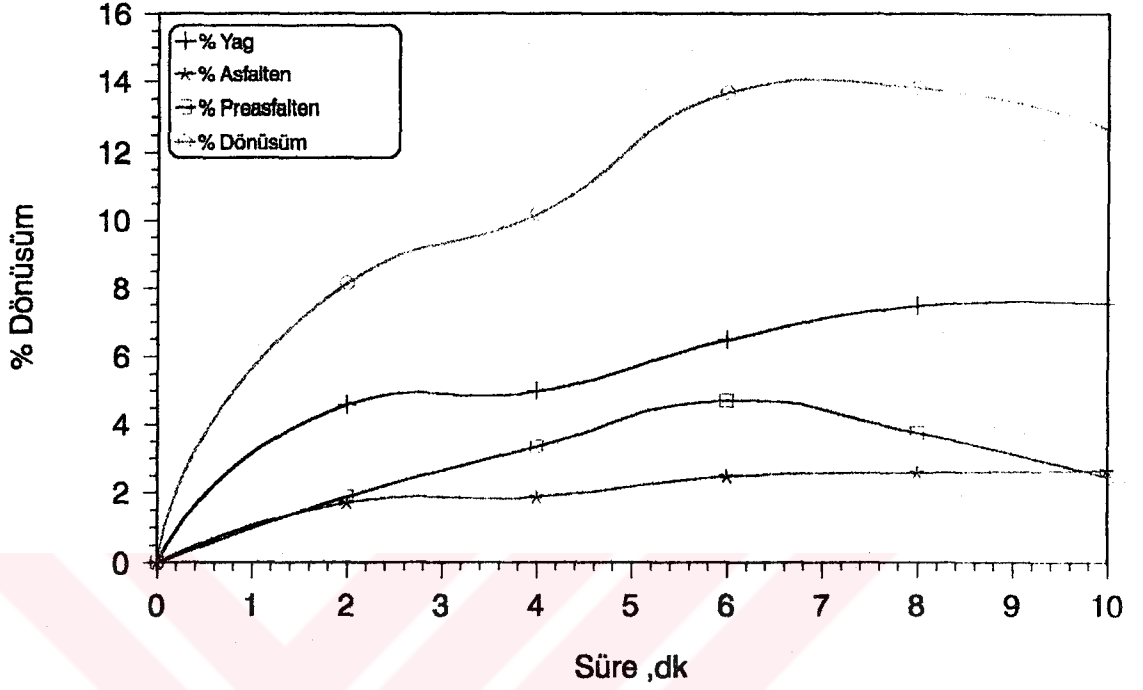
Muğla-Yatağan linyitinde tepkimenin başlarında asfalten oluşum hızının yağ ve presafalten oluşum hızından daha yüksek olduğu görülmektedir. Artan tepkime sürelerinde yağ oluşum hızının daha yüksek olduğu ve ilerleyen sürelerde tüm dönüşümlerin sabit kaldığı görülmektedir. Bolu-Göynük kömüründe sürenin artışı ile tüm dönüşümler artmaktadır. Tüm dönüşümlerdeki artış, bu ürünlerin kömürden oluşma hızının, kendi aralarında birbirilerine dönüşme tepkime hızlarından daha hızlı olduğunu göstermektedir.



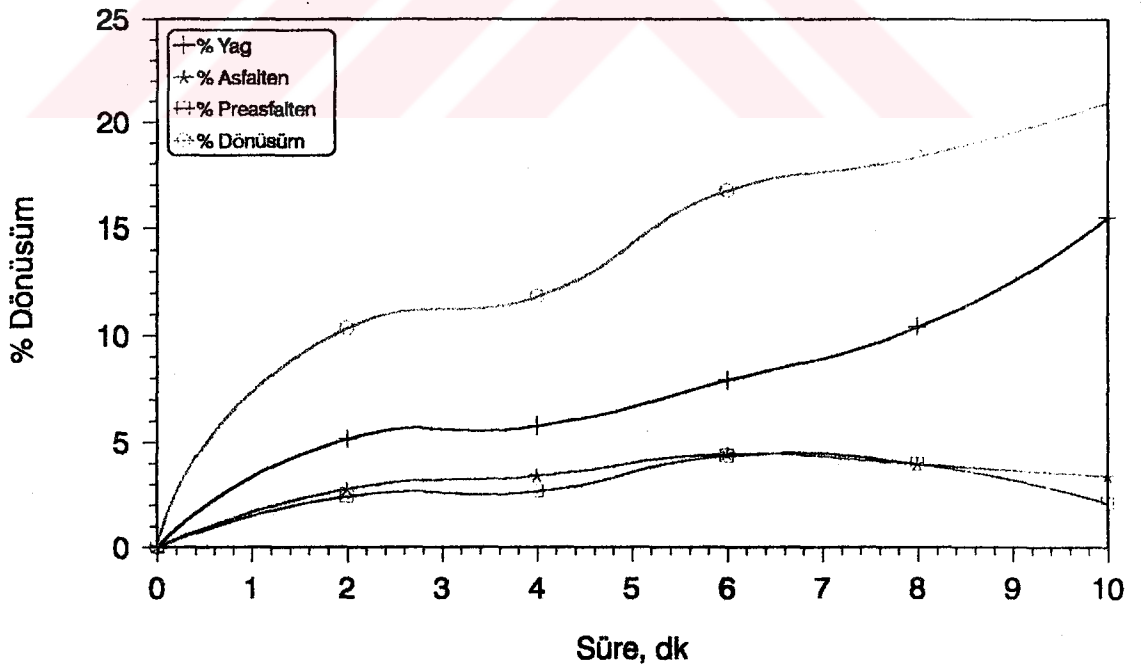
Şekil 4.19. Beypazarı kömürünün dönüşümüne sürenin etkisi (çözücü/kömür oranı=8/1)



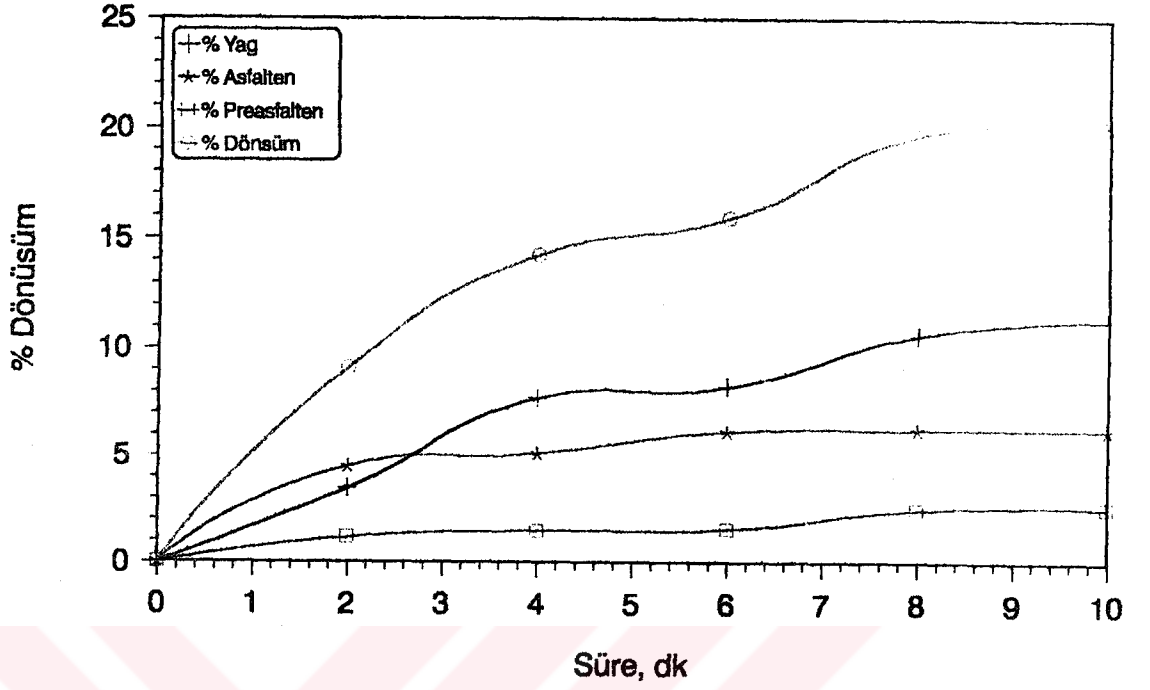
Şekil 4.20. Tunçbilek kömürünün dönüşümüne sürenin etkisi (çözücü/kömür oranı=8/1)



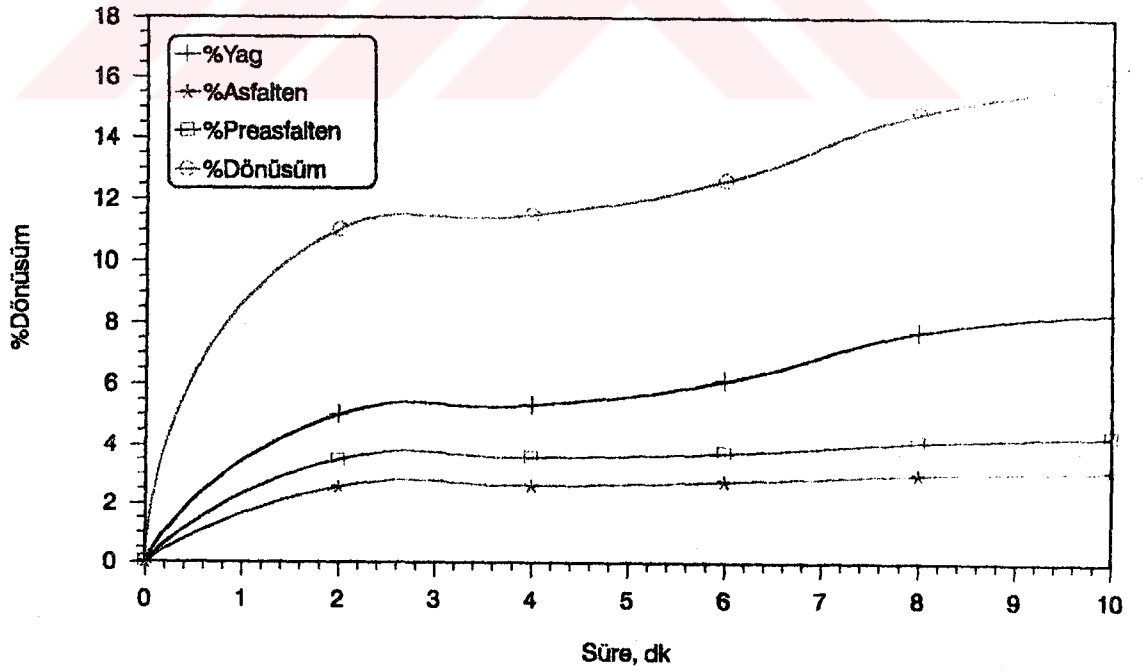
Şekil 4. 21. Zonguldak kömürünün dönüşümüne sürenin etkisi (çözücü/kömür oranı=8/1)



Şekil 4. 22. Soma-Merkez kömürünün dönüşümüne sürenin etkisi (çözücü/kömür oranı=8/1)



Şekil 4. 23. Muğla-Yatağan kömürünün dönüşümüne sürenin etkisi (çözücü/kömür oranı=8/1)



Şekil 4. 24. Bolu-Göynük kömürünün dönüşümüne sürenin etkisi (çözücü/kömür oranı=8/1)

Ceylan ve Olcay (1992) Beypazarı ve Tunçbilek kömürlerinin ısı etkisiyle tetralindeki çözünürlüklerini, Söğüt ve Olcay (1997) ise aynı kömürlerin UV ışınları etkisiyle çözünürlüklerini incelemişler ve bu çalışmalardan elde edilen dönüşümler ile mikrodalga enerji etkisiyle aynı kömürlerden elde edilen dönüşümler kıyaslanmıştır.

Beypazarı ve Tunçbilek kömürlerinden 8/1 çözücü/kömür oranında ve 10 dakika süreyle mikrodalga enerji etkisiyle elde edilen yağ verimlerinin, ısı etkisiyle 375 °C ve 30 dakika süreyle elde edilen yağ verimlerinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca mikrodalga enerji etkisiyle elde edilen toplam dönüşüm, ısı etkisiyle 325 °C' da ve 30 dakika süreyle elde edilen toplam dönüşümden daha yüksektir (Ceylan ve Olcay 1992).

Aynı kömürlerden UV ışınları ve mikrodalga enerji etkileriyle elde edilen dönüşümler kıyaslandığında, mikrodalga enerji ile 10 dakika süreyle elde edilen dönüşümün, Beypazarı kömüründe 24 saat süreyle ve 30 W gücündeki UV ışınları etkisiyle elde edilen dönüşümden, Tunçbilek kömüründe 48 saat süreyle elde edilen dönüşümden daha yüksek olduğu görülmüştür(Söğüt ve Olcay 1997). Yürüm ve Yiğinsu (1982), Beypazarı kömürünün fenol kullanarak UV ışınları etkisiyle ve ısıl olarak depolimerizasyonunu incelemişler ve UV ışınları etkisiyle elde edilen yağ veriminin ısıl olarak elde edilen yağ veriminden daha yüksek olduğunu bulmuşlardır.

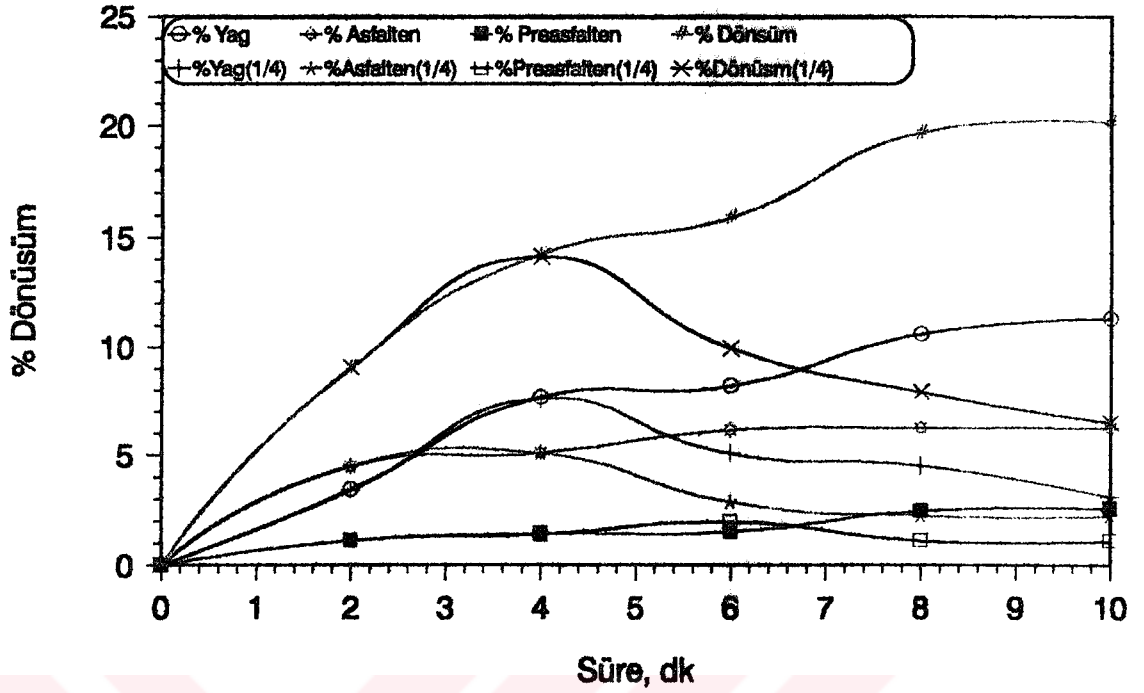
Mikrodalga ve UV ışınları ile elde edilen sıvı ürünler içinde en yüksek yüzdeye yağların sahip olduğu halde ısı etkisiyle elde edilen sıvı ürünlerde yağların en düşük yüzdeye sahip olduğu da ayrıca dikkat çekici bir durumdur.

Sekil 4.25-4.30 4/1 çözücü/kömür oranı ile 8/1 çözücü/kömür oranında elde edilen dönüşümlerin zamanla değişimlerini kıyaslamak amacıyla çizilmiş grafikleri göstermektedir.

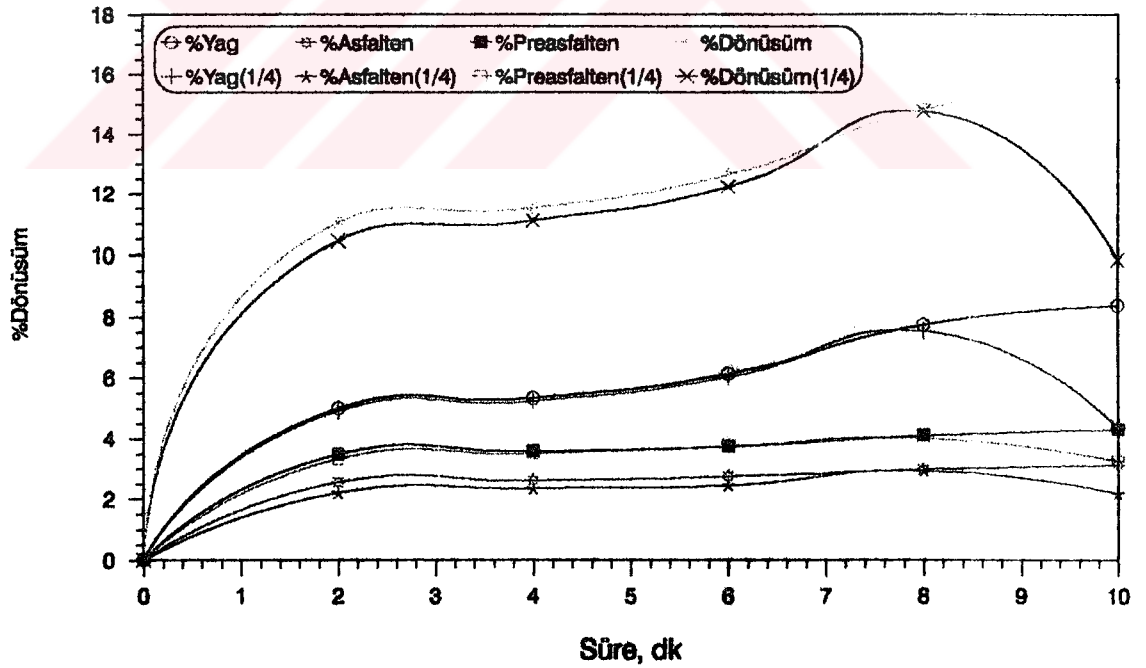
Soma-Merkez, Muğla-Yatağan ve Beypazarı kömürlerinde her iki kömür/çözücü oranında da toplam dönüşüm, yağ, asfalten ve preasfalten oluşumları 4. dakikaya kadar yaklaşık aynı değerlerde gitmişler ve bu süreden sonra 4/1 çözücü/kömür oranında elde edilen dönüşümler azalmaya başlamıştır. Buradan da 4/1 çözücü/kömür oranının 4. dakikadan sonra kömür radikallerine yeterince hidrojen sağlayamadığı anlaşılmaktadır.

