

T.C.  
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELBİSTAN LİNYİTİ VE BİYOKÜTLENİN KATALİTİK  
KOŞULLARDA BİRLİKTE SIVILAŞTIRILMASI

CEMİL KOYUNOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİMDALI

MALATYA-2010

**Tezin Başlığı :** Elbistan Linyiti ile Biyokütlenin Birlikte Katalitik Koşullarda Sıvılaştırılması

**Tezi Hazırlayan :** Cemil KOYUNOğLU

**Sınav Tarihi :** 19.02.2010

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

**Sınav Jürisi Üyeleri**

Prof. Dr. Kadim Ceylan (Başkan) .....

Doç. Dr. Hüseyin KARACA (tez danışmanı) .....

Yrd. Doç. Dr. Özlern Esen KARTAL .....

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. Asım KÜNKÜL  
Enstitü Müdürü

## ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunulan, “Elbistan Linyiti ve Biyokütlenin Katalitik Koşullarda Birlikte Sıvılaştırılması” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Cemil KOYUNOĞLU

Bu alışma İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Koordinasyon Birimi tarafından 2008/03'nolu proje olarak desteklenmiştir.

# ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

## ELBİSTAN LİNYİTİ VE BİYOKÜTLENİN KATALİTİK KOŞULLARDA BİRLİKTE SIVILAŞTIRILMASI

Cemil KOYUNOĞLU

İnönü Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

92 + viii sayfa

2010

Danışman: Doç. Dr. Hüseyin KARACA

Bu çalışmada, Elbistan linyiti ve çeşitli atıklar (organik gübre, atık plastik, çay atığı) inert atmosfer ortamında katalitik koşullarda doğrudan sıvılaştırma yöntemi ile sıvılaştırılmıştır. Katalizör olarak endüstriyel bir atık olan kırmızı çamur, çözücü olarak tetralin ve saf su kullanılmıştır. Sıvılaştırma çalışmaları katalizör derişimi %3- %12, sıvı/katı oranı 1/1- 9/1, reaksiyon süresi 30-120 dk, atık/liniyit oranı 1/1-1/6 aralığında değiştirilerek 350 °C ve 400 °C reaksiyon sıcaklıklarında yapılmıştır. Karıştırma hızı 400 devir/dk ve başlangıç azot basıncı 20 bar sabit alınmıştır. Sıvılaştırma işlemi sonunda, çözünebilir ürünler ardı ardına çözücü ekstraksiyonu ile preasfalten, asfalten ve yağlara ayrılmıştır. Sıvılaştırmada elde edilen ürünlerden yağlar G.C.-M.S sistemi ile nitel ve nicel olarak analizlenmiştir. Sıvılaştırma sonucunda elde edilen sonuçlara göre, linyit ve atıklar birlikte kullanılarak elde edilen toplam dönüşüm ve yağ+gaz dönüşümü yalnız linyit sıvılaştırmaya göre daha yüksek çıkmıştır. En uygun atık olarak gübre seçilmiştir. Katalitik koşullarda elde edilen yağ+gaz dönüşümü katalitik olmayan koşullara göre daha yüksektir. Toplam dönüşüm ve yağ+gaz dönüşümleri dikkate alınarak elde edilen en uygun proses parametreleri; katalizör derişimi %9, sıvı/katı oranı 3/1, reaksiyon süresi 60 dk, atık/liniyit oranı 1/1, reaksiyon sıcaklığı 400 °C'dir. Sıvılaştırma sonucunda elde edilen yağların G.C.-M.S. analiz sonuçlarına göre, yağlar temel olarak naftalin ve türevleri, tetralin ve türevleri, benzen ve türevleri, sikloheksan, metil-siklopentan, azulen, bütillenmiş-hidroksitoluen, düz zincirli hidrokarbonlar gibi bileşenlerden oluşmaktadır.

**ANAHTAR KELİMELER:** Linyit, Biyokütle, Atık, Sıvılaştırma, Karakterizasyon

## ABSTRACT

MSc. Thesis

### COLIQUEFACTION OF ELBISTAN LIGNITE AND BIOMASS UNDER CATALYTIC CONDITIONS

Cemil KOYUNOĞLU

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

92 + viii pages

2010

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hüseyin KARACA

In this study, Elbistan lignite and various wastes (organic fertilizer, waste plastic and waste tea) were liquefied under catalytic conditions in an inert atmosphere. Red mude, tetralin and distilled water was used as a catalyst and solvent respectively. The liquefaction studies were carried out under catalytic conditions in the catalyst concentration of 3%-12%, solvent/solid ratio range of 1/1-9/1, reaction time of 30-120 minutes, waste/lignite ratio of 1/1-1/6 and at temperatures 350 °C and 400 °C. Stirring speed and initial nitrogen pressure were kept constant at 400 rpm and 20 bar respectively. At the end of liquefaction process, the soluble liquefaction products were separated by successive solvent extraction to preasphaltene, asphaltene and oils. Oils obtained by liquefaction were qualitatively and quantitatively analyzed by G.C.-M.S. Results represented that a higher total and oil+gas conversions were obtained in coliquefaction of Elbistan lignite with wastes in comparison with liquefaction of that without wastes. Fertilizer was selected as an optimum waste. Oil+gas conversions under catalytic conditions were higher than non-catalytic conditions. By considering total and oil+gas conversions, the optimum process parameters were found to be 9% of catalyst concentration, liquid/solid ratio of 3/1, reaction time of 60 minutes, waste/lignite ratio of 1/1 and at the reaction temperature of 400 °C. Results attained by G.C.-M.S. analysis of oils, obtained by liquefaction studies, showed that oils were mainly composed of naphthalene and derivatives, tetralin and derivatives, benzene and derivatives, cyclohexane, methyl-cyclopentane, azulene, butylated-hydroxytoluen and straight chain hydrocarbon compounds.

**KEY WORDS:** Lignite, Biomass, Waste, Liquefaction, Characterization

## TEŞEKKÜR

Bu alıŐma esnasında bilgi birikimini, deneyimini ve eŐsiz öngörüsünü benimle paylaşan hocam Sayın Do. Dr. Hüseyin KARACA'ya,

Ayrıca, desteklerini gördüğüm Mühendislik Fakültesi Dekanı Sayın Prof. Dr. Kadim Ceylan'a, Mühendislik Fakültesi ve Kimya Mühendisliği Bölümü personeline, çalışma arkadaşlarıma,

Öğrenim hayatım boyunca, maddi ve manevi desteklerini gördüğüm başta ailem olmak üzere, Cem KOYUNOĞLU ve Ruhan KOYUNOĞLU'na, sayın Aziz KOYUNOĞLU ve Zahide KOYUNOĞLU'na,

Ve Sevdiğime.....

Teşekkür ederim...

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER .....	3
2.1. Türkiye'nin Linyit Rezervleri ve Özellikleri.....	3
2.2. Kömür Oluşumu ve Yapısı.....	6
2.3. Kömürlerin Sınıflandırılması.....	13
2.4. Kömüre Hidrojen Aktarımı .....	15
2.5. Sıvılaştırma Yöntemleri.....	18
2.5.1. Doğrudan (Direct) Sıvılaştırma .....	18
2.5.2. Dolaylı (Indirect) Sıvılaştırma .....	22
2.5.3. Karışık (Hybrid) Sıvılaştırma.....	25
2.6. Sıvılaştırma Ürünleri ve Sınıflandırılması .....	24
2.7. Biyokütle .....	28
2.7.1. Biyokütle ve Atık Türleri.....	29
2.7.2. Biyokütlenin Avantajları.....	36
2.7.3. Biyokütlenin Dezavantajları .....	36
2.7.4. Biyokütle Dönüşüm Yöntemleri .....	37
2.7.4.1. Isıl Dönüşüm Süreçleri.....	37
2.7.4.2. Biyolojik Dönüşüm Süreçleri.....	41
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	46
3.1. Kullanılan Örnekler .....	46
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	46
3.3. Kullanılan Alet ve Düzenekler .....	46
3.4. Örneklerin Hazırlanması .....	46
3.5. Örneklerin Analizi .....	47
3.5.1. Kısa Analizler .....	47
3.5.2. Elementel Analizler.....	49



3.6.	Sıvılaştırma Deneyleri.....	49
3.6.1.	Deney Düzenegi .....	49
3.6.2.	Deney Yöntemi .....	50
3.6.3.	Sıvılaştırma Ürünlerinin Sınıflandırılması .....	53
3.6.4.	Sıvılaştırma Ürünlerinin Analizleri .....	56
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI .....	57
4.1.	Deneyde Kullanılan Örneklerin Analiz Sonuçları .....	57
4.2.	Çar Analiz Sonuçları.....	58
4.3.	Dönüşüm Üzerine Proses Parametrelerinin Etkisi .....	59
4.3.1.	Atık Türünün Etkisi .....	60
4.3.2.	Katalizör Derişiminin Etkisi.....	61
4.3.3.	Çözücü Türünün Etkisi .....	62
4.3.4.	Sıvı/Katı Oranının Etkisi.....	64
4.3.5.	Atık/Linyit Oranının Etkisi.....	66
4.3.6.	Reaksiyon Süresinin Etkisi .....	67
4.3.7.	Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi.....	69
4.4.	G.C.-M.S. Analiz Sonuçları .....	70
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	84
5.1.	Sonuçlar.....	84
5.2.	Öneriler .....	85
6.	KAYNAKLAR .....	86
	ÖZGEÇMİŞ.....	92

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Türkiye’de linyit kömürünün coğrafi bölgeler göre ortalama kimyasal Özellikleri.....	5
Şekil 2.2.	Kömürleşme derecesine göre kömür türleri.....	7
Şekil 2.3.	Kömürde bulunan fonksiyonel gruplar .....	8
Şekil 2.4.	Tromp ve Moulijin’in önerdikleri linyit yapı modeli .....	9
Şekil 2.5.	Lignin yapı modeli .....	10
Şekil 2.6.	Katı yakıt türlerinin atom sayısı oranlarına göre değişimi.....	13
Şekil 2.7.	Tetralinden hidrojen aktarım basamakları.....	17
Şekil 2.8.	Kömürden sıvı yakıt eldesi .....	17
Şekil 2.9.	Doğrudan sıvılaştırma akım şeması.....	20
Şekil 2.10.	Shenhua tesisi.....	21
Şekil 2.11.	Doğrudan kömür sıvılaştırma tesisleri.....	21
Şekil 2.12.	Dolaylı sıvılaştırma akım şeması.....	24
Şekil 2.13.	Dolaylı kömür sıvılaştırma tesisleri.....	24
Şekil 2.14.	Karışık (hybrid) sıvılaştırma akım şeması.....	25
Şekil 2.15.	Bayer prosesi akım şeması.....	34
Şekil 2.16.	Isıl dönüşüm süreçleri ve elde edilen ürünler.....	38
Şekil 2.17.	Transesterifikasyon reaksiyonu.....	43
Şekil 2.18.	Fotosentez biyogaz döngüsü.....	44
Şekil 3.1.	Deney sistemi.....	50
Şekil 3.2.	Sıvılaştırma deneyi akım şeması.....	52
Şekil 3.3.	Sıvılaşma ürünlerinin çözünürlük gruplarına ayrılması.....	55
Şekil 4.1.	Toplam ve sıvılaşma ürünleri dönüşümlerinin atık türü ile değişimi (T: 400 °C, P: 20 bar, t: 60 dk, katalizör derişimi: kırmızı çamur %3, karıştırma hızı: 400 devir/dk, sıvı/katı oranı: 3/1).....	60
Şekil 4.2.	Toplam ve sıvılaşma ürünleri dönüşümlerinin katalizör derişimi ile değişimi (T: 400 °C, P: 20 bar, t: 60 dk, atık türü: gübre, karıştırma hızı: 400 devir/dk, sıvı/katı oranı: 3/1).....	62
Şekil 4.3.	Toplam ve sıvılaşma ürünleri dönüşümlerinin çözücü türü ile değişimi (T: 400 °C, P: 20 bar, t: 60 dk, katalizör derişimi: kırmızı çamur %9, atık türü: gübre, karıştırma hızı: 400 devir/dk, sıvı/katı oranı: 3/1).....	64

Şekil 4.4.	Toplam ve sıvılaştırma ürünleri dönüşümlerinin sıvı/katı oranı ile değişimi (T: 400 °C, P: 20 bar, t: 60 dk, katalizör derişimi: kırmızı çamur %9, atık türü: gübre, karıştırma hızı: 400 devir/dk) .....	65
Şekil 4.5.	Toplam ve sıvılaştırma ürünleri dönüşümlerinin atık/linyit oranı ile değişimi (T: 400 °C, P: 20 bar, t: 60 dk, katalizör derişimi: kırmızı çamur %9, atık türü: gübre, karıştırma hızı: 400 devir/dk, sıvı/katı oranı:3/1).....	67
Şekil 4.6.	Toplam ve sıvılaştırma ürünleri dönüşümlerinin reaksiyon süresi ile değişimi (T: 400 °C, P: 20 bar, katalizör derişimi: kırmızı çamur %9, atık türü: gübre, karıştırma hızı: 400 devir/dk, sıvı/katı oranı: 3/1, atık/linyit oranı: 1/1).....	68
Şekil 4.7.	Toplam ve sıvılaştırma ürünleri dönüşümlerinin reaksiyon sıcaklığı ile değişimi (t: 60 dk, P: 20 bar, katalizör derişimi: kırmızı çamur %9, atık türü: gübre, karıştırma hızı: 400 devir/dk, sıvı/katı oranı: 3/1, atık/linyit oranı: (1/1).....	70
Şekil 4.8.	Elbistan linyiti ile gübrenin katalitik koşullarda sıvılaştırılması sonucunda elde edilen yağların G.C.-M.S. kromatogramı (Deney 1)....	80
Şekil 4.9.	Elbistan linyiti ile gübrenin katalitik koşullarda sıvılaştırılması sonucunda elde edilen yağların G.C.-M.S. kromatogramı (Deney 6)....	81
Şekil 4.10.	Elbistan linyiti ile gübrenin katalitik koşullarda sıvılaştırılması sonucunda elde edilen yağların G.C.-M.S. kromatogramı (Deney 8)....	82
Şekil 4.11.	Elbistan linyiti ile gübrenin katalitik koşullarda sıvılaştırılması sonucunda elde edilen yağların G.C.-M.S. kromatogramı (Deney 13)...	83

## ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 2.1. Kömürde bulunan önemli mineraller .....	11
Çizelge 2.2. Esmer kömürlere ait maseraller .....	12
Çizelge 2.3. Kömürlerin ASTM sınıflandırması (ASTM D 386-66).....	14
Çizelge 2.4. Doğrudan kömür sıvılaştırma ürünlerinin bazı özellikleri .....	26
Çizelge 2.5. Beslenen kömür ve sıvılaştırma ürünlerinin kimyasal bileşimlerinin karşılaştırılması.....	27
Çizelge 2.6. Biyokütle hammaddeleri ve örnekler.....	30
Çizelge 2.7. Türlerine göre canlı ağırlığına bağlı olarak gübre verimi.....	31
Çizelge 2.8. Kırmızı çamurun kimyasal bileşimi.....	35
Çizelge 2.9. Biyokütle dönüşüm yöntemleri ve elde edilen ürünler.....	37
Çizelge 2.10. Biyogaz bileşimi.....	45
Çizelge 3.1. Sıvılaştırma deney koşulları.....	53
Çizelge 3.2. G.C.-M.S. sistemi analiz koşulları.....	56
Çizelge 4.1. Deneyleerde kullanılan örneklerin kısa ve elementel analizleri.....	57
Çizelge 4.2. Elbistan linyiti ile çeşitli atıkların birlikte katalitik ve katalitik olmayan koşullarda sıvılaştırılması sonucunda elde edilen çar verimi ve dönüşüm yüzdeleri.....	59
Çizelge 4.3. Elbistan linyiti ile gübrenin katalitik koşullarda sıvılaştırılması sonucunda elde edilen yağların G.C.-M.S. analizleri (Deney 1) .....	72
Çizelge 4.4. Elbistan linyiti ile gübrenin katalitik koşullarda sıvılaştırılması sonucunda elde edilen yağların G.C.-M.S. analizleri (Deney 6) .....	75
Çizelge 4.5. Elbistan linyiti ile gübrenin katalitik koşullarda sıvılaştırılması sonucunda elde edilen yağların G.C.-M.S. analizleri (Deney 8) .....	77
Çizelge 4.6. Elbistan linyiti ile gübrenin katalitik koşullarda sıvılaştırılması Sonucunda elde edilen yağların G.C.-M.S. analizleri (Deney 13) .....	78

## 1. GİRİŞ

Dünyada bilinen üretilebilir petrol ve doğal gaz rezervlerinin önümüzdeki yüz yıl içerisinde biteceği veya çok azalmış olacağı tahmin edilmektedir [1]. Bu nedenle petrol ve doğal gaza alternatif hammadde kaynaklarının araştırılması gerekmektedir. Bir çok ülkede olduğu gibi ülkemizde de petrole alternatif enerji kaynağı olarak kömür düşünülmektedir. Kömür, sadece enerji ihtiyacının karşılanması yönünde değil, aynı zamanda kimyasal hammadde kaynağı olması bakımından da önem taşımaktadır. Kömür, endüstriyel açıdan değerli olan hem organik hem de inorganik bileşikler içermektedir [2, 3]. Bu nedenle kömürlerden katı ve sıvı yakıt veya kimyasal hammadde üretebilmek için dünyada değişik prosesler denenmektedir [4-7]. Katı yakıt üretiminde genelde bir fiziksel ön işlem ile onu takiben bir termal işlem uygulanmaktadır. Kömürden petrole alternatif sıvı yakıt üretiminde ise genellikle doğrudan ve dolaylı sıvılaştırma yöntemleri uygulanmaktadır [7]. Doğrudan sıvılaştırma, kömürün moleküler yapısını mümkün olduğu kadar bozmaksızın hidrojenle zenginleştirip daha küçük moleküllü bileşiklerin elde edilmesidir [8]. Doğrudan kömür sıvılaştırma yöntemi ile sıvı yakıt eldesinde eşzamanlı olarak hem seri hem de paralel reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Genellikle, kömür → çözünmeyen katılar → preasfaltenler (tetrahidrofuranda  $(CH_2)_4O$  çözünenler, toluende  $(C_7H_8)$  çözünemeyenler) → asfaltenler (toluende çözünenler, heksanda  $(C_6H_{14})$  çözünemeyenler) → yağlar ( $C_6H_{14}$ 'da çözünenler) reaksiyon mekanizması önerilmektedir [9]. Doğrudan sıvılaştırma katalitik ve katalitik olmayan şartlar altında uygulanmaktadır. Sıvılaştırma çalışmaları genellikle hidrojen ( $H_2$ ) gazı veya inert bir gaz kullanılarak ağır reaksiyon koşullarında (100-200 bar ve 400-450 °C) yürütülmektedir. Dolaylı sıvılaştırma yöntemi, kömürün önce gazlaştırılıp elde edilen sentez gazından uygun reaksiyon şartlarında istenilen ürünlerin elde edilmesidir [8,10-13]. Kömür sıvılaştırma çalışmalarına 1920'li yıllarda başlanmış ve yeni sıvılaştırma yöntemlerinin geliştirilmesi için çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmiştir [14]. Hindistan, Meksika, Güney Afrika gibi ülkelerde kömürden sıvı yakıt eldesi endüstriyel ölçekte denenmiştir [15]. Ancak, bugüne kadar ki araştırmalarla her kömüre uygulanabilir ve ekonomik olan bir sıvılaştırma prosesi geliştirilememiştir. Bundan dolayı, kömür yapısı ve reaktivitesi arasındaki ilişkiler, kömür çözünme kimyası, reaktivitenin artırılması için kömürün ön işlenmesi, yeniden birleşme reaksiyonlarının önlenmesi ve özellikle de yeni katalizörlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Ayrıca, kömürlerin çok heterojen yapılı

olması nedeniyle her kömürün sıvılaştırabilme potansiyelinin ayrı ayrı incelenmesi gerekmektedir [8, 16-26].

Günümüzde petrole alternatif olabilecek diğer bir kaynak olarak da dünyada ve ülkemizde büyük rezervlere sahip olan biyokütle ve atıklar (endüstriyel ve tarımsal) düşünülmektedir [9, 16]. Dolayısıyla gelecekte genel bir enerji krizinin yaşanmaması için kömür, biyokütle ve atıkların değerlendirilmesine yönelik yatırımlara ağırlık verilmesi zorunlu görülmektedir. Kömür, biyokütle ve atıklar dışındaki enerji kaynaklarının (güneş enerjisi, rüzgar enerjisi ve nükleer enerji gibi) günümüz teknolojisiyle kömür, biyokütle ve atıklara alternatif olabilecekleri düşünülmemektedir. Zira bu tür yakıtlar yalnız enerji kaynağı olmayıp aynı zamanda önemli bir kimyasal hammadde kaynağıdır. Türkiye'de kömür rezervlerinin oldukça zengin olmasına rağmen, temiz kömür elde edilebilecek yatırımlara fazla girililmemiştir. Ancak gelişmiş ülkelerde özellikle ABD' de gelecekte bir enerji krizinin yaşanmaması için kömüre yönelik araştırmalara ve yatırımlara önem verilmektedir. Yakın bir gelecekte kömür üreten veya kullanan diğer ülkelerinde bu konuya ağırlık vermeleri zorunlu görülmektedir. Bugüne kadar yapılan sıvılaştırma çalışmalarında genellikle linyitler kullanılmıştır. Çünkü, linyitlerin H/C oranı, yüksek ranklı kömürlere nazaran daha yüksek olduğundan sıvılaştırma sırasında H<sub>2</sub> gazı ihtiyacı daha düşük olacaktır. Bu çalışmada ise, linyitlere göre daha yüksek oranda hidrojen içeren çeşitli biyokütle ve atıklar Elbistan linyiti ile birlikte sıvılaştırılmıştır. Ancak, bu hidrojenin gaz fazına geçmeden sıvı ürünler içerisinde kalmasında katalitik etkilerin önemi büyüktür [8]. Bundan dolayı, çalışmaların önemli bir kısmı katalitik koşullar altında yapılmıştır.

Bu çalışmada, Elbistan linyiti ile tarımsal ve endüstriyel atıklar (organik gübre, atık plastik ve çay atığı) birlikte katalitik ve katalitik olmayan koşullarda sıvılaştırılmıştır. Katalizör olarak da bir endüstriyel atık olan kırmızı çamur kullanılmıştır. Ayrıca, toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri dönüşümleri üzerine proses parametrelerinin etkisi incelenmiştir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Türkiye'nin Linyit Rezervleri ve Özellikleri

Linyit, ısıl değeri düşük, içerdiği kül ve nem miktarı fazla olduğu için kömür sıralamasında en alt sırada yer alan ve genellikle termik santrallerde yakıt olarak kullanılan bir kömür çeşididir. Ülkemiz linyit rezervleri açısından ve üretim miktarları açısından dünya ölçeğinde orta düzeydedir. Toplam dünya linyit rezervinin yaklaşık %1,6'sı ülkemizde bulunmaktadır. Türkiye'nin toplam linyit rezervi 8,3 milyar ton seviyesindedir. Buna karşılık işletilebilir rezerv miktarı ise 3,9 milyar ton düzeyinde bulunmaktadır. Ülkemizde 2008 yılı sonu itibariyle linyite dayalı termik santrallerimizin kurulu gücü 8110 MW olup bu değer toplam kurulu gücümüzün %19,4'ünü karşılamaktadır. Kömürün toplamda kurulu güce katkısı 10097 MW olup bu değer toplam kurulu gücümüzün %24,1'ini karşılamaktadır. Türkiye'nin çok sınırlı doğal gaz ve petrol üretimine karşın, yukarıda da belirtildiği üzere önemli miktarda linyit rezervi bulunmaktadır. Bu linyit rezervinin yaklaşık %46'sı Afşin-Elbistan havzasında bulunmaktadır. Türkiye ham petrol ihtiyacının %6'sını, doğal gaz ihtiyacının ise, %4'ünü kendi kaynaklarından karşılayabilmektedir. Linyit sahaları ülkemizde bütün bölgelere yayılmış olup bu sahalardaki linyit kömürünün ısıl değerleri 4100-20900 kJ/kg arasında değişmektedir. Ülkemizdeki toplam linyit rezervinin yaklaşık %68'i düşük kalorili olup, %23,5'i 8300-12500 kJ/kg arasında, %5,1'i 12500-16700 kJ/kg arasında, %3,4'ü 16700 kJ/kg üzerinde ısıl değere sahiptir.

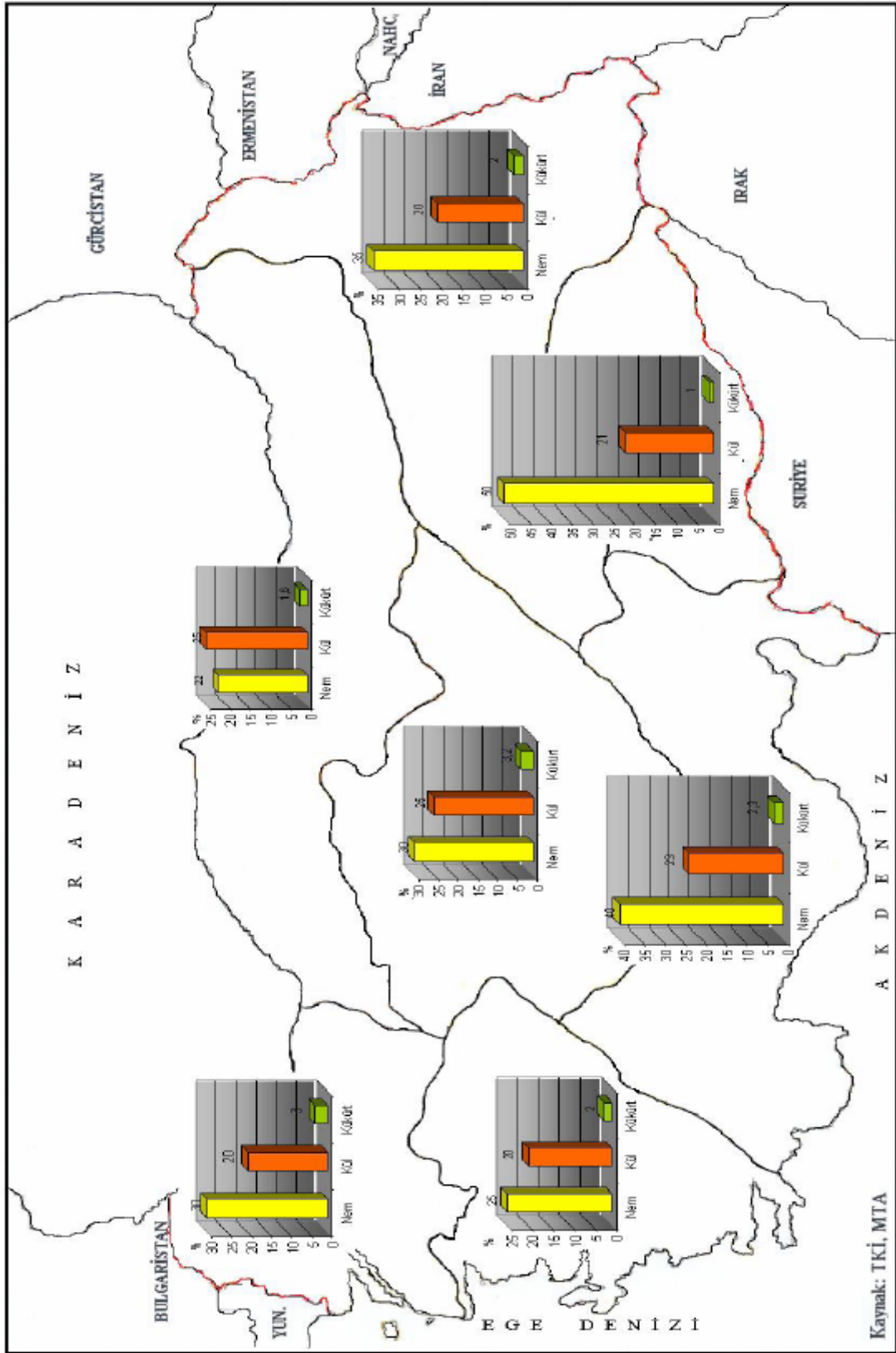
Kömür aramalarında sondaj miktarı son beş yılda beş kat artmış, aramaların sonucunda 8,3 milyar ton olan mevcut rezerve ilave olarak; M.T.A. tarafından sürdürülen arama çalışmaları sonucunda, 2008 Mayıs ayı itibarı ile 2,3 milyar ton yeni linyit rezervi tespit edilmiştir [27].

Türkiye'de üç firma kömür sektöründe faaliyet göstermektedir. Bunlar kamu kuruluşları olan Türkiye Taş kömürü Kurumu (TTK), Türkiye Kömür işletmeleri (TKİ) ve Elektrik Üretim Anonim Şirketi'dir. Türkiye dünya kömür üretiminin %0,5'ini üretmesine rağmen, %0,8'ini tüketmektedir [28].

Doğu Anadolu'da yaklaşık 3.6 milyar tonluk linyit rezervinin 3.3 milyar tonluk bölümü, bu bölgedeki Afşin-Elbistan sahasında yer almaktadır ki, bu havza Türkiye'nin en büyük linyit kömürü havzasıdır. Türkiye genelinde ise linyit kömürü rezervinin

yarıdan fazlası Batı Anadolu'da bulunmaktadır. Türkiye'deki linyit rezervlerinin coğrafi bölgelere göre ortalama kimyasal özellikleri Şekil 2.1. 'de gösterilmiştir.



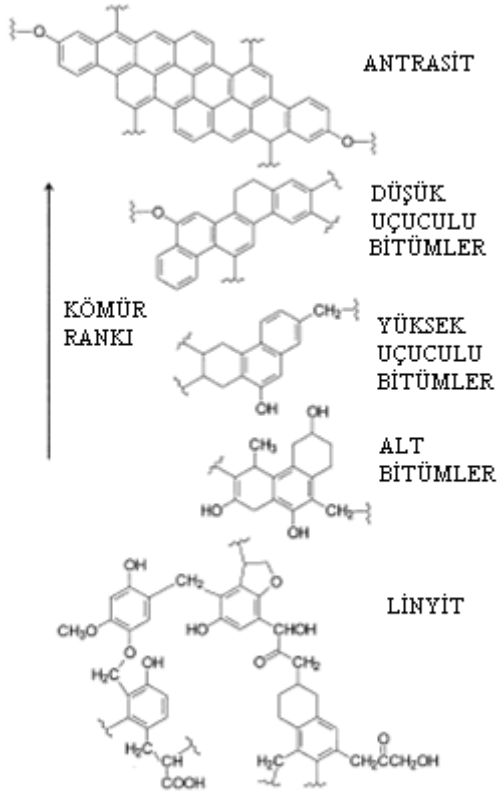


Şekil 2.1. Türkiye’de linyit kömürünün coğrafi bölgeler göre ortalama kimyasal özellikleri [29]

Doğu Anadolu Bölgesi rezerv bakımından önde olmasına karşılık, sahip olduğu linyit kömürleri ısı değer bakımından Ege Bölgesi'nden daha fakirdir. Güney Doğu Anadolu Bölgesi gerek rezerv, gerekse ısı değer bakımından en fakir bölge olurken; yüksek nem ve kül içerikleri bakımından da istenmeyen özelliklere sahiptir. Güney Doğu Anadolu Bölgesi'nden sonra Karadeniz ve Akdeniz Bölgeleri de rezerv bakımından fakir bölgeler olarak dikkati çekmektedir. Ülkemizde genel olarak kimyasal özellikler bakımından düşük kalitede olan linyit kömürleri %19'dan fazla nem ve kül oranına, %1'den fazla kükürt (S) oranına sahiptir [29].

