

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ELBİSTAN LİNYİTİ VE SU MERCİMEĞİ (*Lemna minor*) 'NİN BİRLİKTE
SIVILAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Mehmet Ali ÇOŞKUN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin KARACA

KASIM 2020

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ELBİSTAN LİNYİTİ VE SU MERCİMEĞİ (*Lemna minor*) 'NİN BİRLİKTE
SIVILAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

**Mehmet Ali ÇOŞKUN
(23613170402)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin KARACA

KASIM 2020

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Çalışma süresince, deney düzeneğinin hazırlanması, başlangıç maddelerinin temin edilmesi, sıvılaştırma sonucu elde edilen örneklerin analizi ve analiz sonuçlarının değerlendirilmesi, öneri ve desteğini esirgemedi beni her alanda yönlendiren ve her aőamada motive eden danıőmanım Sayın Prof. Dr. Hüseyin KARACA 'ya,

Tez çalıőmalarım süresince yakın desteklerini gördüğüm Doç. Dr. Yunus ÖNAL ve Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR 'e,

Ham ve sıvılaştırma ürünlerinin analizlerinin gerçekleştirildiği İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi 'ne (İBTAM),

Doktora tezinin gerçekleşmesi için gerekli olan maddi desteği sağlayan ve tezi 2016/34 Nolu "Elbistan Linyiti ve Alglerin Birlikte Sıvılaştırılması" adlı proje ile destekleyen İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne (BAP),

Doktora tez çalıőmalarım süresince benden ve ailemden manevi desteklerini esirgemeyen Sayın Öğr. Gör. Virjin KARACA 'ya,

Hayatımın her aşamasında beni destekleyen sevgili eőime, biricik kızıma ve kıymetli anneme, babama ve kız kardeőlerime,

teşekkür ederim.

ONUR SÖZÜ

Doktora tezi olarak sunduđum “Elbistan Linyiti ve Su Mercimeđi (*Lemna minor*) ’nin Birlikte Sıvılařtırılması” bařlıklı bu çalıřmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı dűşecek bir yardıma bařvurmaksızın tarafımdan yazıldıđına ve yararlandıđım bűtűn kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yűntemine uygun biçimde gűsterilenlerden oluřtuđunu belirtir, bunu onurumla dođrularım.

Mehmet Ali ÇOŞKUN



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ	i
ONUR SÖZÜ	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
ÖZET.....	x
ABSTRACT	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KÖMÜR.....	4
2.1 Kömür Oluşumu	4
2.2 Kömürün Molekül Yapısı	8
2.2.1 Kovalent model	8
2.2.2 Kovalent olmayan model.....	10
2.3 Kömürün Sınıflandırılması	10
2.4 Türkiye Linyit Rezerv Durumu	12
3. BİYOKÜTLE	15
3.1 Biyokütle Yapısı ve Özellikleri	16
3.1.1 Selüloz	18
3.1.2 Hemiselüloz.....	18
3.1.3 Lignin	19
3.1.4 Organik ekstraktifler.....	19
3.2 Biyokütle Olarak Kullanılan Su Mercimeği (<i>Lemna Minor</i>)	19
3.3 Biyokütlenin Avantajları	22
3.4 Biyokütle Dönüşüm Yöntemleri.....	22
4. BOR.....	24
4.1 Bor Tarihçesi	24
4.2 Bor Elementi	24
4.3 Bor Mineralleri	25
4.4 Bor Kullanım Alanları	27
4.5 Dünya ve Türkiye Bor Rezerv Durumu.....	29
5. BİYOKÜTLE DÖNÜŞÜM PROSELERİ.....	31
5.1 Isıl Dönüşüm Prosesleri.....	31
5.2 Biyolojik Dönüşüm Prosesleri.....	34
6. SIVILAŞTIRMA	38
6.1 Doğrudan Sıvılaştırma	38
6.2 Dolaylı Sıvılaştırma	40
6.3 Karışık (Hibrit) Sıvılaştırma	42
6.4 Kömür ile Biyokütlenin Birlikte Sıvılaştırılmasının Önemi.....	42
6.5 Sıvılaştırma Ürünleri ve Sınıflandırılması.....	43
6.6 Sıvılaştırma Ortamına Hidrojen Transferi	45
6.7 İnert Atmosfer ve Katalitik/Katalitik Olmayan Koşullarda Sıvılaştırma	48
6.8 Sıvılaştırmada Katalizörün Önemi	49
6.9 Proses Parametrelerinin Sıvılaştırma Üzerine Etkisi	49
6.9.1 Çözücü/katı oranının etkisi.....	50
6.9.2 Kullanılan gaz türü ve basıncının etkisi	51
6.9.3 Reaksiyon sıcaklığının etkisi.....	52
6.9.4 Reaksiyon süresinin etkisi	53

6.9.5 Katalizör türü ve derişiminin etkisi	54
6.9.6 Biyokütle türünün etkisi	56
6.9.7 Biyokütle/kömür oranının etkisi	57
7. MATERYAL VE YÖNTEM	59
7.1 Kullanılan Hammadeler ve Kimyasallar.....	59
7.2 Kullanılan Alet ve Düzenekler	62
7.3 Yöntem	67
7.3.1 Kesikli reaktör deneyleri	67
7.3.2 Sıvılaştırma deney koşulları	70
7.3.3 Katı ve sıvı ürünlerin ayrılması	71
7.3.4 Sıvılaştırma ürünlerinin sınıflandırılması.....	71
7.4 Ham Örnek ve Ürünlerin Analizleri	75
7.4.1 Kısa analizler	75
7.4.2 Elementel analizler	77
7.4.3 Isıl değer analizleri	77
7.4.4 GC-MS analizleri.....	78
8. ARAŞTIRMA BULGULARI	80
8.1 Deneylerde Kullanılan Örneklerin Analiz Sonuçları.....	80
8.2 Sıvılaştırma İşlemi Esnasında Basınç ve Sıcaklık Değerlerinin Zamanla Değişimleri.....	81
8.2.1 Linyit tanecik boyutunun deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi	82
8.2.2 Katalizör türünün deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi	84
8.2.3 Katalizör derişiminin deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi.....	87
8.2.4 Çözücü/katı oranının deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi.....	89
8.2.5 Biyokütle/kömür oranının deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi	91
8.2.6 Karıştırma hızının deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi.....	93
8.2.7 Başlangıç azot basıncının deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi	95
8.2.8 Reaksiyon süresinin deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi.....	97
8.2.9 Reaksiyon sıcaklığının deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi.....	99
8.2.10 Biyokütlenin katalitik ve katalitik olmayan sıvılaştırma deneylerinin sıcaklık ve basınç değişimleri.....	101
8.3 Sıvılaştırma Deney Sonuçları	103
8.3.1 Linyit tanecik boyutunun toplam dönüşüm ve sıvılaşma ürünleri verimi üzerine etkisi... ..	105
8.3.2 Katalizör türünün toplam dönüşüm ve sıvılaşma ürünleri verimi üzerine etkisi... ..	106
8.3.3 Katalizör derişiminin toplam dönüşüm ve sıvılaşma ürünleri verimi üzerine etkisi... ..	108
8.3.4 Çözücü/katı oranının toplam dönüşüm ve sıvılaşma ürünleri verimi üzerine etkisi... ..	109
8.3.5 Biyokütle/kömür oranının toplam dönüşüm ve sıvılaşma ürünleri verimi üzerine etkisi.....	111

8.3.6 Karıştırma hızının toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimi üzerine etkisi...	112
8.3.7 Başlangıç azot basıncının toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimi üzerine etkisi...	113
8.3.8 Reaksiyon süresinin toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimi üzerine etkisi...	115
8.3.9 Reaksiyon sıcaklığının toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimi üzerine etkisi...	117
8.3.10 Biyokütlenin katalitik/katalitik olmayan koşullardaki toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimi	119
8.4 Çarların Elementel Analizleri	120
8.5 Çarların Isıl Değer Analizleri	123
8.6 Yağların Isıl Değer Analizleri	125
8.7 Yağların GC-MS Analizleri	126
9. SONUÇ VE ÖNERİLER	147
9.1 Sonuçlar	147
9.1 Öneriler	150
KAYNAKLAR	151
ÖZGEÇMİŞ	166

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 : Kömürde bulunan önemli mineraller.....	6
Çizelge 2.2 : Esmer kömürlere ait maseraller.....	7
Çizelge 2.3 : Uluslararası genel kömür sınıflandırılması.....	11
Çizelge 2.4 : Genel sınıflandırmada yer alan kömürlerin tanıtıcı özellikleri.....	11
Çizelge 2.5 : Kahramanmaraş-Afşin Elbistan Bölgesi linyitlerinin petrografik analiz, katran verimi ve kül analiz sonuçları.....	14
Çizelge 2.6 : Kömürler için ASTM sınıflandırılması	14
Çizelge 3.1 : Biyokütle hammadeleri ve elde edildiği kaynaklar	17
Çizelge 3.2 : Su mercimeği için en uygun gelişim koşulları	21
Çizelge 3.3 : Bazı bitkiler ve su mercimeği türlerinin amino asit içerikleri	21
Çizelge 3.4 : Su mercimeği besin değeri.....	21
Çizelge 3.5 : Biyokütle dönüşüm yöntemleri ve elde edilen ürünler.....	23
Çizelge 4.1 : Rafine edilmiş bor ürünleri	25
Çizelge 4.2 : Ticari öneme sahip bor mineralleri	27
Çizelge 4.3 : Bor cevheri ve ürünlerinin kullanım alanları.....	28
Çizelge 4.4 : Dünya bor minerallerinin rezervleri	30
Çizelge 5.1 : Biyogaz bileşimi	37
Çizelge 6.1 : Sıvılaştırma ürünlerinin özellikleri	43
Çizelge 6.2 : Kömür ile sıvılaştırma ürünlerinin bazı özellikleri	44
Çizelge 7.1 : Deneyle kullanılan temel ve yardımcı sıvı kimyasalların fiziksel özellikleri.....	59
Çizelge 7.2 : Deneyle kullanılan katalizörlerin özellikleri	60
Çizelge 7.3 : Sıvılaştırma deney koşulları.....	70
Çizelge 7.4 : GC-MS çalışma koşulları	79
Çizelge 8.1 : Elbistan linyiti ve biyokütlenin kısa, elementel ve ısı değer analizleri.....	80
Çizelge 8.2 : Sıvılaştırma deney koşulları ve sonuçları	103
Çizelge 8.3 : Sıvılaştırma işlemi sonunda elde edilen çar verimleri, toplam dönüşüm, sıvı ürün verimleri ve gaz hacimleri	104
Çizelge 8.4 : Sıvılaştırma sonucu elde edilen çarların elementel analiz sonuçları ..	122
Çizelge 8.5 : Çarların ısı değer analiz sonuçları	125
Çizelge 8.6 : Deney 1'den elde edilen yağların GC-MS analizi	131
Çizelge 8.7 : Deney 11'den elde edilen yağların GC-MS analizi.....	132
Çizelge 8.8 : Deney 14'den elde edilen yağların GC-MS analizi	133
Çizelge 8.9 : Deney 17'den elde edilen yağların GC-MS analizi	134
Çizelge 8.10 : Deney 20'den elde edilen yağların GC-MS analizi	135
Çizelge 8.11 : Deney 25'den elde edilen yağların GC-MS analizi	136
Çizelge 8.12 : Deney 29'den elde edilen yağların GC-MS analizi	137
Çizelge 8.13 : Deney 33'den elde edilen yağların GC-MS analizi	138
Çizelge 8.14 : Deney 38'den elde edilen yağların GC-MS analizi	139
Çizelge 8.15 : Deney 40'den elde edilen yağların GC-MS analizi	140
Çizelge 8.16 : Deney 41'den elde edilen yağların GC-MS analizi	142
Çizelge 8.17 : Benzinin GC-MS analizi.....	143
Çizelge 8.18 : Motorinin GC-MS analizi.....	145

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 : Kömürleşme sürecinin şematik gösterimi.....	6
Şekil 2.2 : Given tarafından önerilen model yapısı.....	8
Şekil 2.3 : Metilen ve eter köprülerinin model yapısı.....	9
Şekil 2.4 : Shinn tarafından önerilen model yapısı	10
Şekil 3.1 : Biyokütlenin temel bileşenleri	16
Şekil 3.2 : Su mercimeği	20
Şekil 3.3 : Van Krevlen diyagramı	23
Şekil 4.1 : En çok kullanılan bor cevherleri	26
Şekil 5.1 : Transesterifikasyon reaksiyonu... ..	35
Şekil 6.1 : Doğrudan sıvılaştırma prosesi	39
Şekil 6.2 : Dolaylı sıvılaştırma prosesi	40
Şekil 6.3 : Karışık (hibrit) sıvılaştırma akım şeması	42
Şekil 6.4 : Tetralinden hidrojen aktarım basamakları	47
Şekil 6.5 : Kömürden sıvı yakıt eldesi	48
Şekil 7.1 : Deneyleerde kullanılan hammaddeler ve katalizör numuneleri... ..	61
Şekil 7.2 : Deneyleerde kullanılan kesikli reaktör ve kontrol ünitesi	62
Şekil 7.3 : Kalorimetre cihazı	63
Şekil 7.4 : Soxhlet düzeneği	64
Şekil 7.5 : Rotary evaporatör	64
Şekil 7.6 : Kuru hava sterilizatörü	65
Şekil 7.7 : Magnetik karıştırıcı	65
Şekil 7.8 : Kül fırını	66
Şekil 7.9 : Gazometre	66
Şekil 7.10 : Kesikli reaktör deney sistemi	67
Şekil 7.11 : Sıvılaştırma deneyleri akım şeması	69
Şekil 7.12 : Sıvılaştırma ürünlerinin sınıflandırılması	74
Şekil 8.1 : Tanecik boyutunun deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi	83
Şekil 8.2 : Katalizör türünün deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi.....	85
Şekil 8.3 : Katalizör derişiminin deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi..	88
Şekil 8.4 : Çözücü/katı oranının deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi ..	90
Şekil 8.5 : Biyokütle/kömür oranının deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi	92
Şekil 8.6 : Karıştırma hızının deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi	94
Şekil 8.7 : Başlangıç azot basıncının deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi	96
Şekil 8.8 : Reaksiyon süresinin deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi....	98
Şekil 8.9 : Reaksiyon sıcaklığının deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi.....	100
Şekil 8.10 : Biyokütlenin katalitik ve katalitik olmayan sıvılaştırma deney süresince sıcaklık ve basınç değişimi... ..	102
Şekil 8.11 : Toplam dönüşümün ve sıvılaştırma ürünleri verimlerinin linyit tanecik boyutu ile değişimi	106
Şekil 8.12 : Toplam dönüşümün ve sıvılaştırma ürünleri verimlerinin katalizör türü ile değişimi	107
Şekil 8.13 : Toplam dönüşümün ve sıvılaştırma ürünleri verimlerinin katalizör derişimi ile değişimi	109

Şekil 8.14 : Toplam dönüşümün ve sıvılaştırma ürünleri verimlerinin çözücü/katı oranı ile değişimi	110
Şekil 8.15 : Toplam dönüşümün ve sıvılaştırma ürünleri verimlerinin biyokütle/kömür oranı ile değişimi	112
Şekil 8.16 : Toplam dönüşümün ve sıvılaştırma ürünleri verimlerinin karıştırma hızı ile değişimi	113
Şekil 8.17 : Toplam dönüşümün ve sıvılaştırma ürünleri verimlerinin başlangıç basıncı ile değişimi	115
Şekil 8.18 : Toplam dönüşümün ve sıvılaştırma ürünleri verimlerinin reaksiyon süresi ile değişimi	117
Şekil 8.19 : Toplam dönüşümün ve sıvılaştırma ürünleri verimlerinin reaksiyon sıcaklığı ile değişimi	118
Şekil 8.20 : Biyokütlenin katalitik/katalitik olmayan koşullardaki toplam dönüşüm ve sıvı ürün verimleri	120



SEMBOLLER VE KISALTMALAR

AS	: Asfaltten
ASTM	: The American Standards for Testing Materials
atm	: Atmosfer
BOREN	: Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü
BS	: British Standards
DSİ	: Devlet Su İşleri
EÜAŞ	: Elektrik Üretim Anonim Őirketi
H/C	: Hidrojen/karbon oranı
hkt	: Havada kurutulmuş temel
İBTAM	: İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi
ISO	: International Organization for Standardization
kBtu	: KiloBtu
kcal	: Kilokalori
kg	: Kilogram
kkt	: Kuru külsüz temel
lb	: Pound
LPG	: Sıvılaştırılmış Petrol Gazları
MJ	: Megajoule
MPa	: Megapaskal
MSD	: Mass Selective Detector
MTA	: Maden Tetkik Arama
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
PAL	: Petrol Araştırma Laboratuvarı
PAS	: Preasfaltten
psi	: Pounds per square inch
Rmax	: Maksimum yansıma değeri
Rmin	: Minumum yansıma değeri
Rort	: Ortalama yansıma değeri
rpm	: Devir/dakika
St.	: Standart
THF	: Tetrahidrofur
TSE	: Türkiye Standardları Enstitüsü
w/w	: Ağırlık/ağırlık

ÖZET

Doktora Tezi

ELBİSTAN LİNYİTİ VE SU MERCİMEĞİ (*Lemna minor*) 'NİN BİRLİKTE SIVILAŞTIRILMASI

MEHMET ALİ ÇOŞKUN

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

166 + xiii sayfa

2020

Danışman: Prof. Dr. Hüseyin KARACA

Bu çalışmada, Elbistan linyiti ve biyokütle (su mercimeği)'nin katalitik ve katalitik olmayan koşullarda doğrudan sıvılaştırma verimi araştırılmıştır. Sıvılaştırmada amaç, yakıtın $(H/C)_{atomik}$ oranını artırmaktır. Biyokütlenin $(H/C)_{atomik}$ oranı linyite göre daha yüksek olduğundan, doğrudan sıvılaştırma çalışmalarında yalnız kömür yerine biyokütle ve kömürün birlikte kullanılması sıvılaştırma verimi ve çevre kirliliğinin azaltılması üzerine sinerjistik bir etki yapmaktadır. Bundan dolayı, bu çalışmada biyokütle olarak su mercimeği (*Lemna minor*) kullanılmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında linyit tanecik boyutunun etkisini belirlemek amacıyla katalitik olmayan koşullarda N_2 atmosferinde, 400 °C sıcaklık ve 60 dk reaksiyon süresi koşullarında sıvılaştırma işlemi gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlara göre uygun tanecik boyutunun 0,25 mm olduğu belirlenmiştir. Katalitik sıvılaştırma işlemlerinde, katalizör türü olarak Boraks Pentahidrat (Etibor-48, $Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 5H_2O$), Etidot-67 ($Na_2B_8O_{13} \cdot 4H_2O$), Bor Oksit (B_2O_3 , camsı ve amorf formda), Susuz Boraks (Etibor-68, $Na_2O \cdot 2B_2O_3$), Sodyum Perborat Tetrahidrat ($NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 4H_2O$) ve Boraks Dekahidrat (Kristal, $Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10H_2O$) kullanılmıştır. Sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen toplam dönüşüm ve sıvı ürün verimlerine göre, uygun katalizör türü olarak Boraks Dekahidrat (Kristal, $Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10H_2O$) seçilmiştir. Sıvılaştırma işlemlerinde katalizör reaksiyon ortamına fiziksel karıştırma yöntemiyle ilave edilmiştir. Çözücü/katı oranı, biyokütle/kömür oranı, karıştırma hızı, başlangıç azot gazı basıncı, reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığının toplam dönüşüm ve sıvı ürün verimi üzerine etkisi araştırılmış, elde edilen sonuçlara göre uygun proses parametreleri; çözücü/katı oranı 3/1, biyokütle/kömür oranı 1/1, karıştırma hızı 800 devir/dakika, başlangıç azot gazı basıncı 20 bar, reaksiyon süresi 60 dk ve reaksiyon sıcaklığı 400 °C olarak belirlenmiştir. Katalitik koşullarda, linyit ve biyokütlenin birlikte kullanıldığı durumda elde edilen sıvılaştırma verimi, katalitik olmayan koşullara göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu koşullarda elde edilen toplam dönüşüm % 79,43, PAS+AS verimi % 27,53, yağ+gaz verimi % 51,90 ve gaz hacmi ise 22,0 L olarak bulunmuştur.

Sıvılaştırma işlemi sonunda elde edilen sıvı ürünler çözücü ekstraksiyonu yöntemiyle çözünebilir ürünlere (Preasfalten, Asfalten ve Yağ) ayrılmıştır. Çözünebilir ürünlerden yağlar gaz kromatografisi – kütle spektrofotometresi (GC-MS) ile analizlenmiştir. GC-MS

analiz sonuçlarına göre, elde edilen yağların önemli ölçüde aromatik ve poliaromatik bileşiklerden oluştuğu görülmüştür, bu bileşikler önemli ölçüde tetralin ve türevleri, naftalin ve türevleri, benzen ve türevleri, azulen gibi bileşiklerden oluşmaktadır. Uygun proses koşullarında yapılan sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen yağın ısıl değeri 10088 cal/g, Batman Rafinerisi'nden temin edilen ham petrolün ısıl değeri ise 10124 cal/g bulunmuştur. Sıvılaştırma ürünlerinden yağların GC-MS ve ısıl değer analizlerine göre, sıvılaştırmada elde edilen yağların ham petrol ve fraksiyonlarına yaklaşık olarak benzer yeni bir sıvı yakıt olduğu ileri sürülebilir.

Anahtar Kelimeler: Linyit, Biyokütle, Su mercimeği (*Lemna minor*), bor bileşikleri, Katalizör, Kesikli reaktör, Proses parametreleri, Dönüşüm, Sıvılaştırma verimi, Karakterizasyon



ABSTRACT

Phd. Thesis

CO-LIQUEFACTION OF ELBISTAN LIGNITE AND DUCKWEED (*Lemna minor*)

MEHMET ALİ ÇOŞKUN

Inonu University
Graduate School of Nature and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

166 + xiii pages

2020

Supervisor: Prof. Dr. Hüseyin KARACA

In this study, direct liquefaction efficiency of Elbistan lignite and biomass (duckweed) was investigated under catalytic and non-catalytic conditions. The purpose of liquefaction is to increase the $(H/C)_{\text{atomic}}$ ratio of the fuel. Since the $(H/C)_{\text{atomic}}$ ratio of biomass is higher than lignite, using biomass and coal together instead of coal alone in direct liquefaction studies has a synergistic effect on the liquefaction efficiency and the reduction of environmental pollution. Therefore, duckweed (*Lemna minor*) was used as biomass in this study.

In the first stage of the study, liquefaction process was carried out in non-catalytic conditions under N_2 atmosphere with $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperature and 60 min reaction time conditions in order to determine the lignite particle size and according to the results obtained appropriate particle size was found to be 0,25 mm. In catalytic liquefaction processes, Borax Pentahydrate (Etibor-48, $Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 5H_2O$), Etidot-67 ($Na_2B_8O_{13} \cdot 4H_2O$), Boron Oxide (B_2O_3 , in glassy and amorphous form), Anhydrous Borax (Etibor-68, $Na_2O \cdot 2B_2O_3$), Sodium Perborate Tetrahydrate ($NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 4H_2O$) and Borax Decahydrate (Crystal, $Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10H_2O$) were used as catalyst type. Borax Decahydrate (Crystal, $Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10H_2O$) was chosen as the appropriate catalyst type according to the total conversion and liquid product yields obtained as a result of the liquefaction process. In liquefaction processes, the catalyst was added to the reaction medium by physical mixing. The effects of solvent/solid ratio, biomass/coal ratio, mixing speed, initial nitrogen gas pressure, reaction time and reaction temperature on total conversion and liquid product yield were investigated. According to the results regarding the appropriate process parameters, the solvent/solid ratio is 3/1, the biomass/coal ratio is 1/1, the mixing speed is 800 rpm, the initial nitrogen gas pressure is 20 bar, the reaction time is 60 min and the reaction temperature is $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. In catalytic conditions, the liquefaction efficiency obtained when lignite and biomass are used together were found to be higher than non-catalytic conditions. The total conversion obtained under these conditions was found to be 79,43 %, PAS + AS efficiency 27,53 %, oil+gas yield 51,90 % and gas volume 22,0 L.

The liquid products obtained at the end of the liquefaction process were separated into soluble products (Preasphalten, Asphaltene and Oil) by the solvent extraction method. Oils from soluble products were analyzed by gas chromatography - mass spectrometry (GC-MS). According to the results of GC-MS analysis, it was seen that the oils obtained consisted

of aromatic and polyaromatic compounds to a great extent, these compounds mainly consist of tetralin and its derivatives, naphthalene and derivatives, benzene and derivatives, azulene. The calorific value of the oil obtained as a result of the liquefaction process carried out under appropriate process conditions was 10.088 cal/g, and the calorific value of the crude oil obtained from Batman Refinery was 10.124 cal/g. According to GC-MS and calorific value analysis of liquefaction products, it can be argued that the oils obtained in liquefaction are approximately similar to crude oil and its fractions.

Keywords: Lignite, Biomass, Duckweed (*Lemna minor*), Boron compounds, Catalyst, Batch reactor, Process parameters, Conversion, Liquefaction efficiency, Characterization



1. GİRİŞ

Fosil yakıtlar (kömür, petrol ve doğal gaz) enerji kaynağı ve endüstriyel kimyasal hammadde üretimi için günümüzde çok fazla miktarda kullanılmaktadır. Bu kullanım yoğunluğu devam ettiğinde dünyadaki görünür doğalgaz ve petrol kaynaklarının yaklaşık olarak 50 yıl, kömür kaynaklarının ise 200 yıl sonra önemli oranda tükenme noktasına geleceği tahmin edilmektedir [1].

Ülkemizde bulunan linyitlerin kül ve kükürt içeriklerinin genel olarak dünya standartlarının üstünde olduğu bilinmektedir. Türkiye linyit rezervlerinin % 14'ünün mevcut nem içeriği % 20'den az olup geriye kalan rezervlerin nem içeriği yüksektir. Linyit rezervlerimizin % 85'inin ihtiva ettiği kül içeriği % 20'nin üzerindedir böylece çok az bir rezervimizin düşük kül oranına sahip olduğu söylenebilir. Ülkemizde bulunan linyitlerin % 66'sının kükürt (S) içeriği % 2'nin üzerinde olup ısı enerjisi değeri 600-6000 kcal/kg arasında değişmektedir [1]. Isıl değeri 2500 kcal/kg değerinin altındaki linyit rezervlerimiz toplam rezervlerimizin % 66,5'ini oluşturmaktadır [1]. Düşük kaliteli linyitlerin yakılması sırasında çevreye yaptıkları zararlı etkilerinden dolayı bu tür linyitlerin kullanılmadan önce iyileştirilmesi gerektiği açıktır. Bu nedenle günümüze kadar iyileştirme ile ilgili sayısız çalışmalar yapılmıştır [2-11, 12-21]. Hem sıvılaştırma maliyetini azaltmak hem de çevresel etkilerini iyileştirmek için sıvı yakıt üretmek amacıyla sıvılaştırma işlemlerinde kömürü yalnız kullanmak yerine biyokütle ile karıştırarak sıvılaştırma işleminde iyileştirme gerçekleştirilmektedir. [1, 22-29]. Karaca ve arkadaşları [22], Niğde-Ulukışla bitümlü şistinini kullanarak yaptıkları çalışmalarında, bitümlü şistin yalnız sıvılaştırıldığı durumda elde ettikleri sıvılaştırma verimi % 31,1 iken bitümlü şistin ve biyokütle olarak atık kâğıdın birlikte sıvılaştırıldığı işlem sonrası elde ettikleri sıvılaştırma verimi % 80,5'e çıkmıştır. Elde edilen yağ+gaz dönüşüm verimi ise bitümlü şistin yalnız kullanıldığı sıvılaştırma işleminde % 26,3 iken atık kâğıt ile bitümlü şistin birlikte sıvılaştırma işlemi sonrası bu değer % 59,0'a çıkmıştır. Kuznetsov [28] ve Zhou ve arkadaşları [29], çalışmalarında sentetik polimerler ve linyitin bir arada sıvılaştırılmasının yalnız linyit sıvılaştırılmasına oranla daha yüksek sıvılaştırma verimi elde edildiğini belirtmişlerdir. Sentetik polimerlerin hidrojen verici çözücü olarak rol oynadıklarını ve meydana gelen radikallere etkin bir şekilde hidrojen transferi sağladıklarını

ileri sürmüşlerdir. Böylece hem linyit dönüşümünün hem de sıvı ürün veriminin arttığını belirtmişlerdir. Karaca ve Bolat [25], yaptıkları bir çalışmada sıcaklık ve çözücü/(liniyit+biyokütle) oranını sabit alarak farklı basınçlarda biyokütle/liniyit oranlarının sıvılaştırma verimi üzerine etkilerini incelemiş, biyokütle ve linyitin birlikte kullanıldığı durumlar için sıvılaştırma verimine bu kullanılan karışımın olumlu yönde etki yaptıklarını belirtmişlerdir.

Gelecek birkaç on yılda görünür rezervlerin tükenebileceği düşünülen petrole alternatif bir kaynak olarak ülkemizde büyük rezervlere sahip olan endüstriyel biyokütle ve tarımsal atıklar düşünülmektedir [9, 26]. Bundan dolayı, ön görülen süreçte bir enerji krizinin yaşanmaması için dünyada ve ülkemizde bulunan bu alternatif kaynaklarının değerlendirilmesi ve ekonomiye katkı olarak sunulması zorunlu görülmektedir. Rüzgâr, güneş, hidroelektrik gibi alternatif enerji kaynaklarının kömür, biyokütle ve atıklara alternatif olarak değerlendirilmemesi gerekmektedir. Çünkü bu kaynaklar hem enerji kaynağı olarak hem de kimyasal hammadde kaynağı olarak da kullanılmaktadır. Özellikle endüstriyel olarak termik santrallerde elektrik üretimi için kullanılan kömür rezervlerinin Türkiye’de bol miktarda olmasına karşılık temiz kömür eldesine yönelik yatırımlara fazla yönelim olmamıştır. ABD başta olmak üzere gelişmiş ülkelerde petrole alternatif olarak düşünülen kömürün işlenmesine yönelik önemli yatırımlar yapılmıştır. Yakın zamanda petrolün tükenme tehlikesinin farkındalığı artacak ve diğer ülkelerde de bu yatırımlara yönelimin olması kaçınılmaz olacaktır. Günümüze kadar yapılan sıvılaştırma çalışmalarında kullanılan kaynağın genellikle linyit olmasının nedeni $(H/C)_{atomik}$ oranının diğer kömür türlerine göre daha yüksek olmasıdır. Bu oranın yüksek olması sıvılaştırma esnasında hidrojen ihtiyacını minimize etmektedir bu da sıvılaştırma maliyetine pozitif yönde katkı sağlamaktadır.

Bu çalışmada, $(H/C)_{atomik}$ oranı Elbistan linyitine göre daha yüksek olan su mercimeği (*Lemna minor*) Elbistan linyitiyle birlikte kullanılarak sıvılaştırılmıştır. Hidrojenin sıvılaştırma esnasında gaz fazına geçmeden sıvı ürünler içerisinde kalmasında katalizörün rolü büyük önem taşımaktadır [8]. Bundan dolayı, sıvılaştırma işlemleri katalitik ve katalitik olmayan koşullarda yapılmıştır. Katalizör olarak çeşitli bor bileşikleri (Boraks Pentahidrat (Etibor-48, $Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 5H_2O$), Etidot-67 ($Na_2B_8O_{13} \cdot 4H_2O$), Bor Oksit (B_2O_3 camsı ve amorf formda), Susuz Boraks (Etibor-68, $Na_2O \cdot 2B_2O_3$), Sodyum Perborat Tetrahidrat ($NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 4H_2O$) ve Boraks Dekahidrat (Kristal, $Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10H_2O$)) kullanılmıştır. Sıvılaştırma işlemi maliyetinin azaltılması için sentez bileşikleri yerine doğal bor bileşikleri

kullanılmıştır. Ayrıca, sıvılaştırma verimi üzerine çözücü/katı oranı, biyokütle/linyit oranı, reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı, başlangıç azot gazı basıncı, karıştırma hızı gibi proses parametrelerinin etkileri de incelenmiştir.



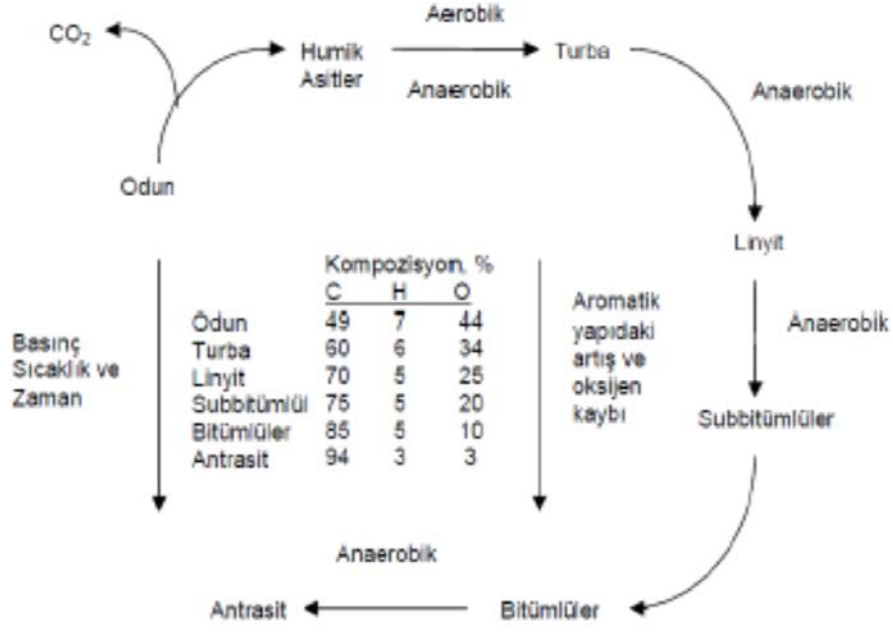
2. KÖMÜR

Bünyesinde yanıcı organik ve inorganik bileşikler bulunduran kayalara “mineral yakıtlar” denilmektedir. Kömür, mineral yakıtların başında gelmektedir. Kömür bünyesinde farklı oranlarda inorganik ve organik maddeler bulunduran tortul bir kayadır. Kömürün organik kısmı enerji eldesinde kullanılır iken inorganik kısmı ise kül kısmını yani yanmadan kalan kısmı oluşturmaktadır. Enerji üretim sonrası işe yaramayan bahsi geçen bu inorganik kısım yanma sırasında ayrışarak veya oksitlenerek SO₂, CO₂, Cl vb. gibi zararlı gazların oluşmasına sebep olmaktadır [30]. Karbon, azot, hidrojen, oksijen ve kükürt gibi elementlerin bileşiminden oluşan kömür, kayaç tabakalarının arasında damar halinde milyonlarca yıl termokimyasal ve biyokimyasal etkiler sonucunda oluşmuş ve özellikle karbon yönünden zengin doğal bir kayadır. Kömürün bünyesindeki karbon miktarı, kömürün oluşum yaşına bağlı olarak değişmektedir. Linyitler genç kömür olarak adlandırılmaktadır. Kömür içerisinde bulunan karbon aromatik ve alifatik biçimdedir. Kömür bünyesindeki aromatik karbon oranı, kömür olgunlaşma derecesine bağlı olarak linyitlerde yaklaşık % 50’ye az uçucu bitümlü kömürlerde % 86’ya kadar çıkabilmektedir [31, 32]. Azot, kömür içinde aromatik heterosiklik yapılarda, pirolik ve piridinik şekillerde sırasıyla beş halkalı ve altı halkalı yapılar şeklinde bulunur [33]. Kükürt ise yapıda hem organik hem de inorganik şekilde mevcuttur. İnorganik kükürt yapıda genel olarak pirit halinde, az bir miktarı ise sülfatlar halinde bulunur. Organik kükürt ise kömür yapısında heterosiklik, tiyofenik ve alifatik sülfidler şeklinde bulunmaktadır. Kömür yapısındaki oksijen miktarı ise olgunlaşma derecesine göre değişmektedir, olgunlaşma derecesi yüksek olan kömürlerde oksijen miktarı düşüktür [32].

2.1 Kömür Oluşumu

Kömürü oluşturan başlıca element karbondur ve kömürün oluşumu karbon miktarıyla ilişkilidir. Kömür, bataklıklarda çürüme ve bozunmadan kalan bitki kalıntılarının özellikle selülozik ve lignin temel yapılarının, zamanla biyokimyasal ve termokimyasal dönüşümler sonucu oluşan tortul kayaca denir.

Kömürleşme sürecinde başlıca üç ana aşama görülmektedir. Birinci aşama olarak, normal sıcaklık ve basınçta, farklı mikrobiyolojik ve kimyasal prosesler sonucu turbaların oluşumudur. Turba yapısından esmer kömüre dönüşüm birinci kömürleşme aşamasıdır, bu aşama biyokimyasal faz olarak adlandırılmaktadır. İkinci kömürleşme aşaması, jeokimyasal olarak yüksek sıcaklıklarda esmer kömürden taş kömürüne geçiş oluşturmaktadır. Derinlikle değişen sıcaklık artışı ile birinci aşama sonucunda oluşan yumuşak esmer kömür yapısının sert esmer kömüre ve parlak kömürün ise taş kömürüne dönüşme işlemi gerçekleşir. Son aşama ise antrasitten grafitte geçiş olarak tanımlanmaktadır [34]. Turbaların yapısında bulunan zengin organik maddelerin sıcaklık ve basınç altında zamana bağlı olarak etkilenmesi sonucunda, sırasıyla ilk olarak (turbadan-taşkömürü aşamasına kadar) su ve su buharı, oksijen (O₂), karbon dioksit (CO₂) ve nihai aşamalarda hidrojen (H₂) (antrasit aşamasında) uzaklaşır. Kısaca yer kürenin sıcaklığı arttıkça ilk olarak turba olarak isimlendirilen organik madde, önce linyit daha sonra alt bitümlü kömür, sonra taşkömürü, antrasit ve son olarak uygun şartların sağlanması halinde grafitte dönüşür. Kömür oluşumu için geçen süre kömürleşme olarak adlandırılmaktadır ve her seviyeye ise kömürleşme derecesi yani "rank" denilmektedir [32]. Kömürleşme süreci Şekil 2.1.'de şematik olarak verilmiştir [35]. Şekil 2.1'de görüleceği üzere, kömürleşme derecelerinden turbaya daha çok bataklık yerlerde rastlanmaktadır. İçerdiği su miktarı yüksek ve karbon oranları % 60'ı geçmemektedir ve karbonlaşma aşamasını tamamlamamış genç kömürler olarak adlandırılmaktadır. Turba oluşumundan sonra karbon içeriği artışına bağlı olarak oluşan yapı linyit olmaktadır. Linyit, tahmini olarak 60 milyon yıl önce meydana gelmeye başlamış ve karbon içeriği yaklaşık % 65–70 arasında olan genç kömürlerdir. Altbitümlü ve bitümlü kömürler (taş kömürü) ise yaklaşık 200-250 milyon yıllık bir geçmişi olan ve karbon içeriği % 80-90 olan ve kaliteli kömür diye adlandırılan kömürlerdir. Bu aşamalardan sonra antrasit oluşmaktadır. Antrasit ise en yaşlı ve karbon miktarı yönünden en zengin kömür çeşididir. Yaklaşık olarak 300 milyon yıl önce oluşmuş ve karbon içeriği yaklaşık % 90 ile % 95 arasında değişmektedir. Son aşama olan grafit ise karbon denilen maddenin, tabiatta bulunan saf durumudur [32].



Şekil 2.1 : Kömürleşme sürecinin şematik gösterimi [35].

Yukarıda açıklanan kömürleşme evreleri sırasında, oluşum ortamlarına bağlı olarak kömür içerisinde birçok mineral oluşmaktadır. Kömür yapısında bulunan önemli mineraller Çizelge 2.1'de [3] verilmiştir. Ek olarak kömürleşme sürecinde, kömürün fiziksel, kimyasal ve teknolojik özelliklerini belirleyen maseraller meydana gelmiş ve bunlar da Çizelge 2.2'de sunulmuştur [34, 36].

Çizelge 2.1 : Kömürde bulunan önemli mineraller [3].

Mineral adı	Bileşimi
Kuvars	SiO ₂
Kristobalit	SiO ₂
Tridimit	SiO ₂
Metakaolin	Al ₂ O ₃ .2SiO ₂
Mullit	Al ₆ Si ₂ O ₁₃
Albit	NaAlSi ₃ O ₈
Anortit	CaAl ₂ Si ₂ O ₈
Sanidin	KAlSi ₃ O ₈
Korundum	Al ₂ O ₃
Pirohitit	Fe _(1-x) S
Oldamit	CaS
Anhidrit	CaSO ₄

Çizelge 2.1 (devam) : Kömürde bulunan önemli mineraller [3].

Mineral adı	Bileşimi
Aragonit	CaCO ₃
Vaterit	CaCO ₃
Portlandit	Ca(OH) ₂
Lime	CaO
Periklas	MgO
Wuestit	FeO
Hematit	Fe ₂ O ₃
Magemit	Fe ₂ O ₃
Magnetit	Fe ₂ O ₃
Spinel	MgAl ₂ O ₄
Magnesyoferrit	MgFe ₂ O ₄
Kalsiyumferrit	CaFe ₂ O ₄
Srebrodolskit	Ca ₂ Fe ₂ O ₅
Brownmillerit	Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀
Wollastonit	CaSiO ₃
Gehlenit	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇
Merwinit	Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂
Melilit	Ca ₄ Al ₁₂ MgSi ₃ O ₁₄
Witlokit	Ca ₃ (PO ₄) ₂

Çizelge 2.2 : Esmer kömürlere ait maseraller [34].

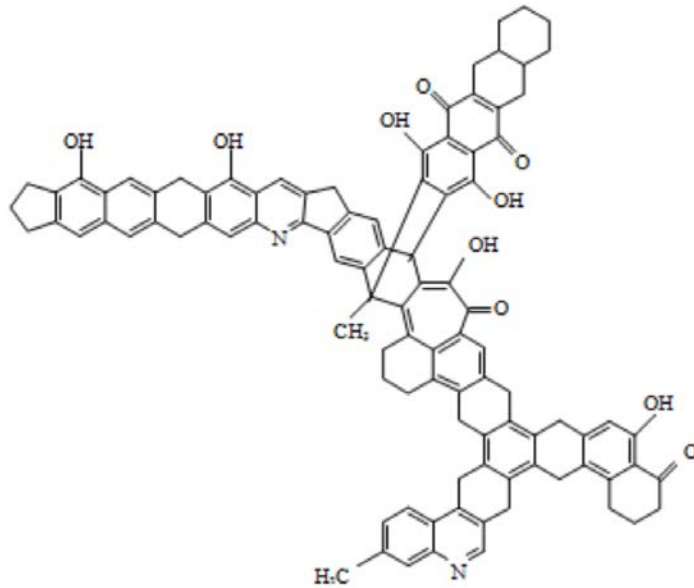
Maseral grubu	Maseral alt grubu	Maseral
Huminit	Humolelinit	Tektinit Ulminit
	Humodetrinit	Atrinit Densinit
	Humokollinit	Gelinit Korpohuminit
Liptinit		Sporinit Resinit Klorofilinit
İntertinit		Fusinit Semifusinit Sklerotinit

2.2 Kömürün Molekül Yapısı

Sıvılaştırma prosesinde kömürün yapısı son derece önemli olup, bu yapılar çok büyük değişimlere uğramadan daha küçük zincirli yapılara dönüşmektedir. Bu kapsamda kömürün molekül yapısı detaylı olarak araştırılmıştır.

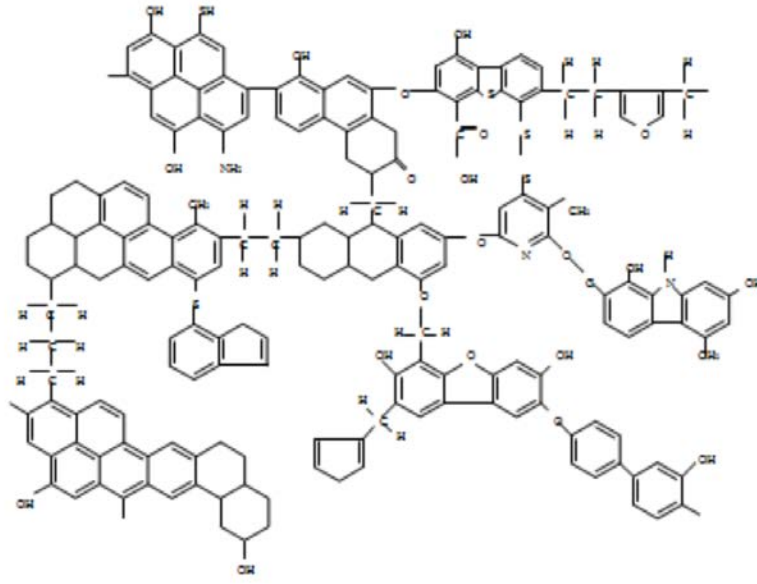
2.2.1 Kovalent model

Genellikle kömürün moleküler yapısı için önerilen model kovalent model yapısıdır. Kovalent model yapısında, kömür molekülleri sülfid köprüleri, etil ve eter gibi kovalent bağlarla birbirlerine çapraz olarak bağlanmaktadır. Bu model yapısında, kömürlerin ana yapılarından birini oluşturan aromatik birimlerin birbirlerine eter köprüleri ile kovalent bağ ile bağlı oldukları öne sürülmüş ve bu ismi almıştır [37]. 1960'ta, Given tarafından önerilen modelde, tek veya çift üyeli halkalar, kinonlar, piridin tipi halkalar, karbonil ve hidroksil gruplarını içermektedir. Şekil 2.2'de Given tarafından önerilmiş olan model gösterilmiştir [38].



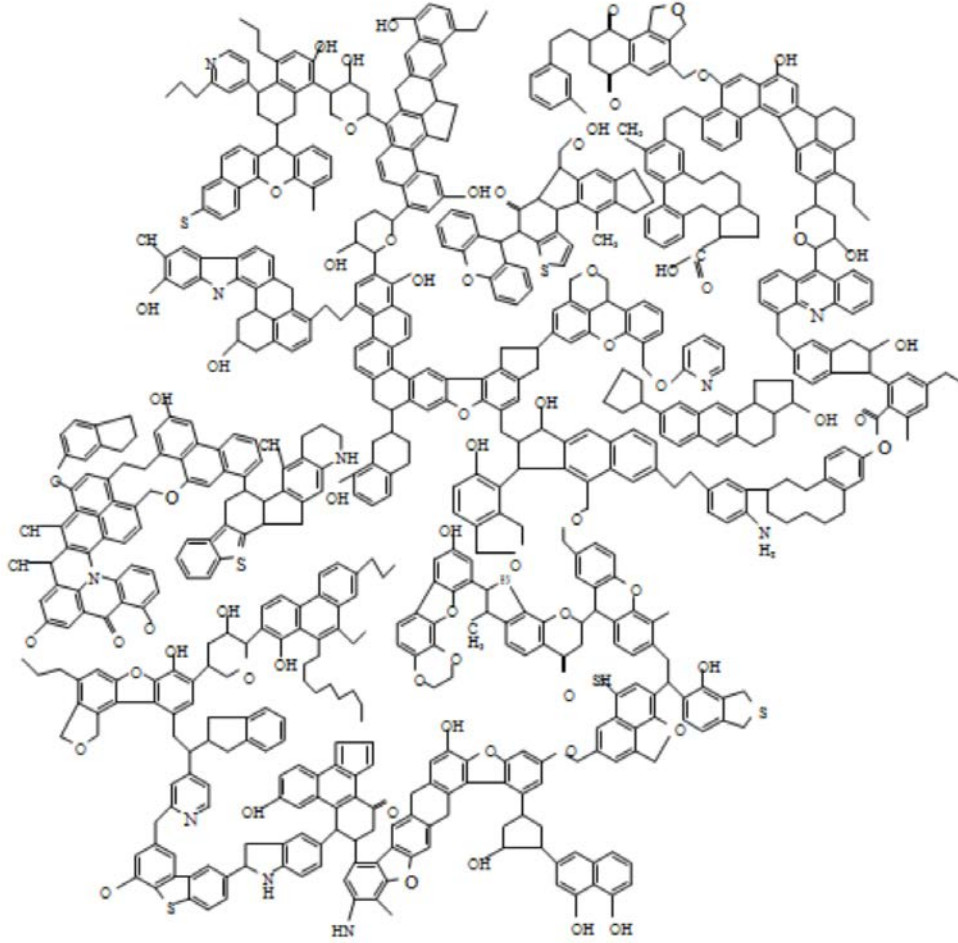
Şekil 2.2 : Given tarafından önerilen model yapısı [38].

Given'in model önerisinden sonra kovalent modeli savunan Wisser tarafından yapı açıklaması yapılmıştır, Wisser öne sürdüğü modelde ise kömürün eter ve metilen köprüleri ile birbirlerine bağlanmış küçük aromatik halkalardan meydana geldiğini savunmuştur [39]. Şekil 2.3'te Wisser'in önerdiği model yapısı verilmiştir.



Şekil 2.3 : Metilen ve eter köprülerinin model yapısı [39].

1984 yılında Shinn yaptığı çalışmada, kömür bünyesindeki fonksiyonel grupları, aromatik ve alifatik grupların dağılımını göstermiş ve bulgular ışığında kovalent model yapısına bağlı kalarak Şekil 2.4'te gösterilen kendi modelini önermiştir [40].



Şekil 2.4 : Shinn tarafından önerilen model yapısı [40].

2.2.2 Kovalent olmayan model

Bu modelde kömürün yapısını oluşturan moleküllerin birbirlerine moleküller arası kuvvetler ile çapraz olarak hidrojen bağları, yük transfer etkileşimleri, London kuvvetleri ve iyonik kuvvetlerin etkisi ile bağlandıkları savunulmuştur. Moleküller arası etkileşimlerin kömürleşme derecesine (rank) bağlı olduğu ve kömürleşme derecesi arttıkça kömürün aromatik yapısının da sayıca arttığı savunulmuştur [1].

2.3 Kömürün Sınıflandırılması

Kömürün sınıflandırılmasında esas alınabilecek çok sayıda değişken olması nedeniyle birçok ülke ve kuruluş kendi koşullarını dikkate alarak kömürlerde kendilerine özgü sınıflandırmalar gerçekleştirmişlerdir. Esas olarak sabit karbon, uçucu madde, ısıl değer, hidrojen, nem, koklaşabilme gibi parametreler dikkate alınmıştır [30]. Farklı türlerdeki

kömürlerin kullanım amaçları temel alınarak uluslararası sınıflandırılmasında; 1957 yılında ilk olarak çeşitli ülkelerin üyeleri ile kurulmuş Uluslararası Kömür Kurulu'nca pek çok ülkeden temin edilen kömür numuneleri üzerinde yapılan çalışmalar, Uluslararası Standartlar Örgütü (ISO)'nün de desteklemesi ile kömür üzerine genel bir sınıflama yapılmıştır. Bu sınıflama Çizelge 2.3'te [41] belirtilmiş olup sabit karbon miktarı, uçucu madde içeriği, kalorifik değer, koklaşma ve kekleşme özellikleri temel alınarak sert (taşkömürü) ve kahverengi (alt-bitümlü ve linyit) kömürler olarak iki ana sınıfa ayrılmıştır [42]. Nemli ve külsüz temelde 24 MJ/kg (5.700 kcal/kg) üzerinde kalorifik değere sahip olan kömürlere sert kömür bu değer altında olan kömürlere ise kahverengi kömür denilmiştir. Uluslararası kömür sınıflandırmasında mevcut olan kömürlerin tanıtıcı özellikleri ise Çizelge 2.4'te sunulmuştur [42].

Çizelge 2.3 : Uluslararası genel kömür sınıflandırması [41].

A. Taşkömürü	B. Kahverengi kömürler
1. Koklaşabilir kömürler (Yüksek fırınlarda kullanıma uygun kok üretimine izin veren kalitede)	1. Alt bitümlü kömürler (4165-5700 kcal/kg arasında kalorifik değerde olup topaklaşma özelliği göstermez)
2. Koklaşmayan Kömürler a. Bitümlü Kömürler b. Antrasit	2. Linyit (4165 kcal/kg'ın altında ısıl değerde olup topaklaşma özelliği göstermez)

Çizelge 2.4 : Genel sınıflandırmada yer alan kömürlerin tanıtıcı özellikleri [42].

Kahverengi kömürler		Taşkömürü	
Linyit	Altbitümlü	Bitümlü	Antrasit
Kahverengi	Siyah	Koyu Siyah	Parlak Siyah
Kırılgan, Çabuk Toz Halinde Ufalanma	Oksidasyon veya Kurutma Sonucunda İnce Parçalar ve Toz Halinde Ufalanma	Blok Şeklinde Kırılma	Merceksi Kırılma
Masif, Odunsu veya Üniform Kılıslı Doku	Masif	Bantlı ve Kompakt	Sert ve Dayanıklı

Çizelge 2.4 (devam) : Genel sınıflandırmada yer alan kömürlerin tanıtıcı özellikleri [42].

Kahverengi kömürler		Taşkömürü	
Linyit	Altbitümlü	Bitümlü	Antrasit
Kahverengi	Siyah	Koyu Siyah	Parlak Siyah
Isıl değer 4.610 kcal/kg'ın altında	Isıl değer 4.610-6.390 kcal/kg'ın arasında	Isıl Değer 5.390-7.700 kcal/kg'ın arasında	Isıl Değer 7.000 kcal/kg'ın üstünde
Uçucu madde miktarı ve nem içeriği yüksek	Uçucu madde ve nem içerikleri bitümlü kömürlerden daha yüksek	Uçucu madde miktarı ve nem içeriği düşük	Uçucu madde miktarı ve nem içeriği düşük
Düşük karbon içeriği	Sabit karbon içeriği bitümlü kömürlerden düşük	Sabit karbon içeriği yüksek	Sabit karbon içeriği yüksek

2.4 Türkiye Linyit Rezerv Durumu

Termik santrallerde yakıt olarak kullanılan linyit, ısı değeri düşük, içerdiği nem ve kül miktarı yüksek olan bir kömür türüdür. Türkiye kömür rezervleri açısından en çok linyit rezervlerine sahiptir. Bundan dolayı, enerji üretiminde yoğun bir şekilde bu düşük kaliteli kömürler kullanılmaktadır. Dünya Enerji Konseyi'nin tespitlerine göre; dünyadaki işlenebilir kömür rezervi toplamda 861 milyar ton büyüklüğündedir. Bu rezervin, 405 milyar tonu bitümlü kömür ve antrasit, 195 milyar tonu linyit ve 261 milyar tonu alt bitümlü kömür yapısında olduğu tahmin edilmektedir. 2012 yılında üretilen toplam kömür miktarı göz önüne alındığında, mevcut tespit edilen kömür rezervlerinin yaklaşık 142 yıl ömrü olduğu öngörülmektedir [43]. Son yıllarda gerçekleştirilen kömür rezervi arama faaliyetleri ile linyit rezervi ülkemizde önemli miktarda artmış ve yeni rezerv aramaları devam etmektedir. Ayrıca var olan ve keşfedilen linyit rezervlerinin standartlara göre sınıflandırılmasına ve ekonomik olarak işletilebilir rezervlerimizin tespitine yönelik çalışmalar yoğunlaşmıştır. 2005 yılından itibaren ülkemizde enerji üretiminde yerli kaynaklara önem vermiş ve dışa bağımlılığın azaltılması amacıyla nüfus artışına ve sanayileşmeye bağlı olarak sürekli artan enerji ihtiyacının karşılanması amacıyla; yeni kömür rezervlerinin bulunması ve mevcut rezervlerin geliştirilmesi çalışmalarına önem verilmiştir. Kömür rezervi arama çalışmalarında sondaj miktarı son beş yılda beş kat artmış, aramaların sonucunda 2019 yılı itibarı ile yaklaşık olarak 16 milyar ton linyit rezervimiz bulunmaktadır [43, 44]. Ülkemiz linyit rezervi açısından dünya ölçeğinde orta düzeyde olup mevcut dünya linyit rezervinin yaklaşık %1,6'sı ülkemizde bulunmaktadır. Linyit rezervleri ülkemizde farklı bölgelere

yayılmış olup bu sahalardaki linyit kömürünün ısı değerleri 1.000-5.000 kcal/kg arasında değişiklik göstermektedir. Ülkemizde bulunan mevcut linyit rezervinin yaklaşık olarak % 68'i düşük kalorili, % 23,5'i 2.000-3.000 kcal/kg arasında, % 5,1'i 3.000-4.000 kcal/kg arasında ve % 3,4'ü de 4.000 kcal/kg üzerinde ısı değerindedir, linyit rezervlerinin büyük kısmının ısı değeri düşük olduğundan termik santrallerde kullanımı ön plana çıkmıştır [19]. Ülkemizdeki düşük kaliteli linyit kömürleri % 19'dan fazla nem ve kül oranına, %1'den fazla kükürt (S) oranına sahiptir [45]. Ülkemizde bulunan linyit rezervinin % 46'sı Afşin-Elbistan havzasında bulunmaktadır, bu rezervlerin ısı değerleri toplam miktarı 486 milyar metre küp doğal gaza karşılık gelmektedir [46]. Doğal gaz ile karşılaştırıldığında, elektrik enerjisi üretimi amaçlı kullanılan linyitin maliyeti 67,3 \$/1000 m³ olmaktadır. Bunun yanında yakıt olarak kullanılan doğal gazın maliyeti, 280 \$/1000 m³ civarındadır. Bu değerlere istinaden yakıt olarak kullanılan linyitin maliyeti doğal gazın dörtte biri fiyatına denk gelmektedir. Elbistan havzasında bulunan linyit rezervlerinin uygun bir planlama yapılarak değerlendirilmesi ile ülkemiz toplam 60 milyar dolar tasarruf sağlayabilecektir [47]. Ceyhan havzasının üst kısmında bulunan Elbistan-Göksu-Afşin ovalarının kuzey ve kuzeybatısındaki 120 km²'lik bir alanında yer alan kömür sahası, ülkemizin en büyük linyit yatağıdır. Linyit arama çalışmaları bu bölgede ilk olarak 1966 yılında Alman teknik yardımı çerçevesinde MTA Enstitüsü ve bir Alman firması iş birliği ile başlamış ve 1967 yılında havzanın mevcudiyeti tespit edilmiştir [30]. Düşük ısı değere sahip olan Afşin-Elbistan linyitleri elektrik üretimi için bölgede kurulu olan iki termik santralde kullanılmaktadır. Çizelge 2.5'te Afşin-Elbistan Bölgesi'ne ait olan linyitlerin petrografik analiz, katran verimi ve kül analizleri verilmiştir. Çizelge 2.6.'da ise kömürlerin ASTM standardına göre sınıflandırması verilmiştir.

Çizelge 2.5 : Kahramanmaraş-Afşin Elbistan Bölgesi linyitlerinin petrografik analiz, katran verimi ve kül analiz sonuçları [48].

Killi Linyit			Katran Verimi (%)	Kok (kuru bazda)	70,69
Petrografik Analiz (%)	Hüminit	71		Katran Verimi (%)	Katran (kuru bazda)
	Liptinit	3	Bozunma suyu (kuru bazda)		8,24
	İnertinit	9	Gaz+Kayıp (kuru bazda)		16,99
	Pirit	1	Kuru külsüz katran		6,16
	Kil, Silt, vb.	16	Külsüz bazda, orijinal nem		60,20
	Rmax	0,386	TSE-ISO (sınıf-kod-grup)		6-0-60
	Rmin	0,260	Kül (°C)		Yumuşama
	Rort	0,328		Ergime	1180
	St. sapma	0,011		Akma	1200

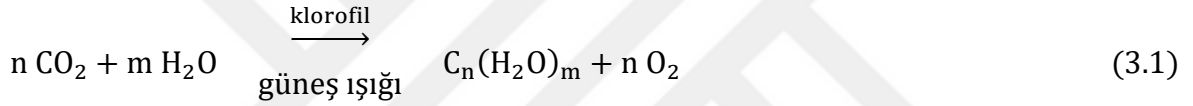
Çizelge 2.6 : Kömürler için ASTM sınıflandırılması (ASTM D386-66) [49].

Sınıf ve Grup	Sabit Karbon (% , kkt)	Uçucu madde (% , kkt)	Isı değeri (kBtu/lb)	
ANTRASİTLER				YÜKSEK RANK
Metaantrasit	> 98	< 2	-	
Antrasit	92-98	2-8	-	
Yariantrasit	86-92	8-14	-	
BİTÜMLÜ KÖMÜRLER				SERT
Düşük uçuculu	78-86	14-22	-	
Orta uçuculu	69-78	22-31	-	
Yüksek uçuculu A	< 69	> 31	> 14	
Yüksek uçuculu B	< 69	> 31	13-14	
Yüksek uçuculu C	< 69	> 31	10,5-11,5	
ALTBİTÜMLÜ KÖMÜRLER				DÜŞÜK RANK
Altbitümlü A	< 69	> 31	10,5-11,5	
Altbitümlü B	< 69	> 31	9,5-10,5	
Altbitümlü C	< 69	> 31	8,3-9,5	
LİNYİTLER				YUMUŞAK
Linyit A	< 69	> 31	6,3-8,3	
Linyit B	< 69	> 31	< 6,3	

Isı değeri: Yatak nemi olan mineral maddesiz kömür üzerinden hesaplanmıştır.