Tunçbilek kömüründe 6. dakikaya kadar her iki kömür/çözücü oranında dönüşümler aynı gitmiş ve bu süreden sonra 4/1 çözücü/kömür oranındaki dönüşümler azalmış, 8/1 çözücü/kömür oranında ise toplam dönüşüm ve yağ oluşumu artmaya devam ederken asfalten ve preasfalten oluşumu sabit kalmıştır.

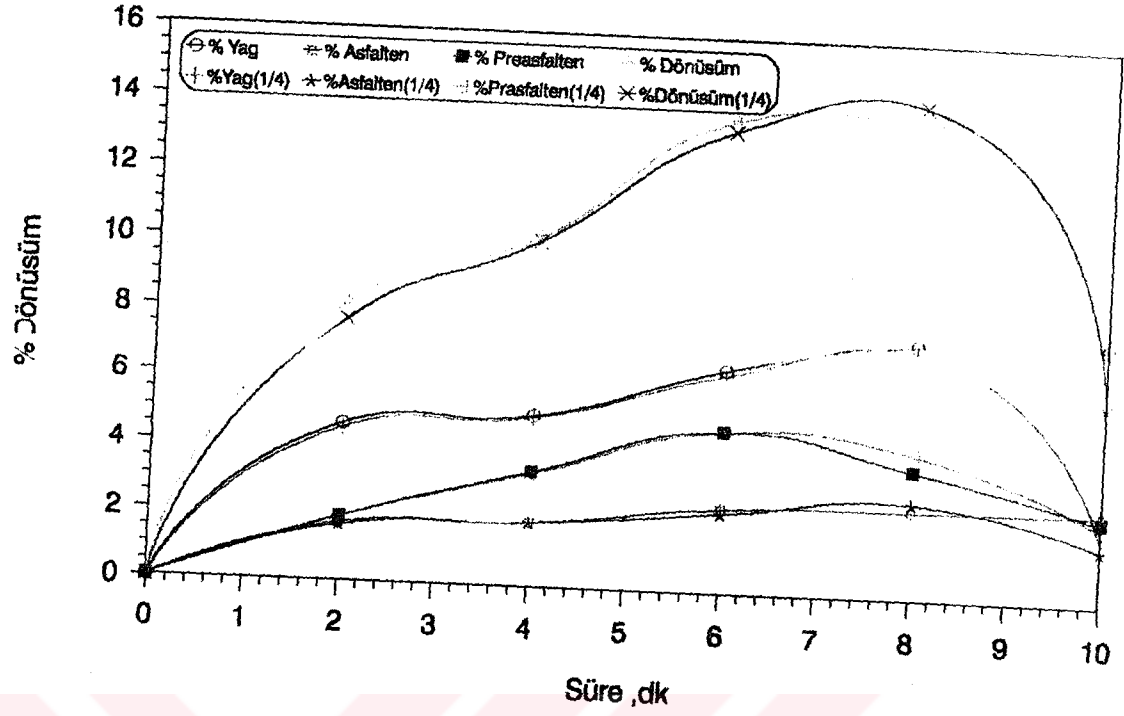
Zonguldak ve Bolu-Göynük kömürlerinde 8/1 çözücü/kömür oranında elde edilen toplam dönüşüm ve yağ oluşumunun 4/1 çözücü/kömür oranında elde edilenlerden biraz daha yüksek olduğu görülmektedir. Bolu-Göynük kömüründe yukarıda bahsedilen ilişkiye benzer ilişki asfalten oluşumunda da görülürken, preasfalten oluşumunun her iki kömürde ve her iki oranda da birbirlerine benzer eğilimde oldukları görülmüştür. Ayrıca 4/1 çözücü/kömür oranında her iki kömürde dönüşümlerin 8. dakikadan sonra azalmaya başladığı gözlenmiştir.



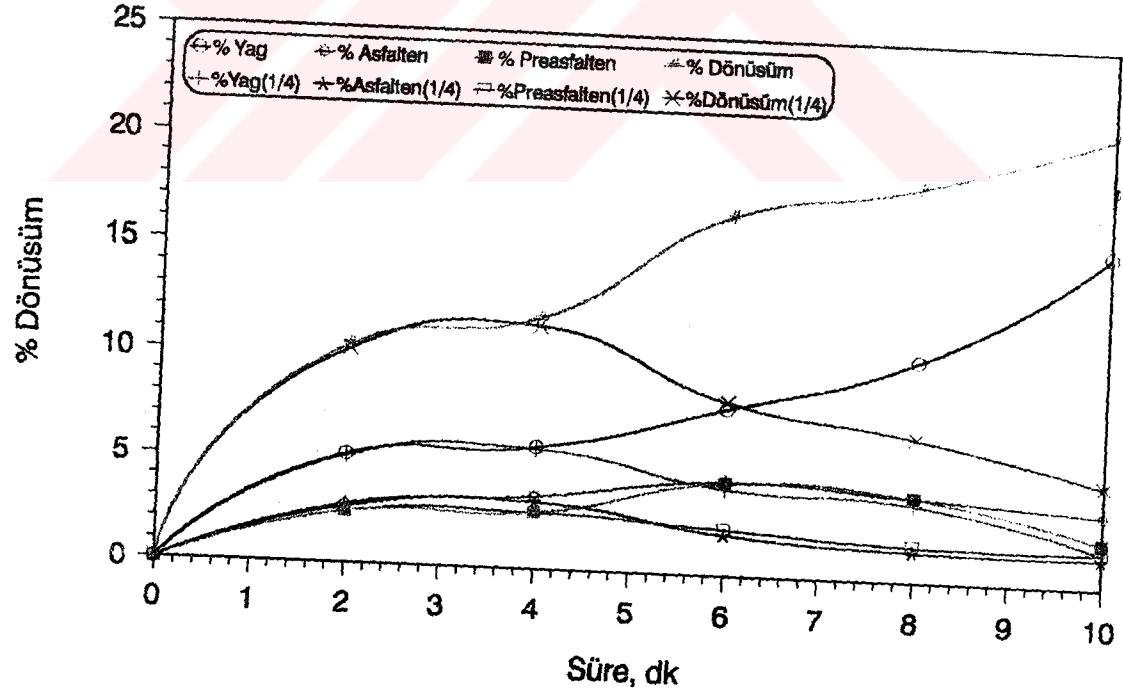
Şekil 4. 25. Muğla-Yatağan kömürünün 4/1 ve 8/1 çözücü/kömür oranlarında dönüşümlerinin süreyle değişimlerinin karşılaştırılması



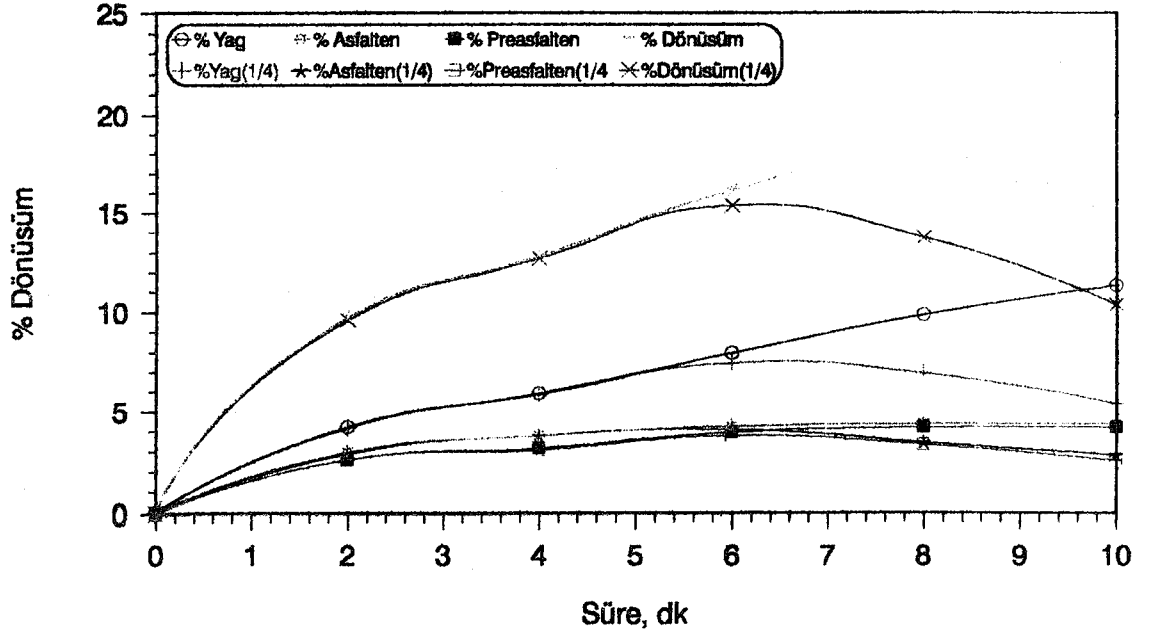
Şekil 4.26. Bolu-Göynük kömürünün 4/1 ve 8/1 çözücü/kömür oranlarında dönüşümlerinin süreyle değişimlerinin karşılaştırılması



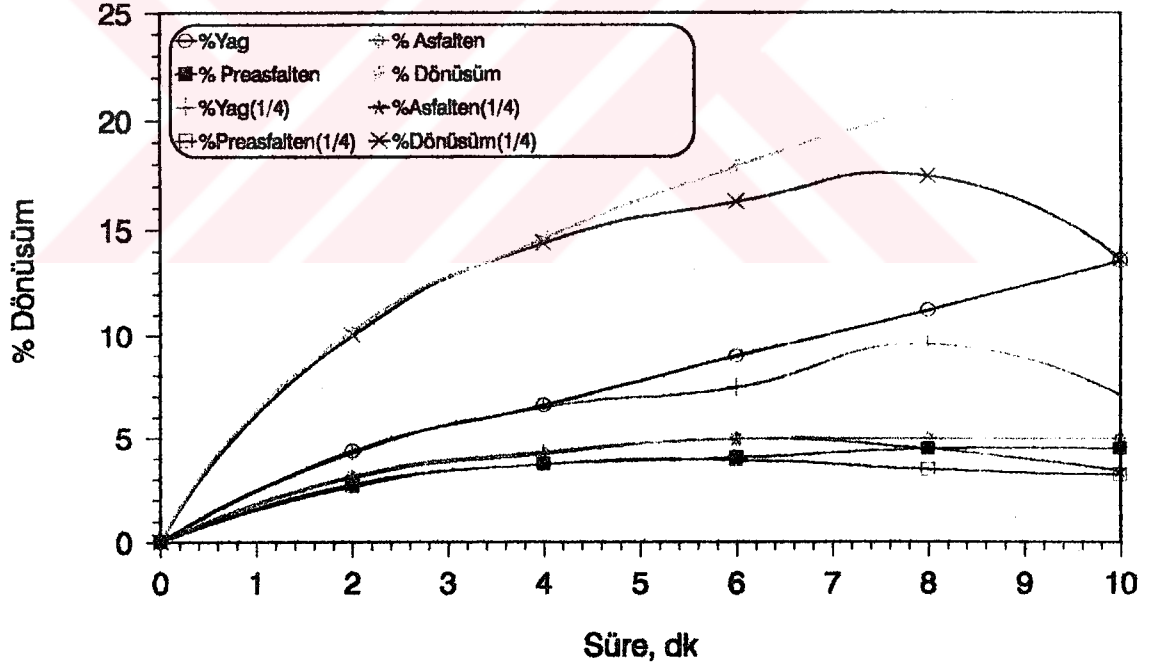
Şekil 4.27. Zonguldak kömürünün 4/1 ve 8/1 çözücü/kömür oranlarında dönüşümlerinin süreyle değişimlerinin karşılaştırılması



Şekil 4.28. Soma-Merkez kömürünün 4/1 ve 8/1 çözücü/kömür oranlarında dönüşümlerinin süreyle değişimlerinin karşılaştırılması



Şekil 4.29 Tunçbilek kömürünün 4/1 ve 8/1 çözücü/kömür oranlarında dönüşümlerinin süreyle değişimlerinin karşılaştırılması



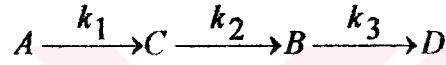
Şekil 4.30. Beypazarı kömürünün 4/1 ve 8/1 çözücü/kömür oranlarında dönüşümlerinin süreyle değişimlerinin karşılaştırılması

4.4. Kömürlerin Tepkime Mekanizmaları

Kömürlerin hidrojen verici bir çözücüde ısı olarak çözünmesi üzerine değişik tepkime mekanizmaları öne sürülmüştür. Bu çalışmalarda farklı kömürler değişik sıcaklıklarda ve değişik sürelerde sıvılaştırılmış fakat tepkime mekanizması üzerine çözücü/kömür oranının etkisi incelenmemiştir.

Bu çalışmada 5 değişik tepkime modeli iki farklı çözücü/kömür oranında 6 değişik kömür üzerinde denenmiş ve bu modeller aşağıda verilmiştir.

Model 1.



Bu model, kömürün ardışık tepkimelerle sıvı ürünlere dönüştüğünü öngörmektedir. Burada k_1, k_2, k_3 her bir tepkime basamağı için tepkime hız sabitlerini göstermektedir.

Bu modele göre kömür (A), önce preasfaltlenlere, preasfaltlenler asfaltlenlere (B) ve asfaltlenler de yağlara (D) dönüşmektedir.

Bütün tepkime basamaklarının birinci merteye olduğu varsayımıyla hız ifadeleri aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\frac{dA}{dt} = -k_1 A \quad (1)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_2 C - k_3 B \quad (2)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_1 A - k_2 C \quad (3)$$

$$\frac{dD}{dt} = k_3 B \quad (4)$$

Başlangıç koşulları: $t=0, A=100, B=0, C=0, D=0$

(1),(2),(3) ve (4) lineer diferansiyel denklemlerinin yukarıdaki başlangıç koşullarındaki çözümü

$$A = 100e^{-k_1 t} \quad (5)$$

$$C = \frac{100k_1 k_2}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (6)$$

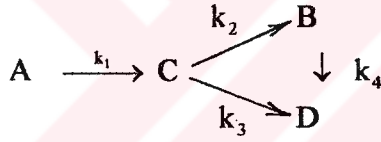
$$B = \frac{100k_1 k_2}{k_2 - k_1} \left(\frac{e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}}{k_3 - k_1} + \frac{e^{-k_2 t} - e^{-k_3 t}}{k_3 - k_2} \right) \quad (7)$$

$$D = \frac{100}{k_2 - k_1} \left(\frac{k_3}{k_3 - k_1} (k_2(1 - e^{-k_1 t}) + k_1(e^{-k_2 t} - 1)) \right. \\ \left. + k_1 k_2 \left(\frac{1}{k_3 - k_2} - \frac{1}{k_3 - k_1} \right) (1 - e^{-k_2 t}) \right) \quad (8)$$

olarak elde edilir.

Model 2.

Bu model, birinci modele ek olarak, yağların asfalttenlerden oluşumunun yanı sıra preasfalttenlerden de oluştuğunu öngörmektedir.



Bu modele göre tepkime hız ifadeleri (9), (10), (11) ve (12) denklemleri ile ifade edilebilir.

$$\frac{dA}{dt} = -k_1 A \quad (9)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_2 C - k_4 B \quad (10)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_1 A - (k_2 + k_3) C \quad (11)$$

$$\frac{dD}{dt} = k_3 C + k_4 B \quad (12)$$

Aynı başlangıç koşullarında çözümleri;

$$A = 100e^{-k_1 t} \quad (13)$$

$$C = \frac{100k_1}{\alpha} (e^{-k_1 t} - e^{-(k_3+k_2)t}) \quad (14)$$

$$B = \frac{100k_1k_2}{\alpha} \left(\frac{e^{-k_1 t} - e^{-k_4 t}}{k_4 - k_1} + \frac{e^{-k_4 t} - e^{-(k_3+k_2)t}}{\gamma} \right) \quad (15)$$

$$D = \frac{100}{\alpha} \left(\left(k_3 + \frac{k_2k_4}{k_4 - k_1} \right) (1 - e^{-k_1 t}) + \frac{1}{k_3 + k_2} \left(k_1k_3 + \frac{k_1k_2k_4}{\gamma} \right) (e^{-(k_3+k_2)t} - 1) + \left(\frac{k_1k_2}{k_4 - k_1} - \frac{k_1k_2}{\gamma} \right) (e^{-k_1 t} - 1) \right) \quad (16)$$

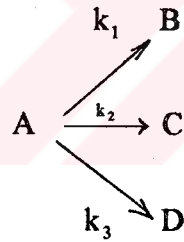
elde edilir. Burada,

$$\alpha = k_2 + k_3 - k_1, \quad \gamma = k_4 - k_3 - k_2$$

dir.

Model 3.

Bu model, preasfalten, asfalten ve yağların kömürden paralel tepkimelerle oluşumunu öngörmektedir.



Reaksiyon hız ifadeleri:

$$\frac{dA}{dt} = -\alpha A \quad (17)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1 A \quad (18)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_2 A \quad (19)$$

$$\frac{dD}{dt} = k_3 A \quad (20)$$

şeklinde yazılabilir. Bu diferensiyel denklemlerin çözümleri:

$$A = 100e^{-\alpha t} \quad (21)$$

$$C = \frac{100k_2}{\alpha}(1 - e^{-\alpha t}) \quad (22)$$

$$B = \frac{100k_1}{\alpha}(1 - e^{-\alpha t}) \quad (23)$$

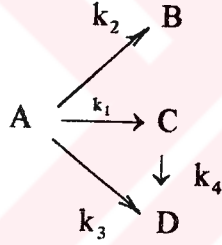
$$D = \frac{100k_3}{\alpha}(1 - e^{-\alpha t}) \quad (24)$$

şeklinde elde edilir. Burada;

$\alpha = k_1 + k_2 + k_3$ dür.

Model 4.

Model 3'e ek olarak yağların preasfaltenlerden de oluşumunu kabul etmektedir.



Tepkime hız ifadeleri:

$$\frac{dA}{dt} = -\alpha A \quad (25)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_2 A \quad (26)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_1 A - k_4 C \quad (27)$$

$$\frac{dD}{dt} = k_3 A + k_4 C \quad (28)$$

Çözümleri:

$$A = 100e^{-\alpha t} \quad (29)$$

$$C = \frac{100k_2}{k_4 - \alpha} (e^{-\alpha t} - e^{-k_4 t}) \quad (30)$$

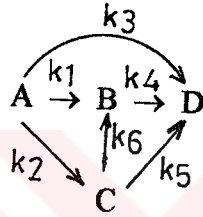
$$B = \frac{100k_2}{\alpha} (1 - e^{-\alpha t}) \quad (31)$$

$$D = \frac{100k_1 k_4}{k_4 - \alpha} \left[\frac{1}{\alpha} (1 - e^{-\alpha t}) - \frac{1}{k_4} (1 - e^{-k_4 t}) \right] + \frac{100k_3}{\alpha} (1 - e^{-\alpha t}) \quad (32)$$

$\alpha = k_1 + k_2 + k_3$ dir.

Model 5.