## **2.2. Kömür Oluşumu ve Yapısı**

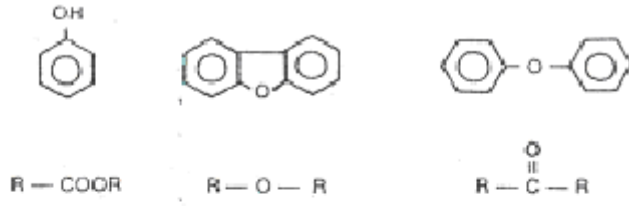
Kömürler, eski jeolojik devirlerdeki (100-300 milyon yıl önceki) bitkilerin ve kısmen de hayvan atıklarının, yüksek basınç altında, sıcaklığın etkisiyle bozunmaları sonucu oluşmuşlardır. Bu bozunmada, mikroorganizmaların da önemli rolü olduğu ileri sürülmektedir. Kömürün oluşumunda, bitkilerdeki selüloz ve lignin temel maddeleri oluşturmuşlardır. Kömürleşme olayında başlıca üç aşama görülmektedir. Normal basınç ve sıcaklıkta, çeşitli kimyasal ve mikrobiyolojik prosesler sonucu, öncelikle turbalar oluşmuştur. Turbadan esmer kömüre geçiş birinci kömürleşme aşamasıdır. Bu aşamaya biyokimyasal faz da denilmektedir. İkinci kömürleşme aşamasında esmer kömürden taş kömürü oluşmuştur. Bu jeokimyasal aşamada yüksek sıcaklık, kömürleşmeyi etkileyen en önemli etken olmuştur. Derinlere inildikçe, sıcaklık artışıyla birlikte yumuşak esmer kömürün sert esmer kömüre ve parlak kömürün taş kömürüne dönüştüğü görülür. Genel olarak antrasitten grafit geçiş üçüncü kömürleşme aşaması olarak kabul edilmektedir. Bu üç kömürleşme aşaması esmer kömür, taş kömürü ve grafit oluşumuyla belirlidir [30]. Kömürleşme derecesine göre kömür türleri Şekil 2.2.'de gösterilmiştir.



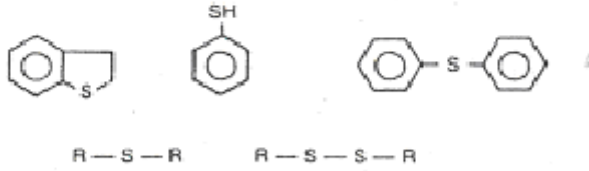
Şekil 2.2. Kömürleşme derecesine göre kömür türleri [5]

Kömür yapısının oldukça karmaşık olmasına ve kömür tiplerinin birbirlerine göre büyük değişiklikler göstermesine rağmen kömürün molekül yapısını açıklamaya yönelik çok sayıda araştırma mevcuttur. Ancak bugüne kadar kömürün yapısını tamamen açıklayan kesin bir model geliştirilememiştir. Son yıllarda genellikle aromatik/hidroaromatik yapı modeli kabul edilmektedir. Bu modele göre; kömür, aromatik ve hidroaromatik yapıda olup fenol, hidroksil ve karboksil grupları içermektedir. Kömür molekülünde bir çok fonksiyonel grupların halkalı yapılara bağlanmış olduğunu ve bazı halkaların da heteroatomlar içerdiğini ileri sürmüştür. Heteroatomların bir kısmı heterosiklik yapılarda yer almaktadır. Sözü edilen yapılar başlıca metilen grupları, oksijen ve S ile çapraz bağlanmışlardır. Bununla beraber değişen aromatikler, alifatikler ve fonksiyonel grupların (Şekil 2.3.) birleşmesiyle oluşturulan bu yapı modeli, diğer kömürlere de uygulanabilmektedir.

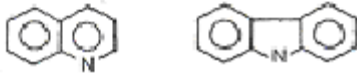
Oksijen



Kükürt

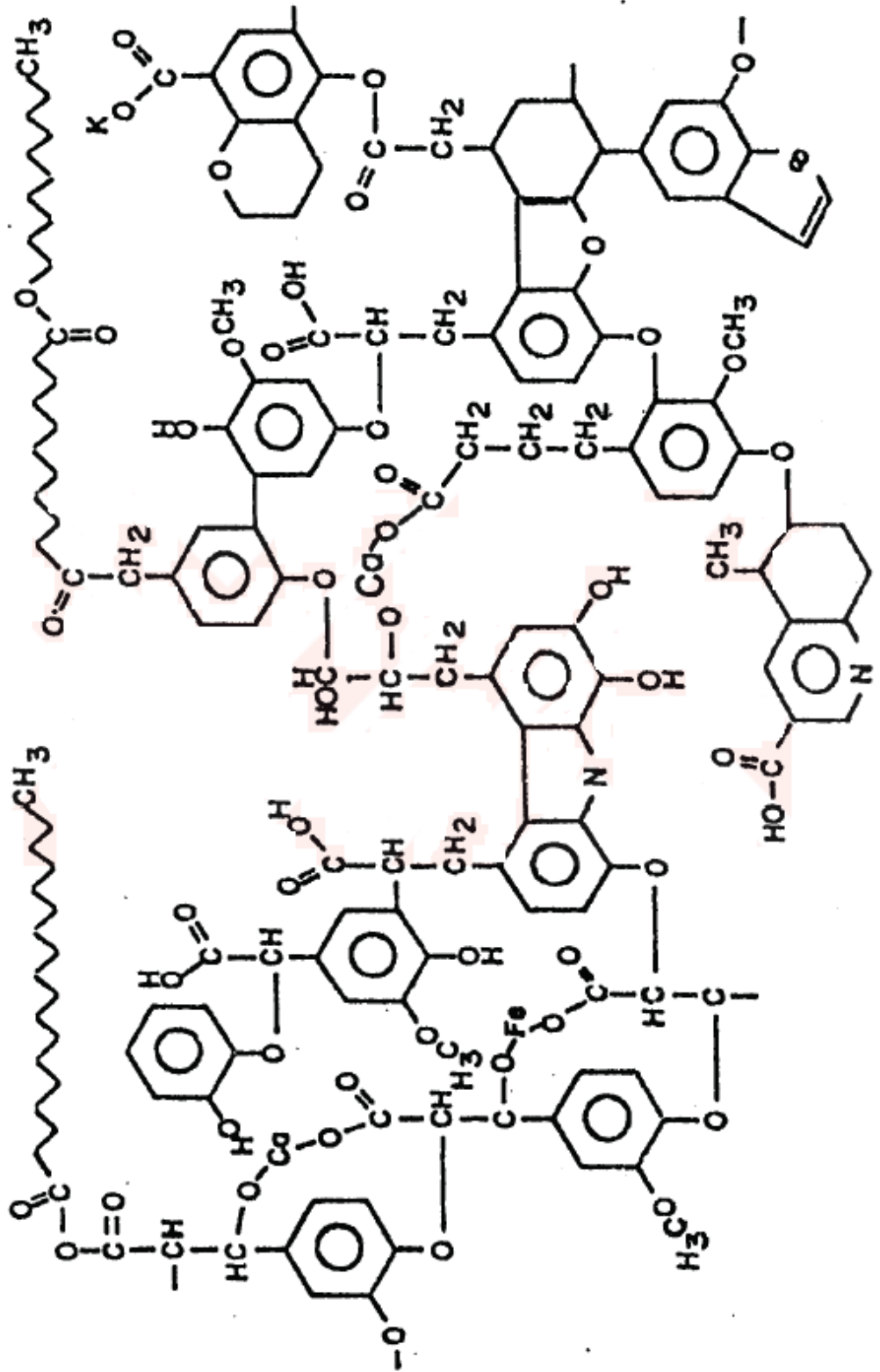


Azot

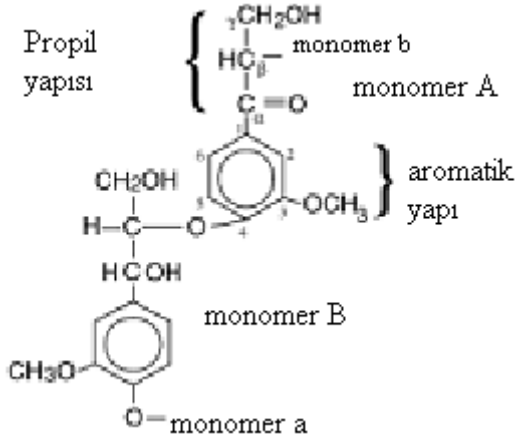


Şekil 2.3. Kömürde bulunan fonksiyonel gruplar [31]

Kömürün rankı arttıkça kömürün yapısındaki aromatiklerin oranı artarken fonksiyonel grupların ve alifatiklerin oranı azalmaktadır. Şekil 2.4.'de Tromp ve Moulijin tarafından önerilen linyitlerin yapı modeli gösterilmiştir. Bu yapı modeli, linyitlerin elementel bileşimi ve lignin yapı modeli kullanılarak geliştirilmiştir. Şekil 2.5.'te lignin yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Tromp ve Moulijn'in önerdikleri linyit yapı modeli [32]



Şekil 2.5. Lignin yapı modeli [33]

Kömürün inorganik yapısı, kömürü oluşturan bitkilerin kendi bünyelerindeki inorganik maddeler ile kömürleşme sürecinde bitki katmanları arasına girmiş minerallerden oluşmaktadır. Bitki kökenli mineral madde az oranda olup kömür ile iyice karışmıştır. Kömür içine sonradan girmiş mineral madde ise, organik yapı içinde mikroskobik parçacıklar halinde dağılmış olarak ya da kömür tabakaları arasında katmanlar halinde bulunabilmektedir. Başlıca şist (shale), kaolin, illit, S, karbonat ve klorürlü minerallerinden oluşan inorganik yapının bileşimi kömürün oluştuğu jeolojik çevrenin yapısına bağlı olarak farklılıklar göstermektedir [32].

Kömürdeki bir kısım mineral madde, kömürün organik kısmına sıkı bir şekilde bağlı olduğundan mineral maddelerin tamamının fiziksel yöntemlerle ayrılıp analiz yapılması mümkün değildir. Bu nedenle mineral madde içeriği, genellikle kömürün yüksek sıcaklıkta yanması sonucu geriye kalan külün analizi ile saptanmaktadır. Yanma sırasında bir kısım mineraller yapı suyunu kaybeder, karbonatlı mineraller ise karbondioksit ( $\text{CO}_2$ ) verir ve pirit ( $\text{FeS}_2$ ), demir okside ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) dönüşür. Bu nedenle kömürdeki mineral madde miktarı kül miktarından daha fazladır [32]. Çizelge 2.1.'de kömürde bulunan mineraller verilmiştir [3].

Çizelge 2.1. Kömürde bulunan önemli mineraller [3]

Mineral	Bileşimi
Quartz	SiO <sub>2</sub>
Kristobalit	SiO <sub>2</sub>
Tridimit	SiO <sub>2</sub>
Metakaolin	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub>
Mullit	Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>
Albit	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Anortit	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Sanidin	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Korundum	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Pirohitit	Fe <sub>(1-x)</sub> S
Oldamit	CaS
Anhidrit	CaSO <sub>4</sub>
Aragonit	CaCO <sub>3</sub>
Vaterit	CaCO <sub>3</sub>
Portlandit	Ca(OH) <sub>2</sub>
Lime	CaO
Periklas	MgO
Wuestit	FeO
Hematit	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Magemit	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Magnetit	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Spinel	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Magnesyoferrit	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Kalsiyumferrit	CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Srebrodolskit	Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Brownmillerit	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>10</sub>
Wollastonit	CaSiO <sub>3</sub>
Gehlenit	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>
Merwinit	Ca <sub>3</sub> Mg(SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
Melilit	Ca <sub>4</sub> Al <sub>12</sub> MgSi <sub>3</sub> O <sub>14</sub>
Witlokit	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>

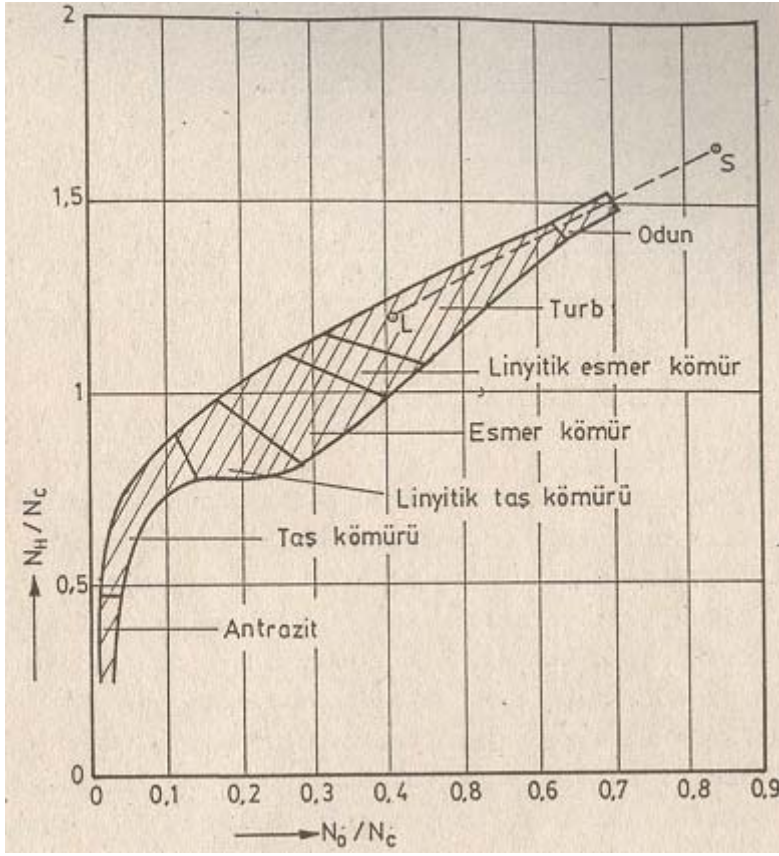
Bitkilerin bozunması yani kömürleşmesi sırasında çeşitli aşamalarda, kömürün kimyasal, fiziksel ve teknolojik özelliklerini belirleyen, maseraller oluşmuştur. Çizelge 2.2’de esmer kömürlere ait maseraller belirtilmiştir. Bu maseraller kömürleşmenin birinci aşamasında, yani biyokimyasal fazda, bitkilerin temel maddelerinden oluşmuşlardır. Teknolojik incelemelerde sadece maseral gruplarının tespiti yeterli olmaktadır.

Çizelge 2.2. Esmer kömürlere ait maseraller [30]

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

Kömürlerde elementer olarak karbon (C), hidrojen (H), oksijen (O), azot (N), fosfor (P), S ve gereksiz maddeler olarak da su (H<sub>2</sub>O) ve mineral madde bulunur. Kömürün oluşma zamanı arttıkça bünyesindeki C miktarı artar, buna karşılık O, N ve H miktarları azalma gösterir. Şekil 2.6’da katı yakıt türlerinin atom sayısı oranlarına göre değişimi gösterilmiştir. Bu şekilden görüleceği üzere, tüm katı yakıtlar boynuz şeklindeki bölgede yer almaktadır. N<sub>H</sub>, N<sub>O</sub>, N<sub>C</sub> yakıttaki H’nın, O’nın ve C’nin atom sayılarıdır. Üst uçtaki S noktası selülozu, L noktası da lignini belirlemektedir. N<sub>H</sub>/N<sub>C</sub> ve N<sub>O</sub>/N<sub>C</sub> oranlarının aldığı değerler küçüldükçe, odun, turba, linyitik esmer kömür, esmer kömür, linyitik taş kömürü, taş kömürü ve antrasit boynuz üzerinde aşağıya doğru sıralanmaktadır.





Şekil 2.6. Katı yakıt türlerinin atom sayısı oranlarına göre değişimi [30]

### 2.3. Kömürlerin Sınıflandırılması

Kömürleri sınıflandırma çalışmaları 150 yıl önce başlamış ve ilk önce oldukça karmaşık görünen çok farklı kömürler arasında bir düzen kurulmasını sağlayacak basit bir ilişki kurmak ihtiyacından doğmuştur. Bununla beraber, rank ya da diğer özelliklerine, (örneğin kömürün yakılması sırasındaki davranışı) dayalı sınıflandırmalar 19. Yüzyılın sonlarında başlayan sistematik kömür araştırmaları ve yoğunlaşan kömür ticareti içinde gerekli olmuştur. Kömür üzerine yapılan araştırmaların artmasına kömür ticaretinin artışının etkisi büyük olmuştur. Böylece 1900'lerin ilk yıllarında sınıflandırma ulusal sınıflandırma sistemlerinin gelişmesiyle hızlanmış ve sınıflandırmalardan bir kısmı bilimsel araştırmalara bir kısımda kömür üretici ve tüketicilerine yardımcı olmak amacı ile hazırlanmıştır [34]. Çizelge 2.3.'te kömürlerin ASTM standardına göre sınıflandırması verilmiştir.

Çizlege 2.3. Kömürlerin ASTM sınıflandırması (ASTM D 386-66) [34]

Sınıf ve Grup	Sabit Karbon (%, kkt)	Uçucu madde (%, kkt)	Isı değeri (Btu/lb)
ANTRASİTLER			
Metaantrasit	> 98	< 2	
Antrasit	92-98	2-8	
Yarıantrasit	86-92	8-14	
BİTÜMLÜ KÖMÜRLER			
Düşük uçucu	78-86	14-22	
Orta uçucu	69-78	22-31	
Yüksek uçucu A	< 69	> 31	> 14.000
Yüksek uçucu B	< 69	> 31	13.000-14.000
Yüksek uçucu C	< 69	> 31	10.500-11.500
ALTBİTÜMLÜ KÖMÜRLER			
Altbitümlü A	< 69	> 31	10.500-11.500
Altbitümlü B	< 69	> 31	9.500-10.500
Altbitümlü C	< 69	> 31	8.300-9.500
LİNYİTLER			
Linyit A	< 69	> 31	6.300-8.300
Linyit B	< 69	> 31	< 6.300

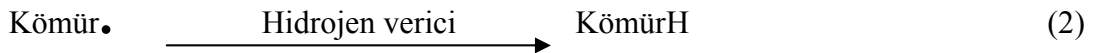
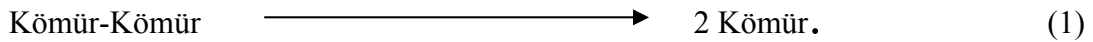
kkt: Kuru-külsüz temel.

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

Isı değerleri 10.500 ve 11.500 Btu/lb olan kömürler yapışkanlımsı özellik taşıyorsa yüksek uçucu C olarak, taşımıyorsa altbitümlü A olarak sınıflandırılır.

## 2.4. Kömüre Hidrojen Aktarımı

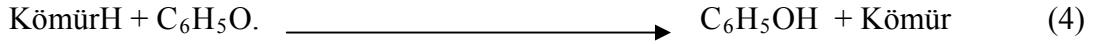
Kömürün dönüşümü sonucu elde edilen ürünlerde H/C oranı orijinal kömürden daha yüksektir. Bu nedenle sıvı ürünlere dönüşüm, kömürün hidrojenle zenginleştirilmesinin bir fonksiyonudur. Hidrojenle zengin bazı çözücülerin kömürlerin sıvı ürünlere dönüştürülmesinde etkinliğinin, bu çözücülerin kömür ve kömür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



1966 yılında Curan ve arkadaşları, bir ısıl proseste aktarılabilecek hidrojen miktarı için maksimum bir değer olduğunu ileri sürmüşlerdir. Kömüre hidrojen aktarımının mekanizması açık olarak anlaşılamamıştır. Hidrojen, çözücünden kömüre, kömürden çözücü vasıtasıyla kömürün diğer kısımlarına veya ortamda bulunabilen gaz halindeki hidrojenden kömüre aktarılabilir. Kömüre bir çözücünden veya gaz halindeki hidrojenden, hidrojen sağlanmasına hidrojen aktarımı denirken, kömürün bir bölgesinden çözücü yardımı ile diğer bölgesine hidrojen sağlanmasına hidrojen taşınımı denilmektedir. Sıvılaştırma koşullarında kömür/çözücü sistemlerinde hidrojen atomlarının davranışını izlemek için hidrojen izotopu içeren reaktifler ve spektroskopik yöntemler kullanılmaktadır.

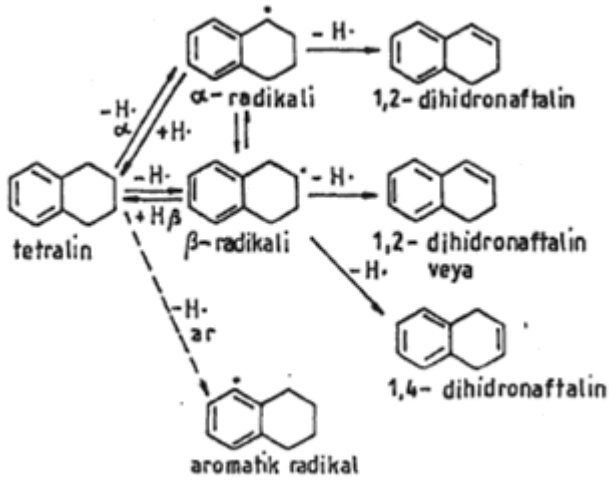
1980 yılında Larsen ve arkadaşları, kömürün bileşiminde bulunan ve kloroformda çözünebilir maddelerin sıvılaştırmayı kolaylaştırdığını, ortamda hidrojen verici bir kaynağın bulunmadığı hallerde koklaşmayı sağladığını ve kömürün ısıl depolimerizasyonunda etkili olduğunu bulmuşlardır. Kloroformda çözünebilir maddeler, hidrojen verici olarak etki ettikleri gibi, hidrojen taşıyıcı olarak da etki etmektedirler. Kömürün fenol içinde ısıtılması sırasında hidrojen aktarımı olduğu görülmüş, piridinde çözünmeyen maddelerde H/C oranı azalırken, piridinde çözünen

maddelerde bu oran artmıştır. Fenolün iyi bir çözücü olduğu ve hidrojeni kolaylıkla aktarabildiği gösterilmiştir.



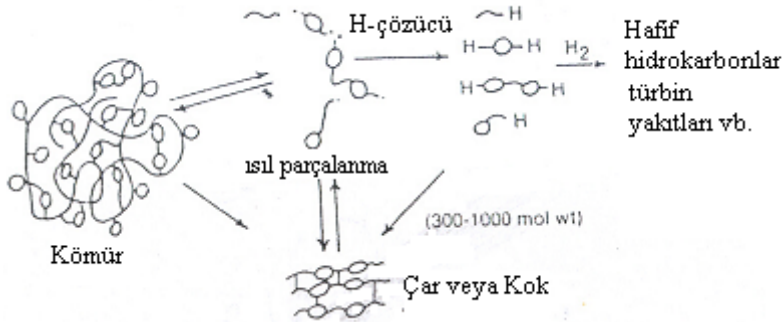
$^3\text{H}$  ve/veya  $^{14}\text{C}$  ile etiketlenmiş fenantren,  $350\text{ }^\circ\text{C}$ ' de kömür ile tepkimeye girdiğinde kömür hidrojeni fenantren ile yer değiştirmiştir. Kömür modelleri kullanıldığında ise böyle bir değişim olmamıştır. Buradan da kömürdeki serbest radikallerin fenantrenden hidrojen aldığı ve oluşan fenantren serbest radikalının kömürün başka bir kısmından hidrojen aldığı sonucuna varılmıştır. Bu koşullar altında kömür ve fenantren arasında bir tepkime olmasına rağmen, kömürün çözünürlüğünün artmadığı görülmüş ve bu nedenle de hidrojen aktarımı gerçekleşmiş olmakla birlikte hidrojenin yer değiştirmesinin kömürün çözünebilmesi için yeterli olmadığı ileri sürülmüştür.  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ' nin üzerindeki sıcaklıklarda ise hidrojen aktarımının daha fazla olduğu sonucuna varılmıştır.

$400\text{ }^\circ\text{C}$ ' de döteryum ile etiketlenmiş tetralin ( $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ ) ( $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{-d}_{12}$ ) ile kömürün verdiği tepkime sonunda geriye kalan çözücü incelenmiştir. Çözücü içinde iki çeşit aktarım prosesinin oluştuğu ileri sürülebilmektedir. Burada ya  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{-d}_{12}$  kömüre dört döteryum atomu vererek  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{-d}_8$  oluşacak ya da  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{-d}_{12}$  döteryumu kömürdeki proton ile yer değiştirecektir. Bu olası tepkimeler Şekil 2.7.'de gösterilmiştir. Tepkimeye göre gama radikali,  $\beta$  radikalinden daha büyük bağ enerjisine sahiptir. Fakat  $\beta$  radikali de 1,2 hidrojen taşınımı ile gama radikaline dönüşebilmektedir [32].



Şekil 2.7. Tetralinden hidrojen aktarım basamakları [32]

427 °C ve 500 °C’ de alt bitümlü kömürün 1-1-d<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>H<sub>12</sub> ile verdiği tepkimelerde hidrojen aktarımının, tepkimenin ilk 15 dakikasında hızlı olduğu ancak daha sonra yavaşladığı gözlenmiştir. Sonuçlar tepkime esnasında çok az bağın koparıldığını ve buna bağlı olarak da üründeki hidrojen artışının ilk 5 dakikada gerçekleştiğini göstermiştir. Buradan da aynı zamanda kısa süreli tepkimelerde otodehidrojenasyonun olduğu sonucuna varılmıştır. <sup>2</sup>H nmr sonuçları tepkimenin ilk 10 dakikasında başlangıçtaki hızlı ayrılmayı ve alifatik yapı içerisinde döteryum olduğunu göstermiştir. Hidrojen aktarım prosesinin tersinmez ve stokiyometrik olduğu görülmüştür, çünkü kömürden elde edilmiş ürünler C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>’ya hidrojen aktarmazlar [32]. Döteryum atmosferinde veya döteryum ile etiketlenmiş çözücülerde oksijen içeren bileşiklere hidrojen aktarım tepkimelerinde gerekli olan hidrojenin çözülmüş gazdan değil de çözücü veya iç moleküllerin tekrar düzenlenmesinden sağlandığı saptanmıştır. Şekil 2.8.’de kömürün ısıtılması sonucu oluşan radikallere hidrojen transferi ile sıvı yakıt eldesi gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Kömürden sıvı yakıt eldesi [31]

## 2.5. Sıvılaştırma Yöntemleri

Genel olarak kömür sıvılaştırması, yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında kömürün hidrojen verici çözücü ve katalizör kullanılarak serbest radikallere parçalanması ve bu radikallerin hidrojenle doyularak hem sıvı yakıt hem de kimyasal hammadde üretilmesi olarak tanımlanabilir. Kömürden sıvı yakıt üretimi ile ilgili olarak dünyada çeşitli yöntemler denenmektedir. Kömür sıvılaştırma yöntemleri genel olarak iki ayrı gruba ayrılmaktadır [8]. Bunlar;

- a) Doğrudan (Direct) sıvılaştırma,
- b) Dolaylı (Indirect) sıvılaştırma.

Ancak, son zamanlarda hem doğrudan hem de dolaylı sıvılaştırmanın birlikte kullanıldığı yeni bir yöntem, karışık (hybrid) sıvılaştırma geliştirilmiştir [35].

### 2.5.1. Doğrudan (Direct) Sıvılaştırma

Kömürün moleküler yapısını mümkün olduğu kadar bozmaksızın H/C oranını yükselterek kömürün sıvı ürünlere dönüştürülmesine doğrudan sıvılaştırma denir. Bu yöntemde amaç, kömürün mineral madde ve heteroatomlarını uzaklaştırarak sıvı veya katı temiz yakıt, sentez gazları ve kimyasal hammaddeler elde etmektir. Bu yöntemde, kömür uygun bir çözücü içerisinde ve genellikle  $H_2$  atmosferinde ısıtılarak çözünürleştirilmekte ve inorganik bileşenlerden ayrılmaktadır. Proses katalitik veya katalitik olmayan şekilde yapılmaktadır. Bu yöntemle kömür sıvılaştırılması genellikle yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında gerçekleştirilmektedir. Bu sıvılaştırma yöntemi genellikle iki basamakta gerçekleşmektedir. Birinci basamakta, kömür temel olarak asfaltenik özellikteki yüksek molekül ağırlıklı bileşenlere dönüşmektedir. İkinci basamakta ise yüksek moleküler ağırlıktaki ürünler, yağlar grubundaki ürünlere dönüştürülmekte ve heteroatomların uzaklaştırılması sağlanmaktadır [8]. Şekil 2.9'da doğrudan kömür sıvılaştırma akım şeması gösterilmiştir [35, 36]. Doğrudan kömür sıvılaştırma yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen prosesler aşağıda kısaca özetlenmiştir.

#### a) Exxon Donor Solvent (EDS) Prosesi

EDS prosesinde temel amaç kömürden maksimum miktarda sıvı ürün elde etmektir. Çözücü geri kazanım işlemiyle beraber hidrojenle doyurulduktan sonra sisteme tekrar

beslenmektedir. Bu proste 450 °C sıcaklık ve 10 MPa H<sub>2</sub> basıncında çalışılmaktadır. Proste katalizör kullanılmamaktadır [35].

### **b) H-Coal Prosesi**

Bu proses tüm kömür çeşitlerine uygulanabilmekte, proses sonunda yüksek oktanlı benzin, sıvılaştırılmış petrol gazları (LPG), düşük kükürlü destile yakıtlar ve fuel-oil üretilebilmektedir. Bu proses kömürün katalitik hidrojenasyonu için denenmiş Bergius prosesinin endüstriyel bir uygulamasıdır. Bu proste 450 °C sıcaklık ve 19 MPa H<sub>2</sub> basıncında çalışılmaktadır. Proste katalizör olarak Alümina üzerine pelletize edilmiş CoMo kullanılmaktadır [35].