3. BİYOKÜTLE

Biyokütle, bitkisel ve hayvansal organizmalardan meydana gelmiş organik maddelere verilen addır. Biyokütle yapısından elde edilen enerji, biyokütle enerjisi olarak adlandırılmaktadır. Biyokütle, hayvan ve bitkilerin yaşamını devam ettirebilmesi için gerekli olan kimyasal süreçlerle canlı varlıkların bünyesinde üretilmektedir. Bitkilerde, bitkinin bünyesindeki su ve atmosferdeki karbondioksit, güneş ışığı yardımı ile biyokütleye dönüşmektedir. Sonuç olarak, güneş enerjisi fotosentez süreci ile kimyasal enerjiye dönüşmekte ve bitkinin bünyesinde depolanmaktadır. Bitkiler, atmosferdeki karbondioksiti ve topraktaki suyu fotosentez süreci ile yanabilir organik ürünlere dönüştürürler. Temel organik ürün olarak karbonhidrat elde edilir. Geçerleşen reaksiyon aşağıda verilmiştir.



Belirtilen reaksiyonda, klorofilin katalizör olarak görev yapmasının yanı sıra fotosentez aracılığıyla depolanan bir mol karbon atomu başına 470 kJ'lük enerji absorbe edilebilmektedir. Su içeriğini kaybetmiş biyokütlenin yanma tepkimesinden 16 MJ/kg'lık ısı açığa çıkabilmektedir. Biyokütlelerden elde edilecek enerji miktarı, biyokütlenin kaynağına, enerji içeriğine, kimyasal bileşimine, kimyasal enerjinin dönüştürülmesi amaçlanan enerji türüne, ekonomik koşullara ve çevresel şartlara bağlıdır. Çok farklı türde biyokütle kaynağı bulunmakta iken enerji elde etmek amacıyla etkin şekilde kullanılan biyokütle kaynakları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

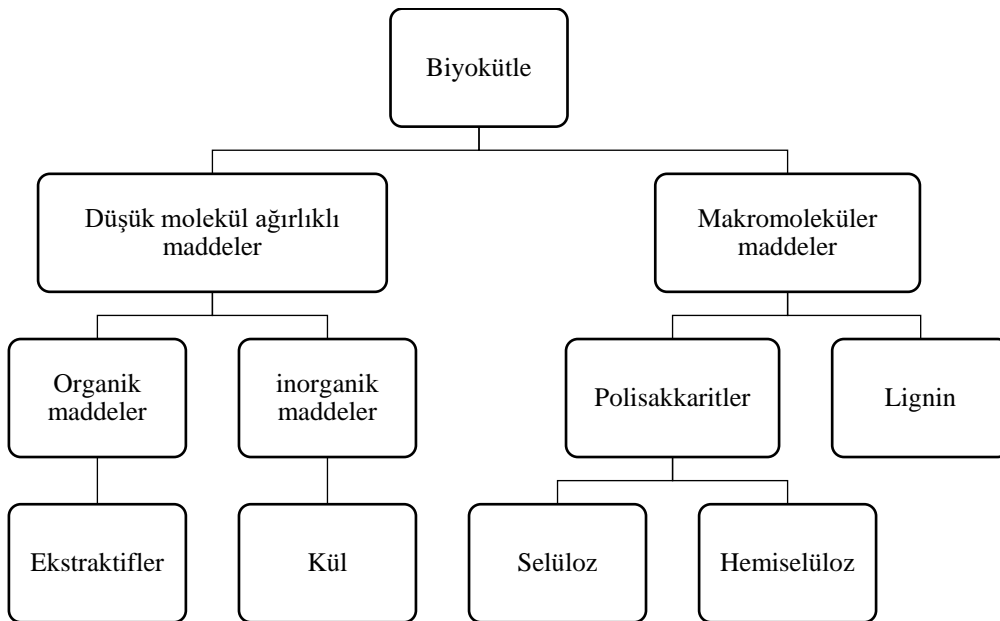
- Bitkisel orjinli oluşan biyokütleler,
- Odun,
- Yağlı tohumlar elde edilebilen bitkiler (soya, kenevir, kolza vd.),
- Karbonhidrat içeriği yüksek olan bitkiler (buğday, pirinç, mısır, patates vd.),
- Su bitkileri (su sümbülü, algler, deniz yosunları, bazı su otları vd.),
- Enerji (C₄) bitkileri (tatlı darı, okaliptüs, miscanthus vd.),
- Hayvansal kökenli atıklar,

- Bitkisel kökenli artıklar (dal, sap, saman, kök, kabuk vd.),
- Şehir ve endüstri atıkları

Biyokütle; devamlılığı, yenilenebilirliği, mevcut doğal çevrede yaygın elde edilebilirliği, depolama-taşıma işlemlerinin kolaylığının yanısıra düşük maliyetli olması, sosyo-ekonomik gelişime pozitif yönde katkı sağlaması ve çevreci olması gibi özellikleri ile oldukça avantajlı bir malzeme olarak bilhassa son zamanlarda hızla kullanımı artmaktadır [50].

3.1 Biyokütle Yapısı ve Özellikleri

Biyokütle kimyasal yapısı, petrol ve kömür kimyasal içeriklerinden oldukça farklıdır. Bitki yapısında yüksek oranda bulunan, oksijen içeren karbonhidrat polimerleri varlığı nedeniyle diğer fosil kökenli yakıtlardan oldukça farklı bir yapıya sahiptir. Biyokütle yapısında asıl kimyasal bileşenler karbonhidrat polimerleri ve oligomerler (% 65-75) ile lignindir (% 18-35). Buna ek olarak odun yapısı, organik ekstraktiflerden ve inorganik maddelerden oluşan (% 4-10) bileşenleri de içermektedir. Kısaca; biyokütle temel olarak: selüloz, (bir glukosan polimeri) hemiselüloz, lignin, inorganik maddeler ve organik ekstraktiflerden oluşmaktadır. Hemiselüloz, selüloz ve ligninin biyokütle içerisindeki ağırlık yüzdeleri biyokütlenin çeşidine göre farklılıklar göstermektedir [51]. Şekil 3.1.'de biyokütlenin esas bileşenleri gösterilmiştir. Biyokütle yapısı, kimyasal içerik olarak yaklaşık % 90-99 oranında, üç doğal polimerden; selüloz, lignin ve hemiselülozdan ve bunlardan daha az oranda olmak üzere (% 1-10) inorganik (kül) ve ekstraktif maddelerden oluşmaktadır [52].



Şekil 3.1 : Biyokütlenin temel bileşenleri [52].

Ekstraktifler; biyokütlede bulunan ve farklı uygun çözücüler yardımıyla alınabilen bileşenler olarak tanımlanabilir. Bu ekstraktifler, polar çözücüler (su, alkol ve metilen klorür gibi) ve apolar çözücüler (hekzan ve toluen gibi) yardımıyla ekstrakte edilebilirler. Organik ekstraktifler; balmumları, alkaloidler, yağlar, proteinler, pektinler, zamlar, fenolikler, basit şekerler, sakızlar, reçineler, terpenler, nişastalar ve glikositler gibi çok farklı kimyasal bileşenler içermektedir. Ekstraktifler mikrop öldürme amaçlı, böcek saldırılarına karşı ve enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır [51, 53]. Biyokütle içeriği, dünya geneli dikkate alındığında ağırlıklı ortalama olarak % 65 selülozdan, % 17 ligninden, % 17 hemiselülozdan ve % 1'de karbonhidrat, yağ ve proteinlerden oluşmaktadır. Biyokütleden meydana gelen gazlar oluşma ortamına göre adlandırılır. Oluşan gazların özellikleri ve bileşimleri birbirine çok yakındır [54]. Biyokütleden elde edilen enerji, üretim süreci bakımından klasik ve modern olarak iki ana gruba sınıflandırılmıştır. Birinci grup olarak klasik biyokütle enerjisi, tarımdan, doğal çevrelerden ve hayvancılıktan elde edilen malzemelerin yiyeceklerin pişirilmesi ve ısınma vb. alanlarda temel ihtiyaçların karşılanması için doğrudan yakılması ile elde edilen enerji sınıfıdır. İkinci grup olarak ise modern biyokütle enerjisi, bitkilerden ve hayvanlardan elde edilen biyolojik atıkların fermentasyon, gazlaştırma, esterifikasyon, piroliz ve sıvılaştırma gibi tekniklerle, elektrik, ısı, sıvı ve gaz yakıt elde edilmesi ile üretilen enerji sınıfıdır [55]. Sıvılaştırma işlemi kullanılarak biyokütlelerden enerji ve enerjistik maddelerin yanı sıra pek çok farklı organik kimyasal maddeler (metan (CH₄), etanol (C₂H₆O), H₂, vb.) elde edilmektedir [56, 57]. Biyokütle hammaddeleri ve elde edildiği kaynaklar Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Biyokütle hammaddeleri ve elde edildiği kaynaklar [55].

Sektör	Türü	Örnek
Ormancılık	Ormanlar	Hızlı büyüyen ağaçlar
	Orman yan ürünleri	Odun bloklar, talaş, vb.
Tarım	Kuru lignoselülozik enerji bitkileri	
	Yağlı, şekerli ve nişastalı enerji bitkileri	Yağlı tohumlu bitkiler
		Şekerli bitkiler
		Nişastalı bitkiler
	Tarımsal atıklar	Sap, saman, budama artıkları
Hayvan atıkları	Yaş ve kuru dışkı	

Çizelge 3.1 (devam) : Biyokütle hammaddeleri ve elde edildiği kaynaklar [55].

Sektör	Türü	Örnek
Sanayi	Sanayi atıkları	Endüstriyel odun artıkları, talaş vb.
		Kâğıt sanayi artıkları
Atık	Kuru lignoselülozik maddeler	Park ve bahçe artıkları (yapraklar vb.)
	Organik atıklar	Odun parçacıkları
		Organik belediye atıkları
		Biyolojik olarak parçalanabilen landfill atıkları ve landfill gazı (çöp gazı)
	Kanalizasyon çamuru	

Selüloz, lignin ve hemiselülozun biyokütle yapısındaki ağırlık yüzdeleri biyokütlenin türüne göre çeşitlilik göstermektedir [51]. Bitkisel kaynaklı biyokütle lignoselülozik yapıya sahiptir. % 40–50 selüloz, % 20–30 hemiselüloz, % 20-25 lignindir ve geriye kalan kısım ekstraktiflerden oluşur [58].

3.1.1 Selüloz

Selüloz kara bitkilerinin hücre çeperlerinin temel maddesidir. Pamuktan elde edilen ipliklerinin % 90'dan fazlası, odunun yaklaşık % 50'si, samanın ise % 30'u selülozdur. Selülozun yapısı incelendiğinde % 6,2 hidrojen, % 44 karbon ve % 49 oksijen ihtiva ettiği görülmektedir. Selülozun He gazı altında 12 °C/dk ısıtma hızında pirolizi yapılmış ve 335 °C'de başlayan ve 360 °C'de tamamlanan endotermik bir reaksiyon gözlemlenmiştir [59].

3.1.2 Hemiselüloz

Hemiselüloz yapısında çeşitli çözünürlüklerde şekerler de bulunan bir polisakkarit türüdür. Kuru odunda genellikle % 25-35, yumuşak odunda % 28, sert odunda ise % 35 oranda yer kapladığı görülmüştür. Yapıda baskın olarak bulunan şeker molekülü (galaktan, manan, arabinoz vb.) hemiselüloz molekülünün isimlendirilmesinde kullanılır. Hemiselüloz suda çözünmeyen ve çözünen formlara sahip bir moleküldür. Hemiselülozun molekül ağırlığı, selüloz ile kıyaslandığında daha düşüktür. Hemiselüloz 200–260 °C arasında bozduğundan, selüloza göre daha uçucudur. Bundan dolayı hemiselülozda daha az katı ürün ve katran oluştuğu gözlemlenmiştir [59].

3.1.3 Lignin

Lignin, kelime kökeni olarak Latince de odun anlamına gelen “lignum” kelimesinden türetilmiştir, selülozdan sonra en çok bulunan polimerler türlerinden biridir. Genel olarak bir odun fibrilinde lignin, orta lamelde, primer ve sekonder hücre duvarında bulunmaktadır [60]. Fenilpropan birimlerinden meydana gelen lignin molekülleri üç boyutlu düzlemde karmaşık ve dallanmış yapılı bir polimerdir. İğne yapraklı türdeki ağaç odunlarının % 30’unu, yapraklı ağaç türlerinin odunlarının da % 20’sini oluşturur [61]. Lignin 280-500 °C arasında bozunmaktadır. Lignin dehidrasyonu selüloz ve yarı selüloza göre daha zordur. Odunda lignin yapısının bozunması 280 °C’de başlamakta, 350-450 °C arasında maksimum hıza ulaşmakta ve 450-500 °C’ye kadar devam etmektedir [59].

3.1.4 Organik ekstraktifler

Apolar ve polar çözücülerle odunun ekstraksiyonu sonucu elde edilmektedir. Yağlar, proteinler, parafinler, fenolikler ve reçineler ekstraktiflere örnek olarak gösterilmektedir [59].

3.2 Biyokütle Olarak Kullanılan Su Mercimeği (*Lemna minor*)

Su mercimeği (Lemnaceae), yer yüzünde yaygın olarak bulunan küçük yüzen su bitkileridir. Su mercimeği, su yüzeyini ince bir tabaka halinde kaplayarak besin (nutrient) içeriği yüksek tatlı sularda gelişirler. Yaygın olarak ılıman iklime sahip bölgelerde mevcut olan durgun su ortamlarında bulunurlar. Kirliliği düşük seviyede olan sularda, tuzlu sularda ve ötrofik (azot ve fosfor konsantrasyonu belirli sınırın üzerinde) su ortamlarında da yaşamlarını sürdürebilmektedir. Su mercimekleri ailesi; Lemna, Spirodela, Wolffia, ve Wolffiella olmak üzere dört cinsten ve 28 türden oluşmaktadır. Şekil 3.2’te tipik su mercimeği bitkisi görülmektedir.



Şekil 3.2 : Su mercimeği.

Su mercimeği bitkileri oldukça küçük ve yeşil temiz su bitkileridir, yaprakları 1 ile 3 mm arasında değişiklik gösterir, kökleri ise yaklaşık 10 mm'dir. Su mercimeği bitkisi, çiçekli bitki türlerinin en küçük, basit, en hızlı çoğalan türleridir. Yapraktaki hücreler bölünerek yeni bir yaprak oluştururlar. Su mercimeği bitkisi yapraklarına birleşik anlamına gelen "frond" adı verilir. Bu bitkiler düz, yassı ve yumurta şeklinde oval frondlara sahiptir. Su mercimeği yaprakları % 92-94 oranında su içermektedirler. Su mercimeğinin yaprakları, yaşam sürelerince 10-20 defa çoğalmaktadırlar [62]. Su mercimeği türleri diğer damarlı (vasküler) bitkilerden en az iki kat daha hızlı gelişmektedirler. Soğuğa karşı dayanıklı olan bu bitkiler ve donma şartlarında kalsa bile hava tekrar ısınana kadar canlılığını korumaya devam ederler. Bitki yapısı aktif hücrelerden oluşur ve lifli yapı oldukça azdır [62].

Su mercimeğinin bu kadar ilgi çekici olması şu özelliklerinden kaynaklanmaktadır [63,64].

- Büyüme hızları çok yüksektir (0.10-0.35 g/gün).
- Tüm bitki yapısal olarak aktif dokulardan oluştuğundan yüksek besin değerlerine sahiptirler.
- Su mercimeğinin toplanması kolaydır. Toplama işlemi frondların su yüzeyinden sıyrılarak alınmasıyla olur. Atıksularda hızlı bir şekilde gelişirler ve parçalanabilir kirleticileri proteince zengin biyokütlelere dönüştürürler. Arıtımdan çıkan sular, sulama amaçlı kullanılabilirler.

Su mercimeği bitkisi 5-7 °C gibi su sıcaklıklarında ve 1-3 °C düşük hava sıcaklıklarında da gelişebilmektedirler. Bu bitki pH aralığına karşı toleranslıdır. Gelişimi için en iyi pH aralığı ise 4.5-7.5'tir. pH değerinin 10'un üzerine çıkması büyüme için önemli ölçüde etkilemektedir

[62, 65]. Su mercimeğinin optimum gelişme şartları, bazı bitkiler ve su mercimeği türlerinin amino asit içerikleri ve su mercimeği besin değeri Çizelge 3.2-3.4' de verilmiştir [66, 67].

Çizelge 3.2 : Su mercimeği için en uygun gelişim koşulları [66].

Parametre	En iyi gelişim	Tolerans sınırları
Sıcaklık (°C)	20 – 30	1 – 32
pH	4,5 – 7,5	3,5 – 8,5
Işık şiddeti	Sınırlayıcı değil	Geniş tolerans sınırı

Çizelge 3.3 : Bazı bitkiler ve su mercimeği türlerinin amino asit içerikleri [67].

Amino asit türü	Bitki türü			
	Azolla	Lemna	Pistia	Alfalfa
	Amino asit değeri (%)			
Lysine	6,1	5,9	7,0	6,7
Histidine	2,3	2,7	2,9	2,5
Serine	5,3	5,4	4,8	4,3
Proline	4,7	4,5	5,0	4,8
Glycine	5,8	5,6	4,7	5,3
Alanine	7,0	7,1	6,3	6,0
Valine	6,8	6,4	6,7	6,8
Methionine	1,2	1,4	1,1	2,3
Leucine	9,4	9,6	9,6	8,9

Çizelge 3.4 : Su mercimeği besin değeri [67].

KM (%)	HP (%)	EE (%)	HY (%)	Kül (%)	Referans
3,3	36	4,5	10,7	8,5	[68]
4,5	26,3	3,2	11,0	15,9	[69]
4,7	38,6	8,6	18,7	19,0	[70]
-	38,8	3,8	13,2	16,0	[71]
-	20,8	5,0	10,0	25,0	[72]
7,9	40,2	7,9	12,3	14,0	[73]
6,7	27,4	4,2	10,0	12,3	[74]

HY: Ham yağ, HP: Ham protein, KM: Kuru madde, EE: Eter ekstraktı.

Su mercimeği bitkileri su yüzeyine yayılarak serbest olarak yüzerler. Hızlı akımın olduğu sularda, dalga ve rüzgâr hareketleriyle kıyılara doğru sürüklenebilir ve burada bölgede biriken bitkiler zamanla kuruyarak ölebilirler. Bu sebeple, su mercimeğini kullanan arıtma tesislerinde, özellikle rüzgâr problemlere neden olabilmekte ve bitkinin ölümüne sebep olmaktadır. Su mercimeği bitkilerinin kullanıldığı arıtım tesislerinde, yüksek verimle arıtımın sürdürülebilmesi için su yüzeyinin tamamen su mercimeği ile kaplanması gerekmektedir. Bitkilerin su yüzeyine uygun bir şekilde yayılımını gerçekleştirmek için birbirine paralel olarak yüzen ızgaralar yerleştirilebilir ya da kenar yüksekliği düşük toprak bentler yapılabilir [66].

3.3 Biyokütlenin Avantajları

Biyokütle, verimliliğinin artırılması mümkün olan ve yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Fosil yakıtların kullanılması sonucu ortaya çıkan baca gazlarının tersine, biyokütle kullanımı ile ortaya çıkan baca gazları atmosferdeki karbon miktarının artmasına neden olmaz. Bu nedenle sera etkisine arttırıcı yönde bir katkısı yoktur. Biyokütle yapısının içerdiği kükürt miktarı oldukça azdır dolayısı ile kükürt dioksit (SO₂) emisyonunu arttırmada etkili olmazlar. Böylece biyokütle kullanımı ile açığa çıkan ve atmosfere salınan gazlar asit yağmurlarına da sebep olmazlar. Atıklardan oluşturulan biyokütle kullanımı ile hem enerji elde edilir hem de bu atıklar bertaraf edilir. Böylece, atıklardan kaynaklı çevresel sorunların da önüne geçilebilmektedir. Biyokütle kaynaklarının yaklaşık olarak tüm dünyada bulunması, düşük ışık gereksinimleri, düşük sıcaklıklarda üretilebilirliği ve kolayca depolanabilir olmaları gibi avantajlara sahip olmasındandır. Günümüz teknolojisi ile biyokütle üretim ve çevrim teknolojilerinin oldukça geliştirilmiş ve enerji verimliliği için uygun olması biyokütlenin diğer avantajları arasındadır. Bununla birlikte, sağladığı yerel üretim imkanları ile toplulukların ekonomik ve sosyal gelişimlerine pozitif yönde katkılar sağlamaktadır. Ayrıca, tahmini olarak yılda ortalama 150 milyar ton biyokütle üretilmektedir. Farklı amaçlarla kullanılan biyokütlenin kullanımı dışında, atık olarak ortaya çıkan biyokütlenin aktif olarak kullanımı çevreye çok büyük katkılar sağlayabilir [50, 55-57, 75-81].

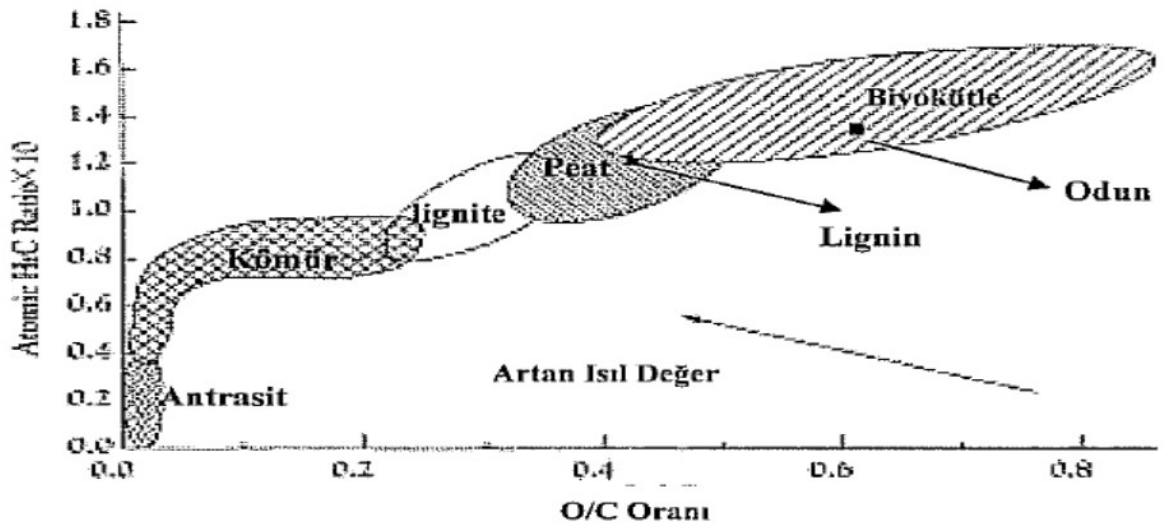
3.4 Biyokütle Dönüşüm Yöntemleri

Biyokütleye biyolojik ya da ısıl dönüşüm işlemleri uygulanarak ısı, elektrik, katı, sıvı ve gaz yakıtlar elde edilebilmektedir. Günümüzde, farklı türde yöntemler kullanılarak

biyokütleden elde edilen ürünler Çizelge 3.5'te verilmiştir. Termokimyasal dönüşüm için yanma, piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma olmak üzere 4 farklı proses uygulanmaktadır. Biyokimyasal dönüşüm iki procesten oluşur. İlki çoğunlukla CH₄ ve CO₂'den oluşan bir karışım ile biyogaz üretimi; ikincisi ise fermantasyon ile etanol üretimi olarak bilinmektedir. Biyokütle ve fosil yakıtların O/C ve H/C oranları bakımından kıyaslanması olan Van Krevelen diyagramı Şekil 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.5 : Biyokütle dönüşüm yöntemleri ve elde edilen ürünler [50].

Yöntemler	Ürünler
Kömürle birlikte/doğrudan yakma	Isı (yemek pişirme, ısıtma, proses ısısı, buhar, elektrik)
Gazlaştırma	Elektrik, buhar, ısı, hidrokarbon esaslı yakıtlar, CH ₄ O, hidrojen
Piroliz/kömürle birlikte piroliz	Biyoyağ, kok, gaz
Sıvılaştırma	Sıvı yakıt
Hidroliz ve alkolik fermantasyon	Etanol (C ₂ H ₆ O)
Ekstraksiyon	Biyodizel
Anaerobik sindirim	Biyogaz, CH ₄ , CO ₂



Şekil 3.3 : Van Krevelen diyagramı [34].

4. BOR

4.1 Bor Tarihçesi

Bor 1808 yılında ilk defa Fransız kimyager Gay – Lussac tarafından ayrı bir element olarak elde edilmiş ve İngiliz kimyager Sir Humphry Davy tarafından ise bor oksitin, potasyum ile ısıtılması işlemi sonucunda elde edilmiştir. Bor bileşikleri keşfedilmeden önce birçok uygarlık bor elementini tanıyıp kullanmıştır. Örneğin, Babiller kıymetli metallerin eritilmesinde, Mezopotamya uygarlıkları ve Mısırlılar hastalıkların tedavisinde ve ölümlerin mumyalanmasında, Çinliler ise porselen cilası olarak boraks kullanmışlardır. Romalılar ve eski Yunanlılar zeminlerde arena temizliği için kullanıldığı belirtilmiştir. Araplar, ilk defa 875 yılında bor tuzlarından ilaç yapmışlardır [82, 83].

4.2 Bor Elementi

Bor elementi, yer kabuğunda borosilikatlar ve boratlar halinde bulunan, yaklaşık 3 ppm'lik konsantrasyon değerine sahiptir [84]. Bor, periyodik tabloda “B” simgesi ile gösterilmektedir. Bor elementinin diğer özellikleri aşağıda verilmiştir:

- Atom numarası : 5
- Molekül ağırlığı (g/mol) : 10,81
- Yoğunluğu (g/cm³) : 2,84
- Erime noktası (°C) : 2.200
- Kaynama noktası (°C) : 3.660
- Siyah renkte,
- Ametal ile metal arası özelliklere sahip,
- Yarıiletken özelliğe sahiptir.

Bor elementi doğada yalın halde bulunmamaktadır. Oksijenle bağ kurma afinitesi yüksek olduğundan trihedral (BO_3) ve tetrahedral (BO_4) yapı içeren bileşikler oluşturmaktadır. Farklı molekül yapılarına sahip olabilen bor-oksijen bileşikleri doğada metaller (Na, Mg, Ca) ile reaksiyona girerek bor minerallerini oluşturmaktadırlar. Bu bileşikler içerdikleri metale göre adlandırılırlar (sodyum borat vb.). Doğada, yaklaşık 230 farklı bor minerali bulunmaktadır. Bu sayı, yerbilimcilerin günümüze kadar saptayabildikleri farklı türdeki bor minerallerini göstermektedir [85].

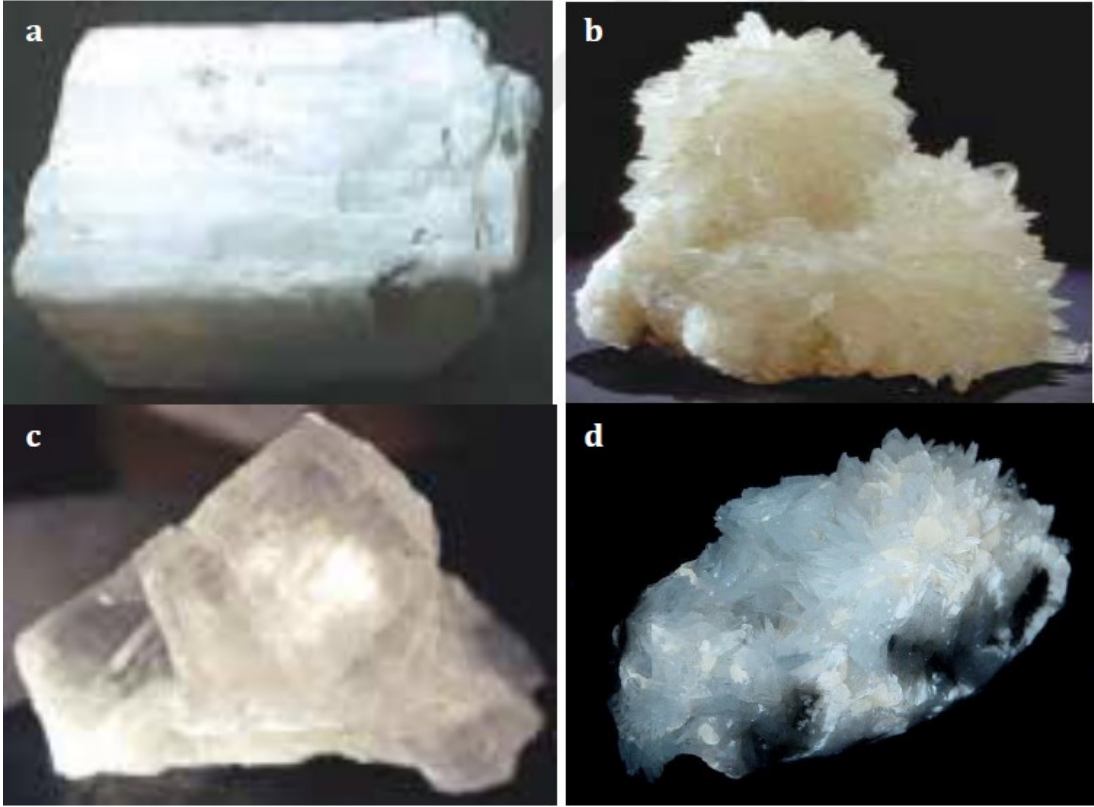
4.3 Bor Mineralleri

Geçmişte farklı uygarlıklar bor minerallerinden (özellikle de borakstan) yararlanmıştır. Son yıllarda ise sanayileşme ve teknolojiadaki gelişmelerden dolayı bu ürün çeşitliliğinde büyük miktarda artış olmuştur. Günümüzde endüstrinin birçok dalında rafine, ham ve özel bor ürünleri kullanılmaktadır. Cevher zenginleştirme metoduyla ham bor elde edilmektedir. Rafine bor ürünleri, ham bor minerallerinin fiziksel ve kimyasal işlemlere tabi tutulması ile meydana gelmektedir. Özel bor ürünleri ise ham ya da rafine bor ürünlerinden elde edilmektedir. Teknik bakımdan çokça üretilebilen ve pek çok sanayi alanında kullanılan dört ana rafine bor bileşiği vardır. Rafine bor ürünleri, kimyasal formülleri ve % B_2O_3 içerikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Borik asit, bu ürünler arasında diğer bor ürünlerinin eldesinde yaygınca kullanılan bir ara üründür.

Çizelge 4.1 : Rafine edilmiş bor ürünleri [86].

Bileşen	Formül	% B_2O_3
Boraks pentaborat (Disodyum tetraborat pentahidrat)	$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$	47,8
Borik asit	$B_2O_3 \cdot 3H_2O / (H_3BO_3)$	56,2
Boraks dekahidrat (Disodyum tetraborat dekahidrat)	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	38,5
Susuz boraks (Susuz sodyum tetraborat)	$Na_2B_4O_7$	69,2

Yeryüzünde tespit edilen 200’e yakın bor minerali olmasına rağmen, bu minerallerden sadece kalsiyum boratlar (kolemanit) ve sodyum boratlar (tinkal ve kernit) ticari öneme sahiptir. Üleksit minerali çift metal (Na, Ca) içeren bir bor mineralidir. Ticari öneme sahip olan bor mineralleri Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 En çok kullanılan bor cevherleri **a.** üleksit, **b.** kolemanit, **c.** boraks, **d.** tinkal [85].

Bu mineraller yaklaşık olarak mevcut rezervlerin % 90'ını oluşturmaktadırlar [86]. Ticari önemi olan diğer bor mineralleri Çizelge 4.2'de özetlenmiştir.

Ülkemiz, bor kimyasalları üretiminde son yıllarda önemli bir yol kat etmektedir. Bor minerallerinden elde edilen değerli bor kimyasallarının üretimi sürecinde önemli miktarlarda yan ürünler ve atıklar oluşmaktadır. Ülkemizde, tinkalden boraks üreten tesislerde her yıl 400.000 ton boraks atığının oluştuğu belirtilmektedir [87]. Özdemir ve Kıpçak yaptıkları bir çalışmada, Eti Maden İşletmeleri'nin Kırka Boraks tesisinden aldıkları boraks atığının bileşiminin, % 19,44 B₂O₃, % 16,85 CaO, % 10,3 Na₂O, % 13,01 MgO, % 9,82 SiO₂ ve geri kalanı da Fe₂O₃, Al₂O₃ ve su olarak belirtilmiştir [86]. Rapor edilen değerlere bakılırsa atığın önemli miktarda bor içerdiği görülmektedir. Buna göre, bu atıklar geri kazanım açısından değerlendirildiğinde dikkate alınması gereken değerlerdir. [82].

Çizelge 4.2 : Ticari öneme sahip bor mineralleri [86].

Tür	Mineral	Formül	B ₂ O ₃ (Ağırlık %)
Hidrojen Borat		H ₃ BO ₃	56,3
Sodyum Boratlar	Tinkal (Doğal boraks)	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	36,5
	Tinkalkonit (Mohavit)	Na ₂ B ₄ O ₇ ·5H ₂ O	47,8
	Kernit (Rasorit)	Na ₂ B ₄ O ₇ ·4H ₂ O	51,0
Sodyum-kalsiyum Boratlar	Üleksit (Boronatrokalsit)	NaCaB ₅ O ₉ ·8H ₂ O	43,0
	Probertit (Kramerit)	NaCaB ₃ O ₉ ·5H ₂ O	49,6
Kalsiyum Boratlar	Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ ·5H ₂ O	50,8
Kalsiyum Boratlar	Preseit (Pandermit)	CaB ₁₀ O ₁₉ ·7H ₂ O	49,8
Kalsiyum Borasilikat	Datolit	CaBSi ₄ O ₄ OH	52,9
Magnezyum Boratlar	Hidroborosit	CaMgB ₆ O ₁₁ ·6H ₂ O	50,5
	Szaibelyit (Askarit)	MgBO ₂ OH	41,4
	Borosit (Stassfurt)	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62,2
	Kurnakovit	Mg ₂ B ₆ O ₁₁ ·15H ₂ O	37,3
	Pinnoit	Mg ₂ B ₂ O ₄ ·3H ₂ O	42,5

4.4 Bor Kullanım Alanları

Türkiye için büyük bir öneme sahip olan bor mineralleri farklı endüstri dallarında kullanılmaktadır. Bor cevheri ve bor ürünlerinin kullanım alanları aşağıdaki Çizelge 4.3'te detaylı bir şekilde gösterilmiştir.

Çizelge 4.3 : Bor cevheri ve ürünlerinin kullanım alanları [88].

Kalsiyum Borat Cevherleri	Kalsiyum Sodyum Borat Cevherleri	Sodyum Borat Cevherleri	Borlu Göl Suları	
<ul style="list-style-type: none"> • Cam • Metalurji • Nükleer • Tekstil türü • Fiberglas 	<ul style="list-style-type: none"> • Selülozik • İzolasyon • Fiberglas • Metalurji • Nükleer • Cam 	Rafine boraks pentahidrat ve boraks dekahidrat, Susuz boraks		
Boraks Penta ve Deka Hidrat, Susuz Boraks	Susuz Borik Asit	Sodyum Perborat	Borik Asit	
<ul style="list-style-type: none"> • Gübre • Fiberglas • İzolasyon • Metalurji • Cam ağartıcıları • Cam • Yapıştırıcılar • Kozmetik ve İlaç • Tarım • Fotoğraf • Tekstil boyaları • Dericilik • Yün koruyucu • Emaye, frit, sır 	<ul style="list-style-type: none"> • Antiseptik • Kozmetik • Yangın söndürücü • Deri • Böcek mücadelesi • Metalurji • Naylon ve tekstil sanayi • Sabun ve deterjanlar • Sır kaplama • Fotoğraf 	<ul style="list-style-type: none"> • Deterjan ve ağartıcılar • Dezenfektan • Tekstil boyaları • Cam ve boyaları 	<ul style="list-style-type: none"> • Cam • Zirai mücadele • Böcek öldürücü • Böcek mücadelesi • Fotoğraf • Sabun ve deterjan • Naylon • Tekstil boyaları • Balmumu • Yumuşatıcı • Ağaç koruyucu • Sır kaplama 	<ul style="list-style-type: none"> • Antiseptik • Kozmetik • Yangın söndürücü • Sır kaplama • Metalurji • Nükleer • Sabun ve deterjan • Tekstil • Tekstil-fiberglas

Bor ürünlerinin yaygın olarak kullanıldığı alanlar ve bu alanlarındaki özellikleri aşağıda özetlenmiştir:

Cam ve cam elyafı sanayi:

Mevcut üretilen bor ürünlerinin büyük bir miktarı cam sanayinde tüketilmektedir. Bu sanayide yararlanılan başlıca bor özellikleri;

- Hammaddelerin ergime noktasını düşürür.
- Camın kırılma indisini büyütür.
- Ergimiş ortamın viskozitesini düşürür.
- Camın parlaklığını ve saydamlığını artırır.

Temizleme ve beyazlatma sanayi:

Bor, deterjan ve sabun gibi temizlik ürünlerinin üretiminde kullanılmaktadır. Deterjan ve sabun sektöründe yararlanılan bor ürünlerinin fonksiyonları;

- Lekeleri çözer, yağları parçalar ve suyu yumuşatır.
- Güçlü bir beyazlatıcıdır.
- Makinalarda bulunan çeliğin korozyonunu azaltır.
- Anti bakteriyeldir.

Seramik ve emaye sanayi:

Türkiye bor tüketiminin bir kısmı da seramiklerin sırlanmasında ve emaye sanayinde kullanılmaktadır. Tüketilen bu bor ürünlerinin özellikleri şunlardır;

- Sırın kıvamlılığını düşürür.
- Sırın yüzey gerilimini düşürür.
- Parlaklığı ve saydamlığı artırır [80].

4.5 Dünya ve Türkiye Bor Rezerv Durumu

Dünyada bulunan mevcut bor rezervlerinin önemli bir miktarı Türkiye’de bulunmaktadır. 2010 yılı elde edilen verilere göre, Türkiye’deki kesinleşmiş rezerv 363.000 ton ve tahmini rezervde 522.000 ton (B_2O_3 olarak) olarak belirtilmiştir. Çeşitli ülkelerdeki rezervler Çizelge 4.4’te verilmiştir. Çizelge 4.4 incelendiğinde, ülkemiz dünyadaki bor rezervlerinin yaklaşık % 70’ine sahiptir.

Çizelge 4.4 : Dünya bor minerallerinin rezervleri (x1000 ton) [86].

Ülke	Kanıtlanmış Rezervler	Muhtemel Rezervler	Toplam Rezerv
Arjantin	2.000	7.000	9.000
Bolivya	4.000	15.000	19.000
Şili	8.000	33.000	41.000
Çin	25.000	22.000	47.000
İran	1.000	-	1.000
Kazakistan	102.000
Peru	4.000	18.000	22.000
Rusya	25.100	9.900	35.000
Sırbistan
Türkiye	363.000	522.000	885.000
ABD	40.000	40.000	80.000
Toplam	1.241.000

5. BİYOKÜTLE DÖNÜŞÜM PROSESLERİ

5.1 Isıl Dönüşüm Prosesleri

Isıl dönüşüm prosesleri suyun sahip olduğu yüksek buharlaşma ısısı ile daha çok kuru biyokütle kaynakları üzerine uygulanmaktadır. Oksijenin bulunduğu ya da bulunmadığı ortamlarda, belirli sıcaklıklarda, katı, sıvı ve gaz yakıtlar gibi farklı ürünler elde edilmektedir [50].

Yakma: Biyokütle yapısının oksijen ya da hava ortamında 800-1000 °C aralığında ısı olarak bozundurulması işlemidir. Yakma, yıllardır kullanılan, biyokütleden ısı, elektrik ve buhar üretiminde kullanılan bir prosestir. Dünya’da, yakma teknolojileri kullanılarak mevcut biyokütleden üretilen biyoenerji üretiminin % 97’si gerçekleştirilmektedir. Evsel ihtiyaçları karşılamak amacıyla biyokütlenin doğrudan yakılması esnasında % 30 ile % 90 arasında ısı kaybı mevcuttur ve bu yöntem oldukça düşük verimlidir [50].

Piroliz: Havasız ortamda biyokütlenin ısı olarak katı (kok), sıvı (oksijen içerikli piroliz yağları) ve gaz ürünlere (CH₄, H₂, CO, CO₂, vb.) dönüştürülmesi işlemine verilen isimdir. Piroliz sıklıkla biyokütle türlerinden alternatif yakıt elde edilmesinde ısı bozundurma prosesleri içinde genellikle en çok tercih edilen yöntemdir. Piroliz işlemi, biyokütlenin veya hammaddenin oksijensiz bir ortamda, yüksek sıcaklıklara ısıtılarak parçalanmasıdır ve sıvı, katı ve gaz ürünlerin elde edildiği “tamamlanmamış ısı parçalanma” olarak tanımlanabilir. Piroliz süresince hidrojen içeriği zengin uçucu maddeler uzaklaştırılırken, geride karbon içeriği zengin katı atık kısmı ile yüksek oksijen miktarı ihtiva eden sıvı kısım kalmaktadır [50].

Biyokütlenin yapısal içeriği ve türü, reaksiyon basıncı, sıcaklığı ve katalizör kullanımı gibi parametrelerin ürünlerin seçiciliği ve verimi üzerindeki etkileri hakkında edinilen bilgiler, piroliz tekniklerinde olumlu gelişmelere yol açmıştır, depolama ve iletmede kolaylık sağlayan sıvı yakıtlara ek olarak ikincil ürün adı verilen ve önemli kimyasalların üretiminde de kullanılabilir. Bundan dolayı piroliz işlemi önemli hale gelmektedir. Genel olarak yavaş ve hızlı olmak üzere iki kısma ayrılan piroliz teknikleri şunlardır [50]:

- Yavaş ısıtma pirolizi,
- Metanopirolizi,
- Hidropiroliz,
- Hızlı ısıtma pirolizi (flaş, ultra hızlı),
- Vakum pirolizi

Biyokütlenin pirolizi işlemi esnasında suyun uzaklaştırılması, izomerleştirme, parçalanma, hidrojenin uzaklaştırılması, koklaşma, aromatikleştirme ve kondenzasyon reaksiyonları meydana gelmektedir. Piroliz süreci sonunda karbon oksitler, gazlar, kok, H₂O, organik bileşikler, katran ve polimerler oluşmaktadır. Biyokütle, lignin selüloz ve yarı selüloz (hemiselüloz) olmak üzere üç temel organik bileşenden oluşmaktadır. Bunun yanında, biyokütle yapısında ekstraktif maddeler (alifatik asitler, alkoller, şekerler, fenolik bileşenler, terpenler, aminler, eterler vb.), H₂O ve inorganik bileşikler de mevcuttur. Biyokütlenin piroliz prosesi, reaktanların bozunma sıcaklığına bağlı olarak ekzotermik veya endotermik olarak gerçekleşmektedir. Örnek olarak suyun uzaklaştırılması, selüloz ve yarı selülozun bozunması sırasında çevreden ısı alınmakta, yani endotermik reaksiyon meydana gelmektedir. 400-450 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda ise ekzotermik davranış görülmekte ve çevreden ısı verilmesi gerekmektedir. Biyokütlenin piroliz işlemi esnasında sıcaklık, 400-450 °C aralığına kadar yavaşça artmaktadır. 400-450 °C sıcaklıklarına kadar piroliz işlemi endotermik, daha yüksek sıcaklıklardaki piroliz işlemi ise ekzotermiktir [50].

Sıvılaştırma: Biyokütlenin, sıvı, gaz ve katı ürünlere dönüştürüldükleri proseslerdir. Organik yapıdaki maddelerin düşük sıcaklık ve yüksek basınç değerlerinde reaksiyon ortamına hidrojen ilave edilmesi ile katalitik veya katalitik olmayan ortamlarda, ekonomik değeri yüksek sıvı ürünlere dönüştürülmesi işlemine genel olarak sıvılaştırma adı verilmektedir. Sıvılaştırma işlemi için gereken reaktör ve besleme sistemi yapısı kısmen karmaşık ve pahalıdır. Sıvılaştırma işlemlerinde kullanılan katalizör genel olarak karbonatlar ve alkali hidroksitler, tuzlar, metal oksitler ve organometalik bileşiklerdir. Sıvılaştırma prosesi esnasında kullanılan katalizörlerin oluşturduğu etki mekanizması hakkında yeterince bilgi bulunmaktadır. Sıvılaştırma işlemlerinde yaygın olarak yüksek basınçlı hidrojen atmosferi kullanımı tercih edilmektedir. Sıvılaştırma işlemlerinde kullanılan diğer işlem ise hidro termal yükseltgenme (HTU) sürecidir. HTU, biyokütlenin sulu ortamda ve yüksek basınçta kısmi olarak yüksek miktarda oksijen içerikli hidrokarbonlara dönüştürülmesi işlemidir. Hidro termal yükseltgenme süreci henüz pilot tesis aşamasındadır [50].

Gazlaştırma: Biyokütle türlerinden enerji üretmek amacıyla kullanılan gazlaştırmada, mevcut organik malzeme yüksek sıcaklıklarda (800-900 °C), hava, O₂, buhar vb. atmosfer koşullarında gaz ürünlere dönüştürülür. Elde edilen gazlar CO, H₂, CH₄, CO₂ ve N₂ gazlarını ihtiva eden bir karışım olup “ürün gazı” olarak isimlendirilmektedir. Gazlaştırma işlemi sonunda kalorifik değerleri birbirinden farklı olan üç çeşit gaz ürün oluşmaktadır:

- Düşük ısıl değerli gaz : 4-6 MJ/Nm³,
- Orta ısıl değerli gaz : 12-18 MJ/ Nm³,
- Yüksek ısıl değerli gaz : 40 MJ/ Nm³.

Gazlaştırma süreci sonunda elde edilen gaz ürünler ısı, buhar ve elektrik üretiminde yakıt olarak kullanılmaktadır. Gazlaştırma sonrası elde edilen enerjinin dönüşüm verimi oranı %75-80 arasında değişmektedir. Gazlaştırma işlemlerinde kullanılan biyokütlenin enerjiye dönüşüm oranının yüksek olması için nem içeriğinin % 10-15 arasında ve tanecik boyutunun da 20-80 mm arasında olmasına dikkat edilmelidir. Ayrıca, biyokütlenin kül içeriği yüksekse gazlaştırıcıda aşınma, birikme vb. birtakım olumsuz problemlere neden olacağından, ilk olarak kül içeriğinin biyokütle yapısından uzaklaştırılması gerekmektedir, bu nedenle biyokütle gazlaştırma öncesi genellikle yıkanmaktadır. Gazlaştırma sonrası ürün verimini değiştiren bir diğer parametre de katranın oluşmasıdır. Son yıllarda, karbonmonoksit ve hidrojen verimini arttırmak bunun yanında oluşan katranı azaltmak amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bu amaçla gaz ürün veriminin artırılması için gerçekleştirilen en yaygın yöntem katalizör kullanımınıdır. Dolomit ve nikel katalizörleri kullanılarak katranın azaltılması ve gaz ürün veriminin de artması sağlanmaktadır. Bu yöntem ile elde edilen gaz ürününün toksik maddeler içermemesi çevre bakımından önemli avantajlar içerir. Gaz yakıtların kullanıldığı motorlarda gazlaştırma sonucu elde edilen gaz ürünler kullanıldığında, fosil yakıtlara kıyasla çok daha az emisyon gaz salınımı meydana gelmektedir. NO_x ve SO_x gazları salınımı, gazlaştırma işlemi ile üretilen yakıtlarda ortaya çıkmamaktadır. Gazlaştırma prosesinde kullanılan gazlaştırıcının tipinin seçimi de önemlidir. Kullanılan biyokütle türü ve oluşan gaz ürünün özelliklerine, gazlaştırma koşullarına ve reaktörün maliyetine bağlı olarak gazlaştırıcı türü de değişmektedir. Yaygın olarak kullanılan gazlaştırıcı türleri akışkan yataklı ve sabit yatak gazlaştırıcılardır [50].

5.2 Biyolojik Dönüşüm Prosesleri

Biyolojik dönüşüm proseslerinde, termal dönüşüm proseslerinde olduğu gibi elektrik, ısı, gaz ve sıvı yakıtlar elde edilebilmektedir. Biyokütlenin biyokimyasal dönüşümü sonucunda elde edilen biyoetanol, biyodizel ve biyogaz üretim yöntemleri aşağıda özetlenmiştir.

Biyoetanol: Biyokütleden elde edilen etil alkole verilen isimdir. Biyoetanol, temel olarak berrak, yanıcı ve renksizdir. Çok çeşitli kaynaklardan üretilebilen bir akaryakıt olarak biyoetanol dikkatleri üzerine çekmeyi başarmıştır [89]. Üretim kaynakları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

Yüksek miktarda şeker, nişasta ihtiva eden bitkisel kaynaklar fermantasyon yardımı ile biyoetanol üretmek için uygundur. Yakıt alkolleri tek başlarına veya benzin ile belirli oranlarda karıştırılarak kullanılabilir.

Yapısında selüloz içeren bitki ve atık malzemeler alkole dönüştürülebilir.

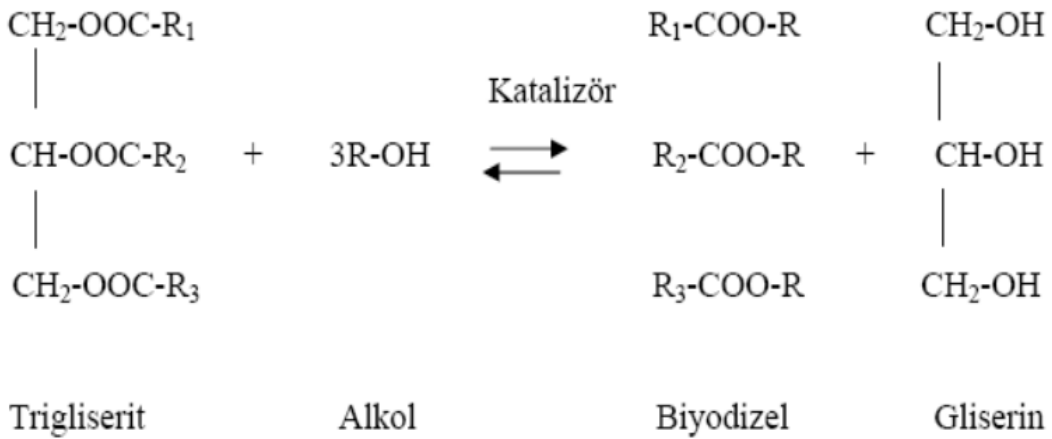
Petrolde elde edilen etilenin, hidrasyonu veya asetaldehidin indirgenmesi ile sentetik olarak endüstriyel amaçlar ile üretimi gerçekleştirilmektedir.

Fermantasyon ile üretim: Bakterilerin meydana getirdiği farklı hidrokarbonların sindirilmesi ile çeşitli kimyasallar ortaya çıkmaktadır, buna fermantasyon denilmektedir. Alkol fermantasyonunda bakteriler, monosakkaritleri kompleks enzimler ile C₂H₅OH ve CO₂ dönüştürürler:



Fermantasyon prosesinde kullanılan mikroorganizmanın türü, hammadde olarak kullanılan karbonhidrat ve fermantasyonun meydana geldiği çevre koşulları, süreç sonunda oluşan ürünlerin bileşimini ve oranlarını etkilemektedir. Alkol verimliliğini yükseltmek için ideal sıcaklık bakterinin türüne bağlı olarak 20 - 30 °C arasında değişmektedir. Fermantasyon işlemi esnasında ortamda monosakkaritlerin tüketimi sonucu etilalkol üreten mikroorganizmaların derişimi hızla yükselir. Alkol bu yaşamsal faaliyetin bir atığı olarak süreç esnasında artar ve bunun sonucu olarak belirli bir seviyeden sonra alkol bakteriyi zehirlemektedir. Alkolün endüstriyel boyutlarda üretiminde fermantasyon için ortama doğrudan monosakkarit eklenmemektedir. Bunun yerine bünyesinde nişasta içeren bitkiler kullanılmakta ve enzimsel bir basamaktan sonra içerdikleri nişasta fermantasyon hammaddesi olarak monosakkaritlere parçalanmaktadır. Fermantasyon prosesi sonrasında elde edilen etanol çözeltisinin damıtılmasıyla etilalkol saflaştırılır [89].

Biyodizel: Bitki kökenli yağların dizel motorlarda kullanılabilmesi için yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi gereklidir ve bunun için de en etkin uygulanan yöntem transesterifikasyon yöntemidir. Yöntemde, katalizörün varlığında ortamda kısa zincirli alkolün bitkisel yağ ile karıştırılması ile bir trigliserit molekülü ya da kompleks yağ asitlerinin transesterifikasyonu ile alkol esteri oluşturulmaktadır. Bitkisel yağların alkol ile esterleşme reaksiyonu sonucunda meydana getirdikleri ürün dizel yakıtına benzer özellikler içerdiğinden biyodizel olarak adlandırılmaktadır. Transesterifikasyon prosesi sonunda elde edilen yan ürün gliserin, daha sonra sabun sanayinde de kullanılabilir. Şekil 4.1’de transesterifikasyon oluşum reaksiyonu gösterilmiştir. Belirtilen reaksiyonda, C₂H₅OH veya R-CH₂O gibi kısa zincirli alkol, R₁, R₂ ve R₃ kullanılan yağa birleşik olan yağ asidi zincirini göstermektedir. Doğal olarak bulunan bitkisel yağlarda bu asitler genellikle palmitik (C₁₆H₃₂O₂), stearik (C₁₈H₃₆O₂), oleik (C₁₈H₃₄O₂), linoleik (C₁₈H₃₂O₂) ve linolenik (alfa-C₁₈H₃₀O₂) asitlerdir [90].



Şekil 5.1 Transesterifikasyon reaksiyonu [90].

Transesterifikasyon işleminde sıcaklık, kullanılan alkol türüne bağlı olup reaksiyon sıcaklığı genellikle 60-70 °C arasında değişmektedir. Biyodizel-yağ dönüşüm oranı, reaksiyon süresinin artmasıyla doğru orantılıdır. Reaksiyonda katalizörlerin kullanım amacı reaksiyonun hızını artırmaktır. Bu reaksiyonlarda enzimatik katalizörlerin yanısıra asit, baz, asit/baz katalizörleri de kullanılmaktadır. Baz katalizörler arasında ise en sık tercih edilen katalizörler potasyum hidroksit (KOH) ve sodyum hidroksittir (NaOH). Baz katalizörlerin mevcudiyetinde gerçekleşen reaksiyonlara nazaran asit katalizörlerin bulunduğu reaksiyonlar daha hızlıdır. Transesterifikasyon sürecinde, asit katalizörler arasında en çok

kullanılanlar ise fosforik asit (H_3PO_4), hidroklorik asit (HCl) ve sülfürik asit (H_2SO_4)'tir. Biyodizel üretiminde hammadde olarak yenilebilir bitkisel yağlar (ayçiçeği, kanola, soya, pamuk vb) kullanılabilirdiği gibi bitkisel atık yağlar da kullanılabilir [89-96].

Biyogaz: Organik maddelerin oksijensiz ortamda çürütmesi sonucu elde edilen ve yanıcı bir gaz olan biyogaza dönüştüğü yıllardan beri bilinmektedir. 1895'te Exeter ilk biyogaz üretimine İngiltere'de septik çukurlardan elde ettiği yanıcı gazı sokak lambalarının aydınlatılmasında kullanarak başlamıştır. Biyogazın üretiminde gerekli ekipmanlar 1920'lerde İngiltere'de geliştirilmiş ve kullanılmıştır. Almanya ve Fransa petrolün sorun olduğu II. Dünya savaşı sırasında otomobillerde kullanmak üzere biyogaz üretimine geçmişlerdir. Enerji ihtiyacı olan kırsal kesimlerde de CH_4 üretim sistemleri kurmuşlardır. Ailelerin kurduğu sistemler, iklim ve kültür şartlarına göre değişiklik göstermiştir. Birçok ülkede, yakıt olarak sığır gübresi kullanımı, gübreye olan talebi arttırmıştır.

Biyogaz üretimi işleminde kullanılan hayvansal ve bitkisel atıkların biyolojik bozunma hızları yavaştır. Bundan dolayı atıkların biyogaz üretiminde doğrudan kullanılmalari maliyeti arttırmaktadır [97]. Gazın üretim miktarı hızını arttırmak için; termokimyasal, mekanik işlemler ve farklı türlerde metal tuzlarının etkileri üzerinde yoğun araştırmalar yapılmıştır [98, 99]. Lignoselülozik yapıdaki katı maddelerde enzimlerin etki ettiği yüzey alanı, bu maddelerin biyolojik bozunmaları ile doğru orantılıdır. Organik maddeler havasız ortamda mikroorganizmalar sayesinde metan gazına dönüştürülür. Bu mikroorganizmalardan olan bakterilerin anaerobik fermantasyon yaparak açığa çıkardıkları gaz, biyogaz olarak adlandırılır [100, 101].

Biyogazın bilinen diğer adları; bataklık, gobar veya gübredir. Biyogaz yapısında CO_2 ve CH_4 gazlarını yüksek oranda, O_2 , N_2 , CO, H_2S gazlarını ise az miktarda bulunduran renksiz ve yanıcı bir gazdır. Biyogaz üretimi esnasında kullanılan hammaddelerin biyogaza dönüşüm yüzdesi % 40 ile % 60 aralığındadır. Genellikle, biyogazın bileşimi % 60 CH_4 ve % 40 CO_2 'den oluşmaktadır. Bu gazın ısı değeri ise $17-25 MJ/m^3$ aralığında değiştiği bilinmektedir. Biyogaz üretimi sonrasında kalan sıvı ve katı atıklar, kokusuz ve renksiz gübre olarak değerlendirilmektedir. Çizelge 5.1'de biyogaz içeriği verilmiştir.

Çizelge 5.1 : Biyogaz bileşimi [97]

Biyogaz bileşenleri	Bileşimi, %
CH ₄	40-80
CO ₂	20-50
H ₂ S	0,0005-0,0002
NH ₃	0,0005-0,0001
N ₂	0-3
H ₂	0-5



6. SIVILAŞTIRMA

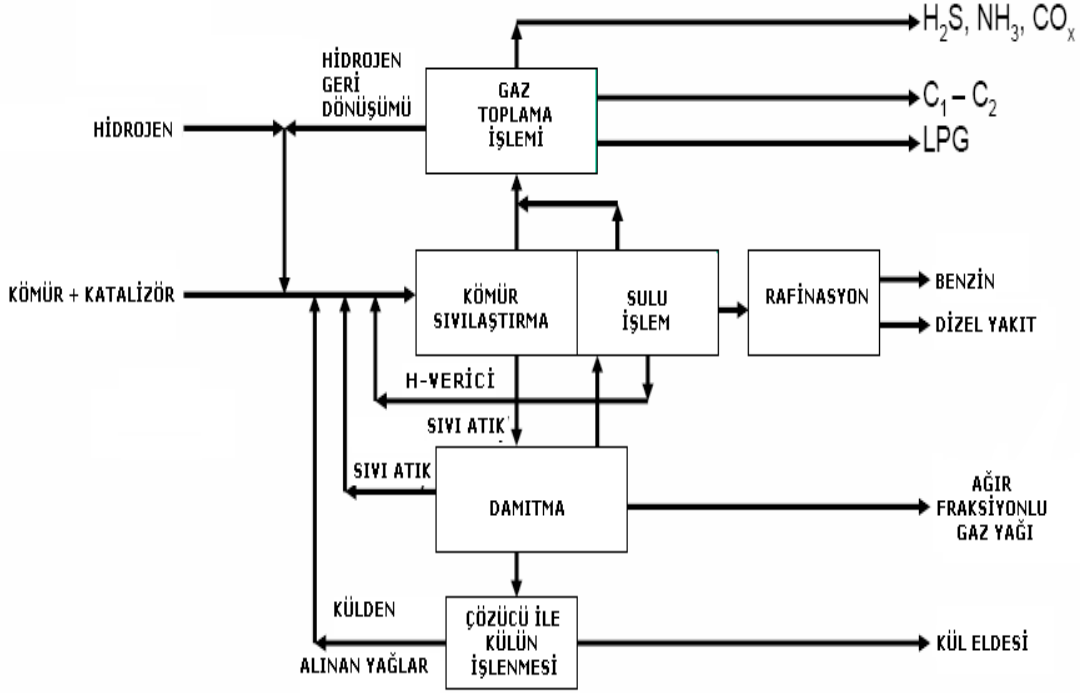
Sıvılaştırma prosesi, organik maddelerin katalizörler ve hidrojen verici çözücüler ile yüksek basınç ve yüksek sıcaklık kullanılarak serbest radikallere dönüştürülmesi ve bu serbest radikallerin hidrojenle kararlı hale getirilerek kimyasal hammadde ve/veya sıvı yakıt elde etme işlemi olarak tanımlanabilir. Sıvılaştırma prosesi çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilebilmektedir. Bu yöntemler genel olarak iki gruba ayrılabilir [8]. Bunlar;

- Doğrudan sıvılaştırma,
- Dolaylı sıvılaştırma işlemleridir.

Son yıllarda bu iki yöntemin bir arada kullanılarak geliştirildiği karışık (hybrid) sıvılaştırma yöntemleri de kullanılmaktadır [102].