Diğer modeller arasında en kapsamlısı olan bu model aşağıdaki gibidir:



Tepkime hız ifadeleri:

$$\frac{dA}{dt} = -\alpha A \quad (33)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1 A + k_6 C - k_4 B \quad (34)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_2 A - (k_5 + k_6) C \quad (35)$$

$$\frac{dD}{dt} = k_1 A + k_4 B + k_5 C \quad (36)$$

Analitik çözümler:

$$A = 100e^{-\alpha t} \quad (37)$$

$$C = \frac{100k_2}{\gamma - \alpha} (e^{-\alpha t} - e^{-\gamma t}) \quad (38)$$

$$B = \frac{100}{k_4 - \alpha} \left(k_1 + \frac{k_2 k_6}{\gamma - \alpha} \right) (e^{-\alpha t} - e^{-k_4 t}) + \frac{100k_2 k_6}{(\gamma - \alpha)(k_4 - \alpha)} (e^{-\gamma t} - e^{-k_4 t}) \quad (39)$$

$$\begin{aligned}
D = & \frac{100}{\alpha} \left[k_3 + \frac{k_4}{k_4 - \alpha} \left(k_1 + \frac{k_2 k_6}{\gamma - \alpha} \right) + \frac{k_2 k_5}{\gamma - \alpha} (1 - e^{-\alpha t}) \right] \\
& + 100 \left[\frac{1}{k_4 - \alpha} \left(k_1 + \frac{k_2 k_6}{\gamma - \alpha} \right) + \frac{k_2 k_6}{(\gamma - \alpha)(k_4 - \gamma)} \right] (e^{-k_4 t} - 1) \\
& + 100 \left[\left(\frac{k_2 k_4 k_6}{\gamma(\gamma - \alpha)(k_4 - \gamma)} - \frac{k_2 k_5}{(\gamma - \alpha)\gamma} \right) (1 - e^{-\gamma t}) \right]
\end{aligned} \tag{40}$$

elde edilir. Burada $\alpha = k_1 + k_2 + k_3$, ve $\gamma = k_3 + k_6$ dir.

Her bir model için elde edilen analitik çözümler, 4/1 ve 8/1 çözücü/kömür oranlarında elde edilen deneysel verilere ayrı ayrı uydurularak tüm kömürler için tepkime hız sabitleri bulunmuştur.

Hız sabitleri SAS istatistik paket programında, çok değişkenli lineer olmayan modellerde parametre tahmin yöntemlerinden en küçük kareler yöntemi olarak bilinen Gauss-Newton algoritması kullanılarak bulunmuştur. Bu şekilde bulunan hız sabitleri Tablo 4.23-4.31'de verilmiştir.

Tablo 4.23. 8/1 çözücü/kömür oranında Model 1'den elde edilen tepkime hız sabitleri(dk^{-1})

Kömür	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6
Muğla-Yatağan	0,023588	0,801151	0,980835	-	-	-
Bolu-Göymük				-	-	-
Soma-Merkez	0,025842	2,172187	3,164612	-	-	-
Zonguldak				-	-	-
Tunçbilek	0,024402	0,596375	0,755330	-	-	-
Beypazarı	0,032532	0,899453	1,204218	-	-	-

Tablo 4.24. 8/1 çözücü/kömür oranında Model 2'den elde edilen tepkime hız sabitleri(dk^{-1})

Kömür	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6
Muğla-Yatağan	0,021992	0,437368	0,356492	0,379950	-	-
Bolu-Göynük					-	-
Soma-Merkez					-	-
Zonguldak	0,020874	0,839319	0,347805	0,331416	-	-
Tunçbilek	0,021965	0,430043	0,340072	0,396874	-	-
Beypazarı	0,029659	0,300114	0,510736	0,401830	-	-

Tablo 4.25. 8/1 çözücü/kömür oranında Model 3'den elde edilen tepkime hız sabitleri(dk^{-1})

Kömür	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6
Muğla-Yatağan	0,00750	0,00310	0,01351	-	-	-
Bolu-Göynük	0,00421	0,00495	0,00990	-	-	-
Soma-Merkez	0,00630	0,00565	0,01591	-	-	-
Zonguldak	0,00401	0,00601	0,00850	-	-	-
Tunçbilek	0,00650	0,00609	0,01360	-	-	-
Beypazarı	0,00545	0,00499	0,01450	-	-	-

Tablo 4.26. 8/1 çözücü/kömür oranında Model 4'den elde edilen tepkime hız sabitleri(dk^{-1})

Kömür	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6
Muğla-Yatağan	0,00330	0,00760	0,01340	0,00310	-	-
Bolu-Göynük	0,00505	0,00435	0,01000	0,00300	-	-
Soma-Merkez	0,00799	0,00560	0,01480	0,10000	-	-
Zonguldak	0,00651	0,00350	0,00861	0,00301	-	-
Tunçbilek	0,00619	0,00654	0,01260	0,00350	-	-
Beypazarı	0,00469	0,00547	0,01452	0,00130	-	-

Tablo 4.27. 8/1 çözücü/kömür oranında Model 5'den elde edilen tepkime hız sabitleri(dk^{-1})

Kömür	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6
Muğla-Yatağan	0,00990	0,00360	0,01310	0,00510	0,00258	0,00630
Bolu-Göynük	0,00824	0,00521	0,00990	0,00450	0,00354	0,00590
Soma-Merkez	0,00950	0,00550	0,01599	0,00669	0,00790	0,00691
Zonguldak	0,01115	0,00621	0,00890	0,00669	0,00790	0,00691
Tunçbilek	0,00992	0,00591	0,01354	0,00421	0,00241	0,00650
Beyşehir	0,00999	0,00599	0,01501	0,00419	0,00239	0,00639

Tablo 4.28. 4/1 çözücü/kömür oranında Model 1'den elde edilen tepkime hız sabitleri(dk^{-1})

Kömür	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6
Muğla-Yatağan	0,024276	0,869919	1,050861	-	-	-
Bolu-Göynük	0,029900	0,515785	0,657984	-	-	-
Soma-Merkez	0,025448	0,990239	1,172163	-	-	-
Zonguldak	0,021889	0,35820	0,56901	-	-	-
Tunçbilek	0,029972	1,309411	1,487109	-	-	-
Beyşehir	0,030185	0,841644	0,983279	-	-	-

Tablo 4.29. 4/1 çözücü/kömür oranında Model 2'den elde edilen tepkime hız sabitleri(dk^{-1})

Kömür	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6
Muğla-Yatağan	0,021819	0,447227	0,346487	0,399940	-	-
Bolu-Göynük	0,022322	0,666482	0,159855	0,370670	-	-
Soma-Merkez	0,015216	0,440070	0,230623	1,203001	-	-
Zonguldak	0,019956	0,609674	0,117544	1,212670	-	-
Tunçbilek	0,021545	0,436960	0,325150	0,395576	-	-
Beyşehir	0,028659	0,302421	0,501745	0,401830	-	-

Tablo 4.30. 4/1 çözücü/kömür oranında Model 3'den elde edilen tepkime hız sabitleri(dk^{-1})

Kömür	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6
Muğla-Yatağan	0,00390	0,00371	0,00691	-	-	-
Bolu-Göynük	0,00327	0,00450	0,00900	-	-	-
Soma-Merkez	0,00319	0,00273	0,00524	-	-	-
Zonguldak	0,00420	0,00396	0,00753	-	-	-
Tunçbilek	0,00480	0,00296	0,00958	-	-	-
Beypazarı	0,00519	0,00483	0,01137	-	-	-

Tablo 4.31. 4/1 çözücü/kömür oranında Model 4'den elde edilen tepkime hız sabitleri(dk^{-1})

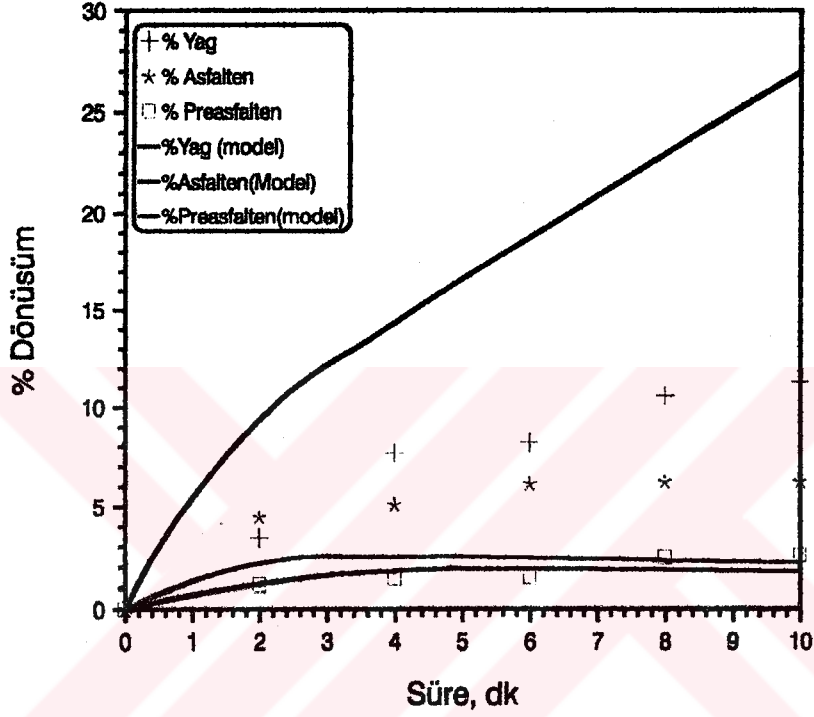
Kömür	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6
Muğla-Yatağan	0,003513	0,007141	0,013689	0,00349	-	-
Bolu-Göynük	0,007185	0,006258	0,007125	0,002289	-	-
Soma-Merkez	0,007050	0,004910	0,013210	0,095100	-	-
Zonguldak	0,006512	0,004580	0,003816	0,005467	-	-
Tunçbilek					-	-
Beypazarı	0,004160	0,005623	0,009562	0,000363	-	-

Model 5, 4/1 çözücü/kömür oranında elde edilen deneysel sonuçlara çok iyi uyum göstermediğinden tepkime hız sabitleri tablo halinde verilmemiştir. Ayrıca tablolarda boş bırakılan yerlerde modeller, deneysel sonuçlara uyum sağlamamıştır.

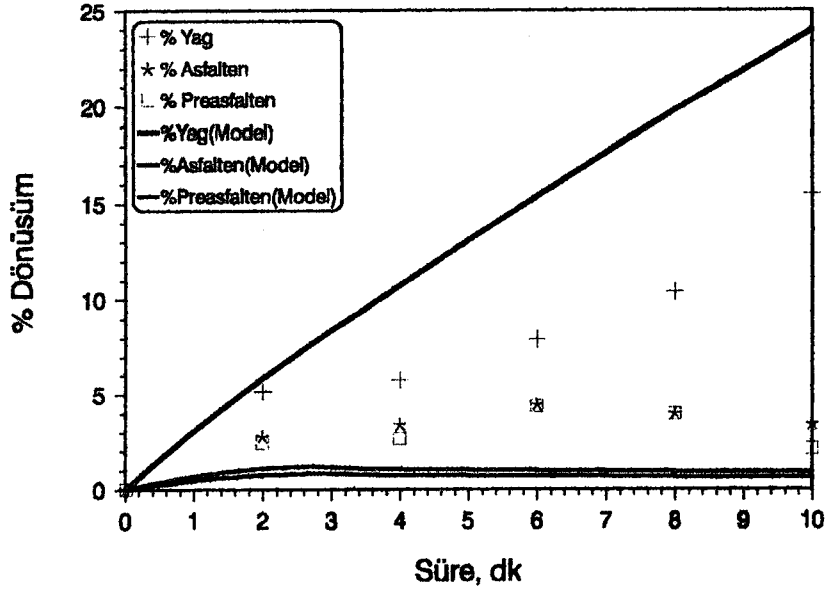
Çok parametrelili lineer olmayan regresyon analiz ile bulunan tepkime hız sabitleri modellerin analitik çözümlerinde yerlerine konularak yağ, asfalt, preasfalt ve artık kömür yüzdeleri hesaplanmış ve deneysel verilerle kıyaslamak üzere aynı grafikte gösterilmişlerdir.

Şekil 4.31-4.34, 8/1 çözücü/kömür oranında kullanılan kömürler için Model 1'den elde edilen sonuçları göstermektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi Model 1'den hesaplanan sonuçlar deneysel sonuçlarla, özellikle yağlar için, uyum içinde değildir. Fakat Model 1'den beklenen teorik gidişin sağlandığı

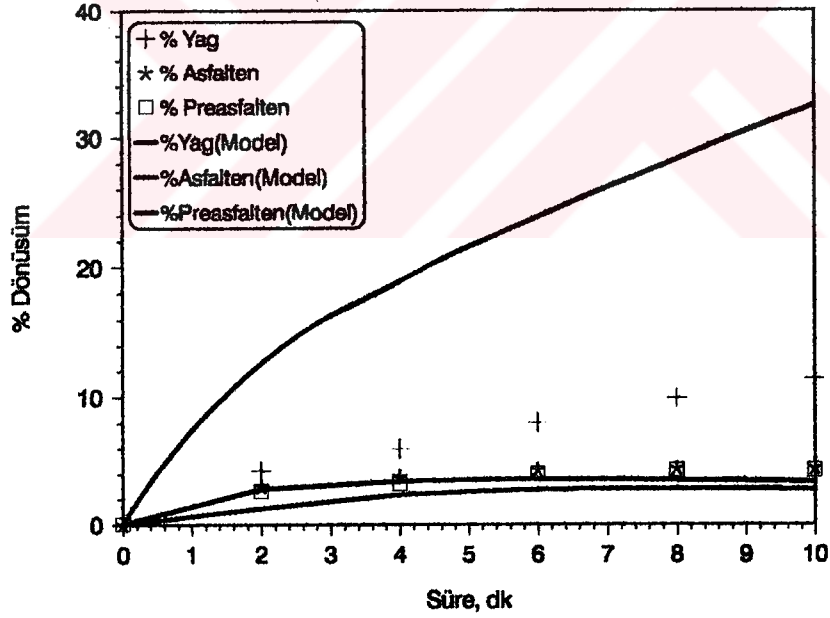
yani sürenin artışıyla yağ yüzdesinin arttığı, asfaltten ve preasfaltten yüzdesinin ise sürenin artışıyla önce arttığı ilerleyen sürelerde ise azalmaya başladığı görülmüştür.



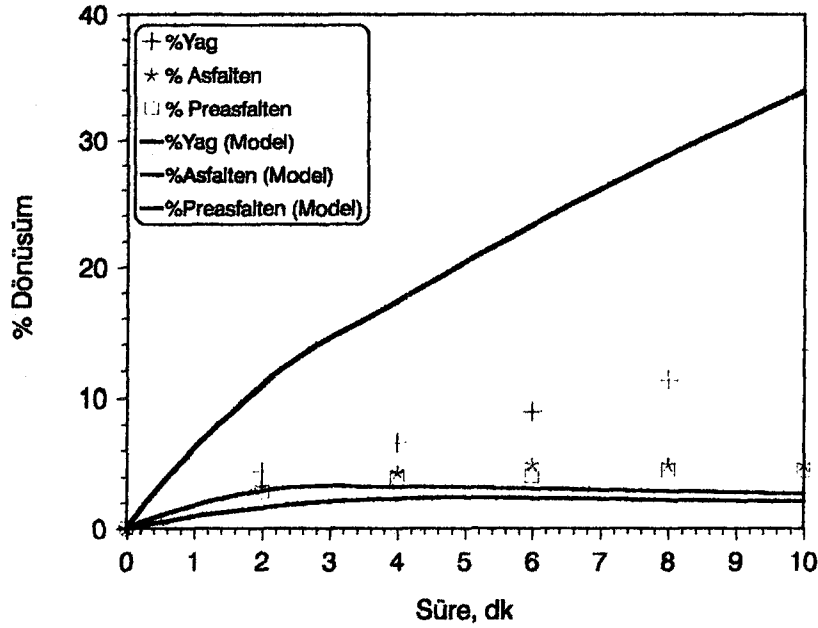
Şekil 4.31. 8/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların karşılaştırılması



Şekil 4.32. 8/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 4.33. 8/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



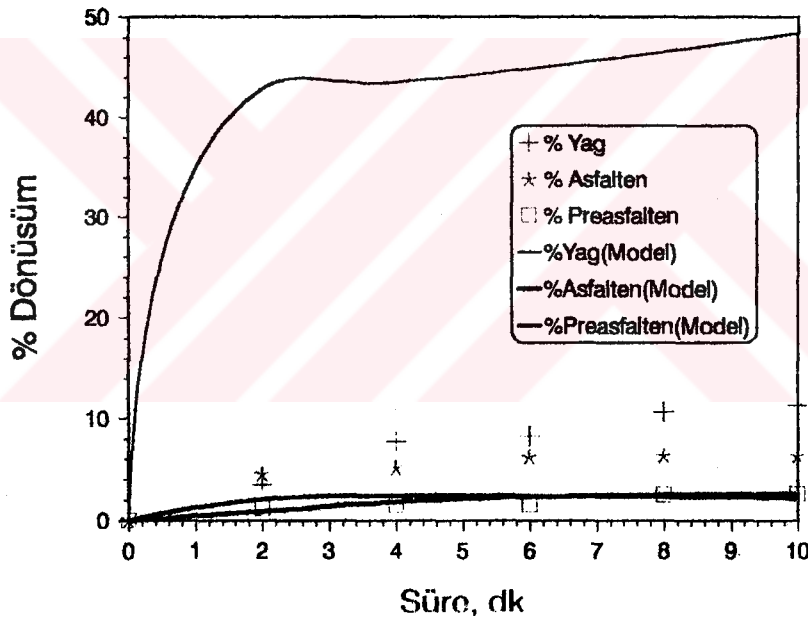
Şekil 4.34. 8/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması

Şekil 4.35-4.38, Model 2'den hesaplanan değerler ile deneysel sonuçların karşılaştırıldığı grafikleri göstermektedir. Şekil 4.35-4.38'den görüldüğü gibi Model 2, deneysel olarak elde edilen yağ verimlerinden oldukça yüksek yağ verimleri vermektedir. Preasfaltenler sürenin artışıyla önce artış ve daha sonra az da olsa bir azalma gösterirken asfalten verimi süreyle artmaktadır. Model 1'de görüldüğü gibi Model 2 de deneysel sonuçlarla uyum sağlamamaktadır.