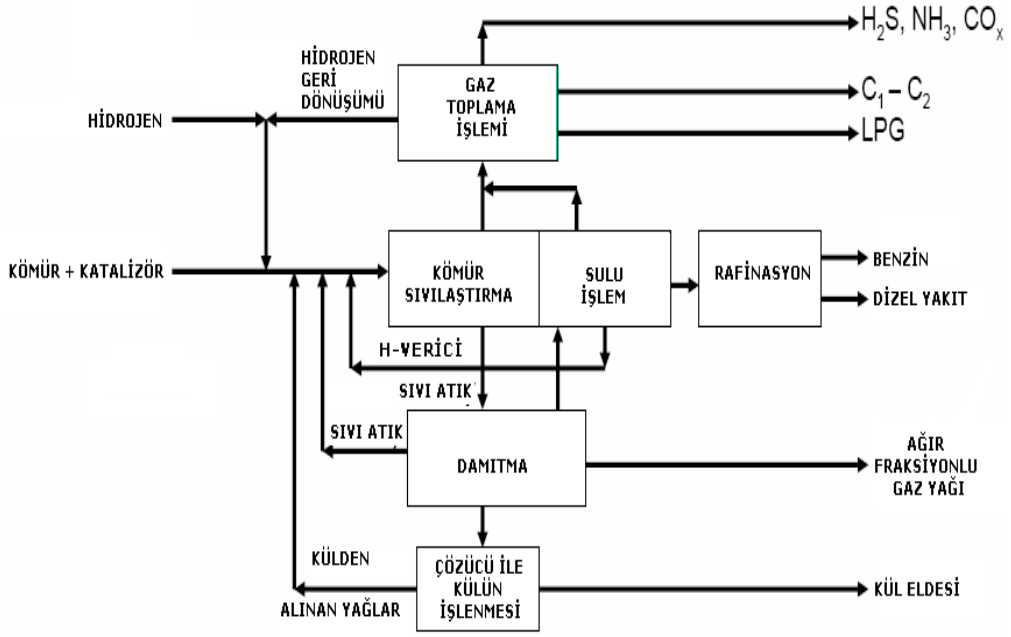
### **c) Solvent-Refined Coal-I (SRC-I) Prosesi**

Bu proste kömürden ısı değeri yüksek, kükürt içeriği düşük ve külsüz temiz yakıtlar üretmek amaçlanmıştır. Distillenemeyen ağır yağlar oda sıcaklığında katıdır ve SRC olarak adlandırılır. Katı-sıvı ayrımı bu prosesin dezavantajlarından birini oluşturur. Bu sorunların giderilmesi için SRC-II prosesi geliştirilmiştir [35].

### **d) Solvent-Refined Coal-II (SRC-II) Prosesi**

SRC-I prosesinde özellikle filtrasyon basamağında karşılaşılan güçlükler bu proste giderilmiştir. Bu proste SRC-I' deki çözücünün sisteme geri beslenmesi yerine çözücü-kömür karışımı sisteme geri beslenmektedir. Bu proste 460 °C ve 13 MPa H<sub>2</sub> basıncında çalışılmaktadır. Katalizör kullanılmayıp kömürdeki mineral maddenin katalitik aktivitesinden yararlanılmaktadır [35].

Bu proseslerle ilgili olarak literatürde bir çok çalışma yapılmıştır [37-41]. Günümüzde doğrudan sıvılaştırma yöntemi kullanılarak Japonya'da 150 ton-yakıt/gün kapasiteli Nedol Prosesi, Çin'de 2740 ton-yakıt/gün kapasiteli Shenhua Prosesi kuruluş çalışmaları devam etmektedir [42-46]. Şekil 2.10.'da Shenhua tesisi gösterilmiştir. Aktif olarak çalışan diğer doğrudan kömür sıvılaştırma tesisleri Şekil 2.11.'de gösterilmiştir. Bu tesislerden Lawrenceville 4800 L-yakıt/gün ve Catlettsburg 288000 L-yakıt/gün kapasite ile çalışmaktadır.



Şekil 2.9. Doğrudan sıvılaştırma akım şeması [35]



Şekil 2.10. Shenhua tesisi [35]





Lawranceville, A.B.D.



Catlettsburg, A.B.D.

Şekil 2.11. Doğrudan kömür sıvılaştırma tesisleri [35]

### 2.5.2. Dolaylı (Indirect) Sıvılaştırma

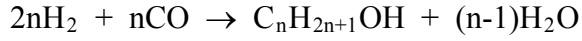
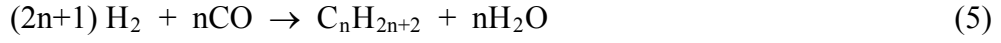
Bu sıvılaştırma yöntemi Almanya’ da sentez olarak adlandırılırken, ABD’de dolaylı sıvılaştırma olarak değiştirilmiştir. Bu yöntemle kömür sıvılaştırılmasında kömür önce gazlaştırılıp sentez gazı ( $CO+H_2$ ) elde edilmekte ve sonra özel katalizörler kullanmak suretiyle değişik sıvı ürünler ve değerli bazı kimyasal maddeler elde edilmektedir. Ayrıca metanol ( $CH_4O$ ) ve dimetil eter ( $C_2H_6O$ ) üretimi için dolaylı sıvılaştırma yöntemleri kullanılmıştır [47]. Şekil 2.12’de dolaylı sıvılaştırma yöntemi akım şeması gösterilmiştir [35]. Dolaylı kömür sıvılaştırma yöntemi kullanılarak Güney Afrika’da 21600000 L-yakıt/gün kapasiteli Secunda tesisi ve A.B.D.’de 1120000 L-yakıt/gün kapasiteli Brownsville tesisi aktif bir şekilde çalışmaktadır (Şekil 2.13). Bugün bu yöntemin uygulandığı iki önemli ticari proses vardır;

- a) Fischer -Tropsch Sentezi (FTS) ve
- b) Mobil-Gazolin Sentezi

#### a) Fischer -Tropsch Sentezi (FTS)

Fischer-Tropsch reaksiyonlarında elde edilen ürünler, ağırlıklı olarak hidrokarbonlar ve oksijen içeren bileşiklerden oluşmaktadır [8]. Hidrokarbonların önemli bileşenleri parafinler, olefinler ve birincil alkollerdir. Parafinler arasında, n-parafinler ve

atomlarında metil grubu ile dallanmış izo-parafinler baskındır. Olefinler arasında, önemli bileşenler  $\alpha$ -olefinlerdir. Fischer-Tropsch sentezinde temel dönüşüm reaksiyonları aşağıdaki gibi özetlenebilir [8].

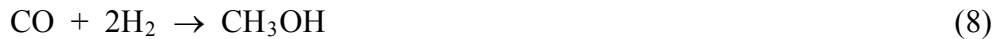


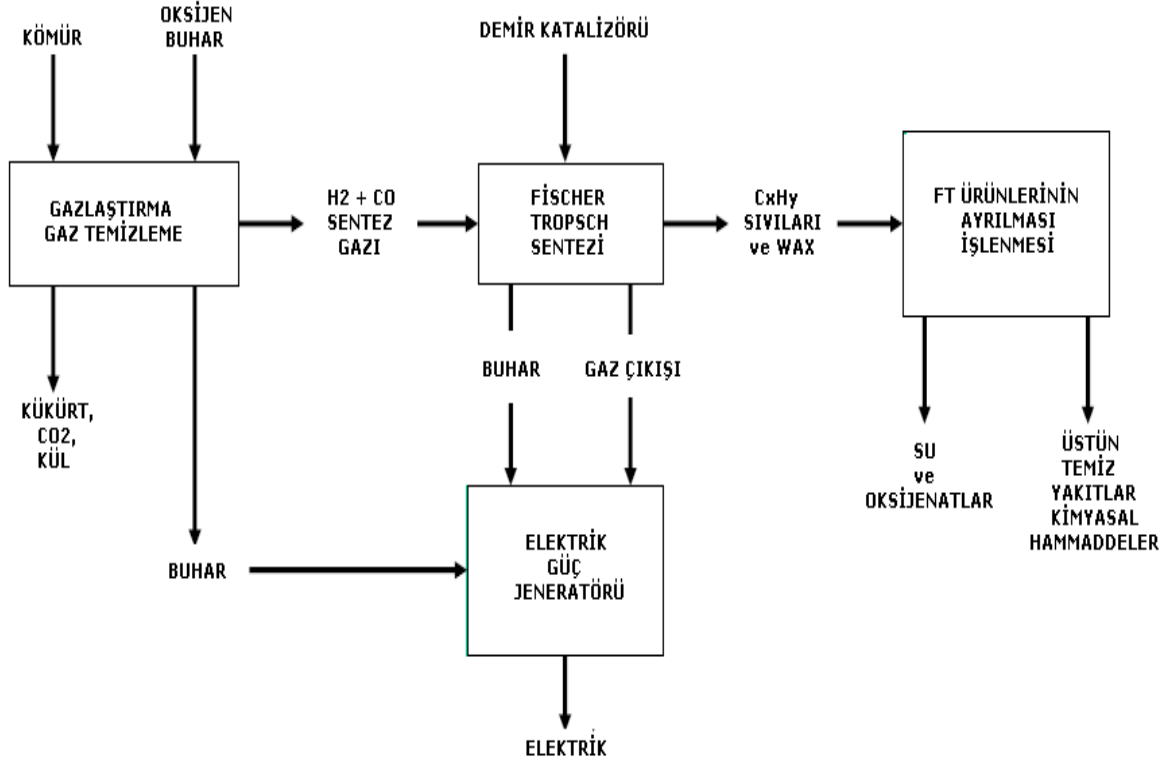
(7)

Bu reaksiyonlarda katalizör olarak genellikle Fe, Co, Ru ve Mn gibi metaller kullanılmaktadır. Fischer-Tropsch reaktörü için günümüze kadar birçok simülasyon hazırlanmış ve değişik teknikler uygulanarak verimi üzerinde araştırmalar yapılmıştır [48,49].

### b) Mobil-Gazolin Sentezi

Bu proste amaç,  $CH_3OH$ ' ın bazı özel zeolitler katalizörlüğünde aromatiklerce zengin  $C_5$ - $C_{11}$  hidrokarbonlara dönüştürülmesidir.  $CH_4O$ 'nun gazoline dönüştürülmesi üzerindeki araştırma ve geliştirme çalışmaları Mobil Research ve Development Corporation tarafından yapılmış ve teknolojisi ZSM-5 sınıfı seçici zeolitler kullanılarak gerçekleştirilmiştir [8]. Kömürün gazlaştırılması sonucu elde edilen sentez gazından önce  $CH_4O$  üretilmekte daha sonra ise  $CH_4O$  bazlı özel zeolitler aracılığıyla gazolin ve sıvılaştırılmış petrol gazlarına dönüştürülmektedir. Bu prosese ait temel dönüşüm tepkimeleri aşağıda verilmiştir [8].





Şekil 2.12. Dolaylı sıvılaştırma akım şeması [35]



Brownsville, A.B.D.

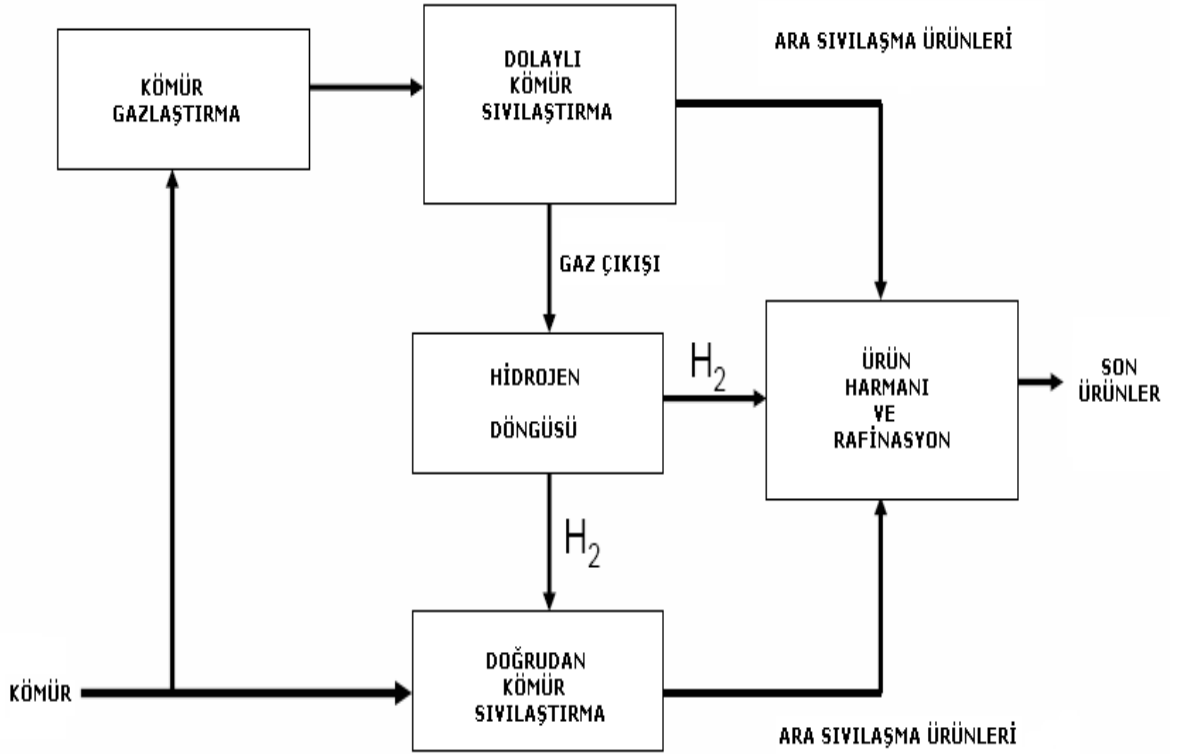


Secunda, Güney Afrika

Şekil 2.13. Dolaylı kömür sıvılaştırma tesisleri [35]

### 2.5.3. Karışık (Hybrid) Sıvılaştırma

Bu yeni sıvılaştırma yöntemi doğrudan ve dolaylı sıvılaştırma yöntemlerinden oluşmaktadır. Bu sıvılaştırma yönteminde hidrojen ihtiyacı dolaylı sıvılaştırmada elde edilen hidrojenden sağlanmaktadır. Bu yöntemle hem doğrudan sıvılaştırma hem de dolaylı sıvılaştırma ile elde edilen ürünleri üretmek mümkündür. Şekil 2.14.'de karışık sıvılaştırma yöntemi akım şeması gösterilmiştir. Bu yöntem kullanılarak pilot ölçekte tesislerin kurulması ile ilgili çalışmalar devam etmektedir [35].



Şekil 2.14. Karışık (hybrid) sıvılaştırma akım şeması [35]

### 2.6. Sıvılaştırma Ürünleri ve Sınıflandırılması

Kömürün doğrudan veya dolaylı sıvılaştırılması sonucunda elde edilen kömür sıvılaştırma ürünleri, çalışma koşullarına bağlı olarak genellikle üç ana gruba ayrılarak incelenmektedir [8]. Bunlar;

- Yağlar (MA ~ 250),
- Asfaltenler (MA ~ 500),
- Preasfaltenler (MA ~ 1200).

Bu tür gruplandırma çözünebilir ürünlerin çeşitli çözücülerdeki çözünme durumlarına göre yapılmaktadır. Örneğin, pentanda ( $C_5H_{12}$ ) (veya  $C_6H_{14}$ 'da) çözünebilirler yağlar,  $C_5H_{12}$ 'da çözünmeyip  $C_7H_8$ 'de (veya benzen ( $C_6H_6$ 'da) çözünebilirler asfaltlar,  $C_7H_8$ 'de çözünmeyip  $C_4H_8O$ 'da çözünebilirler ise preasfaltlar olarak adlandırılmışlardır. Yağlar, kömür sıvılaştırma ürünleri içinde en çok istenilen gruptur. Molekül ağırlığı 100-300 arasında değişmektedir. Yağlar genellikle eterler, tiyoeterler, polinükleer bileşikler ve bazik olmayan azot bileşiklerden oluşmaktadır. Asfaltlar ağırlıklı olarak fenoller, bazik azot bileşikleri ve eterler gibi mono-fonksiyonel bileşiklerden oluşmaktadır. Molekül ağırlığı 300-700 aralığında değişmektedir. Preasfaltlar çok fonksiyonlu bileşiklerden oluşmaktadır. Molekül ağırlığı 400-2000 arasında değişmektedir [8]. Kömür sıvılaştırma ürünlerinin çeşitli çözücülerdeki çözünebilirlik ve distillenebilirliği Çizelge 2.4 'te verilmiştir.

Çizelge 2.4. Doğrudan kömür sıvılaştırma ürünlerinin bazı özellikleri [8]

Sıvılaştırma ürünleri	Çözünebilirlik			Distillenebilirlik
	THF	Benzen (veya Toluen)	Pentan (veya heksan)	
Yağlar	+	+	+	% 60-80
Asfaltlar	+	+	-	% 10-20
Preasfaltlar	+	-	-	Distillenebilir

(+) : Çözünebilir, (-) : Çözünmez

Daha öncede belirtildiği üzere, kömürün doğrudan sıvılaştırılması sonucunda elde edilen sıvılaştırma ürünleri, H ve C açısından zenginleşirken, heteroatomlarca (N, O, S) fakirleşmekte ve ayrıca elde edilen ürün çözünebilir olduğundan dolayı kül ve nem içermemektedir. Çizelge 2.5.'te orijinal kömür ile sıvılaştırma ürünlerinin bazı özellikleri karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2.5. Beslenen kömür ve doğrudan sıvılaştırma ürünlerinin kimyasal bileşimlerinin karşılaştırılması [8]

Kimyasal Bileşim (%, ağırlıkça)	Beslenen Kömür	Sıvı Ürün
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 çözünebilir

Kömür sıvılaştırılması esnasında şu reaksiyonların olduğu söylenebilir.

- Hidrojenlendirme (Hidrojenasyon)
- Oksijen giderme (Deoksijenasyon)
- Azot giderme (Denitrojenasyon)
- Kükürt giderme (Desülfürizasyon)
- Kül uzaklaşması
- H<sub>2</sub>O uzaklaşması
- Parçalanma (Kraking)

Hidrojenasyon reaksiyonu, doymamış organik moleküllere genellikle basınç altında katalizör yardımı ile hidrojen eklemesi olarak tanımlanır. Bu kavrama kömür sıvılaştırma çalışmalarında sıkça karşılaşılmaktadır [50, 51]. Oksijen giderme reaksiyonu, organik moleküllerden veya reaksiyon ortamından oksijen uzaklaşması olarak tanımlanır. Bu kavramda kömür sıvılaştırma reaksiyonlarında rastlanmaktadır [52, 53]. Azot giderme reaksiyonu, reaksiyon ortamından azot molekülünün uzaklaşması olarak tanımlanır. Kükürt giderme reaksiyonu reaksiyon ortamından kükürdün uzaklaştırılması olarak tanımlanır. Bu işlem sayesinde kömür sıvılaştırma reaksiyonları günümüz çevre kirliliği konularında ayrı bir önem kazanmıştır. Bu işlem değişik yöntemlerle yapılmaktadır [54, 55]. Kül uzaklaştırma işlemi kömür sıvılaştırma verimini olumlu yönde etkileyen ve elde edilen sıvı ürünündeki organik molekül

yoğunluğunu arttıran bir kavramdır. Bu konuda çok önemli çalışmalar yapılmıştır [56, 57]. Suyun uzaklaşması ile ilgili değişik çalışmalar yapılmıştır [58, 59]. Kömürün organik yapısı içinde bulunan azotun %27' sinin aşağıdaki reaksiyona göre uzaklaştığı varsayılmaktadır.

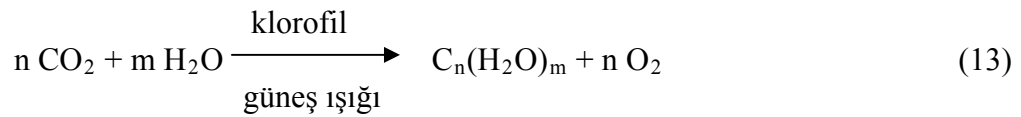


Organik yapıdan ayrılan O ve S'in ise aşağıdaki reaksiyona göre uzaklaştığı varsayılmaktadır.



## 2.7. Biyokütle

Biyokütle, ana bileşenleri C, H, O ve N olan hidrokarbon maddelerdir. Tarım, park ve bahçe kökenli olan bu atıklar tehlikeli ve zararlı sayılmamaktadır. Biyokütle, tüm bitkisel ve hayvansal kökenli organik maddelere verilen genel bir addır. Bu organik maddelerden elde edilen enerjiye de biyokütle enerjisi denilmektedir. Biyokütle, yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yolu ile kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu oluşmaktadır. Bitkiler havadaki CO<sub>2</sub>'yi ve topraktaki H<sub>2</sub>O'yu fotosentez yoluyla yanabilir organik ürünlere dönüştürürler. Birincil organik ürün karbondihidratır ve aşağıdaki reaksiyonda C<sub>n</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>m</sub> olarak gösterilmektedir.



Yukarıdaki eşitlikte her mol C başına 470 kJ'lük enerji absorbe edilmekte ve klorofil katalizör olarak görev yapmaktadır. Bu kuru maddenin oksijen (O<sub>2</sub>) ile yanması sonucu 16 MJ/kg'lık ısı açığa çıkmaktadır. Oluşan biyokütle türünün değeri, fotosentezle oluşan molekülün (karbonhidrat) fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Biyokütleden enerji elde edilmesi; kaynağın türüne, miktarına, kimyasal bileşimine, enerji içeriğine, dönüştürülecek enerji türüne, çevresel standartlara ve ekonomik koşullara bağlı olarak değişmektedir. Biyokütle kaynakları çok çeşitli

olmakla birlikte, enerji amaçlı olarak kullanılanların en önemlileri şu şekilde sıralanabilir :

- Odun,
- Bitkisel kaynaklar,
- Yağlı tohum bitkileri (ayçiçeği çekirdeği, kolza, soya vb.),
- Karbonhidrat bitkileri (patates, buğday, mısır, pancar vb.),
- Enerji (C4) bitkileri (okaliptüs, tatlı darı, miscanthus vb.),
- Su bitkileri (su sümbülü, algler, deniz yosunları, bazı su otları vb.),
- Bitkisel artıklar (dal, sap, saman, kök, kabuk vb.),
- Hayvansal atıklar,
- Kentsel ve endüstriyel atıklar.

Bu tür biyokütle esaslı kaynaklar farklı dönüşüm süreçlerinden geçirilerek ısıtmada, yemek pişirmede, etanol, biyodizel gibi biyoyakıt üretiminde ve elektrik üretiminde kullanılmaktadır. Biyokütle enerjisi, yenilenebilir ve sürekli olmasının yanı sıra kolay bulunabilmesi, depolama ve taşıma maliyetlerinin düşük olması, sosyo-ekonomik gelişime katkı sağlaması ve çevre dostu olarak tanımlanması sebebiyle son derece önemli bir yere sahiptir [60].

### **2.7.1. Biyokütle ve Atık Türleri**

Biyokütle enerjisi, üretim yöntemine göre klasik ve modern olmak üzere ikiye ayrılır. Klasik biyokütle enerjisi konvansiyonel ormanlardan elde edilen odunun ve bitki ve hayvan artıklarının (özellikle tezek) çoğunlukla ısınma ve pişirme amacıyla doğrudan yakılması; modern biyokütle ise odun, tarımsal ürünler, tarımsal artıklar ve organik atıkların fermentasyon, esterifikasyon, gazlaştırma, piroliz, sıvılaştırma gibi modern tekniklerle değerlendirilmesi sonucu ısı, elektrik, sıvı ve gaz yakıt elde edilmesidir [61]. Biyokütleden sıvılaştırma yöntemiyle değişik kimyasallar ve çoğunlukla yakıt olarak kullanılacak ürünler (etanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O), H<sub>2</sub>, metan (CH<sub>4</sub>), vb.) elde edilmektedir [62, 63]. Çizelge 2.6.'da biyokütle hammaddeleri ve örnekler verilmiştir.



Çizelge 2.6. Biyokütle hammaddeleri ve örnekler [61]

Sektör	Türü	Örnek
Ormancılık	Ormanlar	Hızlı büyüyen ağaçlar (örn. Söğüt, kavak, okaliptus)
	Orman yan ürünleri	Odun bloklar, talaş, vb.
Tarım	Kuru lignoselülozik enerji bitkileri	
	Yağlı, şekerli ve nişastalı enerji bitkileri	Yağlı tohumlu bitkiler (örn. Kanola, ayçiçeği, soya)
		Şekerli bitkiler (Örn. şeker pancarı, tatlı sorgum)
		Nişastalı bitkiler (örn. mısır, buğday, patates)
	Tarımsal atıklar	Sap, saman, budama artıkları
	Hayvan atıkları	Yaş ve kuru dışkı
Sanayi	Sanayi atıkları	Endüstriyel odun artıkları, talaş vb.
		Kağıt 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

Bu çalışmada, tarım sektörü hayvan atığı olarak organik gübre, sanayi sektörü atığı olarak atık plastikler ve evsel atık olarak çay atığı kullanılmıştır. Ayrıca, katalizör olarak yine bir sanayi atığı olan kırmızı çamur kullanılmıştır. Aşağıda bu atıklar kısaca açıklanmıştır.

**Organik Gübre:** Gübreye organik maddelerin % 40-80'i atılmaktadır. Selülozca zengin yemlerde ise bu oran sığırlar için 1/3 olarak gözlenmektedir. Atılan gübre miktarı çok çeşitli faktörlerin etkisinde olduğundan sığırlarda hayvan başına günde 8-40 kg arasında değişmektedir. Çizelge 2.7.'de hayvan türlerine göre gübre miktarları verilmiştir.

Çizelge 2.7. Türlerine göre canlı ağırlığına bağlı olarak gübre verimi [64]

Türü	Canlı ağırlığı (kg)	Canlı ağırlığının %'sindeki gübre miktarı
Sığır	135-800	5
Koyun	30-75	2
Keçi	30-75	2
Tavuk	1.5-2.0	4

Çiftlik gübresi olarak da anılan ahır gübresi, büyük ve küçük baş hayvanların katı ve sıvı dışkıları ile yataklık olarak kullanılan bitkisel materyallerden oluşur. Kümes hayvanları dışkısı değerli bir gübredir. Kümes hayvanları dışkısında katı ve sıvı dışkı birlikte olduğu için gübre değeri göreceli olarak daha yüksektir [64]. Gübreden yakıt eldesi ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır [65- 67].

**Çay Atığı:** Çay, işlenmiş yapraklarının kaynatılmasıyla veya haşlanmasıyla içecek elde edilen bir bitki türüdür. Çay çalısının bilimsel ismi Lat. Camellia sinensisdir. Çay, çalının yapraklarının fermentasyonu, ısıtılması, kurutulması ve bazen diğer meyve veya bitkilerle karıştırılması sonucu elde edilir. Ülkemizde çay, sadece Gürcistan sınırından başlayan ve Fatsa'ya kadar uzanan alan içerisinde yetiştirilmektedir. Türkiye'de yaygın olarak çay, Doğu Karadeniz bölgesinden toplanan çay yapraklarından yapılan kırmızı renkteki içecek için kullanılır. Çay; tein, kafein, teofilin ve antioksidanlar için doğal bir

kaynaktır. Ancak neredeyse hiç karbonhidrat, protein ve yağ içermez. Dünyada en önde gelen çay üretici ülkeleri şunlardır: Hindistan, Sri Lanka, Çin, Türkiye, Kenya, Endonezya, Malawi, Vietnam.

Çay yaprağında enzimler, polifenoller, alkaloidler, azotlu bileşikler, karbonhidratlar, klorofil ve özel pigmentler, vitaminler ve mineral maddeler bulunur [68]. Çay atıkları briketleme yoluyla değerlendirilerek çevre dostu yakıtlara dönüştürülebilmektedir [69]. Yaş çay yapraklarının fabrikalarda siyah çaya işlenmesi sırasında açığa çıkan kaba ve ince atık ile birlikte, çay atığından hazırlanan kompost ve zenginleştirilmiş kompostun topraktaki enzim aktivitesi ve nitrifikasyon üzerine etkileri belirlenmeye çalışılmıştır [70]. Rize'de, çay atıklarının değerlendirilmesi amacıyla mikro seralarda başlanan çay çöpünde topraksız tarım çalışmalarında, salatalık ve domates üretiminde başarılı sonuçlar elde edilmiştir [71]. Çay atıklarının bitki yetiştirme ortamı olarak kullanılabilme olanakları araştırılmış 0-2,00 mm tanecik boyutuna sahip olan atıkların en uygun bitki yetiştirme ortamı sağladığı tespit edilmiştir [72]. Çay atıkları aynı zamanda yakıt olarak da değerlendirilmektedir [73, 74]. Bu çalışmada ise, çay atıkları ile Elbistan linyiti birlikte katalitik koşullarda sıvılaştırılmıştır.

**Atık Plastikler:** Polimerlerin sınıflandırılmasında en çok kullanılan esas işleme yöntemlerine göre yapılan sınıflandırmadır. Buna göre polimerler;

- 1- Termoplastikler ve
- 2- Termosetler olmak üzere iki büyük gruba ayrılırlar.

Termoplastikler ısı ve basıncın altında yumuşayan, akan; bu durumda herhangi bir şekil alabilen ve soğutulduğunda sertleşebilen (katı halini alan) plastiklerdir. Termosetler, ısı işlemiyle bir defa istenilen şekli alabilen plastiklerdir; tekrar ısıtılmakla şekillendirilemezler. Ayrıca bu malzemeler çözünmezler. Kullanım alanlarına göre polimerler, plastikler, fiberler, kaplamalar ve yapıştırıcılar olmak üzere beş gruba ayrılabilirler [75].

1970'li yıllardan beri plastik atıklar, yeraltında depolanmalarının yanısıra yakılarak enerji üretiminde de kullanılmaktadır. Nitekim, 1987 yılı itibarıyla Almanya'da oluşan 2.1 milyon ton plastik atığın önemli bir kısmı (1.65 milyon ton) ya yeraltında depolanmakta ya da yakılmaktadır. Yakma amacı ile uygulanan proseslerde, kullanılan hammaddelerde hacim azalması, steril ve homojen kül elde edilmesi bir avantaj olarak görülmekte ise de, yanma sonucu oluşan bir takım zararlı gazlar ve maddeler bu

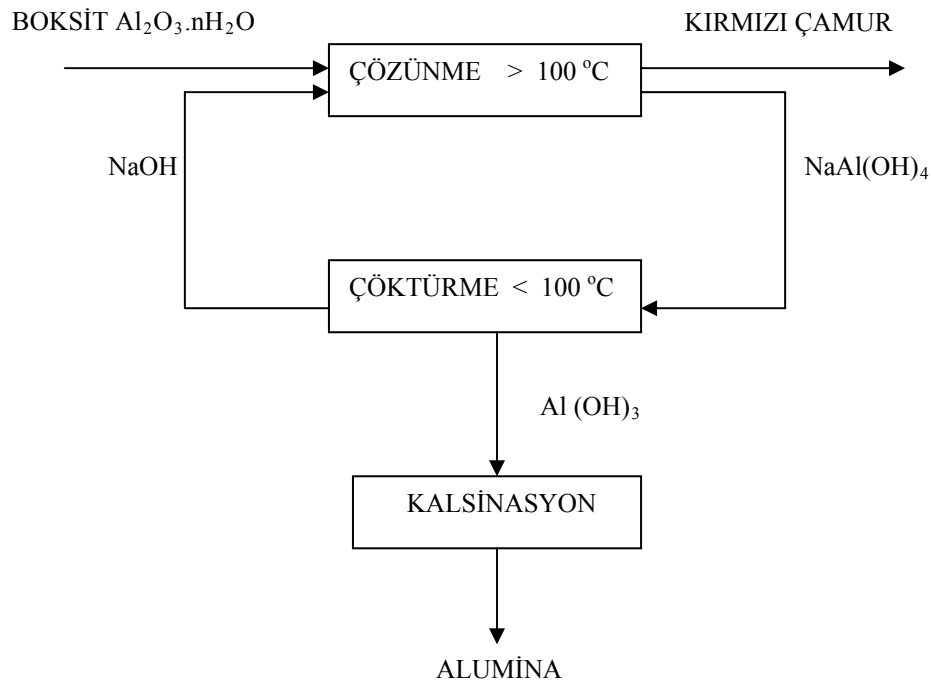
proseslerin en büyük dezavantajını oluşturmaktadır. Örneğin; PVC atıklarının yakılmasında % 25-50 oranında HCl, üreanlardan da HCN oluşmaktadır. Plastik atıkların tekrar işlenerek kullanılması ise sadece termoplastik polimerlerde mümkün olabilmektedir. Bu tür plastik atıkların işlenmesinin ilk basamağı olan toplama ve ayırma işlemleri tüm operasyonun başarısında anahtar rolü oynamaktadır. Ayırma işlemine tabi tutulan plastik atıklar temizlenip granüle hale getirildikten sonra ya doğrudan ya da yeni ürüne belirli oranda katılarak işlenmektedir. Yeni ürüne katma birinci kalite ürünler için %20, ikinci kalite ürünler için %40'a varan oranlarda yapılabilmektedir [76].