6.1 Doğrudan Sıvılaştırma

Kömürün moleküler yapısını değiştirmeden sıvılaştırma ortamında bulunan $(H/C)_{atomik}$ oranını arttırarak kömürden sıvı ürünler elde etme işlemi doğrudan sıvılaştırma olarak isimlendirilir. Doğrudan sıvılaştırma yönteminde organik hammaddenin içeriğindeki heteroatomların ve inorganik maddelerin uzaklaştırılmasıyla sentez gazı, temiz katı ve sıvı yakıt ve kimyasal hammaddeler üretilir. Doğrudan sıvılaştırma işleminde hammadde, uygun bir çözücü yardımıyla inert atmosferde ısıtılmaktadır veya hidrojen ile çözünebilir fraksiyonlara ayrıştırılmaktadır ve işlemler sonucunda organik olmayan bileşenler yapıdan uzaklaştırılmaktadır. Sıvılaştırma işleminin katalitik veya katalitik olmayan koşullarda yapılması mümkündür. Kömür sıvılaştırma prosesi, yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında gerçekleştirilmektedir. Kömür sıvılaştırma iki aşamalı bir işlemdir. Birinci aşaması, kömürün asfaltenik özellikteki yüksek molekül ağırlıklı bileşenlere dönüştürülmesidir. İkinci aşaması ise oluşturulan yüksek moleküler ağırlıklı bileşenlerin, yağ gruplarına dönüştürülmesi ile içeriğindeki heteroatomların uzaklaştırılmasıdır [8]. Kömürün doğrudan sıvılaştırma prosesi Şekil 6.1’de gösterilmiştir [102, 103].



Şekil 6.1 : Doğrudan sıvılaştırma prosesi [102].

Kömürün doğrudan sıvılaştırılmasında kullanılan farklı prosesler bulunmaktadır. Bunlar;

- Exxon Donor Solvent (EDS) süreci:

Bu yöntem ile amaçlanan, kömürden sıvı yakıt üretiminde yüksek verim almaktır. Bu süreçte kullanılan çözücü geri kazanılır, hidrojenle doyurulur ve tekrar sıvılaştırma işleminde kullanılır. Bu yöntemde sıvılaştırma sıcaklığı 450 °C ve sıvılaştırma basıncı 10 MPa H₂ olmalıdır. EDS yönteminde katalizör kullanılmamaktadır [55].

- H-Coal süreci:

Bu proses kömürün tüm türlerine uygulanabilmektedir ve bu yöntem ile sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG), düşük kükürtlü hafif yakıtlar, fuel-oil ve benzin gibi ürünler elde edilebilmektedir. Bu prosesin çalışma koşullarında sıcaklığın 450 °C, basıncın ise 19 MPa H₂ gazı olması gerekmektedir. Katalitik olan bu proseste katalizör olarak alümina pelletleri üzerine emdirilmiş Molibden (Mo) ve kobalt (Co) kullanılmaktadır [102].

- Solvent-Refined Coal-I (SRC-I) süreci:

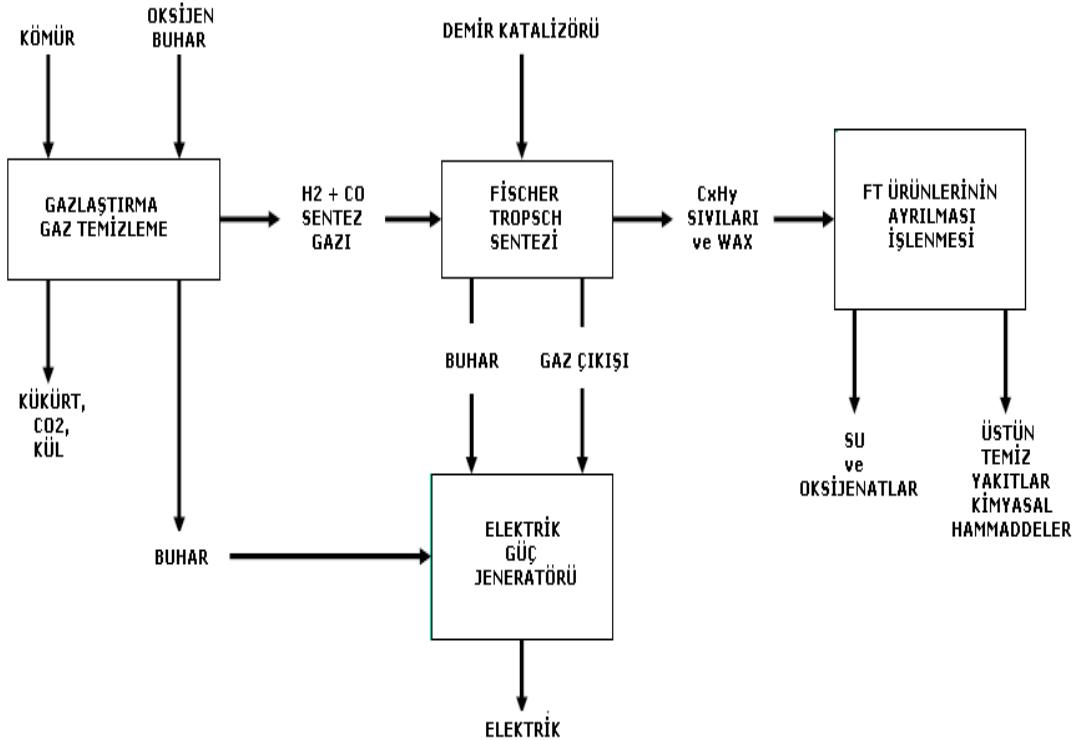
SRC-I süreci; kül ve kükürt oranı düşük, ısıl değeri kömürden oldukça yüksek olan, temiz yakıtlar elde etmek amacıyla geliştirilmiştir. Proses sonunda meydana gelen ve oda koşullarında buharlaştırılmamış ağır yağlar SRC olarak adlandırılır. bu işlemin dezavantajlarından biri sıvı ve katının ayrılmasıdır [102].

- Solvent-Refined Coal-II (SRC-II) süreci:

SRC-I prosesindeki sıvı - katı ayırma zorluğu SRC-II sürecinin geliştirilmesinde önemli rol oynamıştır. SRC-II prosesinde, ürünlerden ayrıştırılan kömür ve çözücü karışımı sisteme geri beslenmektedir. Bu proseste sıvılaştırma çalışma koşulları, sıcaklık 460 °C, basınç ise 13 MPa H₂ atmosferidir. Bu proses katalitik değildir. Bu süreçte katalitik etkiyi kömürün yapısındaki inorganik maddeler sağlamaktadır [102].

6.2 Dolaylı Sıvılaştırma

Dolaylı sıvılaştırma yönteminin bilinen diğer adı sentez yöntemidir. Bu sıvılaştırma yönteminde organik madde sıvılaştırılmadan önce ham madde gazlaştırılır ve gazlaştırmadan sonra sentez gazı (CO+H₂) elde edilir. Elde edilen bu sentez gazı istenen ürünün özellikleri, tipi ve dağılımına göre değişen, uygun katalizör veya katalizör grupları kullanılarak çeşitli birçok sıvı ürüne dönüştürülmektedir. Dimetil eter (C₂H₆O) ve metanol (CH₄O) bu yöntem ile üretilen ürünlerdir. Şekil 6.2’de dolaylı sıvılaştırma prosesi akım şeması verilmiştir [102].



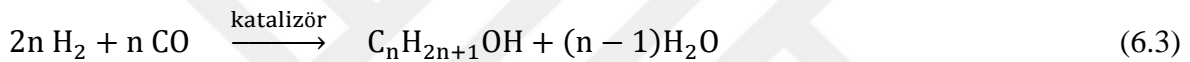
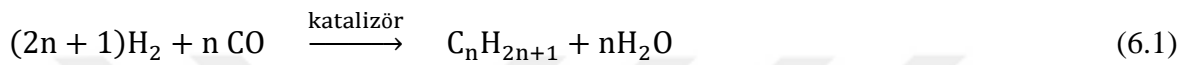
Şekil 6.2 : Dolaylı sıvılaştırma prosesi [102].

Günümüzde bu yöntem iki önemli ticari proseste kullanılmaktadır.

Bunlar;

- Fischer -Tropsch sentezi (FTS) yöntemi:

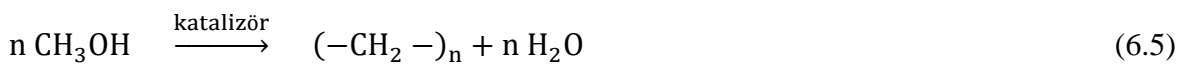
FTS yöntemi ile yüksek miktarda oksijen ve hidrokarbon içeren bileşikler elde edilmektedir [8]. Üretilmiş olan bu hidrokarbonlardan parafinler, olefinler ve birincil alkoller önemli olan gruplardır. Elde edilen olefin gruplarında α -olefinler önemli bileşenlerdir. Parafin gruplarında ise yoğun olarak moleküler yapısı dallanmış olan izo-parafinler, n-parafinler ve metil grubu bulunmaktadır. FTS yönteminde kimyasal dönüşümlerin öngörülen reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibidir [8]:



6.1, 6.2 ve 6.3 nolu reaksiyonlarda kullanılan metal katalizörleri Co, Mn, Fe ve Ru'dur. Günümüze kadar bu yöntem için çeşitli modeller oluşturulmuştur ve prosesteki verimi arttırmak için ile birçok üretim tekniği araştırılmıştır [104, 105].

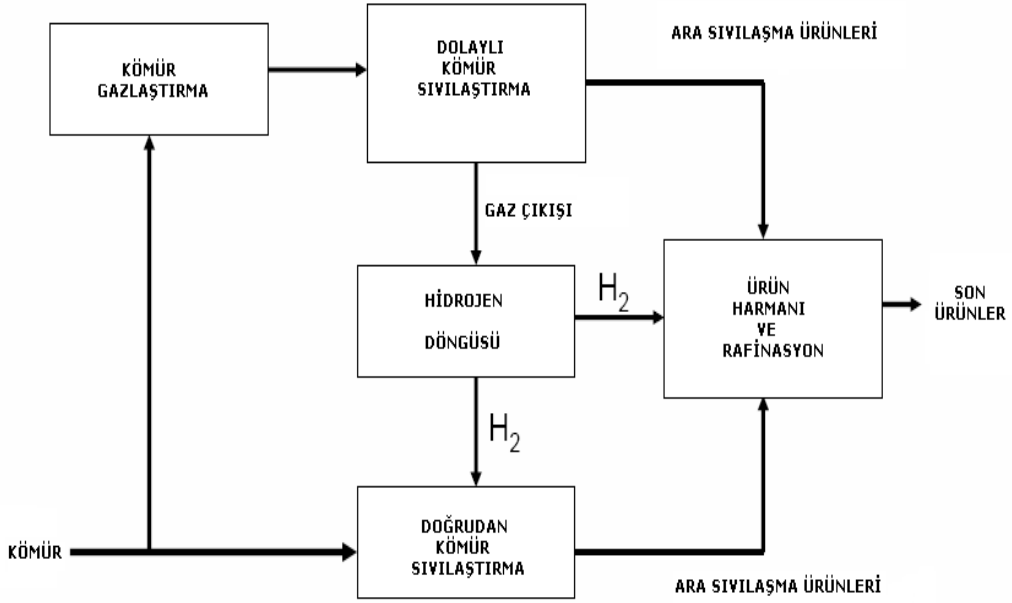
- Mobil-Gazolin sentezi yöntemi:

Bu proseste, özel katalizörler ile metanolden (CH_3OH) aromatikce zengin olan benzin ve LPG (C_5 - C_{11} hidrokarbonları) üretilmektedir. Metanolden benzin eldesinde ZSM-5 türü zeolitler kullanılmaktadır [8]. Bu işlemde kömürden üretilen sentez gazı ile metanol üretilmektedir. Elde edilen metanolden nihai ürünler üretilmektedir. Bu proseste oluşan kimyasal dönüşümler için aşağıdaki mekanizma öngörülmektedir [8]:



6.3 Karışık (hibrit) Sıvılaştırma

Yeni bir sıvılaştırma yöntemi olan karışık sıvılaştırma yöntemi dolaylı ve doğrudan sıvılaştırma yöntemlerinin birleştirilmesidir. Karışık sıvılaştırma yönteminde dolaylı sıvılaştırmada elde edilen hidrojen ile hidrojen gereksinimi karşılanmaktadır. Bu yöntemle her iki sıvılaştırma yöntemi ile elde edilen ürünler üretilebilmektedir. Hibrit sıvılaştırma yönteminin akım şeması Şekil 6.3.'de gösterilmiştir. Bu yöntemin kullanıldığı pilot ölçekli tesislerin kurulması için çalışmalar yapılmaktadır [102].



Şekil 6.3 : Karışık (hibrit) sıvılaştırma akım şeması [102].

6.4 Kömür ile Biyokütlenin Birlikte Sıvılaştırılmasının Önemi

Biyokütle atıklarının yakılması, eski bir yöntem ve ekonomik olması nedeniyle enerji elde etmek amaçlı günümüzde de kullanılan bir uygulamadır. Bu uygulamada biyokütle atıkları ile fosil yakıtlar (genellikle kömür) birlikte yakılmaktadır. Birlikte yakmanın bazı avantajları vardır. Bu avantajlarından biri olan dönüşüm sistemleri, orman ürünleri işleyen fabrikalar veya tarıma dayalı sanayilerin yakınlarında yer almaktadır. Bu tesislerde düşük maliyetli biyokütle atıklarından yüksek miktarlarda temin etmek mümkündür. Diğer bir avantajı, günümüzde sıklıkla kullanılan fosil yakıt güç santralleri sera gazları gibi kirletici gazlar yaymaktadır. Bu gazların emisyonunu azaltmak için mevcut ekipmanlarda yapılacak değişikliklerle biyokütlenin yakılması, düşük maliyetli bir yöntem olarak tercih edilebilir. Biyokütle yakıtların CO₂ emisyon seviyesi çok düşük olmakla birlikte içeriğindeki azot ve

kükürt miktarları kömüre nazaran düşüktür. Bu sebeple fosil yakıtların biyokütleyle göre daha yüksek olan karbon ve kükürt içerikleri birlikte yakmayla dengelenmektedir. Üçüncü bir avantaj olarak, orman ürünleri işleyen fabrikalar veya tarıma dayalı sanayiler atıklarını daha verimli kullanarak elektrik üretimlerini gerçekleştirebilirler. Bu işletmelerin çalışma zamanları mevsimsel dönemlere bağlı olabilmektedir. Bu nedenle işletme atıklarının fosil yakıtlarla birlikte yakılması, yıl boyunca işletmelerin elektrik ihtiyacını daha ekonomik olarak karşılamalarını ve işletmelerin çalışmaya devam etmelerini sağlayacaktır. [106].

6.5 Sıvılaştırma Ürünleri ve Sınıflandırılması

Kömürün dolaylı veya doğrudan sıvılaştırılması ile üretilen kömür sıvılaştırma ürünlerini, çalışma koşullarına göre genel olarak üç ana gruba ayrılmaktadır [8]. Bunlar;

- Yağlar (Molekül Ağırlığı ~ 250 g/mol),
- Asfaltenler (Molekül Ağırlığı ~ 500 g/mol),
- Preasfaltenler (Molekül Ağırlığı ~ 1200 g/mol).

Bu gruplandırma çözünebilir ürünlerin farklı çözücülerdeki çözünme durumları göz önüne alınarak yapılmaktadır. Örnek olarak, yağlar pentanda (C_5H_{12}) (veya C_6H_{14} 'te) çözünebilirler, asfaltenler C_5H_{12} 'de çözünmezken C_7H_8 'de (veya benzen (C_6H_6 'da) çözünebilirler, preasfaltenler ise C_7H_8 'de çözünmeyip C_4H_8O 'da çözünebilirler olarak tanımlanmışlardır. Kömür sıvılaştırma ürünlerinden olan yağlar, en çok arzu edilen gruptur. Molekül ağırlığı 100 ile 300 g/mol arasındadır. Genellikle yağların bileşiminde polinükleer bileşikler, bazik olmayan azot bileşikleri, eterler ve tiyoeterler bulunmaktadır. Asfaltenlerin yapısında ise eterler, bazik azot bileşikleri ve fenoller gibi mono-fonksiyonel bileşikler ağırlıklı olarak bulunmaktadır. Bunların molekül ağırlığı ise 300 ile 700 g/mol aralığındadır. Preasfaltenlerin yapısında çok fonksiyonlu bileşikler mevcuttur. Molekül ağırlıkları 400 ile 2000 g/mol arasındadır [8]. Çizelge 6.1'de kömür sıvılaştırma ürünlerinin farklı çözücülerdeki distillenebilirlik ve çözünebilirliği verilmiştir.

Çizelge 6.1 : Sıvılaştırma ürünlerinin özellikleri [8].

Sıvılaştırma ürünleri	Çözünebilirlik			Distillenebilirlik
	THF	Benzen (veya Toluen)	Pentan (veya hekzan)	
Yağlar	+	+	+	% 60-80
Asfaltenler	+	+	-	% 10-20
Preasfaltenler	+	-	-	Distillenemez

(+) : Çözünebilir, (-) : Çözünemez

Daha önce de belirtildiği üzere, kömürün doğrudan sıvılaştırılması ile oluşan sıvılaştırma ürünlerinde hidrojen ve karbon miktarı artarken, heteroatomlar (O ,S, N) azalmakta ve aynı zamanda oluşan ürün çözünmediği için nem ve kül içermemektedir. Orijinal kömürle sıvılaştırma ürünlerinin bazı özellikleri Çizelge 6.2’de kıyaslanmıştır.

Çizelge 6.2 : Kömür ile sıvılaştırma ürünlerinin bazı özellikleri [8].

Kimyasal Bileşim	Beslenen kömür (%)	Sıvılaştırma ürünü (%)
C	70.8	87.3
H	4.7	11.0
O	10.3	1.0
N	1.1	0.5
S	3.4	0.2
Kül	7.1	-
Nem	2.7	-
Fiziksel durum	Katı	Sıvı*

*: veya THF’de tam olarak çözünabilen

Kömürün sıvılaştırılmasında aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşmektedir.

- Hidrojenlendirme (Hidrojenasyon)
- Oksijen giderimi (Deoksijenasyon)
- Azot giderimi (Denitrojenasyon)
- Kükürt giderimi (Desülfürizasyon)
- Kül uzaklaştırılması
- Su uzaklaştırılması
- Parçalanma (Kraking)

Hidrojenasyon, doymamış olan organik moleküllere, basınç altında katalizörün eklenmesiyle hidrojen yüklemesidir. Bu tanım kömür sıvılaştırma çalışmalarında sıklıkla kullanılmaktadır [107, 108]. Deoksijenasyon reaksiyonu, reaksiyon ortamından veya organik moleküllerden oksijen uzaklaştırılmasıdır. Bu tanım kömür sıvılaştırma reaksiyonlarında yer almaktadır [109, 110]. Azot giderimi reaksiyonu için, azot molekülünün reaksiyon ortamından uzaklaştırılması tanımı yapılmaktadır. Kükürt giderimi reaksiyonu tanımı ise kükürdün reaksiyon ortamından uzaklaştırılmasıdır. Günümüzde yaşanan çevre kirliliği konularında kükürt giderimi ve kömür sıvılaştırma reaksiyonlarının

önemi artmıştır. Bu kükürt uzaklaştırma işlemini farklı yöntemlerle yapmak mümkündür [111, 112]. Kül uzaklaştırılması işlemi, reaksiyon sonucu oluşan sıvı üründeki organik molekül yoğunluğunu arttırmakta ve kömür sıvılaştırma verimini olumlu yönde etkilemektedir. Bu konuda yapılan önemli çalışmalar bulunmaktadır [113, 114]. Suyun uzaklaştırılması ile alakalı olarak farklı çalışmalar yapılmıştır [115, 116]. Kömürün organik yapısında yer alan azotun % 27'sinin uzaklaştırılmasının aşağıdaki reaksiyonla mümkün olduğu düşünülmektedir.



Organik yapıdan ayrılan oksijen ve kükürdün uzaklaşmasının ise aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleştiği öngörülmektedir.



6.6 Sıvılaştırma Ortamına Hidrojen Transferi

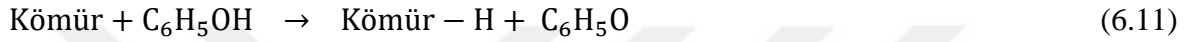
Kömürün sıvılaştırılması ile elde edilen ürünlerin $(\text{H}/\text{C})_{\text{atomik}}$ oranı orijinal kömüre göre yüksektir. Bundan dolayı sıvı ürünlere dönüşüm, kömürün hidrojenle zenginleştirilmesinin bir fonksiyonudur. Hidrojen miktarı yüksek bazı çözücülerin kömür sıvılaştırmasında daha etkin olmasının sebebi, bu çözücülerin yapısındaki hidrojen atomlarının oluşan kömür radikallerine transferidir. Kömür ısıtıldığında termal olarak parçalanır ve radikaller meydana gelir. Sıvılaştırma ortamında hidrojenle zengin bir çözücü varsa, oluşan bu kömür radikalleri ile hidrojenle reaksiyona girer ve hidrojen kömüre aktarılır. Oluşan radikaller, hidrojen aktarımı sonrasında kararlı bileşikler dönüşür.



Kömüre hidrojen aktarımı mekanizması oldukça karışık olmakla birlikte net anlaşılır değildir. Hidrojen, çözücüden kömüre, kömürden çözücü yoluyla kömürün farklı bölümlerine veya ortamdaki gaz halde bulunan hidrojenden kömüre aktarılabilir. Sıvılaştırma esnasında gaz haldeki hidrojenden veya bir çözücüden kömüre hidrojen yüklenmesine hidrojen aktarımı, çözücü ile kömürün bir kısmından diğer kısmına hidrojen sağlanmasına ise hidrojen taşınımı tanımı yapılmaktadır. Sıvılaştırma işlemi sürecinde

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

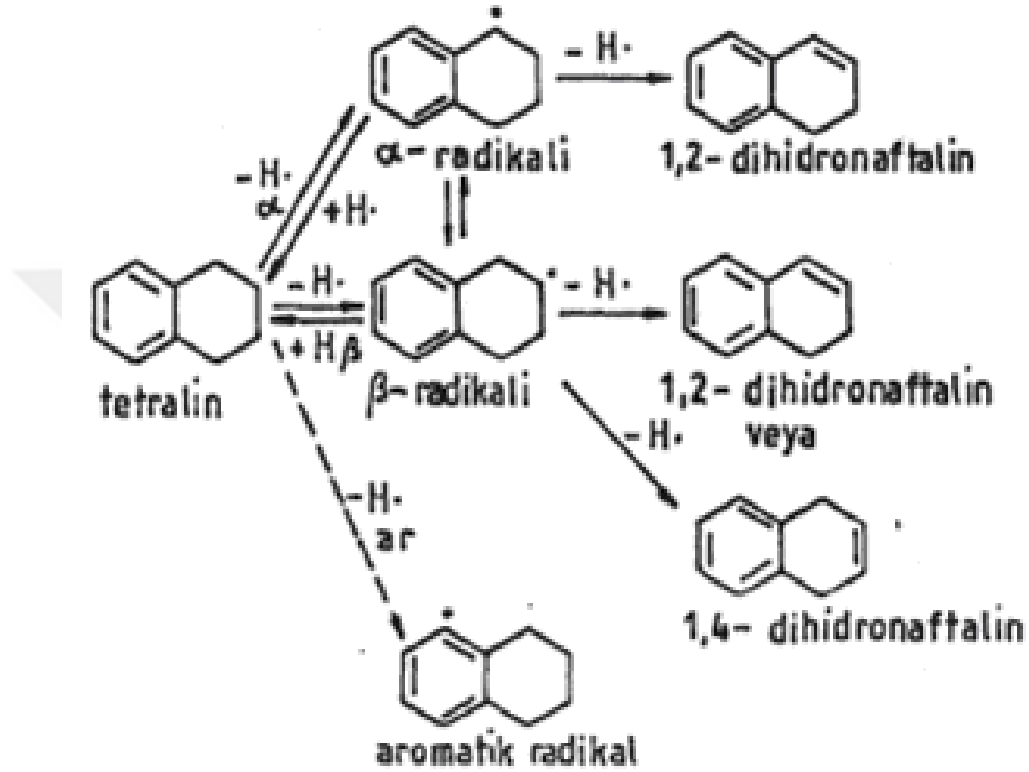
Kömürün yapısında bulunan ve kloroformda çözünebilir maddelerin sıvılaştırma işleminde kolaylık sağladığı, ısıl depolimerizasyonda etkili olduğu ve ortamda hidrojen aktarımı yapacak bir verici olmadığı zamanlarda da koklaşmayı gerçekleştirdiği bilinmektedir. Kloroformda çözünebilir maddeler, hem hidrojen kaynağı olarak hem de hidrojen taşıyıcı olarak etki edebilirler. Kömürün fenol içinde ısıtılması esnasında hidrojen aktarımı olduğu belirlenmiş, piridinde çözünmeyen maddelerde H/C oranı azalmış, piridinde çözünen maddelerde ise oran artmıştır. Fenolün çok etkin bir çözücü olduğu ve hidrojen aktarımını rahatlıkla yapabildiği gösterilmiştir.



350 °C' de ³H ve/veya ¹⁴C ile etkileşime girmiş fenantren, kömür ile tepkimeye girdiğinde fenantren ile kömür hidrojeni yer değiştirmiştir. Kömür modelleri kullanımında ise böyle bir değişimin olmadığı görülmüştür. Bu nedenle fenantrenin kömürdeki serbest radikallere hidrojen verdiği ve oluşan fenantren serbest radikalının ise kömürün farklı bir bölgesinden hidrojen aldığı belirlenmiştir. Bu koşullarda kömür ve fenantrenin reaksiyonuna rağmen, kömür çözünürlüğünün artmadığı ve bu sebeple hidrojen aktarımının gerçekleşmediği ve hidrojenin yer değiştirmesinin kömürün çözünürlüğü için yeterli olmadığı sonucuna varılmıştır. 400 °C üzerindeki sıcaklıklarda sıvılaştırma esnasında ise hidrojen aktarımının daha fazla olduğu anlaşılmıştır. 400 °C'de döteryum ile etkileşmiş tetralin (C₁₀H₁₂) (C₁₀H₁₂-d₁₂) ile kömürün reaksiyonu sonrasında arta kalan çözücü incelenmiştir. Çözücü içinde iki tür aktarım prosesinin varlığı ortaya atılmıştır. Burada C₁₀H₁₂-d₁₂'nin kömüre dört döteryum atomunu vermesi ile C₁₀H₈-d₈ oluşturabileceği veya C₁₀H₁₂-d₁₂ döteryumunun kömürdeki proton ile yer değiştireceği ileri sürülmüştür. Şekil 6.4'te olası tepkimeler gösterilmiştir. Gerçekleşen reaksiyonlara göre, β radikali, gama radikalinden daha az bağ enerjisine sahiptir. Ancak β radikalının 1,2 hidrojen taşınımı ile gama radikaline dönüşebilmesi mümkündür[117].

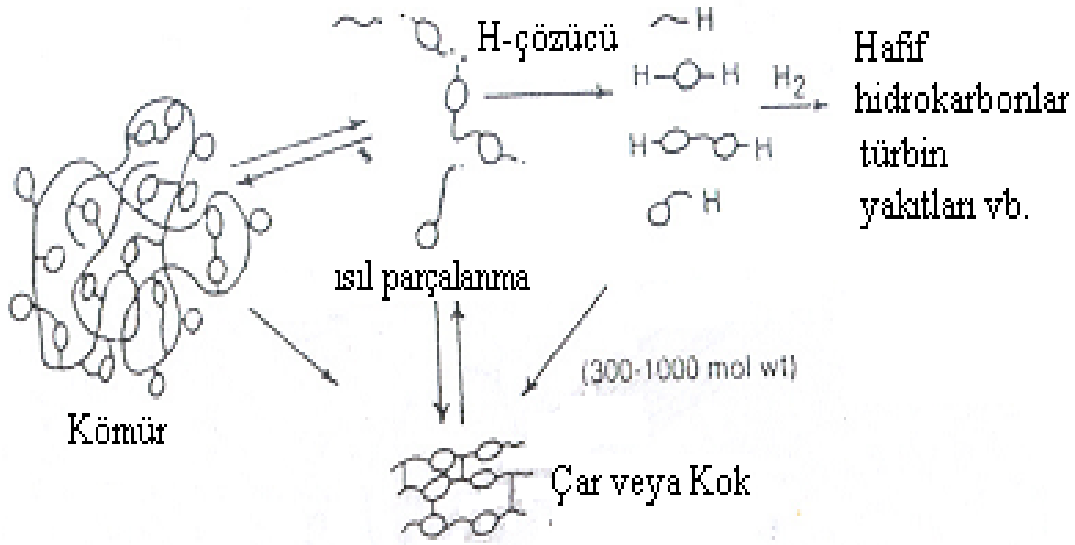
Alt-bitümlü kömürün 1-1-d₂-C₁₀H₁₂ ile 427 °C ve 500 °C'de gerçekleştirdiği reaksiyonlarda hidrojen aktarımının, reaksiyon başlangıcındaki 15 dakikalık sürede hızlı olduğu fakat sonra yavaşladığı saptanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, reaksiyon sırasında parçalanan bağın çok az olduğu tespit edilmiş ve bu nedenle ilk 5 dakikada üründe hidrojen artışı gerçekleştiği

sonucuna varılmıştır. Bu sonuçlar ışığında aynı zamanda kısa süreli tepkimelerde otodehidrojenasyonun olduğu belirlenmiştir. ^2H NMR sonuçları reaksiyonun başlangıcının 10. dakikasında alifatik yapıda döteryum olduğunu ve hızlı ayrılmayı göstermiştir. Hidrojen aktarım süreciyle ilgili olarak kömürden elde edilmiş ürünler C_6H_6 'ya hidrojen aktarmadıkları için bu aktarım sürecinin stokiyometrik ve tersinmez olduğu sonucuna varılmıştır [118-121].



Şekil 6.4 : Tetralinden hidrojen aktarım basamakları [117].

Döteryum varlığında veya döteryum ile işaretlenmiş çözücülerde oksijenli bileşiklere hidrojen aktarım reaksiyonlarında gerekli olan hidrojenin çözünmüş gazdan değil, çözücü ya da iç moleküllerin yeniden düzenlenmesiyle sağlandığı tespit edilmiştir. Kömürün ısıtılmasıyla oluşan radikallere hidrojen aktarımı ile sıvı yakıt üretimi Şekil 6.5'te gösterilmiştir.



Şekil 6.5 Kömürden sıvı yakıt eldesi [117].

6.7 İnert Atmosfer ve Katalitik/Katalitik Olmayan Koşullarda Sıvılaştırma

Kömür sıvılaştırılması işleminde hafif sıvı ürün verimini artırmak amacıyla genellikle katalizör, hidrojen transferini sağlayan bir çözücü ve reaksiyon gazı (inert gaz, H₂, H₂S, CO) kullanılır. Deney sonrası elde edilen veriler göstermektedir ki çözücü/katı oranı katalizör ve inert gazın kullanıldığı duruma kıyasla H₂ kullanılan duruma göre daha yüksek bir değer alınırsa toplam dönüşüm ve sıvı ürün verimi hemen hemen aynı olmaktadır [122].

Artok ve arkadaşları [122], 275 °C - 425 °C kademeli sıcaklık ve çözücü olarak dihidrofenantren kullanarak katalitik ve katalitik olmayan koşullar altında Çan linyitinin sıvılaştırmasını incelemiştir. Sonuç olarak reaksiyon gazı olarak H₂, çözücü/katı oranı 2 ve katalitik koşullarda elde ettikleri toplam ve yağ dönüşümü oranları katalitik olmayan koşullara göre daha yüksek düzeylerde gerçekleşmiştir. Benzer koşullarda inert atmosfer (N₂) ve katalitik koşullarda elde edilen toplam ve yağ dönüşümü oranları inert atmosfer ve katalitik olmayan koşullarda elde edilen dönüşümlere göre daha yüksek iken, reaksiyon gazı olarak H₂ kullanılan durumdaki dönüşümlere göre ise daha düşük düzeylerde gerçekleşmiştir. Fakat inert atmosferde ve çözücü/katı oranı 2'den 4'e artırıldığında ise elde edilen dönüşüm değerleri, inert atmosfer ve çözücü/katı oranının 2 olduğu duruma göre daha yüksek, reaksiyon gazı olarak H₂ ve çözücü/katı oranı 2 olan durumdaki dönüşüm değerlerine ise yakın olarak bulunmuştur.

6.8 Sıvılaştırmada Katalizörün Önemi

Son zamanlarda gerçekleştirilen kömür sıvılaştırma çalışmalarında katalizör kullanımına büyük önem verilmektedir. İşlem sırasında kullanılan katalizörler, heteroatomların giderilmesinde, ürünlerde H/C oranının ve tepkime hızının artırılmasında ve çözücünün hidrojenlenmesinde etkili olmaktadır [123]. Özel amaçlar için hazırlanmış çeşitli ticari katalizörlerin yüksek maliyeti nedeniyle bazı atık maddeler de katalizör olarak kullanılabilir. Kömür sıvılaştırma işlemi çalışmalarında kullanılan katalizörün deaktivasyonu da önemli bir sorun olmaktadır. Bunun sebebi, katalizör gözeneklerine kok ve metal döküntüsünün bağlanmış olmasıdır. Gözenek çapı ve hacmindeki indirgeme tanecik içindeki difüzyonu azaltır. Karbon kalıntısı (döküntüsü) de katalizör asiditesini azaltır. Bir sıvılaştırma prosesindeki katalizör etkinliğini belirleyen davranış, katalizörün doğal olarak asidik veya bazik yüzeylerinde fonksiyonel grupları içermesidir. Bu yüzeylerin tıkanması katalizör aktivitesini azaltır.

Katalizör, tepkimenin hızı üzerinde etkili olan fakat proste yok olmayıp değişime uğrayabilen maddedir. Tepkime esnasında katalizör; reaktiflerle kompleks oluşturur, bağlar tekrar düzenlenir ve ürünlerin desorpsiyonuyla katalizör ilk haline döner. Reaksiyonların meydana geldiği bir sistemde termodinamik açıdan mümkün birden fazla tepkime gerçekleşebiliyorsa, uygun katalizörle, tepkimelerden birini diğerlerine nazaran çok hızlandırarak, genellikle istenen ürünün oluşması sağlanabilir ve yan ürün miktarları düşürülebilir. Kömür sıvılaştırma işleminde katalizör kullanılmasındaki temel amaç, kömürün ilk çözünmesini iletirmek ve çözünebilir ürün elde etmektir. Ürün kalitesinin artırılması daha sonraki amaçtır. Kömür sıvılaştırma proses koşullarını optimize etmek ve hafif sıvı ürün verimini artırmak için farklı etkili ve ekonomik katalizörler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır [122, 124-127].

6.9 Proses Parametrelerinin Sıvılaştırma Üzerine Etkisi

Kömür sıvılaştırma işlemlerinde genellikle reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, kullanılan gaz türü ve basıncı, katı/sıvı oranı, katalizör türü ve derişimi, karıştırma hızı gibi değişkenlerin etkisi çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiştir [8, 36, 44, 128-135]. Fakat kömür sıvılaştırma çalışmalarında en etkili olan proses değişkenleri, çözücü/katı oranı, biyokütle türü, biyokütle/kömür oranı, kullanılan gaz türü ve basıncı, reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı, katalizör türü ve derişimidir.

6.9.1 Çözücü/katı oranının etkisi

Kömürde meydana gelen serbest radikal derişimine etkisi dolayısıyla, hidrojen- verici olarak kullanılan çözücünün derişimi, kömür sıvılaştırma çalışmalarında büyük önem taşımaktadır. İşlem sırasında kullanılan kömürün özellikleri ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak değişik çözücü/katı oranı seçilebilmektedir. Farklı araştırmacıların yaptıkları çalışmalara göre bu oran 1/1-30/1 arasında değişmektedir [122, 123, 134, 136-144]. Artok ve arkadaşları tarafından [122], 275-425 °C aralığında kademeli sıcaklık artışı, 7 MPa H₂ veya N₂ basıncı ve katalitik ve katalitik olmayan koşullarda çözücü/katı oranının etkisini incelemişlerdir. Bulunan verilere dayanarak, çözücü/katı oranının artışına paralel olarak hem toplam dönüşümün hem de çözünebilir ürünlere dönüşümün arttığını belirtmişlerdir. Thomas [145], bir çalışmada çözücü/katı oranını 2/1-20/1 arasında değiştirerek hem toplam dönüşüm hem de asfalten dönüşümünün çözücü derişimi ile nasıl değiştiğini incelemiştir. Bulunan sonuçlara göre çözücü/katı oranının 2/1'den 10/1'e artırılması sonucunda her iki dönüşümde önemli ölçüde bir artış gözlenirken yüksek çözücü/katı oranlarında her iki dönüşümde önemli ölçüde bir değişimin gözlenmediği tespit edilmiştir. Zhang ve arkadaşları tarafından [140], 425 °C sıcaklık, 15 MPa basınç ve katalitik koşullarda yapılan bir çalışmada, çözücü/katı oranını 2/1'den 4/1'e artırmaları sonucunda hem tolüen ve sikloheksanda çözünebilir hem de piridinde çözünebilir ürünlere dönüşümün orantılı bir şekilde arttığını tesbit etmişlerdir. Ceylan ve Olcay [139], 400 °C sıcaklık, 60 dk reaksiyon süresi ve N₂ atmosferinde yaptıkları bir çalışmada, çözücü/katı oranının toplam dönüşüm üzerindeki etkisini tespit etmek için çözücü/katı oranını 2/1'den 5/1'e artırmışlar. Bulunan sonuçlara göre, toplam dönüşüm, 4/1 çözücü/katı oranına kadar önemli ölçüde bir artış gösterirken daha yüksek çözücü/katı oranlarında ise toplam dönüşümde önemli bir değişimin olmadığını tespit etmişlerdir. Koyunoğlu [36], çözücü/katı oranının sıvılaştırma dönüşümü üzerindeki etkisini incelemek için, çözücü olarak C₁₀H₁₂ ve katı olarak Elbistan linyiti ve gübre kullanılmıştır. En uygun çözücü/katı oranını tespit edebilmek için yapılan sıvılaştırma deneylerinde karıştırma hızı 400 devir/dk, katalizör derişimi ve türü % 9 kırmızı çamur, sıcaklık 400 °C, süre 60 dk ve başlangıç N₂ basıncı 20 bar sabit alınmıştır. Çözücü/katı oranının çar verimi, toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri dönüşümleri üzerine etkisini incelemek için çözücü/katı oranı 1/1'den 9/1'e arttırılmıştır. Çözücü/katı oranının 1/1'den 3/1'e artması ile yağ+gaz dönüşümündeki artmıştır. Çözücü/katı oranının 3/1'den 6/1'e artması ile yağ+gaz dönüşümü % 38,3'ten % 2,1'e azalırken, PAS dönüşümü % 21,0'dan % 26,0'a ve AS dönüşümü % 13,2'den % 22,9'a artmıştır. Ancak, 6/1 çözücü/katı oranından

sonra çözücü miktarının artması ile hem toplam dönüşüm hem de sıvılaştırma ürünleri dönüşümlerinde önemli ölçüde bir değişim gözlenmemiştir. En yüksek yağ+gaz dönüşümü için en uygun çözücü/katı oranı 3/1 olarak belirlenmiştir. Karaca [8], çözücü/katı oranının sıvılaştırma dönüşümü üzerindeki etkisini incelemek için, çözücü olarak tetralin ve kömür türü olarak Beypazarı linyiti kullanılmıştır. En uygun çözücü/katı oranını tespit edebilmek için yapılan sıvılaştırma deneylerinde, katalizör derişimi ve türü % 3 Fe₂O₃, sıcaklık 400 °C ve süre 60 dk sabit alınmıştır. Çözücü/katı oranının toplam dönüşüm üzerine etkisini incelemek için çözücü/katı oranı 1/1'den 6/1'e arttırılmıştır. Çözücü/katı oranının 1/1'den 2/1'e artması ile toplam dönüşüm artmıştır. Çözücü/katı oranının 2/1'den 6/1'e artması ile toplam dönüşüm önemli ölçüde değişmemiştir.

6.9.2 Kullanılan gaz türü ve basıncının etkisi

Kömürün sıvılaştırılması çalışmaları genellikle yüksek H₂, H₂-H₂S, N₂ ve sentez gazı (CO+H₂) basınçlarında (2,5-15 MPa) yapılmaktadır [135, 142, 146-152]. Bu reaktif gazların esas amacı çözücüye hidrojen transferini sağlamaktır. Cugini ve arkadaşları [142], 425 °C ve 30 dk reaksiyon koşullarında gerçekleştirdikleri bir çalışmada, başlangıç hidrojen gazı basıncını 2.8 MPa'dan 5.4 MPa'a arttırmaları sonucunda toplam dönüşüm % 10'dan % 80'e arttığını gözlemişlerdir. Fakat, 5,4 MPa' dan sonra toplam dönüşümde önemli bir değişimin olmadığını tespit etmişlerdir. Kamiya ve arkadaşları [150], 400 °C sıcaklık, 30 dk reaksiyon süresi ve katalitik reaksiyon koşullarında başlangıç hidrojen basıncını 2,5 MPa'dan 10 MPa'a arttırmaları sonucunda toplam dönüşümün % 30'dan % 85'e arttığını tespit etmişlerdir. Watanable ve arkadaşları [152], 2 g kömür, 375 °C sıcaklık, 60 dk reaksiyon süresi ve katalitik reaksiyon koşullarında reaksiyon gazı olarak H₂O-CO gazını kullanmışlar ve CO basıncını 3 MPa'dan 9 MPa'a arttırmaları sonucunda asfalten ve yağ veriminde 5 MPa'a kadar önemli ölçüde bir artışın olduğunu, daha yüksek basınçlarda ise önemli bir değişikliğin olmadığını tespit etmişlerdir. Benzer çalışmada su miktarını 0-2 g arasında arttırmaları sonucunda, dönüşüm oranlarında yaklaşık olarak 1 g H₂O'dan sonra önemli ölçüde bir değişimin olmadığını gözlemlemişlerdir. Erdem [135], 400 °C sıcaklık, 30 dk reaksiyon süresi ve katalitik reaksiyon koşullarında başlangıç hidrojen basıncını 1.5-6.0 MPa arasında değiştirmesi sonucunda toplam dönüşümün orantılı bir şekilde arttığını tespit etmiştir.

Kömür sıvılaştırma proseslerinde hafif sıvı ürün verimini artırmak için genellikle katalitik koşullarda reaksiyon gazı olarak H₂ kullanılır. Fakat, hem kullanılan kömürün sıvılaştırma koşullarında ortama hidrojen gazı vermesi hem de hidrojen verici olarak kullanılan

çözücünün yüksek derişimlerinde N₂ gazı kullanılması durumunda da H₂ kullanılan duruma benzer sonuçların elde edildiği çeşitli araştırmacılar tarafından tespit edilmiştir [122, 153-154]. Miura ve arkadaşları [154], tarafından yapılan bir çalışmada, flash piroliz esnasında kömür radikallerine hidrojen radikali transferinin 5 ayrı yolda gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Yollar arasında en etkin olanı, hidrojen radikalinin önce gaz fazdan çözücüye oradan katalizöre ve katalizör üzerinden de serbest kömür radikallerine transferidir. Artok ve arkadaşları [122], yaptıkları bir çalışmada hem N₂ hem de H₂ gazı ortamlarında farklı katı/sıvı oranlarında çalışarak toplam ve sıvılaşma ürünleri dönüşümlerini tespit etmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre, düşük çözücü/katı oranlarında (çözücü/katı: 2/1), katalitik ve H₂ gazı koşullarında elde edilen sıvılaşma ürünleri dönüşümleri N₂ gazı koşullarında elde edilen dönüşümlere göre daha yüksek oranlarda gerçekleşirken, aynı koşullarda ancak yüksek çözücü/katı oranlarında (çözücü/katı: 4/1), H₂ ve N₂ gazı atmosferinde elde edilen dönüşümler arasında önemli bir farkın olmadığını tespit etmişlerdir. Rottendorf ve Wilson [153], tarafından yapılan bir çalışmada, katalitik koşullarda H₂ ve N₂ gazı kullanarak elde ettikleri toplam ve sıvılaşma ürünleri dönüşümleri birbirine yakın oranlarda gerçekleşirken, katalitik olmayan koşullarda H₂ gazı ile elde edilen dönüşümler N₂ gazı ile elde edilen dönüşümlere göre daha yüksek oranlarda gerçekleştiğini tespit etmişlerdir.

6.9.3 Reaksiyon sıcaklığının etkisi

Kömür sıvılaştırma proseslerinde önemli parametrelerden birisi de sıcaklıktır. Sıvılaştırma proseslerinde önemli olan kömürden serbest radikal oluşum hızını arttırmaktır. Kömür sıvılaştırma işlemi sonrası oluşan ürünlerinin yapısı serbest radikallerin ne şekilde kararlı duruma geldiklerine bağlıdır. Orijinal kömürde doğal olarak kolaylıkla serbest radikal oluşturan yapılar mevcuttur. Fakat kömürün 400-500 °C arasında ısıtılması sonucunda serbest radikal derişimi maksimum bir düzeye ulaşmaktadır [133, 155-159]. Bundan dolayı kömür sıvılaştırma işlemlerinde çalışma koşullarına bağlı olarak en uygun çalışma sıcaklığının tespit edilebilmesi için çeşitli çalışmalar yapılmıştır [122, 133, 136, 141, 143-145, 148, 161]. Thomas [145], Ceylan ve Olcay [139], reaksiyon sıcaklığını 325 °C'den 400 °C'ye arttırmaları sonucunda toplam dönüşümün arttığını tespit etmişlerdir. Zhang ve arkadaşları [144], tarafından yapılan bir çalışmada, reaksiyon sıcaklığını 360 °C'den 440 °C'ye arttırmaları sonucunda toplam dönüşümün de orantılı bir şekilde arttığını tespit etmişlerdir. Sondreal ve arkadaşları [148], 40 dk ve 27.7 MPa sentez gazı koşullarında yaptıkları bir çalışmada, reaksiyon sıcaklığını 440 °C'den 500 °C'ye arttırmaları sonucunda toplam dönüşüm 480 °C'ye kadar önemli ölçüde bir artış gösterirken 480 °C'den sonra

azalmaya başladığını tespit etmişlerdir. Distillenebilir yağ verimi ise 450 °C'ye kadar önemli ölçüde artmış daha sonra ise reaksiyon sıcaklığının artması ile azalmaya başladığı görülmüştür. Kamiya ve arkadaşları [136], 3/1 çözücü/katı oranı ve 30 dk reaksiyon koşullarında yaptıkları bir çalışmada, reaksiyon sıcaklığını 365 °C'den 435 °C'ye artırmaları sonucunda toplam dönüşümün % 61'den % 94'e arttığını tespit etmişlerdir. Literatürde yer alan birçok çalışmada sıcaklıkla dönüşüm oranının arttığını göstermektedir. Fakat, genel olarak 450 °C üstündeki sıcaklıklarda gaz ürün oluşumu artmakta ve ayrıca çözünme ürünlerinin de pirolize uğradığı ifade edilmektedir. Koyunoğlu [36], en uygun reaksiyon sıcaklığını tespit edebilmek için çözücü/katı oranı 3/1, karıştırma hızı 400 devir/dk, katalizör türü ve derişimi % 9 kırmızı çamur, reaksiyon süresi 60 dk, başlangıç N₂ basıncı 20 bar ve atık/linyit oranı 1/1 sabit alınıp, reaksiyon sıcaklığı 350 °C ve 400 °C seçilerek çar verimi, toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri dönüşümleri incelenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının 350 °C'den 400 °C'ye artırılması ile hem toplam dönüşüm hem de sıvılaştırma ürünleri dönüşümlerinde önemli ölçüde bir artış olmuştur. Toplam dönüşüm oranı dikkate alındığında uygun reaksiyon sıcaklığının 400 °C olarak belirlenmiştir. Karaca [8], reaksiyon sıcaklığının sıvılaştırma dönüşümü üzerindeki etkisini incelemek için, katalizör derişimi ve türü % 3 Fe₂O₃, sıcaklık 325 °C, 350 °C, 375 °C, 400 °C ve 425 °C, başlangıç azot gazı basıncı 25 atm ve süre 60 dk sabit alınarak gerçekleştirilen deneyler sonucunda sıcaklığın 325 °C'den 400 °C'ye arttırılması ile toplam dönüşümün % 25'ten % 80'e a artış gösterdiği tespit edilmiştir.

6.9.4 Reaksiyon süresinin etkisi

Kömür sıvılaştırma verimi üzerine reaksiyon süresinin etkisini inceleyen birçok çalışma yapılmıştır [122, 123, 141, 143, 144, 162-177]. Reaksiyon süresi ile hem sıvılaştırma verimi hem de ürün bileşimi arasında önemli bir ilişki mevcuttur. Kömür hidrojenasyonu düşük hızda gerçekleşen bir sıvılaştırma reaksiyonudur [177]. Daha uzun reaksiyon sürelerinde asfaltlenler ve heteroatomların derişimleri çok düşük oranlarda seyrederken istenmeyen bir ürün olan gaz miktarlarında ise önemli ölçüde artışlar olduğu tesbit edilmiştir [131, 178]. Kömür sıvılaştırma reaksiyonlarının genel olarak 30-120 dk arasında tamamlanmasının uygun olacağı literatürde ifade belirtilmektedir. Neavel [163], yaptığı bir çalışmada, hidrojen verici olan ve olmayan çözücünün kullanıldığı koşullarda reaksiyon süresinin toplam dönüşüm üzerindeki etkisini 0-13 saat arasında incelemiş ve yaklaşık olarak 1 saatten sonra toplam dönüşümün çok fazla değişmediğini tespit etmiştir. Zhang ve arkadaşları [144], yaptıkları bir çalışmada, 440 °C sıcaklık ve 19 MPa hidrojen basıncında kömür sıvılaştırmasını

incelemişler ve ilk 100 dakika içinde dönüşümün zamanla arttığını daha sonra ise önemli ölçüde değişmediğini tespit etmişlerdir. Hulston ve arkadaşları [173], katalizör kullandıkları bir çalışmalarında, basınç 6 MPa H₂ gazı, sıcaklık 400 °C olarak seçilmiş ve reaksiyon süresi 30-60 dk arasında değiştirilmiştir. Bulunan verilere göre, toplam dönüşüm katalizör tipine bağlı olarak % 88'den % 95'e, asfalten ve yağ+gaz dönüşümleri ise sırasıyla % 20'den % 16'ya düşmüş ve % 68'den % 79'a artmıştır. Traeger ve arkadaşları [179], tarafından yapılan bir çalışmada 425 °C sıcaklık ve 2000 psig H₂ basınçta, reaksiyon süresini 0-60 dk arasında değiştirmeleri sonucunda hem toplam hem de kömür sıvılaştırma ürünleri dönüşümleri, ilk 30 dakikadan çok hızlı bir değişim gösterirken 30-60 dk arasında önemli ölçüde bir değişimin olmadığını gözlemişlerdir. Koyunoğlu [36], optimum reaksiyon süresinin belirlenmesi için çözücü/katı oranı 3/1, karıştırma hızı 400 devir/dk, katalizör türü ve derişimi % 9 kırmızı çamur, sıcaklık 400 °C, başlangıç N₂ basıncı 20 bar ve atık/linyit oranı 1/1 sabit alınarak, reaksiyon süresi 30-120 dk aralığında değiştirilip çar verimi, toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri dönüşümleri incelenmiştir. Sıvılaştırma işlemlerinde reaksiyon süresinin 30 dk'dan 120 dk'ya artırılması ile toplam dönüşüm % 71,4'ten % 79,6'ya, yağ+gaz dönüşümü % 31,6'dan % 37,6'ya, PAS dönüşümü % 21,9'dan % 25,1'e ve AS dönüşümü % 12,3'ten % 24,9'a değişmiştir. Reaksiyon süresinin 30 dk'dan 90 dk'ya artırılması ile toplam dönüşüm ve AS dönüşümleri artarken, PAS ve yağ+gaz dönüşümleri azalmıştır. Toplam dönüşüm ve yağ+gaz dönüşümü dikkate alındığında optimum reaksiyon süresi olarak 60 dk seçilmiştir. Karaca [8], reaksiyon süresinin sıvılaştırma sonrası toplam dönüşüm üzerindeki etkisini incelemek için, Tunçbilek linyiti ile % 3 Mo(CO)₆ katalizör derişimi ve türü, sıcaklık 400 °C, çözücü/katı oranı 3 sabit alınarak sıvılaştırma deneyleri yapılmıştır. Reaksiyon süresi 10 dk ile 120 dk arasında değiştirilmiştir. İlk 30 dk reaksiyon süresi boyunca toplam dönüşüm değişmezken 30 dk'dan 60 dk'ya artırılması ile toplam dönüşümün % 10 oranında arttığını ve 60 dk'dan 120 dk'ya artırılması durumunda ise toplam dönüşüm değişiminin önemsiz olduğunu belirtilmiştir.

6.9.5 Katalizör türü ve derişiminin etkisi

Toplam dönüşümü özellikle sıvı ürün dönüşümünü artırmak için katalitik koşullarda en uygun katalizörlerin araştırılması için farklı çalışmalar yapılmıştır [122, 150, 152, 178-183]. Katalitik kömür sıvılaştırma çalışmalarına bakıldığında, genellikle uygun metal katalizörleri (Metal oksitler, metal tuzları, metal sülfatlar), suda ve yağda çözünebilir hızlandırıcı (precursor) maddelerin belirlenmesi çalışmalarına ağırlık verildiği görülmektedir. Fakat demir türevli katalizörler hem ekonomik hem de çevresel olarak bir sorun yaratmadığından

dolayı tercih edilmekte ve yaygın olarak kullanılmaktadır [126, 127, 152, 184-189]. Kömür sıvılaştırma çalışmalarında hafif sıvı ürün verimini maksimum yapabilmek için son yıllarda geliştirilen diğer bir yöntem de Fe ve Mo karbonil bileşiklerini katalizör olarak kullanmaktır [141, 190]. Matsushashi ve arkadaşları [191], yaptıkları bir çalışmada, 350 °C sıcaklık ve katalitik koşullarda difenileterin parçalanmasını incelemek için çeşitli katalizörler kullanmışlar ve toplam dönüşüm üzerinde en etkili olan katalizörün Fe₂O₃ olduğunu tespit etmişlerdir. Erdem [135], yaptığı bir çalışmada, katalizör olarak Al₂O₃ üzerine desteklenmiş Co-Mo katalizörü etkinliğinde 400 °C sıcaklık, 3.5 MPa hidrojen basıncı ve 5/3 çözücü/katı oranı koşullarını incelemiştir. Elde edilen sonuçlara göre, katalizör derişimi % 0-20 değiştiğinde hem toplam hem de sıvı ürün dönüşümünün katalizör derişiminin artmasıyla artış gösterdiğini tespit etmiştir. Bunun yanında, gaz ürün dönüşümü, yaklaşık olarak % 8 katalizör derişimine kadar % 20 iken, katalizör derişiminin artmasıyla gaz dönüşümü % 20'den yaklaşık olarak % 15'e bir azalma göstermiştir. Artok ve arkadaşları [122], yaptıkları bir çalışmada, 275/425 °C kademeli sıcaklık artışı, 7 MPa H₂ basıncı, 30 dk reaksiyon süresi ve 2/1 çözücü/katı oranı koşullarında farklı çözücüler kullanarak toplam ve sıvılaşma ürünleri dönüşümlerinin katalizör tipi değişimini incelemişlerdir. Katalizör türü olarak Amonyumtetratıyomolibdat (ATTM) kullanıldığında hem toplam hem de sıvılaşma ürünleri dönüşümleri aynı koşullardaki katalizör kullanılmayan duruma göre daha yüksek oranda gerçekteşmiştir. Katalitik koşullarda özellikle, preasfalten ve asfalten dönüşümü azalırken, yağ dönüşümü önemli ölçüde bir artış göstermiştir. Benzer çalışmada farklı özelliklere sahip altı kömür örneği aynı reaksiyon koşullarında yukarıdaki duruma benzer sonuçlar vermiştir. Artok ve arkadaşları [141], yaptıkları diğer bir çalışmada, 275 °C sıcaklık, 7 MPa H₂S:H₂ basıncı, 30 dk reaksiyon süresi koşullarında Fe(CO)₅, FeSO₄, MoS₃ ve Mo(CO)₆ katalizörlerini kömüre emdirmeleri ile toplam ve sıvılaşma ürünleri dönüşümü üzerindeki etkisini incelemişlerdir. En yüksek sıvılaşma dönüşümleri Fe(CO)₅ katalizörü ile elde edilmiştir. Schobert yaptığı bir çalışmada 300 °C sıcaklık, 180 dk reaksiyon süresi ve 13,5 MPa H₂ basıncında hem II B grubundaki bileşikleri hem de Bronsted asitlerinin katalizör olarak kömür sıvılaşma ürünleri üzerindeki etkisini incelemiştir [192]. II B grubundaki bileşiklerden en yüksek toplam ve sıvı verimi ZnBr₂ ve ZnCl₂ tuzları ile elde edilirken, Bronsted asitleri içinde en yüksek toplam ve sıvı verimi HBr ve HI ile elde edildiği tespit edilmiştir. Wang ve arkadaşları [193], yaptıkları bir çalışmada, 400 °C sıcaklık, 6 MPa H₂ basıncı, 25 dk reaksiyon süresi koşullarında çeşitli demir katalizörlerinin kükürtlü ve kükürtsüz ortamlardaki katalitik etkisini incelemişlerdir. Bulunan sonuçlara göre, en yüksek

toplam dönüşüm ve yağ+gaz dönüşümü, FeS_2 ve % 2-5 kükrütlü Fe_2O_3 katalizörü ile elde edilmiştir. Liu ve arkadaşları [189], tarafından yapılan bir çalışmada, 400 °C sıcaklık, 7 MPa H_2 basıncı, 30 dk reaksiyon süresi koşullarında Fe_2S_3 'ün % 1,67 derişimindeki katalizör karışımını kömüre emdirmeleri sonucunda en yüksek toplam dönüşüm ve yağ+gaz verimi yerinde katalizör emdirme yöntemi ile elde edilirken en düşük toplam dönüşüm ve sıvı verimi katalitik olmayan ısıl yöntemle elde edildiğini tespit etmişlerdir. Benzer çalışmada hem toplam dönüşüm hem de yağ+gaz verimi % 1 katalizör derişimine kadar çok hızlı bir artış gösterirken daha yüksek katalizör derişimlerinde önemli ölçüde bir değişim gözlenmemiştir. Literatürde yer alan birçok çalışmada katalizör cinsi ve derişiminin etkisinin, diğer reaksiyon parametrelerine de önemli ölçüde bağlı olduğunu göstermektedir. Koyunoğlu [36], Elbistan linyiti ve çeşitli atıkların (organik gübre, atık plastik, çay atığı) inert atmosfer ortamında katalitik koşullarda doğrudan sıvılaşmasını incelemiştir. Katalizör olarak endüstriyel bir atık olan kırmızı çamur kullanılmıştır. Sıvılaştırma işlemleri, katalizör derişimi % 3-12, çözücü/katı oranı 1/1- 9/1, reaksiyon süresi 30-120 dk, atık/linyit oranı 1/1- 1/6 aralığında değiştirilerek 350 °C ve 400 °C reaksiyon sıcaklıklarında yapılmıştır. Sıvılaştırma işlemlerinin gerçekleştiği kesikli reaktör için karıştırma hızı 400 devir/dk ve başlangıç azot basıncı 20 bar sabit alınmıştır. Sıvılaştırma sonrası elde edilen sonuçlara göre, linyit ve atıkların birlikte kullanılarak katalitik olarak sıvılaştırıldığı işlem sonrası elde edilen toplam dönüşüm ve yağ+gaz dönüşümü, katalitik olmayan koşullarda gerçekleştirilen linyitin sıvılaştırmasına göre daha yüksek çıkmıştır. Karaca [8], Fe_2O_3 , $\text{Mo}(\text{CO})_6$, MoO_3 ve Al_2O_3 katalizörlerini kullanarak bazı Türk linyitlerini sıvılaştırmıştır. Sıvılaştırma işlemi 400 °C sıcaklıkta, çözücü/katı oranının 3/1, başlangıç basıncının 25 atm ve reaksiyon süresinin 60 dk olduğu şartlarda gerçekleştirilmiştir. Katalizör ortama % 3-9 oranlarında eklenmiş ve sıvılaştırma işlemi sonrası elde edilen yağ veriminin en yüksek olduğu sıvılaştırma işlemi % 3 derişime sahip $\text{Mo}(\text{CO})_6$ katalizörü olduğu belirtilmiştir.