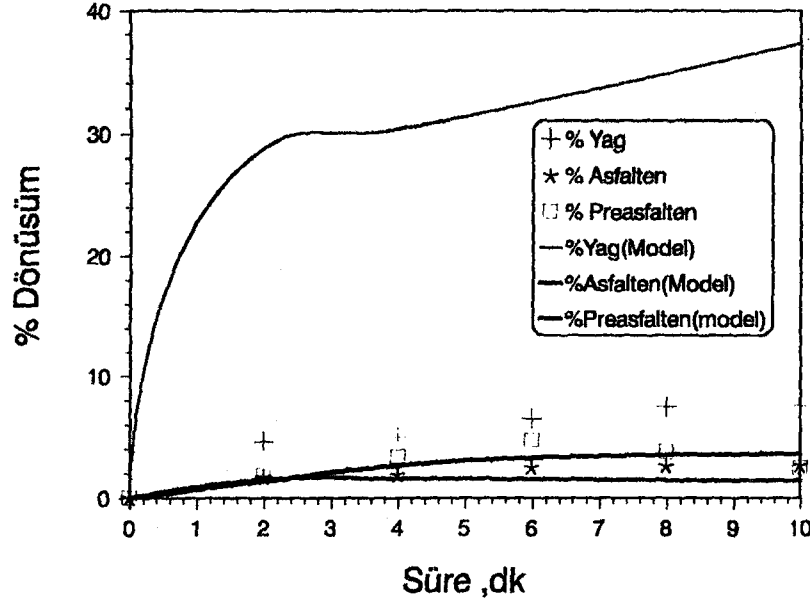
Şekil 4.39-4.56, Model 3, Model 4 ve Model 5'den elde edilen değerler ile deneysel olarak bulunan değerlerin zamanla değişimini göstermektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi tepkimenini başlarında deneysel sonuçlarla modellerden hesaplanan sonuçlar arasında az da olsa bir sapma olmakla beraber her üç modelin de deneysel sonuçlarla iyi uyum sağladığı görülmektedir. Her üç modelin deneysel sonuçlarla iyi uyum sağladığı görülse de, deneysel sonuçlar ile modelden hesaplanan sonuçların hata kareleri toplamına bakıldığında Tunçbilek ve Zonguldak en iyi uyumu Model 3 ile Soma-Merkez en iyi uyumu Model 4 ile

Bolu-Göynük, Beypazarı ve Muğla-Yatağan ise Model 5 ile göstermektedir. Buradan da yüksek karbon içeriğine sahip kömürlerde ürünün kömürden oluştuğu sonucu ortaya çıkmaktadır.

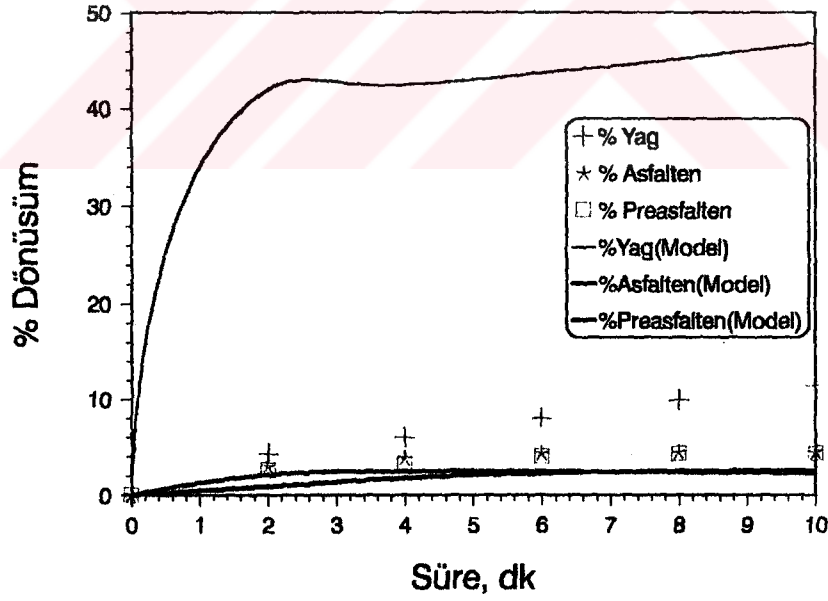
En iyi uyum sağlayan modellerde tepkime hız sabitlerinin büyüklüğüne bakıldığında kömür-yağ tepkime basamağının hız sabitinin büyük olduğu görülmektedir. Bu da yağın büyük bir kısmının doğrudan kömürden oluştuğunu göstermektedir.



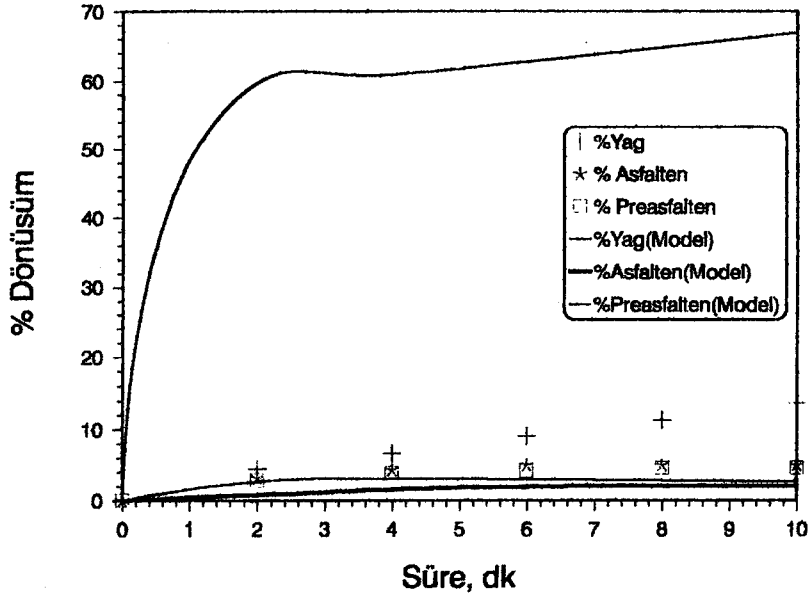
Şekil 4.35. 8/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



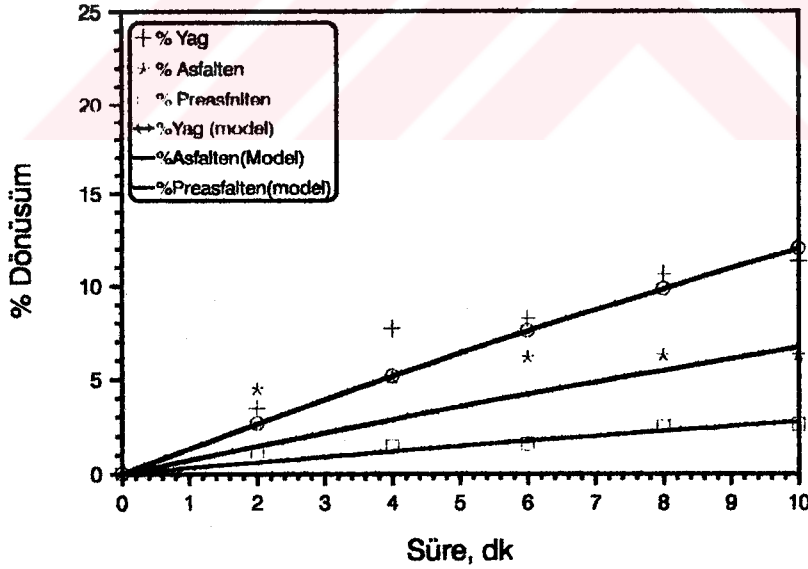
Şekil 4.36. 8/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



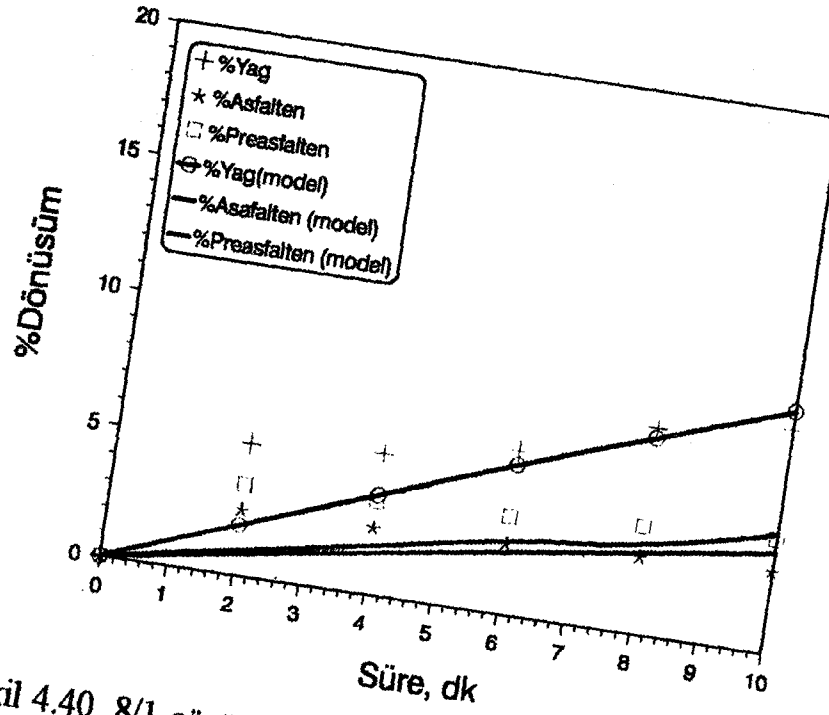
Şekil 4.37. 8/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



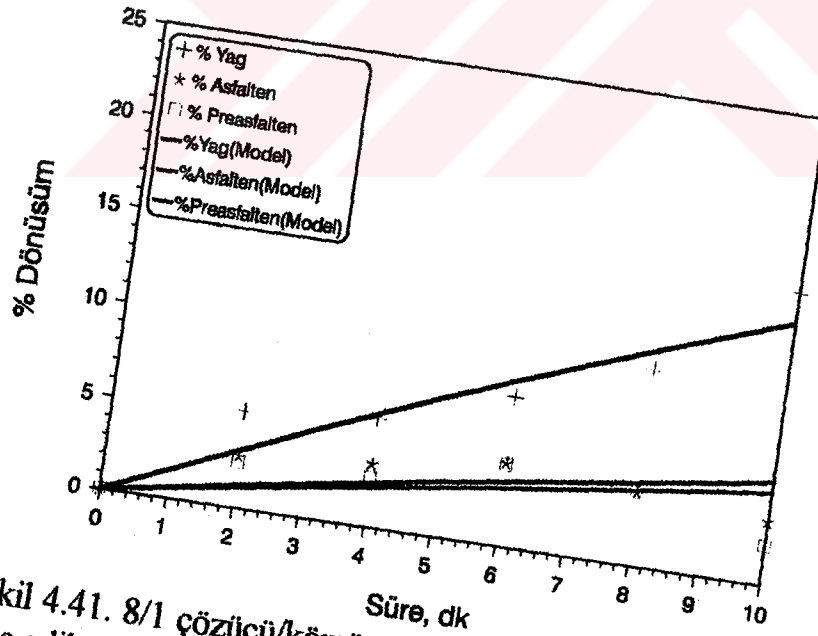
Şekil 4.38. 8/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



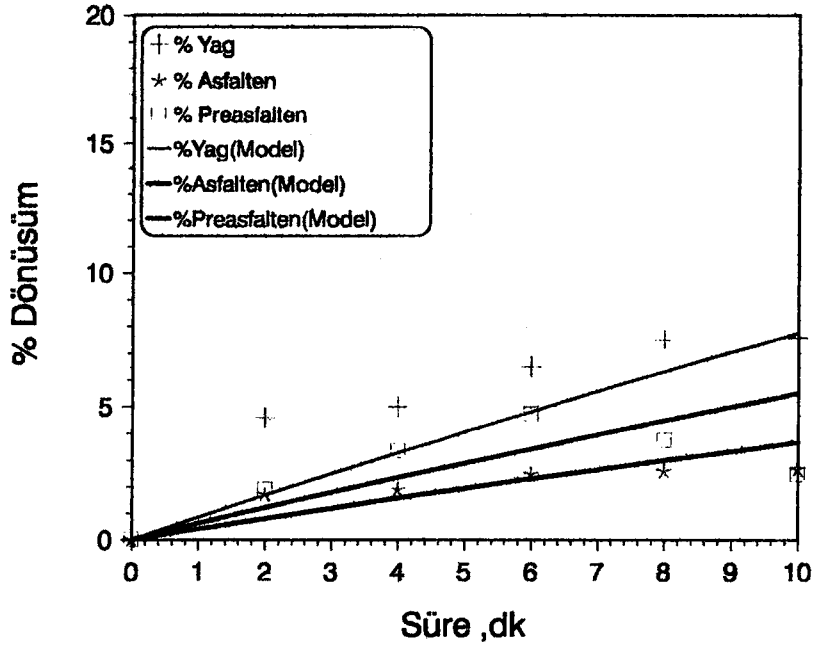
Şekil 4.39. 8/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 3'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



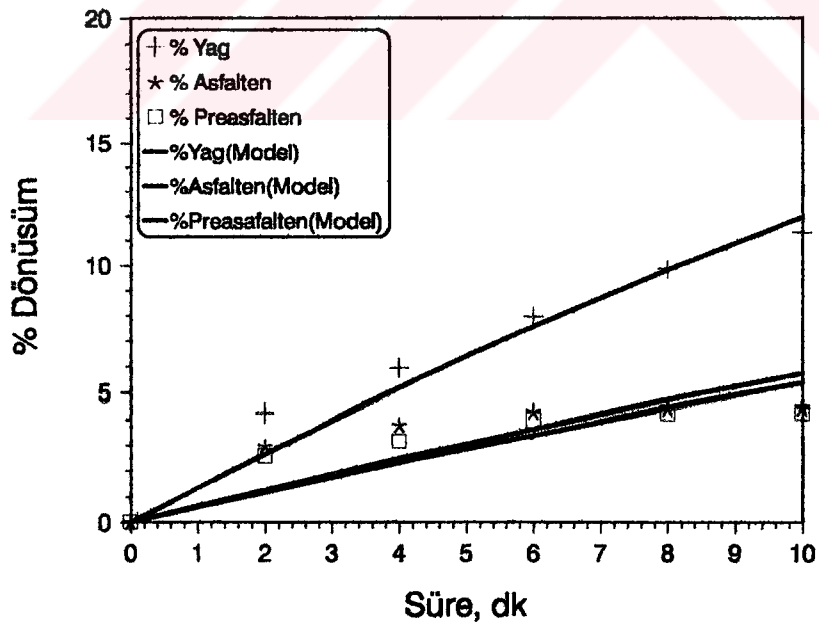
Şekil 4.40. 8/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 3'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



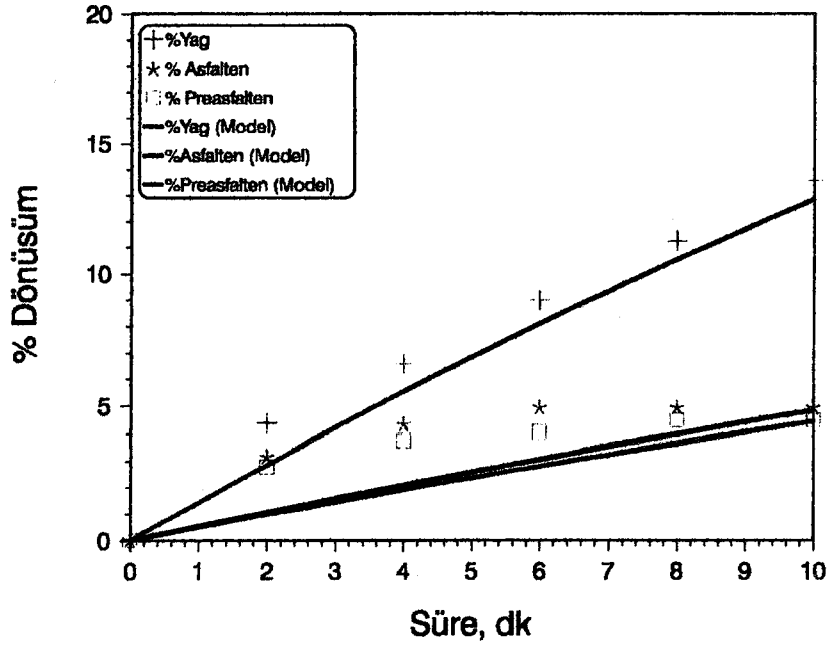
Şekil 4.41. 8/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 3'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



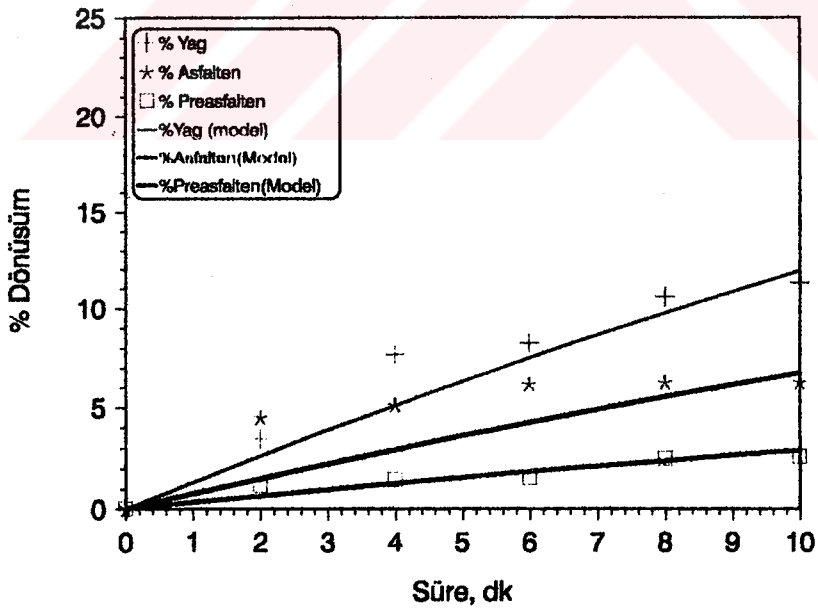
Şekil 4.42. 8/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 3'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



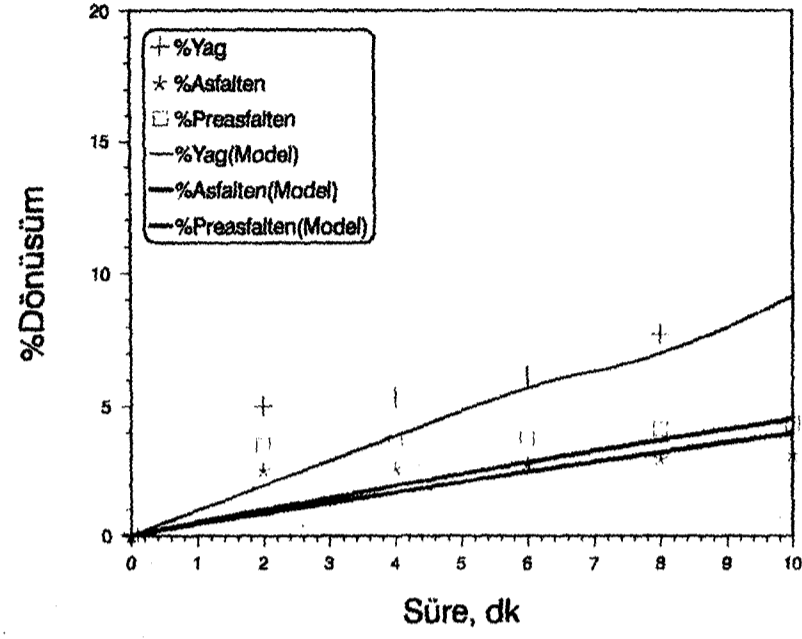
Şekil 4.43. 8/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 3'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