Plastikler, ekonomiklikleri, uygulama kolaylıkları ve özelliklerinin her geçen gün geliştirilmeleri nedeniyle kullanım alanlarını ve miktarlarını giderek arttırmaktadırlar. Elektrikli ev aletlerinde, otomobil sektöründe, mutfak eşyası, park-bahçe alanlarında, plastiğe dayalı inşaat malzemesi, gıda maddesi ambalajı, kozmetik, temizlik malzemesi, narenciye, tarım ürünleri, tekstil, konfeksiyon ambalajı ve sağlık alanında plastiğe dayalı araç gereç kullanımı ile günlük yaşantımızın her alanında plastik ile karşılaşmaktadır. Gelişmişliğin bir göstergesi olarak kabul edilen kişi başına plastik tüketimi 1998 yılında ABD'de 98,1 kg., Batı Avrupa'da 69 kg., Çin'de 11,1 kg., Türkiye'de ise 30,4 kg. olmuştur. 1998 yılında dünya plastik tüketimi 115 milyon ton olmuş, Batı Avrupa'da 28,8 milyon ton ülkemizde ise 2,024 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Plastiklere olan talebin artması atık plastik miktarında da artışa yol açmaktadır. Kullanım ömrünü dolduran plastikler, açık depolama alanlarında biriktirilmekte ve uzun süre (35-40 yıl) çeşitli kirlilikler oluşturmaktadır. Plastiklerin LCA (Life Cycle Assesment) değerlerinin yani doğada parçalanmaları için geçen ömürlerinin yüksek olması ve yeniden kullanım oranlarının düşüklüğü atık plastik miktarını hızla arttırmaktadır. 2005 yılında sadece PVC'nin dünyada 250 milyon ton atık oluşturacağı hesaplanmıştır [77]. Oldukça yeni olan plastikler, günümüzde gerek miktar gerekse çeşit bakımından büyük gelişme göstermektedirler. Hafif, kolay işlenebilir, korozyona karşı dayanıklı, iyi elektrik ve ısı yalıtkanlığına, iyi bir yüzey kalitesine ve görünüme sahip polimerler, makine, uçak, elektrik, elektronik, ev aletleri gibi sanayinin hemen hemen bütün dallarında gün geçtikçe daha çok kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, tekstil, mobilya ve inşaatlarda, kaplama ve sentetik yapıştırıcı olarak kırtasiye ve ambalaj malzemesi yapımında ve diğer birçok alanlarda ucuzluk, dayanıklılık ve kolay işlenebilme özelliklerinden dolayı çok kullanılmaktadır. Ayrıca tıp

alanında insanların dokuları ve organik arasında plastikten yapılan yapay doku ve organlar kullanılmaktadır [75].

Günümüzde atık plastiklerin, hem çevre kirliliği açısından hem de daha etkin bir şekilde değerlendirilebilmesi amacıyla, piroliz prosesi kullanılarak, yalnız veya linyit ile birlikte kullanılarak sıvılaştırılmaktadır [78-81].

**Kırmızı Çamur:** Boksitteki ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) alüminyum, Bayer prosesinde cevherin otoklavda derişik NaOH ile işlenmesiyle  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$  halinde çözeltiye alınır. Çözelti ve çözünmeyen kısmın ayrılmasından sonra çözeltide pH ayarlaması ile  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'ün kalsinasyonu ile da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  elde edilir. NaOH ile çözünmeyen kısma kırmızı çamur denir. Kırmızı çamur sodyum alüminyum silikatlar yanında ana bileşen olarak demir ve titan oksitlerini, tesise beslenen boksitin yapısına ve üretim teknolojisine bağlı olarak ta düşük oranda Ga, V, P, Ni, Cr, Mg gibi elementleri ihtiva eder. Bayer prosesinde aşağıdaki reaksiyon gerçekleşmektedir [81]. Bayer prosesinin basit akım şeması Şekil 2.15.'de gösterilmiştir. Kırmızı çamurun kimyasal bileşimi Çizelge 2.8.'de verilmiştir. Kırmızı çamurun tanecik büyüklüğü 1  $\mu\text{m}$  ile 2 mm arasında değişir ve çoğu 100  $\mu\text{m}$  altındadır. Yoğunluğu ise 2700-3200  $\text{kg/m}^3$  arasında değişmektedir [82].



Şekil 2.15. Bayer prosesi akım şeması [82]

Çizelge 2.8. Kırmızı çamurun kimyasal bileşimi [82]

Bileşenler	Bileşim, %
$Al_2O_3$	5-20
$Fe_2O_3$	30-60
$SiO_2$	1-20
$Na_2O$	1-10
$CaO$	2-8
$TiO_2$	1-10

Kırmızı çamurun kullanılabilceği alanlar kısaca aşağıda özetlenmiştir [83].

1) Kırmızı çamurun inşaat sektöründe kullanılması;

- Çimento üretimi,
- Tuğla ve seramik malzemesi yapımı,
- Hafif yapı malzemesi yapımı,
- Toprakların geliştirilmesi ve yol inşaatı.

2) Kırmızı çamurun kimya sektöründe kullanılması:

- Gazlardan ve sıvılardan  $SO_2$ ,  $H_2S$  giderilmesinde absorban olarak kullanılması,
- Kauçuk ve plastik endüstrisinde dolgu malzemesi olarak kullanılması,
- Renkli camlarda kullanımı,
- Pigment olarak kullanımı,
- Evsel atık suların temizlenmesinde flokülant olarak kullanımı,
- Katalizör olarak kullanımı.

3) Kırmızı çamurun içindeki sadece bir bileşenin geri kazanılması:

- Demirin geri kazanılması,
- Alkali kazanılması,
- $TiO_2$  ve düşük miktarlardaki diğer bileşenlerin geri kazanılması,

4) Kırmızı çamurun içindeki birden fazla bileşenin geri kazanılması:

- Kırmızı çamurun ergitilmesi,
- Direkt indirgeyici ergitme,
- Kireç ile indirgeyici ergitme,
- Karbon soda kireç ile sinterleşme,
- Direkt karbon soda ve kireç ile sinterlenme,
- İndirgeyici ergitme proseslerinden demirin ayrılmasından sonra curufun kireç ve

- soda ile sinterleşmesi,
- Kupp - Ren yöntemi ve seri halinde birleşik Macar yöntemi,
  - Kırmızı çamurun SO<sub>2</sub> ve SO<sub>3</sub> içeren gazlarla işlendiği prosesler,
  - Kırmızı çamurun doğrudan doğruya asit veya alkaliyle özütlendiği prosesler.

Ayrıca, kırmızı çamur kömür sıvılaştırma çalışmalarında katalizör olarak ta kullanılmaktadır [84-87].

### **2.7.2. Biyokütlenin Avantajları**

Biyokütle yenilenebilen, imkanlar dahilinde güçlendirilebilen ve oldukça çevre dostu sayılabilen bir enerji kaynağıdır. Fosil yakıtlar gibi sera etkisine olumsuz katkıları yoktur. S içerikleri yok denecek kadar azdır ve kükürt dioksit (SO<sub>2</sub>) emisyonunu arttırıcı etkide bulunmazlar; bundan dolayı, asit yağmurlarına da yol açmazlar. Çeşitli biyokütle atık maddelerin enerji kaynağı olarak kullanılması, bu atık maddelerin yok edilmesini sağlayarak, olası çevresel sorunları engellemektedir. Ayrıca, hemen her yerde yetiştirilebilen biyokütle kaynaklarının bulunması, düşük ışık şiddetlerinin ve 5-35 °C arasında sıcaklığın yeterli olması ve depolanabilir olmaları da büyük bir avantajdır. Günümüzde biyokütle üretim ve çevrim teknolojilerinin iyi bilinmesi, her ölçekte enerji verimi için uygun olması da sağladığı avantajlar arasındadır. Bunun yanı sıra, sosyal ve ekonomik gelişmelerde önemli bir yeri vardır.

Doğada yılda yaklaşık 150 milyar ton biyokütle üretilmektedir. Her ne kadar biyokütle enerjisi kullanımı sonunda önemli bir sera gazı olan CO<sub>2</sub> açığa çıksa da, bitkisel biyokütle kaynağı meydana geldiği sırada, CO<sub>2</sub> bitki tarafından emileceğinden, karbon döngüsü sebebiyle biyokütle kaynakları, fosil yakıtlara göre %90 daha az CO<sub>2</sub> yaymaktadır [60].

### **2.7.3. Biyokütlenin Dezavantajları**

Biyokütlenin taşınması önemli bir sorundur. Bu da maliyeti arttırmaktadır. Bu yüzden, enerji dönüşüm prosesleri biyokütle kaynaklarına yakın olmalı ya da biyokütle boyut küçültme gibi çeşitli fiziksel işlemler uygulanmalıdır. Biyokütle düşük çevrim verimine sahiptir. Fosil yakıtlara göre ısı değerleri daha azdır. H<sub>2</sub>O içeriği fazladır; doğrudan yakıldıkları zaman enerjinin bir kısmı H<sub>2</sub>O'nun buharlaşması

için harcanmaktadır. H<sub>2</sub>O içeriğinin azaltılması için kurutma yapılmalıdır. Ayrıca, biyokütle ekilebilir tarım alanları için de rekabet oluşturmaktadır [60].

#### 2.7.4. Biyokütle Dönüşüm Yöntemleri

Biyokütleyle ısı veya biyolojik dönüşüm süreçleri uygulayarak ısı, elektrik, katı, sıvı ve gaz yakıtlar elde etmek mümkündür. Günümüzde, çeşitli yöntemler kullanılarak biyokütleden elde edilen ürünler Çizelge 2.9 'da verilmiştir.

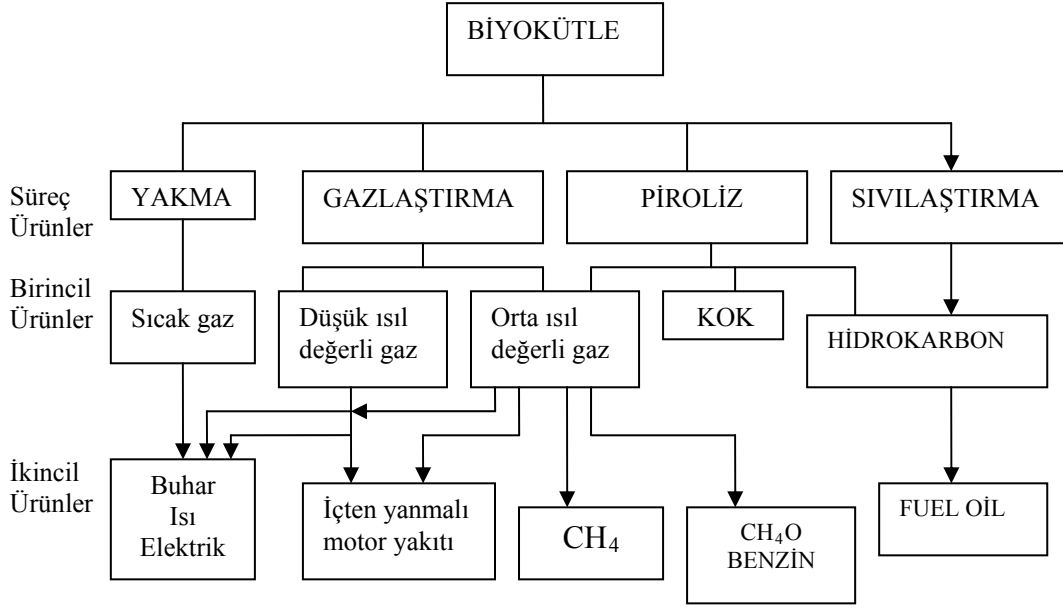
Çizelge 2.9. Biyokütle dönüşüm yöntemleri ve elde edilen ürünler [60]

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

##### 2.7.4.1. Isıl Dönüşüm Süreçleri

Isıl dönüşüm süreçleri H<sub>2</sub>O'nun yüksek buharlaşma ısısı nedeniyle daha çok kuru biyokütle kaynaklarına uygulanmaktadır. Oksijenli veya oksijensiz ortamda, belli sıcaklık koşulları altında gaz, katı ve sıvı yakıtlar gibi çeşitli ürünler elde edilmektedir. Şekil 2.16'da ısı dönüşüm süreçleri ve elde edilen ürünler gösterilmiştir [60].





Şekil 2.16. Isıl dönüşüm süreçleri ve elde edilen ürünler [60]

**Yakma:** Yakma, kısaca, biyokütlenin  $O_2$  veya hava ortamında  $800-1000\text{ }^\circ\text{C}$  aralığında ısı olarak bozundurulması işlemidir. Yakma, biyokütleden ısı, elektrik ve buhar üretiminde ilk akla gelen ve uzun zamandan beri kullanılan bir yöntemdir. Dünya’daki biyoenerji üretiminin %97’si yakma teknolojileri kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Tam yakma sonunda oluşan ürünler, sadece  $CO_2$  ve  $H_2O$  olup üretilen elektrigin verimi, kullanılan teknolojiye ve tesis kapasitesine bağlı olarak % 20-40 arasında değişmektedir. Evsel amaçlı olarak yemek pişirmede ve ısıtmada gerekli olan ısıyı üretmek amacıyla biyokütlenin yakılması oldukça verimsizdir ve yakma sırasında % 30-90 arasında ısı kaybı olmaktadır [60].

**Piroliz:** Piroliz, biyokütlenin havasız ortamda ısı olarak sıvı (oksijen içerikli piroliz yağları), katı (kok) ve gaz ürünlere ( $CH_4$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ , vb.) dönüştürülmesi işlemidir. Piroliz, biyokütleden alternatif yakıt elde edilmesinde ısı bozundurma süreçleri içinde en çok tercih edilen yöntemdir. Piroliz, ham maddenin oksijensiz veya havasız bir ortamda, yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılarak sıvı, katı ve gaz ürünlerin elde edildiği “tamamlanmamış ısı parçalanma” olarak tanımlanabilir. Piroliz sırasında hidrojen açısından zengin uçucu maddeler uzaklaştırılırken geride de karbonca zengin katı atık kısmı ile yüksek oksijen içerikli sıvı kısım kalmaktadır [60].

Biyokütlenin türü ve bileşimi, reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklık, basınç, alıkonulma süresi ve katalizör kullanımı vb. parametrelerin ürünlerin seçiciliği ve verimi üzerindeki etkileri hakkında edinilen bilgiler, piroliz tekniklerinde olumlu gelişmelere yol açmıştır. Ayrıca, kolay taşınabilir ve depolanabilir sıvı ürünlerin yanı sıra ikincil ürün olarak adlandırılan önemli kimyasalların üretiminde de kullanılabilmesi pirolizin önemini daha da arttırmaktadır. Genellikle yavaş ve hızlı olmak üzere ikiye ayrılan piroliz teknikleri şunlardır [60]:

- Yavaş ısıtma hızında gerçekleşen piroliz,
- Hızlı ısıtma hızında gerçekleşen piroliz (flaş, ultra hızlı),
- Vakum pirolizi,
- Metanopirolizi,
- Hidropiroliz.

Biyokütlenin pirolizi sırasında  $H_2O$ 'nun uzaklaştırılması, parçalanma, izomerleştirme, hidrojenin uzaklaştırılması, aromatikleştirme, koklaşma ve yoğuşma reaksiyonları meydana gelmektedir. Piroliz sonunda  $H_2O$ , karbon oksitler, gazlar, kok, organik bileşikler, katran ve polimerler oluşmaktadır. Biyokütle, yarı selüloz, selüloz ve lignin olmak üzere üç temel organik bileşenden oluşmaktadır. Ayrıca, biyokütlenin yapısında ekstraktif maddeler (fenolik bileşenler, terpenler, alifatik asitler, alkoller, şekerler, aminler, eterler vb.),  $H_2O$  ve inorganik bileşikler de bulunmaktadır. Biyokütlenin pirolizi, reaktanların bozunma sıcaklığına bağlı olarak endotermik veya ekzotermik olarak gerçekleşmektedir. Örneğin,  $H_2O$ 'nun uzaklaştırılması, yarı selüloz ve selülozun bozunması sırasında dışarıdan ısı alınmakta, yani endotermik reaksiyon gerçekleşmektedir. 400-450 °C'nin üzerinde ise ekzotermik davranış görülmekte ve dışarıdan ısı verilmesine gerek olmamaktadır. Biyokütlenin pirolizi sırasında sıcaklık, 400-450 °C aralığına kadar yavaşça artmaktadır. 400-450 °C sıcaklıklarına kadar endotermik, daha yüksek sıcaklıklarda ise reaksiyon ekzotermiktir [60].

**Sıvılaştırma:** Sıvılaştırma prosesleri de, piroliz işlemleri gibi, biyokütle maddelerin sıvı, katı ve gaz ürünlere dönüştürüldükleri proseslerdir. Sıvılaştırma, biyokütlenin düşük sıcaklıklarda/yüksek basınçta veya orta sıcaklıklarda/yüksek basınçta  $H_2$  ilavesiyle, uygun katalizör ortamında, kolaylıkla pazarlanabilir sıvı ürünlere dönüştürülmesidir. Sıvılaştırmada kullanılan reaktörler ve besleme sistemleri pirolize göre daha kompleks ve pahalı olduğundan bu dönüşüm sürecine ilgi daha azdır.

Sıvılaştırma işlemlerinde sıklıkla kullanılan katalizörler alkali hidroksitler ve karbonatlardır. Katalizörlerin sıvılaştırma işlemi sırasında tam olarak nasıl bir rol üstlendiklerine dair çok az açıklama bulunmaktadır. Sıvılaştırma işlemleri genellikle yüksek basınçlı H<sub>2</sub> atmosferinde gerçekleştirilmektedir. Sıvı üretiminde kullanılan bir diğer süreç ise hidro termal yükseltgenme (HTU) sürecidir. HTU, biyokütlenin H<sub>2</sub>O'lu ortamda ve yüksek basınçta kısmi olarak yüksek miktarda oksijen içerikli hidrokarbonlara dönüştürülmesidir. Bu süreç henüz pilot tesis aşamasındadır [60].

**Gazlaştırma:** Biyokütleden enerji üretiminde kullanılan bir diğer teknoloji de gazlaştırmadır. Gazlaştırma, biyokütlenin yüksek sıcaklıklarda (800-900 °C), hava, O<sub>2</sub> ya da buhar varlığında gaz ürünlere dönüştürülmesidir. Elde edilen gaz ürünler CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> gazlarının bir karışımı olup “ürün gazı” olarak adlandırılmaktadır. Gazlaştırma sonunda ısıl değerleri farklı olan üç çeşit gaz ürün oluşmaktadır:

- Düşük ısıl değerli gaz : 4-6 MJ/Nm<sup>3</sup>,
- Orta ısıl değerli gaz : 12-18 MJ/ Nm<sup>3</sup>,
- Yüksek ısıl değerli gaz : 40 MJ/ Nm<sup>3</sup>.

Gazlaştırma sonunda elde edilen bu gaz ürünler ısı, buhar ve elektrik üretiminde yakıt olarak kullanılmaktadır. Gazlaştırma teknolojilerinden elde edilen enerjinin dönüşüm verimi %75-80 arasındadır. Gazlaştırmada kullanılacak biyokütlenin enerjiye dönüşüm oranının yüksek olması için nem içeriğinin %10-15 arasında ve partikül büyüklüğünün de ortalama 20-80 mm arasında olmasına dikkat edilmelidir. Ayrıca, biyokütlenin kül içeriği yüksekse gazlaştırıcıda birikme, korozyon vb. bir takım problemlere yol açacağından, öncelikle külün biyokütleden uzaklaştırılması gereklidir. Bu amaçla, biyokütle gazlaştırmadan önce genellikle yıkanmaktadır. Gaz ürün verimini etkileyen bir diğer parametre de katranın oluşmasıdır. Son yıllarda, H<sub>2</sub> ve CO verimini arttırmak ve katranı azaltmak amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bu amaçla uygulanan en yaygın yöntem katalizör kullanımıdır. Özellikle nikel ve dolomit katalizörleri kullanılarak katranın azaltılması ve gaz ürün veriminin de artması sağlanmaktadır. Gazlaştırmanın avantajı gaz yakıtı yakmadan önce içerdiği zararlı maddeleri uzaklaştırmasıdır. Buna ilaveten içten yanmalı motorlarda gazlaştırma yakıtı kullanıldığında, petrol türevi yakıtlara nazaran daha düşük emisyon değerlerine sahiptir. Gazlaştırmadan elde edilen gaz yakıtta SO<sub>2</sub> ve NO<sub>x</sub> salınımı olmaz. Çevreyi ne kadar güvene alıyorsa da sağlığa zararları açısından dezavantajları da vardır. Bu dezavantajlar; koku, gürültü, yanma/patlama riski, CO zehirlenmesi, gazın temizlenme prosesinden

kaynaklanan atık gaz ve pis su çıkışıdır. Gazlaştırmada kullanılan gazlaştırıcının tipinin seçimi de önemlidir. Biyokütlenin ve oluşan gaz ürünün özelliklerine, gazlaştırma koşullarına ve reaktörün maliyetine bağlı olarak gazlaştırıcı tipi de değişmektedir. En yaygın olarak kullanılan gazlaştırıcı tipleri sabit yatak ve akışkan yataklı gazlaştırıcılardır [60].

#### 2.7.4.2. Biyolojik Dönüşüm Süreçleri

Biyolojik dönüşüm süreçlerinde, ısıl dönüşüm süreçlerinde olduğu gibi ısı, elektrik, gaz ve sıvı yakıtlar elde etmek mümkündür. Biyolojik dönüşüm süreçlerinde yaygın olarak kullanılan üretim yöntemlerinden, biyoetanol, biyodizel ve biyogaz üretim yöntemleri aşağıda kısaca açıklanmıştır.

***Biyoetanol:*** Yakıt alkolü, metil alkol ve etil alkolü kapsayan bir tanımlama olmasına karşın, yaygın olarak bu isim biyokütle kaynaklarından elde edilen etil alkol ( $C_2H_5OH$ ) (etanol - biyoetanol) için kullanılmaktadır. Biyoetanol, basit olarak renksiz, berrak, yanıcı, oksijenlenmiş hidrokarbondur. Biyoetanol çeşitli kaynaklardan elde edilebilen bir akaryakıttır [88]. Bu kaynaklar şöyle sıralanabilir:

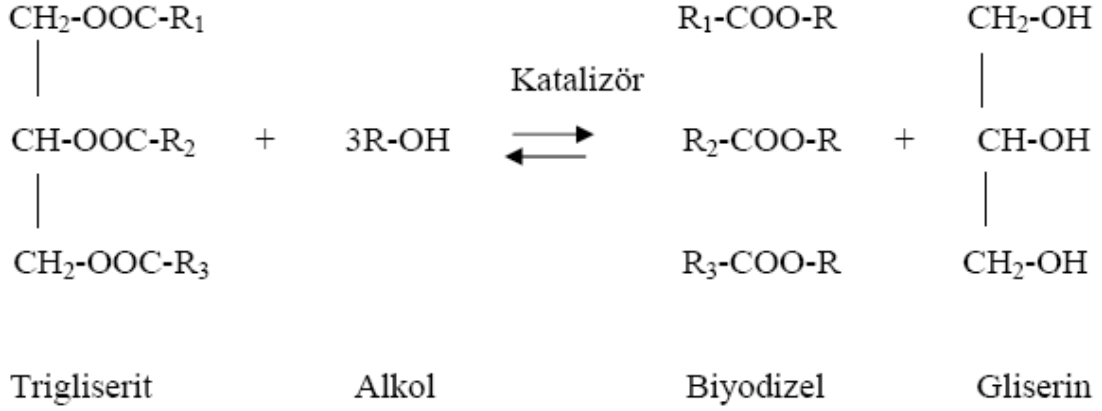
1. Tahıllar, tohumlar, şeker mahsulleri ve diğer nişasta kaynakları biyoetanol üretmek için kolaylıkla fermantasyona uğratılabilirler, bunlar tamamen veya benzine belli oranlarda karıştırılarak kullanılabilir.
2. Ağaçları, çeşitli otları, evsel atıkları da içine alan selülozik malzemeler alkole dönüştürülebilir. Fakat bu yöntem şeker ve nişasta içeren tarım ürünlerinin işlenmesi yöntemine göre daha karmaşıktır. Bu alandaki teknikler sürekli geliştirilmektedir.
3. Endüstriyel üretimde, petrol ürünü olan etilenin ( $C_2H_4$ ) hidrasyonu (bir  $H_2O$  molekülü katılması) ile veya asetaldehidin indirgenmesi ile sentetik olarak elde edilebilir.

***Fermantasyon ile Üretim:*** Alkolik fermantasyonda şekerler başlıca olarak monosakkaritler (glukoz ( $C_6H_{12}O_6$ ) ve früktoz ( $C_6H_{12}O_6$ )), kompleks enzim ihtiva eden maya ortamında,  $C_2H_5OH$  ve  $CO_2$  verecek şekilde bozunurlar:



Kullanılan mikroorganizma, hammaddenin bileşimi ve fermantasyon koşullarının, fermantasyon sırasında oluşan yan ürünlerin çeşidi ve miktarı üzerinde etkili olduğu belirtilmiştir. Optimum mayalanma sıcaklığı maya çeşidine göre, 20 °C-30 °C arasındadır. Alkol fermantasyonu etil alkol miktarı % 10-18 arasında olduğu zaman durmaktadır. Çünkü etanol metabolizmanın artık ürünü olarak büyük konsantrasyonlarda mikroorganizmaların hayati faaliyetlerini önlemektedir. Endüstride alkolik fermantasyonda başlama maddesi olarak saf glikoz kullanılmaz. Bunun yerine melas (şeker rafinasyonu artığı) veya nişastalı ürünler (patates, mısır, buğday, arpa) kullanılır. Nişasta içeren ürünler bir dönüşüm basamağından sonra glikoza dönüştürülerek fermantasyona tabi tutulur. Fermantasyon neticesinde etanol çözültisi elde edilir. Etanol daha sonra damıtma ile fermantasyon ortamından ayrılır [88].

**Biyodizel:** Genel olarak bitkisel yağların dizel motorlarda kullanılabilmesi için yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi için en etkin uygulanan yöntem transesterifikasyon yöntemidir. Bu yöntemde bir katalizörün bulunduğu ortamda kısa zincirli alkolün bitkisel yağ ile karıştırılması ile bir trigliserit molekül veya kompleks yağ asitlerinin transesterifikasyonu ile alkol esteri oluşturulmaktadır. Bitkisel yağların alkol esterleri dizel yakıtına yakın özellikler göstermekte ve biyodizel olarak adlandırılmaktadır. Transesterifikasyon sonunda meydana gelen yan ürün gliserin de sabun sanayinde kullanılabilir. Şekil 2.17.'de transesterifikasyon oluşum reaksiyonu gösterilmiştir. Reaksiyonda, R-CH<sub>2</sub>O veya C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH gibi kısa zincirli alkol, R1, R2 ve R3 kullanılan yağa birleşik olan yağ asidi zincirini göstermektedir. Doğal olarak bulunan bitkisel yağlarda bu asitler çoğunlukla palmitik (C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>), stearik (C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>), oleik (C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>), linoleik (C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>) ve linolenik (alfa-C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>) asitlerdir [89].



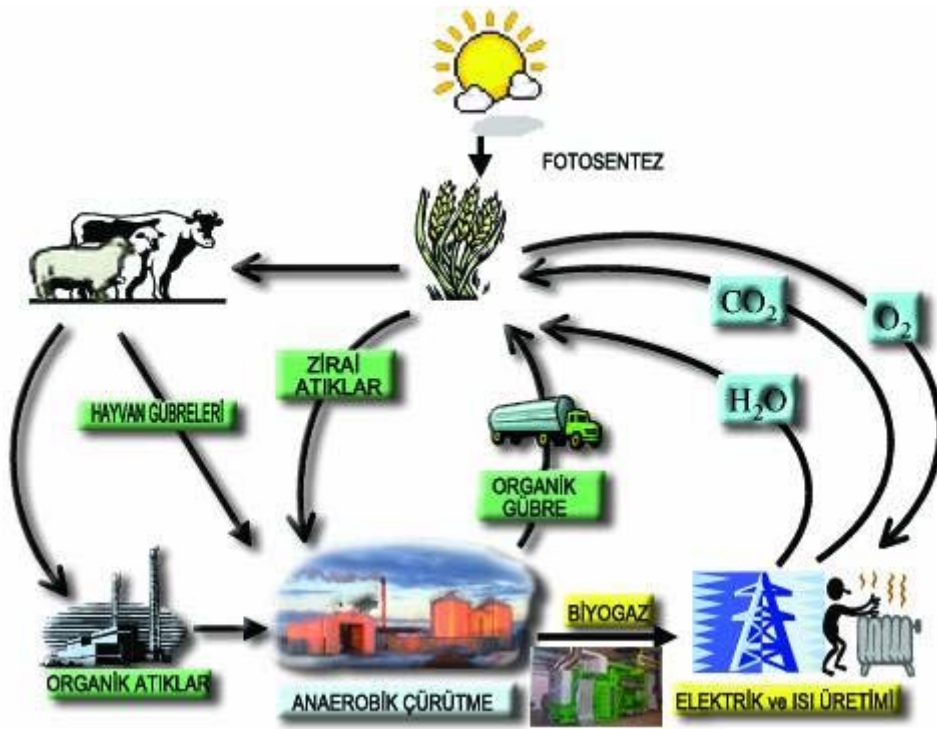
Şekil 2.17. Transesterifikasyon reaksiyonu [89]

Reaksiyonu etkileyen ana faktörler; gliseritlerin/alkol molar oranı, katalizör cinsi ve miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve basıncı, karıştırma şiddeti, reaksiyon zamanı ve bitkisel yağ içerisindeki serbest yağ asitleri ve H<sub>2</sub>O miktarıdır. Transesterifikasyon sıcaklığı kullanılan alkolle ilgili olmakla birlikte genel olarak reaksiyon sıcaklığı 60-70 °C arasında bir değer seçilmektedir. Artan reaksiyon süresiyle yağ-biyodizel dönüşüm oranı da artmaktadır. Reaksiyonda kullanılan katalizörlerin görevi reaksiyon hızını artırmaktır. Transesterifikasyon reaksiyonlarında başlıca baz, asit, asit/baz ve enzimatik katalizörler kullanılmaktadır. Transesterifikasyonda kullanılan baz katalizörlerin en yaygın kullanılanları sodyum hidroksit (NaOH) ve potasyum hidroksittir (KOH). Baz katalizörlerle gerçekleştirilen reaksiyonlar asit katalizör ile gerçekleşen reaksiyonlardan çok daha hızlıdır. Transesterifikasyonda kullanılan asit katalizörlerin en yaygın kullanılanları ise sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), fosforik asit (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) ve hidroklorik asit (HCl)'tir. Biyodizel üretiminde soya, ayçiçeği, pamuk, kanola gibi bitkilerden elde edilen yenilebilir bitkisel yağlar kullanılabilir gibi atık bitkisel yağlar da hammadde olarak kullanılmaktadır [89].