6.9.6 Biyokütle türünün etkisi

Sıvılaştırma verimini artırmak amacıyla yalnız kömür yerine genellikle kömür ve biyokütle veya herhangi bir atık (tarımsal veya endüstriyel atıklar) birlikte kullanılarak sıvılaştırılmaktadır [194-198]. Linyit ve biyokütlenin birlikte sıvılaştırılmasında elde edilen dönüşümler, özellikle yağ dönüşümü yalnız kömür sıvılaştırmaya göre daha yüksek oranda gerçekleşmektedir [199, 200]. Koyunoğlu [36], Elbistan linyiti ile değişik biyokütle ve atık türleri (gübre, atık plastik ve çay atığı) birlikte kullanılarak katalitik koşullarda sıvılaştırmıştır. En uygun atık türünü tespit edebilmek için yapılan sıvılaştırma deneylerinde

çözücü/katı oranı 3/1, karıştırma hızı 400 devir/dk, katalizör türü ve derişimi % 3 kırmızı çamur, sıcaklık 400 °C, süre 60 dk ve başlangıç N₂ basıncı 20 bar sabit alınmıştır. Elbistan linyiti ile gübre, atık plastik ve çay atığı birlikte kullanılarak yapılan sıvılaştırma işlemleri ile ulaşılan toplam dönüşüm oranları dikkate alındığında, atıkların etkinlik derecesi büyükten küçüğe doğru gübre=çay atığı>atık plastik, yağ+gaz dönüşüm oranları dikkate alındığında ise gübre>çay atığı>atık plastik olarak sıralanmıştır. 2008 yılında Taro ve arkadaşları yapmış oldukları bir çalışmada, Tayland linyiti ve mısır koçanının birlikte pirolizini incelemişlerdir. Besleme 1:1 oranında ve 400 °C sıcaklıkta katalitik olarak gerçekleşmiştir. Çalışmaları sonucunda biyokütle olarak kullandıkları mısır koçanının linyitin sıvılaştırılması verimini arttığını ileri sürmüşlerdir [181]. 2014 yılında Baofeng ve arkadaşları yapmış oldukları bir çalışmada, Jingou linyiti, atık plastik ve buğday samanını katalitik olarak sıvılaştırmışlardır. Elde ettikleri yağ verimini en çok 320 °C sıcaklık ve 5:4:1 linyit, buğday samanı, atık plastik karışım oranında elde etmişlerdir [202]. 2014 yılında F. Zhang ve arkadaşları mısır sapı ile desteklenmiş linyitin birlikte sıvılaşma potansiyelini incelemişlerdir. Kinetik çalışmalara dayanan sıvılaşma çalışmalarında 360 °C'de preasfaltenden asfaltane, 420 °C sıcaklıkta ise asfaltenden yağa geçişin olduğunu gözlemlemişlerdir [203]. 2019 yılında Karaca ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, Gölbaşı linyiti ile kavak talaşı 1:1 oranında karıştırılarak 400 °C sıcaklık ve 30 bar azot gazı basıncı altında sıvılaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Sıvılaşma sonucu elde edilen çar verimleri % 18,1 ile % 21,8 arasında değişim gösterirken toplam dönüşüm verimi ise önemli ölçüde yüksek çıkmış ve % 78,2 ile % 81,9 arasında değişim göstermiştir [204].

6.9.7 Biyokütle/kömür oranının etkisi

Biyokütle, yapısı itibari ile yüksek H/C oranına sahip olduğundan karışımdaki biyokütle miktarının artması ile toplam dönüşümün artması beklenen bir sonuçtur. Biyokütleden ortama aynı zamanda hidrojen transferi de olmaktadır. Ayrıca daha ılıman şartlarda parçalanabilen biyokütlelerin sıvılaşma verimi üzerine sinerjistik bir etki de yapmaktadır [36].

Depci ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, linyit ile biyokütle olarak pirina ve turbanın birlikte sıvılaşma potansiyellerini incelemişlerdir [205]. En yüksek yağ veriminin linyit, turba ve pirina karışımının oranının 1:2:3 olarak karıştırılıp sıvılaştığı şartlarda (400 °C sıcaklık ve 20 bar azot gazı basıncı altında) elde etmişlerdir. Aynı koşullarda yapılan ve beslemenin sadece linyitten oluştuğu sıvılaştırma işlemi sonucu toplam dönüşüm % 32,7 bulunurken, karışım halinde beslenen 1:2:3 oranına sahip karışımın sıvılaşma sonucu toplam

dönüşüm oranı % 84,6 olduğu belirtilmiştir [205]. Ntebogang ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, Dayan kahverengi kömürü ve Tiefs bitümlü kömürü ile çam talaşı 500 °C, 600 °C ve 700 °C de ayrı ayrı ikili karışım olacak şekilde farklı oranlarda karıştırılıp sıvılaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Çam talaşı/dayan kömürü karışımı 0:100 (ağırlıkça) oranında beslenip gerçekleştirilen sıvılaştırma işlemi (500 °C) sonucu toplam sıvılaştırma verimi % 33,9 iken bu karışım oranı 72:28 olarak yapılan sıvılaştırma işlemi sonucu toplam sıvılaştırma verimi % 40,9 olarak bulunmuştur [206].



7. MATERYAL VE YÖNTEM

7.1 Kullanılan Hammaddeler ve Kimyasallar

Deneylerde kullanılan Elbistan linyiti “Elektrik Üretim A.Ş. Afşin-Elbistan B Termik Santrali” tarafından, biyokütle olarak kullanılan su mercimeği (*Lemna minor*) örneği ise, Malatya Su ve Kanalizasyon İdaresi Genel Müdürlüğü tarafından Malatya Atıksu Arıtma Tesisinin son çökeltme havuzu kısmının yüzeyinden sıyrılıp alınarak sağlanmıştır. Sıvılaştırma deneylerinde çözücü olarak tetralin (Merck) ve yardımcı çözücü olarak THF (reaktör hacmini ve karıştırıcı çepelerine yapışmış partikül ya da sıvı ürünleri temizlemek için) kullanılmıştır. Sıvılaştırma deneyleri sonunda kazanılan sıvı ürünlerin sınıflandırılması için çeşitli çözücüler (TEKKİM marka hekzan, Sigma-Aldrich marka toluen ve THF) kullanılmıştır. Katalitik sıvılaştırma deneylerinde Katalizör olarak (Boraks Pentahidrat (Etibor-48, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Etidot-67 ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Bor Oksit (B_2O_3 camsı ve amorf formda), Susuz Boraks (Etibor-68, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$), Sodyum Perborat Tetrahidrat ($\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve Boraks Dekahidrat (Kristal, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)) kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan temel ve yardımcı sıvı kimyasalların fiziksel özellikleri Çizelge 7.1’de ve kullanılan katalizörlerin kimyasal özellikleri ise Çizelge 7.2’de verilmiştir.

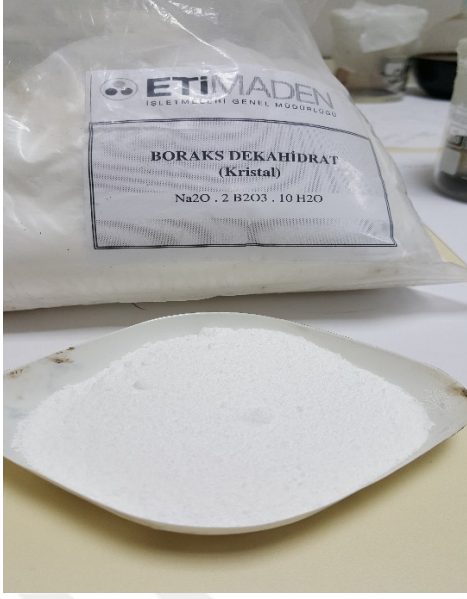
Çizelge 7.1 : Deneylerde kullanılan temel ve yardımcı sıvı kimyasalların fiziksel özellikleri.

Kimyasalın Adı	Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Erime noktası (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)	Kaynama noktası (°C)
Tetralin	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$	132	-31	0,973	206
Tetrahidrofuran	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	72	-65	0,888	65
Hekzan	C_6H_{14}	86	-94	0,659	69
Toluen	C_7H_8	92	-95	0,866	110,8

Çizelge 7.2 : Deneylerde kullanılan katalizörlerin özellikleri.

Kimyasalın Adı	Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Erime noktası (°C)	Yoğunluk (g/cm³)	Bozunma sıcaklığı (°C)
Boraks Pentahidrat (Etibor-48)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	291,3	200	1,8	-
Disodyum Oktaborat Tetrahidrat (Etidot-67)	$\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	412,52	815	2,26	-
Bor Oksit	B_2O_3	69,62	450	2,17	1860
Susuz Boraks (Etibor-68)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	201,22	743	2,4	1575
Sodyum Perborat Tetrahidrat	$\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	153,86	60	1,73	140
Boraks Dekahidrat	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	381,37	741	1,73	1575

Deneylerde kullanılan Boraks Dekahidrat (Kristal, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) katalizörü, su mercimeği biyokütlesi ve Elbistan linyiti Şekil 7.1’de verilmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 7.1 : Deneylerde kullanılan hammaddeler ve katalizör numuneleri **a.** Boraks Dekahidrat (Kristal, Na₂O.2B₂O₃.10H₂O) **b.** Su mercimeği (*Lemna minor*) **c.** Elbistan Linyiti.

7.2 Kullanılan Alet ve Düzenekler

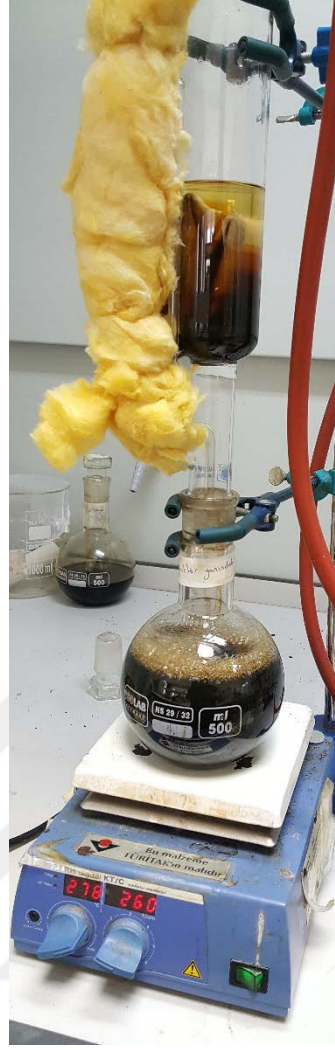
Sıvılaştırma deneyleri, 500 ml hacmindeki kesikli ve tam karıştırmalı bir otoklavda (PARR 4575/4842) yapılmıştır. Sıvılaşma ürünlerini ayırmak için soxhlet düzeneği, çözücülerin destilasyonu için Rotary Evaporatör (Büchi R-200, V-800) cihazı, örneklerin kurutulmasında kuru hava sterilizatör (NÜVE-FN 500 modeli), ısıtma ve karıştırmalar için devri ve sıcaklığı ayarlanabilir magnetik karıştırıcılı ısıtıcılar (IKA RH KT/C), kül ve uçucu madde analizlerinde 1100  C'ye kadar çıkabilen bir kül fırın (Protherm PFL 110), ısıl değer analizleri için kalorimetre cihazı (IKA C1) ile sıvılaştırma esnasında oluşan gaz ürünlerin hacmini ölçmek için gazometre (Alexander Wright London) kullanılmıştır. Şekil 7.2-9'da kullanılan alet ve düzenekler gösterilmiştir.



Şekil 7.2 : Deneylerde kullanılan kesikli reaktör ve kontrol  nitesi.



Şekil 7.3 : Kalorimetre cihazı.



Şekil 7.4 : Soxhlet düzeneği.



Şekil 7.5 : Rotary evaporatör.



Şekil 7.6 : Kuru hava sterilizatörü.



Şekil 7.7 : Magnetik karıştırıcı.



Şekil 7.8 : Kül fırını.

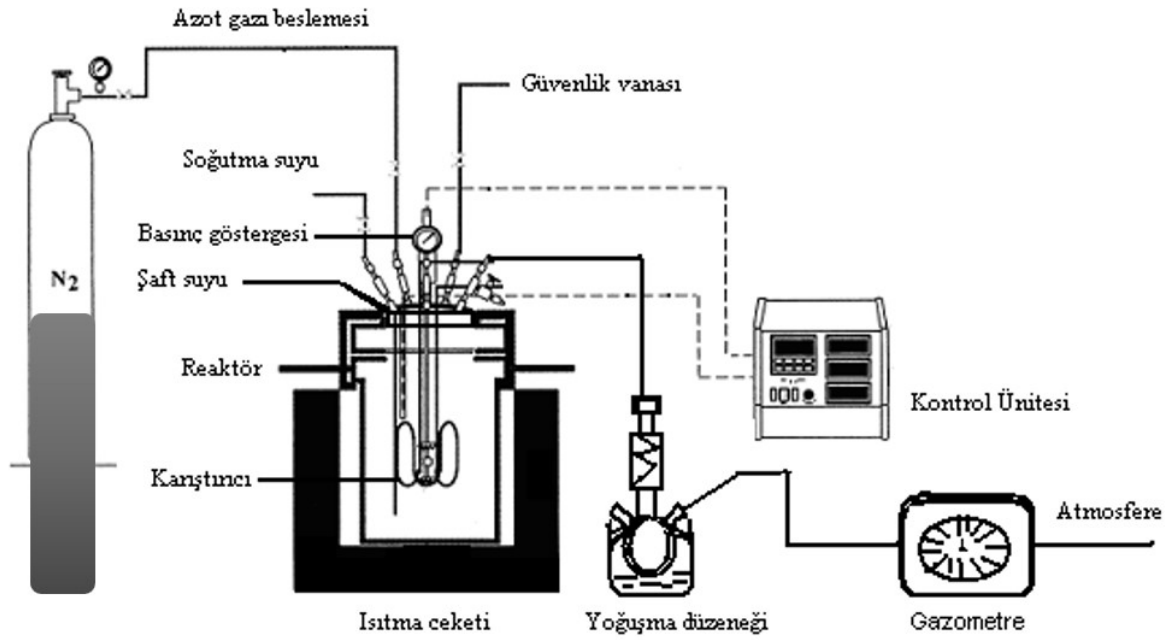


Şekil 7.9 : Gazometre.

7.3 Yöntem

7.3.1 Kesikli reaktör deneyleri

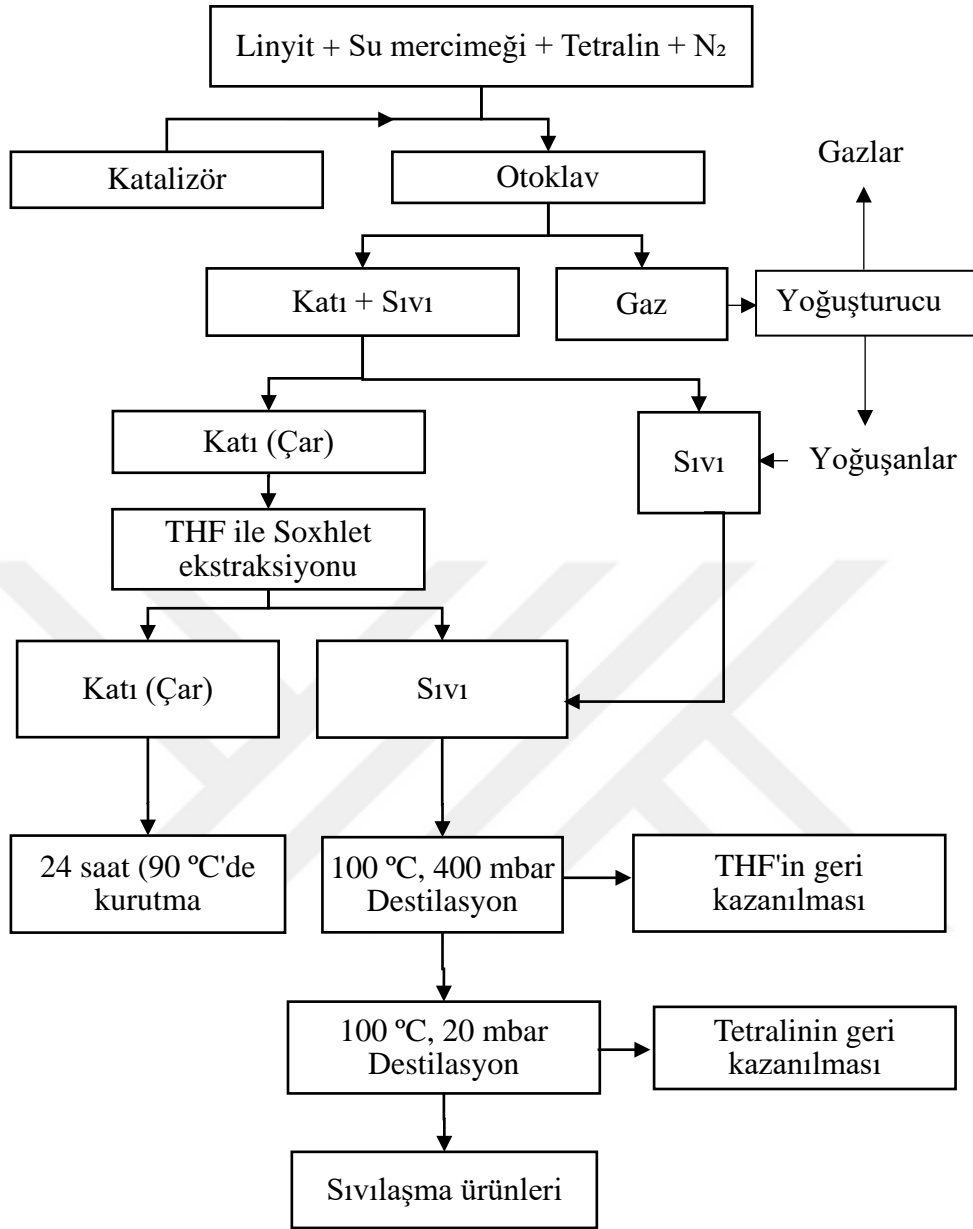
Kesikli reaktörler, endüstriyel proseslerde geniş kullanım alanı olan, ürün karıştırması, kesikli distilasyon, kristalizasyon, kimyasal reaksiyonlar, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, polimerizasyon gibi çok çeşitli proseslerin gerçekleşmesine yardımcı olan birimlerdir [207]. Sıvılaştırma deneyinde kullanılan deney düzeneği Şekil 7.10'da gösterilmiştir [36].



Şekil 7.10 : Kesikli reaktör deney sistemi [44].

Sıvılaştırma deneyleri azot gazı ortamında 500 ml hacmindeki yüksek basınçlı kesikli bir reaktörde (PARR) yapılmıştır. Sıvılaştırma deneyleri katalitik ve katalitik olmayan koşullar altında ve kömür ile çözücü reaktöre birlikte beslenerek reaktör kapatılmıştır. Katalitik sıvılaştırma deneylerinde besleme miktarının deney koşullarına göre % 3, % 6, % 9 ve % 12 oranda katalizör ilave edilmiş ve katalizör olarak Boraks Pentahidrat (Etibor-48, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Etidot-67 ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Bor Oksit (B_2O_3 camı ve amorf formda), Susuz Boraks (Etibor-68, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$), Sodyum Perborat Tetrahidrat ($\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve Boraks Dekahidrat (Kristal, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Kesikli reaktörde; reaksiyon sistemindeki havayı uzaklaştırmak için gaz giriş vanasından ortama 20 bar N_2 gazı verilerek sonra gaz çıkış vanası açılarak ortamdaki hava uzaklaştırılmıştır. Daha sonra gaz çıkış vanaları kapatılmış başlangıç azot basıncı 20 bar oluncaya kadar reaksiyon ortamına azot gazı basılmıştır. Otoklavda herhangi bir gaz kaçağının olup olmadığını kontrol etmek için ısıtma ve karıştırma işlemi öncesi 10 dakika süre ile bekletilmiş ve basınç göstergesinin

değişmemesi (20 bar) ile tespit edilmiştir. Bu şekilde sistem deney yapmaya hazır hale getirildikten sonra, sırasıyla ısıtıcı ve karıştırıcı açılmış belirlenen reaksiyon sıcaklığına ulaşana kadar ısıtıcı yardımıyla reaktör ısıtılmıştır. Sıvılaştırma deneylerinde reaktör sistemi yaklaşık 5 °C/dk hızla ısıtılmıştır. Seçilen reaksiyon sıcaklığına ulaşıldığında reaksiyon süresi başlatılmıştır. Karıştırma işlemi, reaktör içi karışımın ısıtılması ve soğutulması sırasında da sürdürülmüştür. Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra sırasıyla ısıtıcı kapatılıp ortam sıcaklığı 200 °C'nin altına indiğinde karıştırıcı kapatılmış ve soğutmaya devam edilerek otoklav sıcaklığı yaklaşık olarak 50 °C'nin altına indiğinde otoklav içindeki gaz vent edilmiştir. Gaz boşaltım işlemi sona erdikten sonra reaktör boşaltılarak katı ve sıvı ürünlerin birbirinden ayrılması için filtrasyon sistemi işlemi yapılmıştır. Reaktör ve karıştırıcı çeperlerine yapışmış tanecik ya da sıvılaştırma ürünlerini temizlemek için yaklaşık 50 ml THF ile yıkanmıştır. Sıvılaştırma koşullarındaki olumsuzluklar ve beklenen sonuçların elde edilememesi durumlarında sıvılaştırma deneyleri iki kez tekrarlanmıştır. Sıvılaştırma deneyleri akım şeması Şekil 7.11'de gösterilmiştir.



Şekil 7.11 : Sıvılaştırma deneyleri akım şeması.

7.3.2 Sıvılaştırma deney koşulları

Sıvılaştırma deneylerinde reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, çözücü/katı oranı, biyokütle/linyit oranı, karıştırma hızı, linyit tanecik boyutu, başlangıç azot gazı basıncı, katalizör türü ve derişimlerinin sıvılaştırma prosesi verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Sıvılaştırma deney koşulları Çizelge 7.3'te verilmiştir.

Çizelge 7.3 : Sıvılaştırma deney koşulları.

Deney No	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Ç/K oranı	B/L oranı	Tanecik boyutu (mm)	Katalizör derişimi (%)	Katalizör türü	Karıştırma hızı (devir/dk)	Başlangıç azot basıncı (bar)
1	400	60	3	-	0,25	-	-	400	20
2	400	60	3	-	0,50	-	-	400	20
3	400	60	3	-	0,75	-	-	400	20
4	400	60	3	-	1,00	-	-	400	20
5	400	60	3	-	0,25	3	Boraks Pentahidrat	400	20
6	400	60	3	-	0,25	3	Disodyum Oktaborat Tetrahidrat	400	20
7	400	60	3	-	0,25	3	Bor Oksit (Amorf)	400	20
8	400	60	3	-	0,25	3	Bor Oksit (Camsı)	400	20
9	400	60	3	-	0,25	3	Susuz Boraks	400	20
10	400	60	3	-	0,25	3	Sodyum Perborat Tetrahidrat	400	20
11	400	60	3	-	0,25	3	Boraks Dekahidrat	400	20
12	400	60	3	-	0,25	3	Boraks Dekahidrat	400	20
13	400	60	3	-	0,25	6	Boraks Dekahidrat	400	20
14	400	60	3	-	0,25	9	Boraks Dekahidrat	400	20
15	400	60	3	-	0,25	12	Boraks Dekahidrat	400	20
16	400	60	1	-	0,25	9	Boraks Dekahidrat	400	20
17	400	60	3	-	0,25	9	Boraks Dekahidrat	400	20
18	400	60	4	-	0,25	9	Boraks Dekahidrat	400	20
19	400	60	6	-	0,25	9	Boraks Dekahidrat	400	20
20	400	60	3	1/1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	400	20
21	400	60	3	1/2	0,25	9	Boraks Dekahidrat	400	20
22	400	60	3	1/3	0,25	9	Boraks Dekahidrat	400	20
23	400	60	3	1/4	0,25	9	Boraks Dekahidrat	400	20
24	400	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	400	20
25	400	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20

Çizelge 7.3 (devam) : Sıvılaştırma deney koşulları.

Deney No	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Ç/K oranı	B/L oranı	Tanecik boyutu (mm)	Katalizör derişimi (%)	Katalizör türü	Karıştırma hızı (devir/dk)	Başlangıç azot basıncı (bar)
26	400	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	1200	20
27	400	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	1600	20
28	400	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	10
29	400	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20
30	400	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	30
31	400	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	50
32	400	30	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20
33	400	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20
34	400	90	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20
35	400	150	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20
36	350	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20
37	375	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20
38	400	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20
39	425	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20
40	400	60	3	B	-	9	Boraks Dekahidrat	800	20
41	400	60	3	B	-	-	Boraks Dekahidrat	800	20

Ç/K: Çözücü/Katı; B/L: Biyokütle/Linyit, B: Besleme sadece biyokütleden ibarettir.

7.3.3 Katı ve sıvı ürünlerin ayrılması

Reaksiyon sonunda oluşan katı ve sıvı ürünler, kaba süzgeç kâğıdı yardımı ile şilifli balonlara alınmış ve süzgeç kâğıdı ile katı ürün soxhlet ekstraksiyonu için 33x80 mm ebatlarındaki kartuşlara yerleştirilmiştir. Bu kartuşlar 220 ml THF ile çözücü berraklaşana kadar ekstrakte edilmiştir. Katı üründen uzaklaştırılan sıvılaştırma ürünlerinin içerdiği THF bir evaporatör yardımıyla ayrılmıştır. Katı ürünün içerdiği sıvılaştırma ürünlerinin tam olarak uzaklaşmasını sağlayabilmek için, çözücü (THF) ile muamele edilmiş ve elde edilen katı ürün etüvde 90 °C sıcaklığında 24 saat boyunca kurutulmuştur.

7.3.4 Sıvılaştırma ürünlerinin sınıflandırılması

Sıvılaştırma sonucu elde edilen sıvılaştırma ürünleri, çözünürlük gruplarına göre genellikle üç ana gruba ayrılmaktadır [8]. Bunlar sırasıyla;

- Yağlar (Molekül ağırlığı~250 g/mol),
- Asfaltlenler (Molekül ağırlığı ~500 g/mol),
- Preasfaltlenler (Molekül ağırlığı ~1200 g/mol) dir.

Bu tür gruplandırma, çözünebilir ürünlerin çeşitli çözücülerdeki çözünme durumlarına göre yapılmaktadır. Örneğin, pentanda (C_5H_{12}) (veya hekzan C_6H_{14} 'te) çözünebilirler yağlar, C_5H_{12} 'da çözünmeyip C_7H_8 'de (veya benzen (C_6H_6 'da) çözünebilirler asfaltlenler, C_7H_8 'de çözünmeyip C_4H_8O 'da çözünebilirler ise preasfaltlenler olarak adlandırılmışlardır. Yağlar, sıvılaştırma ürünleri içinde en çok istenilen grubu oluşturmakta olup molekül ağırlığı 100-300 g/mol arasında değişmektedir. Yağlar genellikle eterler, tiyoeterler, polinükleer bileşikler ve bazik olmayan azotlu bileşiklerden oluşmaktadır. Asfaltlenler ağırlıklı olarak fenoller, bazik azotlu bileşikler ve eterler gibi mono-fonksiyonel bileşiklerden oluşmaktadır. Molekül ağırlığı 300-700 g/mol aralığında değişmektedir. Preasfaltlenler çok fonksiyonlu bileşiklerden oluşmaktadır. Molekül ağırlığı 400-2000 g/mol arasında değişmektedir [8]. Sıvılaştırma ürünlerinin çeşitli çözücülerdeki çözünürlük ve distillenebilirliği Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen sıvılaştırma ürünleri çözünürlük farklarına dayanılarak alt gruplara (preasfaltlen+asfaltlen ve yağlar) ayrılmıştır. Sıvılaştırma ürünleri Şekil 7.12'de ki akım şeması uygulanarak sınıflandırılmıştır. 500 ml hacmindeki balonun içerisindeki sıvılaştırma ürünlerinin üzerine 250 ml hekzan ilave edilerek bir manyetik karıştırıcı yardımıyla yaklaşık olarak 12 saat karıştırılmıştır. Daha sonra elde edilen karışım süzgeç kâğıdından süzülerek çözünmeyen ürünlerin ayrılması sağlanmıştır. Katı faz 50 ml hekzan ile yıkanarak tekrar süzülüp çözünen kısımlar yukarıdaki çözeltiyle birleştirilmiştir. Elde edilen çözelti bir döner buharlaştırıcı yardımıyla vakum altında distillenerek hekzan geri kazanılmıştır. Geride kalan ürün yağlar olarak adlandırılmıştır. Süzgeç kâğıdında kalan katı ürün etüvde 90 °C sıcaklıkta 24 saat kurutulmuştur. Süzgeç kâğıdında kurutulduktan sonra kalan katı asfaltlen ve preasfaltlen gruplarıdır [36]. Sıvılaştırma sonunda elde edilen ürünlerin dönüşümleri ve sıvılaştırma verimleri aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır [8].

Çar verimi;

$$\% \text{ Çar (kkt)} = \text{Çar miktarı (kkt, g)} / \text{örnek (kkt, g)} \times 100 \quad (7.1)$$

Toplam dönüşüm oranı (Sıvılaştırma ürünleri + gazlar);

$$\% \text{ Toplam dönüşüm} = 100 - \% \text{ Çar (kkt)} \quad (7.2)$$

Sıvılaştırma ürünlerinin verimleri:

Preasfalten (PAS) verimi:

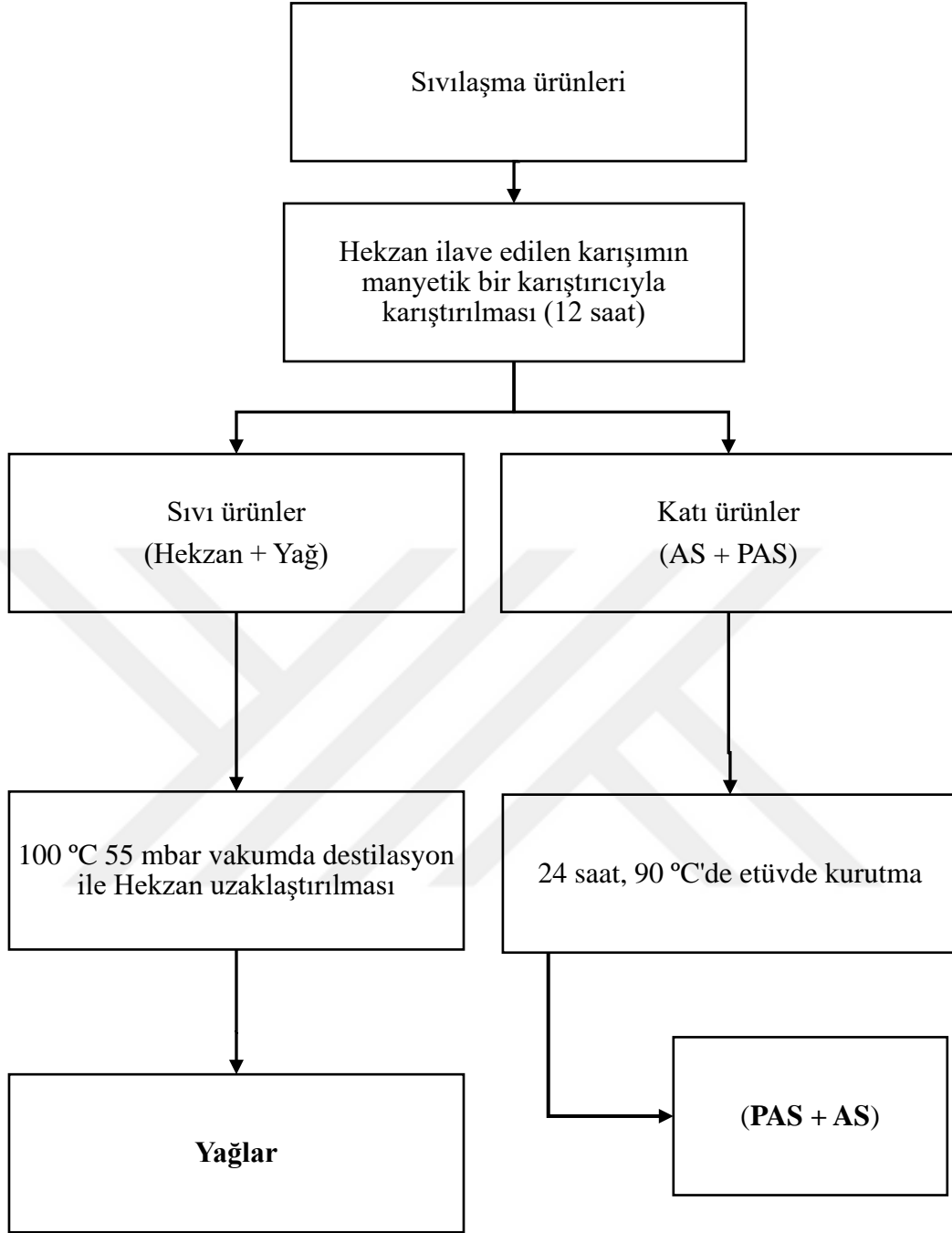
$$\% \text{ PAS} = \text{PAS (kkt, g)} / \text{örnek (kkt, g)} \times 100 \quad (7.3)$$

Asfalten (AS) verimi:

$$\% \text{ AS} = \text{AS (kkt, g)} / \text{örnek (kkt, g)} \times 100 \quad (7.4)$$

Yağ+gaz verimi (Y+G):

$$\% (\text{Yağ+gaz}) = \% \text{ Toplam dönüşüm (kkt)} - (\% \text{ PAS} + \% \text{ AS}) \quad (7.5)$$



Şekil 7.12 : Sıvılaşma ürünlerinin sınıflandırılması.

7.4 Ham Örnek ve Ürünlerin Analizleri

7.4.1 Kısa analizler

Elbistan linyitinin orijinal bazdaki kısa analiz verileri, Elektrik Üretim A.Ş. Afşin-Elbistan B Termik Santrali bünyesinde yer alan kimya laboratuvarında yetkililer tarafından yapılmış ve verilendirilmiştir. Deneylerde kullanılan biyokütlenin, linyit örneklerinin ve elde edilen çarların kısa analizleri Türk Standartları, Amerikan Standartları ve İngiliz Standartlarında verilen yöntemlere göre yapılmıştır (BS 1016, TS 329, TS 363, TS 1051, ASTM E871, ASTM E1755-01, ASTM E872-82). Bu analiz yöntemleri aşağıda kısaca özetlenmiştir.

Nem tayini: TS 1051’de verilen destilasyon yöntemine göre yapılmıştır. Hassas olarak tartılan yaklaşık 10 g numune su ile doyurulmuş 200 ml ksilen içerisinde konularak su tayin cihazındaki su seviyesi sabit kalıncaya kadar kaynatılmıştır. Daha sonra su toplama kabındaki sıvı seviyesi okunup su miktarı belirlenmiştir. Örneğin nem miktarı aşağıda verilen eşitlik yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\% Nem = \frac{a}{m} \times 100 \quad (7.6)$$

Burada;

a: Su seviyesi (ml su)

m: Örnek miktarı (g)

Biyokütle için nem tayini ise ASTM E871’de verilen yönteme göre yapılmıştır. Hassas olarak tartılan 50 g numune 103±1 °C sıcaklıkta 30 dk ısıtılmış ve desikatöre alınmıştır, oda sıcaklığına gelen örnek tartıma alınmıştır. Isıtma işlemine sabit tartım 0,02 g’ın altına inene kadar devam edilmiştir. Daha sonra işlem bir kez daha 103±1 °C sıcaklıkta 16 saat ısıtılarak devam ettirilmiştir. Sonraki ısıtma işlemi yine 103±1 °C sıcaklıkta ve 2 saat olarak devam ettirilmiştir. Fark 0,01 g’dan az olana kadar bu ısıtma işlemlerine devam edilmiştir. Daha sonra nem içeriği, numunenin ısıtılmadan önceki ağırlığından son tartımda elde edilen ağırlık çıkarılıp elde edilen sonucun ısıtılmadan önceki ağırlığa bölümü ile hesaplanmıştır. Bu hesaplama eşitliği aşağıdaki Denklem 7.7’de verilmiştir.

$$\% Nem = \frac{m-a}{m} \times 100 \quad (7.7)$$

Burada;

a: ısıtma sonrası biyokütle ağırlığı (g)

m: ısıtma öncesi biyokütle ağırlığı (g)

Kül tayini: BS 1016'da verilen yönteme göre yapılmıştır. Linyit ve çar numunelerinden hassas olarak tartılmış yaklaşık 1 g numune 800 °C'de yakılarak sabit tartıma getirilmesiyle tayin edilmiştir. Örneğin kül miktarı aşağıda verilen eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır. Katalizörün kullanıldığı deneylerde elde edilen çarların kül içeriği kullanılan katalizör için düzeltilmiştir.

$$\% \text{Kül} = \frac{a}{m} \times 100 \quad (7.8)$$

Burada;

a: Kül miktarı (g)

m: Örnek ağırlığı (g)

Biyokütle için kül tayini ise ASTM E1755-01'de verilen yönteme göre yapılmıştır. 2 g alınan örnek, 105 °C sıcaklıkta 1 saat boyunca kurutulur devamında desikatörde oda sıcaklığına ulaşana kadar soğuması beklenir ve tartıma alınır bu işlem tartımlar arası farkın 0,1 mg altına inmesi ile son bulur. Devamında kuru örnek 575±25 °C sıcaklıkta 30 dk boyunca yakılır ve desikatöre alınır oda sıcaklığına geldiğinde ise tartıma alınır, bu 30 dakikalık yakma işlemleri sonrası ölçülen tartımlar arası fark 0,2 mg altına inene kadar devam edilir. Biyokütle için kül miktarı hesabı Denklem 7.9'da verilmiştir.

$$\% \text{Kül} = \frac{m-a}{m} \times 100 \quad (7.9)$$

Burada;

a: yakma sonrası biyokütle ağırlığı (g)

m: yakma öncesi kuru biyokütle ağırlığı (g)

Uçucu madde tayini: BS 1016'da verilen yönteme göre yapılmıştır. Hassas olarak tartılan yaklaşık 0,5 gram katı numune kapalı bir krozedede, kül fırnında 900 °C sıcaklıkta 7 dakika ısıtılıp tartım farkından uçucu madde miktarı hesaplanmıştır. Örneğin uçucu madde miktarı aşağıda verilen eşitlik yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{VM} = \frac{(m_2-m_3)}{(m_2-m_1)} \times 100 - M_1 \quad (7.10)$$

Burada;

m_1 : Kapaklı boş krozenin ağırlığı (g)

m_2 : Isıtma işleminden önce içerisindeki numune ve krozenin ağırlığı (g)

m_3 : Isıtma işleminden sonra içerisindeki kalıntı ve krozenin ağırlığı (g)

M_1 : Örneğin nem içeriği (%)

VM : Örneğin uçucu madde miktarı (%)

Biyokütle için uçucu madde tayini ise ASTM E872-82'de verilen yönteme göre yapılmıştır. Örnek, 105 °C sıcaklıkta 1 saat boyunca kurutulur devamında desikatörde oda sıcaklığına ulaşana kadar soğuması beklenir ve tartıma alınır bu işlem tartımlar arası farkın 0,1 mg altına inmesi ile son bulur. Devamında kuru örnek 900 ± 10 °C sıcaklıkta 7 dk boyunca havasız ortamda ısıtılır ve desikatöre alınır oda sıcaklığına geldiğinde ise tartıma alınır, bu 7 dakikalık ısıtma işlemleri sonrası ölçülen tartımlar arası fark 0,1 mg altına inene kadar devam edilir. Biyokütle için uçucu madde hesabı Denklem 7.11'de verilmiştir.

$$\% \text{ uçucu madde} = \frac{m-a}{m} \times 100 \quad (7.11)$$

Burada;

a: ısıtma sonrası biyokütle ağırlığı (g)

m: ısıtma öncesi kuru biyokütle ağırlığı (g)

Sabit karbon: Nem, kül ve uçucu madde yüzdelerinin toplamı 100'den çıkarılmasıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Sabit karbon} = 100 - (\% VM + \% Kül + \% Nem) \quad (7.12)$$

7.4.2 Elementel analizler

Hem deneysel çalışmada kullanılan hammaddelerin hem de sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen çarların elementel analizleri yapılmıştır. Elementel analizler İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde (İBTAM) bulunan LECO marka CHNS-932 cihazı ile yapılmıştır. C, H, N ve S yüzdeleri toplamının 100'den çıkarılmasıyla yüzde oksijen "O" miktarı hesaplanmıştır;

$$\% O = 100 - (\% C + \% H + \% N + \% S) \quad (7.13)$$

7.4.3 Isıl değer analizleri

Ham örneklerin ısıl değerinin belirlenebilmesi için ısıl değer analizleri yapılmıştır. Analizler, İnönü Üniversitesi Akaryakıt/Petrol Analizi Laboratuvarı (İNÖNÜ-PAL)'nda yaptırılmıştır. Numunelerin kesikli bir reaktörde sıvılaştırılması sonucunda elde edilen çarların yakıt

özelliklerinin ısı değeri, optimum proses şartlarında elde edilen yağın ısı değeri (deney 38), optimum koşullarda gerçekleştirilen ve beslemenin sadece biyokütleden oluştuğu proseste (deney 41) elde edilen yağın ısı değeri ve örnek numune olarak Batman Üniversitesi Meslek Yüksek Okulu Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü'nden temin edilen Batman Rafinerisi ham petrolünün ısı değeri, İnönü Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü'nde bulunan IKA C/1 marka kalorimetre cihazı ile yapılmıştır.

7.4.4 GC-MS analizleri

Katalitik ve katalitik olmayan koşullarda linyit ve/veya biyokütlenin sıvılaştırılması sonucunda elde edilen hafif sıvı ürünlerin (yağlar) nitel ve nicel analizleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde bulunan, Çizelge 7.4'te verilen çalışma koşullarında, Agilent 6890N GC ve 5973 MS düzeneği kullanılarak yapılmıştır. Yağ grubundaki bileşenlerin analizlerini yapabilmek için elde edilen yağ, mavi bant süzgeç kâğıdından geçirilerek yeni bir numune kabına alındı ve sonrasında filtreli şırınga yardımı ile alınan temiz yağ örnekleri hacimce 1:1 hekzan karışımları hazırlanarak analizleri yapılmıştır.

Çizelge 7.4 : GC-MS çalışma koşulları.

MS parametreleri	EM voltajı: 47 V Çözücü bekleme süresi:1,00 dk
Dedektör set parametreleri	Isıtma: 250 °C H ₂ akışı: 40 mL/dk Hava akışı: 450 mL/dk,
Kolon parametreleri	Kolon: HP-INNOWAX Capillary nominal Film kalınlığı: 0,25 µm Uzunluk: 60 m Çap: 250 µm Mode: Sabit akış Dedektör: MSD Basınç: 27,27 psi Debi: 1,7 mL/dk Ortalama hız: 34 cm/s
Giriş parametreleri	Kullanılan gaz: He Sıcaklık: 250 °C Basınç: 27,25 psi Toplam debi: 54,9 mL/dk
Enjektör özellikleri	Hacmi: 2µL

8. ARAŞTIRMA BULGULARI

8.1 Deneyleerde Kullanılan Örneklerin Analiz Sonuçları

Deneyleerde linyit olarak Elbistan linyiti ve biyokütle olarak su mercimeği olarak adlandırılan yüzücü su bitkisi kullanılmıştır. Deneyleerde kullanılan linyit ve biyokütlenin kısa, elementel ve ısı değer analiz sonuçları Çizelge 8.1’de verilmiştir.

Çizelge 8.1 : Elbistan linyiti ve biyokütlenin kısa, elementel ve ısı değer analizleri.

Analiz türü	Parametre	Örnek türü	
		Elbistan Linyiti	Biyokütle (Su mercimeği)
Kısa analiz (%, Orijinal bazda)			
	Nem	49,5	-
	Kül	22	-
	Uçucu Madde	19,2	-
	Sabit Karbon*	9,3	-
Kısa analiz (%, hkt)			
	Nem	4,95	9,12
	Kül	39,5	2,54
	Uçucu Madde	34,8	83,43
	Sabit Karbon*	20,75	4,91
Elementel analiz (%, kkt)			
	C	31,27	43,89
	H	3,79	6,96
	N	0,88	4,07
	S	4,05	0,45
	O*	60,22	44,63
Isı değer analizi (cal/g)			
Üst ısı değeri (cal/g)		2890	4815
Alt ısı değeri (cal/g)		2690	4401
(H/C) _{atomik}		1,36	1,90

*: Farktan hesaplanmıştır, hkt: Havada kurutulmuş temel, kkt: Kuru külsüz temel.

Sıvılaştırma işlemlerinde kullanılan hammaddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri de önemlidir. Bunlar önemli ölçüde kısa, elementel ve ısı değer analizleridir. Bu özellikler, hammaddelerin yakıt özelliğini önemli ölçüde göstermektedir. Sıvılaştırma işleminde de hammaddelerin $(H/C)_{\text{atomik}}$ oranları önemli bir parametredir. Bu çalışmada linyit olarak Elbistan linyiti ve biyokütle olarak su mercimeği kullanılarak sıvılaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Elbistan linyiti ve su mercimeğinin kısa ve elementel analiz sonuçlarına göre, su mercimeğinin nem içeriği Elbistan linyitine göre çok yüksek (% 9,12 → % 4,95), su mercimeğinin kül içeriğinin linyite oranla oldukça az (% 2,54 → % 39,50), su mercimeği uçucu madde içeriğinin linyite göre çok yüksek (% 83,43 → % 34,80) ve su mercimeği sabit karbon içeriğinin ise linyite göre çok düşük (% 4,91 → % 20,75) olduğu görülmüştür (Çizelge 8.1).

Elementel analiz sonuçlarına göre, su mercimeğinin karbon, hidrojen ve azot içeriği linyite göre yüksek, kükürt ve oksijen içeriği ise düşüktür. Elementel analiz sonuçları kullanılarak linyit ve biyokütlenin $(H/C)_{\text{atomik}}$ oranları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, su mercimeği ve linyitin $(H/C)_{\text{atomik}}$ oranları sırasıyla 1,90 ve 1,36-1,57 bulunmuştur. Sıvılaştırma işlemlerinde $(H/C)_{\text{atomik}}$ oranının önemli bir parametre olduğu daha önce de belirtilmişti. Dolayısıyla, bu çalışmada biyokütle olarak kullanılan su mercimeğinin $(H/C)_{\text{atomik}}$ oranının linyite göre yüksek olması, sıvılaştırma verimi üzerinde sinerjistik bir etki yapması beklenmektedir. Özellikle, sıvılaştırma esnasında oluşan serbest radikallere çok hızlı bir şekilde, yerinde hidrojen transferinin sağlanmasında etkili olmaktadır.

Su mercimeği ve linyitin ısı değerleri de sırasıyla, 4.815 kal/g ve 2.760-2.890 kal/g olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar, önemli ölçüde kısa ve elementel analiz sonuçlarıyla paralellik göstermektedir. Özellikle, $(H/C)_{\text{atomik}}$ oranının yüksek olması ısı değer üzerinde de etkili olmaktadır.

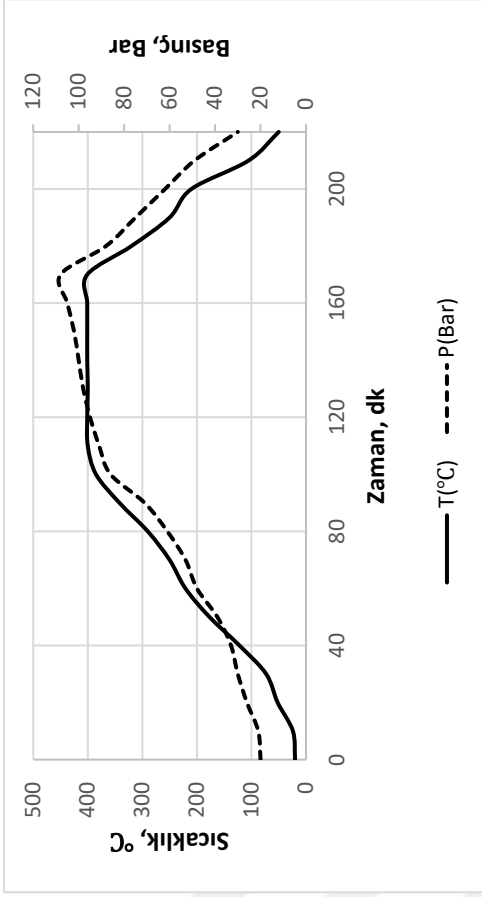
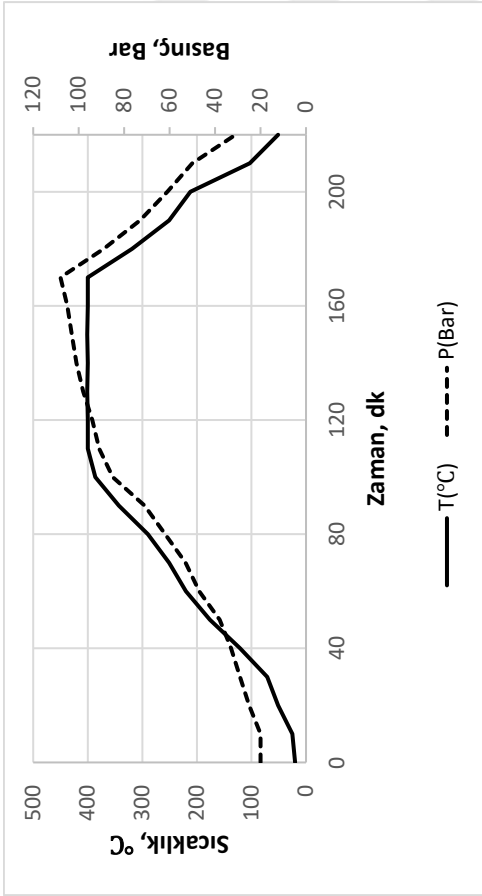
8.2 Sıvılaştırma İşlemi Esnasında Basınç ve Sıcaklık Değerlerinin Zamanla Değişimleri

Sıvılaştırma deneyleri süresince, reaksiyon ortamının sıcaklık ve basınç değerlerinin zamanla değişimi Şekil 8.1-10'da gösterilmiştir. Sıvılaştırma deney düzeneğinin ortalama ısıtma hızı yaklaşık olarak 4-5 °C/dk' dir. İstenilen reaksiyon sıcaklığına (Örneğin; 375 °C) yaklaşık olarak 90-100 dakikada ulaşılmıştır. Sistem istenilen reaksiyon sıcaklığına çıkarıldıktan sonra bu sıcaklıkta belirtilen reaksiyon süresi kadar ısıtmaya devam edilmiştir. Şekillerden de görüleceği üzere, reaksiyon süresi boyunca istenilen reaksiyon sıcaklığında

önemli ölçüde bir değişiklik olmamıştır. Bu durum, sıvılaştırma deneylerinin daha hassas bir şekilde gerçekleştirilmesinde etkili olmuştur. Sıvılaştırma reaksiyonu tamamlandıktan sonra, ortam sıcaklığı bir soğutucu akışkan yardımı ile soğutulmuştur. Proses değişkenlerine bağlı olarak, zamanın fonksiyonu olarak reaksiyon sıcaklığı ve basıncında kısmi değişiklikler olmuştur. Özellikle, reaksiyon süresi, başlangıç azot basıncı, reaksiyon sıcaklığı ve biyokütle/kömür oranının artması ile toplam dönüşümün artması sonucunda ortam basıncı da artmıştır. Proses parametrelerinin deney süresince zamana bağlı sıcaklık ve basınç üzerine etkileri incelenmiş ve aşağıda kısaca özetlenmiştir.

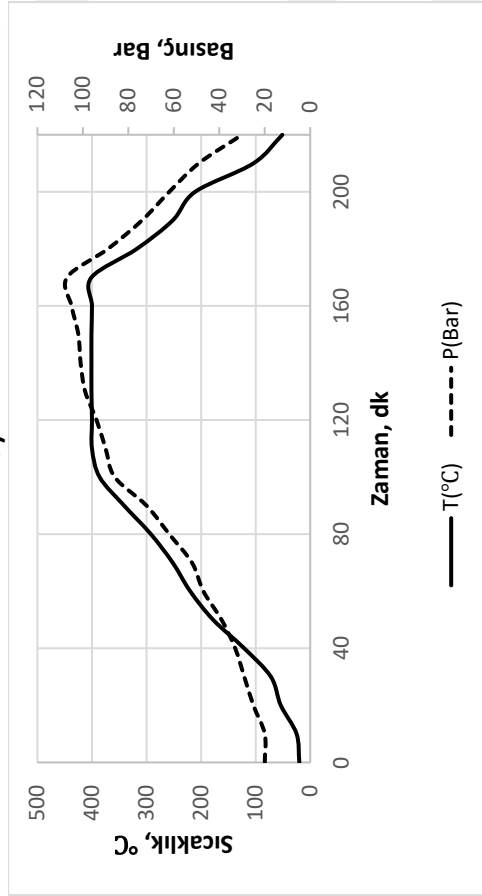
8.2.1 Linyit tanecik boyutunun deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi

Linyit tanecik boyutunu belirlemek için katalitik olmayan şartlarda (Çizelge 7.3'te verilmiştir) sıvılaştırma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Sıvılaştırma deneylerinde linyit tanecik boyutu olarak 0,25 mm, 0,50 mm, 0,75 mm ve 1,00 mm'lik örnekler kullanılmıştır. Linyit tanecik boyutunun deney süresince sıcaklık ve basınç üzerindeki etkisi Şekil 8.1'de verilmiştir. Şekil 8.1'de görüleceği üzere, linyit tanecik boyutunun 0,25 mm'den 1,00 mm'ye değişmesi ile deney süresince sıcaklık ve basınç değişimi üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır. İstenilen reaksiyon sıcaklığına (400 °C) yaklaşık olarak 110 dk'da ulaşılmıştır. Bu koşullardaki ortam basıncı da yaklaşık olarak 110 bar'dır.



a)

b)



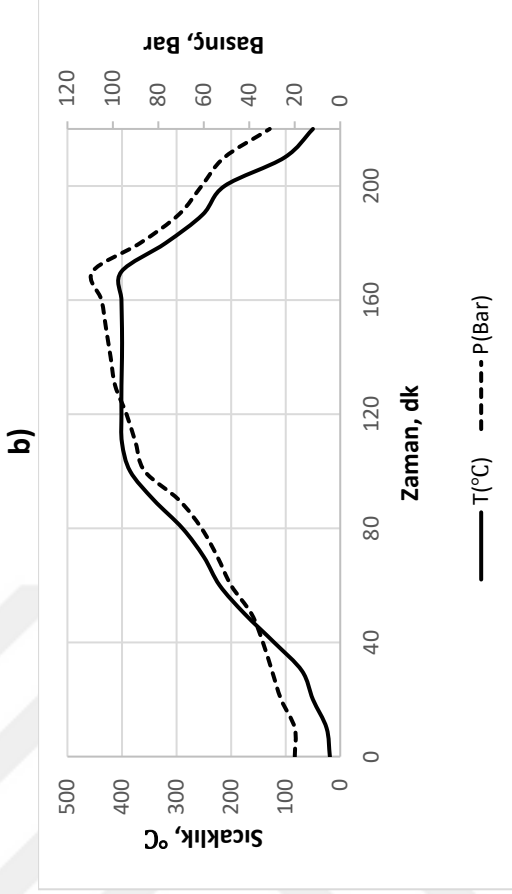
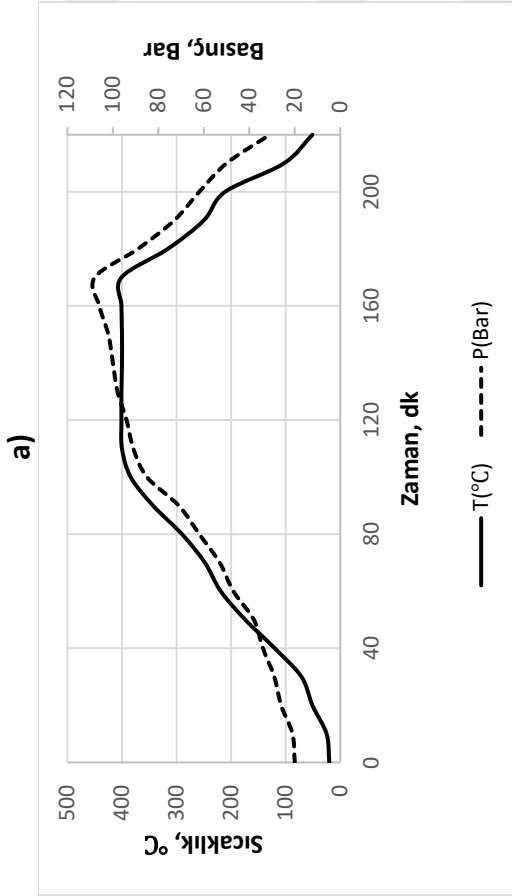
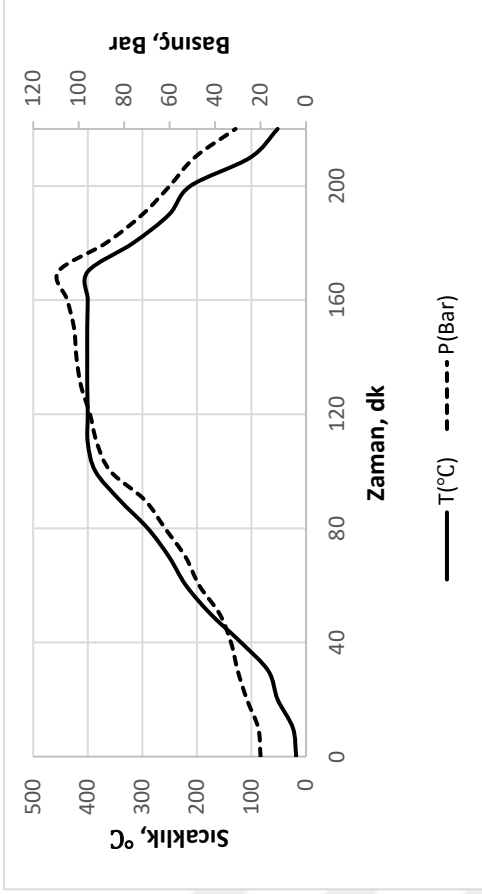
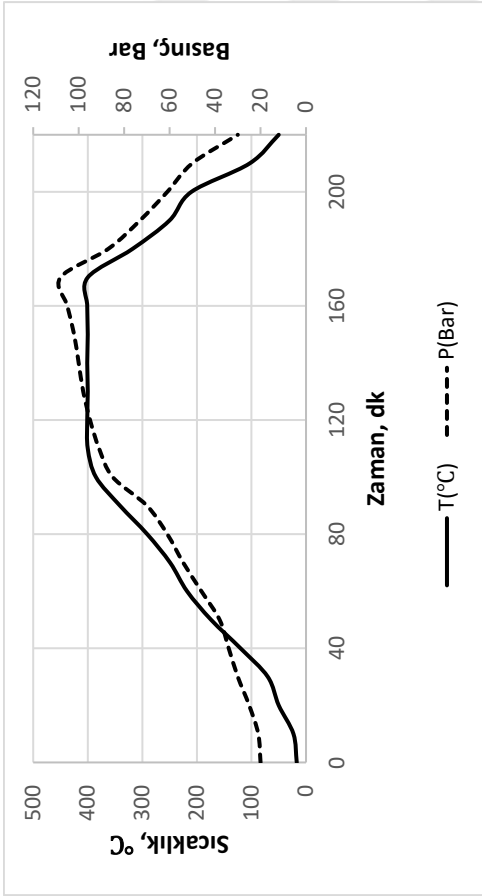
c)

d)

Şekil 8.1 : Tanecik boyutunun deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi
(Tanecik boyutu; **a:** 0.25 mm, **b:** 0.50 mm, **c:** 0,75 mm, **d:** 1,00 mm)

8.2.2 Katalizör türünün deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi

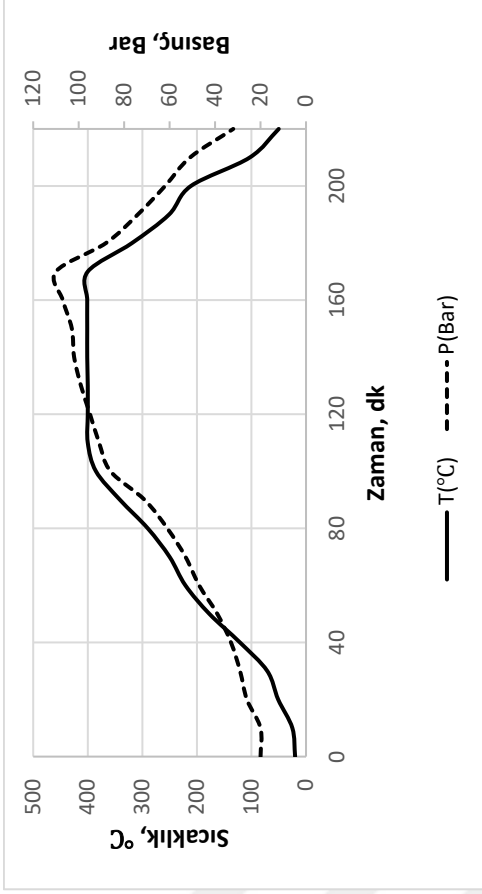
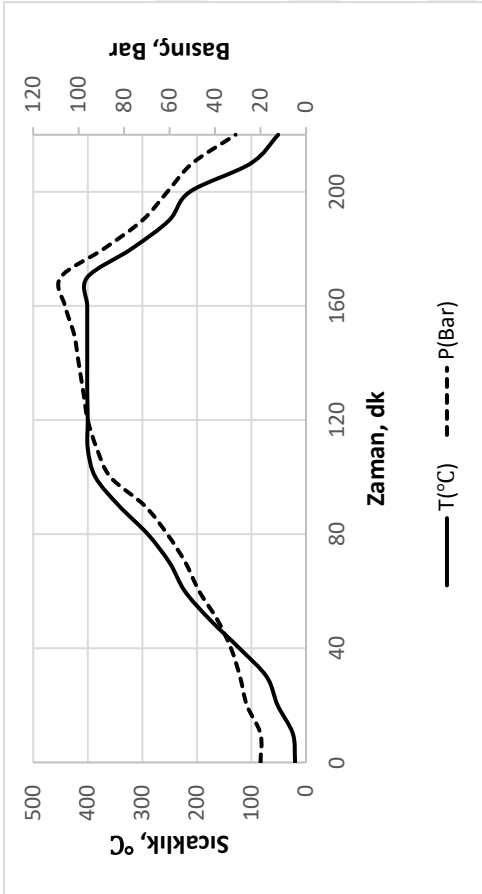
Sıvılaştırma deneylerinde uygun katalizör türünü seçmek ve bu seçilen katalizörün toplam dönüşüm ve sıvı ürün verimi üzerine katkısını belirlemek için çeşitli katalizör türleri kullanılarak sıvılaştırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Katalizör türü olarak; Boraks Pentahidrat (Etibor-48, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Etidot-67 ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Bor Oksit (B_2O_3 camsı ve amorf formda), Susuz Boraks (Etibor-68, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$), Sodyum Perborat Tetrahidrat ($\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve Boraks Dekahidrat (Kristal, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) kullanılmıştır. Bu katalizörlerin % 3 derişimi kullanılarak belirlenen uygun proses şartlarında (Çizelge 7.3'te verilmiştir) sıvılaştırma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Çeşitli katalizör türlerinin deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi Şekil 8.2'de verilmiştir. Şekil 8.2'de görüleceği üzere, katalizör türünün değişmesi ile sıvılaştırma işlemleri süresince zamanın fonksiyonu olarak sıcaklık ve basınç değişimlerinde önemli ölçüde bir değişimin olmadığı gözlemlenmiştir. Kullanılan katalizör türlerinin benzer bor mineralleri olması ve derişim dahil diğer proses parametrelerinin aynı olması deney süresince sıcaklık ve basınç değişimi üzerinde etkili olmaması beklenen bir sonuç olduğu ileri sürülebilir.