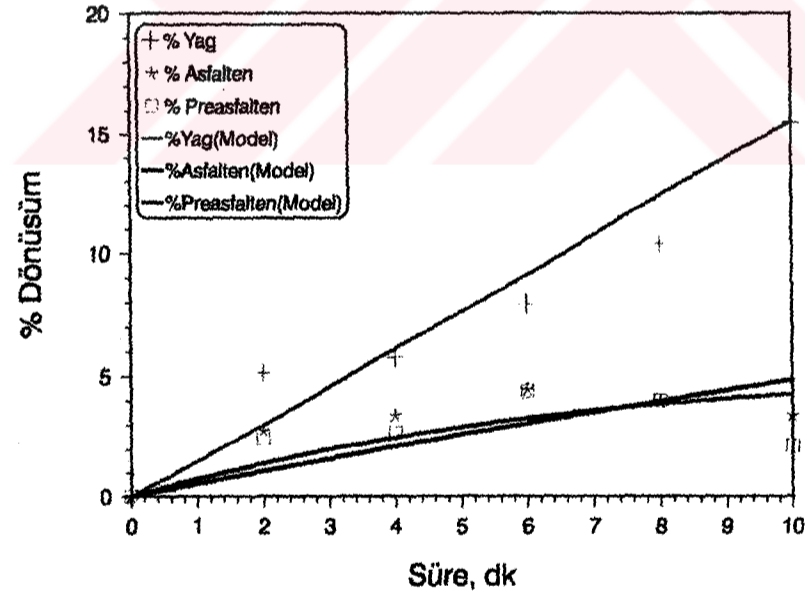
Şekil 4.44. 8/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 3'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



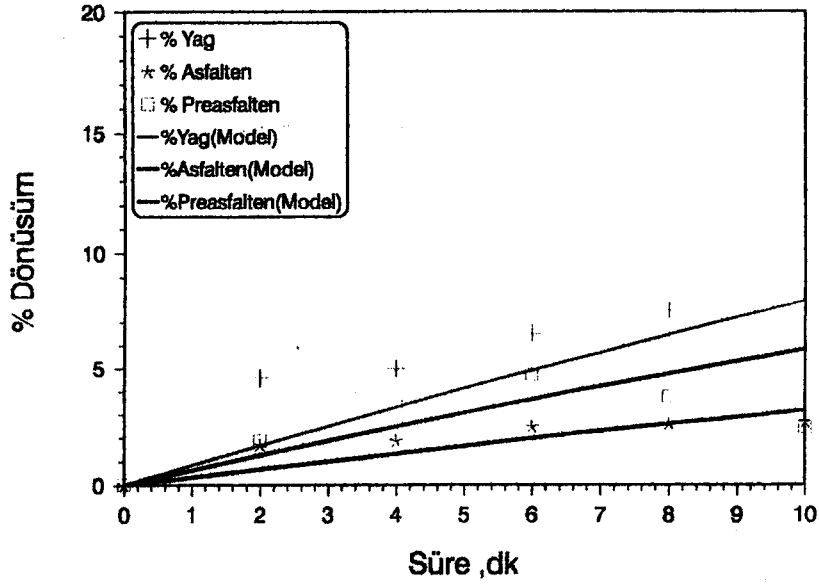
Şekil 4.45. 8/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 4'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



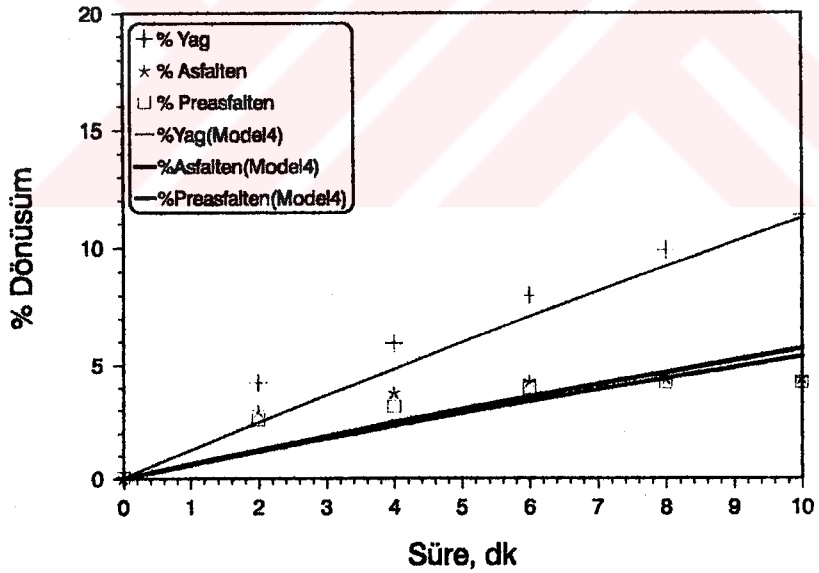
Şekil 4.46. 8/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 4'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



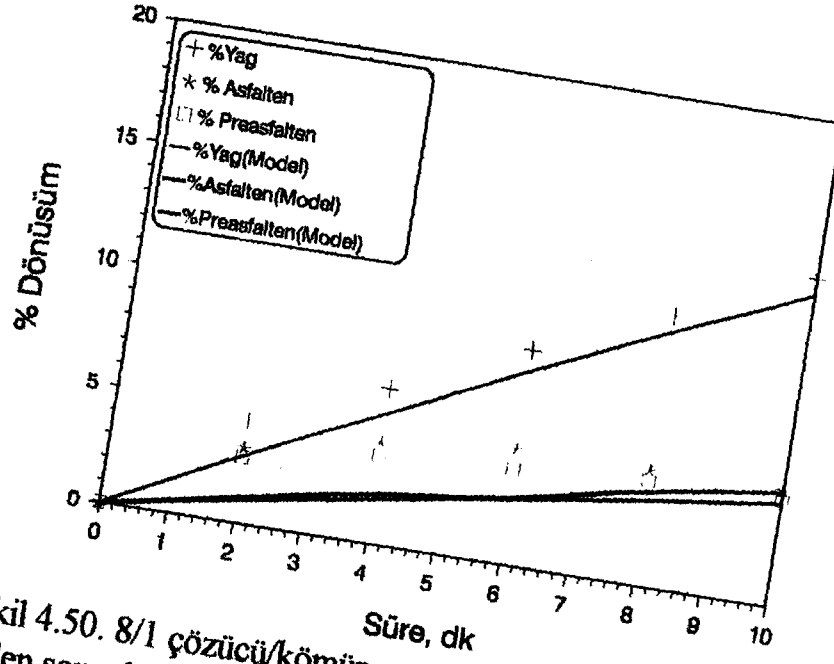
Şekil 4.47. 8/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 4'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



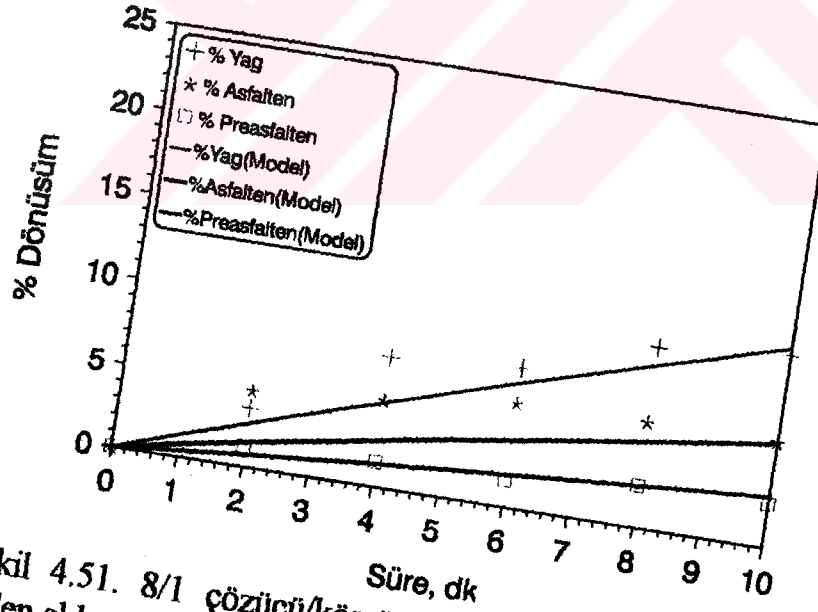
Şekil 4.48. 8/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 4'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



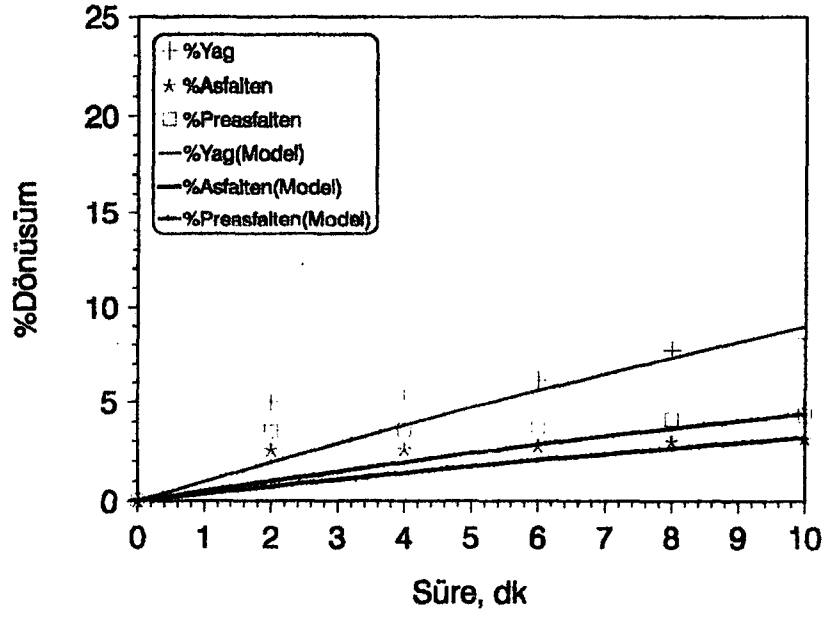
Şekil 4.49. 8/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 4'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



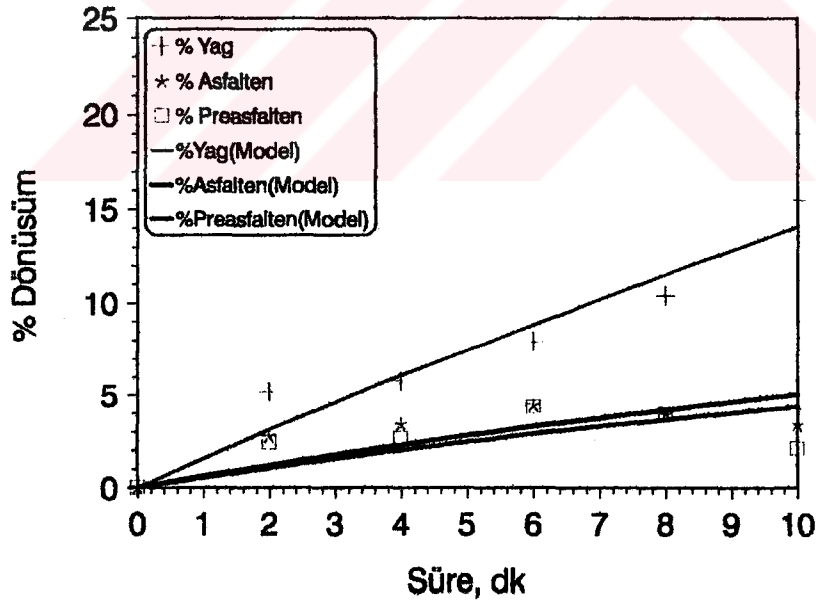
Şekil 4.50. 8/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 4'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



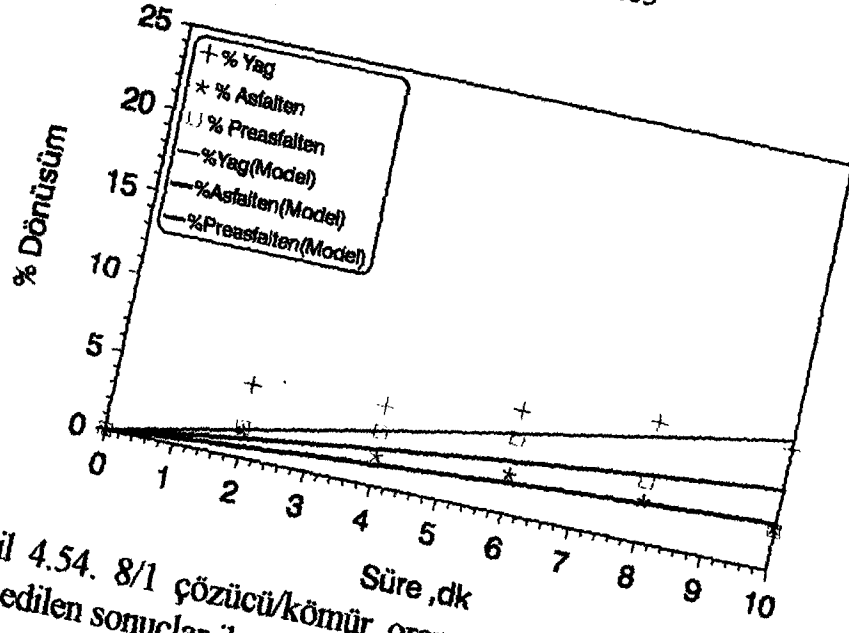
Şekil 4.51. 8/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 5'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



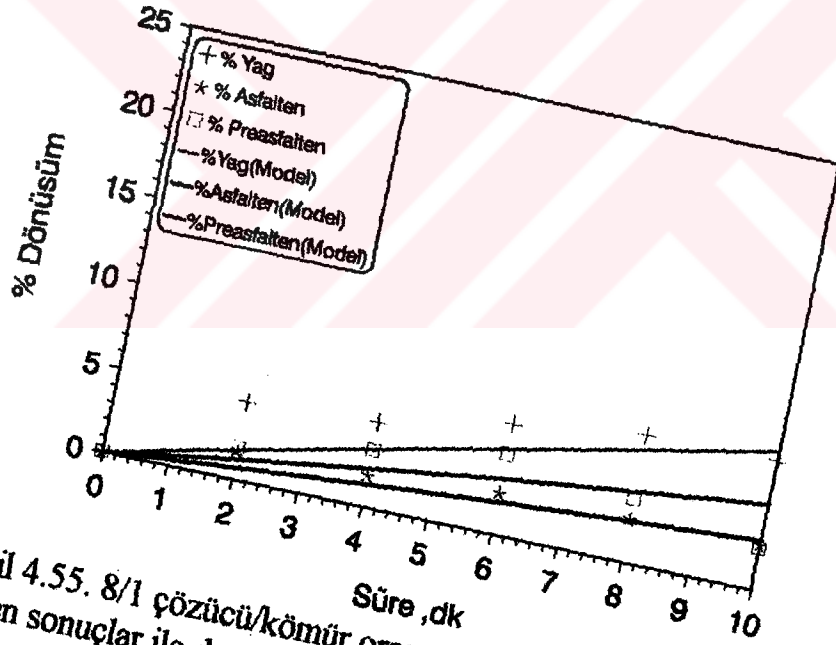
Şekil 4.52. 8/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 5'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



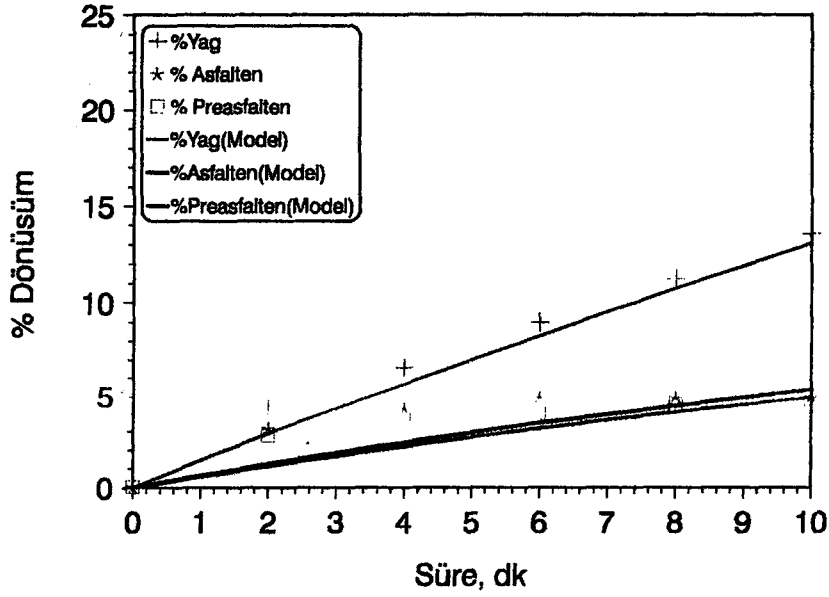
Şekil 4.53. 8/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 5'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 4.54. 8/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 5'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması

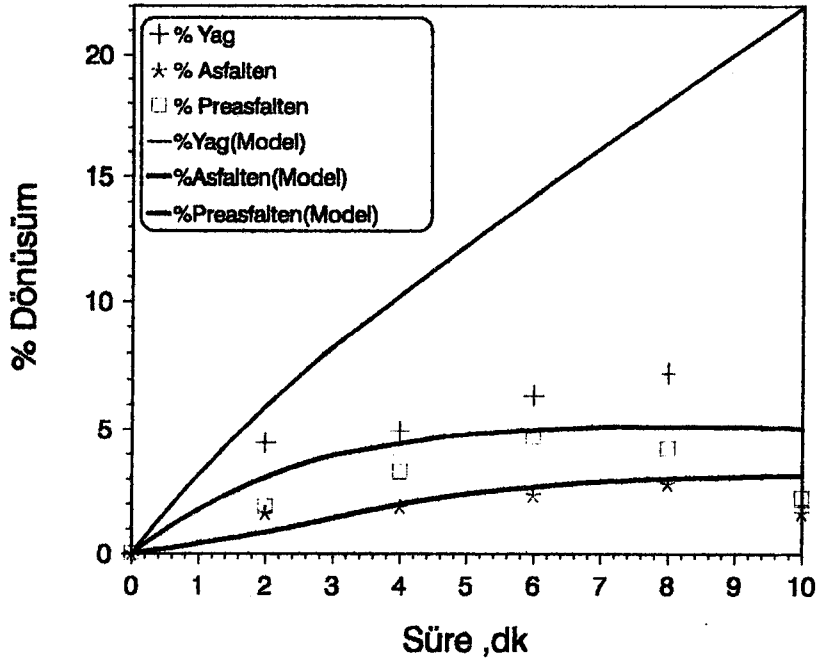


Şekil 4.55. 8/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 5'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması

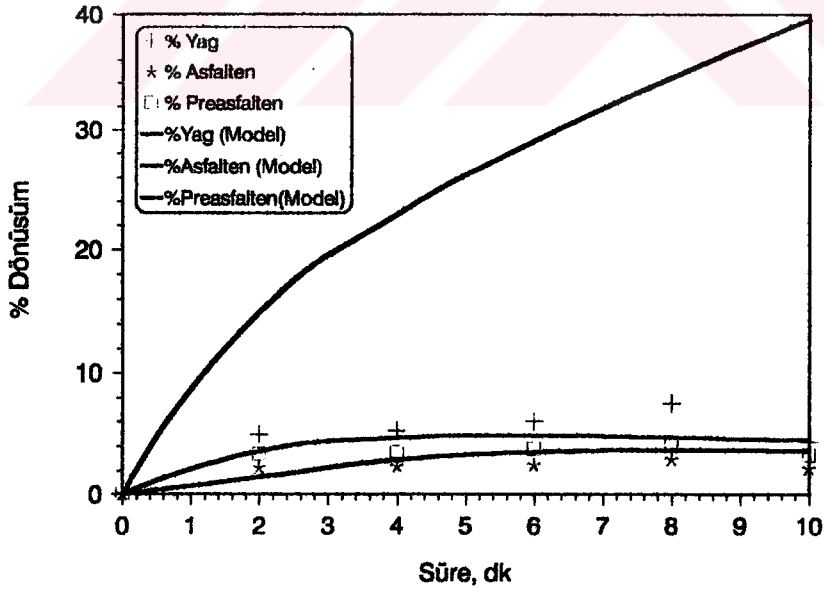


Şekil 4.56. 8/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 5’den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması

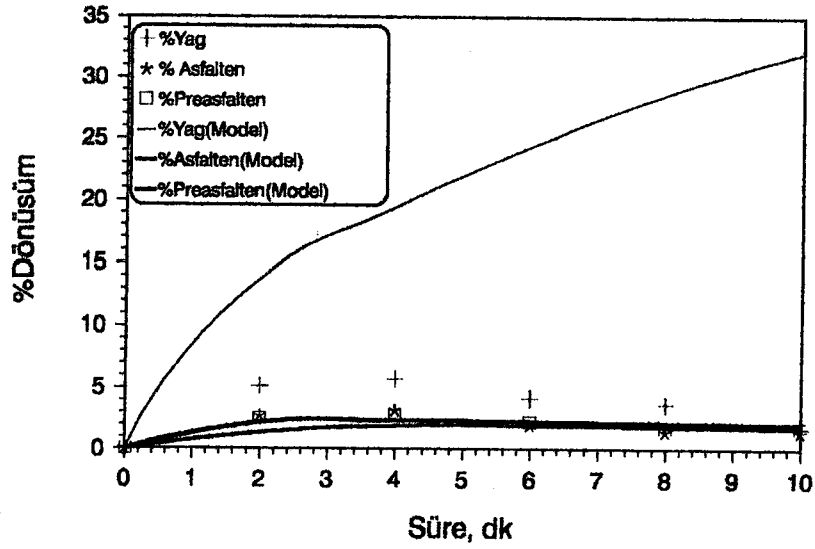
Şekil 4.57-4.79, 4/1 çözücü/kömür oranında Model 1, Model 2, Model 3, Model 4 ve Model 5’den elde edilen sonuçlar ile deneysel olarak elde edilen sonuçların süreyle değişimlerini göstermektedir. 8/1 çözücü/kömür oranında olduğu gibi 4/1 çözücü/kömür oranında da Model 1 ve Model 2 uyum içinde değildir. Model 3 ve Model 4’den deneysel verilere yakın sonuçlar elde edilmişse de, deneysel sonuçlarda sürenin artışıyla belli bir süreden sonra görülen azalma, modellerden hesaplanan sonuçlarda görülmemektedir. Bu da 4/1 çözücü/kömür oranında bu modellere geri yönde tepkime basamaklarının da ilave edilmesi gerektiğini göstermektedir.



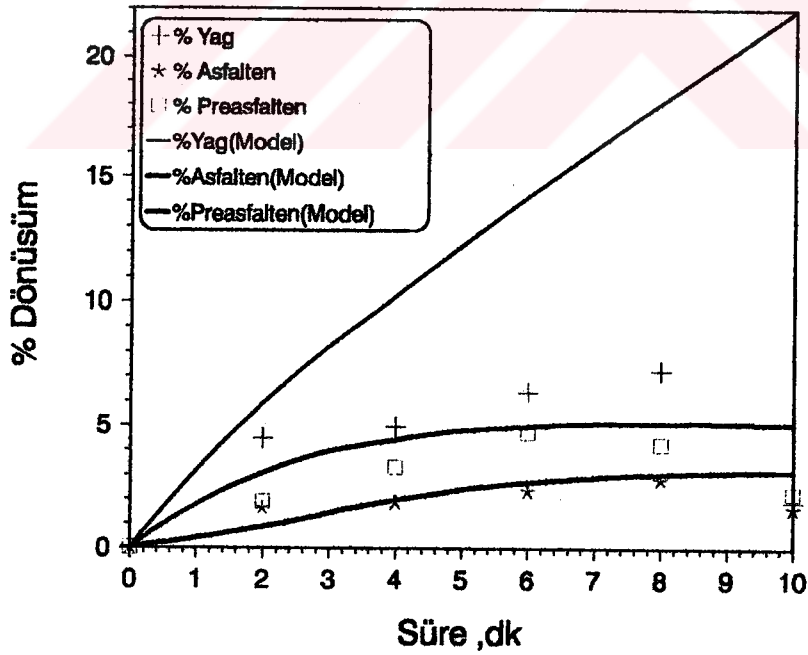
Şekil 4.57. 4/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



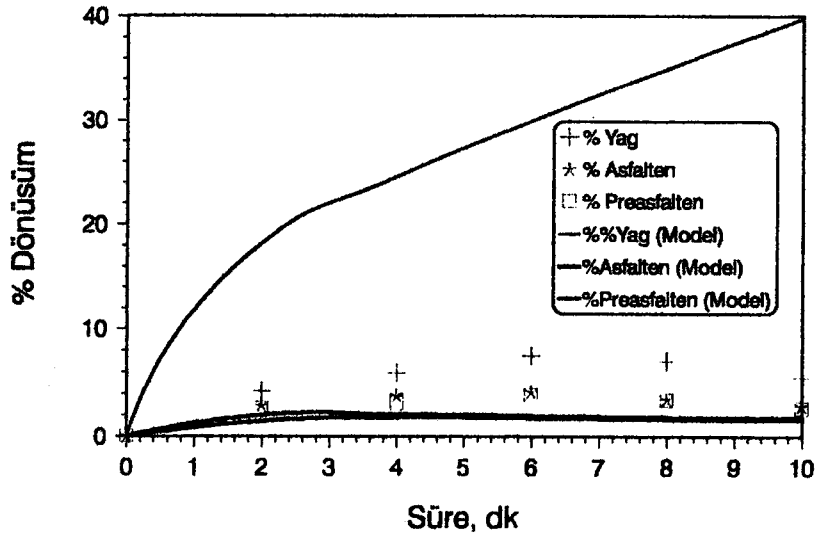
Şekil 4.58. 4/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



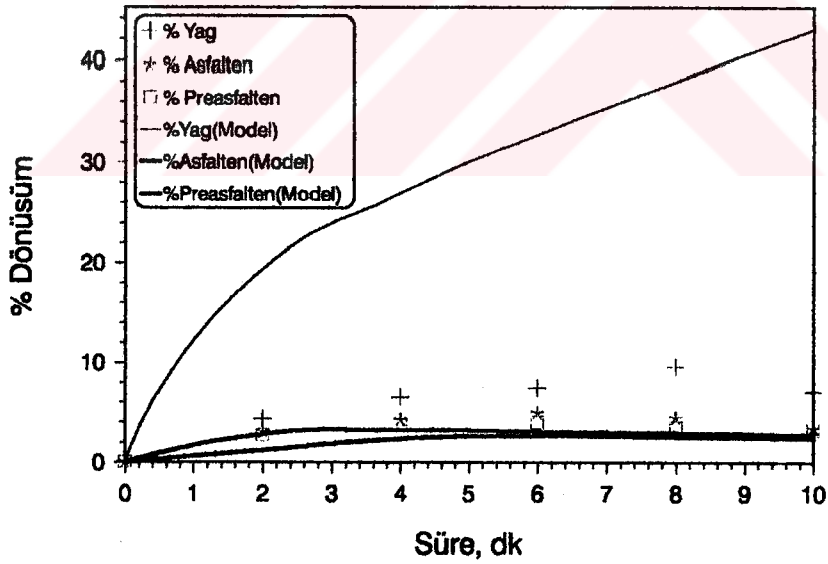
Şekil 4.59. 4/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



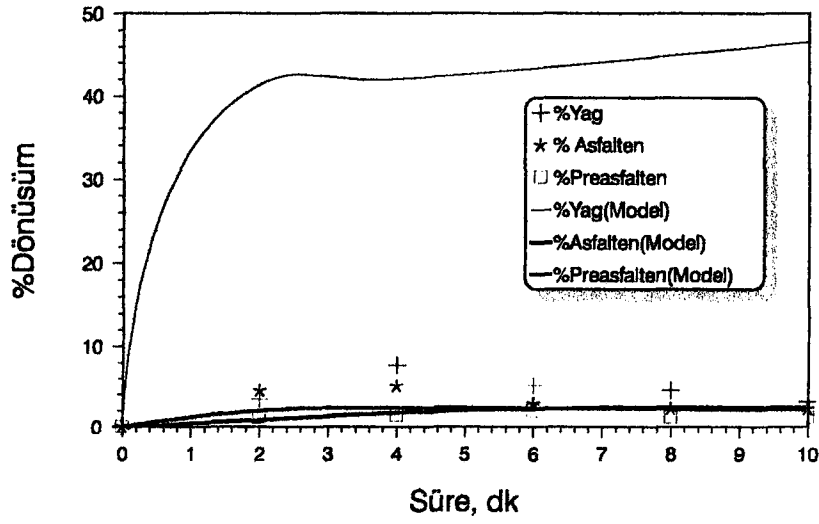
Şekil 4.60. 4/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



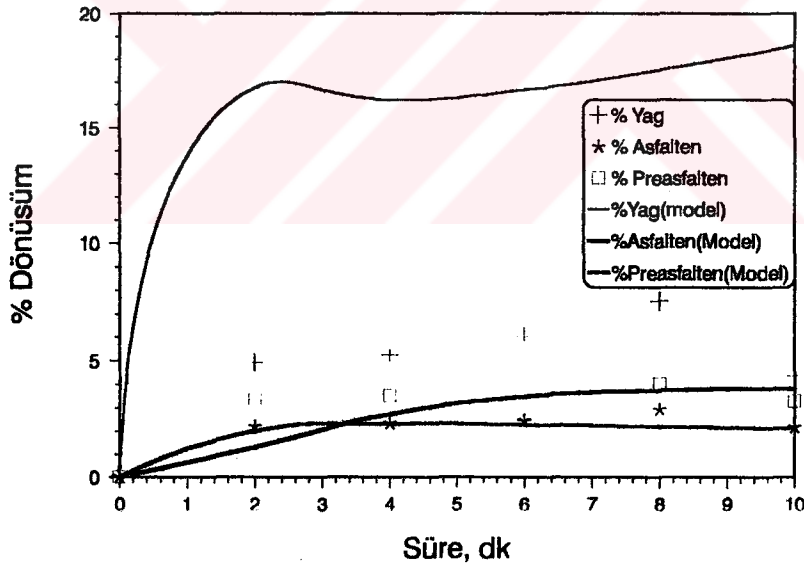
Şekil 4.61. 4/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



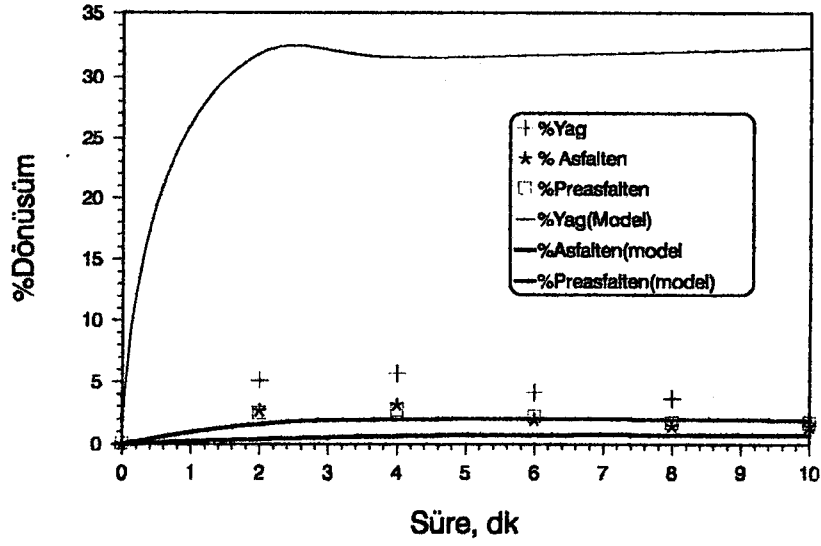
Şekil 4.62. 4/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



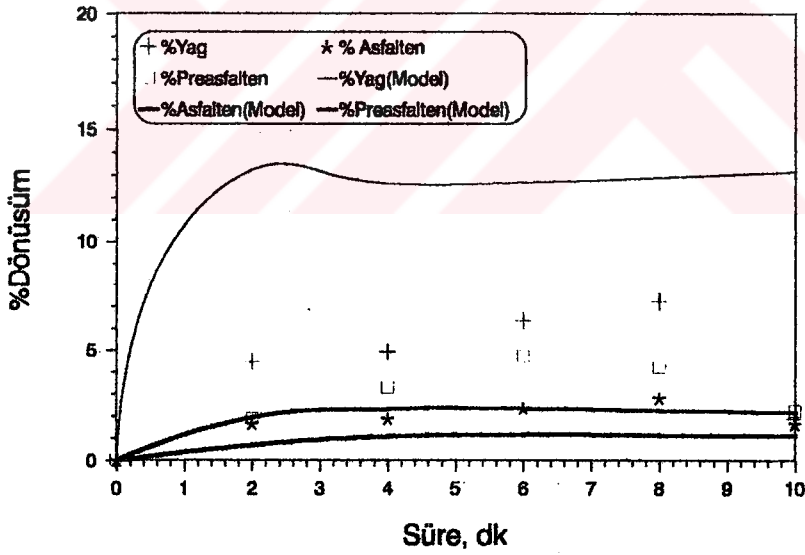
Şekil 4.63. 4/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



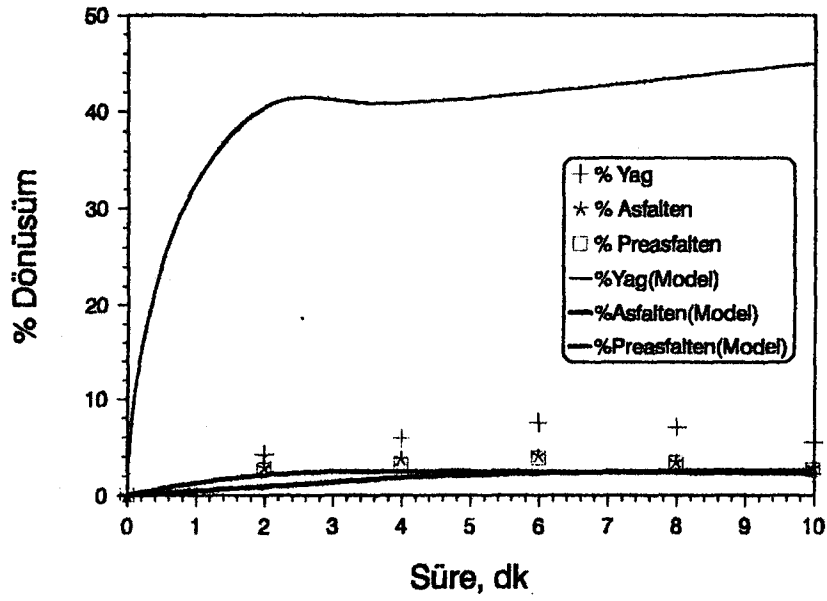
Şekil 4.64. 4/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



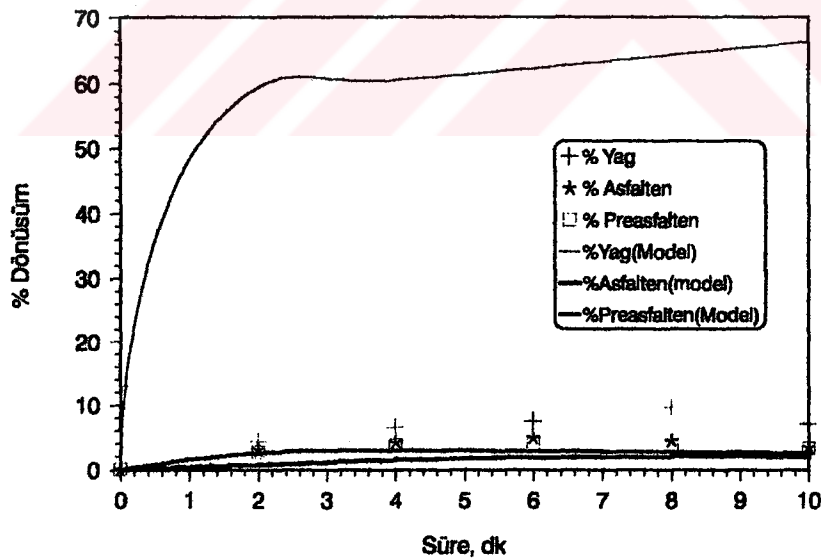
Şekil 4.65. 4/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



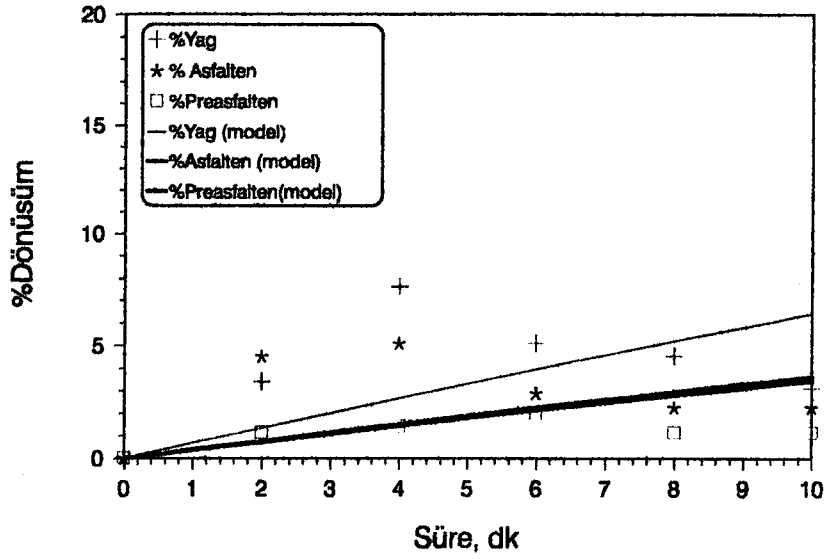
Şekil 4.66. 4/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