**Biyogaz:** Organik maddelerin O<sub>2</sub>'nin bulunmadığı ortamda kokuşarak yanıcı bir gazla dönüştüğü yüzyıldan beri bilinmektedir. İlk defa 1895'de Exeter'in İngiltere'de sokak lambalarını aydınlatmada, septik çukurlardan üretilen yanıcı gazı kullanmasıyla biyogaz üretimine başlamıştır. 1920'lerde bu gazın üetimi için gerekli araçlar İngiltere' de geliştirilerek kullanılmıştır. II. Dünya savaşında yakıtın sorun olduğu Fransa ve Almanya'da otomobilleri çalıştırmak için biyogaz üretilmiştir. Enerji gereksinimi yeterince karşılanamayan kırsal kesimlerde de CH<sub>4</sub> üreten sistemler kurulmuştur. Aile

türü üreteçler, kültür ve iklim koşullarına göre geliştirilmiştir. Pek çok ülkede, sığır gübresinin yakıt olarak kullanılması, gübre gereksinimini arttırmıştır.

Biyogaz üretiminde kullanılan bitkisel ve hayvansal atıklar, biyolojik bozunmaları yavaş olan maddelerdir. Bu nedenle, atıkların direk biyogaz üretiminde kullanılmaları ekonomik olmamaktadır. Gaz üretim hızının artırılması amacıyla; mekanik, termokimyasal işlemler ve çeşitli metal tuzlarının etkileri üzerinde araştırmalar yoğunlaştırılmıştır. Lignoselülozik katı maddelerin biyolojik bozunmaları, enzimlerin etki edebileceği yüzey alanı ile orantılıdır [90]. Biyogaz organik maddelerin anaerobik (havasız) ortamda, farklı mikroorganizma gruplarının varlığında, biyometanlaştırma süreçleri (havasız bozunma- biyolojik bozunma - mikrobiyal bozunma - anaerobik fermentasyonun kontrollü süreci) ile elde edilen bir gaz karışımıdır. Şekil 2.18’de fotosentez-biyogaz üretimi-kullanımı döngüsü şematik gösterilmiştir [91].



Şekil 2.18. Fotosentez biyogaz döngüsü

Biyogaza “bataklık gazı”, “gübre gazı”, “gobar gaz” gibi isimler de verilmektedir. Biyogaz; renksiz, yamııcı, ana bileşenleri CH<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub> olan, az miktarda H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO içeren bir gazdır. Genellikle organik maddenin % 40-% 60 kadarı biyogaza dönüştürülür. Biyogazın genel bileşimi % 60 CH<sub>4</sub> ve % 40 CO<sub>2</sub>’den oluşmakta ve ısı

değeri 17-25 MJ/m<sup>3</sup>'tir. Geri kalan artık ise kokusuz, gübre olarak kullanmaya uygun bir katı veya sıvı atıktır. Çizelge 2.10.'da biyogaz bileşim değerleri verilmiştir.

Çizelge 2.10. Biyogaz bileşimi [90]

Bileşenler	Bileşim, %
CH <sub>4</sub>	40-80
CO <sub>2</sub>	20-50
H <sub>2</sub> S	0.0005-0.0002
NH <sub>3</sub>	0.0005-0.0001
N <sub>2</sub>	0-3
H <sub>2</sub>	0-5



### **3. MATERYAL VE YÖNTEM**

#### **3.1. Kullanılan Örnekler**

Sıvılaştırma deneylerinde Elbistan linyiti, organik gübre, atık plastik (Polietilentereftalat), çay atığı ve katalizör olarak kırmızı çamur kullanılmıştır.

#### **3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler**

Sıvılaştırma deneylerinde kullanılan temel kimyasal maddeler;  $C_{10}H_{12}$  (Merck, % 98 saflıkta) ve  $N_2$  gazı (Habaş, % 99.999 saflıkta)'dır. Yardımcı kimyasal maddeler;  $C_6H_{14}$  (Riedel de Haen, % 95 saflıkta),  $C_7H_8$  (Riedel de Haen, % 99.7 saflıkta) ve  $(CH_2)_4O$  (Carlo Erba, % 99.5 saflıkta)'dır.

#### **3.3. Kullanılan Alet ve Düzenekler**

Sıvılaştırma deneylerinde tam karıştırmalı, kesikli, 500 ml hacminde reaktör (PARR 4575/4842) kullanılmıştır. Sıvılaştırma ürünlerini ayırmak için bir Sokslet düzeneği ve örneklerin kurutulmasında vakum etüvü (NÜVE), ısıtma ve karışırmalar için sıcaklık ve devri ayarlanabilir magnetik karıştırıcılı ısıtıcılar (IKA), kül, uçucu madde ve S tayinlerinde 1200 °C'ye kadar çıkabilen bir kül fırını (Gemo DT 742) ve sıvılaştırma esnasında oluşan gaz ürünlerin hacmini ölçmek için bir gazometre (Alexander Wright London) kullanılmıştır. Örnek ve ürün tartımları için hassas terazi (Shinko 220), örneklerin öğütülmesi için laboratuvar tipi çeneli kırıcı (Retsch SM 100) kullanılmıştır.

#### **3.4. Örneklerin Hazırlanması**

Deneylerde Elbistan linyiti kullanılmıştır. Linyit örneği Elbistan Termik Santrali İşletmesinden 15 kg 'lık bir ambalaj halinde iç içe konulmuş iki naylon torba içinde getirilmiştir. Linyit örneği laboratuvar tipi kırıcı ve değirmende 1,5 mm tanecik boyutuna öğütüldükten sonra, elek altında kalan tüm örnek alüminyum folyo üzerine yaklaşık 4 mm kalınlıkta serilerek laboratuvar atmosferinde 24 saat süreyle kurutulduktan sonra kapaklı şişelerde hava sızmayacak şekilde kapatılarak deneylerde kullanılmak üzere saklanmıştır. Deneylerde tavuk ve sığır gübresi karışımı (tavuk gübresi/sığır gübresi:

1/1) kullanılmıştır. Sığır gübresi Malatya Sultansuyu At Yetiştirme merkezinden, Tavuk gübresi Malatya Öznesil Piliç işletmesinden ve kırmızı çamur ise ETİ Alüminyum A.Ş. İşletmesinden 20 kg'lık ambalajlar halinde temin edilmiştir. Çay atığı bir kafeden, atık plastik ise kullanılmış pet şişelerden temin edilmiştir. Numuneler iç içe geçmiş iki naylon poşet ile muhafaza edilmiştir. Bu örnekler laboratuvar tipi çeneli kırıcı ile yaklaşık 1 mm tanecik boyutuna öğütüldükten sonra elek altına geçen kesim alüminyum folyo üzerine yaklaşık 4 mm kalınlıkta serilerek laboratuvar atmosferinde yaklaşık olarak 24 saat süreyle kurutulmuş ve kapaklı plastik şişelere hava sızmayacak şekilde kapatılarak deneylerde kullanılmak üzere saklanmıştır.

### 3.5. Örneklerin Analizi

Deneylerde kullanılan linyit, gübre, çay atığı ve atık plastik örneklerinin kısa ve toplam kükürt analizleri Türk Standartları ve İngiliz Standartlarında belirtilen yöntemlere göre yapılmıştır (TS 329, TS 363, TS 1051, BS 1016). Bu yöntemler aşağıda kısaca açıklanmıştır.

#### 3.5.1. Kısa Analizler

**Nem tayini:** TS 1051' de verilen destilasyon yöntemine göre yapılmıştır. Hassas olarak tartılan yaklaşık 10 g örnek su ile doyurulmuş 200 ml ksilen içerisine konularak su tayin cihazındaki su seviyesi sabit kalıncaya kadar kaynatılmıştır. Daha sonra su toplama kabındaki sıvı seviyesi okunup kalibrasyon grafiğinden de yararlanarak su miktarı belirlenmiştir. Örneğin nem miktarı aşağıda verilen eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır [8].

$$\% \text{ Nem} = \frac{a}{m} \times 100 \quad (16)$$

Burada;

a: Düzeltilmiş su seviyesi (ml H<sub>2</sub>O),

m: Örnek miktarı (g)

**Kül tayini:** BS 1016' da verilen yöntemine göre yapılmıştır. Duyarlı olarak tartılmış yaklaşık 1 g numune 800 °C ' de yakılarak sabit tartıma getirilmiştir. Örneğin kül miktarı

aşağıda verilen eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır. Katalitik deneylerde elde edilen çarların kül içeriği kullanılan katalizör için düzeltilmiştir [8].

$$\% \text{ Kül} = \frac{a}{m} \times 100 \quad (17)$$

Burada;

a: Kül miktarı, (g)

m: Örnek ağırlığı, (g)

**Uçucu madde tayini:** BS 1016' da verilen yönteme göre yapılmıştır. Hassas olarak tartılmış yaklaşık 0.5 g örnek kapalı bir krozede, kül fırınında 900 °C sıcaklıkta 7 dakika ısıtılıp tartım farkından uçucu madde miktarı hesaplanmıştır. Örneğin uçucu madde miktarı aşağıda verilen eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır [8].

$$\% \text{ VM} = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 - M_1 \quad (18)$$

Burada;

m<sub>1</sub>: Kapaklı boş krozenin ağırlığı (g),

m<sub>2</sub>: Isıtma işleminden önce içerisindeki numune ile birlikte krozenin ağırlığı (g),

m<sub>3</sub>: Isıtma işleminde sonra içerisindeki kalıntı ile birlikte krozenin ağırlığı (g),

M<sub>1</sub>: Örneğin nem içeriği (%),

VM: Örneğin uçucu madde miktarı (%).

**Sabit karbon:** Nem, uçucu madde ve kül yüzdeleri toplamının 100' den çıkarılmasıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Sabit karbon} = 100 - (\% \text{ VM} + \% \text{ Kül} + \% \text{ Nem}) \quad (19)$$

**Toplam kükürt tayini:** TS 363' de verilen Eschka metoduna göre gravimetrik yöntemle yapılmıştır. Tayin için hassas olarak tartılmış yaklaşık 1 g örnek alınıp 3 g Eschka karışımı ile karıştırılmış ve üzeri Eschka karışımıyla kapatılarak 800 °C' de bir saat süreyle fırında ısıtıldı. Fırından alınan kroze desikatörde soğutulduktan sonra karışım, içinde yaklaşık 50 ml su bulunan bir behere konulup üzerine 17 ml derişik HCl çözeltisi eklendi. Ortamdaki sülfat BaCl<sub>2</sub> (% 8.5' luk w/v) çözeltisi ile BaSO<sub>4</sub> halinde çöktürülüp 800 °C' de sabit tartıma getirilerek tayin edilmiştir. Örnek eklenmeden aynı işlemler yapılarak bir de şahit deney yapılmıştır. Örnekteki toplam kükürt aşağıda verilen eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır [8].

$$\% S_T = \frac{13.74(a-b+0.008)}{m} \quad (20)$$

Burada;

m: Örnek miktarı (g),

a: Esas deneyde bulunan BaSO<sub>4</sub> ağırlığı (g),

b: Şahit deneyde bulunan BaSO<sub>4</sub> ağırlığı (g),

S<sub>T</sub>: Örnekteki toplam kükürt yüzdesi.

### 3.5.2. Elementel Analizler

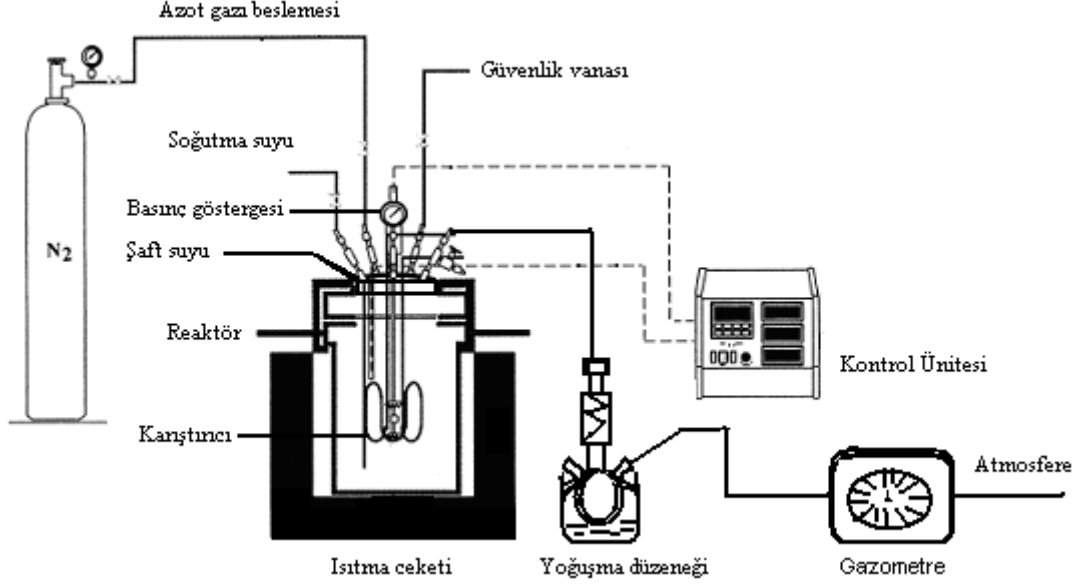
Örneklerin elementel analizleri İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Merkezinde (İBTAM) bulunan LECO marka CHNS cihazı ile yapılmıştır. C, H, N ve S yüzdeleri toplamının 100' den çıkarılmasıyla %O hesaplanmıştır.

$$\%O = 100 - (\%C + \%H + \%N + \%S) \quad (21)$$

### 3.6. Sıvılaştırma Deneyleri

#### 3.6.1. Deney Düzenegi

Sıvılaştırma deneylerinde kullanılan deney sistemi şematik olarak Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Şekil 3.1'den görüleceği üzere deney sistemi; azot (N<sub>2</sub>) gazı tüpü, otoklav, yoğuşturucu, gaz ölçer ve sıcaklık kontrol biriminden oluşmaktadır.



Şekil 3.1. Deney sistemi

### 3.6.2. Deney Yöntemi

Katalitik koşullarda linyitlerin sıvılaştırma verimlerini incelemek üzere yürütülen bir deneyde, duyarlı olarak tartılan 30 g linyit, 10 g atık madde (Atık/liniyit oranı, 1/3), 1.20 g kırmızı çamur ve 121 ml çözücü ( $C_{10}H_{12}$ , saf su) otoklava konup kapatıldı. Reaksiyon sistemindeki havayı uzaklaştırmak için gaz giriş ve çıkış vanaları açılarak ortam 10 dk süreyle  $N_2$  gazı ile temizlendi. Daha sonra gaz çıkış vanaları kapatılıp başlangıç basıncı 20 bar oluncaya kadar reaksiyon ortamına  $N_2$  gazı beslendi. Otoklavda herhangi bir kaçağın olup olmadığını kontrol etmek için 10 dk süreyle bekletilip otoklav basınç göstergesinde bir düşme olup olmadığı kontrol edildi. Bu şekilde sistem deney yapmaya hazır hale getirildikten sonra, sırasıyla ısıtıcı ve karıştırıcı açılarak seçilen reaksiyon sıcaklığına ulaşana kadar ısıtıcı yardımıyla otoklav yaklaşık 3-4  $^{\circ}C/dk$  hızla ısıtıldı. Seçilen reaksiyon sıcaklığında belirli bir süre beklendi. Hem ısıtma hem de reaksiyon sırasında 400 devir/dk sabit hızla karıştırıldı. Reaksiyon süresi bittikten sonra sırasıyla ısıtıcı ve karıştırıcı kapatılıp, reaksiyon ortamında gazlarla beraber asıltı halinde bulunan çok küçük taneciklerin çökmesine izin vermek için yaklaşık 60 dk beklenildi. Daha sonra otoklavın gaz boşaltım vanası açılarak gaz ürünler bir soğutucudan geçirilerek gazlarla sürüklenen yoğunlaşabilir ürünler tutuldu. Yoğuşmayan gazlar ise bir yağ gazometrede toplam hacimleri (yaklaşık olarak, 10 – 21 L) ölçüldükten sonra atmosfere verildi. Gaz boşaltım işlemi bittikten sonra otoklav sıcaklığının ortam sıcaklığına soğuması için yaklaşık 1-2 saat bekletildi. Daha sonra otoklav açılarak içindeki

katı+sıvı ürünler bir behere boşaltıldı. Otoklav ve karıştırıcı çeperlerine yapışmış tanecik ya da sıvı ürünleri temizlemek için yaklaşık 200 ml (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O ile yıkandı. Otoklav, bir sonraki deneyi yapmak için kurutulmuş hazır hale getirildi.

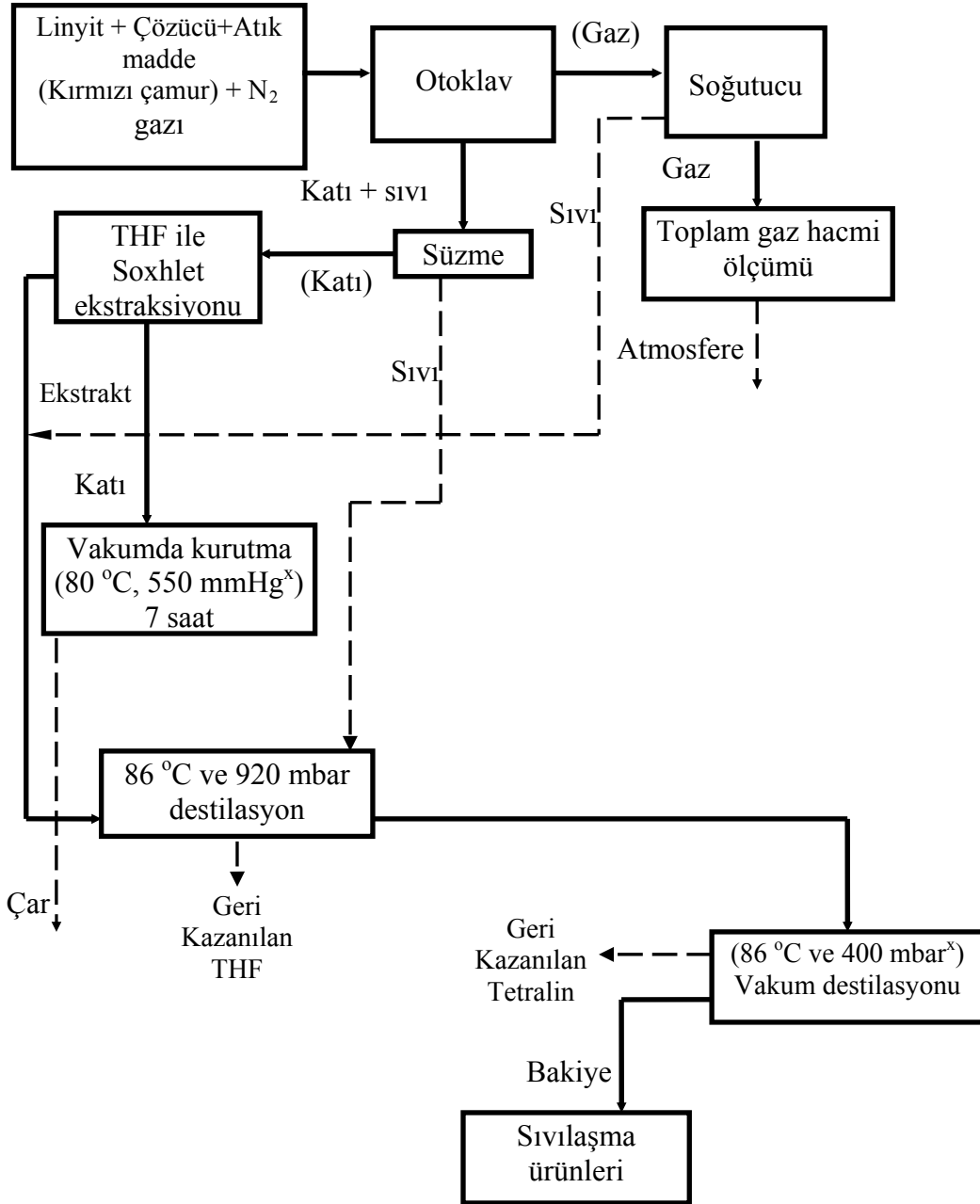
Katı+sıvı ürünleri birbirinden süzme işlemi ile ayrıldı. Kısmen tepkimeye girmiş linyit ve atık madde (çar), katalizör ve çökelmiş tepkime ürünlerinden, sıvı faz ise çözücü, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O ve kömür çözünme ürünlerinden oluşmaktadır. Katı ürünler içinde tutulmuş kömür sıvılaştırma ürünlerini ayırmak için katı ürünler (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O ile soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutuldu. Ekstraksiyona, kartuş bölgesindeki çözücü renksiz oluncaya kadar (yaklaşık 24 saat) devam edildi. Ekstraksiyon işlemi bittikten sonra kartuş içindeki katı madde 80 °C ve yaklaşık 550 mbar vakum basıncında 24 saat süreyle kurutulup tartıldı. Çar verimi üzerinden toplam dönüşüm oranı hesaplandı. Katı örnekler kül ve kükürt içerikleri açısından analizlendi.

Süzme işlemi sırasında elde edilen sıvı faz, gaz ürün boşaltılması sırasında yoğunlaşmış sıvı ürünler ve soxhlet ekstraksiyonunda elde edilen çözelti birleştirilerek bir döner buharlaştırıcıya alındı ve 86 °C'de (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O uzaklaştırıldı (geri kazanılan (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O). Daha sonra çözeltideki C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>'i uzaklaştırmak için bu çözelti 96 °C sıcaklık ve 10 mbar vakum basıncında C<sub>10</sub>H<sub>12</sub> geri kazanıldı. Bu aşamadan sonra geride kalan çözelti büyük oranda kömür sıvılaştırma ürünlerinden oluşmaktadır. Sıvılaştırma deneylerinde izlenen işlem basamakları Şekil 3.2'de gösterilmiştir.

Yukarıda açıklanan deney yöntemi, hem katalitik hem de katalitik olmayan koşullarda uygulandı. Hem toplam dönüşüm hem de sıvılaştırma ürünleri dönüşümü üzerine atık türü, katalizör derişimi, atık/liniyit oranı, sıvı/katı oranı, reaksiyon süresi ve sıcaklığı gibi parametrelerin etkisi incelendi.

Elbistan linyiti kullanılarak yapılmış olan sıvılaştırma deneylerinde atık türü olarak organik gübre, çay atığı, atık plastik ve katalizör olarak kırmızı çamur kullanıldı. Reaksiyonlarda sıvı/katı oranı 1/1-9/1, atık/liniyit oranı 1/1 (20.0 g linyit, 20.0 g atık madde), 1/2 (26.7 g linyit, 13.3 g atık madde), 1/3 (30.0 g linyit, 10.0 g atık), 1/4 (32.0 g linyit, 8.0 g atık madde), 1/6 (34.3 g linyit, 5.7 g atık madde), sıcaklık 350 °C ve 400 °C, reaksiyon süresi 30-120 dk ve katalizör derişimi %3-12 aralığında değiştirildi, başlangıç N<sub>2</sub> gazı basıncı 20 bar (manometre basıncı) ve karıştırma hızı 400 devir/dk sabit alındı. Sıvılaştırma deneylerine ait reaksiyon koşulları Çizelge 3.1 'de özetlenmiştir. Bu çizelgede gösterilen her bir deney için yukarıda açıklanan işlem basamakları uygulandı. Sıvılaştırma işlemi sonunda, elde edilen çözünebilir ürünler ard arda çözücü ekstraksiyonu ile gruplara (preasfalten, asfalten ve yağlar) ayrıldı. Hem sıvılaştırma

deneylemi hem de sınıflandırma deneylemlerinin önemli bir kısmı tekrarlanarak sonuçların tekrarlanabilirliği kontrol edildi.



Şekil 3.2. Sıvılaştırma deneyi akım şeması

(<sup>x</sup>: Vakum basıncı)

Çizelge 3.1. Sıvılaştırma deney koşulları

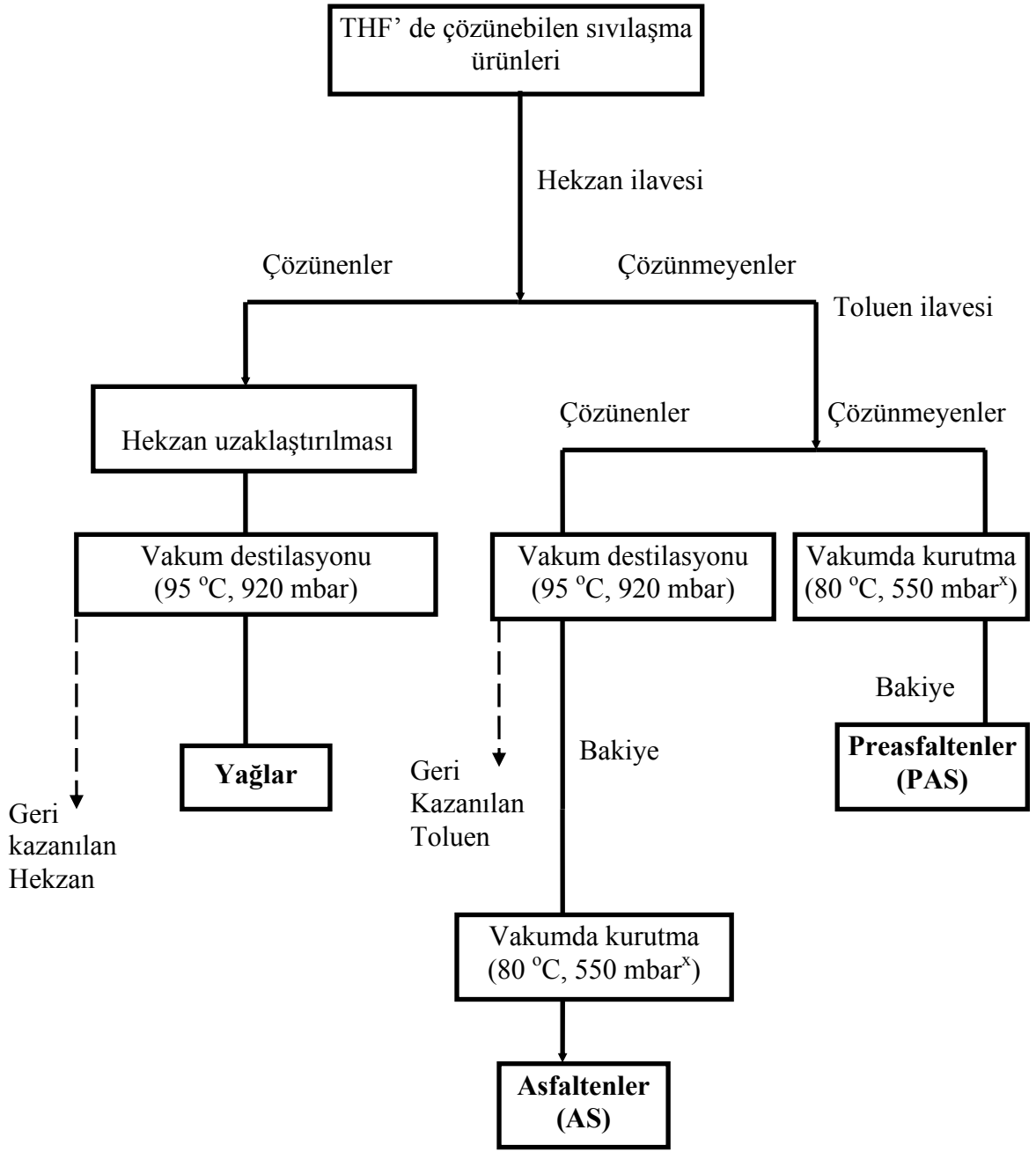
Deney No	Atık türü	Katalizör derişimi (%)	Çözücü türü	Sıvı katı	Atık linyit	t (dk)	T (°C)
<i>Atık türü</i>							
1	Gübre	3	Tetralin	3	1/3	60	400
2	Çay atığı	3	Tetralin	3	1/3	60	400
3	Atık plastik	3	Tetralin	3	1/3	60	400
<i>Katalizör derişimi</i>							
4	Gübre	-	Tetralin	3	1/3	60	400
1	Gübre	3	Tetralin	3	1/3	60	400
5	Gübre	6	Tetralin	3	1/3	60	400
6	Gübre	9	Tetralin	3	1/3	60	400
7	Gübre	12	Tetralin	3	1/3	60	400
<i>Çözücü türü</i>							
6	Gübre	9	Tetralin	3	1/3	60	400
8	Gübre	9	Saf su	3	1/3	60	400
<i>Sıvı/Katı oranı</i>							
9	Gübre	9	Tetralin	1	1/3	60	400
6	Gübre	9	Tetralin	3	1/3	60	400
10	Gübre	9	Tetralin	6	1/3	60	400
11	Gübre	9	Tetralin	9	1/3	60	400
<i>Atık/Linyit oranı</i>							
12	-	9	Tetralin	3	-	60	400
13	Gübre	9	Tetralin	3	1/1	60	400
14	Gübre	9	Tetralin	3	1/2	60	400
6	Gübre	9	Tetralin	3	1/3	60	400
15	Gübre	9	Tetralin	3	1/4	60	400
16	Gübre	9	Tetralin	3	1/6	60	400
<i>Reaksiyon süresi</i>							
17	Gübre	9	Tetralin	3	1/1	30	400
13	Gübre	9	Tetralin	3	1/1	60	400
18	Gübre	9	Tetralin	3	1/1	90	400
19	Gübre	9	Tetralin	3	1/1	120	400
<i>Reaksiyon sıcaklığı</i>							
20	Gübre	9	Tetralin	3	1/1	60	350
13	Gübre	9	Tetralin	3	1/1	60	400

### 3.6.3. Sıvılaştırma Ürünlerinin Sınıflandırılması

Tetrahidrofuran (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O'da çözünebilir sıvılaştırma ürünlerinden yaklaşık 10 g numune 500 ml hacmindeki bir balona alınıp üzerine 250 ml C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> ilave edilerek yaklaşık olarak 24 saat laboratuvar koşullarında bekletildi. Daha sonra elde edilen karışım mavi bir süzgeç kağıdından süzülerek çözünmeyen ürünlerin ayrılması sağlandı. Katı faz 250 ml C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> ile yıkanarak tekrar süzüldü ve çözünen kısımlar yukarıdaki çözeltiliyle birleştirildi. Elde edilen çözeltili bir döner buharlaştırıcı yardımıyla atmosferik basınçta distillenerek C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> geri kazanıldı. Distillenmeyip geride kalan ürün yağlar



olarak adlandırıldı. Katı fazda bulunan ürünleri sınıflandırarak birbirinden ayırabilmek için bu ürünler yaklaşık 300 ml  $C_6H_{14}$  ilave edilerek laboratuvar atmosferinde yaklaşık 24 saat süreyle bekletildi. Daha sonra çözünen ve çözünmeyen ürünler süzmek suretiyle birbirinden ayrıldı. Çözünebilir ürünleri tam olarak uzaklaştırabilmek için katı faz yaklaşık 250 ml taze  $C_6H_{14}$ 'le yıkandı. Süzülerek ayrılan katı ürün vakumda kurutularak  $C_6H_{14}$ 'de çözünmeyen ürün preasfalten (PAS) miktarı tespit edildi. Çözelti fazı ise vakum altında bir döner buharlaştırıcı yardımıyla distillenerek  $C_6H_{14}$  geri kazanıldı. Geride kalan, distillenemeyen kısım ise, vakum koşullarında kurutularak  $C_6H_{14}$ 'da çözünmeyen  $C_6H_{14}$ 'de çözünen ürün asfalten (AS) miktarı tespit edildi. Çözünme ürünlerinin gruplara ayrılmasında uygulanan işlemler Şekil 3.3' de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Sınıflama ürünlerinin çözünlülük gruplarına ayrılması

(<sup>x</sup>: Vakum basıncı)

### 3.6.4. Sıvılaştırma Ürünlerinin Analizleri

Linyit ve atık maddelerin hem katalitik hem de katalitik olmayan koşullarda sıvılaştırılması sonunda elde edilen sıvılaştırma ürünlerden sadece yağlar bileşimleri açısından hem nitel hem de nicel olarak analizlendi. Bu amaçla sıvılaştırma sonucunda elde edilen yağların G.C.-M.S. analizleri İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma ve Teknolojileri Merkezi'nde yapılmıştır. G.C.-M.S. ile yağ grubundaki bileşiklerin analizlerini yapabilmek için C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> içindeki yaklaşık % 10' luk çözeltileri hazırlandı. G.C.-M.S. analizleri ile ilgili koşullar Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. G.C.-M.S. sistemi analiz koşulları

Kolon	: HP-INNOWAX Capillary nominal kolon
Film kalınlığı	: 0.25 µm
Uzunluk	: 60 m
Çap	: 0.25 µm
Taşıyıcı gaz (He)	: 5 ml/dk
Örnek miktarı	: 1µL
Dedektör	: FID
Dedektör sıcaklığı	: 250 °C
Başlangıç sıcaklığı	: 60 °C (1 dk izotermal)
Son sıcaklık	: 250 °C (10 dk izotermal)
Isıtma hızı	: 25 °C/dk
Çözücü	: C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

### 4.1. Deneyde Kullanılan Örneklerin Analiz Sonuçları

Deneylerde kullanılan örneklerin kısa ve elementel analiz sonuçları Çizelge 4.1' de özetlenmiştir. Bu çizelgeden görüleceği üzere, atık maddelerin hem kısa analizleri hem de elementel analizleri linyite göre oldukça farklıdır. Atık maddelerin nem içeriği çok düşük, uçucu yanabilen madde içeriği ise çok yüksektir. Atık maddelerden gübre ve atık plastiğin hidrojen içeriği, linyitin hidrojen içeriğine yaklaşık olarak eşit iken, çay atığının hidrojen içeriği linyite göre çok yüksek bir orandır. Sıvılaştırmada hidrojen miktarı önemli bir parametre olduğundan, hidrojen içeriği dikkate alındığında çay atığının linyit ile birlikte sıvılaştırılmasının uygun bir seçenek olacağı beklenir.