c)

d)

Şekil 8.2 : Katalizör türünün deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi (Katalizör türü; **a:** Boraks Pentahidrat (Etibor-48, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), **b:** Etidot-67 ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), **c:** Bor Oksit (B_2O_3 amorf formda), **d:** Bor Oksit (B_2O_3 camı formda))



f)

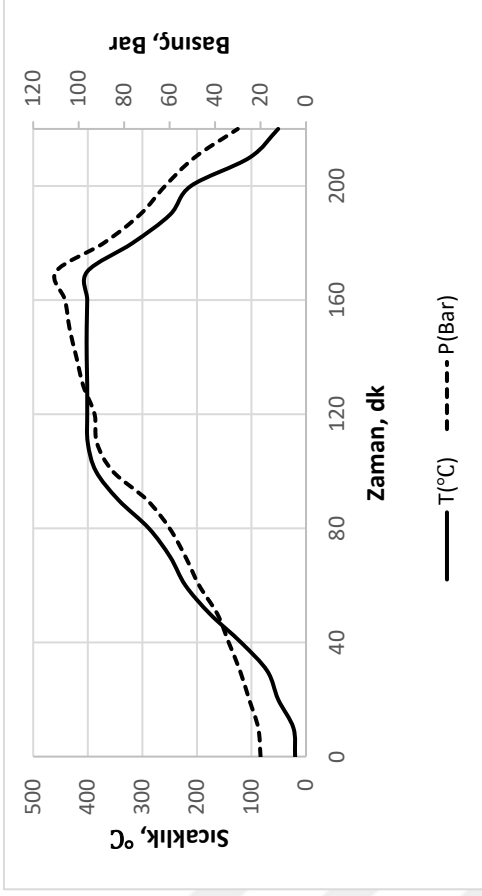
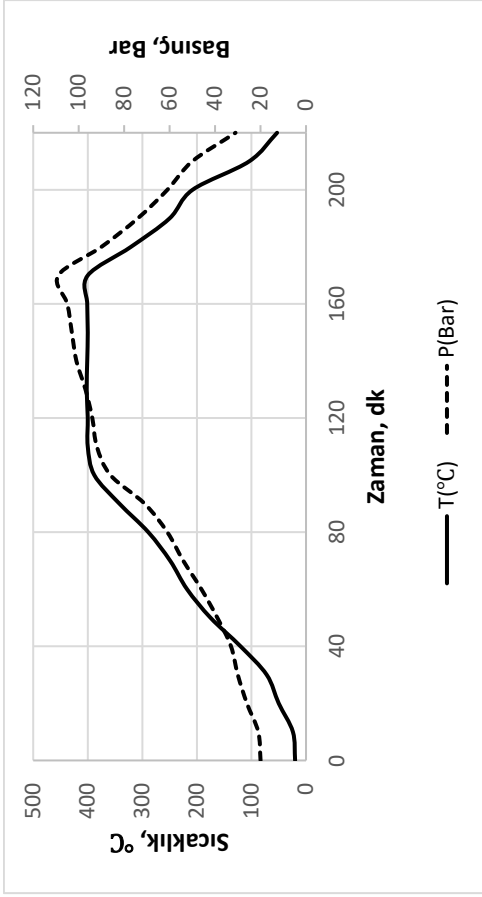
e)

g)

Şekil 8.2 (devam) : Katalizör türünün deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi (Katalizör türü; **e:** Susuz Boraks (Etibor-68, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$), **f:** Sodyum Perborat Tetrahidrat ($\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), **g:** Boraks Dekahidrat (Kristal, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$))

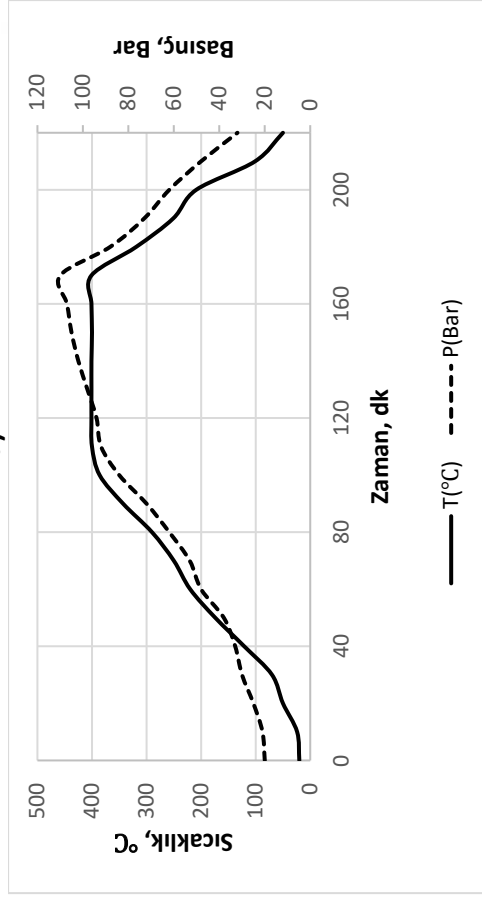
8.2.3 Katalizör derişiminin deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi

Sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen toplam dönüşüm sonuçlarına göre, uygun katalizör türü olarak Boraks Dekahidrat (Kristal, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) seçilmiştir. Katalizör derişiminin dönüşüm üzerindeki etkisinin belirlenmesi için Boraks Dekahidrat (Kristal, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)'ın % 3, % 6, % 9 ve % 12'lik derişimlerinde belirlenen proses şartlarında sıvılaştırma işlemleri gerçekleştirilmiştir (Çizelge 7.3). Katalizör derişiminin deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi Şekil 8.3'te verilmiştir. Şekil 8.3'te görüleceği üzere, katalizör derişiminin % 3'ten % 12'ye kadar artırılması sonucunda sıvılaştırma işlemi süresince zamanın fonksiyonu olarak sıcaklık ve basınç değişimlerinde önemli ölçüde bir değişim olmamıştır. Özellikle, daha önce de belirtildiği üzere, katalizör derişimi dışındaki diğer proses parametrelerinin sabit olması deney esnasındaki basınç ve sıcaklık değişimleri üzerinde önemli ölçüde etkili olmamıştır. Sıvılaştırma işlemlerinde hammadde türüne bağlı olmak üzere, parçalanma önemli ölçüde 350-375 °C'den itibaren başlamaktadır. Dolayısıyla, reaksiyon süresince sıcaklık ve basınç değişimlerinin belirtilen koşullardan sonra gerçekleşmesi beklenmektedir. Zaten, değişken katalizör derişimi koşullarında diğer proses parametreleri değişmediği için zamanla reaksiyon ortamının basınç ve sıcaklık değişimlerinde de önemli bir değişiklik beklenmemektedir.



a)

b)



c)

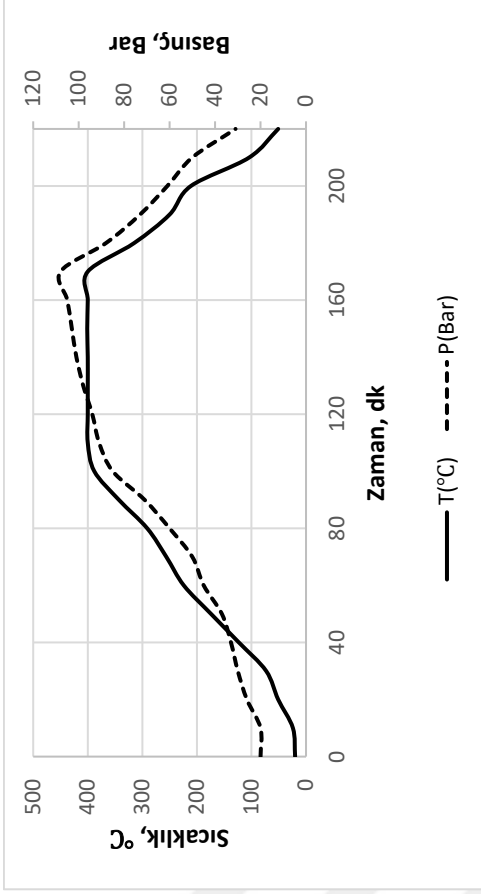
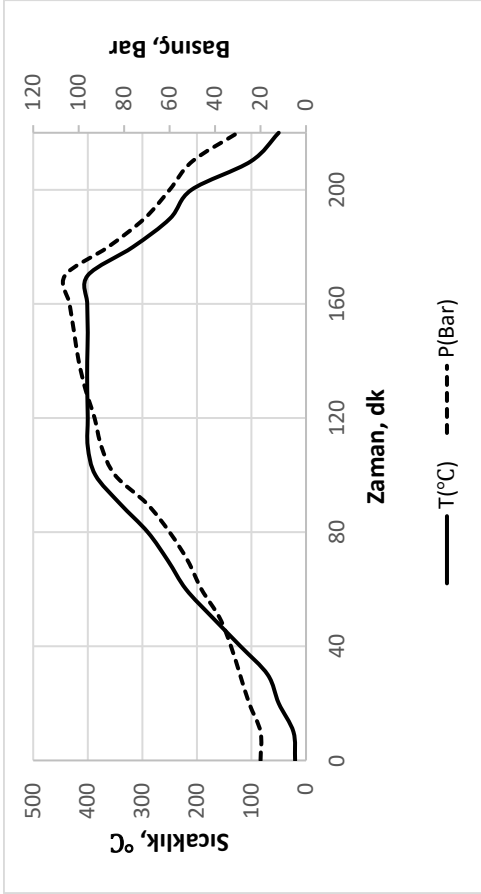
d)

Şekil 8.3 : Katalizör derişiminin deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi

(Katalizör derişimi; **a:** % 3, **b:** % 6, **c:** % 9, **d:** % 12)

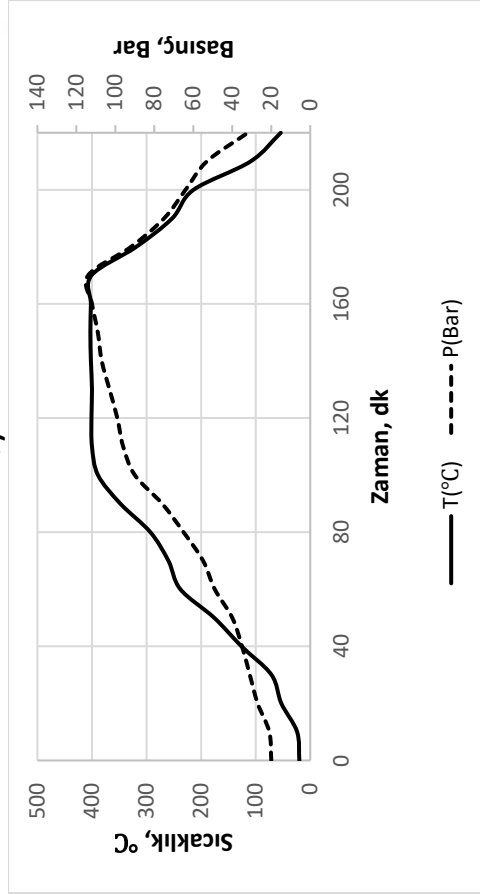
8.2.4 Çözücü/katı oranının deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi

Çözücü/katı oranının toplam dönüşüm ve sıvı ürün verimi üzerine etkisini incelemek için dört farklı (1/1, 3/1, 4/1 ve 6/1) oranda belirlenen proses şartlarında sıvılaştırma deneyleri yapılmıştır (Çizelge 7.3). Çözücü/katı oranının 1/1'den 6/1'e artması sonucunda deney süresince sıcaklık ve basınç değişimleri Şekil 8.4'te gösterilmiştir. Çözücü/katı oranının 1/1'den 6/1'e artması sonucunda sıvılaştırma deneyi süresince zamanın fonksiyonu olarak sıcaklık ve basınç değişimlerinde kısmi değişimler gözlemlenmiştir. Çözücü/katı oranının 1/1'den 3/1'e artmasıyla zamana bağlı sıcaklık ve basınç değerlerinde önemli değişimler gözlemlenmezken, çözücü/katı oranının 3/1'den 6/1'e artması ile hem sıcaklık hem de basınç değişimlerinde kısmi artışlar olmuştur. Sıvılaştırma işlemlerinde çözücü miktarının artması sıvılaştırma prosesinde hem homojenizasyonun daha etkin sağlanması hem de reaksiyon esnasında oluşan serbest radikallerin etkin bir şekilde hidrojen verici çözücü tarafından doyurulması sonucunda reaksiyon basınç ve sıcaklığında kısmi değişimlere neden olabilir.



a)

b)



c)

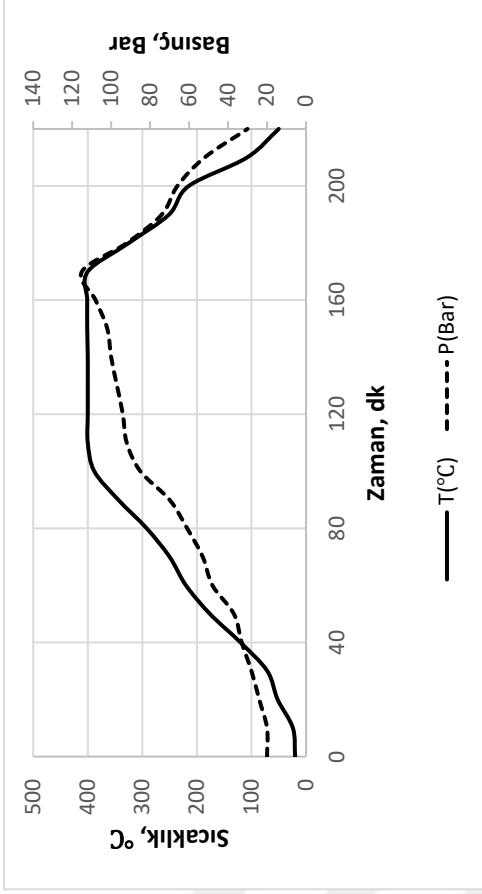
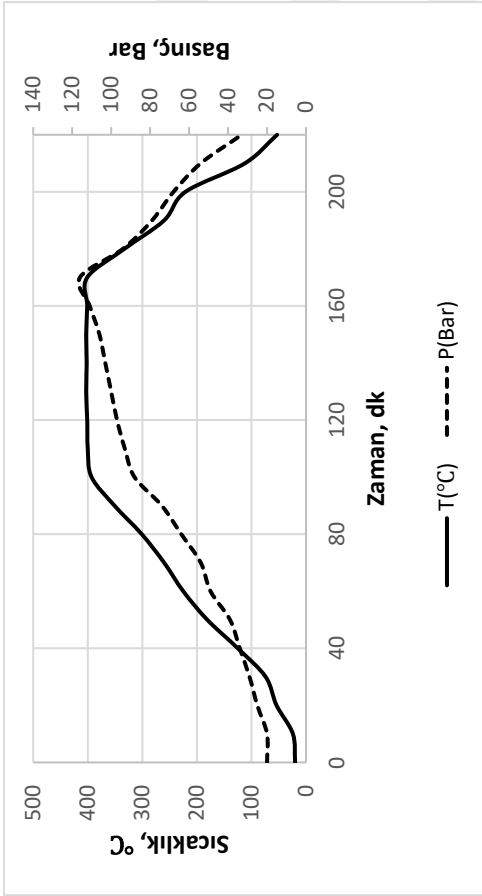
d)

Şekil 8.4 : Çözücü/katı oranının deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi

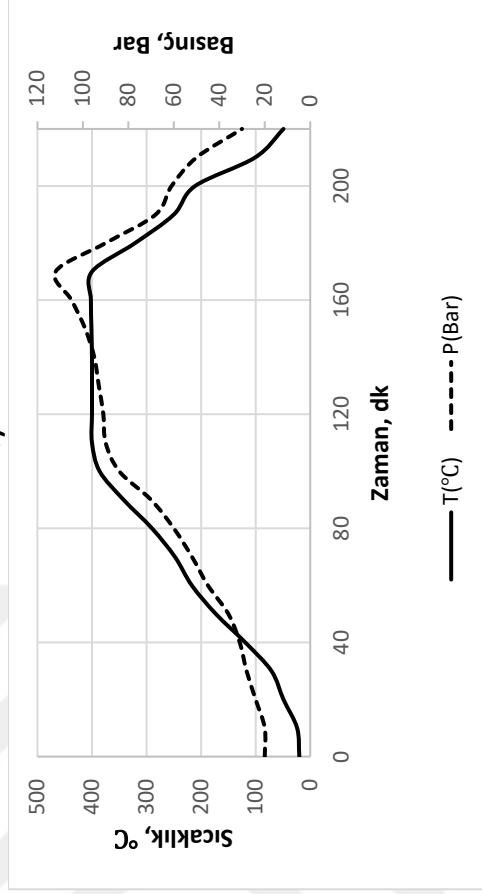
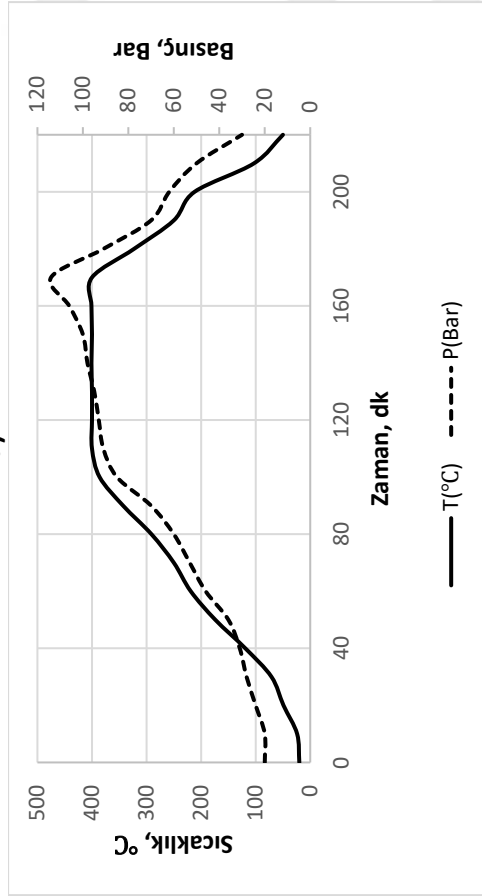
(Çözücü/katı oranı; a: 1/1, b: 3/1, c: 4/1, d: 6/1)

8.2.5 Biyokütle/kömür oranının deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi

Biyokütle/kömür oranının toplam dönüşüm ve sıvı ürün verimi üzerine etkisini incelemek için dört farklı (1/1, 1/2, 1/3 ve 1/4) oranda belirlenen proses şartlarında sıvılaştırma deneyleri yapılmıştır (Çizelge 7.3). Biyokütle/kömür oranının 1/4'ten 1/1'e artması sonucunda sıvılaştırma deneyi süresince sıcaklık ve basınç değişimleri Şekil 8.5'te gösterilmiştir. Biyokütle/kömür oranının 1/4'ten 1/1'e artması sonucunda gerçekleştirilen sıvılaştırma işlemleri süresince zamanın fonksiyonu olarak sıcaklık ve basınç değişimlerinde kısmi değişimler gözlemlenmiştir. Kömür ve biyokütlenin birlikte sıvılaştırma işlemlerinde biyokütle oranının artması sıvılaştırma prosesinin daha ılıman koşullar altında gerçekleşmesini sağlamaktadır. Aynı zamanda, birlikte sıvılaştırma işlemlerinde biyokütle miktarının artması sıvılaştırma hızını artıracığından, reaksiyon basınç ve sıcaklığında da kısmi değişimlere neden olabilmektedir.



92

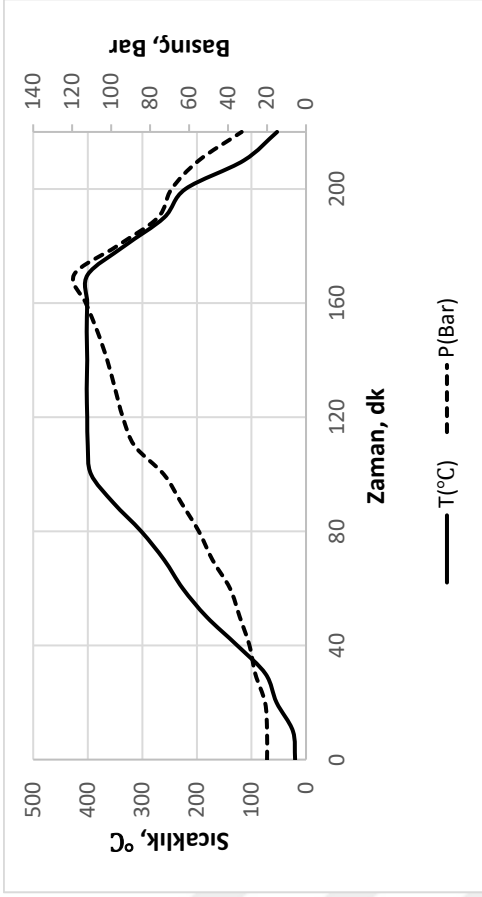
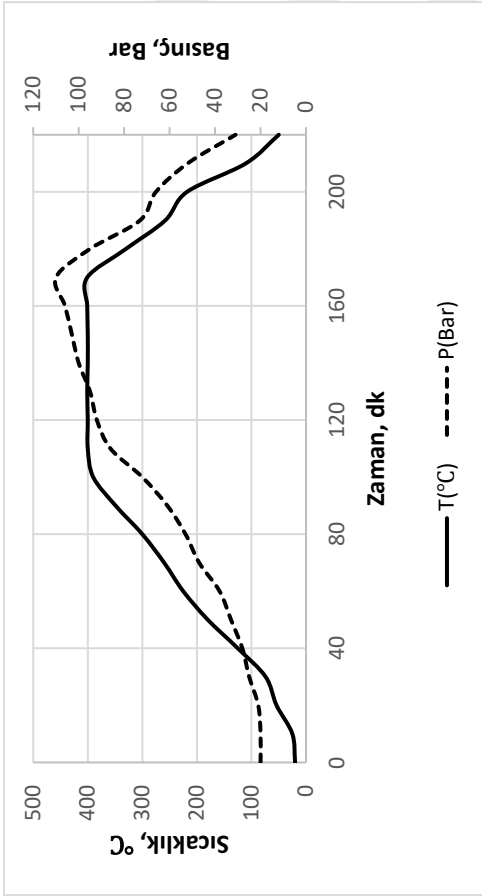


Şekil 8.5 : Biyokütle/kömür oranının deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi
(Biyokütle/kömür oranı; **a:** 1/1, **b:** 1/2, **c:** 1/3, **d:** 1/4)

8.2.6 Karıştırma hızının deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi

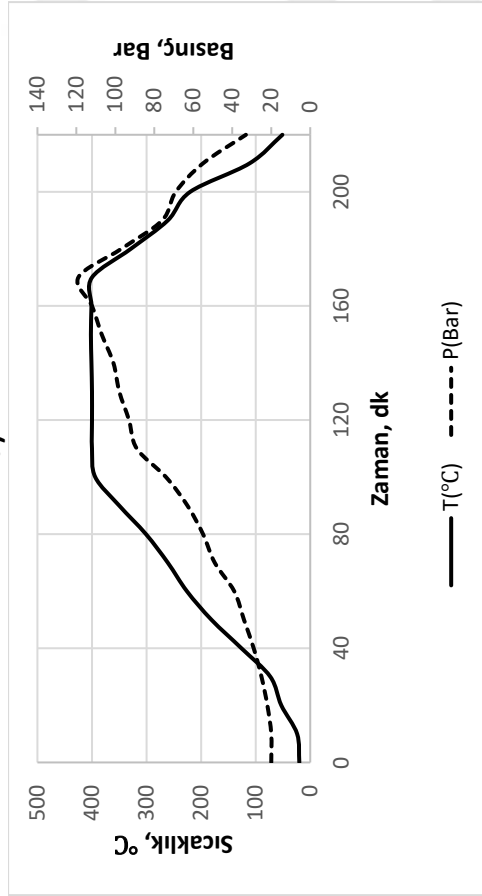
Sıvılaştırma işleminde karıştırma hızının toplam dönüşüm ve sıvı ürün verimi üzerine etkisini incelemek üzere 400, 800, 1200 ve 1600 rpm karıştırma hızlarında belirlenen proses şartlarında sıvılaştırma deneyleri yapılmıştır (Çizelge 7.3). Karıştırma hızının 400 rpm'den 1600 rpm'ye artması sonucunda gerçekleşen sıvılaştırma işlemlerinde deney süresince sıcaklık ve basınç değişimleri Şekil 8.6'da gösterilmiştir. Şekil 8.6'da görüleceği üzere, karıştırma hızının artması ile sıvılaştırma işlemleri süresince zamanın fonksiyonu olarak sıcaklık ve basınç değişimlerinde kısmi değişimler gözlemlenmiştir. Özellikle, yüksek karıştırma hızlarında kütle ve ısı dirençlerinin azalması sonucunda sıvılaştırma reaksiyon hızındaki kısmi artışların sonucu olarak zamanla reaksiyon basıncı ve sıcaklığında kısmi artışlar olmuştur.





a)

b)



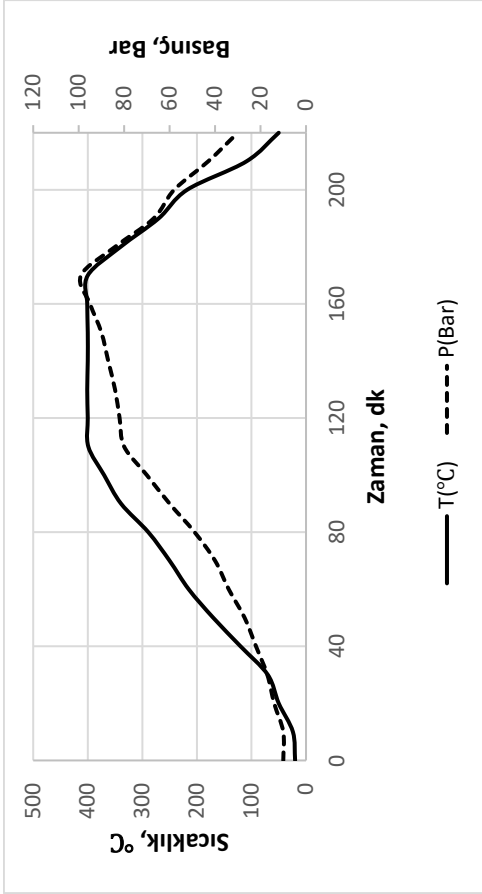
c)

d)

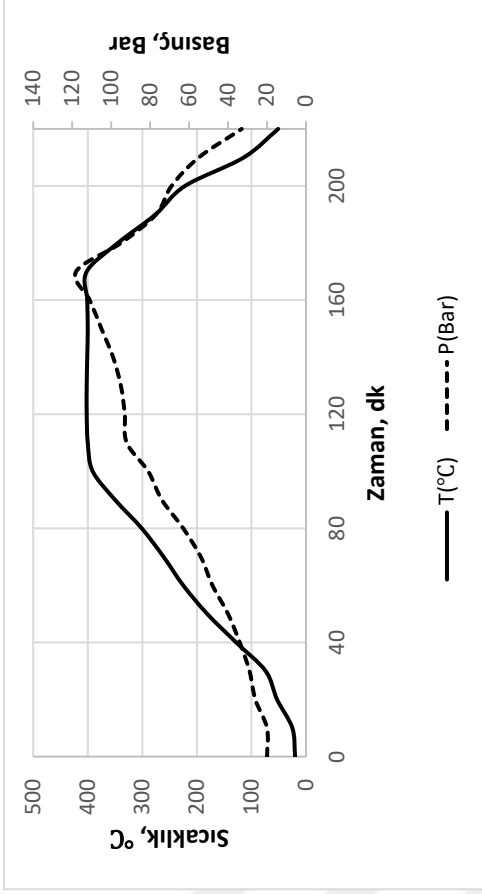
Şekil 8.6 : Karıştırma hızının deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi
(Karıştırma hızı; **a:** 400 rpm, **b:** 800 rpm, **c:** 1200 rpm, **d:** 1600 rpm)

8.2.7 Başlangıç azot basıncının deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi

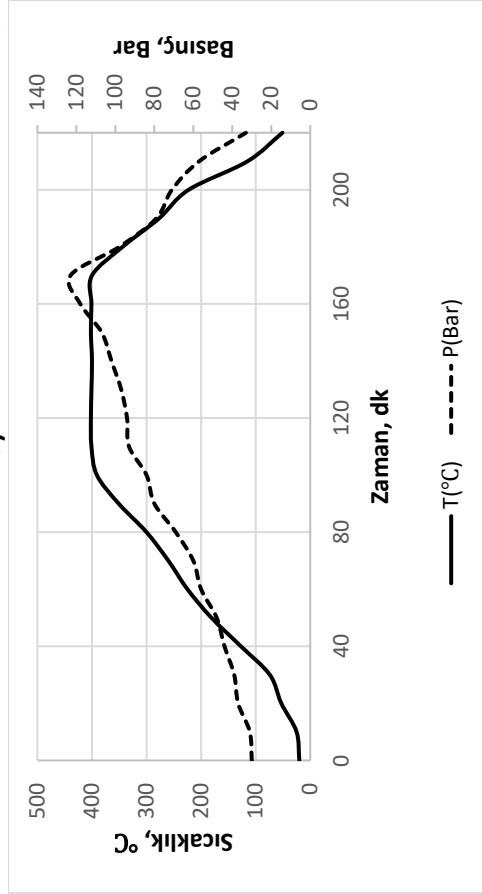
Başlangıç azot basıncının toplam dönüşüm ve sıvı ürün verimi üzerine etkisini incelemek üzere, 10, 20, 30 ve 50 bar başlangıç azot basıncı altında belirlenen proses şartlarında sıvılaştırma deneyleri yapılmıştır (Çizelge 7.3'te). Başlangıç azot basıncının sıvılaştırma işlemlerinde deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi Şekil 8.7'de gösterilmiştir. Şekil 8.7'de görüleceği üzere, başlangıç azot basıncının 10 bar'dan 50 bar'a artması sonucunda, sıvılaştırma işlemleri süresince zamanın fonksiyonu olarak sıcaklık ve basınç değişimlerinde kısmi değişimler gözlemlenmiştir. Başlangıç azot basıncının artması ile gerçekleştirilen sıvılaştırma işlemlerinde reaksiyon basıncı ve sıcaklığında kısmi artışlar meydana gelmiştir. Sıvılaştırma işlemlerinde başlangıç azot basıncı özellikle, sıvılaştırma esnasındaki difüzyon dirençlerini azaltması ve ortamdaki çözücü ve katalizörün kömür ve biyokütle gözeneklerine daha etkin bir şekilde girişini kolaylaştırmaktadır. Bu da reaksiyonun daha etkin bir şekilde gerçekleşmesini sağlamaktadır. Sıvılaştırma işlemi esnasında da reaksiyonun etkin bir şekilde başlaması ile hem sıcaklık hem de basınçta kısmi artışlar söz konusu olabilmektedir.



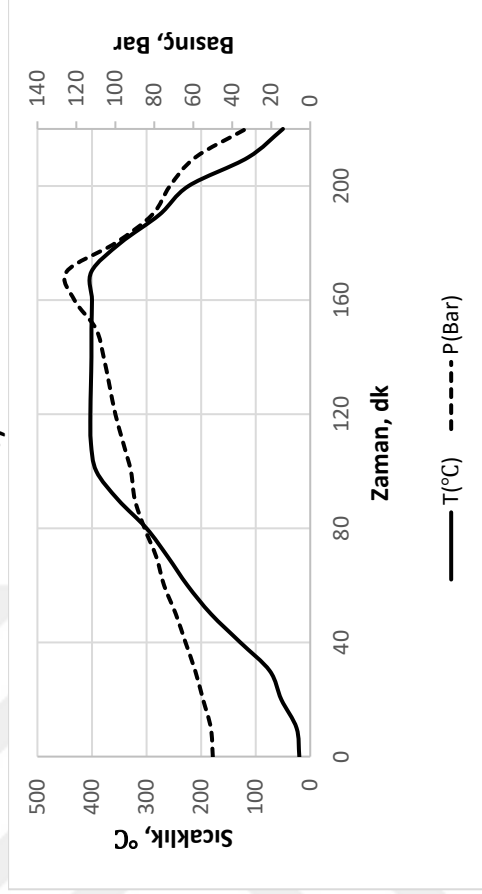
a)



b)



c)



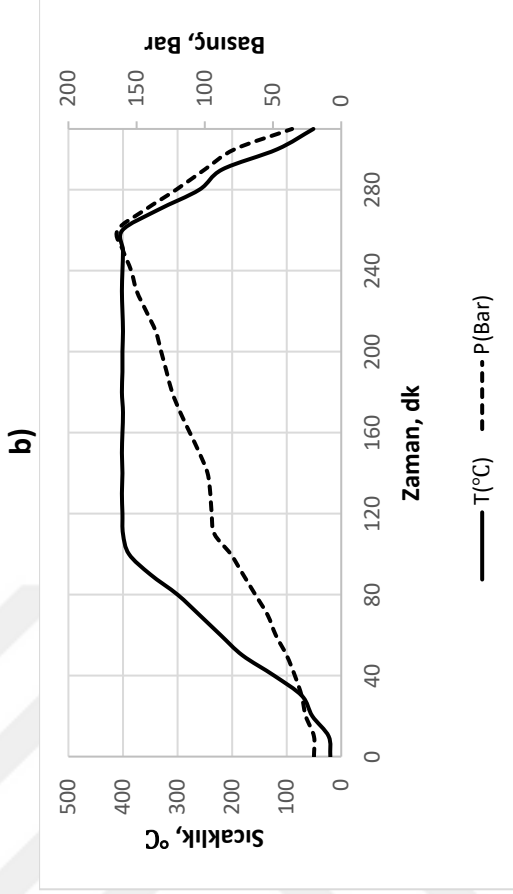
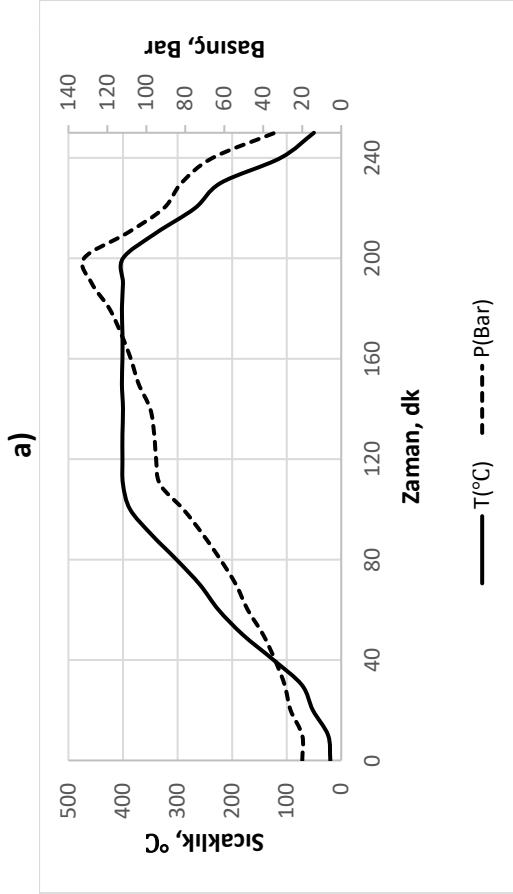
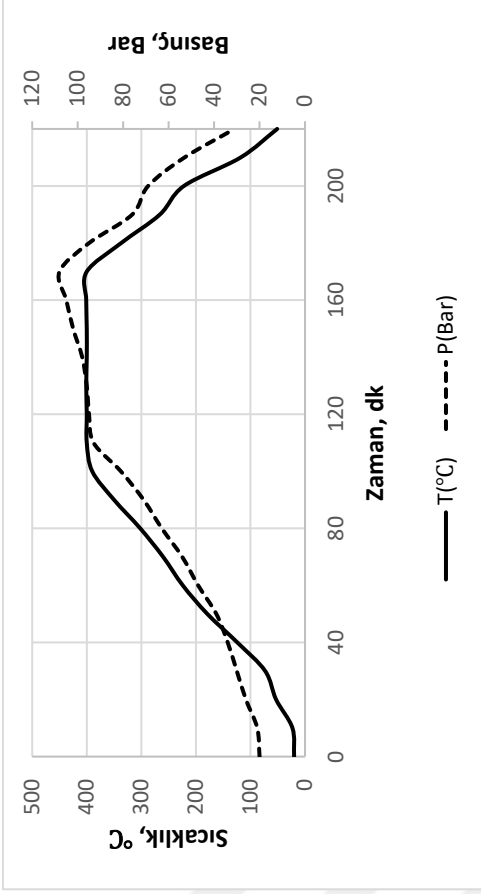
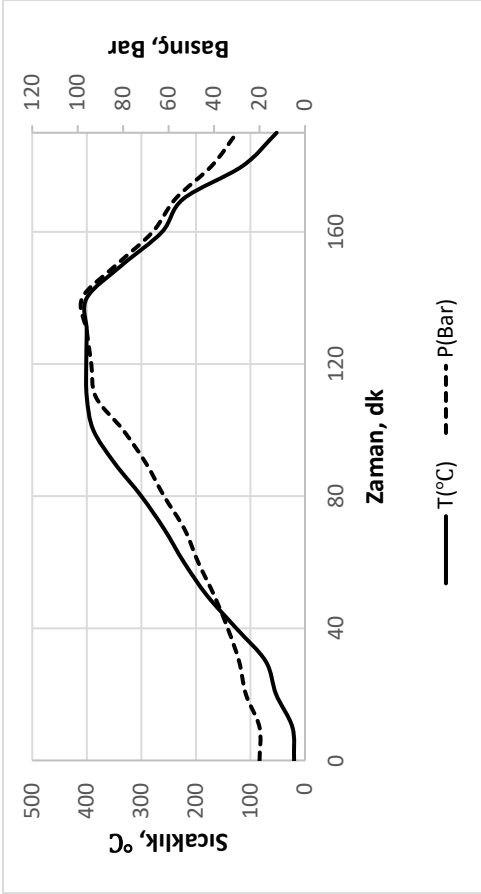
d)

Şekil 8.7 : Başlangıç azot basıncının deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi

(Başlangıç azot basıncı; **a:** 10 bar, **b:** 20 bar, **c:** 30 bar, **d:** 50 bar)

8.2.8 Reaksiyon süresinin deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi

Reaksiyon süresinin toplam dönüşüm ve sıvı ürün verimi üzerine etkisini incelemek için 30, 60, 90 ve 150 dk reaksiyon sürelerinde belirlenen proses şartlarında sıvılaştırma deneyleri yapılmıştır (Çizelge 7.3). Reaksiyon süresinin deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi Şekil 8.8'de gösterilmiştir. Şekil 8.8'de görüleceği üzere, reaksiyon süresinin 30 dk'dan 150 dk'ya artırılması sonucunda gerçekleştirilen sıvılaştırma işlemleri süresince zamanın fonksiyonu olarak sıcaklıkta kısmi değişimler olurken, basınçta önemli artışlar gözlemlenmiştir. Reaksiyon süresinin artması ile reaksiyon ortam basıncında önemli artışlar gerçekleşmiştir. Reaksiyon süresinin 30 dk'dan 150 dk'ya artması reaksiyon ortam basıncı 98 bar'dan 164 bar'a kadar artmıştır. Etkin bir sıvılaştırma işlemi için reaksiyon süresinin uygun olması gerekir. Sıvılaştırma işleminde kullanılan hammaddelere göre reaksiyon süresinin belirlenmesi gerekmektedir. Sıvılaştırma işlemlerinde katı hammaddelerin parçalanarak serbest radikallere etkin bir şekilde dönüşebilmesinde reaksiyon süresi önemlidir. Özellikle, reaksiyon süresinin artması sonucunda bu parçalanmanın daha hızlı bir şekilde gerçekleşerek oluşan sıvı ürünlerin de gazlara dönüşmesi sonucunda reaksiyon ortam basıncında artışlara neden olmaktadır.

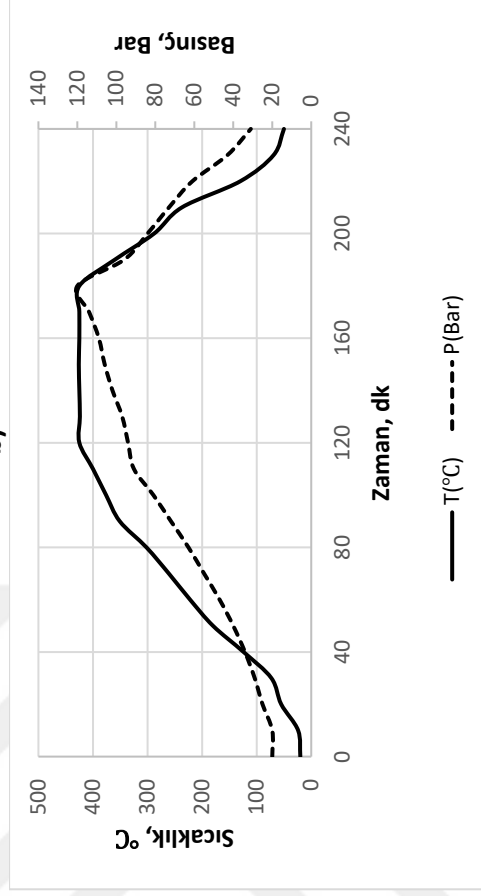
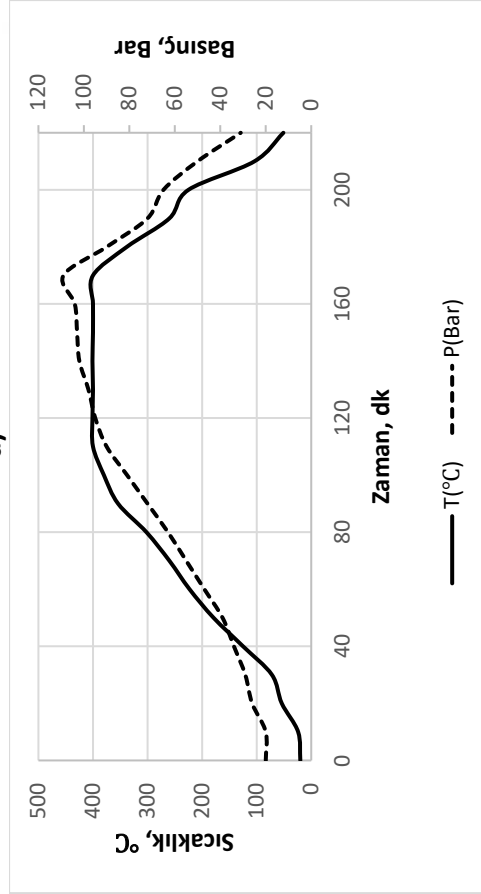
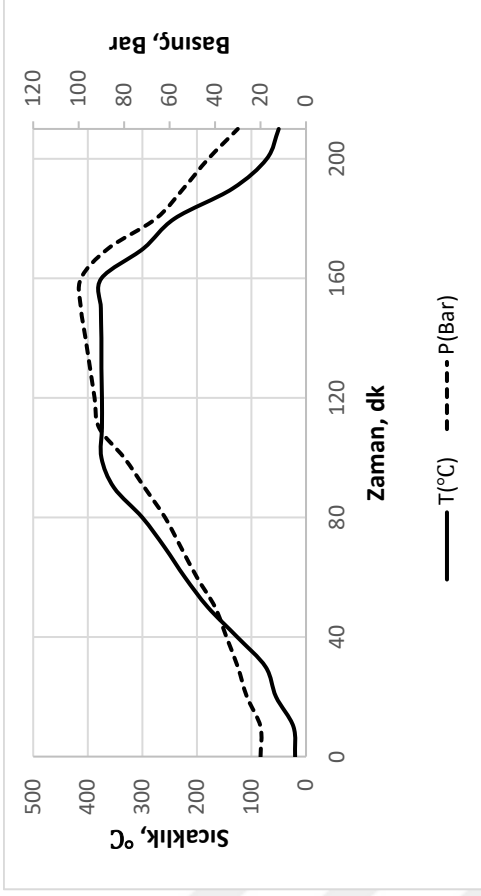
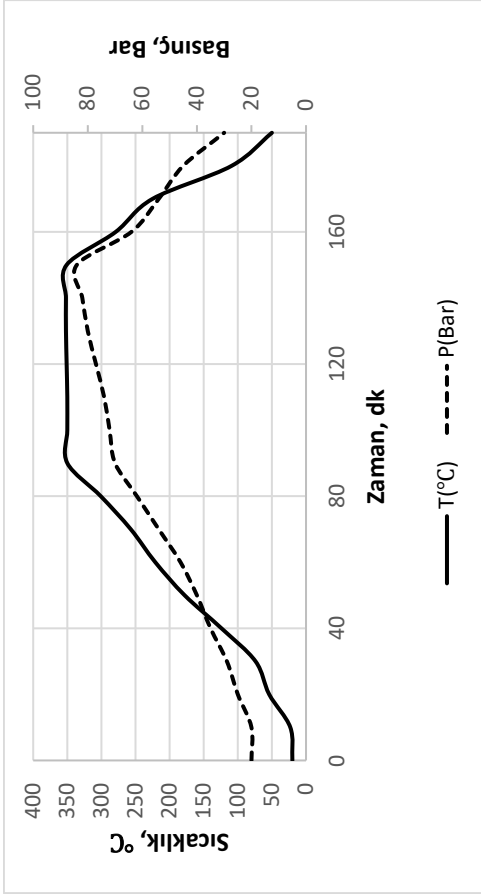


Şekil 8.8 : Reaksiyon süresinin deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi

(Reaksiyon süresi; **a:** 30 dk, **b:** 60 dk, **c:** 90 dk, **d:** 150 dk)

8.2.9 Reaksiyon sıcaklığının deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi

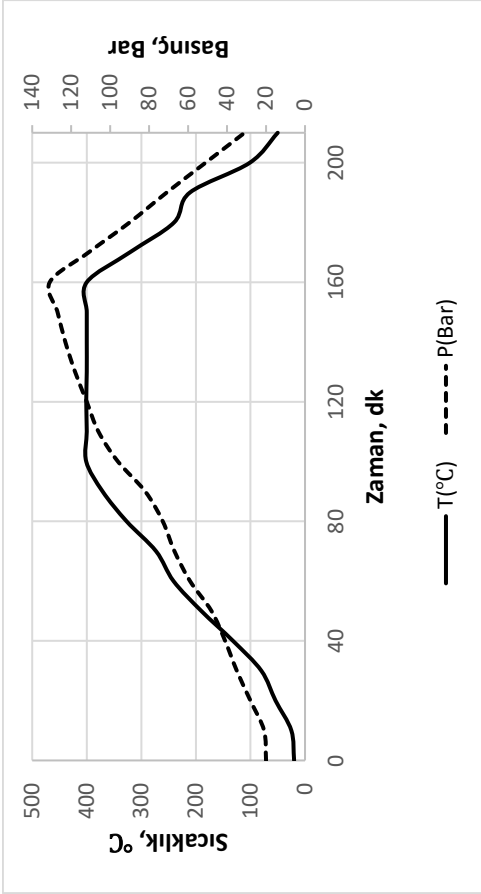
Reaksiyon sıcaklığının toplam dönüşüm ve sıvı ürün verimi üzerine etkisini incelemek için 350, 375, 400 ve 425 °C reaksiyon sıcaklıklarında belirlenen proses şartlarında sıvılaştırma deneyleri yapılmıştır (Çizelge 7.3). Reaksiyon sıcaklığının deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi Şekil 8.9'da gösterilmiştir. Şekil 8.9'da görüleceği üzere, reaksiyon sıcaklığının 350 °C'den 425 °C'ye artırılması ile gerçekleştirilen sıvılaştırma işlemleri süresince zamanın fonksiyonu olarak sıcaklık değişimlerinde önemli ölçüde bir değişim gözlemlenmezken, basınç değişimlerinde önemli değişimler gözlemlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının 350 °C'den 425 °C'ye artırılması ile reaksiyon ortam basıncı 84 bar'dan 120 bar'a artmıştır. Sıvılaştırma işlemlerinin uygun bir reaksiyon sıcaklığında yapılması sıvılaştırma verimi açısından önemlidir. Sıvılaştırmada kullanılan hammaddelere bağlı olmak üzere, etkin bir parçalanmanın başlayabilmesi için uygun reaksiyon sıcaklığında çalışılması gerekir. Bu çalışmada da görüldüğü üzere, düşük reaksiyon sıcaklıklarında parçalanmanın yavaş olması nedeniyle reaksiyon ortam basıncında önemli değişimler gözlenmezken, yüksek reaksiyon sıcaklıklarında önemli artışlar gerçekleşmiştir. Reaksiyon sıcaklığının artması ile hem daha etkin bir parçalanmanın gerçekleşmesi hem de oluşan sıvı ürünlerin de gazlara dönüşmesi sonucunda reaksiyon ortam basıncında artışlara neden olduğu ileri sürülebilir.



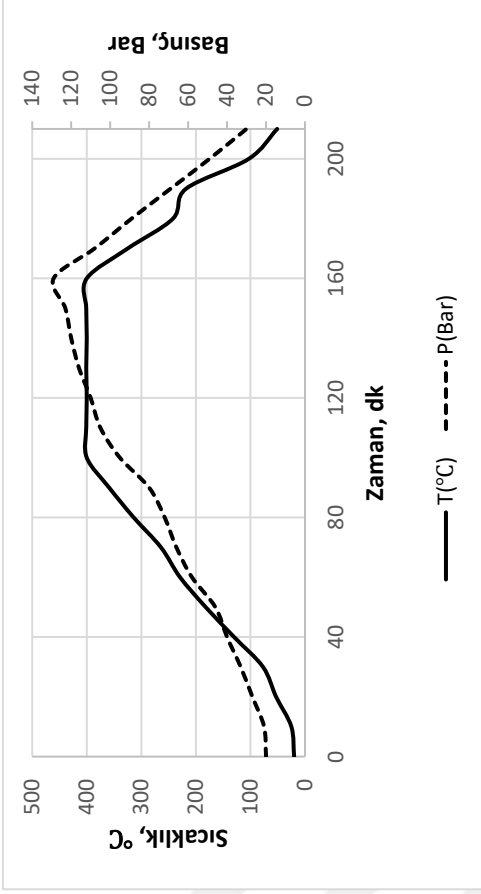
Şekil 8.9 : Reaksiyon sıcaklığının deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi
(Reaksiyon sıcaklığı; **a:** 350 °C, **b:** 375 °C, **c:** 400 °C, **d:** 425 °C)

8.2.10 Biyokütlenin katalitik ve katalitik olmayan sıvılaştırma deneylerinin sıcaklık ve basınç değişimleri

Biyokütlenin katalitik ve katalitik olmayan şartlarda toplam dönüşüm ve sıvı ürün verimi üzerine etkisini incelemek için belirlenen proses şartlarında sıvılaştırma deneyleri yapılmıştır (Çizelge 7.3). Biyokütlenin hem katalitik hem de katalitik olmayan koşullarda sıvılaştırılması sonucunda deney süresince sıcaklık ve basınç değişimleri Şekil 8.10'da gösterilmiştir. Şekil 8.10'da görüleceği üzere, biyokütlenin katalitik ve katalitik olmayan koşullarda sıvılaştırılması esnasında deney süresince zamanın bir fonksiyonu olarak reaksiyon ortam sıcaklığı ve basıncında kısmi değişimler gözlemlenmiştir. Özellikle, katalitik koşullardaki sıvılaştırma işleminde reaksiyon ortam basıncında kısmi artışlar olmuştur. Sıvılaştırma işleminde katalizör kullanılması ile sıvılaştırma esnasında oluşan serbest radikallere hidrojen transferi önemli ölçüde katalizör üzerinden gerçekleşmektedir. Aynı zamanda, oluşan ağır fraksiyonların daha hafif fraksiyonlara parçalanması sonucunda basınçta kısmi artışlar olabilmektedir.



a)



b)

Şekil 8.10 : Biyokütlenin katalitik ve katalitik olmayan sıvılaştırma deney süresince sıcaklık ve basınç üzerine etkisi
(a: Katalitik, b: Katalitik olmayan)

8.3 Sıvılaştırma Deney Sonuçları

Sıvılaştırma deneyleri sonucunda elde edilen çar verimleri ve toplam dönüşümler Çizelge 8.2’de verilmiştir. Deney sonucunda elde edilen çar verimleri, gaz hacimleri, toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimleri ise Çizelge 8.3’te gösterilmiştir.

Çizelge 8.2 : Sıvılaştırma deney koşulları ve sonuçları.

Deney No	T (°C)	t (dk)	Ç/K oranı	B/L oranı	Tanecik boyutu (mm)	Katalizör derişimi (%)	Katalizör türü	Karıştırma hızı (devir/dk)	Başlangıç azot basıncı (bar)	Çar Verimi (% kkt)	Toplam Dönüşüm (% kkt)
1	400	60	3	-	0,25	-	-	400	20	37,42	62,58
2	400	60	3	-	0,50	-	-	400	20	39,52	60,48
3	400	60	3	-	0,75	-	-	400	20	40,02	59,98
4	400	60	3	-	1,00	-	-	400	20	40,84	59,16
5	400	60	3	-	0,25	3	Boraks Pentahidrat	400	20	31,86	68,14
6	400	60	3	-	0,25	3	Disodyum Oktaborat Tetrahidrat	400	20	35,82	64,18
7	400	60	3	-	0,25	3	Bor Oksit (Amorf)	400	20	37,01	62,99
8	400	60	3	-	0,25	3	Bor Oksit (Camsı)	400	20	36,01	63,99
9	400	60	3	-	0,25	3	Susuz Boraks	400	20	34,13	65,87
10	400	60	3	-	0,25	3	Sodyum Perborat Tetrahidrat	400	20	32,89	67,11
11	400	60	3	-	0,25	3	Boraks Dekahidrat	400	20	29,87	70,13
12	400	60	3	-	0,25	3	Boraks Dekahidrat	400	20	29,81	70,19
13	400	60	3	-	0,25	6	Boraks Dekahidrat	400	20	28,53	71,47
14	400	60	3	-	0,25	9	Boraks Dekahidrat	400	20	26,96	73,04
15	400	60	3	-	0,25	12	Boraks Dekahidrat	400	20	28,12	71,88
16	400	60	1	-	0,25	9	Boraks Dekahidrat	400	20	30,46	69,54
17	400	60	3	-	0,25	9	Boraks Dekahidrat	400	20	25,82	74,18
18	400	60	4	-	0,25	9	Boraks Dekahidrat	400	20	27,66	72,34
19	400	60	6	-	0,25	9	Boraks Dekahidrat	400	20	26,96	73,04
20	400	60	3	1/1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	400	20	22,16	77,84
21	400	60	3	1/2	0,25	9	Boraks Dekahidrat	400	20	26,98	73,02
22	400	60	3	1/3	0,25	9	Boraks Dekahidrat	400	20	28,77	71,23
23	400	60	3	1/4	0,25	9	Boraks Dekahidrat	400	20	29,80	70,20
24	400	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	400	20	23,98	76,02
25	400	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20	22,51	77,49
26	400	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	1200	20	23,12	76,88
27	400	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	1600	20	22,87	77,13
28	400	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	10	25,13	74,87
29	400	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20	22,41	77,59

Çizelge 8.2 (devam) : Sıvılaştırma deney koşulları ve sonuçları.

30	400	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	30	21,87	78,13
31	400	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	50	20,17	79,83
32	400	30	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20	58,86	41,14
33	400	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20	21,95	78,05
34	400	90	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20	20,89	79,11
35	400	150	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20	20,16	79,84
36	350	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20	69,02	30,98
37	375	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20	54,59	45,41
38	400	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20	20,57	79,43
39	425	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20	18,86	81,14
40	400	60	3	B	-	9	Boraks Dekahidrat	800	20	18,42	76,45
41	400	60	3	B	-	-	Boraks Dekahidrat	800	20	25,58	74,34

T: Sıcaklık; t: Süre; Ç/K: Çözücü/Katı; B/L: Biyokütle/Linyit, B: Besleme sadece biyokütleden ibarettir.

Çizelge 8.3 : Sıvılaştırma işlemi sonunda elde edilen çar verimleri, toplam dönüşüm, sıvı ürün verimleri ve gaz hacimleri.

Deney No	Çar Verimi (% , kkt)	Toplam Dönüşüm (% , kkt)	PAS + AS Verimi (% , kkt)	Yağ + Gaz Verimi (% , kkt)	Gaz Hacmi (L)
1	37,42	62,58	23,86	38,72	15,0
2	39,52	60,48	24,35	36,13	14,5
3	40,02	59,98	24,83	35,15	14,5
4	40,84	59,16	23,29	35,87	14,5
5	31,86	68,14	28,16	39,98	13,5
6	35,82	64,18	30,77	33,41	13,0
7	37,01	62,99	27,33	35,66	15,5
8	36,01	63,99	32,45	31,54	16,5
9	34,13	65,87	25,76	40,11	15,0
10	32,89	67,11	27,64	39,47	15,5
11	29,87	70,13	27,22	42,91	17,0
12	29,81	70,19	27,67	42,52	16,5
13	28,53	71,47	27,73	43,74	16,0
14	26,96	73,04	28,09	44,95	17,0
15	28,12	71,88	27,75	44,13	17,0
16	30,46	69,54	27,02	42,52	12,5
17	25,82	74,18	28,87	45,31	17,5
18	27,66	72,34	31,29	41,05	18,5
19	26,96	73,04	32,39	40,65	19,5
20	22,16	77,84	29,19	48,65	25,0
21	26,98	73,02	26,99	46,03	23,5
22	28,77	71,23	26,88	44,35	20,5
23	29,80	70,20	28,59	41,61	20,0
24	23,98	76,02	27,99	48,03	21,5
25	22,51	77,49	28,34	49,15	23,0
26	23,12	76,88	28,44	48,44	22,5
27	22,87	77,13	29,18	47,95	23,5
28	25,13	74,87	33,85	41,02	19,5
29	22,41	77,59	28,18	49,41	22,5
30	21,87	78,13	31,90	46,23	24,0
31	20,17	79,83	39,49	40,34	25,5

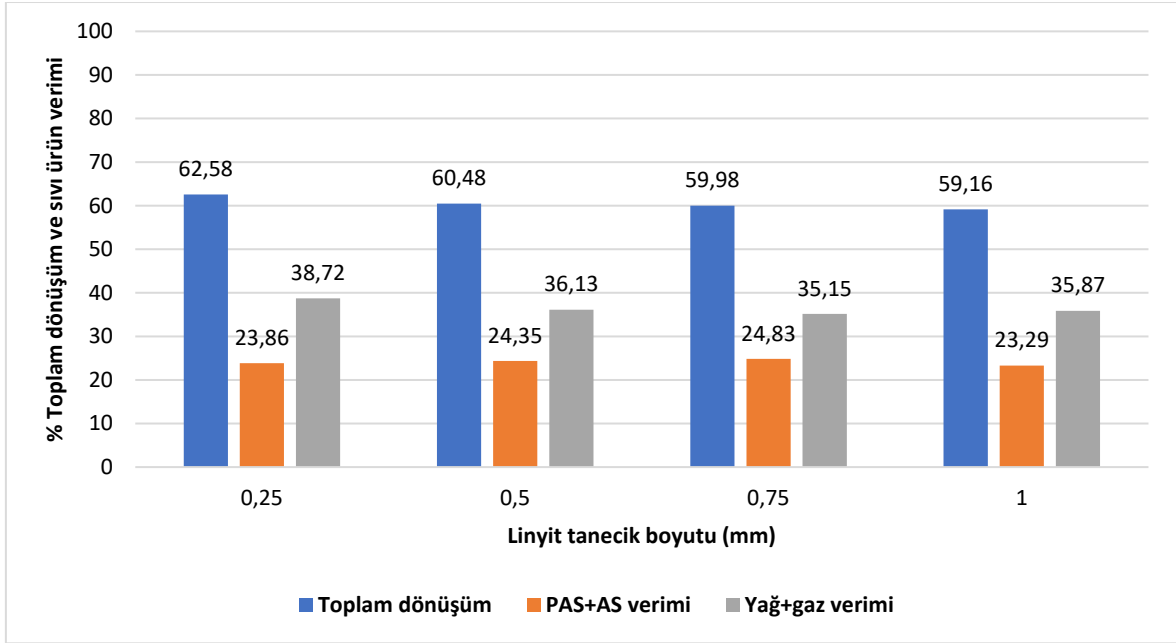
Çizelge 8.3 (devam) : Sıvılaştırma işlemi sonunda elde edilen çar verimleri, toplam dönüşüm, sıvı ürün verimleri ve gaz hacimleri.