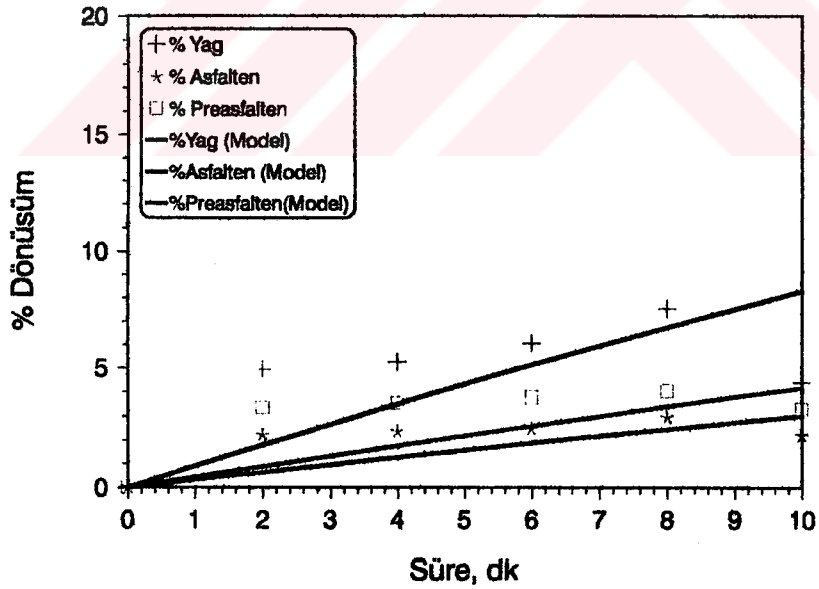
Şekil 4.67. 4/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



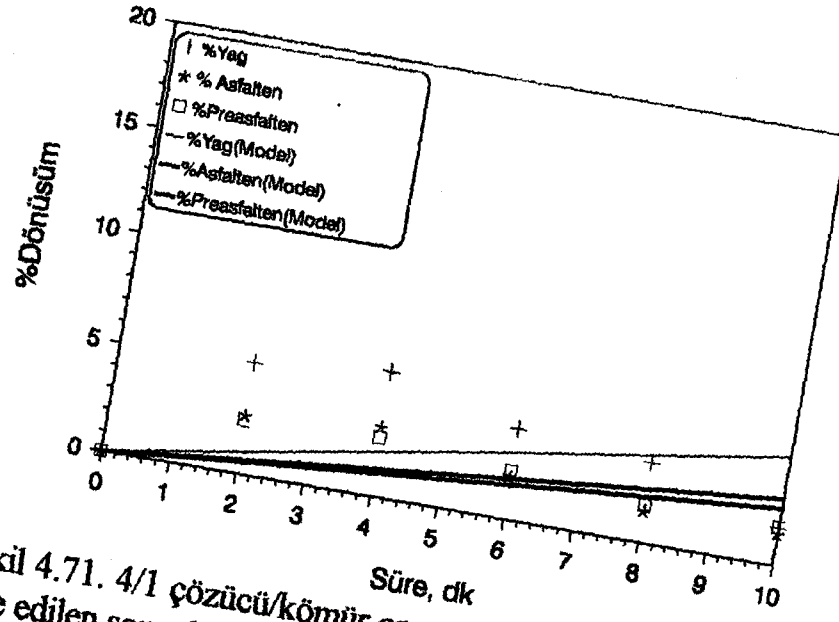
Şekil 4.68. 4/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



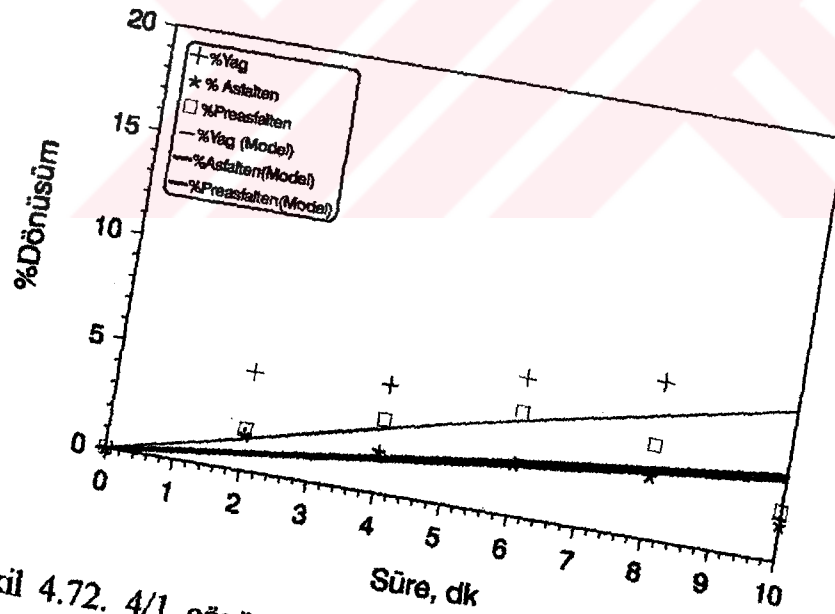
Şekil 4.69. 4/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 3'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



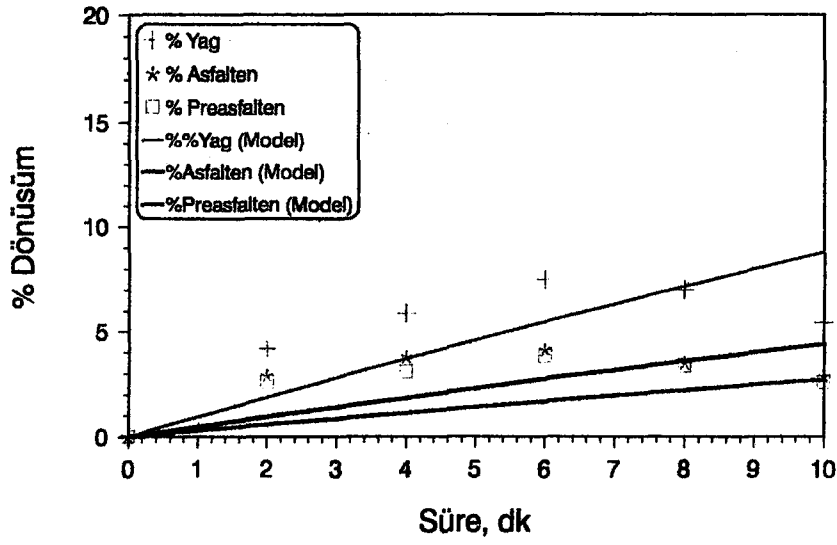
Şekil 4.70. 4/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 3'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



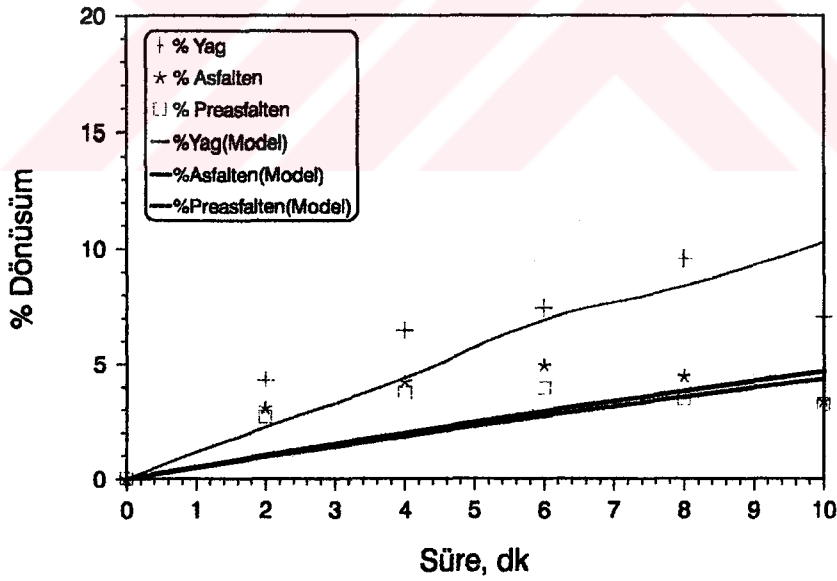
Şekil 4.71. 4/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 3'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



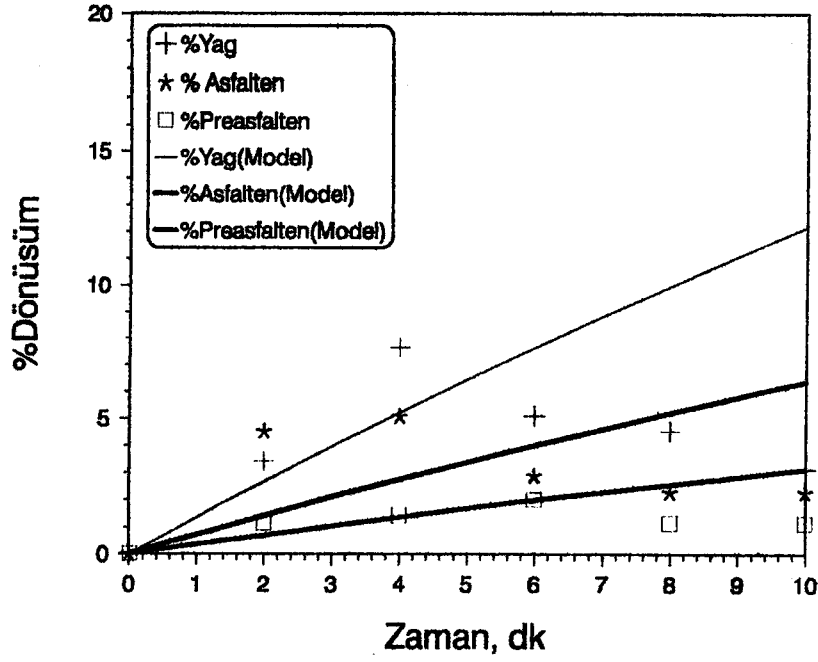
Şekil 4.72. 4/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 3'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



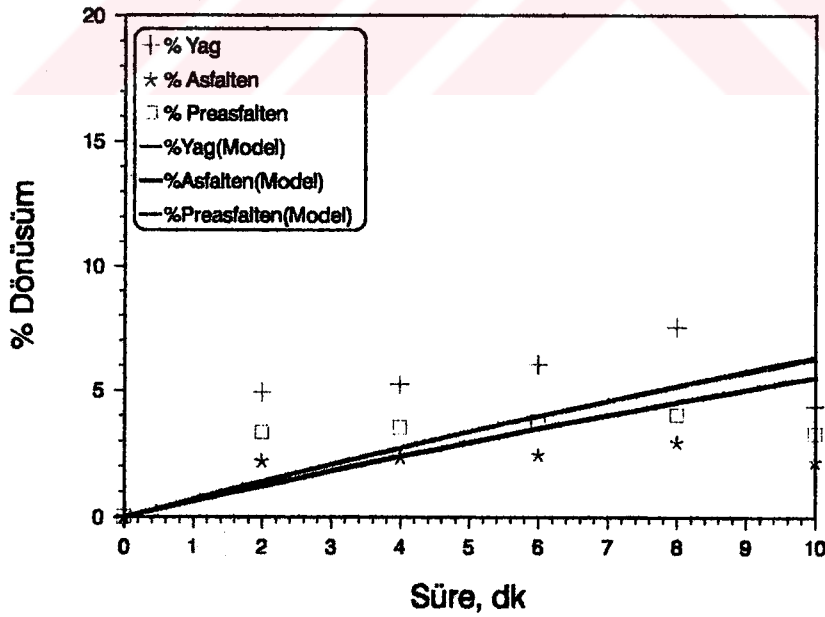
Şekil 4.73. 4/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 3'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



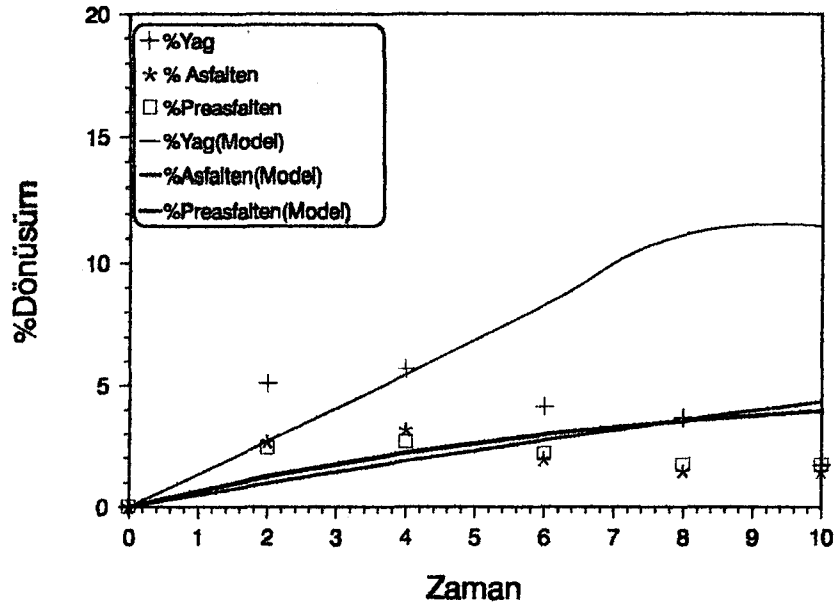
Şekil 4.74. 4/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 3'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



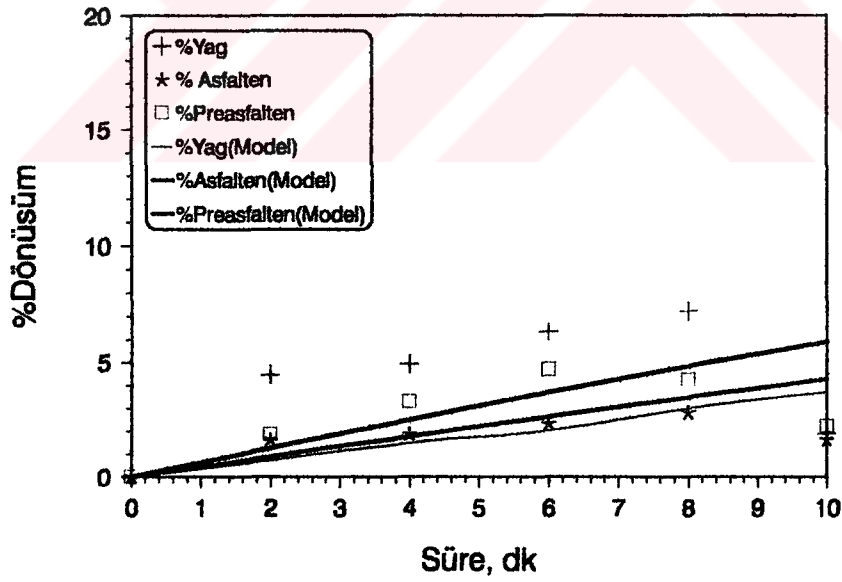
Şekil 4.75. 4/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 4'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



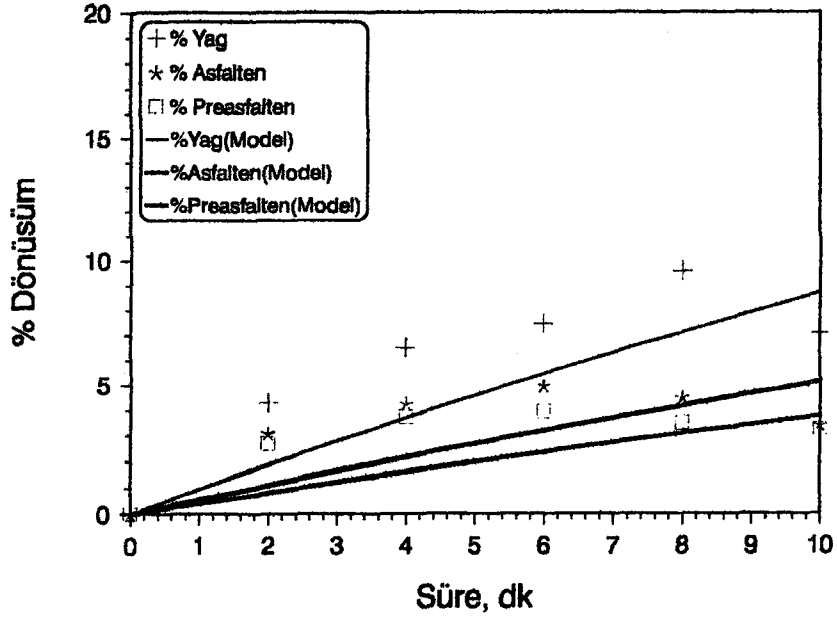
Şekil 4.76. 4/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göyntük kömürünün Model 4'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 4.77. 4/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 4'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 4.78. 4/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 4'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 4.79. 4/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 4'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması

SONUÇLAR

1. 4/1 çözücü/kömür oranında 10 dk süreyle 9 kömürle yapılan deneyler sonunda kömürlerin yüzey alanları, karbon , oksijen, O/C ve H/C oranları ile dönüşüm arasında bir ilişki bulunamamıştır.
2. Kömürlerin kül içeriğinin artışıyla dönüşümlerin arttığı görülmüş ve buradan da mineral maddelerin kömürlerin sıvılaştırılmasında katalitik rol oynadığı sonucuna varılmıştır.
3. 4/1 ve 8/1 çözücü/kömür oranlarında 6 kömürün sıvı ürünlere dönüşümünün süreyle değişimi incelenmiş ve 4/1 çözücü/kömür oranında sürenin artışıyla dönüşümlerin belli bir süreden sonra azaldığı halde 8/1 çözücü/kömür oranında bu azalmanın ortadan kalktığı görülmüştür.
4. Kömür dönüşümünün 4/1 çözücü/kömür oranında sürenin artışıyla azalmaya başlaması tetralininin kömür radikallerine yeterince hidrojen sağlayamadığını göstermiştir.
5. Kömür dönüşümüne çözücü/kömür oranının etkisi incelenmiş ve dönüşümlerin kömürden kömüre değişsede 7/1 çözücü/kömür oranında sabit kaldığı görülmüştür.
6. Kömürlerin her birisi sıvılaşmaya karşı farklı davranışlar göstermiştir.
7. Sıvı ürün fraksiyonları arasında en yüksek verime yağlar sahiptir.
8. Yapılan sıvılaşma mekanizması çalışmaları sonunda 8/1 çözücü/kömür oranında model 3, model 4 ve model 5 deneysel sonuçlara iyi uyum sağlamışsa da en iyi uyumu Tunçbilek ve Zonguldak model 3 ile, Soma-Merkez model 4 ile Bolu-Göynük , Beypazarı ve Muğla-Yatağan model 5 ile göstermişlerdir.

9. 4/1 çözücü kömür oranında yapılan meknizma çalışmalarında model 1 model 2 deneysel sonuçlara uyum sağlamazken model 3 ve model 4 deneysel sonuçlara yakın sonuç verse de deneysel olarak gidişi temsil etmemiştir.