Çizelge 4.1. Deneylerde kullanılan örneklerin kısa ve elementel analizleri

	Linyit	Gübre	Atık Plastik	Çay atığı
Kısa analizler (%, hkt)				
Nem	32.2	8.1	0.4	11.1
Kül	23.5	22.3	0.1	3.1
UYM	21.8	57.0	87.7	68.9
SK <sup>a</sup>	22.5	12.6	11.8	16.9
Kükürt	4.2	0.2	0.1	0.2
Elementel analiz (%, kkt)				
C	41.7	34.6	61.5	46.9
H	4.7	4.8	4.2	6.4
N	1.0	1.7	-	3.4
S	3.3	0.5	0.1	0.5
O <sup>a</sup>	49.3	58.4	34.2	42.8

<sup>a</sup>: Farktan hesaplanmıştır, UYM: Uçucu yanabilen madde, SK: Sabit karbon, hkt: Havada kurutulmuş temel, kkt: Kuru külsüz temel

## 4.2. Çar Analiz Sonuçları

Bir sıvılaştırma işlemi sonunda otoklavda, reaksiyona girmeyen katı madde ve kömür sıvılaştırma ürünleri bulunmaktadır. Çözünme ürünleri ile katı madde karışımı süzme işlemi ile ayrılmıştır. (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O ile yıkanan katı ürün, çar, vakum koşullarında kurutulduktan sonra tartılarak çar verimleri belirlenmiş ve kül içerikleri açısından analizlenmiştir. Çar verimi ve dönüşüm oranlarının hesaplanmasında kullanılan eşitlikler aşağıda verilmiştir [8].

Çar verimi :

$$\% \text{ Çar (kkt)} = \text{kkt Çar(g)/kkt örnek (g)} \times 100 \quad (22)$$

Toplam dönüşüm oranı (Sıvılaştırma ürünleri+gazlar):

$$\% \text{ Toplam dönüşüm} = 100 - \% \text{ Çar (kkt)} \quad (23)$$

Kömür sıvılaştırma ürünlerinin dönüşüm oranları:

Preasfalten (PAS),

$$\% \text{ PAS} = \text{PAS (g)/kkt örnek (g)} \times 100 \quad (24)$$

Asfalten (AS),

$$\% \text{ AS} = \text{AS (g)/kkt örnek (g)} \times 100 \quad (25)$$

Yağ+gaz,

$$\% (\text{Yağ+gaz}) = \% \text{ Toplam dönüşüm (kkt)} - \% \text{ PAS} - \% \text{ AS} \quad (26)$$

### 4.3. Dönüşüm Üzerine Proses Parametrelerinin Etkisi

Çizelge 4.2’de Elbistan linyiti ile atıkların birlikte katalitik ve katalitik olmayan koşullarda sıvılaştırılması sonucunda elde edilen çar verimi, toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri dönüşümlerinin çeşitli proses parametreleri ile değişimleri verilmiştir.

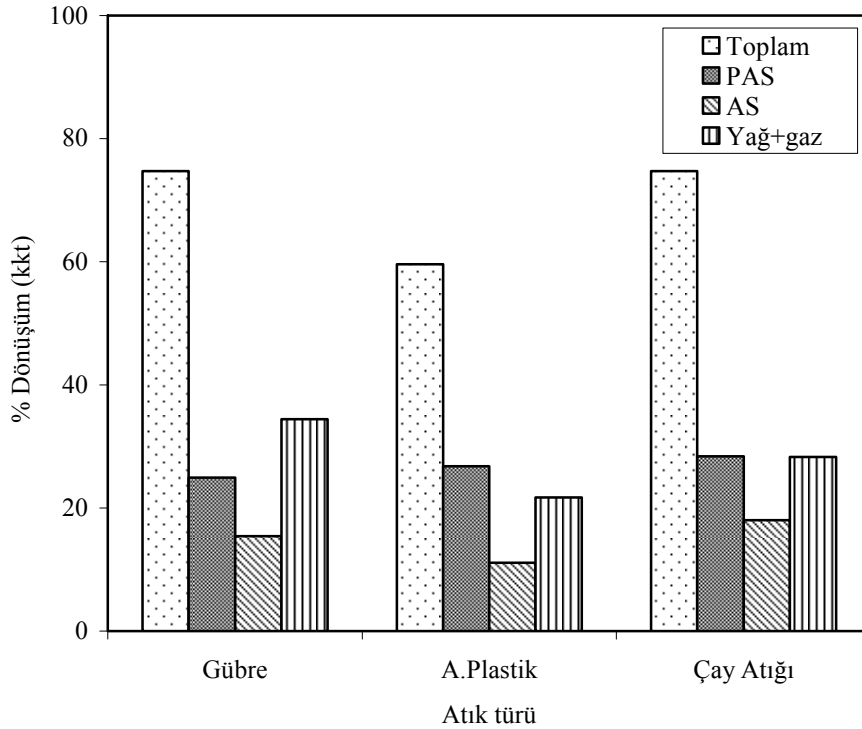
Çizelge 4.2. Elbistan linyiti ile çeşitli atıkların birlikte katalitik ve katalitik olmayan koşullarda sıvılaştırılması sonucunda elde edilen çar verimi ve dönüşüm yüzdeleri

Deney No	(% , kkt)				
	Çar verimi	Toplam dönüşüm	PAS	AS	Yağ+gaz
<i>Atık türü</i>					
1	25.3	74.7	24.9	15.4	34.4
2	40.4	59.6	26.8	11.1	21.7
3	25.3	74.7	28.4	18.0	28.3
<i>Katalizör derişimi</i>					
4	24.8	75.2	29.0	16.1	30.1
1	25.3	74.7	24.9	15.4	34.4
5	25.2	74.8	25.9	15.2	33.7
6	27.5	72.5	21.0	13.2	38.3
7	26.6	73.4	29.0	16.1	28.3
<i>Çözücü türü</i>					
6	27.5	72.5	21.0	13.2	38.3
8	68.4	31.6	19.8	4.4	7.4
<i>Sıvı/Katı oranı</i>					
9	29.6	70.4	30.5	24.4	15.5
6	27.5	72.5	21.0	13.2	38.3
10	28.0	72.0	26.0	22.9	23.1
11	25.2	74.8	27.1	22.2	25.5
<i>Atık/Linyit oranı</i>					
12	36.9	63.1	44.0	12.9	6.2
13	23.5	76.5	25.1	13.8	37.6
14	24.5	75.5	32.0	14.9	28.6
6	27.5	72.5	21.0	13.2	38.3
15	27.9	72.1	34.3	11.4	26.4
16	30.4	69.6	36.7	12.5	20.4
<i>Reaksiyon süresi</i>					
17	28.6	71.4	23.3	12.3	35.8
13	23.5	76.5	25.1	13.8	37.6
18	20.9	79.1	22.6	24.9	31.6
19	20.4	79.6	21.9	23.4	34.3
<i>Reaksiyon sıcaklığı</i>					
20	39.4	60.6	20.2	10.5	29.9
13	23.5	76.5	25.1	13.8	37.6

### 4.3.1. Atık Türünün Etkisi

Sıvılaştırma verimini artırmak amacıyla yalnız kömür yerine genellikle kömür ve biyokütle veya herhangi bir atık (tarımsal veya endüstriyel atıklar) birlikte kullanılarak sıvılaştırılmaktadır [92-96]. Linyit ve atığın birlikte sıvılaştırılmasında elde edilen dönüşümler, özellikle yağ dönüşümü yalnız kömür sıvılaştırmaya göre daha yüksek oranda gerçekleşmektedir [78, 97].

Bu çalışmada, Elbistan linyiti ile değişik atık türleri (gübre, atık plastik ve çay atığı) birlikte kullanılarak katalitik koşullarda sıvılaştırılmıştır. En uygun atık türünü tespit edebilmek için yapılan sıvılaştırma deneylerinde sıvı/katı oranı 3/1, karıştırma hızı 400 devir/dk, katalizör türü ve derişimi %3 kırmızı çamur, sıcaklık 400 °C, süre 60 dk ve başlangıç N<sub>2</sub> basıncı 20 bar sabit alınmıştır. Elde edilen çar verimi, toplam dönüşüm, PAS, AS ve yağ+gaz dönüşümleri Çizelge 4.2’de özetlenmiş ve Şekil 4.1’ de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Toplam ve sıvılaştırma ürünleri dönüşümlerinin atık türü ile değişimi (T: 400 °C, P: 20 bar, t: 60 dk, katalizör derişimi: kırmızı çamur %3, karıştırma hızı: 400 devir/dk, sıvı/katı oranı: 3/1)

Şekil 4.1' den görüleceği üzere, Elbistan linyiti ile gübre, atık plastik ve çay atığı birlikte kullanılarak yapılan sıvılaştırma işlemleri sonucunda elde edilen 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 sıralanabilir. Benzer şekilde, sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen PAS ve AS dönüşümlerine göre de gübre ve çay atığı dönüşüm oranları atık plastiğe göre yüksektir. Sıvılaştırmada önemli olan yağ dönüşümünü artırmak, PAS ve AS dönüşümlerini ise azaltmaktır. Bundan dolayı, bundan sonra yapılan sıvılaştırma deneylerinde atık türü olarak gübre kullanılmıştır.

#### 4.3.2. Katalizör Derişiminin Etkisi

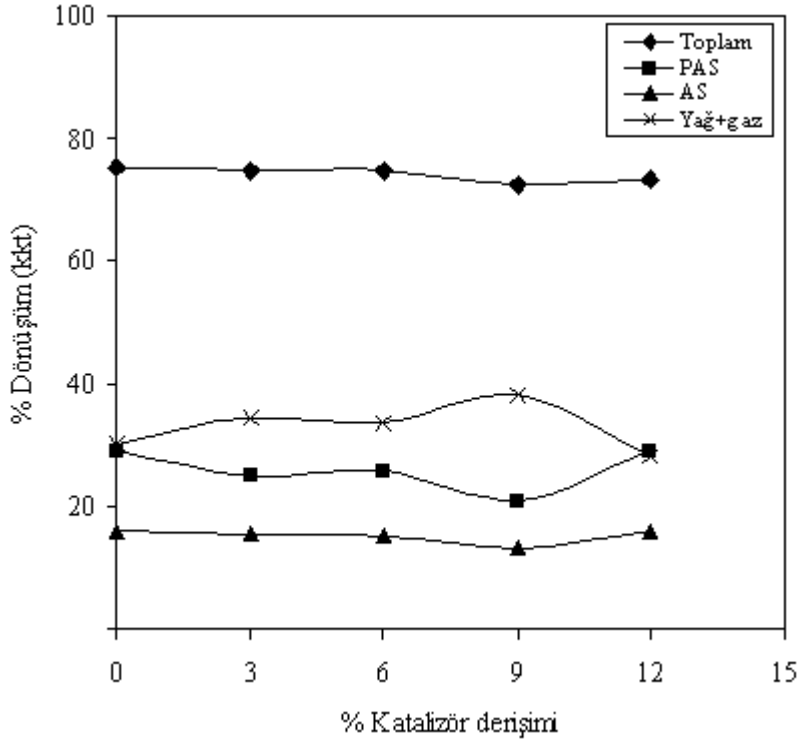
Kömür sıvılaştırma çalışmalarında kullanılan katalizör türü ve derişimi önemli parametrelerdir. Sıvılaştırma çalışmalarında genellikle katalizör olarak NiMo, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (CO)<sub>2</sub>CO<sub>8</sub>, Mo(CO)<sub>6</sub>, Fe(CO)<sub>5</sub>, kırmızı çamur gibi tuz, oksitli ve organometalik bileşikler kullanılmaktadır [8, 19, 87, 98].

Katalizör derişiminin sıvılaştırma dönüşümü üzerindeki etkisini incelemek için, katalizör olarak endüstriyel bir atık olan kırmızı çamur kullanılmıştır. En uygun katalizör derişimini tespit edebilmek için yapılan sıvılaştırma deneylerinde sıvı/katı oranı 3/1, karıştırma hızı 400 devir/dk, sıcaklık 400 °C, süre 60 dk ve başlangıç N<sub>2</sub> basıncı 20 bar sabit alınmıştır. Atık türü olarak gübre kullanılmıştır. Katalizör derişiminin çar verimi, toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri dönüşümleri üzerine etkisini incelemek için katalizör derişimi %3' dan % 9'a arttırılmıştır.

Sıvılaştırma işlemi sonunda elde edilen çar verimi, toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri dönüşümleri Çizelge 4.2'de özetlenmiş ve Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Şekil 4.2'den görüleceği üzere, katalizör derişiminin artmasıyla hem çar verimi hem de toplam dönüşümde önemli bir değişim olmamıştır. Ancak, katalizör derişiminin %0'dan %9'a artırılması ile yağ+gaz dönüşümü %30.1'den %38.3'e artarken, PAS dönüşümü %29.0'dan %21.0'a ve AS dönüşümü ise %16.1'den %13.2'ye azalmıştır. Katalizör derişiminin %9'dan %12'ye artırılması sonucunda yağ+gaz dönüşümü %38.3'den %28.3'e azalırken, PAS dönüşümü %21.0'dan %29.0'a ve AS dönüşümü ise %13.2'den %16.1'e artmıştır. Şekil 4.2'den görüleceği üzere, %9 katalizör derişiminden sonra derişimin artması ile yağ+gaz dönüşümü azalırken, PAS ve AS dönüşümleri artmıştır. Sıvılaştırmada amaç, yağ dönüşümünü en yüksek, PAS ve AS dönüşümlerini ise en az



yapmak olduğundan, en uygun katalizör derişimi olarak %9 seçilmiştir. Şekil 4.2'den de görüleceği üzere, en yüksek yağ+gaz dönüşümü %9 katalizör derişiminde elde edilmiştir.



Şekil 4.2. Toplam ve sıvılaştırma ürünleri dönüşümlerinin katalizör derişimi ile değişimi (T: 400 °C, P: 20 bar, t: 60 dk, atık türü: gübre, karıştırma hızı: 400 devir/dk, sıvı/katı oranı: 3/1)

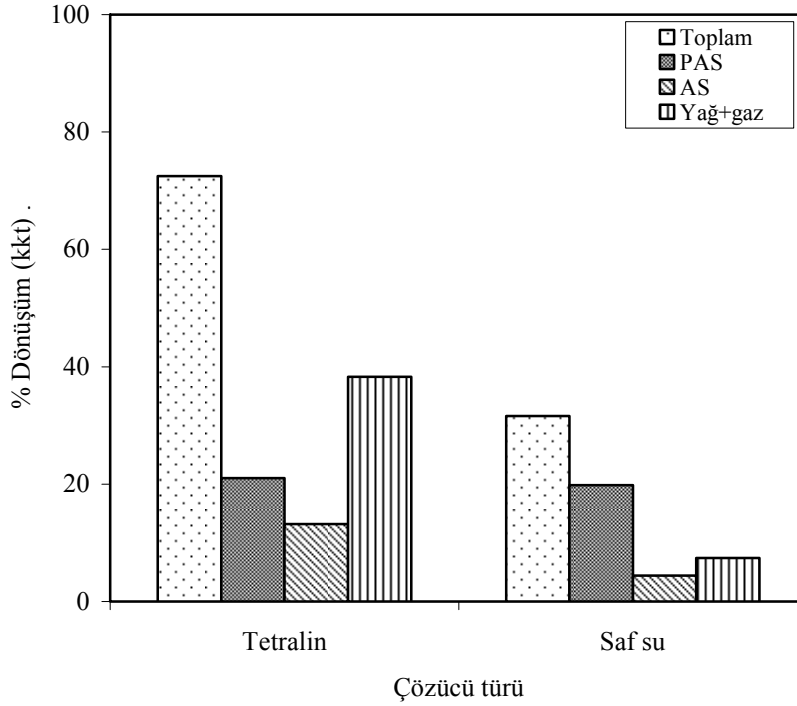
#### 4.3.3. Çözücü Türünün Etkisi

Sıvılaştırma esnasında oluşan radikallerin kendi aralarında birleşip yüksek molekül ağırlıklı bileşiklere dönüşmeden, küçük molekül ağırlıklı kararlı bileşiklere dönüştürülebilmesi için ortamda yeterli miktarda hidrojenin olması gerekir. Reaksiyon ortamında hidrojen transferi, kullanılan kömür yada atıktan, çözücünden ve ortama dışarıdan ilave edilen H<sub>2</sub> gazı kaynağından gerçekleşmektedir. Bundan dolayı, sıvılaştırmada kullanılacak çözücünün hidrojen verebilme kapasitesi çok yüksek olmalıdır. Sıvılaştırma çalışmalarında genellikle çözücü olarak krezotlu yağ çözücü, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>-alkol karışımı, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>-piren karışımı, süperkritik C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> karışımı, H<sub>2</sub>O ve süperkritik su gibi çözücüler kullanılmaktadır [8, 99-101]. Sıvılaştırmada kullanılan çözücü türünün hem sıvılaştırma maliyeti hem de sıvılaştırma

verimi üzerinde önemli bir etkisi vardır. Bu çalışmada temel çözücü olarak  $C_{10}H_{12}$  kullanılmıştır. Ancak, sıvılaştırma maliyetini azaltmak amacıyla çözücü olarak  $C_{10}H_{12}$  yerine saf su da kullanılmıştır.

En uygun çözücü türünü tespit edebilmek için, çözücü olarak  $C_{10}H_{12}$  ve saf su kullanılarak çar verimi, toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri dönüşümleri incelenmiştir. Sıvılaştırma deneylerinde sıvı/katı oranı 3/1, karıştırma hızı 400 devir/dk, katalizör türü ve derişimi %9 kırmızı çamur, sıcaklık 400 °C, süre 60 dk ve başlangıç  $N_2$  basıncı 20 bar sabit alınmıştır. Atık türü olarak gübre kullanılmıştır.

Sıvılaştırma işlemi sonunda elde edilen çar verimi, toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri dönüşümleri Çizelge 4.2’de özetlenmiş ve Şekil 4.3’de gösterilmiştir. Şekil 4.3’den görüleceği üzere, çözücü olarak  $C_{10}H_{12}$  kullanılarak yapılan sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen hem toplam dönüşüm hem de sıvılaştırma ürünleri dönüşümleri, çözücü olarak saf su kullanıldığı koşullarda elde edilen dönüşümlere göre çok daha yüksek oranda gerçekleşmiştir. Çözücü olarak  $C_{10}H_{12}$  kullanıldığında toplam dönüşüm %72.5’iken çözücü olarak saf su kullanılması durumunda bu oran %31.6’ya azalmıştır. Benzer şekilde, PAS, AS ve yağ+gaz dönüşümleri de sırasıyla, %21.0, %13.2 ve %38.3’den %19.8, %4.4 ve %7.4’e azalmıştır. Bu sonuçlardan da görüleceği üzere, çözücü olarak saf su kullanılması durumunda yağ+gaz ve AS dönüşümlerinde önemli ölçüde bir azalma olurken, PAS dönüşümünde kısmi bir azalma olmuştur. Bundan dolayı, bu koşullarda çözücü olarak saf su kullanılması uygun bir seçenek değildir. En uygun çözücü türü olarak  $C_{10}H_{12}$  seçilmiştir.



Şekil 4.3. Toplam ve sıvılaştırma ürünleri dönüşümlerinin çözücü türü ile değişimi (T: 400 °C, P: 20 bar, t: 60 dk, katalizör derişimi: kırmızı çamur %9, atık türü: gübre, karıştırma hızı: 400 devir/dk, sıvı/katı oranı: 3/1)

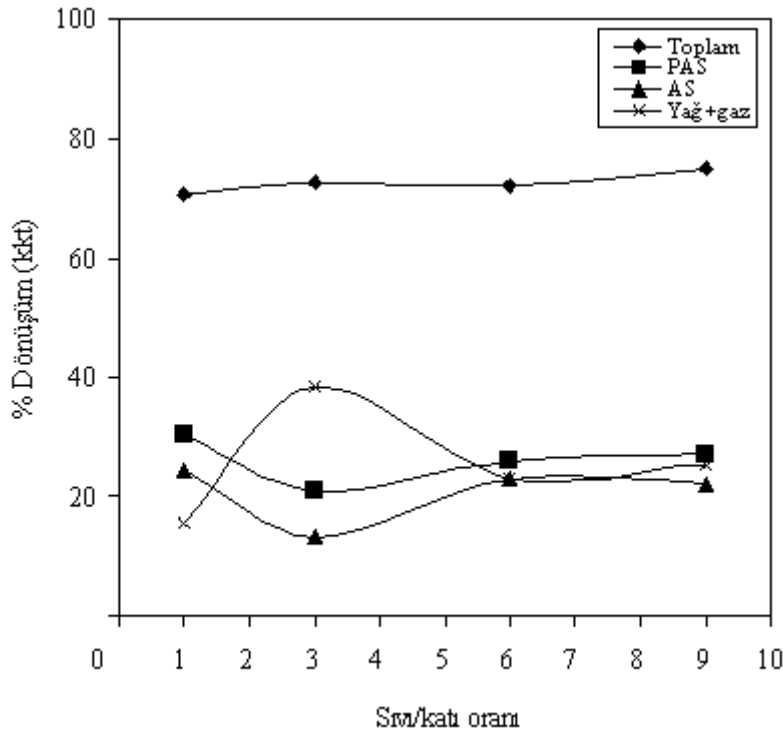
#### 4.3.4. Sıvı/Katı Oranının Etkisi

Sıvılaştırma çalışmalarının uygun sıvı/katı oranlarında yapılması önemlidir. Çünkü, katalizör derişiminde olduğu gibi, bu oranın artmasıyla sıvılaştırma maliyeti önemli ölçüde artmaktadır. Literatürde sıvı/katı oranının sıvılaştırma verimi üzerine etkisi ile ilgili bir çok çalışma yapılmıştır [8, 102-104]. Ancak, sıvılaştırma reaksiyonunun çok karmaşık olması, ayrıca sıvı/katı oranının hem kullanılan çözücünün hidrojen verebilme kapasitesi hem de reaksiyon koşulları ve özellikle kullanılan kömür ve atık türüne göre değişmesi nedeniyle bu oranın mevcut koşullara göre yeniden optimize edilmesi gerekir.

Bu çalışmada, sıvı/katı oranının sıvılaştırma dönüşümü üzerindeki etkisini incelemek için, çözücü olarak  $C_{10}H_{12}$  ve katı olarak Elbistan linyiti ve gübre kullanılmıştır. En uygun sıvı/katı oranını tespit edebilmek için yapılan sıvılaştırma deneylerinde karıştırma hızı 400 devir/dk, katalizör türü ve derişimi %9 kırmızı çamur, sıcaklık 400 °C, süre 60 dk ve başlangıç  $N_2$  basıncı 20 bar sabit alınmıştır. Sıvı/katı oranının çar

verimi, toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri dönüşümleri üzerine etkisini incelemek için sıvı/katı oranı 1/1'den 9/1'e arttırılmıştır.

Sıvılaştırma işlemi sonunda elde edilen çar verimi, toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri dönüşümleri Çizelge 4.2'de özetlenmiş ve Şekil 4.4'de gösterilmiştir. Şekil 4.4'den görüleceği üzere, sıvı/katı oranının 1/1'den 9/1'e arttırılması ile toplam dönüşümde kısmi bir artış olmuştur. Sıvı/katı oranının 1/1'den 3/1'e artması ile yağ+gaz dönüşümü %15.5'den % 38.3'e artarken, PAS dönüşümü %30.5'den %21.0'a ve AS dönüşümü %24.4'den %13.2'ye azalmıştır. Sıvı/katı oranının 1/1'den 3/1'e artması ile yağ+gaz dönüşümündeki artışın PAS ve AS'nin yağ+gaz'a dönüşmesi sonucunda kaynaklandığı ileri sürülebilir. Sıvı/katı oranının 3/1'den 6/1'e artması ile yağ+gaz dönüşümü %38.3'den %23.1'e azalırken, PAS dönüşümü %21.0'dan %26.0'a ve AS dönüşümü %13.2'den %22.9'a artmıştır. Ancak, 6/1 sıvı/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 ve çözücü miktarının artmasıyla sıvılaştırma maliyetinin arttığı dikkate alındığında en uygun sıvı/katı oranı 3/1 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.4. Toplam ve sıvılaştırma ürünleri dönüşümlerinin sıvı/katı oranı ile değişimi  
(T: 400 °C, P: 20 bar, t: 60 dk, katalizör derişimi: kırmızı çamur %9,  
atık türü: gübre, karıştırma hızı: 400 devir/dk)

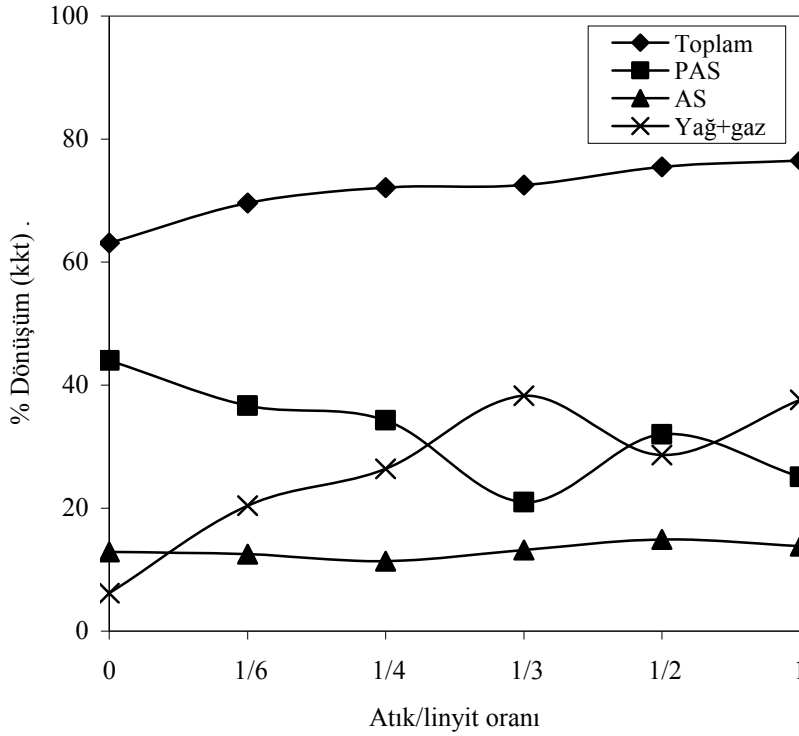
#### 4.3.5. Atık/Linyit Oranının Etkisi

Daha önceki bölümlerde de belirtildiği üzere, yalnız kömür yerine kömürle birlikte uygun bir biyokütle veya atık türünün kullanılması sıvılaştırma verimi üzerinde sinerjistik bir etki yapmaktadır. Beklenen sinerji belli biyokütle veya atık oranlarında gerçekleştiğinde, uygun atık/linyit oranının belirlenmesi gerekmektedir [8, 105].