32	58,86	41,14	40,93	17,93	8,5
33	21,95	78,05	28,53	49,52	23,0
34	20,89	79,11	36,90	42,21	26,5
35	20,16	79,84	39,19	40,65	30,5
36	69,02	30,98	27,80	3,18	7,0
37	54,59	45,41	40,90	4,51	8,5
38	20,57	79,43	27,53	51,90	22,0
39	18,86	81,14	29,66	51,48	37,0
40	18,42	76,45	18,92	57,53	25,0
41	25,58	74,34	23,05	51,29	28,5

8.3.1 Linyit tanecik boyutunun toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimi üzerine etkisi

Linyit tanecik boyutunun toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimi üzerine etkisini incelemek üzere, 0,25, 0,50, 0,75 ve 1,00 mm tanecik boyutlarında belirli proses koşullarında (sıcaklık 400 °C, çözücü/katı oranı 3/1, başlangıç azot basıncı 20 bar ve reaksiyon süresi 60 dk) sıvılaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen çar verimleri, gaz hacimleri, toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimleri Çizelge 8.3'te verilmiş, toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimleri ise Şekil 8.11'de gösterilmiştir. Şekil 8.11'de görüleceği üzere, tanecik boyutunun 0,25 mm'den 1,00 mm'ye artması sonucunda toplam dönüşümde kısmi azalma, PAS+AS verimlerinde önemli bir değişim olmamıştır. Tanecik boyutunun 0,25 mm'den 1,0 mm'ye artması ile toplam dönüşüm % 62,58'den % 59,16'ya azalmış, yağ+gaz verimleri % 38,72'den % 35,87'ye azalmış, PAS+AS verimleri ise yaklaşık olarak % 24 oranında elde edilmiştir. Tanecik boyutunun artması ile reaksiyon esnasında oluşan gaz hacmi üzerinde de önemli bir etkisi olmamıştır. Tanecik boyutunun 0,25 mm'den 1,0 mm'ye artması ile gaz hacimleri yaklaşık olarak 14,5-15,0 L arasında değişmiştir. Toplam dönüşüm ve sıvı ürün verimleri, özellikle yağ+gaz verimleri dikkate alındığında, katalitik olmayan şartlarda gerçekleştirilen sıvılaştırma işlemlerinde uygun tanecik boyutu olarak 0,25 mm seçilmiştir (toplam dönüşüm % 62,58, PAS+AS verimi % 23,86, yağ+gaz verimi % 38,72 ve gaz hacmi 15,0 L). Tanecik boyutunun küçük olması, sıvılaştırma işlemi esnasındaki kütle ve ısı dirençlerinin azalması ve aynı zamanda yüzey alanının artması nedeniyle sıvılaştırma mekanizmasının daha etkin ve sonuçta oluşan serbest radikallere daha fazla hidrojen transferi gerçekleşmesine katkı sağlamaktadır. Heydari ve ark. [208] yaptıkları bir çalışmada, sıcaklığın 400 °C, çözücü/kömür oranının 7/1 ve reaksiyon süresinin 5 dk olduğu proses koşullarında kömürü,

katalitik olmayan ve izotermal şartlarda sıvılaştırmışlardır. Çalışmalarında kömür tanecik boyutunu 45 µm ile 1000 µm arasında değiştirmişlerdir. Tanecik boyutunun 833 – 1000 µm'den 150 – 212 µm'ye küçültülmesi ile toplam dönüşümün % 16,54'ten % 31,6'ya arttığını belirtmişlerdir.

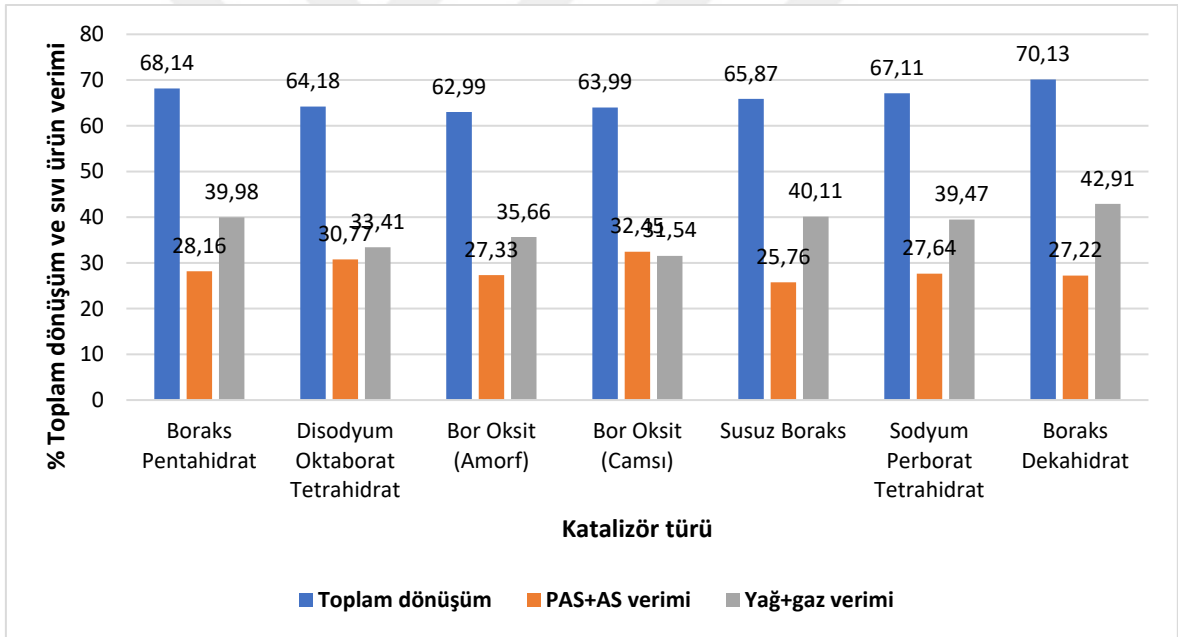


Şekil 8.11 : Toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimlerinin linyit tanecik boyutu ile değişimi.

8.3.2 Katalizör türünün toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimi üzerine etkisi

Katalizör türünün toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimi üzerine etkisini incelemek üzere, katalizör türü olarak Boraks Pentahidrat (Etibor-48, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Etidot-67 ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Bor Oksit (B_2O_3 camsı ve amorf formda), Susuz Boraks (Etibor-68, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$), Sodyum Perborat Tetrahidrat ($\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve Boraks Dekahidrat (Kristal, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) kullanılarak belirli proses koşullarında (Katalizör derişimi % 3, sıcaklık 400 °C, çözücü/katı oranı 3/1, başlangıç azot basıncı 20 bar ve reaksiyon süresi 60 dk) sıvılaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen çar verimleri, gaz hacimleri, toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimleri Çizelge 8.3'te verilmiş, toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimleri ise Şekil 8.12'de gösterilmiştir. Şekil 8.12'de görüleceği üzere, çeşitli bor minerallerinin katalizör olarak kullanılarak linyitin sıvılaştırılması sonucunda toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimlerinde kısmi değişiklikler gözlemlenmiştir. Katalizör türüne bağlı olarak, toplam dönüşüm % 62,99 ile % 70,13, PAS+AS verimi % 25,76 ile % 32,45, yağ+gaz verimi %31,54 ile %42,91 aralığında değişmektedir. Gaz hacimleri ise 13,0 L ile 17,0 L arasında değişim göstermektedir. Toplam

dönüşüm ve sıvı ürün verimleri temel alındığında (toplam dönüşüm %70,13, PAS+AS verimi % 27,22, yağ+gaz verimi % 42,91 ve gaz hacmi 17,0 L), sıvılaştırma deneylerinde uygun katalizör türü olarak Boraks Dekahidrat (Kristal, $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$)'ın kullanılmasına karar verilmiştir. Liu ve ark. [209] yaptıkları bir çalışmada, sıcaklığın 430 °C, karıştırma hızının 300 rpm, reaksiyon süresinin 60 dk ve başlangıç hidrojen gazı basıncının 6 MPa olduğu proses şartlarında Dahuangshan linyitini sıvılaştırmışlardır. Farklı katalizör türlerinin toplam dönüşüm ve yağ verimi üzerine etkisini inceledikleri çalışmalarında, katalitik olmayan sıvılaştırma işlemi sonucunda toplam dönüşümün % 86,28 ve yağ veriminin % 39,47 olduğunu tespit etmişlerdir. Katalitik koşullarda ise katalizör türü olarak Fe_2O_3 , $\text{Co}(\text{OH})_2$ ve CoFe_2O_4 'ü kullanarak sırasıyla toplam dönüşümleri % 90,76, % 95,59 ve % 99,03 ve yağ verimlerini ise % 37,78, % 40,71 ve % 41,81 olarak bulmuşlardır. Bu çalışmadan da görüleceği üzere, katalitik koşullardaki toplam dönüşüm ve yağ verimi katalitik olmayan koşullara göre daha yüksektir [122, 150, 152, 178-183].

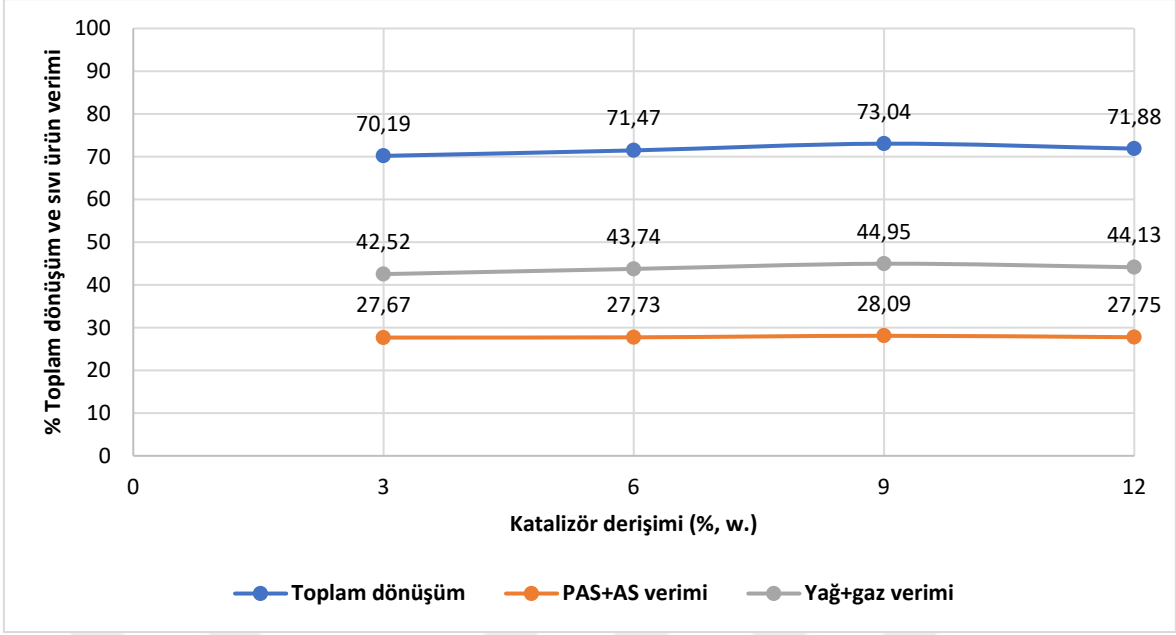


Şekil 8.12 : Toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimlerinin katalizör türü ile değişimi.

8.3.3 Katalizör derişiminin toplam dönüşüm ve sıvılaşıma ürünleri verimi üzerine

etkisi

Katalizör derişiminin toplam dönüşüm ve sıvılaşıma ürünleri verimi üzerine etkisini incelemek üzere % 3, % 6, % 9 ve % 12'lik katalizör derişimlerinde belirli proses koşullarında (sıcaklık 400 °C, çözücü/katı oranı 3/1, başlangıç azot basıncı 20 bar ve reaksiyon süresi 60 dk, katalizör türü Boraks Dekahidrat) sıvılaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen çar verimleri, gaz hacimleri, toplam dönüşüm ve sıvılaşıma ürünleri verimleri Çizelge 8.3'te verilmiş, toplam dönüşüm ve sıvılaşıma ürünleri verimleri ise Şekil 8.13'te gösterilmiştir. Şekil 8.13'te görüleceği üzere, katalizör derişiminin artması ile toplam dönüşüm ve yağ+gaz verimlerinde kısmi artışlar, PAS+AS verimlerinde ise önemli ölçüde bir değişim gözlemlenmemiştir. Katalizör derişiminin % 3'ten % 9'a arttırılması sonucunda toplam dönüşüm % 70,19'dan % 73,04'e, PAS+AS verimi % 27,67'den % 28,09'a ve yağ+gaz verimi % 42,52'den % 44,95'e artmıştır. Daha yüksek katalizör derişiminde ise toplam dönüşüm ve sıvılaşıma ürünleri verimlerinde önemli bir değişim olmamıştır. Toplam dönüşüm ve sıvı ürün verimleri temel alındığında (toplam dönüşüm % 73,04, PAS+AS verimi % 28,09, yağ+gaz verimi % 44,95 ve gaz hacmi 17,0 L), sıvılaştırma deneylerinde uygun katalizör derişimi olarak % 9 oranına karar verilmiştir. Kartal ve arkadaşlarının [210] yaptıkları bir çalışmada, sıcaklığın 400 °C, reaksiyon süresinin 90 dk ve başlangıç azot gazı basıncının 50 bar olduğu proses şartlarında Niğde-Ulukışla bitümlü şistini sıvılaştırmışlardır. Katalizör olarak MoO₃ kullandıkları çalışmalarında katalizör derişiminin % 3'ten % 9'a arttırılması ile toplam dönüşümün % 23,4'ten % 30,1'e, yağ+gaz veriminin ise % 20'den % 26,5'e arttığını belirlemişlerdir. Sıvılaştırma çalışmalarında katalizör türü ve derişiminin toplam dönüşüm ve sıvı ürün verimi üzerine etkisi önemlidir. Bu çalışma ve diğer yapılan sıvılaştırma çalışmalarından da görüleceği üzere, katalizör derişiminin artması ile hem toplam dönüşüm hem de sıvı ürün verimi artmaktadır [8, 36, 1135, 189].

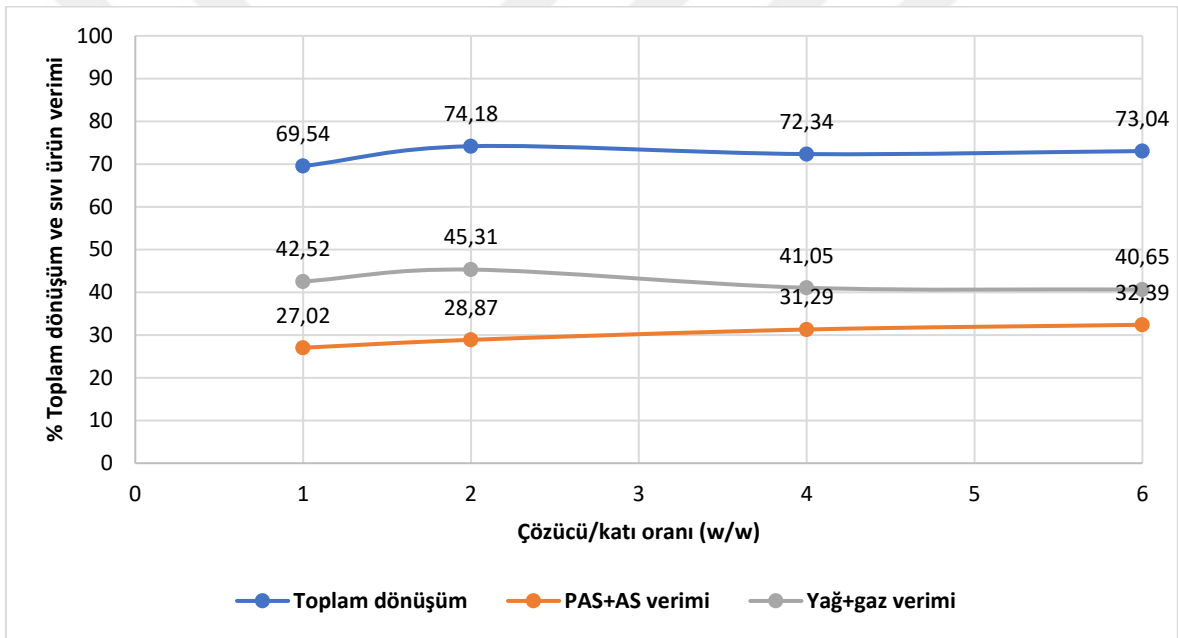


Şekil 8.13 : Toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimlerinin katalizör derişimi ile değişimi.

8.3.4 Çözücü/katı oranının toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimi üzerine etkisi

Çözücü/katı oranının toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimi üzerine etkisini incelemek üzere 1/1, 3/1, 4/1 ve 6/1 çözücü/katı oranlarında belirli proses koşullarında (sıcaklık 400 °C, başlangıç azot basıncı 20 bar ve reaksiyon süresi 60 dk, katalizör türü ve derişimi % 9'luk Boraks Dekahidrat) sıvılaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen çar verimleri, gaz hacimleri, toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimleri Çizelge 8.3'te verilmiş, toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimleri ise Şekil 8.14'te gösterilmiştir. Şekil 8.14'de görüleceği üzere, çözücü/katı oranının artması ile toplam dönüşüm ve yağ+gaz verimlerinde önemli değişimler gözlemlenmiştir. Çözücü/katı oranının 1/1'den 3/1'e artırılması sonucunda toplam dönüşüm % 69,54'ten % 74,18'e, PAS+AS verimi % 27,02'den % 28,87'ye ve yağ+gaz verimi % 42,52'den % 45,31'e artmıştır. Daha yüksek çözücü/katı oranlarında ise toplam dönüşümde önemli bir değişim olmazken, yağ+gaz verimlerinde kısmi azalma, PAS+AS verimlerinde ise kısmi artış meydana gelmiştir. Çözücü/katı oranının 3/1'den 6/1'e artırılması sonucunda gaz hacmi 17,5 L'den 19,5 L'ye artmıştır. Ancak, bu koşullarda PAS+AS dönüşümündeki artış ve yağ dönüşümündeki azalmadan dolayı yağ+gaz veriminde kısmi azalma meydana gelmiştir. Toplam dönüşüm ve sıvı ürün verimleri temel alındığında (toplam dönüşüm % 74,18, PAS+AS verimi % 28,87, yağ+gaz verimi % 45,31 ve gaz hacmi 19,5 L), sıvılaştırma

deneylerinde uygun çözücü/katı oranının 3/1 olduğuna karar verilmiştir. Koyunoğlu ve arkadaşlarının [211] yaptıkları bir çalışmada, sıcaklığın 400 °C, katalizör derişiminin % 3, reaksiyon süresinin 90 dk, başlangıç azot gazı basıncının 30 bar ve karıştırma hızının 400 rpm olduğu proses şartlarında Yatağan linyitini sıvılaştırmışlardır. Çözücü/katı oranını 1/1'den 9/1'e artırarak çözücü/katı oranının toplam dönüşüm üzerine etkisini incelemiştirler. Taze tetralin kullanılması durumunda en yüksek toplam dönüşüm (% 71,71) çözücü/katı oranının 3/1 olduğu koşulda elde edilmiştir. Sıvılaştırma işleminde geri kazanılan tetralin kullanılarak gerçekleştirilen sıvılaştırmada ise en yüksek toplam dönüşümü (% 68,60) çözücü/katı oranının 1/1 olduğu koşulda elde etmişlerdir. Taze tetralinin çözücü olarak kullanıldığı sıvılaştırma işlemlerinde çözücü/katı oranının 3/1'den 9/1'e artması durumunda ise toplam dönüşümün azaldığını gözlemlemişlerdir.

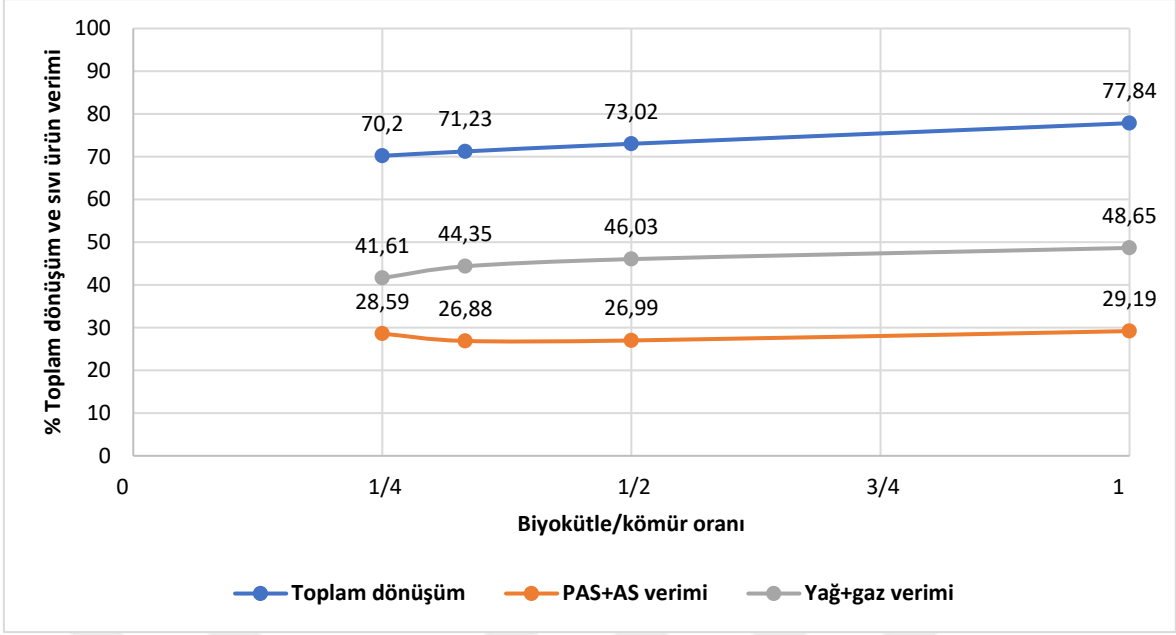


Şekil 8.14 : Toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimlerinin çözücü/katı oranı ile değişimi.

8.3.5 Biyokütle/kömür oranının toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimi üzerine etkisi

Sıvılaştırma verimini artırmak amacıyla yalnız kömür yerine genellikle kömür ve biyokütle veya herhangi bir atık (tarımsal veya endüstriyel atıklar) birlikte kullanılarak sıvılaştırma işlemleri gerçekleştirilmektedir [194-198]. Kömür ile biyokütlenin birlikte sıvılaştırılmasında elde edilen toplam dönüşüm ve yağ verimi yalnız kömür sıvılaştırmaya göre daha yüksek oranda gerçekleşmektedir [199, 200]. Biyokütlenin sıvılaştırma üzerindeki etkisini belirlemek için biyokütle/kömür oranları 1/1, 1/2, 1/3 ve 1/4 alınarak belirli proses koşullarında (sıcaklık 400 °C, çözücü/katı oranı 3/1, başlangıç azot basıncı 20 bar ve reaksiyon süresi 60 dk, katalizör türü ve derişimi % 9'luk Boraks Dekahidrat) sıvılaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen çar verimleri, gaz hacimleri, toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimleri Çizelge 8.3'te verilmiş, toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimleri ise Şekil 8.15'te gösterilmiştir. Şekil 8.15'te görüleceği üzere, biyokütle/kömür oranının artması ile toplam dönüşüm ve yağ+gaz verimlerinde kısmi artışlar, PAS+AS verimlerinde ise önemli ölçüde bir değişim gözlemlenmemiştir. Biyokütle/kömür oranının 1/4'ten 1/1'e artırılması sonucunda toplam dönüşüm % 70,2'den % 77,84'e, yağ+gaz verimi % 41,61'den % 48,65'e artarken, PAS+AS veriminde önemli ölçüde bir değişim olmamıştır (% 28,59'dan % 29,19'a).

Toplam dönüşüm ve sıvı ürün verimleri temel alındığında (toplam dönüşüm % 77,84, PAS+AS verimi % 29,19, yağ+gaz verimi % 48,65 ve gaz hacmi 25,0 L), sıvılaştırma deneylerinde uygun biyokütle/kömür oranı olarak 1/1 oranına karar verilmiştir. Kömür ve biyokütlenin birlikte sıvılaştırılmasında biyokütle miktarının artması ile sıvılaştırma verimi artmaktadır. Sıvılaştırma işlemlerinde hammaddenin parçalanarak serbest radikallere etkin bir şekilde dönüşmesi ve oluşan bu kararsız bileşiklerin yerinde kararlı bileşiklere dönüşebilmesinde etkin bir hidrojen transferi çok önemlidir. Bu kapsamda, daha önce de belirtildiği üzere, biyokütlenin (su mercimeği) (H/C)_{atomik} oranı kömüre (Elbistan linyiti) göre daha yüksek olduğundan, sıvılaştırma verimi üzerine olumlu etki yapmaktadır. Çavuşoğlu [44] yaptığı bir çalışmada, 320 °C sıcaklık, 60 dk reaksiyon süresi ve 3/1 çözücü/katı oranında Tunçbilek linyiti ile su yosununu sıvılaştırmıştır. Sıvılaştırma işlemi sonucunda biyokütle/kömür oranının 1/1'den 5/1'e artması ile toplam dönüşümün % 52,87'den % 68,54'te arttığını belirtmiştir.

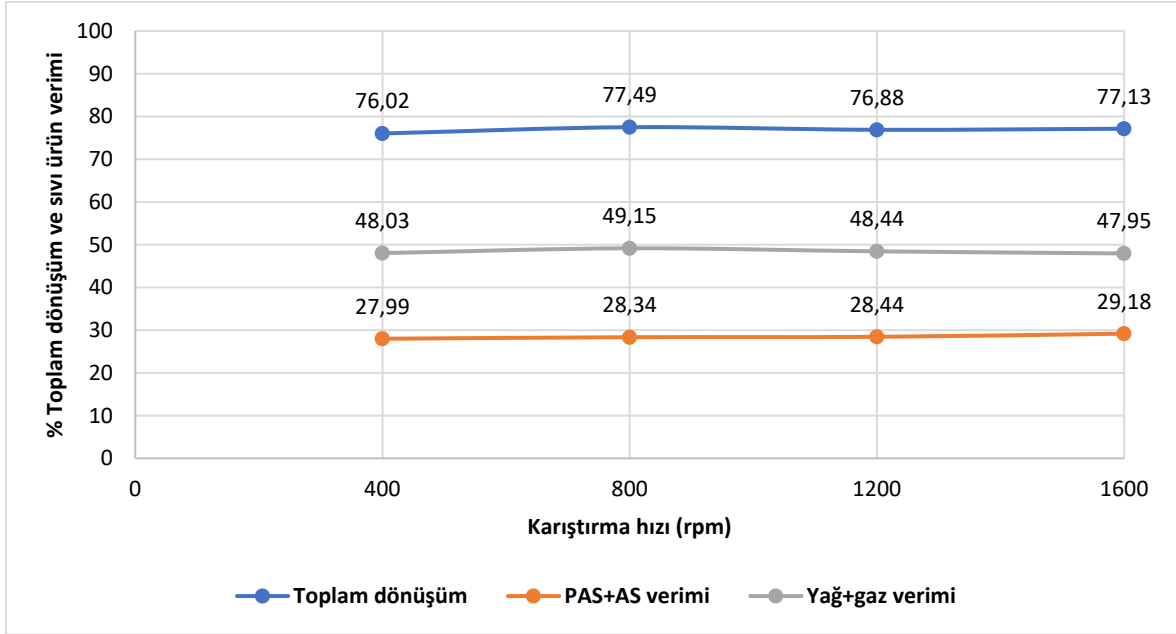


Şekil 8.15 : Toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimlerinin biyokütle/kömür oranı ile değişimi.

8.3.6 Karıştırma hızının toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimi üzerine etkisi

Karıştırma hızının toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimi üzerine etkisini incelemek üzere 400, 800, 1200 ve 1600 rpm hızlarında belirli proses koşullarında (sıcaklık 400 °C, biyokütle/kömür oranı 1/1, çözücü/katı oranı 3/1, başlangıç azot basıncı 20 bar ve reaksiyon süresi 60 dk, katalizör türü ve derişimi % 9'luk Boraks Dekahidrat) sıvılaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen çar verimleri, gaz hacimleri, toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimleri Çizelge 8.3'te verilmiş, toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimleri ise Şekil 8.16'da gösterilmiştir. Şekil 8.16'da görüleceği üzere, karıştırma hızının artması ile toplam dönüşüm, yağ+gaz ve PAS+AS verimlerinde önemli ölçüde bir değişim gözlenmemiştir. Karıştırma hızının 400 rpm'den 800 rpm'ye artırılması sonucunda toplam dönüşüm % 76,02'den % 77,49'a, PAS+AS verimi % 27,99'dan % 28,34'e ve yağ+gaz verimi % 48,03'e % 49,15'e değişmiştir. Daha yüksek karıştırma hızlarında da toplam dönüşüm, PAS+AS ve yağ+gaz verimlerinde önemli ölçüde bir değişiklik olmamıştır. Toplam dönüşüm ve sıvı ürün verimleri temel alındığında (toplam dönüşüm % 77,49, PAS+AS verimi % 28,34, yağ+gaz verimi % 49,15 ve gaz hacmi 23,0 L), sıvılaştırma deneylerinde uygun karıştırma hızı olarak 800 rpm seçilmesi uygun bulunmuştur. Sıvılaştırma çalışmaları aşırı heterojen koşullarda gerçekleşmektedir. Bundan dolayı, etkin bir homojenizasyonun sağlanabilmesi için özellikle kütle ve ısı dirençlerinin azaltılması gerekmektedir. Bunun için sıvılaştırma işlemlerinin uygun karıştırma hızlarında

gerçekleştirilmesi önem taşımaktadır. Çok yüksek karıştırma hızları kütle transferi ve difüzyon hızını olumsuz etkilemektedir. Karaca ve arkadaşlarının [212] yapmış oldukları bir çalışmada, sıcaklığın 400 °C, reaksiyon süresinin 90 dk, başlangıç azot gazı basıncının 50 bar, çözücü/katı oranının 4/1 olduğu proses şartlarında Elbistan linyitini sıvılaştırmışlardır. Sıvılaştırma işlemi sonucunda karıştırma hızınının 400 rpm'den 800 rpm'ye artması ile toplam dönüşümün % 85'ten % 87' ye arttığını, 800 rpm'den 1600 rpm'ye artırılması durumunda ise toplam dönüşümün kısmen azaldığını belirtmişlerdir.

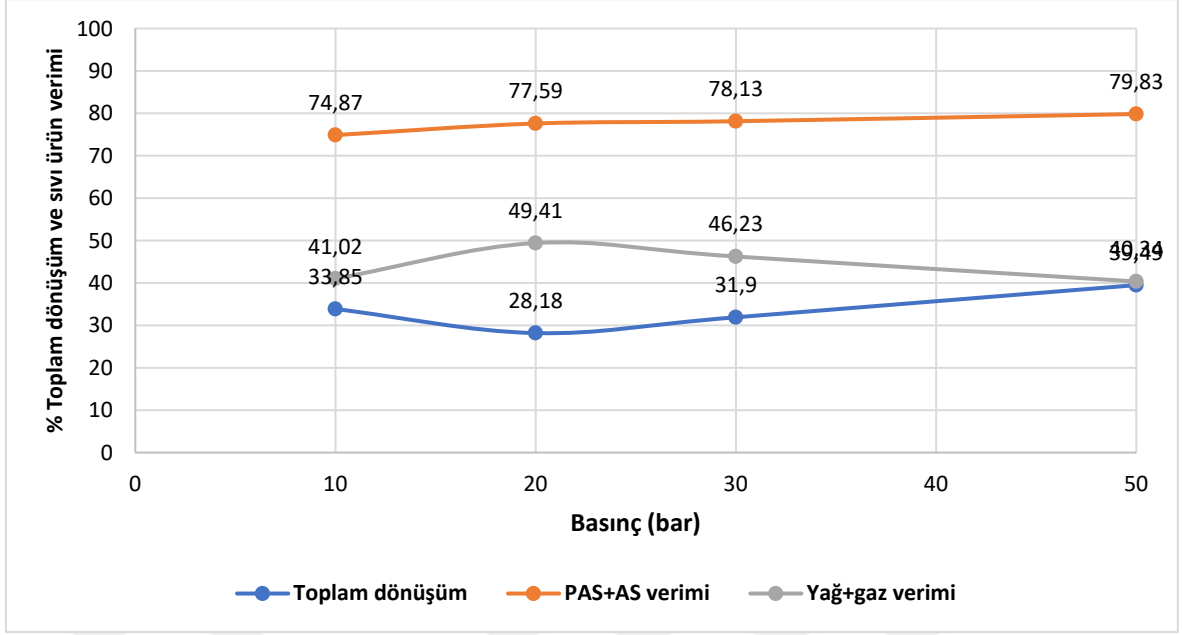


Şekil 8.16 : Toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimlerinin karıştırma hızı ile değişimi.

8.3.7 Başlangıç azot basıncının toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimi üzerine etkisi

Başlangıç azot gazı basıncının toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimi üzerine etkisini incelemek üzere 10, 20, 30 ve 50 bar başlangıç azot gazı basınçlarında belirli proses koşullarında (sıcaklık 400 °C, biyokütle/kömür oranı 1/1, karıştırma hızı 800 rpm, çözücü/katı oranı 3/1 ve reaksiyon süresi 60 dk, katalizör türü ve derişimi % 9'luk Boraks Dekahidrat) sıvılaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen çar verimleri, gaz hacimleri, toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimleri Çizelge 8.3'te verilmiş, toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimleri ise Şekil 8.17'de gösterilmiştir. Şekil 8.17'de görüleceği üzere, başlangıç azot gazı basınç miktarının 10 bar'dan 20 bar'a artırılması ile toplam dönüşüm ve yağ+gaz verimlerinde artış, PAS+AS verimlerinde ise azalma gözlemlenmiştir. Başlangıç azot gazı basıncının 20 bar'dan 50 bar'a

arttırılması ile toplam dönüşümde artma, yağ+gaz veriminde azalma ve PAS+AS verimlerinde ise artış olmuştur. Başlangıç azot gazı basıncının 10 bar'dan 20 bar'a artırılması sonucunda toplam dönüşüm % 74,87'den % 77,59'a ve yağ+gaz verimi % 41,02'den % 49,41'e artarken, PAS+AS verimi % 33,85'ten % 28,18'a azalmıştır. Başlangıç azot gazı basıncının 20 bar'dan 50 bar'a artırılması sonucunda toplam dönüşüm % 77,59'dan % 79,83'e ve PAS+AS verimi % 28,18'den % 39,49'a artarken, yağ+gaz verimi % 49,41'den % 40,34'e azalmıştır. Toplam dönüşüm ve sıvı ürün verimleri temel alındığında (toplam dönüşüm % 77,59, PAS+AS verimi % 28,18, yağ+gaz verimi % 49,41 ve gaz hacmi 22,5 L), sıvılaştırma deneylerinde uygun başlangıç azot gazı basıncının 20 bar olmasına karar verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, düşük başlangıç azot gazı basınçlarında hem toplam dönüşüm hem de yağ+gaz verimi artarken, yüksek basınçlarda ise toplam dönüşümde önemli ölçüde bir değişim olmazken, PAS+AS veriminde artma, yağ+gaz veriminde ise azalma meydana gelmiştir. Sıvılaştırma işlemlerinin belli bir başlangıçta azot basıncında gerçekleşmesi, öncelikle ortamdaki çözücü ve katalizörün kömür ve biyokütle gözeneklerine transferini ve daha sonra de gözeneklerden difüzyon mekanizmasını olumlu yönden etkilemektedir. Ancak, yüksek başlangıç azot gazı basınçları, sıvılaştırma esnasında gerçekleşen PAS ve AS reaksiyonlarını olumlu yönden etkilediğinden, PAS+AS veriminde artış, Yağ+gaz veriminde azalmaya neden olmuştur. Kartal ve arkadaşlarının [210] yaptıkları bir çalışmada, sıcaklığın 400 °C, reaksiyon süresinin 90 dk ve başlangıç azot gazı basıncının azot olduğu proses şartlarında Niğde-Ulukışla bitümlü şistini sıvılaştırmışlardır. Toplam dönüşüm ve yağ+gaz verimi üzerine başlangıç azot gazı basıncının etkisini incelemek üzere 25, 50 ve 75 bar başlangıç azot gazı basıncında sıvılaştırma işlemi gerçekleştirmişlerdir. Azot gazı basıncının 0 bar'dan 50 bar'a artması ile toplam dönüşümün arttığını ve 50 bar'dan 75 bar'a artması ile de toplam dönüşümün kısmen azaldığını belirlemişlerdir.

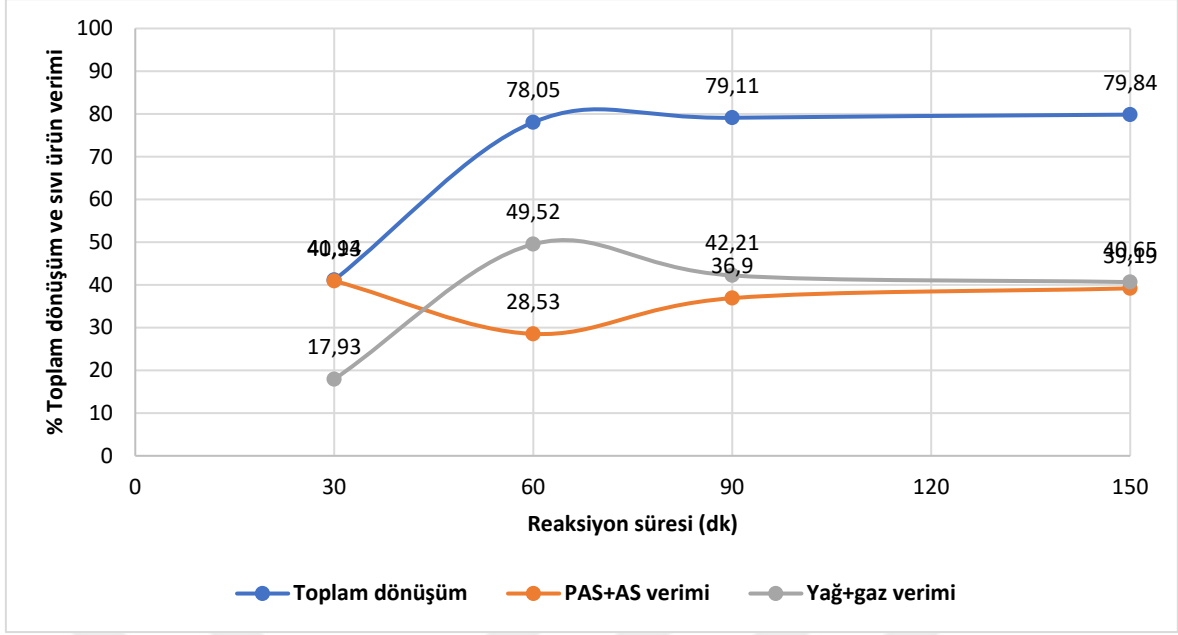


Şekil 8.17 : Toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimlerinin başlangıç basıncı ile değişimi.

8.3.8 Reaksiyon süresinin toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimi üzerine etkisi

Reaksiyon süresinin toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimi üzerine etkisini incelemek üzere 30, 60, 90 ve 150 dk reaksiyon sürelerinde belirli proses koşullarında (sıcaklık 400 °C, başlangıç azot basıncı 20 bar, biyokütle/kömür oranı 1/1, karıştırma hızı 800 rpm, çözücü/katı oranı 3/1 ve katalizör türü ve derişimi % 9'luk Boraks Dekahidrat) sıvılaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen çar verimleri, gaz hacimleri, toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimleri Çizelge 8.3'te verilmiş, toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimleri ise Şekil 8.18'de gösterilmiştir. Şekil 8.18'de görüleceği üzere, reaksiyon süresinin artması ile toplam dönüşüm ve yağ+gaz verimlerinde önemli ölçüde değişimler gözlemlenmiştir. Reaksiyon süresinin 30 dk'dan 60 dk'ya artırılması sonucunda toplam dönüşüm % 41,14'ten % 78,05'e, yağ+gaz verimi % 17,93'ten % 49,52'ye artarken, PAS+AS verimi % 40,93'ten % 28,53'e azalmıştır. Daha yüksek reaksiyon sürelerinde ise toplam dönüşümde önemli bir değişim olmazken, yağ+gaz verimlerinde azalma, PAS+AS verimlerinde ise artış meydana gelmiştir. Reaksiyon süresinin 60 dk'dan 150 dk'ya artırılması sonucunda, toplam dönüşümde önemli bir değişim olmazken (% 78,05'ten % 79,84'e), PAS+AS veriminde % 28,63'ten % 39,19'a artış, yağ+gaz veriminde ise % 49,52'den % 40,65'e azalma meydana gelmiştir. Gaz hacmi 23,0 L'den 30,5 L'ye, artmıştır. Toplam dönüşüm ve sıvı ürün verimleri temel alındığında (toplam dönüşüm % 78,05, PAS+AS verimi % 28,53, yağ+gaz verimi % 49,52 ve gaz hacmi

23,0 L), sıvılaştırma deneylerinde uygun reaksiyon süresinin 60 dk olduğuna karar verilmiştir. Daha önce de belirtildiği üzere, kömür ve biyokütlenin belirtilen koşullarda parçalanarak etkin bir şekilde serbest radikallere dönüşebilmesi için uygun proses parametrelerinin sağlanmış olması gerekmektedir. Bu proses parametrelerinden en önemlileri sıvılaştırma reaksiyon süresi ve sıcaklığıdır. Kullanılan hammadde türüne de bağlı olmak üzere, etkin bir parçalanmanın sağlanabilmesi için uygun bir reaksiyon süresinin belirlenmesi gerekmektedir. Düşük reaksiyon sürelerinde yeterli parçalanmanın tamamlanamaması sonucunda toplam dönüşüm ve sıvı ürün verimi çok düşükken, yüksek reaksiyon sürelerinde ise istenmeyen reaksiyonların da daha etkin bir şekilde gerçekleşmesi sonucunda ağır sıvı ürün verimlerinde artma, hafif sıvı ürün (Yağlar) verimlerinde ise azalma meydana gelmiştir. Yüksek reaksiyon sürelerinde (60 dk'dan sonra) sıvılaştırma esnasında gerçekleşen parçalanmanın önemli ölçüde tamamlanması sonucunda toplam dönüşümde önemli ölçüde bir değişim olmazken, oluşan hafif fraksiyonların (Yağlar) belli miktarlarda gazlaşması ve diğer gazlaşma reaksiyonların artması sonucunda gaz hacminde önemli bir artışa neden olmuştur. Çavuşoğlu [44], yaptığı bir çalışmada, sıcaklığın 400 °C, çözücü/katı oranının 3/1 ve biyokütle/kömür oranının 1/1 olduğu proses şartlarında Tunçbilek linyiti ile su yosununu sıvılaştırmıştır. Sıvılaştırma işlemi sonucunda reaksiyon süresinin 30 dk'dan 60 dk'ya artması ile toplam dönüşümün % 64,42'den % 68,54'e arttığını, reaksiyon süresinin 60 dk'dan 90 dk'ya artması ile de toplam dönüşümün % 68,54'ten % 69,80'e değiştiğini belirtmiştir.

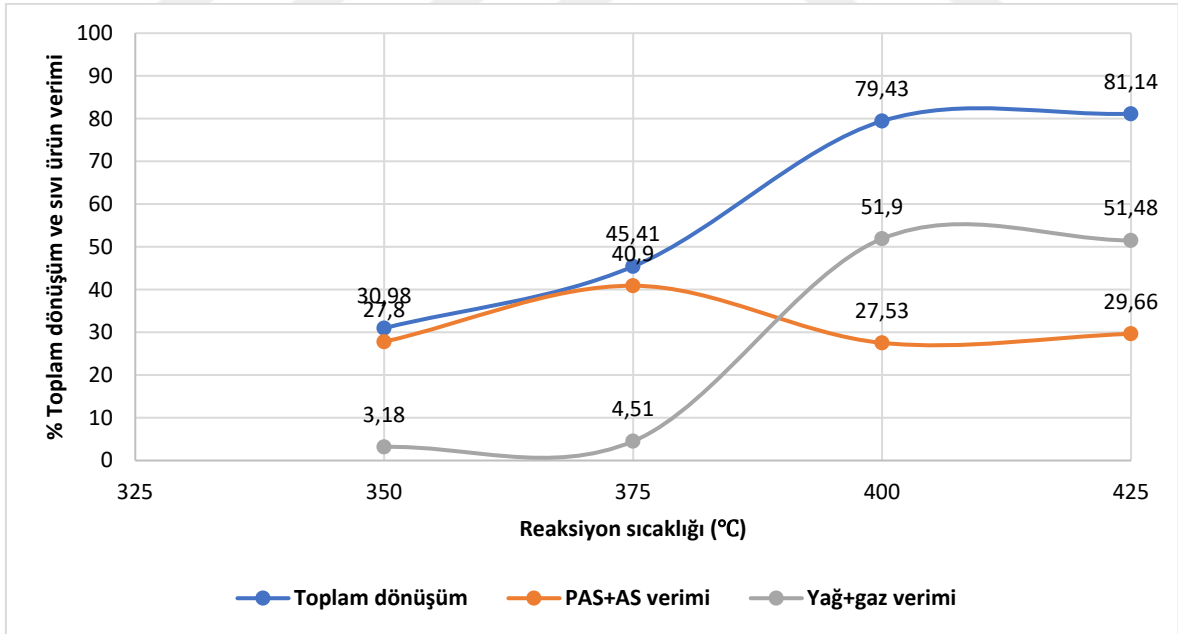


Şekil 8.18 : Toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimlerinin reaksiyon süresi ile değişimi.

8.3.9 Reaksiyon sıcaklığının toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimi üzerine etkisi

Reaksiyon sıcaklığının toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimi üzerine etkisini incelemek üzere 350, 375, 400 ve 425 °C reaksiyon sıcaklıklarında belirli proses koşullarında (reaksiyon süresi 60 dk, başlangıç azot basıncı 20 bar, biyokütle/kömür oranı 1/1, karıştırma hızı 800 rpm, çözücü/katı oranı 3/1 ve katalizör türü ve derişimi % 9'luk Boraks Dekahidrat) sıvılaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen çar verimleri, gaz hacimleri, toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimleri Çizelge 8.3'te verilmiş, toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimleri ise Şekil 8.19'da gösterilmiştir. Şekil 8.19'da görüleceği üzere, reaksiyon sıcaklığının artması ile toplam dönüşüm ve yağ+gaz verimlerinde önemli ölçüde değişimler gözlemlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının 350 °C'den 400 °C'ye artırılması sonucunda toplam dönüşüm % 30,98'den % 79,43'e, yağ+gaz verimi % 3,18'den % 51,90'a artarken, PAS+AS veriminde önemli bir değişim gözlenmemiştir (% 27,80'den % 27,53'e). Daha yüksek reaksiyon sıcaklıklarında ise (400 °C'den yukarı) toplam dönüşümde önemli bir değişim olmazken, yağ+gaz verimlerinde kısmi azalma, PAS+AS verimlerinde ise artış meydana gelmiştir. Reaksiyon sıcaklığının 400 °C'den 425 °C'ye artırılması sonucunda gaz hacmi 22,0 L'den 37,0 L'ye, toplam dönüşüm % 79,43'ten % 81,14'e, PAS+AS verimi % 27,53'ten % 29,66'ya artarken, yağ+gaz veriminde önemli bir değişim olmamıştır (% 51,90'dan % 51,48'e). Toplam

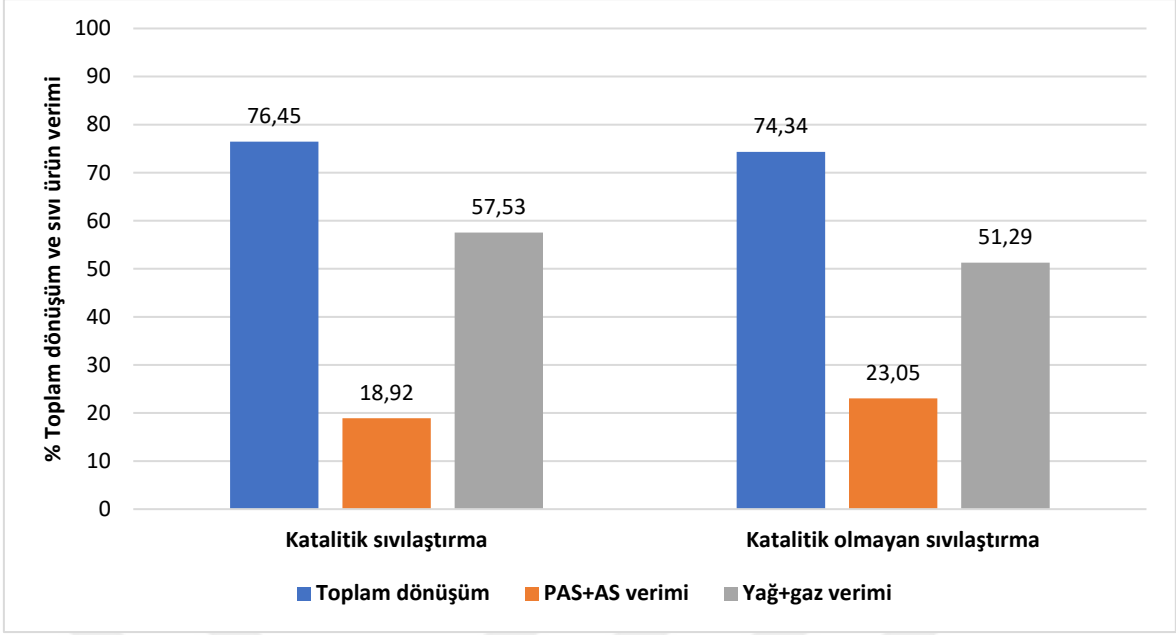
dönüşüm ve sıvı ürün verimleri temel alındığında (toplam dönüşüm % 79,43, PAS+AS verimi % 27,53, yağ+gaz verimi % 51,90 ve gaz hacmi 22,0 L), sıvılaştırma deneylerinde uygun reaksiyon sıcaklığı olarak 400 °C seçilmiştir. Sıvılaştırma proseslerinde reaksiyon sıcaklığı da önemli bir parametredir. Reaksiyon sıcaklığı sıvılaştırma maliyeti ve sıvılaştırma verimini doğrudan etkileyen bir parametredir. Sıvılaştırma çalışmalarında genellikle tetralin (C₁₀H₁₂) kullanılmaktadır [8]. Tetralinin bozunma sıcaklığı yaklaşık 425 °C'dir. Bu nedenle, 425 °C'den yüksek sıcaklıklarda tetralin bozunmaya başladığından, tetralinin hidrojen verme kapasitesi önemli ölçüde azalırken, gazlaşma reaksiyonları artmaktadır. Daha önce yapılan sıvılaştırma çalışmalarında elde edilen sonuçlara göre, sıvılaştırma işlemlerinde genellikle en uygun reaksiyon sıcaklık aralığı 375-400 °C olarak tespit edilmiştir [8, 112, 114]. Çalışmalarda kullanılan kömürlerin etkin bir şekilde parçalanıp serbest radikallere dönüşme sıcaklığının 375 °C üzeri olduğu dikkate alındığında, 350 °C'de elde edilen toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri dönüşümlerinin 400 °C'ye göre daha düşük olması beklenen bir sonuçtur. Yüksek reaksiyon sıcaklıklarında, özellikle 375 °C ve üzeri sıcaklıklarda, linyit ve biyokütlenin daha hızlı ve etkin bir şekilde parçalanmaları nedeniyle hem toplam dönüşüm hem de sıvı ürün verimlerinde önemli ölçüde artışlar meydana gelmektedir [8, 36].



Şekil 8.19 : Toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimlerinin reaksiyon sıcaklığı ile değişimi.

8.3.10 Biyokütlenin katalitik/katalitik olmayan koşullardaki toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimleri

Biyokütlenin sıvılaştırma verimini incelemek üzere, beslemenin yalnız biyokütleden oluştuğu, katalitik ve katalitik olmayan belirli proses koşullarında (sıcaklık 400 °C, reaksiyon süresi 60 dk, başlangıç azot basıncı 20 bar, karıştırma hızı 800 rpm, çözücü/katı oranı 3/1 ve katalitik şartlarda katalizör türü ve derişimi % 9'luk Boraks Dekahidrat) sıvılaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen çar verimleri, gaz hacimleri, toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimleri Çizelge 8.3'te verilmiş, toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri verimleri ise Şekil 8.20'de gösterilmiştir. Şekil 8.20'de görüleceği üzere, katalitik ve katalitik olmayan şartlarda gerçekleştirilen sıvılaştırma işlemi sonucunda toplam dönüşüm oranında önemli bir değişiklik gözlenmezken, PAS+AS veriminde artış ve yağ+gaz veriminde ise azalma meydana gelmiştir. Katalitik koşullarda gerçekleştirilen sıvılaştırma işlemi toplam dönüşüm ve hafif sıvı ürün (Yağlar) verimi katalitik olmayan koşullara göre daha yüksektir. Katalitik koşullarda gerçekleştirilen sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen toplam dönüşüm, PAS+AS verimi ve yağ+gaz verimi sırasıyla; % 76,45, % 18,92 ve %57,23'iken, katalitik olmayan koşullarda ise bu oranlar sırasıyla; % 74,34, % 23,05 ve % 51,29 olarak elde edilmiştir. Toplam dönüşüm ve sıvı ürün verimleri temel alındığında (toplam dönüşüm % 76,45, PAS+AS verimi % 18,92, yağ+gaz verimi % 57,23 ve gaz hacmi 25,0 L), yalnız biyokütle ile gerçekleştirilen sıvılaştırma işlemlerinin de katalitik koşullarda gerçekleştirilmesinin önemli olduğu, özellikle yağ+gaz verimi üzerine olumlu etkisinin olduğu görülmüştür. Yalnız biyokütle kullanılarak gerçekleştirilen sıvılaştırma işleminde elde edilen toplam dönüşüm ve sıvı ürün verimleri, yalnız kömür sıvılaştırmasına göre daha yüksektir. Bunun nedeni, biyokütle olarak kullanılan su mercimeğinin yapısı, fizikokimyasal özellikleri ve $(H/C)_{atomik}$ oranının linyite göre çok farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Kömür ve biyokütlenin ayrı ayrı katalitik ve katalitik olmayan koşullarda sıvılaştırılması sonucunda da elde edilen toplam dönüşüm ve sıvı ürün verimleri katalitik koşullarda daha yüksek oranlarda elde edilmektedir [122, 150, 152, 178-183].



Şekil 8.20 : Biyokütlenin katalitik/katalitik olmayan koşullardaki toplam dönüşüm ve sıvı ürün verimleri.

8.4 Çarların Elementel Analizleri

Kömür ve biyokütlenin ayrı ayrı ya da birlikte sıvılaştırılması sonucunda hammadde türü ve proses koşullarına bağlı olmak üzere belli oranlarda katı (çar), sıvı ve gaz ürünler oluşmaktadır. Sıvılaştırma prosesi sonunda oluşan katı ürün (çar) miktarı ve bileşimi proses koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Çizelge 8.2'den de görüleceği üzere, biyokütle ve kömürün ayrı ayrı ya da birlikte sıvılaştırılması sonucunda elde edilen toplam dönüşüm ve çar verimleri proses koşullarına bağlı olarak önemli ölçüde değişmektedir. Özellikle, düşük reaksiyon süresi ve sıcaklıklarında yalnız kömür sıvılaştırılması sonucunda elde edilen toplam dönüşümün düşük olması nedeniyle çar verimleri çok artmaktadır. Kömür ve biyokütlenin birlikte sıvılaştırılması sonucunda çar verimleri yaklaşık olarak %20-30 aralığında değişmektedir. Bundan dolayı, sıvılaştırma sonucunda elde edilen bu çarların yakıt olarak ya da tekrar biyokütle ile birlikte sıvılaştırılması ile ilgili olarak bir değerlendirmenin yapılabilmesi için elementel analizleri yapılmıştır.

Elbistan linyiti ve biyokütlenin katalitik ve katalitik olmayan durumda belirtilen proses koşullarında kesikli bir reaktörde sıvılaştırılması sonucunda elde edilen çarların elementel analiz sonuçları Çizelge 8.4'te verilmiştir. Sıvılaştırmada kullanılan hammaddeler (liniyit ve su mercimeği) ve sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen katı ürün (çar) elementel analiz sonuçları karşılaştırıldığında, çarların elementsel bileşimi ve $(H/C)_{atomik}$ oranlarının

hammadelerinkine göre çok düşük olduğu gör÷lmektedir (Çizelge 8.1 ve Çizelge 8.4). Sıvılaştırma proses koşullarına bağlı olarak, çarların C, H ve N içerikleri sıvılaştırmada kullanılan linyit ve su mercimeğine göre çok düşüktür, S içeriği kısmen ve O içeriği önemli ölçüde artmıştır. Sıvılaştırma işlemlerinde önemli bir parametre olan $(H/C)_{atomik}$ oranları; çarlar için yaklaşık olarak % 1,0-1,67 ve hammadeler için yaklaşık olarak %1,36-1.90 aralığında değişmektedir. Daha önce de belirtildiği üzere, sıvılaştırmada amaç, sıvı ürün verimini en fazla, katı ürün (çar) verimini ise en az yapmaktır. Proses koşulları ve hammadde türüne bağlı olarak gerçekleştirilen sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen katı ürün bileşimi temel alındığında, çarların yüksek oranda oksitli bileşiklerden oluşması nedeniyle farklı biyokütle türleriyle birlikte sıvılaştırılması ya da uygun bir yakma teknolojisi ile yakılarak enerji üretiminde değerlendirilebilir.



Çizelge 8.4 : Sıvılaştırma sonucu elde edilen çarların elementel analiz sonuçları.

Deney No	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Ç/K oranı	B/L oranı	Taneçik Boyutu (mm)	Katalizör derişimi (%)	Katalizör türü	Karıştırma hızı (devir/dk)	Başlangıç azot basıncı (bar)	%C	%H	%N	%S	%O*	(H/C) _{atomik}
1	400	60	3	-	0,25	-	-	400	20	14,92	1,42	0,33	2,98	80,36	1,14
5	400	60	3	-	0,25	3	Boraks Pentahidrat	400	20	13,38	1,15	0,13	3,11	82,23	1,03
6	400	60	3	-	0,25	3	Disodyum Oksit Tetrahidrat	400	20	13,14	1,25	0,14	2,92	82,55	1,14
7	400	60	3	-	0,25	3	Bor Oksit (Amorf)	400	20	16,56	1,75	0,25	2,98	78,46	1,27
8	400	60	3	-	0,25	3	Bor Oksit (Çamsı)	400	20	13,67	1,17	0,23	2,70	82,23	1,02
9	400	60	3	-	0,25	3	Susuz Boraks	400	20	13,27	1,36	0,15	2,77	82,45	1,23
10	400	60	3	-	0,25	3	Sodyum Perborat Tetrahidrat	400	20	14,44	1,26	0,20	3,02	81,07	1,05
11	400	60	3	-	0,25	3	Boraks Dekahidrat	400	20	17,44	1,45	0,28	3,01	77,83	1,00
13	400	60	3	-	0,25	6	Boraks Dekahidrat	400	20	12,59	1,19	0,11	3,12	82,99	1,14
14	400	60	3	-	0,25	9	Boraks Dekahidrat	400	20	14,14	1,10	0,16	3,20	81,40	0,94
15	400	60	3	-	0,25	12	Boraks Dekahidrat	400	20	12,14	1,19	0,12	3,11	83,44	1,17
16	400	60	1	-	0,25	9	Boraks Dekahidrat	400	20	13,74	1,24	0,14	2,91	81,97	1,08
17	400	60	3	-	0,25	9	Boraks Dekahidrat	400	20	12,38	1,03	0,10	3,02	83,47	1,00
18	400	60	4	-	0,25	9	Boraks Dekahidrat	400	20	12,25	1,40	0,22	2,62	83,52	1,37
19	400	60	6	-	0,25	9	Boraks Dekahidrat	400	20	11,31	1,03	0,01	2,64	85,00	1,10
20	400	60	3	1/1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	400	20	9,96	0,88	0,14	2,51	86,50	1,06
21	400	60	3	1/2	0,25	9	Boraks Dekahidrat	400	20	20,64	1,85	0,81	1,61	75,09	1,08
22	400	60	3	1/3	0,25	9	Boraks Dekahidrat	400	20	14,02	1,48	0,42	1,81	82,27	1,27
23	400	60	3	1/4	0,25	9	Boraks Dekahidrat	400	20	14,57	1,72	0,68	1,48	81,55	1,42
25	400	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20	10,35	0,96	0,27	1,83	86,60	1,11
26	400	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	1200	20	10,39	1,07	0,20	2,02	86,32	1,24
27	400	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	1600	20	11,95	1,02	0,15	2,03	84,85	1,03
28	400	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	10	12,15	1,08	0,18	2,02	84,58	1,06
29	400	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20	19,44	1,60	0,74	1,65	76,58	0,99
30	400	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	30	12,41	1,12	0,20	2,73	83,53	1,09
31	400	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	50	13,60	1,20	0,32	2,15	82,74	1,06
32	400	30	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20	12,98	1,21	0,23	2,19	83,39	1,12
33	400	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20	7,97	0,91	0,14	1,46	89,52	1,36
34	400	90	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20	11,41	1,14	0,15	1,71	85,59	1,20
35	400	150	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20	10,45	0,95	0,13	2,14	86,33	1,09
36	350	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20	23,79	2,09	1,10	1,70	71,32	1,05
37	375	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20	15,42	1,41	0,46	1,94	80,77	1,10
38	400	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20	11,33	1,15	0,19	1,91	85,43	1,21
39	425	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20	11,16	1,05	0,15	2,08	85,56	1,13
40	400	60	3	B	-	9	Boraks Dekahidrat	800	20	12,46	1,74	0,45	0,94	84,41	1,67
41	400	60	3	B	-	-	Boraks Dekahidrat	800	20	13,91	1,91	0,58	0,82	82,79	1,65

*: Farktan hesaplanmıştır. Ç/K: Çözücü/Katı; B/L: Biyokütle/Linyit, B: Besleme sadece biyokütleden ibarettir.