KAYNAKLAR

- ABDEL-BASET, M.B., YARZAB, R.F. and GIVEN, P.H.**, 1978. Dependence of coal liquefaction behaviour on coal characteristics. 3. statistical correlations of conversion in coal-tetralin interactions. *Fuel*, 57, 89-94.
- ABICHANDANI, J.S., SHAH, Y.T., CRONAUER, D.C. and RUBERTO, R.C.**, 1982. Kinetics of thermal liquefaction of coal. *Fuel*, 61, 276-282.
- AMESTICA, L.A. and WOLF, E.E.**, 1985. Catalytic liquefaction of coal in supercritical tetralin. *Process Technol. Proc. CA selects: Coal Science and Process Chemistry*. 3, 36689 m(1986)
- ANDERSON, R.R. and BOCKRATH, B.C.**, 1984. Effect of sulphur on coal liquefaction in the presence of dispersed iron or molybdenum catalyst. *Fuel*, 63, 329-333.
- ANGELOVA, G., KAMENSKI, D. and DIMOVA, N.**, 1989. Kinetics of donor-solvent liquefaction of Bulgarian brown coal. *Fuel*, 68, 1434-1438.
- ARTOK, L., DAVIS, A., MITCHELL, G.D. and SCHOBERT, H.H.**, 1992. Swelling pretreatments of coals for improved catalytic liquefaction. *Fuel*, 71, 981-991.
- BALDWIN, R.M. and VINCQUERRA, S.**, 1983. Coal liquefaction catalysis, iron and hydrogen sulphide. *Fuel*, 62, 498-501.
- BJÖRNBOM, P., GRANATH, L., KANNEL, A., LINDSTRÖM, L. and BJÖRNBOM, E.P.**, 1981. Liquefaction of Swedish peats. *Fuel*, 60, 7-12.
- BRUNAUER, S., DEMING, L.S., DEMING, W.S. and TELLER, E.**, 1940. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *J. Amec. Chem. Soc.*, 1723- .
- BUTLER, R. and SNELSON, A.**, 1980. Coal reduction studies. 4. Hydrogenation in the presence of $AlCl_3$ and $AlCl_3 + MCl_x$ ($M=Cu, Zn, Fe, Cr, Mo$ and Ni). *Fuel*, 59, 93-96.
- BÜYÜKTÜR, A.R.**, 1983. Türkiyede linyit sorunları ve kullanılması. Birinci Yanma Sempozyumu, 17 Temmuz 1983, Uludağ Üniversitesi, Bursa.
- CASSIDY, P.J. HERTAN, P.A., JACKSON, W.R., LARKINS, P. and RASH, D.**, 1982. Hydrogenation of brown coal. 3. Roles of hydrogen-donor solvents in system catalysed by iron and

- tin compounds. *Fuel*, 61, 939-945.
- CEYLAN,R. and OLCAY,A.** 1981. Supercritical-gas extraction of Turkish coking coal. *Fuel*, 60, 197-200.
- CEYLAN,K.and OLCAY,A.** 1992. Dissolution of two Turkish lignites in tetralin under hydrogen or nitrogen: effect of the extraction parameters on the conversion. *Fuel*, 71, 539-544.
- CHARLASWORTH, J.M.,** 1980. Influence of temperature on the hydrogenation of Australian Loy-Yang brown coal.2. Sturutral analysis of the asphaltene fraction. *Fuel*, 59, 865-870.
- CHOI,C. and STOCK,L.M.,** 1984. Aspects of the chemistry of donor solvent coal dissolution reactions. The reduction of benzophenone and the disproportionations of benzhydryl in hydrocarbon solvents. *J. Org. Chem.* 49, 2871-2875.
- CHOW,C.K.,** 1983. Reactivity of hydrolysed coals in liquefaction. *Fuel*, 62, 317-322.
- CLARKE,J.W., KIMBER,G.W. and et al,** 1980. Reactivity of British coals in solvent extraction coal liquefaction fundamentals. D.D. Whitehurst(ed.) ACS Symposium Series. , 39, 112-.
- COŞKUN,G. ve OLCAY, A.,** 1996. Bazı Türk linyitleri ve Zonguldak kömürünün Soxhlet ekstrak verimine ön şişirme sıcaklığının etkisinin incelenmesi. UKMK-2, 1306-1311,9-13 Eylül İTÜ, İstanbul.
- CRONAUER,D.C., SHAH,Y.T. and RUBERTO,R.G.,** 1978a. Kinetics of thermal liquefaction of Belle Ayr subbituminous coal. *Ind.Eng.Chem.Process.Des.Dev.*, 17(3), 281-288.
- CRONAUER, D.C., JEWELL, D.M., SHAH, Y.T. and KNESER, K.A.,** 1978b. Hydrogen transfer cracking of dibenzyl in tetralin and related solvents. *Ind.Eng.Chem.Fundam.* 17(4), 291-297.
- CRONAUER,D.C., RUBERTO,R.G., SILVER,R.S., JENKINS, R.G., DAVIS,A. and HOOVER,D.S.,** 1984. Liquefaction of partially dried and oxidized coals.3. Liquefaction results. *Fuel*, 63, 71-77.
- CUDMORE,J.F.,** 1978. Noncatalytic hydrogenation of Australian coals. *Fuel Processing Technology.* 1, 227-241.
- CURRAN,G.P., STRUCK,R.T. and GORIN,E.,** 1966. The mechanism of the hydrogen transfer process to coal and coal extract. ACS. Division of Petroleum Chemistry. 11, 130-148.
- CURRAN,G.P., STRUCK,R.T. and GORIN,E.,** 1967. Mechanism of the

- hydrogen transfer process to coal and coal extract
Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev. 6, 1166-173.
- ÇULFAZ,A.**, 1968. Low temperature carbonization of Seyitömer (Kütahya) lignite. Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ
- DAVIDSON,R.M.**, 1980. Molecular structure of coal. ICTIS/TR08
London
- DAVIS,A., SPACKMANN,W. and GIVEN,P.H.**, 1976. The influence of the properties of coals on their conversion into clean fuels. Energy Sources. 3, 55-81.
- DAVIES,G.O., DERBEYSHIRE,F.J., and et al**, 1976. A route to hydrocarbon liquids by the hydrogenations of solvent extracts from coal. Economic Commission for Europe: Symposium on gasification and liquefaction of coal. Duesseldorf. FRG.
- DERBEYSHIRE,F.J. and WHITEHURST,D.D.**, 1981. Study of coal conversion in polycondensed aromatic compounds. Fuel, 60,655-662.
- DERBEYSHIRE,J.F., ODOERFER,G.A., VARGHASE,P. and WHITEHURST,D.D.**, 1982. Coal dissolution in high boiling solvents. Fuel, 61, 889-905
- DUDA,J.L.**, 1996. Chemical engineering in the 21 st century. The Second Turkish Chem. Eng. Congress, Ed. Türkay,S., Erolmaz,T.B.S.ve Yardım,F.M., September 9-13, 1996, ITU, İstanbul-Turkey.
- DURIE,R.A.**, 1982. Coal properties and their importance in the production of liquid fuels. An overview. Fuel, 61, 883-888
- FARNUM,S.A., FARNUM, B.W., RINDT,J.R. MILLER,D.J. and WOLFSON, A.C.**, 1984. Low rank coal liquefaction H-donor studies using ^2H nmr. Am.Chem.Soc.Div.Fuel.Chem. Preprint. 29(1), 144-152
- FISHER,F. and GLUUD,W.**, 1966. Chem. Gas. 49, 1460- .
- FRANCK,H.G., STADELHOFER,J.W. and BIERMAN,D.**, 1983. Solubilization of bituminous coal in aromatic and hydroaromatic solvents. Fuel, 62, 78-80.
- FRANZ,J.A. and CAMAONI,D.M.**, 1980a. Fragmentations and rearrangements of free radical intermediates during hydroliquefactions of coal in hydrogen donor media. Fuel, 59, 803-805.

- FRANZ, J.A. and CAMAONI, D.M.**, 1980b. Radical pathways of coal dissolution in hydrogen donor media. *J. Org. Chem.* 45, 5247-5255.
- FRANZ, J.A.**, 1979. ^{13}C , ^2H , ^1H nmr and gpc study of structure evolution of a subbituminous coal during treatment with tetralin at 427 °C. *Fuel*, 58, 405-412.
- GIVEN, P.H.**, 1960. *Fuel*, 39, 147-.
- GIVEN, P.H., CRONAUER, D.C. and et al**, 1975. Dependence of coal liquefaction behaviour on coal characteristics. 2. Role of petrographic composition. *Fuel*, 54, 40-49.
- GRAY, M.D. and OWEN, J.**, 1973. Liquid solvent extraction of coal. Influence of process conditions on extract properties. Round Table Discussion on Chemical and Physical Volatilisation of Coal. Rome.
- GUIN, J.A., CURTIS, C.W. and KWON, K.C.**, 1983. Pyrite catalysed coal liquefaction using quinoline/tetrahydroquinoline as an H-donor system. *Fuel*, 62, 1412-1416.
- HAN, K.W. and WEN, C.Y.**, 1979. Initial stage (short residence time) coal dissolution. *Fuel*, 58, 779-781.
- HEREDY, L.A. and FUGASSI, P.**, 1966. Phenanthrene extraction of bituminous coal. *Coal Sci. Technol. ACS. Advances in Chemistry Series.* 55, 448-459.
- JIE, W. and JIANKANG, Y.**, 1994. Behaviour of coal pyrolysis desulfurization with microwave energy. *Fuel*, 73, 155-159.
- JONES, D.G., ROTTENDORF, H., WILSON, M.A. and COLLIN, P.J.**, 1980. Hydrogenation of Liddel coal. Yields and chemical structures of the products. *Fuel*, 61, 906-911.
- JOSEPH, J.T.**, 1991. Liquefaction behaviour of solvent swollen coals. *Fuel*, 70, 139-144.
- JUNGTEN, H.**, 1984. Review of the kinetics of pyrolysis and hydrolysis in relation to the chemical construction of coal. *Fuel*, 63, 731-777.
- KAMIYA, Y., NAGAE, S., YAO, T., HIRAI, H. and FUKUSIMA, A.**, 1982. Effects of solvents and iron compounds on the liquefaction of coal. *Fuel*, 61, 906-911
- KELVIN, N.P.V. and OLIVER, M.J.**, 1982. Bench-scale continuous hydrogenation of Australian coal-study of iron catalyst recycle solvent composition. *Fuel*, 61, 912-917.
- KING, H.H. and STOCK, L.M.**, 1982. Aspects of the chemistry of donor solvents dissolution. The hydrogen-deuterium exchange reactions of tetralin- d_{12} with Illinois no:6 coal. *Coal products and*

- related compounds. *Fuel*, 61, 257-264.
- KING, H.H. and STOCK, L.M.**, 1984. Aspects of the chemistry of donor solvents dissolution. Promotion of the bond cleavage reactions of diphenylalkenes and related ethers and amines. *Fuel*, 63, 810-815.
- LARSEN, J.W., SAMS, T.L. and RODGERS, B.R.**, 1980. Effect of Chloroform solubles in coal conversion non-hydrogen donating solvents. *Fuel*, 59, 666-667.
- LARSEN, J.W., SAMS, T.L. URBAN, L., LAWSON, G. and LEE, D.**, 1981a. Kinetic study of the depolymerization of Bruceton coal, *Fuel*, 60, 267-272.
- LARSEN, J.W., SAMS, T.L. and ROGERS, B.R.**, 1981b. Internal rearrangement of hydrogen during heating of coal with phenol, *Fuel*, 60, 335-341.
- LARKINS, F.P., JACKSON, W.R., RASH, D., HERTAN, P.A., CASSIDY, P.J., MARSHALL, M. and WATKINS, I.D.**, 1984. Mechanics studies on the hydroliquefaction of Victorian brown coal.
- LYTLE, J.M., WOOD, R.E. and WISER, W.H.**, 1980. Kinetics of coal liquefaction: Effect of catalyst, H₂ concentration and coal type. *Fuel*, 59, 471-478.
- MIRZAI, P.M., RAVINGDRAN, M., McWHINNIE, W.R. and BURCHILL, P.**, 1995. Rapid microwave pyrolysis of coal: Methodology and examination of the residual and volatile phases. *Fuel*, 74, 20-27.
- MONDREGON, F., ITOH, H. and DUCK, K.**, 1982. Solubility increase of coal by alkylation with various alcohols. *Fuel*, 61, 1131-1134.
- NAKAKO, Y., KATSUSHIMA, S., OYA, S., OKUI, T., MATSUMURA, T., OSAWA, T., SATIO, K., MAWASHIMA, A. and TANAKA, N.**, 1982. Kinetic studies on Victorian brown coal hydroliquefaction. *Fuel*, 61, 953-957.
- NEAVEL, R.C.**, 1976. Liquefaction of coal in hydrogen-donor and non-donor vehicles. *Fuel*, 55, 237-242.
- NEAVEL, R.C.**, 1981. Origin petrography and classification of coal. *Chemistry of Coal Utilization. Supplementary Vol.*, John Wiley and Sons.
- NELSON, J.B.**, 1953. *BCRIRA Bull.*, 17, 43-.
- OZAWA, S., MATSUURA, M., MATSUNAGA, S. and OGINO, Y.**, 1984. Kinetics and reaction scheme of coal liquefaction over molten tin catalyst. *Fuel*, 63, 719-721.

- PAPILA, M.**, 1971. Türkiye’de mevcut linyitlerin bir bağlayıcı ilave edilmeden sıcak usulle briketlenmesinde rol oynayan parametreler. Doktora Tezi, A.Ü. Fen Fakültesi.
- PETRAKIS, L. and GRANDY, D.W.**, 1978a. Electron spin resonance spectrometric study of free radicals in coals. *Anal. Chem.*, 50,303-308.
- PETRAKIS, L. and GRANDY, D.W.**, 1978b. An esr investigation of free radicals in coal conversion. *ACS. Division of Fuel Chemistry*. 147-154.
- PHILIP, C.V. and ANTONY, R.G.**, 1982. Chemistry of Texas lignite liquefaction in a hydrogen donor solvent system. *Fuel*, 61, 351-356.
- PULLEN, J.R.**, 1981. Solvent Extraction of Coal. IEA coal research, London.
- RATTO, J.J., HEREDY, L.A. and SKOWRONSKI, R.P.**, 1979. Isotopic study of the role of a donor solvent in coal liquefaction. *ACS. Division of Fuel Chemistry*, 24, 155-.
- SARIKAYA, Y.**, 1981. Doğa Bilim Dergisi Temel Bilimler, 5, 203-.
- SCHLOSBERG, R.H., NEAVEL, R.C. and et al**, 1980. Alkylation: A beneficial pretreatment for coal liquefaction. *Fuel*, 59, 45-.
- SCHMIT, R.A. and HILL, G.R.**, 1976. Coal: Annual review of energy, Vol.1., Electric Power Research Institute, Palo Alto, California.
- SHAH, Y.T., SINGH, P.C. and ÇALIMLI, A.**, 1981. Direct coal liquefaction. Proc. NATO ASI on mass transfer with chemical reactions in multiphase system, İzmir.
- SHALABI, A.M., BALDWIN, M.R., BAIN, L.R., GARY, H.J. and GOLDEN, O.J.**, 1979. Noncatalytic coal liquefaction in donor solvent. Rate of formation of oil, asphaltenes, preasphaltenes. *Ind.Eng.Chem.Process. Des.Dev.*, 18(3), 474-479.
- SHINN, J.H.**, 1984. From coal to single-stage and two-stage products: A reactive model of coal structure. *Fuel*, 59, 45-.
- SÖĞÜT, F.**, 1991. İşlem görmüş ve görmemiş linyitlerin tetralindeki çözünürlüğüne UV ışınlarının etkisinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, A.Ü. Kimya Kim. Böl., Ankara.
- SÖĞÜT, F. ve OLCAY, A.**, 1997. İşlem görmüş ve görmemiş linyitlerin tetralindeki çözünürlüğüne UV ışınlarının etkisinin incelenmesi., Yayınlanmamış Rapor., A.Ü. Kimya Kim. Böl., Ankara.
- SUZUKI, T., YAMADA, O., TAKAHASHI, Y. and WATANABE, Y.**, 1985. Hydroliquefaction of low sulphur coals using iron complexes-sulphur as cataly. *Fuel Proces.Tech.*, 10, 33- 43.

- ŞİMŞEK,E.H., BİLGESÜ,A.Y. and OLCAY,A.**, 1995. Effect of preswelling on Soxhlet and supercritical gas extraction of a Turkish lignite. *Fuel Sci. And Tech.Int.*, 13(5) , 569-577.
- TROMP,P.J.J. and MOULIJN,J.A.**, 1987. Slow and rapid pyrolysis of coal. *New Trends in Coal Science. (Ed.) Yürüm,Y., NATO ASI. D.Reidel Publishing Comp. Holland.*
- TÜBİTAK**, 1985. Türkiye’de linyit sorunları ve çözüm önerileri. Mühendislik Araştırma Grubu, Ankara.
- VAN KREVELEN,D.W.**, 1971. *Coal. Elsevier Pub.Comp. Amsterdam.*
- VAN BODEGOM,D., van VEEN,J.A.R., et al** , 1984. Action of solvents on coal at low temperature. *Fuel*, 63, 346-354.
- WATANABE,Y., YAMADA,O., FUJITA,K. TAKEGAMI,Y. and SUZUKI,T.**, 1984. Coal liquefaction using iron complexes as catalysts. *Fuel*, 63, 752-755.
- WENDER,R.M., HEREDY,L.A. and et al** , 1981. Chemical reaction and constitution of coal. *Chemistry of Coal Utilization. Sop.Vol. 425-552.*
- WHITEHURST, D.D. and MITCHELL, T.O.**, 1976. Short contact time coal Liquefaction : 1. Techniques and product distributions. *ACS. Division of Fuel Chemistry. 21, 127-153.*
- WHITEHURST, D.D. and MITCHELL, T.O. and FARCASIU,M.**, 1980. *Coal Liquefaction: The Chemistry and Technology of the Thermal Processes. Academic Press, New Jersey.*
- WHITEHURST, D.D.**, 1977. A premier on chemistry and constitution of coal. *ACS. Ind.Eng.Chem.Div. Meeting Chicago.*
- WOJIECHOWSKY,B.W.**, 1980. Possibilities for coal liquefaction. *Hydrocarbon Processing, (May), 237-241.*
- YÜRÜM,Y. and YİĞİNSU,İ.**, 1981. Depolymerization of Turkish lignites. 1. Effect of substituted phenol. *Fuel*, 60, 1027-1030.
- YÜRÜM,Y.** , 1981. Depolymerization of Turkish lignites. 2. Effect of phenol concentration in a closed system. *Fuel*, 60, 1031-1038.
- YÜRÜM, Y. and YİĞİNSU, İ.**, 1982. Depolymerization of Turkish lignites 3. Effect of ultraviolet radiation. , *Fuel*, 61, 1138-1140

ÖZGEÇMİŞ

1964 yılında Afyon'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Afyon'da tamamladı. 1983 yılında girdiği Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünününden 1987 yılında Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. Ekim 1987-Şubat 1990 yılları arasında, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans çalışmasını tamamladı ve Ekim 1990 yılında aynı enstitüde Doktora çalışmalarına başladı.

1988 yılından beri Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde Araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.