Bu çalışmada, atık türü olarak gübre kullanılarak Elbistan linyiti ile sıvı/katı oranı 3/1, karıştırma hızı 400 devir/dk, katalizör türü ve derişimi %9 kırmızı çamur, sıcaklık 400 °C, süre 60 dk ve başlangıç N<sub>2</sub> basıncı 20 bar koşullarında sıvılaştırılmıştır. Atık/linyit oranının çar verimi, toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri dönüşümleri üzerine etkisini incelemek için atık/linyit oranı 1/6'dan 1/1'e değiştirilmiştir.

Sıvılaştırma işlemi sonunda elde edilen çar verimi, toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri dönüşümleri Çizelge 4.2'de özetlenmiş ve Şekil 4.5'de gösterilmiştir. Şekil 4.5'den görüleceği üzere, Elbistan linyiti ve gübrenin birlikte sıvılaştırılması sonucunda elde edilen hem toplam dönüşüm hem de sıvılaştırma ürünleri dönüşümleri, yalnız linyit sıvılaştırmaya göre daha yüksektir. Yalnız linyit sıvılaştırılması ve linyit ile atık maddenin birlikte sıvılaştırılması sonucunda elde edilen toplam ve yağ+gaz dönüşümleri sırasıyla %63.1, %6.2 ve %76.5, %38.3'dür. Şekil 4.5'den de görüleceği üzere, birlikte sıvılaştırma işlemi sonucunda en önemli değişim yağ+gaz dönüşümünde meydana gelmiştir. Atık/linyit oranının 1/6'dan 1/3'e artırılması ile toplam ve yağ+gaz dönüşümü artarken, PAS dönüşümünde önemli ölçüde azalma ve AS dönüşümünde ise kısmi bir değişim olmuştur. Atık/linyit oranının 1/3'den 1/2'ye artırılması ile toplam dönüşümde kısmi bir artış, yağ+gaz dönüşümünde azalma, PAS ve AS dönüşümünde ise artış olmuştur. Atık/linyit oranının 1/2'den 1/1'e artırılması ile toplam dönüşümde herhangi bir değişim olmazken, yağ+gaz ve AS dönüşümünde artış, PAS dönüşümünde ise bir azalma olmuştur. Çizelge 4.2'den de görüleceği üzere, en yüksek toplam dönüşüm (%76.5) 1/1 atık/linyit oranında elde edilirken, en yüksek yağ+gaz dönüşümü (%38.3) ise 1/3 atık/linyit oranında elde edilmiştir. Şekil 4.5'den de görüleceği üzere, linyit ile atık maddenin birlikte sıvılaştırılması koşullarında atık/linyit oranının artması ile PAS'nin önemli ölçüde yağ+gaz'a dönüştüğü ileri sürülebilir. Düşük atık/linyit oranlarında hem toplam dönüşüm hem de yağ+gaz dönüşümünün azalması ortamdaki atık madde miktarının azalmasından kaynaklanmaktadır. Reaksiyon ortamına ilave edilen atık miktarının artması ile toplam dönüşüm ve özellikle yağ+gaz dönüşümündeki artış beklenen bir sonuçtur. Çünkü, daha öncede belirtildiği üzere, ortama ilave edilen

biyokütle veya atıktan reaksiyon ortamına aynı zamanda hidrojen transferi de gerçekleşmektedir. Ayrıca, biyokütlenin linyite göre daha kolay parçalanabilme ve dolayısıyla bir sinerji yaratması da beklenen bir sonuçtur. Hem toplam dönüşüm hem de özellikle yağ+gaz dönüşümü oranları dikkate alındığında en uygun atık/linyit oranı 1/1 olarak seçilmiştir.



Şekil 4.5. Toplam ve sıvılaştırma ürünleri dönüşümlerinin atık/linyit oranı ile değişimi  
(T: 400 °C, P: 20 bar, t: 60 dk, katalizör derişimi: kırmızı çamur %9,  
atık türü: gübre, karıştırma hızı: 400 devir/dk, sıvı/katı oranı:3/1)

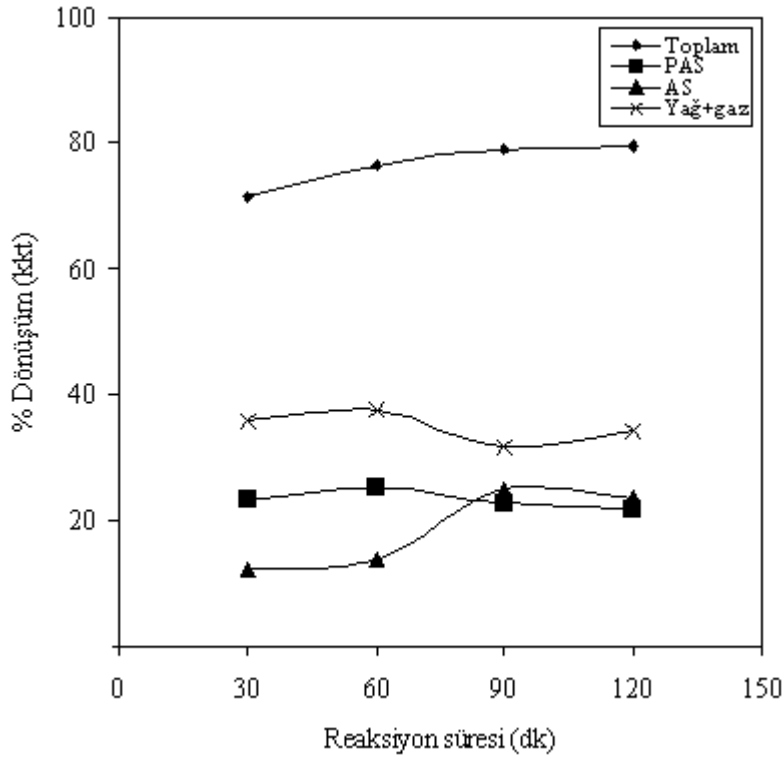
#### 4.3.6. Reaksiyon Süresinin Etkisi

Sıvılaştırma işlemlerinde hem sıvılaştırma verimi hem de sıvılaştırma maliyeti açısından en uygun reaksiyon süresinin tespit edilmesi gerekmektedir. Bundan dolayı sıvılaştırma çalışmalarında optimum reaksiyon süresinin tespit edilebilmesi için bir çok çalışma yapılmıştır [8, 105-110]. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre en uygun reaksiyon süresi 10-120 dk aralığında değişmektedir. Reaksiyon süresi genellikle kullanılan linyit veya atık türleri, çözücü türü ve katalitik-katalitik olmayan koşullara

göre değiştiğinden her koşul için optimum reaksiyon suresinin tespit edilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada, en uygun reaksiyon suresinin tespit edilebilmesi için sıvı/katı oranı 3/1, karıştırma hızı 400 devir/dk, katalizör türü ve derişimi %9 kırmızı çamur, sıcaklık 400 °C, başlangıç N<sub>2</sub> basıncı 20 bar ve atık/linyit oranı 1/1 sabit alınarak, reaksiyon suresi 30-120 dk aralığında değiştirilip ar verimi, toplam dönüşüm ve sıvılaşma ürünleri dönüşümleri incelenmiştir.

Sıvılaştırma işlemi sonunda elde edilen ar verimi, toplam dönüşüm ve sıvılaşma ürünleri dönüşümleri izelge 4.2'de özetlenmiş ve Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Şekil 4.6'dan görüleceği üzere, reaksiyon suresinin 30 dk'dan 120 dk'ya artırılması ile toplam dönüşüm %71.4'den %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'den %24.9'a değişmiştir. Şekil 4.6'dan da görüleceği üzere, reaksiyon suresinin 30 dk'dan 90 dk'ya artırılması ile toplam dönüşüm ve AS dönüşümleri artarken, PAS ve yağ+gaz dönüşümleri azalmıştır. Reaksiyon suresinin 60 dk'dan 90 dk'ya artırılması ile toplam dönüşümdeki kısmi artış ve PAS'lerin AS'lere dönüşmesi nedeniyle AS dönüşümlerinde önemli ölçüde bir artış olmuştur. Ancak, 90 dk'dan sonra reaksiyon suresinin artması ile hem toplam dönüşüm hem de sıvılaşma ürünleri dönüşümlerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Toplam dönüşüm ve yağ+gaz dönüşümü dikkate alındığında en uygun reaksiyon suresi olarak 60 dk seçilmiştir.



Şekil 4.6. Toplam ve sıvılaştırma ürünleri dönüşümlerinin reaksiyon süresi ile değişimi (T: 400 °C, P: 20 bar, katalizör derişimi: kırmızı çamur %9, atık türü: gübre, karıştırma hızı: 400 devir/dk, sıvı/katı oranı: 3/1, atık/linyit oranı: 1/1)

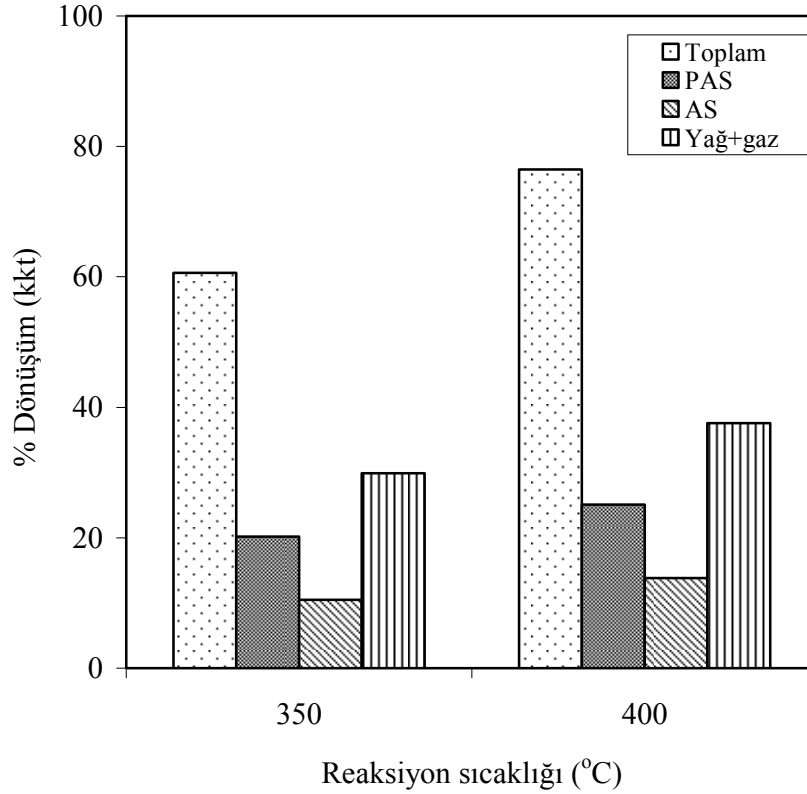


#### 4.3.7. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi

Sıvılaştırma işlemlerinde reaksiyon süresi gibi reaksiyon sıcaklığı da önemli bir parametredir. Reaksiyon sıcaklığı hem sıvılaştırma maliyeti hem de sıvılaştırma verimi üzerinde doğrudan etkili bir parametredir. Sıvılaştırma reaksiyon mekanizmasının çok karmaşık olması nedeniyle, özellikle eş zamanlı olarak hem seri hem de paralel reaksiyonların gerçekleşmesi reaksiyon sıcaklığının önemini daha da artırmaktadır. Sıvılaştırma çalışmalarında yaygın olarak  $C_{10}H_{12}$  kullanılmaktadır [8].  $C_{10}H_{12}$ 'in bozunma sıcaklığı yaklaşık  $425\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dir. Dolayısıyla,  $425\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den yüksek sıcaklıklarda  $C_{10}H_{12}$  bozunmaya başladığından,  $C_{10}H_{12}$ 'in H verme kapasitesi önemli ölçüde azalmaktadır. Bugüne kadar yapılan sıvılaştırma çalışmalarında genellikle en uygun reaksiyon sıcaklık aralığı  $375\text{-}400\text{ }^{\circ}\text{C}$  olarak tespit edilmiştir [8, 104, 106].

Bu çalışmada en uygun reaksiyon sıcaklığını tespit edebilmek için sıvı/katı oranı 3/1, karıştırma hızı 400 devir/dk, katalizör türü ve derişimi %9 kırmızı çamur, reaksiyon süresi 60 dk, başlangıç  $N_2$  basıncı 20 bar ve atık/linyit oranı 1/1 sabit alınıp, reaksiyon sıcaklığı  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  ve  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  seçilerek çar verimi, toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri dönüşümleri incelenmiştir.

Sıvılaştırma işlemi sonunda elde edilen çar verimi, toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri dönüşümleri Çizelge 4.2'de özetlenmiş ve Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Şekil 4.7'den görüleceği üzere, reaksiyon sıcaklığının  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye artırılması ile hem toplam dönüşüm hem de sıvılaştırma ürünleri dönüşümlerinde önemli ölçüde bir artış olmuştur. Kömürlerin etkin bir şekilde parçalanıp radikallere dönüşme sıcaklığının yaklaşık  $375\text{ }^{\circ}\text{C}$  ve üzeri olduğu dikkate alındığında,  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de elde edilen toplam dönüşüm ve sıvılaştırma ürünleri dönüşümlerinin  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye göre daha düşük olması beklenen bir sonuçtur. Reaksiyon sıcaklığının artması ile, özellikle  $375\text{ }^{\circ}\text{C}$  ve üzeri sıcaklıklarda hem linyit hem de atıkların daha hızlı bir şekilde parçalanmaları nedeniyle toplam dönüşümde önemli ölçüde bir artış olmaktadır [8, 99, 108-109]. Yüksek reaksiyon sıcaklıklarında PAS ve AS'lerin de daha düşük molekül ağırlıklı bileşiklere (yağlar ve gazlar) daha etkin bir şekilde parçalanmaları sonucunda, yağ+gaz dönüşümünde artış, PAS ve AS dönüşümlerinde ise azalma olacaktır. Bundan dolayı, hem toplam dönüşüm hem de sıvılaştırma ürünleri dönüşümleri dikkate alındığında uygun reaksiyon sıcaklığının  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  olduğu ileri sürülebilir.



Şekil 4.7. Toplam ve sıvılaştırma ürünleri dönüşümlerinin reaksiyon sıcaklığı ile değişimi (t: 60 dk, P: 20 bar, katalizör derişimi: kırmızı çamur %9, atık türü: gübre, karıştırma hızı: 400 devir/dk, sıvı/katı oranı: 3/1, atık/linyit oranı: (1/1))

#### 4.4. G.C.-M.S. Analiz Sonuçları

Kömür veya kömür ile atıkların birlikte sıvılaştırılmasının temel amacı yeni bir sıvı yakıt ve kimyasal hammadde üretebilmektir. Daha öncede belirtildiği üzere, sıvılaştırma sonucunda elde edilen sıvılaştırma ürünleri çeşitli çözücülerdeki çözünürlüklerine göre üç gruba (PAS, AS ve yağlar) ayrılmaktadır. Bu gruplardan yağların, hem petrole alternatif bir sıvı yakıt olarak değerlendirilebilmesi hem de temel kimyasal hammadde üretimi için uygun olup olmadığının belirlenmesi gerekir. Bundan dolayı, bu çalışmada elde edilen yağların nicel ve nitel analizleri G.C.-M.S. sistemi ile yapılmıştır. Bilimsel çalışmalarda yapılan G.C.-M.S. analizleri sonucunda yağların önemli ölçüde parafinler ve yüksek oranda polinükleer aromatik bileşiklerden oluştuğu belirtilmiştir [8, 97, 106].

Bu çalışmada, farklı koşullarda yapılan sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen en yüksek toplam ve yağ+gaz dönüşümü temel alınarak seçilen deneylere ait yağların

analizleri Çizelge 4.3.- 4.6'da özetlenmiş ve ilgili kromatogramlar Şekil 4.8-4.11.' de gösterilmiştir. Çizelge 4.3. - 4.6. ve Şekil 4.8. - 4.11.'den görüleceği üzere, Elbistan linyiti ile gübrenin katalitik koşullarda ve çözücü olarak  $C_{10}H_{12}$  kullanılarak sıvılaştırılması sonucunda elde edilen yağlar önemli ölçüde,  $C_{10}H_8$  ve türevleri,  $C_{10}H_{12}$  ve türevleri,  $C_6H_6$  ve türevleri,  $C_6H_{14}$  ve türevleri, azulen ( $C_{10}H_8$ ), metil-siklopentan ( $C_6H_{13}$ ), bütillenmiş hidroksitoluen ( $C_{15}H_{24}O$ ), düz zincirli hidrokarbonlar gibi bileşiklerden oluşmaktadır. Sıvılaştırma koşullarının değişmesiyle yağların bileşiminde önemli ölçüde bir değişim olmamıştır. Ancak, aynı koşullarda çözücü olarak  $C_{10}H_{12}$  yerine saf su kullanılması durumunda elde edilen yağların bileşimi hem nitelik hem de nicelik olarak önemli ölçüde değişmiştir. Çizelge 4.5. ve Şekil 4.10'dan görüleceği üzere, çözücü olarak saf su kullanılması durumunda elde edilen yağların hem bileşik sayısı hem de miktarı çözücü olarak  $C_{10}H_{12}$  kullanıldığı duruma göre oldukça farklıdır. Çözücü olarak  $C_{10}H_{12}$  kullanıldığında yağların içerdiği bileşen sayısı yaklaşık 40-80 arasında değişirken, saf su kullanılması durumunda bileşen sayısı yalnızca 6'dır.

Çizelge 4.3. Elbistan linyiti ile gübrenin katalitik koşullarda sıvılaştırılması sonucunda elde edilen yağların G.C.-M.S. analizleri (Deney 1)

Pik No	Tutulma süresi (dk)	Muhtemel Bileşik Adı	Benzerlik (%)	Toplamdaki miktar (Bolluk, %)
1	3.96	Hexane	86	14.06
2	4.19	methyl-cyclopentane,	90	4.81
3	4.38	Cyclohexane	91	1.09
4	10.05	Tridecane	96	0.11
		Adecane	86	
5	10.46	2,6,10,14-tetramethyl-Hexadecane,	91	0.09
		Tetratriacontane	86	
6	10.77	Tetradecane	96	0.07
		Hexadecane	87	
		Pentadecane	86	
7	10.96	1-ethenyl-3-ethyl-benzene,	91	0.22
		1-methyl-indan,	90	
		(1-methyl-1-propenyl)-benzene,	87	
8	11.40	Pentadecane	97	0.16
		Octadecane	91	
		Heptadecane	87	
9	11.95	1,2,3,4-tetrahydro-naphthalene,	97	37.12
10	12.12	(2-methyl-1-butenyl)-benzene,	90	0.46
11	12.24	1,2,3,4-tetrahydro-1-methyl-naphthalene,	97	0.44
		1-methyl-4-(1-methyl-2-propenyl)-benzene,	90	
12	12.38	2,6,10,14-tetramethyl Pentadecane,	96	0.60
		5-propyl-tridecane,	91	
13	12.50	1,4-Dihydronaphthalene	95	0.50
		1,2-dihydro-naphthalene,	94	
		1,1a,6,6a-tetrahydro-cycloprop[a]indene,	90	
14	12.60	2,3-dihydro-4,7-dimethyl-1H-indene,	96	0.07
		2,3-dihydro-4,6-dimethyl-1H-indene,	94	
15	12.66	Heptadecane	95	0.30
16	12.95	2,3-dihydro-4-propyl-1H-indene,	91	0.64
17	13.07	2-ethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalene,	96	0.16

Çizelge 4.3. (devamı)

18	13.14	1,2,3,4-tetrahydro-5-methyl-naphthalene,	96	0.29
		1,2,3,4-tetrahydro-6-methyl-naphthalene,	92	
19	13.41	Octadecane	99	0.13
20	13.63	Azulene	87	25.79
		Naphthalene	87	
21	13.90	2-ethyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalene,	95	0.15
22	14.33	Nonadecane	98	0.10
		Octadecane	87	
		Heneicosane	87	
23	14.63	Naphthalene,		0.12
		1,2,3,4-tetrahydro-1-propyl-cyclopropane,	87	
24	14.74	Butylated hydroxytoluene	97	6.76
25	15.15	2-methyl-naphthalene,	95	2.22
		1-methyl-naphthalene,	94	
26	15.52	Eicosane	99	0.10
27	15.80	1-ethyl-naphthalene,	96	0.27
		2-ethyl-naphthalene,	95	
28	15.91	2,3,6-trimethyl-phenol,	95	0.14
		2,4,6-trimethyl-phenol,	95	
29	15.98	1-ethyl-naphthalene,	96	0.55
		2-ethyl-naphthalene,	93	
30	16.66	1,4-dimethyl-naphthalene,	89	0.10
		2,3-dimethyl-naphthalene,	89	
		1,7-dimethyl-naphthalene,	89	
31	17.03	1-propyl-naphthalene,	93	0.41
32	18.47	3,4-dihydro-1(2H)-naphthalenone,	90	0.13
		3,4-dihydro-1(2H)-naphthalenone,	90	
33	19.01	4-ethyl-phenol,	93	0.11
		2-ethyl-phenol,	90	
34	20.72	Tricosane	99	0.15
		Nonadecane	96	
		Octadecane	95	
35	21.23	2-methyl-1,1'-biphenyl,	96	0.13
		4-methyl-1,1'-biphenyl,	90	
36	22.03	Tetracosane	99	0.17
		Nonadecane	97	
		Octadecane	97	
37	22.91	1-Phenylethynyl cyclohex-1-ene	87	0.17
38	23.39	Pentacosane	97	0.26
		Heneicosane	96	
39	24.86	Hexacosane	94	0.16

Çizelge 4.3. (devamı)

40	26.52	Heneicosane	95	0.17
		Eicosane	95	
		Docosane	95	

---

Çizelge 4.4. Elbistan linyiti ile gübrenin katalitik koşullarda sıvılaştırılması sonucunda elde edilen yağların G.C.-M.S. analizleri (Deney 6)

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Muhtemel Bileşik adı	Benzerlik %	Toplamdaki miktar (Bolluk, %)
1	3.98	Hexane	86	1.88
2	4.03	Hexane	86	1.88
3	4.21	Methyl-cyclopentane,	91	5.67
4	4.27	Heptane	90	0.92
5	4.41	Cyclohexane	91	1.43
6	10.13	Tridecane	96	0.13
	28.82	Pentadecane	86	
	24.61	Tetradecane	86	
7	11.96	1,2,3,4-tetrahydro-naphthalene,	96	36.25
8	12.14	(1-ethyl-1-propenyl)-benzene,	90	0.48
9	12.26	1,2,3,4-tetrahydro-1-methyl-naphthalene,	97	0.42
		2,3-dihydro-1,3-dimethyl-1H-indene,	90	
10	12.44	2,3-dihydro-4,7-dimethyl-1H-indene,	97	0.54
11	12.52	1,1a,6,6a-tetrahydro-cycloprop[a]indene,	95	0.29
		1,4-Dihydronaphthalene	95	
		1,2-Dihydro-naphthalene	93	
12	12.62	2,3-Dihydro-4,7-dimethyl-1H-indene	96	0.09
13	12.67	1,2,3,4-tetrahydro-6- methyl-naphthalene	98	0.13
		1,2,3,4-tetrahydro-6- methyl-naphthalene	96	
14	12.97	2,3-dihydro-4-propyl-1H-indene	91	0.57
15	13.15	1,2,3,4-tetrahydro-5-methyl-naphthalene	93	0.13
16	13.63	Azulene	94	19.50
		Naphthalene	94	
17	13.72	1,2,3,4-tetrahydro-1-propyl-naphthalene	94	0.55
18	14.66	1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthalene	87	0.17
19	14.76	Butylated		3.78
		Hydroxytoluene	86	
20	15.17	2-methyl-naphthalene	95	0.97
		1-methyl-naphthalene	94	
21	15.83	1-ethyl-naphthalene	96	0.15
		2-ethyl-naphthalene	95	

Çizelge 4.4. (devamı)

22	15.93	2,4,6-trimethyl-phenol	91	0.22
		2,3,5-trimethyl-phenol	90	
23	16.00	1-ethyl-naphthalene	96	0.23
		2-ethyl-naphthalene	95	
24	18.49	3,4-dihydro-		0.26
		1(2H)-naphthalenone,	94	
25	20.06	1,2,3,4-tetrahydro		0.09
		1-naphthalenol,	86	
26	21.26	Eicosane	96	1.96
		Octadecane	93	
27	25.87	Eicosane	89	2.69
28	25.99	Docosane	90	1.52
		Nonadecane	90	
29	26.73	Nonahexacontanoic acid	91	1.84
		Tetracosane	91	
		Nonadecane	91	
30	28.64	Pentacosane	95	0.22

---



Çizelge 4.5. Elbistan linyiti ile gübrenin katalitik koşullarda sıvılaştırılması sonucunda elde edilen yağların G.C.-M.S. analizleri (Deney 8)

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Muhtemel Bileşik adı	Benzerlik %	Toplamdaki miktar (Bolluk, %)
1	3.96	3-methyl-hexane		39.61
2	4.01	Hexane	86	30.32
3	4.19	Methyl-cyclopentane	90	23.98
4	4.38	Cyclohexane	91	5.30
5	11.91	1,2,3,4-tetrahydro-Naphthalene	96	0.36
6	14.73	Butylated hydroxytoluene	98	0.44

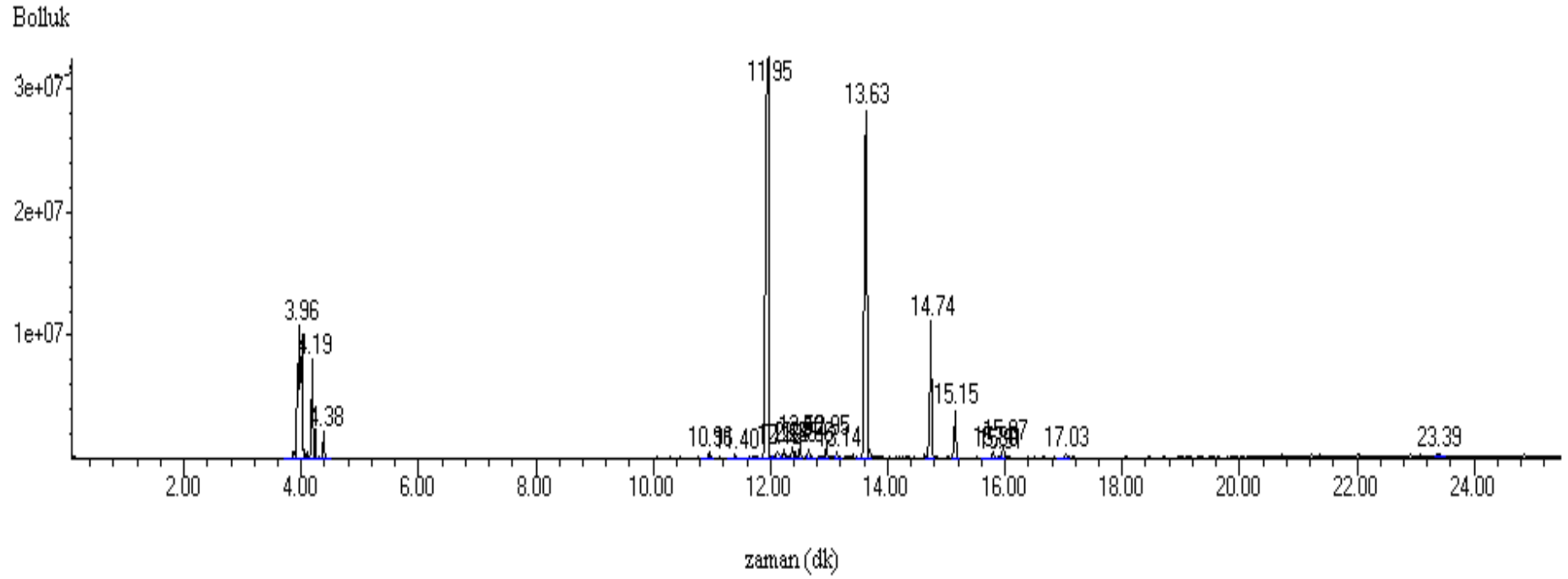
Çizelge 4.6. Elbistan linyiti ile gübrenin katalitik koşullarda sıvılaştırılması sonucunda elde edilen yağların G.C.-M.S. analizleri (Deney 13)

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Muhtemel Bileşik adı	Benzerlik %	Toplamdaki miktar (Bolluk, %)
1	3.97	Hexane	86	23.01
2	4.13	2-methyl-hexane,	86	0.33
3	4.19	Methyl-cyclopentane,	90	6.23
4	4.25	Heptane	90	1.18
5	4.31	1,3-dimethyl-cyclopentane,	91	0.14
		Cis-1,3-dimethyl-cyclopentane,	86	
		Trans-1,3-dimethyl-cyclopentane,	80	
6	4.38	Cyclohexane	91	1.57
7	10.96	1-Phenyl-1-butene	90	0.09
		(2-methyl-1-propenyl)-benzene,	90	
		1-methyl-indan,	90	
8	11.95	1,2,3,4-tetrahydro-naphthalene,	96	44.36
9	12.12	(2-methyl-1-butenyl)-benzene,	93	0.34
		.alpha.,.beta.,.beta.-trimethylstyrene	83	
		(1-ethyl-1-propenyl)-benzene,	83	
10	12.24	1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthalene,	97	0.31
		1,2,3,4-tetrahydro-1-methyl-naphthalene,	94	
		(2-methyl-1-butenyl)-benzene,	90	
11	12.42	2,3-dihydro-1H-indene,	97	0.34
		4,7-dimethyl-1H-indene,	95	
		2,3-dihydro-4,7-dimethyl-1H-indene,	94	
12	12.51	1,4-dihydronaphthalene	95	0.38
		1,2-dihydro-naphthalene,	94	
		Cycloprop[a]indene,		
		1,1a,6,6a-tetrahydro-acid	90	
13	12.65	1,2,3,4-tetrahydro-6-methyl-naphthalene,	95	0.23
14	12.95	1-Ethyl-1,2,3,4-tetrahydro naphthalene	94	0.45
15	13.61	Azulene	94	15.96
		Naphthalene	91	
16	13.69	1,2,3,4-tetrahydro-1-		0.41