8.5 arların Isıl Değer Analizleri

Elbistan linyiti ve su mercimeğinin katalitik ve katalitik olmayan koşullarda kesikli bir reaktörde sıvılaştırılması sonucunda elde edilen arların ısııl değer analiz sonuçları izelge 8.5'te verilmiştir. Çizelge 8.5'te görüleceği üzere, Elbistan linyiti ve su mercimeğinin ayrı ayrı ve birlikte belli proses koşullarında katalitik ve katalitik olmayan koşullarda sıvılaştırılması sonucunda elde edilen katı ürünün (ar) st ısııl değerleri 1033-3278 cal/g aralığında değişirken, sıvılaştırmada kullanılan hammaddelerin st ısııl değerleri 2760-4815 cal/g aralığında değişmektedir. arların ısııl değer, elementel analiz sonuçlarıyla uyumlu olarak değişmektedir. Elde edilen arların st ısııl değerleri temel alındığında, arların herhangi bir biyoktle ile birlikte sıvılaştırılması ya da yakılarak değerlendirilmesinin uygun olacağı düşünülmektedir. Proses koşullarına bağlı olarak elde edilen arların st ısııl değer içerikleri kısaca aşağıdaki gibi özetlenebilir;

- Katalitik olmayan koşullarda tanecik boyutunun 0,25-1,00 mm aralığında değiştirilmesi sonucunda elde edilen arların st ısııl değerlerinde önemli ölçüde bir değişiklik olmamıştır. st ısııl değerler 1250-1315 cal/g arasında değişmiştir.
- Katalizör türünün sıvılaştırma verimi üzerine etkisini belirlemek üzere, farklı katalizör türleri kullanılarak gerçekleştirilen sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen arların st ısııl değerleri 1034-1297 cal/g aralığında değişmiştir.
- Katalizör deşişiminin sıvılaştırma verimi üzerine etkisini belirlemek üzere, katalizör deşişimi % 3-12 aralığında değiştirilerek gerçekleştirilen sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen arların st ısııl değerleri 1045-1056 cal/g aralığında değişmiştir.
- Çözücü/katı oranının sıvılaştırma verimi üzerine etkisini belirlemek üzere, çözücü/katı 1/1-6/1 aralığında değiştirilerek gerçekleştirilen sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen arların st ısııl değerleri 1033-1105 cal/g aralığında değişmiştir.
- Karıştırma hızının sıvılaştırma verimi üzerine etkisini belirlemek üzere, karıştırma hızı 400-1600 rpm aralığında değiştirilerek gerçekleştirilen sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen arların st ısııl değerleri 2266-2398 cal/g aralığında değişmiştir.
- Başlangıç azot gazı basıncının sıvılaştırma verimi üzerine etkisini belirlemek üzere, başlangıç azot basıncı 10- 50 bar aralığında değiştirilerek gerçekleştirilen sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen arların st ısııl değerleri 2142-2312 cal/g aralığında değişmiştir.

- Reaksiyon süresinin sıvılaştırma verimi üzerine etkisini belirlemek üzere, reaksiyon süresi 30- 150 dk aralığında değiştirilerek gerçekleştirilen sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen çarların üst ısıl değerleri 2226-3465 cal/g aralığında değişmiştir. Düşük reaksiyon sürelerinde sıvılaştırmanın tam olarak tamamlanamaması sonucunda, toplam dönüşümün azalması ile çar verimi artmış ve dolayısıyla çarın ısıl değer içeriği artmıştır (üst ısıl değer 3465 cal/g).
- Reaksiyon sıcaklığının sıvılaştırma verimi üzerine etkisini belirlemek üzere, reaksiyon sıcaklığı 350-425 °C aralığında değiştirilerek gerçekleştirilen sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen çarların üst ısıl değerleri 2248-3228 cal/g aralığında değişmiştir. Düşük reaksiyon sıcaklıklarında hammadde parçalanmasının (çözünmesinin) az olması sonucunda, toplam dönüşümün azalması ile çar verimi artmış ve dolayısıyla çarın ısıl değer içeriği artmıştır (üst ısıl değer 3228 cal/g).
- Yalnız biyokütlenin (su mercimeği) belirlenen proses koşullarında katalitik ve katalitik olmayan durumda sıvılaştırılması sonucunda, katalitik ve katalitik olmayan durumda elde edilen çarların üst ısıl değer içerikleri sırasıyla; 3165 cal/g ve 3278 cal/g bulunmuştur. Bu sonuçlardan da görüleceği üzere, katalitik koşullarda toplam dönüşüm ve sıvı ürün veriminin artması sonucunda elde edilen katı ürünün üst ısıl değer içeriği de azalmaktadır.
- Biyokütle/linyit oranının sıvılaştırma verimi üzerine etkisini belirlemek üzere, biyokütle/linyit oranı 1/1-4/1 aralığında değiştirilerek gerçekleştirilen sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen çarların üst ısıl değerleri 2295-2488 cal/g aralığında değişmiştir. Birlikte sıvılaştırma işlemlerinde ortama ilave edilen biyokütle miktarı arttıkça toplam dönüşümün artması sonucunda çar verimi azalmakta ve dolayısıyla çarın üst ısıl değer içeriği azalmaktadır.

Çizelge 8.5 : Çarların ısı değer analiz sonuçları.

Deney No	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Ç/K oranı	B/L oranı	Tanecik boyutu (mm)	Katalizör derişimi (%)	Katalizör türü	Karıştırma hızı (devir/dk)	Başlangıç azot basıncı (bar)	Üst ısı değer (cal/g)
1	400	60	3	-	0,25	-	-	400	20	1250
2	400	60	3	-	0,50	-	-	400	20	1274
3	400	60	3	-	0,75	-	-	400	20	1288
4	400	60	3	-	1,00	-	-	400	20	1315
5	400	60	3	-	0,25	3	Boraks Pentahidrat	400	20	1096
6	400	60	3	-	0,25	3	Disodyum Oktaborat Tetrahidrat	400	20	1208
7	400	60	3	-	0,25	3	Bor Oksit (Amorf)	400	20	1297
8	400	60	3	-	0,25	3	Bor Oksit (Camı)	400	20	1265
9	400	60	3	-	0,25	3	Susuz Boraks	400	20	1165
10	400	60	3	-	0,25	3	Sodyum Perborat Tetrahidrat	400	20	1083
11	400	60	3	-	0,25	3	Boraks Dekahidrat	400	20	1034
12	400	60	3	-	0,25	3	Boraks Dekahidrat	400	20	1045
13	400	60	3	-	0,25	6	Boraks Dekahidrat	400	20	1036
14	400	60	3	-	0,25	9	Boraks Dekahidrat	400	20	1028
15	400	60	3	-	0,25	12	Boraks Dekahidrat	400	20	1056
16	400	60	1	-	0,25	9	Boraks Dekahidrat	400	20	1105
17	400	60	3	-	0,25	9	Boraks Dekahidrat	400	20	1033
18	400	60	4	-	0,25	9	Boraks Dekahidrat	400	20	1098
19	400	60	6	-	0,25	9	Boraks Dekahidrat	400	20	1074
20	400	60	3	1/1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	400	20	2295
21	400	60	3	1/2	0,25	9	Boraks Dekahidrat	400	20	2366
22	400	60	3	1/3	0,25	9	Boraks Dekahidrat	400	20	2402
23	400	60	3	1/4	0,25	9	Boraks Dekahidrat	400	20	2488
24	400	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	400	20	2305
25	400	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20	2266
26	400	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	1200	20	2388
27	400	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	1600	20	2398
28	400	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	10	2312
29	400	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20	2208
30	400	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	30	2196
31	400	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	50	2142
32	400	30	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20	3465
33	400	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20	2226
34	400	90	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20	2356
35	400	150	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20	2398
36	350	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20	3228
37	375	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20	3008
38	400	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20	2334
39	425	60	3	1	0,25	9	Boraks Dekahidrat	800	20	2248
40	400	60	3	B	-	9	Boraks Dekahidrat	800	20	3165
41	400	60	3	B	-	-	Boraks Dekahidrat	800	20	3278

Ç/K: Çözücü/Katı; B/L: Biyokütle/Linyit, B: Besleme sadece biyokütleden ibarettir.

8.6 Yağların Isıl Değer Analizleri

Fosil katı yakıt ve biyokütlenin ayrı ayrı ya da birlikte sıvılaştırılmasının temel amaçlarından birisi sıvılaştırma sonucunda petrole alternatif ya da yeni bir sıvı yakıt üretmektir. Bundan dolayı, sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürünlerden yağların ısı değer içerikleri Batman Üniversitesi Meslek Yüksek Okulu Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü'nden temin edilen Batman Rafinerisi ham petrolü ile karşılaştırılmıştır. Bunun için 400 °C sıcaklık, 60 dk reaksiyon süresi, 3/1 çözücü/katı oranı, 1/1 biyokütle/liniyit oranı, % 9 Boraks Dekahidrat katalizörü, 800 rpm karıştırma hızı ve 20 bar başlangıç azot gazı basıncı

koşullarında gerçekleştirilen sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen yağların üst ısıl değeri 10088 cal/g iken, ham petrolün ısıl değeri 10124 cal/g olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre, sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen yağların üst ısıl değeri ham petrole eşdeğer olduğu söylenebilir.

8.7 Yağların GC-MS Analizleri

Kömür ve biyokütlenin ayrı ayrı ve birlikte sıvılaştırılmasının amacı hem petrole alternatif yeni bir sıvı yakıt hem de temel kimyasal hammadde üretebilmektir. Bu çalışmada, kömür türü olarak Elbistan linyiti ve biyokütle olarak su mercimeği uygun proses koşulları altında katalitik ve katalitik olmayan koşullarda kesikli bir reaktörde sıvılaştırılmıştır. Sıvılaştırma işlemleri sonucunda elde edilen sıvılaştırma ürünleri çeşitli çözücülerdeki çözünürlüklerine göre üç gruba (PAS, AS ve yağlar) ayrılmaktadır (Şekil 7.12). Elde edilen yağların, petrole alternatif yeni bir sıvı yakıt olarak değerlendirilebilmesi ve temel kimyasal hammadde üretimi için uygunluğunun belirlenebilmesi için çeşitli instrümantal yöntemlerle analizlerinin yapılması gerekir. Bunun için genellikle Gaz kromatografisi-Kütle spektrometresi (GC-MS), Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR), Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR), Ultraviyole spektrofotometresi (UV), yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), gaz kromatografisi (GC), sıvı kromatografisi/infrared spektrometresi (LC/IR) ve kütle spektrometresi/kütle spektrometresi (MS/MS) gibi instrümantal yöntemler kullanılmaktadır [8, 26, 36, 44, 205, 210, 214-226].

Bu çalışmada, yağların karakterizasyonu Gaz kromatografisi-Kütle spektrometresi (GC-MS) kullanılarak yapılmıştır. Bugüne kadar yapılan sıvılaştırma çalışmalarında elde edilen yağların karakterizasyonu için GC-MS analizleri yapılmış ve elde edilen analiz sonuçlarına göre yağların önemli ölçüde parafinler ve yüksek oranda polinükleer aromatik bileşiklerden oluştuğu belirtilmiştir [8, 36, 205, 216, 218-219, 224-225, 227].

Elbistan linyiti ve su mercimeğinin katalitik ve katalitik olmayan durumda belirli proses koşullarında kesikli bir reaktörde sıvılaştırılması sonucunda elde edilen yağların GC-MS analiz sonuçları Çizelge 8.6 – 14’te verilmiştir. Sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen yağ numunelerinden en yüksek verimlerin elde edildiği koşullardaki yağların GC-MS analizleri yapılmıştır. Bu kapsamda, Deney No 1, Deney No 11, Deney No 14, Deney No 17, Deney No 20, Deney No 25, Deney No 29, Deney No 33, Deney No 38, Deney No 40 ve Deney No 41’ nolu deneylerde elde edilen yağların GC-MS analizleri yapılmıştır. Çizelge 8.6 – 14’te görüleceği üzere, belirtilen deneylerde elde edilen yağların aromatik, tek ve çok

halkalı aromatik bileşikler ve poliaromatik bileşiklerden oluştuğu tespit edilmiştir. Yağlar önemli ölçüde benzen ve türevlerinden oluşan aromatik bileşikler ve naftalin ve türevlerinden oluşan poliaromatik bileşiklerden oluşmaktadır. Çizelge 8.6-14'te verilen analiz sonuçlarına göre, yağların yapısında önemli ölçüde bulunabilen muhtemel bileşenler aşağıda belirtilmiştir.

- Benzene, 1-Ethenyl-3-Ethyl-
- Naphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-
- Octadecanoic Acid
- N-Hexadecanoic Acid
- N,N-Dimethylpalmitamide
- 18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclononadecane
- Benzene, (2-Methyl-1-Butenyl)-
- 1,4-Dihydronaphthalene
- Benzene, 2-Ethenyl-1,4-Dimethyl-
- Benzene, 1-Pentenyl-
- Naphthalene, 1,2-Dihydro-
- Benzocycloheptene
- Furoxan, 4-Nitro-3-Phenyl-, 2-Oxide
- N-Hexadecanoic Acid
- β -Tetralone
- Butylated Hydroxytoluene
- 2(1h)-Naphthalenone, 3,4-Dihydro-
- Azulene
- Benzene, 1-Ethenyl-4-Ethyl-
- Naphthalene-1,4-dione
- 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacycloocadecane
- Naphthalene
- Icosahydro[1,4,7,10,13]Pentaoxacyclopentadecino[2,3-O][1,4,7,10,13]Pentaoxacycloheptadecin
- 2-[2-(2-Methoxyethoxy)Ethoxy]Ethanol
- Octaethylene Glycol

Elde edilen sıvılaştırma ürünlerinde yağların, petrol türevi fraksiyonlarla karşılaştırılması için Malatya'daki bir Petrol Ofisi istasyonundan temin edilen benzin ve motorin numunelerinin

GC-MS analizleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 8.17-18'de verilmiştir [213]. Çizelge 8.17-18'de görüleceği üzere, benzin ve motorinin yapısında bulunabilen muhtemel bileşenler aşağıda belirtilmiştir.

Benzin numunesi olası bileşenler:

- 1,4,7,10,13,16,19-Heptaoxacyclohenicosane
- 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclononadecane, 18-(1,4,7,10,13-pentaoxacyclohexadec-15-yl)-
- 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclononadecane, 18-(1,4,7,10-tetraoxacyclotridec-12-yl)-
- 1,5-Octadiene, 4,8-Dibromo-3,7-Dichloro-3,7-Dimethyl-, (3r*,4s*,5e,7 S*)-(-)-
- 1H-Indene, 2,3-dihydro-4,7-dimethyl-
- 1-Methylindane
- 2,5-Difluorobenzoic acid, 5-tetradecyl ester
- 3-(2,5,8,11,14-Pentaoxacyclohexadecyl)-1,5,8,11,14,17-hexooxacyclononadecane
- 3-Phenylbut-1-ene
- 4-Bromo-2-methylbenzoic acid
- 9,10-Ethanoanthracene, 9,10-dihydro-
- Benzene
- Benzene, (1-methylethyl)-
- Benzene, 1,2,3-trimethyl-
- Benzene, 1,3,5-trimethyl-
- Benzene, 1,3-dimethyl-
- Benzene, 1-butynyl-
- Benzene, 1-ethyl-2-methyl-
- Benzene, 1-methyl-3-propyl-
- Benzene, 1-methyl-4-(1-methylpropyl)-
- Benzene, Ethyl(1-Methylethenyl)-
- Benzene, pentamethyl-
- Benzene, propyl-
- Cycloheptane
- Decane
- Ethylene Oxide Heptamer
- Furoxan, 4-nitro-3-phenyl-, 2-oxide
- Naphthalene

- Naphthalene, 1,2,3,4-tetramethyl-
- Naphthalene, 1,4,5-trimethyl-
- Naphthalene, 1,4-dimethyl-
- Naphthalene, 1,6-dimethyl-
- Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-
- Naphthalene, 2,7-dimethyl-
- Naphthalene, 2-ethyl-
- Naphthalene, 2-methyl-
- n-Hexadecanoic acid
- Octadec-9-enoic acid
- Octaethylene glycol
- o-Xylene
- p-Cymene
- Phenanthrene, 9,10-dihydro-1-methyl-
- Phenol, 2,2'-methylenebis[6-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-
- p-Xylene
- Toluene

Motorin numunesi olası bileşenler:

- 1,2-Benzisothiazole, 3-(hexahydro-1H-azepin-1-yl)-, 1,1-dioxide
- 1,6-Dimethyldecahydronaphthalene
- 14-.Beta.-H-Pregna
- 1-Decanol, 2-hexyl-
- 1-Dotriacontanol
- 1-Ethyl-4-methylcyclohexane
- 1h-Cyclooctapyrazole, 6,7-Dihydro-
- 1-Heptacosanol
- 1-Hexacosene
- 1-Octadecanesulphonyl chloride
- 2H-Inden-2-one, 1,3-dihydro-1,1,3, 3-tetramethyl-
- Benzene, 1,2,3-trimethyl-
- Benzene, 1,2-Dimethyl-
- Benzene, 1-ethyl-2,4-dimethyl-
- Benzene, 1-ethyl-2-methyl-

- Benzene, 1-methyl-2-(1-methylethyl)-
- Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-
- Cyclododecane
- Cyclotetradecane, 1,7,11-trimethyl-4-(1-methylethyl)-
- Dodecane
- Dotriacontyl heptafluorobutyrate
- Hexacosane
- Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-
- Hexadecane, 2-methyl-
- Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1, 4-dimethyl-
- Naphthalene, decahydro-
- Naphthalene, decahydro-2-methyl-
- n-Decane
- n-Eicosane
- n-Hexadecane
- n-Octadecane
- Nonadecyl pentafluoropropionate
- Nonahexacontanoic acid
- Nonane
- n-Tetracosane
- Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl
- Phenol, 2,2'-methylenebis[6-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-
- Tetradecane
- Thiophene, 2-methyl-
- Tridecane
- Undecane

Çalışma kapsamında yapılan sıvılaştırma deneylerinden elde edilen yağların nitel ve nicel analizleri ile petrol türevi ürünlerden benzin ve motorin numuneleri karşılaştırıldığında, sıvılaştırma ürünlerinden yağların bileşiminin benzin fraksiyonuna yakın benzerlik gösterirken, motorin fraksiyonuna kısmi benzerlik gösterdiği görülmektedir. Daha önce de belirtildiği üzere, sıvılaştırmada elde edilen yağlar önemli ölçüde aromatik ve poliaromatik bileşiklerden oluşmaktadır.

Çizelge 8.6 : Deney 1'den elde edilen yağların GC-MS analizi.

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Muhtemel Bileşik Adı	Benzerlik (%)
1	10.310	0.62	Naphthalene, Decahydro-, Trans-	97
2	13.269	0.35	Naphthalene, Decahydro-, Cis-	98
3	16.610	0.58	Benzene, Butyl-	94
4	19.448	4.16	Benzene, 1-Ethenyl-3-Ethyl-	91
5	23.969	59.94	Naphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-	94
6	24.821	1.29	β -Tetralone	91
7	25.737	1.08	1,4-Dihydronaphthalene	95
8	26.647	0.25	Benzene, 2-Ethenyl-1,3,5-Trimethyl	81
9	27.682	0.25	Naphthalene, 1-Ethyl-1,2,3,4-Tetrahydro-	94
10	28.958	20.31	Azulene	87
11	33.027	0.22	Naphthalene, 1-Methyl-	94
12	34.297	0.94	Naphthalene, 2-Methyl-	95
13	37.301	0.43	Phenol	70
14	41.930	0.25	Phenol, 4-Methyl-	97
15	44.322	0.15	1(2H)-Naphthalenone, 3,4-Dihydro-	94
16	49.014	0.27	Phenol, 4-Ethyl-	87
17	53.986	0.11	Phenol, 4-Propyl-	83
18	57.643	0.10	1H-Inden-1-Ol, 2,3-Dihydro-	81
19	59.840	0.24	1H-Inden-5-Ol, 2,3-Dihydro-	96
20	61.803	0.15	1-Bromo-3-Chlorocyclobutane	42
21	62.586	0.14	6-Methyl-4-Indanol	92
22	63.811	0.13	8,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclononadecane	58
23	69.224	3.46	1,4,7,11,14,17-Hexaoxacycloicosane-9,19-Dio	70
24	70.757	0.61	1,1'-Bis(3,6,9,12,18-Hexaoxacyclononadecane)	83
25	71.690	1.33	Octaethylene Glycol	64
26	72.846	0.54	2-Methoxyphenylacetylene	93
27	73.607	0.66	Ethylene Oxide Heptamer	64
28	75.707	0.62	Heptaethylene Glycol Monoethyl Ether	72
29	76.868	0.48	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	43
30	82.007	0.36	2,2'-Binaphthalene,1,1',2,2',3,3',4,4'Octahydro-	96

Çizelge 8.7 : Deney 11'den elde edilen yağların GC-MS analizi.

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Muhtemel Bileşik Adı	Benzerlik (%)
1	10.305	0.71	Naphthalene, Decahydro-, Trans-	97
2	13.263	0.41	Naphthalene, Decahydro-, Cis-	98
3	14.871	0.11	2h-Inden-2-One, 1,4,5,6,7,7a-Hexahydro-	83
4	16.027	0.14	1,2,3,4,4a,5,6,8a-Octahydro-Naphthalene	91
5	16.616	0.45	Benzene, Butyl-	94
6	18.653	0.10	Benzene, Cyclopropyl-	55
7	19.448	2.99	Benzene, 1-Ethenyl-4-Ethyl-	91
8	23.969	59.96	Naphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-	94
9	24.804	1.32	Benzene, 2-Ethenyl-1,4-Dimethyl-	87
10	25.731	1.15	1,4-Dihydronaphthalene	95
11	26.647	0.26	Benzene, 2-Ethenyl-1,3,5-Trimethyl-	70
12	27.671	0.22	Naphthalene, 1-Ethyl-1,2,3,4-Tetrahydro-	93
13	28.203	0.19	5,6-Dimethylbenzimidazole	68
14	28.958	18.63	Azulene	87
15	33.067	0.20	Naphthalene, 1-Methyl-	94
16	34.320	0.81	Naphthalene, 1-Methyl-	94
17	37.272	0.30	Phenol	87
18	41.924	0.20	Phenol, 4-Methyl-	97
19	44.362	0.13	1(2h)-Naphthalenone, 3,4-Dihydro-	90
20	49.014	0.20	Phenol, 4-Ethyl	90
21	53.986	0.07	4-Propylphenol	80
22	55.423	0.09	1,1'-Biphenyl, 2-Methyl-	89
23	57.648	0.05	Cyclohexanol, 2-[2-Pyridyl]-	64
24	59.840	0.14	1h-Inden-5-Ol, 2,3-Dihydro-	93
25	62.586	0.18	6-Methyl-4-Indanol	91
26	63.822	0.11	Ethylene Oxide Heptamer	74
27	69.230	3.46	Naphthalene-1,4-dione	95
28	70.735	0.87	Pentaethylene Glycol Monomethyl Ether	80
29	71.147	0.46	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclononadecane	86
30	71.673	0.45	1,4,7,10,13,16,19-Heptaoxacyclohenicosane	81
31	72.835	1.03	2- Methoxyphenylacetylene	93
32	73.596	0.82	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	72
33	75.695	1.08	2-[2-(2-Methoxyethoxy)Ethoxy]Ethanol	74
34	76.863	0.98	Naphthalen-1,4-Imine, 1,2,3,4-Tetrahydro-5-Methyl-	43
35	80.204	0.94	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclononadecane	78
36	81.995	0.40	2,2'-Binaphthalene, 1,1',2,2',3,3',4,4'-octahydro-	93
37	82.642	0.31	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	80
38	87.694	0.08	1,4,7,10,13,16,19-Heptaoxacyclohenicosane	80

Çizelge 8.8 : Deney 14'ten elde edilen yağların GC-MS analizi.

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Muhtemel Bileşik Adı	Benzerlik (%)
1	10.305	0.88	Naphthalene, Decahydro-, Trans-	97
2	13.269	0.52	Naphthalene, Decahydro-, Cis-	98
3	16.033	0.17	1,2,3,4,4a,5,6,8a-octahydro-Naphthalene	91
4	16.605	0.50	Benzene, Butyl-	91
5	19.443	3.41	Benzene, 1-Ethenyl-3-Ethyl-	91
6	24.049	64.51	Naphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-	94
7	24.833	1.24	Benzene, 1-Pentenyl-	70
8	25.749	1.31	Naphthalene, 1,2-Dihydro-	95
9	26.647	0.22	Naphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-5-Methyl-	76
10	27.677	0.19	Naphthalene, 1-Ethyl-1,2,3,4-Tetrahydro-	93
11	28.953	18.56	Naphthalene	93
12	33.033	0.15	Naphthalene, 2-Methyl-	94
13	34.343	1.39	Butylated Hydroxytoluene	94
14	37.227	0.21	Hydroxybenzene	81
15	41.867	0.22	4-Methylphenol	97
16	44.265	0.22	1(2h)-Naphthalenone, 3,4-Dihydro-	94
17	48.957	0.21	Phenol, 4-Ethyl-	87
18	69.224	2.60	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	76
19	70.317	0.93	Monotrimethylsilyl Ether Decaethylene Glycol	80
20	71.662	0.28	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	76
21	72.823	0.63	2-Methoxyphenylacetylene	93
22	73.584	0.43	Octaethylene Glycol	72
23	75.341	0.45	2-[2-(2-Methoxyethoxy)Ethoxy]Ethanol	74
24	76.840	0.35	Naphthalen-1,4-Imine, 1,2,3,4-Tetrahydro-5-Methyl-	43
25	81.967	0.41	2,2'-Binaphthalene, 1,1',2,2',3,3',4,4'-Octahydro-	90

Çizelge 8.9 : Deneş 17'den elde edilen yağların GC-MS analizi.

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Muhtemel Bileşik Adı	Benzerlik (%)
1	10.305	0.68	Naphthalene, Decahydro-, Trans-	97
2	13.269	0.42	Naphthalene, Decahydro-, Cis-	98
3	14.865	0.12	1,2,3,4,4a,5,6,8a-Octahydro-Naphthalene	89
4	16.038	0.18	3-Methylene-Bicyclo[3.2.1]Oct-6-En-8-O	87
5	16.599	0.56	Benzene, Butyl-	90
6	19.437	3.99	Benzene, 1-Ethenyl-3-Ethyl-	91
7	24.049	57.72	Naphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-	94
8	24.839	1.20	Benzocycloheptene	91
9	25.748	1.16	1,4-Dihydronaphthalene	95
10	26.647	0.27	Benzene, Ethyl(1-Methylethenyl)-	78
11	27.677	0.28	Naphthalene, 1-Ethyl-1,2,3,4-Tetrahydro-	94
12	28.186	0.21	5,6-Dimethylbenzimidazole	81
13	28.947	16.77	Naphthalene	93
14	30.252	0.30	Naphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-1-Propyl	70
15	33.010	0.26	Naphthalene, 1-Methyl-	95
16	34.280	0.92	2,6-Di-Tert-Butyl-4-Methylphenol	91
17	37.227	0.23	Phenol	76
18	37.707	0.11	Phenol, 2,4,6-Trimethyl-	95
19	41.850	0.22	4-Methylphenol	97
20	44.208	0.24	1(2h)-Naphthalenone, 3,4-Dihydro-	95
21	48.928	0.23	Phenol, 4-Ethyl-	87
22	51.520	0.17	1-Naphthalenol, 1,2,3,4-Tetrahydro	95
23	53.941	0.09	Phenol, 2-Propyl-	87
24	55.154	0.11	1,1'-Biphenyl, 2-Methyl-	70
25	57.614	0.03	Benzaldehyde, 4-Ethyl-	89
26	59.188	0.03	4,4'-Dimethylbiphenyl	94
27	59.800	0.14	1h-Inden-5-Ol, 2,3-Dihydro-	94
28	60.927	0.07	Benzene, 1-Methoxy-4-(1-Methyl-2-Propenyl)-	42
29	61.774	0.10	2-Naphthalenol, 5,6,7,8-Tetrahydro-	45
30	63.124	0.19	Tricyclo[6.3.0.0(1,5)]Undecan-10-Ol, 4-[(2-Methoxyethoxy)Methoxy]-5-Methyl	64
31	63.805	0.17	Octaethylene Glycol Monododecyl Ether	52
32	64.446	0.08	Ethylene Oxide Heptamer	90
33	68.904	3.38	Icosahydro[1,4,7,10,13]Pentaoxacyclopentadecino[2,3-O][1,4,7,10,13]Pentaoxacycloheptadecin	74
34	70.311	1.31	Octaethylene Glycol	80
35	71.656	0.42	2-Methoxyphenylacetylene	93
36	72.812	1.76	2-[2-(2-Methoxyethoxy)Ethoxy]Ethanol	68
37	75.644	1.41	Octaethylene Glycol	72
38	77.092	1.02	3-(1,3-Dihydroxyisopropyl)-1,5,8,11-Tetraoxacyclotridecane	53
39	78.293	0.51	2-[2-(2-Methoxyethoxy)Ethoxy]Ethanol	80
40	78.774	0.24	1,4,7,10,13,16,19-Heptaoxacyclohenicosane	72
41	79.661	0.54	1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecane	72
42	80.153	0.76	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclononadecane	78
43	81.950	0.55	2,2'-Binaphthalene, 1,1',2,2',3,3',4,4'-Octahydro-	86
44	82.573	0.29	2-[2-(2-Methoxyethoxy)Ethoxy]Ethanol	96
45	85.383	0.24	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclononadecane	80
46	87.626	0.29	1,1'-Binaphthalene, 5,5',6,6',7,7',8,8'-Octahydro-	90
47	91.185	0.08	Octaethylene Glycol	86

Çizelge 8.10 : Deney 20'den elde edilen yağların GC-MS analizi.

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Muhtemel Bileşik Adı	Benzerlik (%)
1	10.293	0.79	Naphthalene, Decahydro-, Trans-	97
2	13.252	0.51	Naphthalene, Decahydro-, Cis-	98
3	16.576	0.98	Benzene, Butyl-	94
4	18.619	0.14	Tridecane	56
5	19.431	3.97	Benzene, 1-Ethenyl-3-Ethyl-	91
6	23.900	60.44	Naphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-	94
7	24.816	1.70	2(1h)-Naphthalenone, 3,4-Dihydro-	83
8	25.708	1.16	1,4-Dihydronaphthalene	95
9	27.677	0.36	Naphthalene, 1-Ethyl-1,2,3,4-Tetrahydro-	94
10	28.947	17.02	Naphthalene	90
11	30.235	0.29	Naphthalene, 1-Ethyl-1,2,3,4-Tetrahydro-	53
12	34.297	0.64	Butylated Hydroxytoluene	89
13	37.255	0.13	Phenol	81
14	41.873	0.17	4-Methylphenol	87
15	44.225	0.17	1(2h)-Naphthalenone, 3,4-Dihydro-	94
16	59.062	1.12	Pentadecanenitrile	97
17	63.720	0.13	Tricyclo[6.3.0.0(1,5)]Undecan-10-One, 4-[(2-Methoxyethoxy)Methoxy]-5-Methyl-	78
18	64.269	0.60	Heptadecanenitrile	96
19	65.276	0.35	Tetradecanoic Acid	99
20	68.183	1.27	Furoxan, 4-Nitro-3-Phenyl-, 2-Oxide	90
21	68.875	3.01	N-Hexadecanoic Acid	96
22	70.780	0.69	N,N-Dimethylpalmitamide	50
23	71.633	0.83	N-Methylhexadecanamide	90
24	73.064	1.35	Octadecanoic Acid	94
25	73.699	0.43	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclononadecane	87
26	74.111	0.45	Heptaethylene Glycol Monododecyl Ether	80
27	75.507	0.62	Hexadecanamide	95
28	77.075	0.34	1,4,7,10,13,16,19-Heptaoxacyclohencosane	38
29	81.927	0.25	2,2'-Binaphthalene, 1,1',2,2',3,3',4,4'-Octahydro-	96
30	83.077	0.10	2-[2-(2-Methoxyethoxy)Ethoxy]Ethanol	86

Çizelge 8.11 : Deney 25'ten elde edilen yağların GC-MS analizi.

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Muhtemel Bileşik Adı	Benzerlik (%)
1	10.265	0.60	Naphthalene, Decahydro-, Trans-	97
2	13.229	0.42	Naphthalene, Decahydro-, Cis-	98
3	15.998	0.13	1,2,3,4,4a,5,6,8a-Octahydro-Naphthalene	91
4	16.559	0.92	Benzene, Butyl-	91
5	18.613	0.13	Tridecane	68
6	19.420	3.83	Benzene, 1-Ethenyl-3-Ethyl-	91
7	23.929	54.30	Naphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-	94
8	24.799	1.60	2(1h)-Naphthalenone, 3,4-Dihydro-	64
9	25.726	1.05	1,4-Dihydronaphthalene	95
10	26.653	0.12	Benzene, 2-Ethenyl-1,3,5-Trimethyl-	76
11	27.683	0.33	Naphthalene, 1-Ethyl-1,2,3,4-Tetrahydro-	95
12	28.186	0.12	5,6-Dimethyl-1h-Benzimidazol	70
13	28.970	15.02	Azulene	87
14	30.229	0.24	Naphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-1-Propyl-	90
15	34.320	0.43	Butylated Hydroxytoluene	95
16	37.318	0.20	Phenol	87
17	37.765	0.12	Phenol, 2,4,6-Trimethyl-	95
18	41.959	0.16	4-Methylphenol	97
19	44.271	0.21	1(2h)-Naphthalenone, 3,4-Dihydro-	94
20	49.031	0.15	Phenol, 2-Ethyl-	87
21	50.382	0.12	Tetradecanenitrile	91
22	51.549	0.10	1-Naphthalenol, 1,2,3,4-Tetrahydro	95
23	53.964	0.07	Phenol, 2-Propyl-	60
24	54.530	0.05	2-Heptadecanone	92
25	55.200	0.10	Naphthalene, 1-(2-Propenyl)-	38
26	59.090	1.01	Pentadecanenitrile	97
27	60.040	0.08	4,5-Diphenylocta-1,7-Diene(Meso)	49
28	60.790	0.10	1h-Indole, 2-Methyl-	81
29	61.848	0.08	Piperidine, 1-[(2,3,4,5-Tetramethylphenyl)Sulfonyl]-	38
30	63.742	0.29	Heptaethylene Glycol Monododecyl Ether	80
31	64.292	0.48	Octadecanenitrile	99
32	64.669	0.21	Oleanitrile	90
33	65.322	0.53	Tetradecanoic Acid	99
34	68.223	2.02	2-[2-(2-Methoxyethoxy)Ethoxy]Ethanol	80
35	68.921	3.68	N-Hexadecanoic Acid	96
36	70.832	1.54	N,N-Dimethylpalmitamide	50
37	71.679	0.70	N-Methylhexadecanamide	91
38	72.297	0.61	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	64
39	73.121	1.51	Octadecanoic Acid	94
40	73.762	1.40	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclononadecane	87
41	74.860	0.38	1,4,7,10,13,16,19-Heptaoxacyclohenicosane	78
42	75.581	1.35	Hexadecanamide	95
43	77.143	1.11	1,4,7,10,13,16,19-Heptaoxacyclohenicosane	53
44	77.887	0.64	Octaethylene Glycol	86
45	82.024	0.58	Indolol[1,2-B]-2,6-Naphthyridine-5, 11-Dione, 12-Methyl-	90
46	82.665	0.23	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	80
47	83.191	0.41	2-[2-(2-Methoxyethoxy)Ethoxy]Ethanol	86
48	85.434	0.13	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclononadecane	80
49	86.396	0.29	Ethylene Oxide Heptamer	83
50	87.746	0.12	Octaethylene Glycol	80

Çizelge 8.12 : Deney 29'dan elde edilen yağların GC-MS analizi.

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Muhtemel Bileşik Adı	Benzerlik (%)
1	10.299	0.66	Naphthalene, Decahydro-, Trans-	97
2	13.252	0.46	Naphthalene, Decahydro-, Cis-	98
3	16.010	0.15	3-Methylenebicyclo[3.2.1]Oct-6-En-8-Ol	87
4	16.599	0.85	Benzene, Butyl-	91
5	18.619	0.15	Benzene, 2-Propenyl-	76
6	19.443	3.50	Benzene, 1-Ethenyl-3-Ethyl-	91
7	23.820	62.71	Naphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-	95
8	25.703	1.07	1,4-Dihydronaphthalene	95
9	26.647	0.17	Benzene, 2-Ethenyl-1,3,5-Trimethyl-	76
10	27.682	0.30	Naphthalene, 1-Ethyl-1,2,3,4-Tetrahydro-	94
11	28.970	18.87	Naphthalene	97
12	34.326	0.70	Butylated Hydroxytoluene	81
13	37.330	0.16	Phenol	76
14	37.764	0.11	Phenol, 2,3,5-Trimethyl-	96
15	41.959	0.16	4-Methylphenol	97
16	44.339	0.15	1(2h)-Naphthalenone, 3,4-Dihydro-	95
17	49.020	0.14	Phenol, 4-Ethyl-	87
18	53.963	0.09	Phenol, 2-Propyl-	64
19	59.102	0.37	Pentadecanenitrile	96
20	59.846	0.08	Pyrazine, 2-Methyl-6-(1-Propenyl)-, (E)	43
21	60.778	0.08	1h-Indole, 2-Methyl-	55
22	63.759	0.10	Bicyclo[4.3.0]Nonan-4-One, 9-(2-Methoxyethoxymethoxy)-1-Methyl-	83
23	64.297	0.14	Heptadecanenitrile	95
24	68.194	1.78	Furoxan, 4-Nitro-3-Phenyl-, 2-Oxide	90
25	68.903	2.98	N-Hexadecanoic Acid	96
26	70.815	0.70	1,4,7,10,13,16,19-Heptaoxacyclohencosane	81
27	71.673	0.43	N-Methylhexadecanamide	53
28	72.302	0.33	2-[2-(2-Methoxyethoxy)Ethoxy]Ethanol	80
29	73.098	0.89	Octadecanoic Acid	92
30	73.739	0.80	2-[2-(2-Methoxyethoxy)Ethoxy]Ethanol	80
31	75.558	0.43	Hexadecanamide	87
32	77.126	0.28	Icosahydro[1,4,7,10,13]Pentaoxacyclopentadecimo[2,3-O][1,4,7,10,13]Pentaoxacycloheptadecine	64
33	81.995	0.20	2,2'-Binaphthalene, 1,1',2,2',3,3',4,4'-Octahydro-	64

Çizelge 8.13 : Deney 33'ten elde edilen yağların GC-MS analizi.

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Muhtemel Bileşik Adı	Benzerlik (%)
1	10.299	0.73	Naphthalene, Decahydro-, Trans-	96
2	13.252	0.48	Naphthalene, Decahydro-, Cis-	98
3	16.010	0.17	1,2,3,4,4a,5,6,8a-Octahydro-Naphthalene	93
4	16.587	1.02	Benzene, Butyl-	91
5	18.602	0.16	Benzene, 2-Propenyl-	62
6	19.437	4.14	Benzene, 1-Ethenyl-4-Ethyl-	91
7	23.831	59.15	Naphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-	94
8	24.816	1.73	Naphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-	90
9	25.708	1.15	1,4-Dihydronaphthalene	95
10	26.647	0.20	Benzene, 2-Ethenyl-1,3,5-Trimethyl-	76
11	27.682	0.65	Naphthalene, 1-Ethyl-1,2,3,4-Tetrahydro-	95
12	28.958	17.99	Naphthalene	90
13	30.252	0.37	Naphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-1-Propyl-	70
14	33.078	0.20	Naphthalene, 2-Methyl-	90
15	34.314	0.78	Butylated Hydroxytoluene	86
16	37.307	0.37	Phenol	76
17	41.942	0.16	4-Methylphenol	97
18	44.299	0.14	1(2h)-Naphthalenone, 3,4-Dihydro-	93
19	48.997	0.13	Phenol, 4-Ethyl-	90
20	53.952	0.07	Phenol, 4-Propyl-	53
21	55.188	0.12	Naphthalene, 1-(2-Propenyl)-	60
22	59.085	0.69	Pentadecanenitrile	99
23	59.840	0.08	1h-Inden-1-Ol, 2,3-Dihydro-	50
24	60.767	0.08	1h-Indole, 1-Methyl-	64
25	61.848	0.05	1,4,7,10,13,16,19-Heptaoxacyclohenicosane	60
26	62.844	0.04	Cyclohexyl-15-Crown-5	55
27	63.222	0.02	Ethylene Oxide Heptamer	52
28	63.748	0.05	Heptaethylene Glycol Monododecyl Ether	86
29	64.286	0.29	Octadecanenitrile	99
30	64.663	0.10	Tricyclo[6.3.0.0(1,5)]Undecan-10-One, 4-[(2-Methoxy Ethoxy)Methoxy]-5-Methyl	83
31	65.293	0.27	Tetradecanoic Acid	98
32	67.399	0.77	2-[2-(2-Methoxyethoxy)Ethoxy]Ethanol	86
33	68.194	0.60	Furoxan, 4-Nitro-3-Phenyl-, 2-Oxide	90
34	68.898	2.55	N-Hexadecanoic Acid	95
35	70.809	0.99	1,5-Octadiene, 4,8-Dibromo-3,7-Dichloro-3,7-Dimethyl-, (3r*,4s*,5e,7s*)-(-)-	78
36	71.661	0.45	N-Methylhexadecanamide	55
37	72.274	0.29	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	78
38	73.086	0.91	Octadecanoic Acid	93
39	73.727	0.68	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	72
40	75.541	0.61	Hexadecanamide	86
41	77.109	0.27	2-[2-(2-Methoxyethoxy)Ethoxy]Ethanol	68
42	81.972	0.22	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacycloicosane	60
43	83.123	0.06	2-[2-(2-Methoxyethoxy)Ethoxy]Ethanol	80

Çizelge 8.14 : Deney 38'den elde edilen yağların GC-MS analizi.

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Muhtemel Bileşik Adı	Benzerlik (%)
1	10.288	0.77	Naphthalene, Decahydro-, Trans-	97
2	13.246	0.50	Naphthalene, Decahydro-, Cis-	98
3	16.015	0.18	1.Alpha., 4a.Beta., 8a.Alpha.-Decahydro-1-Naphthalenol	91
4	16.576	1.03	Benzene, Butyl-	91
5	18.602	0.16	Indane	64
6	19.426	4.20	Benzene, 1-Ethenyl-3-Ethyl-	91
7	23.895	54.78	Naphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-	94
8	25.039	1.56	Benzene, (2-Methyl-1-Butenyl)-	70
9	25.708	1.32	1,4-Dihydronaphthalene	95
10	27.677	0.42	Naphthalene, 1-Ethyl-1,2,3,4-Tetrahydro-	94
11	28.163	0.21	2-(2-Hydroxyphenyl)Buta-1,3-Diene	76
12	28.947	16.76	Naphthalene	90
13	30.240	0.35	Naphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-1-Propyl-	62
14	33.033	0.27	Naphthalene, 2-Methyl-	94
15	34.286	0.77	2,6-Di-Tert-Butyl-4-Methylphenol	91
16	37.261	0.20	Phenol	81
17	37.719	0.10	Phenol, 2,4,6-Trimethyl-	95
18	41.879	0.18	4-Methylphenol	97
19	44.259	0.12	1(2h)-Naphthalenone, 3,4-Dihydro-	95
20	48.945	0.15	Phenol, 4-Ethyl-	90
21	51.560	0.10	Phenol, 5-Methyl-2-(1-Methylethyl)-	46
22	53.923	0.09	Endo,Exo-3,7-Dioxatetracyclo.0(2,4).0(6,8)]Dec-9-Ene	64
23	55.148	0.12	[1-(2,4-Cyclopentadien-1-Ylidene)E	64
24	59.073	0.51	Pentadecanenitrile	97
25	59.800	0.09	1h-Inden-5-Ol, 2,3-Dihydro-	86
26	60.733	0.11	1h-Indole, 6-Methyl-	76
27	61.860	0.12	9,10[1',2']-Benzenoanthracene, 9,10-Dihydro-	87
28	62.827	0.19	1,4,7,10,13,16,19-Hexaoxacycloicosane	60
29	63.719	0.13	Octaethylene Glycol Monododecyl	90
30	64.275	0.29	Heptadecanenitrile	86
31	65.282	0.68	Tetradecanoic Acid	99
32	67.399	1.12	Octaethylene Glycol	86
33	68.177	0.54	Furoxan, 4-Nitro-3-Phenyl-, 2-Oxide	90
34	68.875	2.82	N-Hexadecanoic Acid	96
35	70.786	0.88	4-Bromo-2-Methylbenzoic Acid	95
36	71.192	0.39	2-Methoxyphenylacetylene	93
37	71.644	0.70	N-Methylhexadecanamide	83
38	72.268	0.44	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclononadecane	90
39	73.063	1.23	Octadecanoic Acid	96
40	73.699	1.44	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclononadecane	86
41	75.518	1.12	Hexadecanamide	90
42	77.086	1.16	2-[2-(2-Methoxyethoxy)Ethoxy]Ethanol	59
43	77.807	0.74	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclononadecane	78
44	81.944	0.50	2,2'-Binaphthalene, 1,1',2,2',3,3',4,4'-Octahydro-	92
45	83.094	0.36	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclononadecane	72
46	87.614	0.10	Ethylene Oxide Heptamer	80

Çizelge 8.15 : Deney 40'tan elde edilen yağların GC-MS analizi.

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Muhtemel Bileşik Adı	Benzerlik (%)
1	8.520	0.08	Ethylbenzene	60
2	10.293	0.58	Naphthalene, Decahydro-, Trans-	97
3	13.252	0.69	Naphthalene, Decahydro-, Cis-	97
4	14.831	0.11	Bicyclo[4.3.1]Dec-1(9)-Ene	87
5	16.027	0.19	1,2,3,4,4a,5,6,8a-Octahydro-Naphthalene	76
6	16.559	1.25	Benzene, Butyl-	91
7	18.590	0.19	Benzene, 2-Propenyl-	81
8	19.426	4.15	Benzene, 1-Ethenyl-3-Ethyl-	91
9	21.949	0.19	Tetradecane	95
10	24.043	50.79	Naphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-	94
11	25.079	1.74	Naphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-5-Methyl-	81
12	25.731	1.22	Naphthalene, 1,2-Dihydro-	95
13	26.624	0.24	Naphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-5-Methyl-	89
14	27.213	0.23	Hexadecane	98
15	27.677	0.77	Naphthalene, 1-Ethyl-1,2,3,4-Tetrahydro-	95
16	28.936	14.19	Naphthalene	87
17	30.183	0.46	Naphthalene, 1-Ethyl-1,2,3,4-Tetrahydro-	87
18	31.007	0.26	2-Propenal, 3-(4-Methylphenyl)-	25
19	32.947	0.20	Naphthalene, 2-Methyl-	91
20	34.183	0.89	Naphthalene, 2-Methyl-	96
21	37.656	0.55	Phenol, 2,4,6-Trimethyl-	95
22	40.591	0.12	Naphthalene, 1-Propyl-	93
23	41.839	0.26	4-Methylphenol	94
24	44.070	0.35	1(2h)-Naphthalenone, 3,4-Dihydro-	94
25	48.871	0.25	Phenol, 4-Ethyl-	90
26	50.250	0.18	Tridecanenitrile	91
27	51.463	0.22	1-Naphthalenol, 1,2,3,4-Tetrahydro	94
28	53.838	0.29	Pentadecanoic Acid, 14-Methyl-, Methyl Ester	99
29	54.467	0.09	2-Heptadecanone	95
30	55.068	0.24	1,1'-Biphenyl, 4-Methyl-	38
31	56.636	0.08	1h-Indene, 2,3-Dihydro-1-Methyl-3-	46
32	59.045	1.09	Pentadecanenitrile	97
33	59.788	0.16	1h-Inden-1-Ol, 2,3-Dihydro-	55
34	60.675	0.34	1h-Indole, 4-Methyl-	50
35	61.814	0.14	2-Dodecylcyclohexanone	35
36	62.798	0.26	2,3-Dimethyl-1h-Indole	50
37	63.651	0.19	1,2,4-Triazolo(3,4-C)(1,2,4)-Benzotriazin-1(5h)-One	93
38	64.257	0.80	Octadecanenitrile	99
39	65.264	0.62	Tetradecanoic Acid	99
40	67.313	0.95	Heptaethylene Glycol Monododecyl Ether	72
41	68.148	0.69	Cyclopropanecarboxamide, 2,2-Dichloro-1-Methyl-N-(1,2,4-Triazol-3-Yl)-	89
42	68.869	2.72	N-Hexadecanoic Acid	96
43	70.769	0.94	Octaethylene Glycol	58
44	71.616	1.13	N-Methylhexadecanamide	93
45	72.228	0.52	Ethylene Oxide Heptamer	64
46	73.052	1.37	Octadecanoic Acid	96
47	73.676	1.44	Octaethylene Glycol Monododecyl Ether	72
48	75.490	1.19	Hexadecanamide	95
49	77.046	1.11	Naphthalen-1,4-İmine, 1,2,3,4-Tetrahydro-5-Methyl-	43
50	77.767	0.65	2-[2-(2-Methoxyethoxy)Ethoxy]Ethanol	83
51	78.534	0.37	1,4,7,10,13,16,19-Heptaoxacyclohenicosane	91
52	79.609	0.21	Benzenesulfonylhydrazide, N2-(3-Nitrobenzylideno)-	90

Çizelge 8.15 (devam) : Deney 40'tan elde edilen yağların GC-MS analizi.

53	80.124	0.78	2-[2-(2-Methoxyethoxy)Ethoxy]Ethanol	72
54	81.887	0.55	2,2'-Binaphthalene, 1,1',2,2',3,3',4,4'-Octahydro-	91
55	85.522	0.18	Ethylene Oxide Heptamer	72
56	83.037	0.26	Octadecanamide	55
57	87.574	0.11	17h-Cyclopenta[A]Phenanthren-17-One, 15,16-Dihydro-11-(Hydroxymethyl)-	90
58	90.624	0.06	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	80
59	91.111	0.05	2-[2-(2-Methoxyethoxy)Ethoxy]Ethanol	74
60	93.148	0.07	2-[2-(2-Methoxyethoxy)Ethoxy]Ethanol	72



Çizelge 8.16 : Deney 41'den elde edilen yağların GC-MS analizi.

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Muhtemel Bileşik Adı	Benzerlik (%)
1	8.531	0.09	Ethylbenzene	64
2	10.305	0.59	Naphthalene, Decahydro-, Trans-	97
3	13.263	0.70	Naphthalene, Decahydro-, Cis-	98
4	14.848	0.09	2.Alpha., 4a.Beta., 8a.Alpha.-Decahydro-2-Naphthalenol	83
5	16.038	0.16	1,2,3,4,4a,5,6,8a-Octahydro-Naphthalene	93
6	16.588	1.19	Benzene, Butyl-	94
7	18.619	0.21	Benzene, 2-Propenyl-	64
8	19.443	3.68	Benzene, 1-Ethenyl-3-Ethyl-	91
9	23.969	54.78	Naphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-	94
10	24.821	1.61	2(1h)-Naphthalenone, 3,4-Dihydro-	70
11	25.731	1.44	1,4-Dihydronaphthalene	95
12	26.647	0.20	Benzene, 2-Ethenyl-1,3,5-Trimethyl-	70
13	27.688	0.78	Naphthalene, 1-Ethyl-1,2,3,4-Tetra	95
14	28.970	14.98	Azulene	87
15	30.229	0.35	Naphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-1-Propyl-	90
16	33.021	0.23	Naphthalene, 1-Methyl-	91
17	34.263	0.66	Naphthalene, 2-Methyl-	95
18	36.975	0.07	Naphthalene, 1-Ethyl-	95
19	37.330	0.16	Phenol	64
20	41.942	0.17	4-Methylphenol	95
21	44.173	0.28	1(2h)-Naphthalenone, 3,4-Dihydro-	94
22	48.991	0.14	Phenol, 4-Ethyl-	87
23	50.336	0.08	Tridecanenitrile	91
24	51.532	0.09	1-Naphthalenol, 1,2,3,4-Tetrahydro	95
25	53.906	0.22	Pentadecanoic Acid, 14-Methyl-, Methyl Ester	99
26	54.519	0.07	2-Heptadecanone	87
27	55.136	0.21	Pyrrolidine, 2-Ethyl-5-Heptyl-	30
28	59.085	0.99	Pentadecanenitrile	97
29	59.834	0.10	1h-Inden-1-ol, 2,3-Dihydro-	55
30	60.721	0.21	7-Methyl-1h-Indole	64
31	61.854	0.07	2-N-Dodecylcyclohexanone	44
32	62.827	0.15	1,4-Dimethyl-1h-Indole	40
33	63.210	0.05	1h-Tetrazole, 1-Ethyl-5-Phenyl-	9
34	63.702	0.12	1,4,7,10,13,16,19-Heptaoxacyclohenicosane	76
35	64.286	0.48	Heptadecanenitrile	99
36	64.664	0.18	Oleanitrile	91
37	65.299	0.40	Tetradecanoic Acid	99
38	67.341	1.21	Octaethylene Glycol	72
39	68.177	0.49	Furoxan, 4-Nitro-3-Phenyl-, 2-Oxide	92
40	68.915	3.04	N-Hexadecanoic Acid	96
41	71.662	2.77	N-Methylhexadecanamide	86
42	72.262	0.5	2-[2-[2-(2-(2-Butoxyethoxy)Ethoxy)Ethoxy]Ethoxy]Ethanol	59
43	73.103	1.47	Octadecanoic Acid	98
44	73.739	1.43	1,4,7,10,13,16,19-Heptaoxacyclohenicosane	81
45	75.552	1.03	Hexadecanamide	94
46	77.115	0.89	Benzene,1-Nitro-4-(2-Nitroethenyl)-	59
47	77.818	0.51	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclonadecane	86
48	81.973	0.46	2,2'-Binaphthalene, 1,1',2,2',3,3',4,4'-Octahydro	96
49	83.146	0.09	Octadecanamide	86
50	87.700	0.08	1,4,7,10,13,16,19-Heptaoxacyclohenicosane	72
51	93.308	0.06	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	87

Çizelge 8.17 : Benzinin GC-MS analizi [213].

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Muhtemel Bileşik Adı	Benzerlik (%)
1	4.640	0.68	Benzene	91
2	5.052	0.17	Cycloheptane	30
3	5.819	0.12	Decane	90
4	6.259	8.14	Toluene	90
5	8.829	4.98	Benzene, 1,3-dimethyl-	93
6	9.298	4.68	p-Xylene	97
7	9.635	13.07	o-Xylene	90
8	10.923	0.68	Benzene, (1-methylethyl)-	91
9	11.541	8.44	Benzene, 1,3-dimethyl-	91
10	12.582	1.95	Benzene, propyl-	91
11	13.395	9.12	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	90
12	14.264	3.53	Benzene, 1,3,5-trimethyl-	97
13	14.911	4.19	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	95
14	15.901	10.56	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	87
15	16.673	3.13	Benzene, 1-methyl-3-propyl-	90
16	17.486	1.48	p-Cymene	91
17	17.904	4.40	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	97
18	18.567	1.07	p-Cymene	90
19	19.031	4.23	p-Cymene	87
20	19.689	0.23	p-Cymene	91
21	20.170	0.23	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylpropyl)-	68
22	50.501	0.70	p-Cymene	95
23	21.085	1.37	p-Cymene	93
24	21.405	2.48	p-Cymene	90
25	22.544	0.35	1-Methylindane	93
26	23.065	0.72	p-Cymene	93
27	23.271	0.91	3-Phenylbut-1-ene	70
28	23.877	0.19	Benzene, pentamethyl-	91
29	25.193	0.13	Benzene, pentamethyl-	87
30	25.726	0.05	Benzene, 1-butynyl-	94
31	26.303	0.13	Benzene, Ethyl(1-Methylethenyl)-	83
32	26.967	0.05	1H-Indene, 2,3-dihydro-4,7-dimethyl-	96
33	27.396	0.18	Benzene, pentamethyl-	95
34	27.694	0.04	1H-Indene, 2,3-dihydro-4,7-dimethyl-	96
35	29.565	0.76	Naphthalene	94
36	33.319	0.51	Naphthalene, 2-methyl-	95
37	34.646	0.30	Naphthalene, 2-methyl-	95
38	37.112	0.04	Naphthalene, 2-ethyl-	96
39	38.440	0.10	Naphthalene, 2,7-dimethyl-	97
40	39.115	0.06	2,5-Difluorobenzoic acid, 5-tetradecyl ester	38
41	39.847	0.05	Naphthalene, 1,6-dimethyl-	96
42	40.328	0.16	Naphthalene, 2,7-dimethyl-	97
43	42.691	0.06	Naphthalene, 1,4-dimethyl-	96
44	44.471	0.06	Naphthalene, 1,6-dimethyl-	97
45	52.384	0.04	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-	97
46	56.012	0.04	Naphthalene, 1,4,5-trimethyl-	86
47	57.723	0.02	Naphthalene, 1,2,3,4-tetramethyl-	94
48	64.097	0.03	1,4,7,10,13,16,19-Heptaoxacyclohencosane	89
49	65.322	0.11	Phenanthrene, 9,10-dihydro-1-methyl-	76
50	65.997	0.09	Ethylene Oxide Heptamer	80
51	67.479	0.51	9,10-Ethanoanthracene, 9,10-dihydro-	89
52	68.211	0.25	Octaethylene glycol	86

Çizelge 8.17 (devam) : Benzinin GC-MS analizi [213].

53	68.703	0.20	1,5-Octadiene, 4,8-Dibromo-3,7-Dichloro-3,7-Dimethyl-, (3r*,4s*,5e,7 S*)-(-)-	81
54	69.705	1.01	n-Hexadecanoic acid	96
55	70.397	0.11	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclononadecane, 18-(1,4,7,10-tetraoxacyclotridec-12-yl)-	89
56	70.695	0.19	3-(2,5,8,11,14-Pentaoxacyclohexadecyl)-1,5,8,11,14,17-hexooxacyclononadecane	92
57	71.347	0.33	3-(2,5,8,11,14-Pentaoxacyclohexadecyl)-1,5,8,11,14,17-hexooxacyclononadecane	86
58	72.274	0.12	Octaethylene glycol	80
59	73.098	0.15	Furoxan, 4-nitro-3-phenyl-, 2-oxide	87
60	74.334	0.33	4-Bromo-2-methylbenzoic acid	96
61	75.083	1.37	Octadec-9-enoic acid	94
62	76.565	0.16	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclononadecane, 18-(1,4,7,10,13-pentaoxacyclohexadec-15-yl)-	74
63	85.040	0.44	Phenol, 2,2'-methylenebis[6-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-	97

Çizelge 8.18 : Motorinin GC-MS analizi [213].

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Muhtemel Bileşik Adı	Benzerlik (%)
1	4.360	0.15	Nonane	58
2	4.669	0.57	1-Ethyl-4-methylcyclohexane	53
3	5.035	1.17	Thiophene, 2-methyl-	30
4	5.773	2.58	n-Decane	90
5	7.192	0.73	1-Decanol, 2-hexyl-	52
6	7.661	0.55	1-Heptacosanol	74
7	8.840	1.33	Undecane	94
8	9.303	0.25	1-Decanol, 2-hexyl-	58
9	9.544	0.81	Benzene, 1,2-Dimethyl-	53
10	10.700	0.21	Naphthalene, decahydro-	95
11	11.564	0.55	Cyclododecane	59
12	12.204	0.71	1-Dotriacontanol	64
13	13.028	0.18	Naphthalene, decahydro-2-methyl-	90
14	13.337	0.31	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	86
15	13.892	2.81	Dodecane	94
16	15.283	0.49	1,6-Dimethyldecahydronaphthalene	86
17	15.872	0.94	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	91
18	16.267	0.95	1-Octadecanesulphonyl chloride	58
19	16.702	1.51	14-.Beta.-H-Pregna	64
20	17.520	0.46	Benzene, 1-ethyl-2,4-dimethyl-	66
21	18.316	4.48	Tridecane	95
22	20.524	3.14	Tetradecane	50
23	21.114	1.08	Benzene, 1-methyl-2-(1-methylethyl)-	70
24	21.485	0.69	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	89
25	21.983	3.24	n-Tetracosane	95
26	22.527	0.97	Nonadecyl pentafluoropropionate	83
27	23.305	3.82	Nonahexacontanoic acid	45
28	23.963	1.24	14-.Beta.-H-Pregna	42
29	24.970	4.83	Pentadecane	96
30	25.457	0.99	Nonadecyl pentafluoropropionate	80
31	26.338	4.18	14-.Beta.-H-Pregna	93
32	26.973	1.31	1h-Cyclooctapyrazole, 6,7-Dihydro-	86
33	27.534	4.16	n-Hexadecane	94
34	28.003	2.72	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1, 4-dimethyl-	90
35	28.478	1.63	14-.Beta.-H-Pregna	60
36	28.901	1.35	Hexadecane, 2-methyl-	93
37	29.422	2.89	Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl	90
38	30.166	5.14	Pentadecane	89
39	31.499	3.21	2H-Inden-2-one, 1,3-dihydro-1,1,3, 3-tetramethyl-	86
40	32.609	2.90	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	94
41	33.416	3.82	n-Octadecane	90
42	34.680	1.24	Dotriacontyl heptafluorobutyrate	90
43	35.527	1.62	14-.Beta.-H-Pregna	83
44	37.736	1.79	n-Hexadecane	90
45	43.910	1.80	n-Eicosane	94
46	51.606	2.14	n-Octadecane	93
47	52.270	0.35	1,2-Benzisothiazole, 3-(hexahydro-1H-azepin-1-yl)-, 1,1-dioxide	91
48	53.036	0.64	14-.Beta.-H-Pregna	98
49	53.368	0.32	Cyclotetradecane, 1,7,11-trimethyl-4-(1-methylethyl)-	86
50	53.723	0.42	14-.Beta.-H-Pregna	95
51	54.307	0.78	1,2-Benzisothiazole, 3-(hexahydro-1H-azepin-1-yl)-, 1,1-dioxide	91
52	55.262	0.80	1,2-Benzisothiazole, 3-(hexahydro-1H-azepin-1-yl)-, 1,1-dioxide	91
53	56.166	2.73	n-Tetracosane	86

Çizelge 8.18 (devam) : Motorinin GC-MS analizi [213].

54	56.945	0.48	14-.Beta.-H-Pregna	97
55	57.254	0.87	14-.Beta.-H-Pregna	99
56	57.728	0.34	14-.Beta.-H-Pregna	97
57	58.638	1.07	1,2-Benzisothiazole, 3-(hexahydro-1H-azepin-1-yl)-, 1,1-dioxide	91
58	59.519	2.33	n-Eicosane	93
59	60.681	1.49	1-Hexacosene	95
60	62.134	1.96	n-Eicosane	92
61	64.286	1.28	Hexacosane	97
62	66.151	0.27	Hexacosane	89
63	85.017	0.21	Phenol, 2,2'-methylenebis[6-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-	99



9. SONUÇ VE ÖNERİLER

9.1 Sonuçlar

Elbistan linyiti ve biyokütle olarak kullanılan su mercimeğinin, katalitik ve katalitik olamayan koşullarda kesikli bir reaktörde sıvılaştırılması sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Orijinal bazda, Elbistan linyitinin nem içeriği % 49,5, kül içeriği % 22, uçucu madde içeriği % 19,2 ve sabit karbon içeriği % 9,3 olarak bulunmuştur. Havada kurutulmuş temelde, Elbistan linyitinin nem içeriği %4,95, kül içeriği % 39,5, uçucu madde içeriği % 34,8 ve sabit karbon içeriği % 20,75 olarak bulunmuştur.
- Havada kurutulmuş temelde, su mercimeğinin nem içeriği % 9,12, kül içeriği % 2,54, uçucu madde içeriği % 83,43 ve sabit karbon içeriği % 4,91 olarak bulunmuştur.
- Elbistan linyitinin karbon içeriği % 31,37, hidrojen içeriği % 3,55, azot içeriği % 0,98, kükürt içeriği % 4,43 ve oksijen içeriği % 59,67 olarak bulunmuştur.
- Su mercimeğinin karbon içeriği % 43,89, hidrojen içeriği % 6,96, azot içeriği % 4,07, kükürt içeriği % 0,45 ve oksijen içeriği % 44,63 olarak bulunmuştur.
- Elbistan linyiti ve su mercimeğinin (H/C)_{atomik} oranları sırasıyla, 1,36 ve 1,90 olarak hesaplanmıştır.
- Elbistan linyiti ve su mercimeğinin üst ısıl değerleri sırasıyla, 2890 cal/g ve 4815 cal/g olarak bulunmuştur.
- Tanecik boyutunun 0,25 mm'den 1,00 mm'ye artırılması sonucunda, toplam dönüşüm ve yağ+gaz veriminde kısmi azalma, PAS+AS verimi ve yağ+gaz veriminde önemli bir değişim olmamıştır.
- Elbistan linyitinin katalitik sıvılaştırılmasında katalizör türünün sıvılaştırma üzerindeki etkisinin araştırılması için katalizör olarak Boraks Pentahidrat (Etibor-48, Na₂B₄O₇.5H₂O), Etidot-67 (Na₂B₈O₁₃.4H₂O), Bor Oksit (B₂O₃ camsı ve amorf formda), Susuz Boraks (Etibor-68, Na₂O.2B₂O₃), Sodyum Perborat Tetrahidrat (NaBO₃.4H₂O) ve Boraks Dekahidrat (Kristal, Na₂O.2B₂O₃.10H₂O) kullanılmış ve katalizör türüne bağlı olarak toplam dönüşüm, PAS+AS verimi, yağ+gaz verimi ve gaz hacminde önemli

değişimler olmuştur. Elde edilen yağ+gaz verimlerine göre, sıvılaştırma deneylerinde uygun katalizör türü olarak Boraks Dekahidrat (Kristal, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) seçilmiştir.

- Katalizör derişiminin % 3'ten % 12'ye artırılması sonucunda, toplam dönüşüm, PAS+AS verimi, yağ+gaz verimi ve gaz hacminde kısmi artışlar olmuştur. Uygun katalizör derişimi olarak % 9 Boraks Dekahidrat (Kristal, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) seçilmiştir.
- Çözücü/katı oranının 1/1'den 6/1'e artırılması sonucunda, toplam dönüşüm, PAS+AS verimi, yağ+gaz verimi ve gaz hacminde önemli artışlar olmuştur. Uygun çözücü/katı oranı olarak 3/1 seçilmiştir.
- Biyokütle/kömür oranının 1/4'ten 1/1'e artırılması sonucunda, toplam dönüşüm, PAS+AS verimi, yağ+gaz verimi ve gaz hacminde önemli artışlar olmuştur. Uygun biyokütle/kömür oranı olarak 1/1 seçilmiştir.
- Karıştırma hızının 400 rpm'den 1600 rpm'ye artırılması sonucunda, toplam dönüşüm, PAS+AS verimi, yağ+gaz verimi ve gaz hacminde kısmi artışlar olmuştur. Uygun karıştırma hızı olarak 800 rpm seçilmiştir.
- Başlangıç azot gazı basıncının 10 bar'dan 20 bar'a artırılması sonucunda, toplam dönüşüm ve yağ+gaz veriminde artış, PAS+AS veriminde ise azalma olmuştur. Ancak, 20 bardan sonra toplam dönüşümde önemli bir değişim olmazken, PAS+AS veriminde artış, yağ+gaz veriminde azalma gerçekleşmiştir. Gaz hacminde önemli artışlar olmuştur. Uygun başlangıç azot gazı basıncı olarak 20 bar seçilmiştir.
- Reaksiyon süresinin 30 dk'dan 60 dk'ya artırılması sonucunda, toplam dönüşüm ve yağ+gaz veriminde artış, PAS+AS veriminde ise azalma olmuştur. Ancak, 60 dk sonra toplam dönüşümde önemli bir değişim olmazken, PAS+AS veriminde kısmi artış, yağ+gaz veriminde azalma gerçekleşmiştir. Reaksiyon süresinin artması ile gaz hacminde önemli artışlar olmuştur. Uygun reaksiyon süresi olarak 60 dk seçilmiştir.
- Reaksiyon sıcaklığının 350 °C'den 375 °C'ye artırılması sonucunda, toplam dönüşüm ve PAS+AS veriminde artış, yağ+gaz veriminde ise önemli bir değişim olmazken, 350 °C'den 400 °C'ye artırılması sonucunda toplam dönüşüm ve yağ+gaz veriminde önemli ölçüde bir artış, PAS+AS veriminde ise azalma olmuştur. 400 °C'den sonra toplam dönüşüm, PAS+AS ve yağ+gaz veriminde önemli bir değişim olmamıştır. Reaksiyon sıcaklığının artması ile gaz hacminde önemli artışlar olmuştur. Uygun reaksiyon sıcaklığı olarak 400 °C seçilmiştir.

- Yalnız biyokütle kullanılarak katalitik ve katalitik olmayan uygun proses koşullarında yapılan sıvılaştırma işlemleri sonucunda, katalitik koşullarda elde edilen toplam dönüşüm ve yağ+gaz verimi katalitik olmayan koşullara göre daha yüksek iken, katalitik olmayan koşullarda elde edilen PAS+AS verimi katalitik koşullara göre daha yüksek olduğu tesbit edilmiştir.
- Sıvılaştırma işlemleri sonucunda elde edilen katı ürünün (çar) elementel analizleri ile linyit ve su mercimeğinin karşılaştırıldığında, çarların hidrojen, karbon, azot, kükürt içeriği beslemeye göre azalırken, oksijen içeriği artmıştır. Çarların (H/C)_{atomik} oranı, toplam dönüşümün artması ile azalmıştır.
- Çarların ısı değerleri sıvılaştırma koşullarına bağlı olarak 1033-3228 cal/g değerleri arasında değişmiştir. Yalnız Elbistan linyitinin katalitik ve katalitik olmayan, Elbistan linyiti ve su mercimeğinin birlikte katalitik ve yalnız su mercimeğinin katalitik koşullarda sıvılaştırılması sonucunda elde edilen çarların ısı değerleri sırasıyla, 1.250, 1034, 2334 ve 3165 cal/g olarak bulunmuştur.
- Sıvılaştırma işlemlerinde biyokütlenin ortama ilave edilmesi ile hem sıvılaştırma verimi hem de gaz hacminde artış meydana gelmiştir.
- 400 °C, 60 dk, 3/1 çözücü/katı oranı, 1/1 biyokütle/liniyit oranı, 0.25 mm tanecik boyutu, % 9 katalizör derişimi (Boraks Dekahidrat), 400 rpm ve 20 bar başlangıç azot gazı basıncı koşullarında gerçekleştirilen sıvılaştırma işlemleri sonucunda elde edilen yağın üst ısı değeri 10088 cal/g, Batman Rafinerisi'nden temin edilen ham petrolün üst ısı değeri ise 10124 cal/g olarak bulunmuştur.
- Elbistan linyiti ve su mercimeğinin katalitik ve katalitik olmayan koşullarda sıvılaştırılması sonucunda elde edilen sıvılaştırma ürünlerinden yağların önemli ölçüde tek ve çok halkalı aromatik bileşikler ve poliaromatik bileşiklerden oluştuğu görülmüştür. Aromatik bileşiklerin genellikle benzen ve türevleri şeklinde, poliaromatik bileşiklerin ise naftalin ve türevleri şeklinde bulunduğu tesbit edilmiştir.

9.2 Öneriler

Sıvılaştırma çalışmaları süresince elde edilen bilgi ve deneyimler doğrultusunda bu alanda yapılacak yeni çalışmalar için aşağıda belirtilen hususlara dikkat edilmesinin önemli olduğunu ön görmekteyim:

- Kesikli reaktör koşullarında gerçekleştirilen sıvılaştırma işlemlerinde ham örnek tanecik boyutlarının daha küçük boyutlara öğütülmesi,
- Sıvılaştırma çalışmalarında kullanılan azot gazı yerine hidrojen gazı kullanılarak toplam dönüşüm, PAS+AS dönüşümü ve yağ+gaz dönüşümü üzerindeki etkisinin incelenmesi,
- Farklı türde katalizörler kullanılarak toplam dönüşüm, PAS+AS dönüşümü ve yağ+gaz dönüşümü üzerindeki etkisinin incelenmesi,
- Sıvılaştırma deneylerinin düşük ve yüksek ısıtma hızlarında yapılması,
- Sıvılaştırma ürünlerinden yağların bünyesindeki değerli kimyasalların saflaştırılması,
- Sıvılaştırma işlemi sonucu elde edilen çarların etkin bir şekilde değerlendirilmesinin yollarının araştırılması,
- Farklı çözücüler kullanılarak toplam dönüşüm, PAS+AS dönüşümü ve yağ+gaz dönüşümü üzerindeki etkisinin incelenmesi,
- Farklı biyokütleler kullanılarak toplam dönüşüm, PAS+AS dönüşümü ve yağ+gaz dönüşümü üzerindeki etkisinin incelenmesi,
- Design Expert gibi deneysel tasarım programları kullanılarak gerçekleştirilen sıvılaştırma deney şartlarının optimum değerlerinin belirlenmesi,
- Tetralin yerine hidrojen verebilen diğer çözücülerin sıvılaştırma verimi üzerine etkilerinin incelenmesini veya sıvılaştırma işlemlerinde geri kazanılan tetralinin benzer sıvılaştırma koşulları altında tekrar kullanılarak sıvılaştırma verimi üzerine etkilerinin incelenmesi.

KAYNAKLAR

- [1] **Sönmez, Ö.** (2006). Kömür ve Maseral Gruplarının Çeşitli Çözücülerde Şişme Davranışları ve Sıvılaştırma Üzerine Etkileri (Doktora tezi). Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [2] **Huggins, F.E.** (2002). Overview of analytical methods for inorganic constituents in coal, *International Journal of Coal Geology*, 50:1-4, 169-214.
- [3] **Ward, C.R.** (2002). Analysis and significance of mineral matter in coal seams, *International Journal of Coal Geology*, 50:1-4, 135-168.
- [4] **Sugano, M., Mashimo, K. & Wainai, T.** (1999). Structural changes of lower rank coals by cation exchange, *Fuel*, 78(8), 945-951.
- [5] **Dorrestijn, E., Laarhoven, L.J.J., Arends, I.W.C.E. & Mulder, P.** (2000). The occurrence and reactivity of phenoxyl linkages in lignin and low rank coal, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 54:1-2, 153-192.
- [6] **Galan, C., Berlouis, L.E.A. & Hall, P.J.** (2000). The effects of electrochemical hydrogenation on coal structure: chemical and macromolecular changes, *Fuel*, 79(12), 1431-1438.
- [7] **Tascón, J.M.D.** (2000). The international scenario of coal science, *Fuel*, 79(5), 461-169.
- [8] **Karaca, H.** (1998). Katalizör Emdirme Yöntemi ile Bazı Türk Linyitlerinin Sıvılaştırılması (Doktora Tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [9] **Ballice, L. & Reimert, R.** (2002). Temperature-programmed co-pyrolysis of Turkish lignite with polypropylene, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 65(2), 207-219.
- [10] **Kaneko, T., Tazawa, K., Okuyama, N., Tamura, M. & Shimasaki, K.** (2000). Effect of highly dispersed iron catalyst on direct liquefaction of coal, *Fuel*, 79(3-4), 263-271.
- [11] **Yoon, W.L., Lee, H.T., Chung, H., Lee, D.K., Lee, B.H., Wi, Y.H. & Kim, C.Y.** (1997). First stage direct liquefaction of a subbituminous coal with oil-soluble metal naphthenates as dispersed catalyst precursors, *Fuel*, 76(5), 497-405.
- [12] **Yoshida, R., Ishiguro, H., Nagaishi, H., Honma, S., Narita, H., Yoshida, T., Maekawa, Y., Mitarai, Y. & Mondragon, F.** (1999). Colombian coal liquefaction and its coprocessing with Venezuelan crude oil, *Energy Conversion and Management*, 40(13), 1357-1364.
- [13] **Hirano, K., Kouzu, M., Okada, T., Kobayashi, M., Ikenaga, N. & Suzuki, T.** (1999). Catalytic activity of iron compounds for coal liquefaction, *Fuel*, 78(15), 1867-1873.
- [14] **Shi, Y., Orr, E.C., Shao, L. & Erying, E.M.** (1999). Pyrite removal from Illinois #6 coal by CrCl₂ reduction and effect of pyrite on the coprocessing of Illinois #6 coal with waste automotive oil, *Fuel Processing Technology*, 59:2-3, 79-94.

- [15] **Begon, V., Warrington, S.B., Megaritis, A., Charsley, E.L. & Kandiyoti, R.** (1999). Composition of carbonaceous deposits and catalyst deactivation in the early stages of the hydrocracking of a coal extract, *Fuel*, 78(6), 681-688.
- [16] **Zhan, X. & Givens, E.N.** (1999). Liquefaction catalysis of Wyodak coal impregnated with water soluble iron and molybdenum precursors, *Catalysis Today*, 50(1), 141-148.
- [17] **Matuschek, G. & Kettrup, A.A.** (1999). Thermal analysis/mass spectrometry as a tool for studying environmental pollution by coal gasification, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51(1-2), 223-237.
- [18] **Karaca, H. & Koyunoğlu C.** (2010). Co-liquefaction of Elbistan lignite and biomass. Part 1: The effect of the process parameters on the conversion of liquefaction products, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 32(6), 495-511.
- [19] **Anonim.** Erişim: Ağustos, 2019, <http://www.enerji.gov.tr/index.php?sf=webpages&b=komur>
- [20] **Türkiye 16. kömür kongresi bildiriler kitabı.** (2008). *TMMOB Zonguldak şubesi, Zonguldak.*
- [21] **Ersin, M.** (2006). Türkiye'de Linyit Kömürlerinin Enerji Kaynağı Olarak Önemi (Doktora Tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [22] **Li, J., Yang, J. & Liu, Z.** (2009). Hydrogenation of heavy liquids from a direct coal liquefaction residue for improved oil yield, *Fuel Processing Technology*, 90(4), 490-495.
- [23] **Li, X., Hu, H., Jin, L., Hu, S. & Wu, B.** (2008). Approach for promoting liquid yield in direct liquefaction of Shenhua coal, *Fuel Processing Technology*, 89(11), 1090-1095.
- [24] **Davis, B.H.** (2002). Overview of reactors for liquid phase Fischer–Tropsch synthesis, *Catalysis Today*, 71(3-4), 249-300.
- [25] **Anonim.** Erişim: Ağustos, 2019, http://www.pewclimate.org/projects/index_economics.cfm
- [26] **Karaca, H.** (2005). Effects of the coal liquefaction parameters on the removal of oxygen and the higher heating value of the soluble products, *Energy Sources*, 27, 797-807.
- [27] **Karaca, H. & Ceylan, K.** (2002). Effects of the reaction conditions on the distribution of sulphur among the products of the catalytic dissolution of Turkish lignites, *Fuel*, 81, 1767-1771.
- [28] **Okuma, O., Okuyama, N., Hirano, T. & Masuda, K.** (1999). Solvent de-ashing from heavy product of brown coal liquefaction using coal-derived naphtha, *Fuel Processing Technology*, 60(2), 119-134.
- [29] **Pinto F., Gulyutlu, I., Lobo, L.S. & Cabrita, I.** (1999). Effect of coal pre-treatment with swelling solvents on coal liquefaction, *Fuel*, 78(6), 629-634.
- [30] **Taşdemir, A.** (2007). Kömür Flotasyonunda Yeni Tekniklerin Uygulanabilirliğinin Araştırılması (Yüksek lisans tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [31] **Anonim.** Erişim: Mart 2016. [http://www.enerji.gov.tr/File/?path=ROOT%2F1 %2F Documents%2FSayfalar% 2 FK%C%B6m%C3%BCr+Nedir-.pdf](http://www.enerji.gov.tr/File/?path=ROOT%2F1%2FDocuments%2FSayfalar%2FK%C%B6m%C3%BCr+Nedir-.pdf)
- [32] **Hüyükpınar, T.** (2010). Çeşitli Organik Asit Çözeltileri ve Sub-Kritik Su Kullanılarak Bazı Türk Kömürlerinin Demineralizasyon ve Desülfürizasyonu (Yüksek Lisans tezi). Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [33] **Giray, E. & Tahmazoğlu, S.** (2010). Kömürde bulunan oksijenli fonksiyonel grupların temiz kömür hazırlanmasında etkilerinin araştırılması, Ç. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Cilt.
- [34] **Telli, Z.K.** (1998). *Yakıtlar ve Yanma*, Palme, Ankara, 2-6.
- [35] **Speight, J.G.** (1983). *The Chemistry and Technology of Coal*, first ed. Marcel Dekker, INC, New York, p. 4-19.
- [36] **Koyunoğlu, C.** (2010). Elbistan Linyiti ve Biyokütlenin Katalitik Koşullarda Birlikte Sıvılaştırılması (Yüksek Lisans tezi), İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [37] **Erbatur, G., Gaines, A.F., Hoşcan, M.A., Yürüm, Y., İçli, S. & Wirthlin, T.** (1979). Pyridine extracts of solid fuels, *Fuel*, 121-131.
- [38] **Given, P.H.** (1960). The distribution of hydrogen in coals and its relation to coal structure, *Fuel*, 39, 147-153.
- [39] **Wiser, W.** (1968). A kinetic comparison of coal pyrolysis and coal dissolution, *Fuel*, 47, 475-486.
- [40] **Shinn J.H.** (1984). From coal to single-stage and two stage products: a reactive model of coal structure, *Fuel*, 63, 1984, 1187.
- [41] **Anonim.** (2001). Devlet Planlama Teşkilatı (DPT), “Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Elektrik Enerjisi Özel İhtisas Komisyonu Raporu”, DPT: 2569 - ÖİK: 585, Ankara.
- [42] **Anonim.** (2014). T.C Türkiye Taşkömürü Kurumu Genel Müdürlüğü, Taşkömürü Sektör Raporu, Mayıs.
- [43] **Karta, M.** (2016). Elbistan Linyiti, Turba ve Biyokütlenin Sıvılaştırma Olanaklarının Araştırılması (Yüksek lisans tezi). İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [44] **Çavuşoğlu, B.** (2019). Linyit ve Su Yosunlarının Birlikte Sıvılaştırılması (Yüksek lisans tezi). İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [45] **Ersin, M.** (2006). Türkiye'de Linyit Kömürlerinin Enerji Kaynağı Olarak Önemi (Doktora Tezi). İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [46] **Karta, M., Depci, T., Karaca, H., Onal, M. & Coskun, M.A.** (2016). Co-liquefaciton Behaviour of Elbistan Lignite and Olive Bagasse, *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 44(5), 1755-1315.
- [47] **Anonim.** (2007). *Temiz Kömür Teknolojileri ve Yakma Teknikleri Semineri*, T.M.M.O.B Bülten 114, sf. 63.
- [48] **Tuncalı, E. & Çiftçi, E.** (2002). *Türkiye Tersiyer Kömürlerinin Kimyasal ve Teknolojik Özellikleri*. MTA Yayını, Ankara.
- [49] **Karr, C.J.** (1978). *Analytical Methods for Coal and Coal Product*. Academic Press.

- [50] **Özyurt, İ.** (2006) Biyokütle Atık Madde Olarak Ayçiçeği Çekirdeği Kabuklarının Sıvılaştırılması ve Elde Edilen Ürünlerin Analizi (Yüksek lisans Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [51] **Mohan, D., Pittman C.U. & Steele, P.H.** (2006). Pyrolysis of wood biomass for bio-oil: A critical review, *Energy & Fuels*, 20: 848- 889.
- [52] **Sjostrom, E.** (1993). *Wood Chemistry*, Academic press, New York.
- [53] **Vigouroux, R.Z.** (2001). Pyrolysis of Biomass (Doktora tezi). Royal Institute of Technology, Department of Chemical Engineering and Technology, Stockholm.
- [54] **Brown, R.C.** (2003). *Biorenewable Resources: Engineering New Products from Agriculture*, Iowa State Press, Ames, Iowa, 286.
- [55] **Anonim.** (2006). *Türkiye'nin Yenilenebilir Enerji kaynakları*, Türkiye Çevre Vakfı Yayını, Önder Matbaa, s.54.
- [56] **Larson, E.D. & Tingjin, R.** (2003). Synthetic fuel production by indirect coal liquefaction, *Energy for Sustainable Development*, 7:4 (2003) 79-102.
- [57] **Kosaric, N. & Velikonja, J.** (1995). Liquid and gaseous fuels from biotechnology: challenge and opportunities FEMS, *Microbiology Reviews*, 16:2-3 111-142 (1995).
- [58] **Mckendry, P.** (2002). Energy Production from Biomass (Part 2) Conversion Technologies, *Bioresource Technology*, 83;47-54 (2002).
- [59] **Mohan, D., Pittman C.U. & Steele, P.H.** (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil : A Critical Review, *Steele Energy Fuels*, 20: 848 -889 (2006).
- [60] **Kuru, A.** (2009). Termofilik Streptomyces Sp. NT508 Suşundan İzole Edilen Peroksidaz ve Endoksilanaz Enzimlerinin Karakterizasyonu (Doktora Tezi). Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- [61] **Kırcı, H.** (2000). *Kâğıt hamuru endüstrisi ders notları*, K.T.Ü. Orman Fakültesi, Trabzon, 6-80 (2000).
- [62] **Bayhan H., Akça, L., Altay, A. & Şakar, S.** (1996). Yüzen su bitkileri ile atıksulardan nutrient giderimi, *Tarım-Çevre İlişkileri Sempozyumu*, S: 589- 598, Mersin, 13-15 Mayıs.
- [63] **Anonim.** (2001). Gala gölü ve çevresindeki sulak alanların ıslahı ve yönetim planlaması raporu, DSİ, Edirne.
- [64] **Sarı, A.M.** (1993). Gala gölü acil su ihtiyacı ve taşkın koruması, *Enez Çevre Sempozyumu*, Edirne Valiliği Çevre Vakfı Yayınları No:1.
- [65] **Uysal, Y. & Taner, F.** (2007). The Effect of Cadmium Ions on The Growth Rate of The Freshwater Macropyteduckweed Lemna minor, *Ekoloji*, 6: 62, 9-15.
- [66] **Uysal, Y. & Zeren, O.** (1998). Yüzen su bitkisi (Lemna minor L.) "nin atık su arıtım sistemlerinde kullanımı. *Kayseri I. Atık su Sempozyumu.*, 22-24 Haziran 1998, s:242-248.
- [67] **Mwale, M. & Gwaze F.R.** (2013). Characteristics of duckweed and its potential as feed source for chickens reared for meat production: A review, *Scientific Research and Essays*, 8(18), 689-697.

- [68] **Pedraza, G., Conde, N. & Chara, J.** (1996). Evaluacion de un sistema de descontaminacion de aguas a traves de la produccion de organismos y plantas acuaticas, *Report CIPAV*, Cali, p. 106.
- [69] **Becerra, M., Ogle, B. & Preston, T.R** (1995). Effect of replacing whole boiled soybeans with duckweed (*Lemna sp*) in the diets of growing ducks, *Livest. Res. Rural Dev.*, 7(2).
- [70] **Men, B.X., Ogle, B. & Preston, T.R.** (1995). Use of duckweed (*Lemna spp*) as replacement for soya bean meal in a basal diet of broken rice for fattening ducks, *Livestock Research for Rural Development*, Volume 7, Article #22.
- [71] **Tavares, F.A., Roudrigues, J.S.R., Fracalossi, D.M., Esquivel, J. & Roubach, R.** (2008). Dried duckweed and commercial feed promote adequate growth performance of tilapia fingerlings, *Biotemas*, 21(3):91-97.
- [72] **Kalita, P., Mukhopadhyay, P.K. & Mukherjee, A.K.** (2008). Supplementation of four non-conventional aquatic weeds to the basal diet of *Catla catla* and *Cirrhinus mrigala* fingerlings: Effect on growth, protein utilization and body composition of fish, *Acta Ichthyologica Et Piscatoria*, 38(1):21-27.
- [73] **Khanum, J., Chwalibog, A. & Huque, K.S.** (2005). Study on digestibility and feeding systems of duckweed in growing ducks, *Livest. Res. Rural, Dev.* 17, Article #50.
- [74] **Hlophe, S.N. & Moyo, N.A.G.** (2011). The Effect of Different Plant Diets on the Growth Performance, Gastric Evacuation Rate and Carcass Composition of *Tilapia rendalli*, *Asian J. Anim. Vet. Adv.* 6:1001-1009.
- [75] **Kaçar, B. & Katkat, A.V.** (2007). *Gübreler ve Gübreleme Tekniği*, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, s.2.
- [76] **Demirbaş A.** (2009). Biorefineries: Current activities and future developments, *Energy Conversion and Management*, 50:11 (2009) 2782-2801.
- [77] **Sharma, A.K.** (2008). Equilibrium and kinetic modeling of char reduction reactions in a downdraft biomass gasifier: A comparison, *Solar Energy*, 82:10 (2008) 918-928.
- [78] **Alçiçek, A. & Demiruluş H.** (1994). Çiftlik gübrelerinin biyogaz teknolojisinde kullanılması, *Ekoloji Dergisi*, 13:3 (1994).
- [79] **Kaçar, B.** (1992). *Yapraktan Bardağa*, T.C. Ziraat Bankası Kültür Yayınları, s.23.
- [80] **Demirbaş A.** (1999). Briketleme işlemi yoluyla çay atıklarının değerlendirilmesi, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 21:3 (1999) 215-220.
- [81] **Arcak, S., Kütük, A.C., Haktanır, K. & Çaycı, G.** (1997). Çay atıklarının toprakta enzim aktivitesi ve nitrifikasyon üzerine etkileri, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 3:3 (1997).
- [82] **Levent, S.** (2017). Süperkritik Etanol Ekstraksiyonu ile Borakstan Borik Asit Üretimi (Yüksek Lisans tezi). Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [83] **Kılıç, B.** (2005). Borik Asit Üretimi. Erişim: 04.06.2017. <https://tr.scribd.com/document/6705697/Bor%C4%B1k-As%C4%B1t-Uret%C4%B1m%C4%B1>

- [84] **Yenialaca, Ç.** (2009). Bor ve kullanım alanları (Fizik Eğitimi Bitirme Tezi). Gazi Üniversitesi, Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanları, Ankara, 8-9.
- [85] **Bilim ve Teknik Dergisi**, Mayıs 2002. Erişim: 04.06.2017. <http://www.bilimteknik.tubitak.gov.tr/pdf/mayis-2002>.
- [86] **Roskill**, (2010). *Reports on Metals and Minerals. The Economics of Boron*, 12th Edition, Roskill Information Service: London.
- [87] **Özdemir, M. & Kıpçak İ.** (2010). Recovery of Boron from Borax Sludge of Boron Industry, *Minerals Engineering*, 23, 685-690.
- [88] **Acarkan, N.** (2002). Bor ürün çeşitleri ve kullanım alanları, *1. Uluslararası Bor Sempozyumu*, 3-4 Ekim 2002, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, 1-5.
- [89] **Bulut, B.** (2006). Tarıma Dayalı Alternatif Yakıt Kaynaklarından Biyoetanol ve Türkiye İçin En Uygun Biyoetanol Hammaddesi Seçimi (Yüksek Lisans Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [90] **Usta, N., Çon, A.H., Özkal, S.G., Uğuzdoğan, E., Aydoğan, B., Can, Ö. & Öztürk, E.** Dizel Motorlar İçin Yenilenebilir Alternatif Biyodizel Yakıt Geliştirilmesi, TÜBİTAK, No: 104M256.
- [91] **Çengeloğlu, Y.** (1991). Kırmızı Çamurun Değerlendirilmesi (Doktora Tezi). Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [92] **Anonim.** Erişim: Ağustos 2019, <http://www.odevsitesi.com/odev.asp?odevno=86328>
- [93] **Legarreta, J.A., Caballero, B.M., Marco, I., Chomón, M.J. & Uría, P.M.** (1997). Comparison of the effect of catalysts in coal liquefaction with tetralin and coal tar distillates, *Fuel*, 76:13 (1997) 1309-1313.
- [94] **Eamsiri, A., Jackson, W.R., Pratt, K.C., Christov, V. & Marshall, M.** (1992). Activated red mud as a catalyst for the hydrogenation of coals and of aromatic compounds, *Fuel*, 71:4 (1992) 449-453.
- [95] **Pratt K.C. & Christoverson, V.** (1982). Hydrogenation of a model hydrogen-donor system using activated red mud catalyst, *Fuel*, 61:5 (1982) 460-462.
- [96] **Baysar, A., Künkül, A., Yüceer, A.M. & Ekmekyapar, A.** (1997). Yüksek Moleküllü Alkollerin Sentez Gazından Üretimi için Metal Oksit Katalizörlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, *XI. Ulusal Kimya Kongresi*, Van, Haziran. 16-20, s.324.
- [97] **Taner, F.** (1998). Lignoselülozik katı atıkların Enerji kaynağı olarak kullanımı yağ ve biyogaza dönüştürme koşullarının saptanması, *Türkiye Bilimsel ve Teknik-Araştırma Kurumu Deniz Bilimleri ve Çevre Araştırma Grubu*, No: Çağ, Adana,1998.
- [98] **Karaca, H.** (2006). The characterization of coal liquefaction products obtained under inert atmosphere and catalytic conditions. Part II: Soluble products, *Energy Sources Part A*, 28 (2006) 353-363.
- [99] **Xu, C. & Etcheverry, T.** (2008). Hydro-liquefaction of woody biomass in sub- and super critical ethanol with iron-based catalysts, *Fuel*, 87:3 (2008) 335-345.
- [100] **Ren, T. & Patel, M.K.** (2009). Basic petrochemicals from natural gas, coal and biomass: Energy use and CO₂ emissions, *Resources, Conservation and Recycling*, 53:9 (2009) 513-528.

- [101] **Ren, T., Daniëls, B., Patel, M.K. & Blok, K.** (2009). Petrochemicals from oil, natural gas, Coal and biomass: Production costs in 2030–2050, *Resources, Conservation and Recycling*, 53:12 (2009) 653-663.
- [102] **Lepinski, J.A.** (2005). *U.S-India Coal Working Group Meeting*, Washington, DC, Nov. 18, pp.3-11.
- [103] **Mangold, E.C.** (1982). *Coal Liquefaction and Gasification Technologies*, Ann. Arbor Science, Ann Arbor, USA, 2.25.
- [104] **Yu, G., Xu, Y., Hao, X., Li, Y. & Liu, G.** (2010). Process analysis for polygeneration of Fischer–Tropsch liquids and power with CO₂ capture based on coal gasification, *Fuel*, In Press, (2010).
- [105] **Steynberg, A.P., Dry, M.E., Davis, B.H. & Breman, B.B.** (2004). Chapter 2: Fischer tropsch reactors, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 152 (2004) 64 195.
- [106] **Woods, J. & Hall, D.O.** (1994). Bioenergy for Development Technical and Environmental Dimensions, *Food and Agriculture Organization of The United Nations*, No:13, pp. 116.
- [107] **M. Nuzzi, M. & Marcandalli, B.** (2003). Hydrogenation of phenanthrene in the presence of Ni catalyst. Thermal dehydrogenation of hydrophenanthrenes and role of individual species in hydrogen transfers for coal liquefaction, *Fuel Processing Technology*, 80:1 (2003) 35-45.
- [108] **Yokono, T., Shibata, S., Ung, C.M., Hattori, H., Tanebe, K. & Sanada, Y.** (1982). Dehydrogenation activities of coal liquefaction catalysts on various ranks of coals, *Fuel*, 61:10 (1982) 894-898.
- [109] **Farnand, B.A., Coulombe S., Smiley, G.T. & Fairbridge C.** (1988). A rapid method for monitoring the hydrodeoxygenation of coal-derived naphtha, *Fuel*, 67:1 (1988) 147-149.
- [110] **McKeough, P.J.** (1983). Oxygen removal during the direct liquefaction of low-rank materials: stoichiometric considerations, *Fuel*, 62:4 (1983) 445-449.
- [111] **Mochida, I., Sakanishi, K., Korai, Y. & Fujitsu H.** (1986). Two-stage hydrodenitrogenation of heavy distillate in a coal liquid, *Fuel*, 65:5 (1986) 633-635.
- [112] **Eisch, J.J., Hallenbeck, L.E. & Lucarelli, M.A.** (1985). Desulphurization and denitrogenation of SRC liquids by transition metals on solid supports, *Fuel*, 64:4 (1985) 440-442.
- [113] **Mochida, I., Sakata, R. & Sakanishi, K.** (1989). Effects of deashing and low-pressure hydrogen on hydrogen transferring liquefaction at reduced solvent/coal ratio, *Fuel*, 68:3 (1989) 306-310.
- [114] **Cillo, D.L., Stiegel, G.J., Tischer, R.E. & Narain, N.K.** (1986). Hydroprocessing of nondeashed coal-derived residuum: Evaluation of catalyst performance, *Fuel Processing Technology*, 13:1 (1986) 65-76.
- [115] **Miura, K., Mae, K., Ashida, R., Tamura, T. & Ihara, T.** (2002). Dewatering of coal through solvent extraction, *Fuel*, 81:11-12 (2002) 1417-1422.
- [116] **Okuma, O., Mae, K., Hirano, T. & Nakako, Y.** (1989). Heat transfer characteristics of Brown coal-solvent slurry in a dewatering process, *Fuel Processing Technology*, 23:2 (1989) 117-132.

- [117] **Şimşek, E.H.** (1997). Türk Kömürlerinin Mikrodalga Enerji Etkisiyle Tetralindeki Hidrojenasyonu (Doktora Tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [118] **Bianco, A.D., Panariti, N., Prandini, B., Beltrame, P.L. & Cartini, P.** (1993). Cracking of petroleum residues: 2. Hydrogen-donor solvent addition, *Fuel*, 72:1 (1993) 81-85.
- [119] **Schultz, H., Booher, H.B., Adkins, J.W. & Wells, A.W.** (1985). Distribution of some trace elements in the H-Coal process development unit, *Fuel*, 64:2 (1985) 273-278.
- [120] **Song, C., Hanaoka, K. & Nomura, M.** (1989). Short contact-time pyrolytic liquefaction of Wandoan subbituminous coal and catalytic upgrading of the SCT-SRC, *Fuel*, 68:3 (1989) 287-292.
- [121] **Ding, F.X., Chiang, S.H. & Klinzing, G.E.** (1985). Hydrogen solubility in coal liquid (SRC-II), *Fuel*, 64:9 (1985) 1301-1305.
- [122] **Artok, L., Schobert, H.H. & Erbatur, O.** (1994). Temperaturestaged liquefaction of selected Turkish coals, *Fuel Processing Technology*, 37, 211-236.
- [123] **Martinez, M.T., Martinez, M.D., Osacar, J. & Miranda, J.L.** (1988). Coal liquefaction, deactivation of coal hydrogenation catalysts, *Fuel Processing Technology*, 18, 51-58
- [124] **Anderson, L.L.** (1992). Catalysis in direct coal liquefaction, *Clean utilization of coal*, 49-64.
- [125] **Hager G.T., Eklund, P.C., Given, E.N. & Derbyshire, F.J.** (1994). Relative activity of nanoscale iron oxide, iron carbide, and iron sulfide catalyst precursors for the liquefaction of a subbituminous coal. *Energy & Fuels*, 8, 88-93.
- [126] **Zhao, J., Feng, Z., Huggins, F.E. & Huffman, G.P.** (1994). Binary iron oxide catalysts for direct coal liquefaction. *Energy and Fuels*, 8, 38-43.
- [127] **Zmierczak, W., Xiao, X. & Shabtai, J.** (1994.) Hydrogenolytic activity of soluble and solid Fe-based catalysts as related to coal liquefaction efficiency. *Energy & Fuels*, 8, 113-116.
- [128] **Lenz, U., Dolkemeyer, W., Ritter, G., Winer, B. & Wolfrum, E.** (1982). Effects of brown coal quality and process parameters on the hydroliquefaction of brown coal. *Fuel*, 61, 947-952
- [129] **Mondragon, F., Itoh, H. & Ouchi, K.** (1982). Solubility increase of coal by alkylation with various alcohols. *Fuel*, 61 1131-1134.
- [130] **Mcneil, R., Young, D.C. & Cronauer, D.C.** (1983). Extents and models of adduction of hydrocarbon and nitrogen-containing solvents in coal liquefaction. *Fuel*, 62, 806-812.
- [131] **Skowronski, R.P., Ratto, J.J., Goldberg, I.B. And Heredy, L.A.** (1984). Hydrogen incorporation during coal liquefaction. *Fuel*, 63, 440-448.
- [132] **Lange, T., Köpsel, R., Kuchling, T. And Klose, E.** (1989). Hydrogenation behaviour of a German brown coal. 1. Influence of pressure, temperature and reaction time. *Fuel*, 68, 361-365.

- [133] **Şimşek, E.H.** (1997). Türk Linyitlerinin Mikrodalga Enerji Etkisiyle Tetralindeki Hidrojenasyonu (Doktora tezi). Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara.
- [134] **Ceylan, K.** (1986). Bazı Türk Linyitlerinin Ekstraksiyon Yöntemi ile Kalitesinin Yükseltilmesi (Doktora tezi). Ankara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara.
- [135] **Erdem, M.** (1987). Liquefaction characteristics of Turkish lignites (Yüksek Lisans Tezi). O.D.T.Ü. Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara.
- [136] **Kamiya, Y., Nagae, S., Yao, T., Hirai, H. & Fukushima, A.** (1982). Effects of solvent and iron-compounds on the liquefaction of brown coal. *Fuel*, 61, 906-911.
- [137] **Aiura, M., Masunaga, T., Moriya, K. & Kageyama, Y.** (1984). Chemistry of solvents in coal liquefaction. *Fuel*, 63, 1138-1142.
- [138] **Hewu, D.** (1986). Status of direct coal liquefaction research in China. *Energy*, 11, 1225-1229.
- [139] **Ceylan, K. & Olcay, A.** (1992). Dissolution of two Turkish lignites in tetralin under hydrogen or nitrogen: Effects of the extraction parameters on the conversion. *Fuel*, 71, 539-544.
- [140] **Zhang, T., Jacobs, P.D. & Haynes, H.W.** (1993). A novel liquid fluidized bed microreactor for coal liquefaction studies. 3. Catalytic coal liquefaction results. *Energy & Fuels*, 7, 1021-1025.
- [141] **Artok, L., Davis, A., Mitchell, G.D. & Schobert, H.H.** (1992). Swelling pretreatment of coals for improved catalytic liquefaction. *Fuel*, 71, 981-991.
- [142] **Cugini, A.V., Rothenberger, K.S., Ciocco, M.W. & Veloski, G.V.** (1997). Comparison of hydrogenation and dehydrogenation behaviour and coal conversion activity upon the addition of coal for supported and unsupported molybdenum catalysts. *Energy & Fuels*, 11, 213-220.
- [143] **Tomic, J. & Schobert, H.H.** (1997). Coal/petroleum residuum interactions during coprocessing under noncatalytic, low solvent/coal ratio conditions. *Energy & Fuels*, 11, 116-125.
- [144] **Zhang, S.F., Herod, A.A. & Kandiyoti, R.** (1997). Effectiveness of dispersed catalysts in hydrocracking a coal liquefaction extract: a screening study. *Fuel*, 76, 39-49
- [145] **Thomas, M.G.** (1981). *Direct liquefaction, Chapter 6*, Geo Energy Technology Department, Process Research Division, Albuquerque, New Mexico.
- [146] **Cypres, R. & Furfari, S.** (1982). Low-temperature hydrolysis of coal under pressure of H₂/CH₄/mixtures. *Fuel*, 61, 721-724.
- [147] **Nakako, Y., Katsushima, S., Oya, S., Okui, T., Matsumara, T., Osawa, T., Saito, K., Mawashima, A. & Tanaka, N.** (1982). Kinetics studies on Victorian brown coal hydroliquefaction. *Fuel*, 61, 953-958.
- [148] **Sondreal, E.A., Wilson, W.G. & Stenberg, V.I.** (1982). Mechanisms leading to process improvements in lignite liquefaction using CO and H₂S. *Fuel*, 61, 925-938.

- [149] **Ross, D.W., Green, T.K., Mansani, R. & Hum, G.P.** (1987). Coal conversion in CO/water. 1.conversion mechanism. *Energy & Fuels*, 1, 287-291.
- [150] **Kamiya, Y., Nobusawa, T. & Futamura, S.** (1988). Catalytic effects of iron compounds and the role of sulfur in coal liquefaction and hydrogenolysis of SRC. *Fuel Processing Technology*, 18, 1-10.
- [151] **İnanç, E.** (1989). Analysis of The Liquefaction Products of Mengen Lignite Based on Fractionation Techniques (Yüksek lisans tezi). O.D.T.Ü., Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara.
- [152] **Watanabe, Y., Yamada, H., Kawasaki, N., Hata, K., Wada, K. & Mitsudo, T.** (1996). Fe(CO)₅-sulfur catalysed coal liquefaction in H₂O-CO systems. *Fuel*, 75, 46-50.
- [153] **Rottendorf, H. & Wilson, M.A.** (1980). Effects of in-situ mineral matter and a nickel-molybdenum catalyst on hydrogenation of lidell coal. *Fuel*, 59, 175-180.
- [154] **Miura, K., Mae, K., Morikawa, H. & Hashimoto, K.** (1994). Flash hydrolysis of coal impregnated with catalyst through solvent swelling. *Fuel*, 73, 443-448.
- [155] **Petrakis, L. & Grandy, D.W.** (1980). Free radicals in coals and coal conversion. 2.Effect of liquefaction processing conditions on the formation and quenching of coal free radicals. *Fuel*, 59, 227-232.
- [156] **Poutsma, M.L.** (1980). Free-radical model for coal conversions. Effect of conversion level and concentration on thermolysis of bibenzyl. *Fuel*, 59, 335-338.
- [157] **Vernon, L.W.** (1980). Free radical chemistry of coal liquefaction: role of molecular hydrogen. *Fuel*, 59, 102-106.
- [158] **Petrakis, L., Grandy, D.W. & Ruberto, R.G.** (1981). Free radicals in coals and coal conversion. 5.Methodology far the in-situ investigation of free radicals in coal depolymerization under SRC-11 preheater/reactor conditions. *Fuel*, 60, 1013-1016.
- [159] **Petrakis, L. & Grandy, D.W.** (1981). Free radicals in coals and coal conversion. 3.Investigation of the free radicals of selected macerals upon pyrolysis. *Fuel*, 60, 115-119.
- [160] **Charcosset, H., Bacaud, R., Besson, M., Jeunet, A., Nickel, B. & Oberson, M.** (1986). On the chemical effects on catalysts in the direct liquefaction of coal. *Fuel Processing Technology*, 12, 189-201.
- [161] **Martinez, M.T., Benito, A.M. & Callejas, M.A.** (1997). Kinetics of asphaltene hydroconversion. 1. Thermal hydrocracking of coal residue. *Fuel*, 76, 899-905.
- [162] **Darlage, L.J. & Bailey, M.E.** (1976). Solvent effects in the depolymerization of coal. *Fuel*, 55, 205-210.
- [163] **Neavel, R.** (1976). Liquefaction of coal in hydrogen-donor and non-donor vehicles. *Fuel*, 55, 237-242.
- [164] **Oelert, H.H. & Siekmann, R.** (1976). Liquefaction of coal and related materials. *Fuel*, 55, 39-42.

- [165] **Hayamizu, K., Ohshima, S., Shimada, K., Suzuki, M. & Hayashi, S.** (1985). The characterization of asphaltenes and preasphaltenes obtained under various coal liquefaction conditions. *Fuel Processing Technology*, 11, 47-57.
- [166] **Charcosset, H., Bacaud, R., Besson, M., Jeunet, A., Nickel, B. & Oberson, M.** (1986). On the chemical effects on catalysts in the direct liquefaction of coal. *Fuel Processing Technology*, 12, 189-201.
- [167] **Joseph, J.T.** (1991). Beneficial effects of preswelling on conversion and catalytic activity during coal liquefaction. *Fuel*, 70, 459-464.
- [168] **Brannan, C.J., Curtis, C.W. & Cronauer, D.C.** (1996). Effect of solvent swelling and catalyst impregnation on the liquefaction of black Thunder coal. *Fuel Processing Technology*, 48, 173-187.
- [169] **Murty, M.V.S., Rangarajan, P., Grulke, E.A. & Bhattacharyya, D.** (1996). Thermal degradation/hydrogenation of commodity plastics and characterization of their liquefaction products. *Fuel Processing Technology*, 49, 75-90.
- [170] **Orr, E.C., Shi, Y., Shao, L., Liang, J., Ding, W., Anderson, L.L. & Eyring, E.M.** (1996). Waste oils used as solvents for different ranks of coal. *Fuel Processing Technology*, 49, 233-246.
- [171] **Brannan, C.J., Curtis, C.W. & Cronauer, D.C.** (1997). Interactions of swelling solvents and catalyst precursors in coal liquefaction systems. *Fuel Processing Technology*, 51, 63-81.
- [172] **Cook, B.R., Wilkinson, B.B., Culross, C.C., Holmes, S.M. & Martinez, L.E.** (1997). Hydrogen transfer induced cleavage of biaryl bonds. *Energy & Fuels*, 11, 61-75.
- [173] **Hulston, C.K.J., Redlich, P.J., Jackson, W.R., Larkins, F.P. & Marshall, M.** (1997). Hydrogenation of a brown coal pretreated with water-soluble nickel/molybdenum and cobalt/molybdenum catalysts. *Fuel*, 76, 1465-1469.
- [174] **Ikenaga, N., Sakoda, T., Matsui, T., Ohno, K. & Suzuki, T.** (1997). Reactions of coal model compounds in the presence of hydrogen donor solvents and highly dispersed catalysts. *Energy & Fuels*, 11, 183-189.
- [175] **Ivanenko, O., Graff, R.A., Nair, V.B. & Brathwaite, C.** (1997). Improvement of coal direct liquefaction by steam pretreatment. *Energy and Fuels*, 11, 206-212.
- [176] **Kotanigawa, T., Yamamoto, M., Sasaki, M., Wang, N., Nagaishi, H. & Yoshida, T.** (1997). Active site of iron-based catalyst in coal liquefaction. *Energy & Fuels*, 11, 190-193.
- [177] **Wang, R., Patrick, J.W. & Clarke, D.E.** (1996). Coal hydrogenation catalysis using industrial catalyst (MoOrNiO/A'203) 'waste'. *Fuel*, 75, 1671-1675.
- [178] **Aslan, S.** (1982). Catalytic Liquefaction and Hydrodesulfurization of Beypazarı Lignite (Yüksek Lisans Tezi). O.D.T.Ü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara.
- [179] **Traeger, R. K., & Curlee, R. M.** (1978). *Preheater studies in coal liquefaction*, Sandia National Laboratories Report SAND-78-1872.

- [180] **Guin, J.A., Curtle, C.W. & Kwon, K.C.** (1980). Pyrite-catalysed coal liquefaction using quinoline/tetrahydroquinoline as an h-donor. *Fuel*, 62, 1412-1416.
- [181] **Baldwin, R.M. & Vinciguerra, S.** (1983). Coal liquefaction catalysis. Iron pyrite and hydrogen sulphide. *Fuel*, 62, 498-501.
- [182] **Bacaud, R., Besson, M. & Mariadassou, G.** (1994). Development of a new iron catalyst for the direct liquefaction of coal. *Energy and Fuels*, 8, 3-9.
- [183] **Dadyburjor, D.B., Stewart, W.R., Stiller, A.H., Stinespring, C.O., Wann, J.P. & Zondlo J.W.** (1994). Disproportionated ferric sulfide catalysts for coal liquefaction. *Energy & Fuels*, 8, 19-24.
- [184] **Gray, R.H.** (1986). Coal liquefaction process development: Solving potential health and environmental problems. *Energy*, 11, 1337-1346.
- [185] **Stohl, F.V. & Diegert, K.V.** (1994). Development of standard direct coal liquefaction activity tests for fine-particle size, iron-based catalysts. *Energy & Fuels*, 8, 117-123.
- [186] **Ibrahim, M.M. & Seehra, M.S.** (1994). Testing Fe-based catalysts for direct coal liquefaction using in situ electron spin resonance spectroscopy. *Energy & Fuels*, 8, 48-52.
- [187] **Taghiei, M.M., Huggins, F.E., Mahajan, V. & Huffman, G.P.** (1994). Evaluation of cation-exchanged iron for catalytic liquefaction of a subbituminous coal. *Energy & Fuels*, 8, 31-37.
- [188] **Guin, J.A., Zhan, X. & Linhart, R.S.** (1994). Coal liquefaction using a dispersed phase nanoscale iron oxyhydroxide catalyst. *Energy & Fuels*, 8, 105-112.
- [189] **Liu, Z., Yang, J., Zondlo, J.W., Stiller, A.H. & Dadyburjor, D.B.** (1996). in situ impregnated iron-based catalysts for direct coal liquefaction. *Fuel*, 75, 51-57.
- [190] **Curtis, C.W. & Pellegrino, J.L.** (1989). Activity and selectivity of three molybdenum catalysts for coal liquefaction reactions. *Energy & Fuels*, 3, 160-168.
- [191] **Matsushashi, H., Nakamura, H., Arata, K., Yoshida, R. & Maekawa, Y.** (1997). Catalytic activities of metal oxides containing iron for hydrocracking coal model compounds and Taiheiyu coal. *Fuel*, 76, 913-918.
- [192] **Yürüm, Y.** (1991). Clean utilization of coal, *Naton ASI series*, vol.370, 21 Temmuz-3 Ağustos, Akçay-Turkey.
- [193] **Wang, L., Cui, Z. & Liu, S.** (1992). The application of mössbauer spectroscopy to the study of coal liquefaction with iron catalysts. *Fuel*, 71, 755-759.
- [194] **Warren, A. & Halwagi, M.E.** (1996). An economic study for the co-generation of liquid fuel and hydrogen from coal and municipal solid waste, *Fuel Processing Technology*, 49:1-3 (1996) 157-166.
- [195] **Tran, N.H., Bartlett, J.R., Kannangara, G.S.K., Milev, A.S., Volk H. & Wilson, M.A.** (2010). Catalytic upgrading of biorefinery oil from micro-algae, *Fuel*, 89:2 (2010) 265-274.
- [196] **Sugano, M., Andoh, H., Tsubosaka, M., Tanaka, K., Hirano, K. & Mashimo, K.** (2009). Effects of coal rank and reaction conditions upon coprocessing coal with waste tyre, *Fuel*, 88:12 (2009) 2437-2441.

- [197] **Ren, T. & Patel, M.K.** (2009). Basic petrochemicals from natural gas, coal and biomass: Energy use and CO₂ emissions Resources, *Conservation and Recycling*, 53:9 (2009) 513-528.
- [198] **Ren, T., Daniëls, B., Patel, M.K. & Blok, K.** (2009). Petrochemicals from oil, natural gas, Coal and biomass: Production costs in 2030–2050, Resources, *Conservation and Recycling*, 53:12 (2009) 653-663.
- [199] **Luo, M. & Curtis, C.W.** (2009). Two stage coprocessing of coal with model and commingled waste plastics mixtures, *Fuel Processing Technology*, 59:2-3 (1999) 163-187.
- [200] **Karaca, H.** (2006). The characterization of coal liquefaction products obtained under inert atmosphere and catalytic conditions. Part II: Soluble products, *Energy Sources Part A*, 28 (2006) 353-363.
- [201] **Sonobe, T., Worasuwannarak, N. & Pipatmanomai, S.** (2008). Synergies in copyrolysis of Thai lignite and corncob, *Fuel Processing Technology*, 89 (2008) 1371-1378.
- [202] **Shui, H., Shan, C., Cai, Z., Wang, Z., Lei, Z., Ren, S. & Pan, C.** (2011). Co-liquefaction behavior of a sub-bituminous coal and sawdust, *Energy*, 36 (2011) 6645-6650.
- [203] **Fan, Z., Deping, X., Yonggang, W., Xiangkun, G., Long, X. & Maohong, F.** (2014). The effects of cornstalk addition on the product distribution and yields and reaction kinetics of lignite liquefaction, *Applied Energy*, 130 (2014) 1–6.
- [204] **Karaca, H., Acar, M., Yilmaz & Keklik, İ.** (2019). Co-Liquefaction of Elbistan Lignite with Poplar Sawdust by factorial experimental design method, *Energy*, 183 (2019), pp. 1040-1048.
- [205] **Depci, T., Karta, M. & Karaca, H.** (2018). Co-liquefaction process olive bagasse and peat with lignite and the effect of biomasses on the products and oil yield, *Energy*, 156 (2018), pp. 750-757.
- [206] **Thibanyane, N., Agachi P. & Danha, G.** (2019). Effects of biomass/coal copyrolysis parameters on the product yield: A review, *Procedia Manufacturing*, 35 (2019) 477–487.
- [207] **Hanoğlu, C., Sağlam, M., Yüksel, L. & Ballice, L.** (1995). Plastiklerin geri kazanılması, *Ekoloji Dergisi*, 15:6 (1995).
- [208] **Heydari, M., Rahman, M. & Gupta, R.** (2016). Effect of initial coal particle size on coal liquefaction conversion, *International Journal of Oil Gas and Coal Technology*, Vol. 12, No. 1, 63-80.
- [209] **Liu, B., Li, Y., Wu, H. & Ma, F.** (2020). Room-temperature solid-state preparation of CoFe₂O₄-coal composites and their catalytic performance in direct coal liquefaction, *Catalysts*, 10(5), 503.
- [210] **Kartal, Ö., Akın, S., Hascakir, B. & Karaca, H.** (2017). Liquefaction of Niğde-Ulukışla oil shale: The effects of process parameters on the conversion of liquefaction products, *Oil Shale*, Vol. 34, No. 4, pp. 336-353.

- [211] **Koyunoğlu, C., Eksioğlu, O., Yıldırım, O. & Karaca, H.** (2018). Co-liquefaction of Yatağan lignite and waste tire under catalytic conditions. Part 1. Effect of fresh tetraline and recycled tetraline on the conversion, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, Vol. 40, No. 9, 1068-1075.
- [212] **Karaca, H., Acar, M., Yılmaz & Keklik, İ.** (2009). Co-liquefaction of the Elbistan Lignite and Poplar Sawdust. Part I: The Effect of the Liquefaction Parameters, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, Vol. 27, No. 13, 31-38.
- [213] **Olam, M.** (2019). Atık Plastiklerin Mikrodalga ve Termal Yöntemlerle Pirolyzi (Yüksek lisans tezi). İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- [214] **Koyunoğlu, C. & Karaca, H.** (2019). Proving hydrogen addition mechanism from manure to coal surface obtained by GC-MS and ¹H-NMR, *Scientific Reports*, 2019 9:(9205).
- [215] **Tuğrul, T. & Olcay, A.** (1978). Süpercritical-gas extraction of two lignites. *Fuel*, 57
- [216] **Collin, P.J., Gilbert, T.D., Philp, R.P. & Wilson, M.A.** (1983). Structures of the distillates obtained from hydrogenation and pyrolysis of Lidell coal. *Fuel*, 62, 450-458.
- [217] **Koplick, A.J., Wailes, P.C., Galbraith, M.N. & Vit, I.** (1983). Constitution of tars from the flash pyrolysis of Australian coals. *Fuel*, 62, 1167-1176.
- [218] **Mcclennen, W.H., Meuzelaar, H.L.C., Metcalf, G.S. & Hill, G.R.** (1983). Characterization of phenols and indanols in coal-derived liquids. Use of Curie-point vaporization gas chromatography/mass spectrometry. *Fuel*, 62, 1422-1429.
- [219] **Poirier, M.A. & Das, B.S.** (1984). Characterization of polynuclear aromatic hydrocarbons in bitumen, heavy oil fractions boiling above 350 °C by g.c.-m.s.. *Fuel*, 63, 361-367.
- [220] **Herod, A.A., Ladner, W.R., Stokes, B.J., Berry, A.J., Games, D.E. & Hohn, M.** (1987). Comparison of coal tars by l.c.-m.s.. *Fuel*, 66, 935-946.
- [221] **Katoh, T. & Ouchi, K.** (1987). Analysis of coal-derived liquid obtained by mild hydrogenation. 2. neutral oil distilling at 343-464 °C. *Fuel*, 66, 58-69.
- [222] **Singleton, K.E., Cooks, R.G., Wood, K.V., Rabinovich, A. & Given, P.H.** (1987). Product distributions and their relation with coal liquefaction conditions. *Fuel*, 66,74-82.
- [223] **Koyunoğlu, C. & Karaca, H.** (2017). Hydrogen transfer during co-liquefaction of Elbistan lignite and biomass: liquid product characterization approach, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, Vol. 40, No. 2, 244-250.
- [224] **Karaca, H. & Koyunoğlu, C.** (2010). The co-liquefaction of Elbistan lignite and biomass. Part II: The characterization of liquefaction products, *Energy Sources Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 32:1167-1175.

- [225] **Karaca, H.** (2006). Effect of coal liquefaction conditions on the composition of the product oil, *Energy Sources Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 28:1483-1492.
- [226] **Karaca, H. & Önal, Y.** (2003). Demineralisation of lignites by single and successive pretreatment, *Fuel*, 82:1517-1522.
- [227] **Drake, J.A.G., Jones, D.W., Games, D.E., & Gower, J.L.** (1984). Analysis of solvent extracts of bituminous coal macerals by chromatography, ^1H n.m.r. and field desorbition massspectrometry. *Fuel*, 63, 634-639.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Mehmet Ali ÇOŞKUN
Doğum Tarihi ve Yeri : 13.01.1987
E-posta : mehmetalicoskun61@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2009, Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek Lisans** : 2013, İnönü Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
- **Doktora** : 2013-..., İnönü Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

MESLEKİ DENEYİM:

- 2010-2019 İnönü Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Proses ve Reaktör Anabilim Dalı, Araştırma Görevlisi.