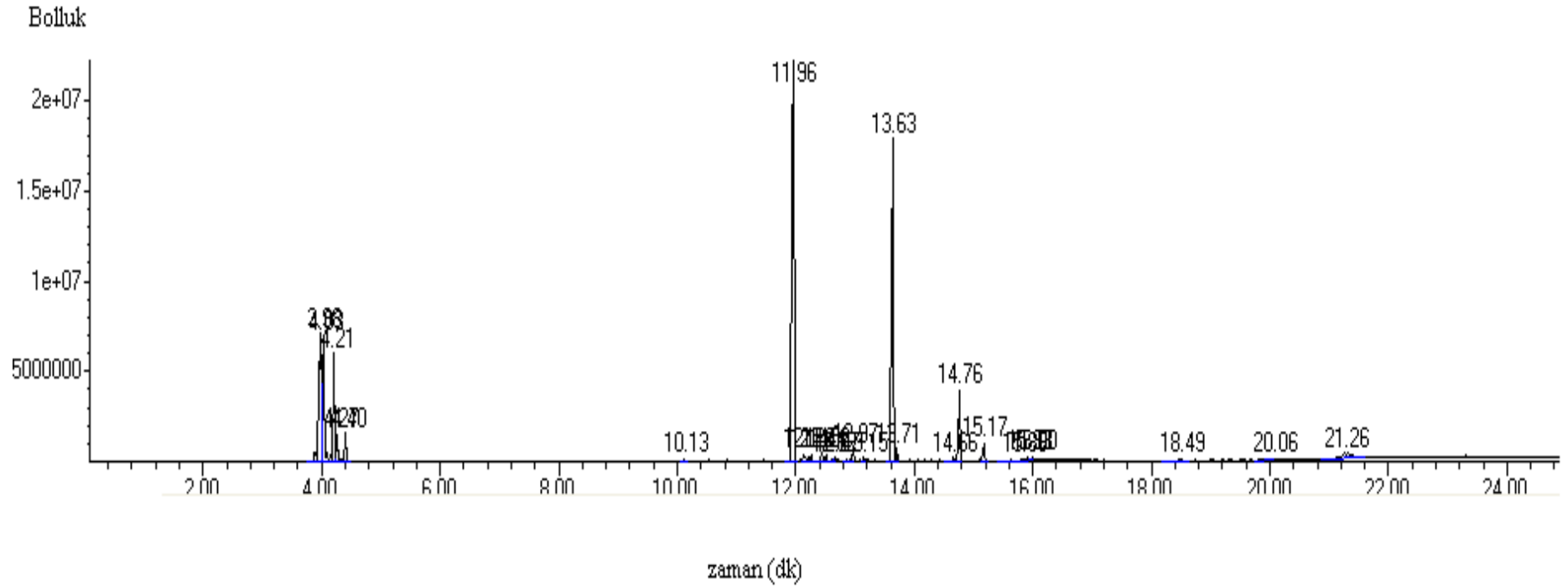
Çizege 4.6. (devamı)

17	14.63	propyl-naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1- propyl-naphthalene,	94 90	0.19
18	14.73	Butylated hydroxytoluene	86	3.23
19	15.15	1-methyl-naphthalene, 2-methyl-naphthalene,	94 94	
20	15.91	2,3,6-trimethyl-phenol, 2,4,6-trimethyl-phenol, 2,3,5-trimethyl-phenol,	95 94 92	
21	15.98	1-ethyl-naphthalene, 2-ethyl-naphthalene,	96 95	0.19
22	18.48	3,4-dihydro- 1(2H)-naphthalenone	95	0.25

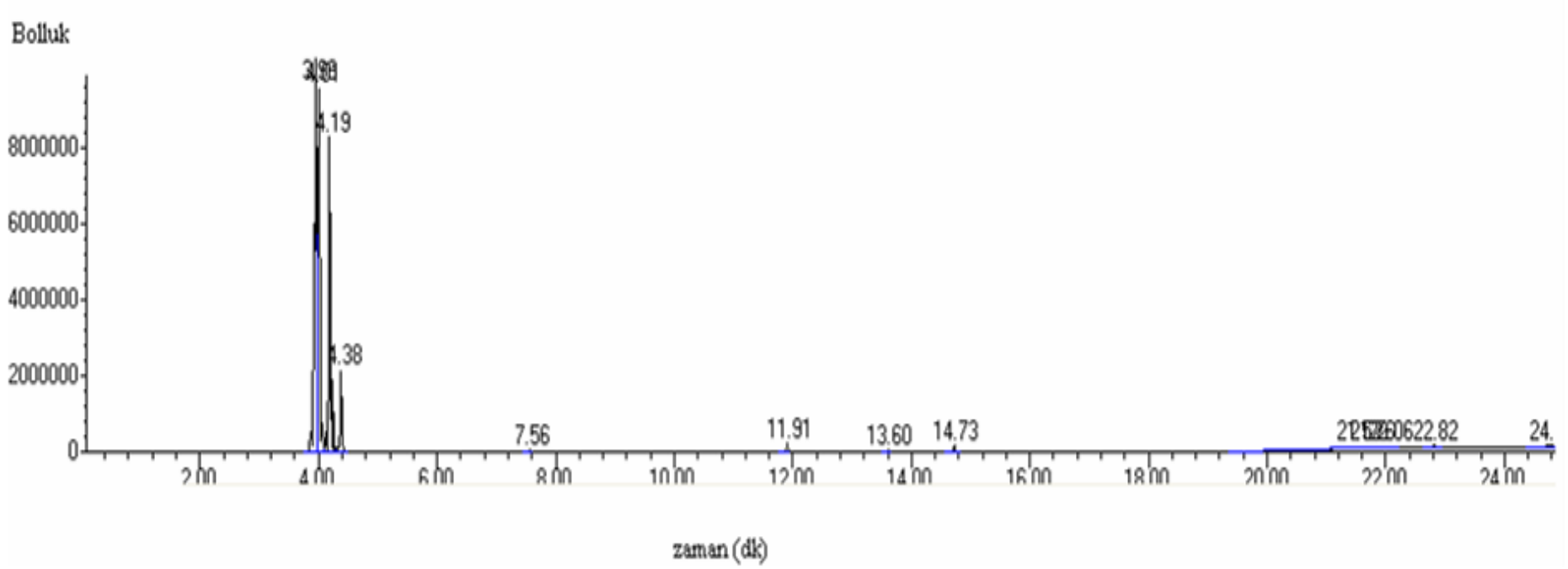
---



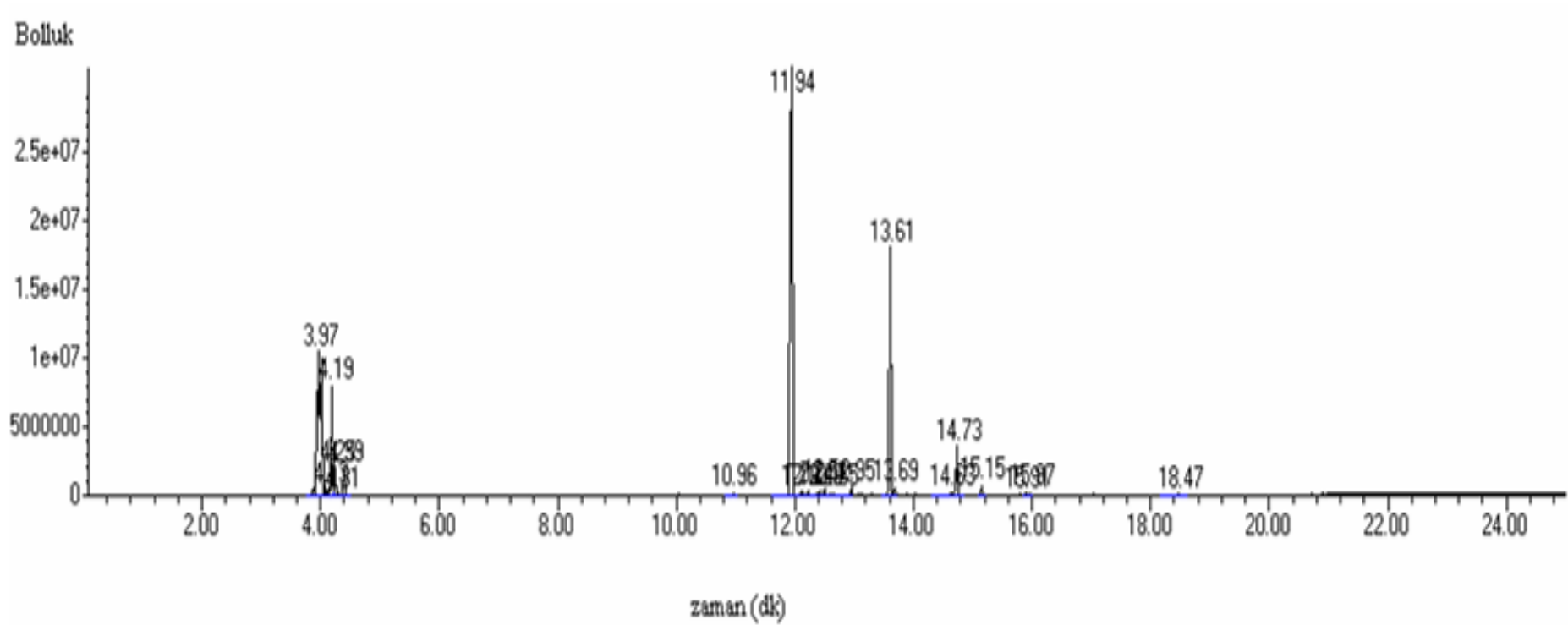
Şekil 4.8. Elbistan linyiti ile gübrenin katalitik koşullarda sıvılaştırılması sonucunda elde edilen yağların G.C.-M.S. kromatogramı (Deney 1)



Şekil 4.9. Elbistan linyiti ile gübrenin katalitik koşullarda sıvılaştırılması sonucunda elde edilen yağların G.C.-M.S. kromatogramı (Deney 6)



Şekil 4.10. Elbistan linyiti ile gübrenin katalitik koşullarda sıvılaştırılması sonucunda elde edilen yağların G.C.-M.S. kromatogramı (Deney 8)



Şekil 4.11. Elbistan linyiti ile gübrenin katalitik koşullarda sıvılaştırılması sonucunda elde edilen yağların G.C.-M.S. kromatogramı (Deney 13)

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada Elbistan linyiti ile çeşitli atıkların (gübre, atık plastik ve çay atığı) katalitik ve katalitik olmayan koşullardaki sıvılaştırma dönüşümleri tespit edilmeye çalışılmıştır. Katalizör olarak endüstriyel bir atık olan kırmızı çamur kullanılmıştır. Yapılan çalışma sonunda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

1. Elbistan linyiti ile atıkların birlikte kullanılarak sıvılaştırılması sonucunda elde edilen sıvılaştırma dönüşümleri, özellikle yağ+gaz dönüşümü yalnız linyit sıvılaştırmaya göre çok yüksektir.
2. En yüksek yağ+gaz dönüşümü linyit ve gübre birlikte kullanılarak yapılan sıvılaştırmada elde edilmiştir.
3. Katalizör derişiminin artması ile toplam dönüşümde önemli bir değişim olmazken, yağ+gaz dönüşümü %30.1'den %38.3'e artmıştır. %9 katalizör derişiminden sonra yağ+gaz dönüşümünde azalma, PAS ve AS dönüşümlerinde ise artış olmuştur. En uygun katalizör derişimi olarak %9 kırmızı çamur seçilmiştir.
4. Çözücü olarak aynı koşullarda  $C_{10}H_{12}$  ve saf su kullanılarak yapılan sıvılaştırmalar sonunda elde edilen hem toplam dönüşüm hem de yağ+gaz ve AS dönüşümleri birbirinden oldukça farklı, PAS dönüşümleri ise yaklaşık olarak birbirine eşit çıkmıştır. Sıvılaştırmada amaç önemli ölçüde yağ grubundaki bileşiklerin dönüşümünü artırmak olduğundan uygun çözücü olarak  $C_{10}H_{12}$  seçilmiştir.
5. Sıvı/katı oranının artması ile toplam dönüşümde önemli ölçüde bir değişim olmazken, yağ+gaz dönüşümü %15.5'den %38.3'e artmıştır. Bundan dolayı, en uygun sıvı/katı oranı olarak 3/1 seçilmiştir.
6. Atık miktarının artması ile toplam dönüşüm ve yağ+gaz dönüşümü önemli ölçüde artarken, PAS'de azalma ve AS dönüşümünde ise artış olmuştur. En uygun atık/liniyit oranı olarak 1/1 seçilmiştir.
7. Reaksiyon süresinin artması ile hem toplam dönüşüm hem de sıvılaştırma ürünleri dönüşümlerinde kısmi değişimler gözlenmiştir. Ancak, hem kömür ve atıktan radikal oluşumunu artırmak hem de oluşan radikallerin hidrojen ile etkin bir şekilde doyurulabilmesi için en uygun reaksiyon süresi olarak 60 dk seçilmiştir.



8. Elbistan linyiti ve gübre birlikte kullanılarak yapılan sıvılaştırma sonunda, 400 °C reaksiyon sıcaklığında elde edilen toplam, PAS ve AS dönüşümleri 350 °C'ye göre daha yüksektir. Yağ+gaz dönüşümünde ise kısmi bir azalma olmuştur. Ancak, özellikle linyitin daha etkin bir şekilde parçalanıp radikallere dönüşmesi için reaksiyon sıcaklığının en az 375 °C ve üzerinde olması gerektiğinde uygun sıcaklık olarak 400 °C seçilmiştir.

9. G.C.-M.S. analiz sonuçlarına göre, yağlar temel olarak C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> ve türevleri, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub> ve türevleri, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> ve türevleri, sikloheksan (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>), C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O, düz zincirli hidrokarbonlar gibi bileşenlerden oluşmaktadır.

## 5.2. Öneriler

Bu çalışmada, katalizör reaksiyon ortamına doğrudan ilave edilmiştir. Ancak, özellikle yağ dönüşümünü daha fazla artırmak için katalizör reaksiyon ortamına doğrudan değil, linyit ve atık karışımına yerinde (reaksiyon ortamında) veya önceden emdirilip ilave edilmelidir.

Bu çalışma inert gaz ortamında (N<sub>2</sub> gazı) yapılmıştır. Ancak, hem toplam dönüşüm hem de yağ dönüşümünü daha fazla artırmak için reaktif bir gaz (H<sub>2</sub> gazı) kullanılabilir.

Bu çalışmada elde edilen optimum proses parametreleri kullanılarak farklı bir linyit ile sıvılaştırma potansiyeli araştırılabilir.

## 6. KAYNAKLAR

- [1] Ö. Sönmez, “Kömür ve maseral gruplarının çeşitli çözücülerde şişme davranışları ve sıvılaştırma üzerine etkileri” Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Türkiye, 2006.
- [2] F.E. Huggins, *Overview of analytical methods for inorganic constituents in coal*, **International Journal of Coal Geology**, 50:1-4 (2002) 169-214.
- [3] C.R. Ward, *Analysis and significance of mineral matter in coal seams*, **Int. J. Coal Geol.**, 50:1-4 (2002) 135-168.
- [4] M. Sugano, K. Mashimo and T. Wainai, *Structural changes of lower rank coals by cation exchange*, **Fuel**, 78:8 (1999) 945-951.
- [5] E. Dorrestijn, L.J.J. Laarhoven, I.W.C.E. Arends, P. Mulder, *The occurrence and reactivity of phenoxyl linkages in lignin and low rank coal*, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 54:1-2 (2000) 153-192.
- [6] C. Galan, L.E.A. Berlouis and P.J. Hall, *The effects of electrochemical hydrogenation on coal structure: chemical and macromolecular changes*, 79:12 (2000) 1431-1438.
- [7] J.M.D. Tascón, *The international scenario of coal science*, **Fuel**, 79:5, (2000) 461-169.
- [8] H. Karaca, “Katalizör emdirme yöntemi ile bazı türk linyitlerinin sıvılaştırılması” Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Türkiye, 1998.
- [9] L. Ballice, R. Reimert, *Temperature-programmed co-pyrolysis of Turkish lignite with polypropylene*, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 65:2, (2002) 207-219.
- [10] T. Kaneko, K. Tazawa, N. Okuyama, M. Tamura and K. Shimasaki, *Effect of highly dispersed iron catalyst on direct liquefaction of coal*, **Fuel**, 79:3-4 (2000) 263-271.
- [11] W.L. Yoon, H.T. Lee, H. Chung, D.K. Lee, B.H. Lee, Y.H. Wi and C.Y. Kim, *First stage direct liquefaction of a subbituminous coal with oil-soluble metal naphthenates as dispersed catalyst precursors*, **Fuel**, 76:5 (1997) 497 405.
- [12] J. Li, J. Yang, Z. Liu, **Fuel Processing Technology**, *Hydrogenation of heavy liquids from a direct coal liquefaction residue for improved oil yield*, 90:4 (2009) 490-495.
- [13] X. Li, H. Hu, L. Jin, S. Hu, B. Wu, *Approach for promoting liquid yield in direct liquefaction of Shenhua coal*, **Fuel Processing Technology**, 89:11 (2008) 1090-1095.
- [14] B.H. Davis, *Overview of reactors for liquid phase Fischer–Tropsch synthesis*, **Catalysis Today**, 71:3-4 (2002) 249-300.
- [15] [http://www.pewclimate.org/projects/index\\_economics.cfm](http://www.pewclimate.org/projects/index_economics.cfm) (05.2009)
- [16] H. Karaca, *Effects of the coal liquefaction parameters on the removal of oxygen and the higher heating value of the soluble products*, **Energy Sources**, 27 (2005) 797-807.
- [17] H. Karaca, K. Ceylan, *Effects of the reaction conditions on the distribution of sulphur among the products of the catalytic dissolution of Turkish lignites*, **Fuel**, 81 (2002) 1767-1771.
- [18] O. Okuma, N. Okuyama, T. Hirano and K. Masuda, *Solvent de-ashing from heavy product of brown coal liquefaction using coal-derived naphtha*, **Fuel Processing Technology**, 60:2 (1999) 119-134.

- [19] F. Pinto, I. Gulyurtlu, L. S. Lobo and I. Cabrita, *Effect of coal pre-treatment with swelling solvents on coal liquefaction*, **Fuel**, 78:6 (1999) 629-634.
- [20] R. Yoshida, H. Ishiguro, H. Nagaishi, S. Honma, H. Narita, T. Yoshida, Y. Maekawa, Y. Mitarai and F. Mondragon, *Colombian coal liquefaction and its coprocessing with Venezuelan crude oil*, **Energy Conversion and Management**, 40:13 (1999) 1357-1364.
- [21] K. Hirano, M. Kouzu, T. Okada, M. Kobayashi, N. Ikenaga and T. Suzuki, *Catalytic activity of iron compounds for coal liquefaction*, **Fuel**, 78:15 (1999) 1867-1873.
- [22] Y. Shi, E.C. Orr, L. Shao, E.M. Eyring, *Pyrite removal from Illinois #6 coal by CrCl<sub>2</sub> reduction and effect of pyrite on the coprocessing of Illinois #6 coal with waste automotive oil*, **Fuel Processing Technology**, 59:2-3 (1999) 79-94.
- [23] V. Begon, S. B. Warrington, A. Megaritis, E. L. Charsley and R. Kandiyoti, *Composition of carbonaceous deposits and catalyst deactivation in the early stages of the hydrocracking of a coal extract*, **Fuel**, 78:6 (1999) 681-688.
- [24] X. Zhan, E.N. Givens, *Liquefaction catalysis of Wyodak coal impregnated with water soluble iron and molybdenum precursors*, **Catalysis Today**, 50:1 (1999) 141-148.
- [25] G. Matuschek, A.A. Kettrup, *Thermal analysis/mass spectrometry as a tool for studying environmental pollution by coal gasification*, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 51:1-2 (1999) 223-237.
- [26] H. Karaca, C. Koyunoğlu, *Co-liquefaction of Elbistan Lignite and Biomass. Part I: The Effect of the Process Parameters on the Conversion of Liquefaction Products*, **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, 32:6 (2010) 495-511.
- [27] <http://www.enerji.gov.tr/index.php?sf=webpages&b=kotur> (Mart-2009)
- [28] *Türkiye 16. kömür kongresi bildiriler kitabı*, TMMOB Zonguldak şubesi, Zonguldak, (2008).
- [29] M. Ersin “*Türkiye’de linyit kömürlerinin enerji kaynağı olarak önemi*” Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Türkiye, 2006.
- [30] Z.K. Telli, *Yakıtlar ve Yanma*, Palme, Ankara, 1998, 2-6.
- [31] Y.T. Shah, *Reaction Engineering İn Direct Coal Liquefaction*, Addison-Wesley, Canada, 1981, 89-366.
- [32] E.H. Şimşek “*Türk kömürlerinin mikrodalga enerji etkisiyle tetralindeki hidrojenasyonu*” Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Türkiye, 1997.
- [33] D.F. Payne, P.J. Ortoleva, *A model for lignin alteration—Part I: A kinetic reaction network model*, *Organic Geochemistry*, 32:9 (2001) 1073-1085.
- [34] C.J. Karr, *Analytical Methods for coal and coal product*, 1978.Vol. I . Academic Press.
- [35] J.A. Lepinski, U.S-India Coal Working Group Meeting, Washington, DC, Nov. 18, (2005), pp.3-11.
- [36] E.C. Mangold, *Coal Liquefaction and Gasification Technologies*, Ann. Arbor Science, Ann Arbor , USA, 1982, 2.25.
- [37] A.D. Bianco, N.Panariti, B. Prandini, P.L. Beltrame and P. Carniti, *Thermal cracking of petroleum residues: 2. Hydrogen-donor solvent addition*, **Fuel**, 72:1 (1993) 81-85.
- [38] H. Schultz, H.B. Booher, J.W. Adkins and A.W. Wells, *Distribution of some trace elements in the H-Coal process development unit*, **Fuel**, 64:2 (1985) 273-278.

- [39] C. Song, K. Hanaoka and M. Nomura, *Short contact-time pyrolytic liquefaction of Wandoan subbituminous coal and catalytic upgrading of the SCT-SRC*, **Fuel**, 68:3 (1989) 287-292.
- [40] F.X. Ding, S.H. Chiang, G.E. Klinzing, *Hydrogen solubility in coal liquid (SRC-II)*, **Fuel**, 64:9 (1985) 1301-1305.
- [41] R.V. Nalitham, J.M. Lee, C.W. Lamb and T.W. Johnson, *Two-stage coal liquefaction process performance with close-coupled reactors*, **Fuel Processing Technology**, 17:1 (1987) 13-27.
- [42] <http://www.wvcoal.com/component/content/article/20-myblog/1073.html> (Ocak-2010)
- [43] K. Hirano, *Outline of NEDOL, coal liquefaction process development (pilot plant program)*, **Fuel Processing Technology**, 62:3 (2000) 109-118.
- [44] <http://www.petroturk.com/?pid=1052> (Ocak-2010)
- [45] [http://www.lojistikhaber.com/news.asp?news\\_id=1584](http://www.lojistikhaber.com/news.asp?news_id=1584) (Ocak-2010)
- [46] <http://www.hydrocarbons-technology.com/projects/shenhua/> (Ocak-2010)
- [47] Z. Gao, W. Huang, L. Yin and K. Xie, *Liquid-phase preparation of catalysts used in slurry reactors to synthesize dimethyl ether from syngas: Effect of heat-treatment atmosphere*, **Fuel Processing Technology**, 90:12 (2009) 1442-1446.
- [48] G. Yu, Y. Xu, X. Hao and Y. Li and G. Liu, *Process analysis for polygeneration of Fischer–Tropsch liquids and power with CO<sub>2</sub> capture based on coal gasification*, **Fuel**, In Press, (2010).
- [49] A.P. Steynberg, M.E. Dry, B.H. Davis and B.B. Breman, *Chapter 2 Fischer Tropsch Reactors*, **Studies in Surface Science and Catalysis**, 152 (2004) 64-195.
- [50] M. Nuzzi, B. Marcandalli, *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.
- [51] T. Yokono, S. Shibata, C.M. Ung, H. Hattori, K. Tanabe and Y. Sanada, *Dehydrogenation activities of coal liquefaction catalysts on various ranks of coals*, **Fuel**, 61:10 (1982) 894-898.
- [52] B.A. Farnand, S. Coulombe, G.T. Smiley and C. Fairbridge, *A rapid method for monitoring the hydrodeoxygenation of coal-derived naphtha*, **Fuel**, 67:1 (1988) 147-149.
- [53] P.J. McKeough, *Oxygen removal during the direct liquefaction of low-rank materials: stoichiometric considerations*, **Fuel**, 62:4 (1983) 445-449.
- [54] I. Mochida, K. Sakanishi, Y. Korai and H. Fujitsu, *Two-stage hydrodenitrogenation of heavy distillate in a coal liquid*, **Fuel**, 65:5 (1986) 633-635.
- [55] J.J. Eisch, L.E. Hallenbeck and M.A. Lucarelli, *Desulphurization and denitrogenation of SRC liquids by transition metals on solid supports*, **Fuel** 64:4 (1985) 440-442.
- [56] I. Mochida, R. Sakata and K. Sakanishi, *Effects of deashing and low-pressure hydrogen on hydrogen transferring liquefaction at reduced solvent/coal ratio*, **Fuel**, 68:3 (1989) 306-310.
- [57] D.L. Cillo, G.J. Stiegel, R.E. Tischer and N.K. Narain, *Hydroprocessing of nondeashed coal-derived residuum: Evaluation of catalyst performance*, **Fuel Processing Technology**, 13:1 (1986) 65-76.

- [58] K. Miura, K. Mae, R. Ashida, T. Tamura and Takayuki Ihara, Dewatering of coal through solvent extraction, **Fuel**, 81:11-12 (2002) 1417-1422.
- [59] O. Okuma, K. Mae, T. Hirano and Y. Nakako, *Heat transfer characteristics of Brown coal-solvent slurry in a dewatering process*, **Fuel Processing Technology**, 23:2 (1989) 117-132.
- [60] İ. Özyurt, *Biyokütle atık madde olarak ayçiçeği çekirdeği kabuklarının sıvılaştırılması ve elde edilen ürünlerin analizi*, Yüksek lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Türkiye, 2006.
- [61] *Türkiye'nin Yenilenebilir Enerji kaynakları*, Türkiye Çevre Vakfı Yayını, Önder Matbaa, 2006, 54.
- [62] E.D. Larson, R. Tingjin, *Synthetic fuel production by indirect coal liquefaction*, **Energy for Sustainable Development**, 7:4 (2003) 79-102.
- [63] N. Kosaric, J. Velikonja, *Liquid and gaseous fuels from biotechnology: challenge and opportunities* **FEMS Microbiology Reviews**, 16:2-3 (1995) 111-142.
- [64] B. Kaçar, A.V. Katkat, *Gübreler ve Gübreleme tekniği*, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, 2007, 2.
- [65] A. Demirbas, *Biorefineries: Current activities and future developments*, **Energy Conversion and Management**, 50:11 (2009) 2782-2801.
- [66] A.K. Sharma, *Equilibrium and kinetic modeling of char reduction reactions in a downdraft biomass gasifier: A comparison*, **Solar Energy**, 82:10 (2008) 918-928.
- [67] A. Alçiçek H. Demiruluş, *Çiftlik gübrelerinin biyogaz teknolojisinde kullanılması*, **Ekoloji Dergisi**, 13:3 (1994).
- [68] B. Kaçar, *Yapraktan Bardağa*, T.C. Ziraat Bankası Kültür Yayınları, 23.
- [69] A. Demirbaş, *Briketleme İşlemi Yoluyla Çay Atıklarının Değerlendirilmesi*, **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, 21:3 (1999) 215-220.
- [70] S. Arcak, A.C. Kütük, K. Haktanır ve Gökhan Çaycı, *Çay atıklarının toprakta enzim aktivitesi venitrifikasyon üzerine etkileri*, **Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi**, 3:3 (1997).
- [71] <http://www.rizedeyiz.com/modules.php?name=News&file=article&sid=14026> (Haziran-2009)
- [72] A.C. Kütük, G. Çaycı ve A. Baran, *Çay Atıklarının Bitki Yetiştirme Ortamı Olarak Kullanılabilme Olanakları*, 1:1 (1995) 35-40.
- [73] A. Çağlar, *Çay atığının katalitik pirolizi sıvı ürün verimi üzerine katalizörlerin etkisi*, Gazi Üniversitesi Ankara, 2004,12
- [74] E. Yagmur, M. Ozmak ve Z. Aktas, *A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy*, **Fuel**, 87:15-16 (2008) 3278-3285.
- [75] E Gülbaran, *Organik sınai kimya ve plastik teknolojisi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Türkiye, İstanbul, 1974.
- [76] C. Hanoğlu, M. Sağlam, M. Yüksel, L. Ballice, *Plastiklerin geri kazanılması*, **Ekoloji Dergisi**, 15:6 (1995).
- [77] [http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi138/d138\\_5863.pdf](http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi138/d138_5863.pdf) (Mayıs-2009)
- [78] M. Luo, C.W. Curtis, *Two stage coprocessing of coal with model and commingled waste plastics mixtures*, **Fuel Processing Technology**, 59:2-3 (1999) 163-187.

- [79] L. Wang, P. Chen, *Development of first-stage co-liquefaction of Chinese coal with waste plastics*, **Chemical Engineering and Processing**, 43:2 (2004) 145-148.
- [80] S.M. Al-Salem, P. Lettieri and J. Baeyens, *The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals*, **Progress in Energy and Combustion Science**, 36:1 (2010) 103-129.
- [81] M. Acar, “*Kırmızı çamurun değerlendirilmesi*” Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Türkiye, 1997.
- [82] Y. Çengeloğlu, “*Kırmızı çamurun değerlendirilmesi*” Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Türkiye, 1991.
- [83] <http://www.odevsitesi.com/odev.asp?odevno=86328> (Eylül-2009)
- [84] J.A. Legarreta, B.M. Caballero, I. Marco, M.J. Chomón and P.M. Uría, *Comparison of the effect of catalysts in coal liquefaction with tetralin and coal tar distillates*, **Fuel**, 76:13 (1997) 1309-1313.
- [85] A. Eamsiri, W.R. Jackson, K.C. Pratt, V. Christov and M. Marshall, *Activated red mud as a catalyst for the hydrogenation of coals and of aromatic compounds*, **Fuel**, 71:4 (1992) 449-453.
- [86] K.C. Pratt, V. Christoverson, *Hydrogenation of a model hydrogen-donor system using activated red mud catalyst*, **Fuel**, 61:5 (1982) 460-462.
- [87] A. Baysar, A. Künkül, A.M. Yüceer, A. Ekmekyapar, XI. Ulusal Kimya Kongresi, Van, Haz. 16-20, (1997), sf. 324.
- [88] B.Bulut, *Tarıma dayalı alternatif yakıt kaynaklarından biyoetanol ve türkiye için en uygun biyoetanol hammaddesi seçimi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Türkiye, 2006.
- [89] N. Usta, A.H. Çon, S.G. Özkal, E. Uğuzdoğan, B. Aydoğan, Ö. Can ve E. Öztürk, *Dizel Motorlar İçin Yenilenebilir Alternatif Biyodizel Yakıt Geliştirilmesi*, TÜBİTAK, No: 104M256.
- [90] F. Taner, *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.
- [91] <http://www.biyogaz.com/bgn.htm> (Ocak-2010)
- [92] A. Warren, M.E. Halwagi, *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.
- [93] N.H. Tran, J.R. Bartlett, G.S.K. Kannangara, A.S. Milev, H. Volk and M.A. Wilson, *Catalytic upgrading of biorefinery oil from micro-algae*, **Fuel**, 89:2 (2010) 265-274.
- [94] M. Sugano, H. Andoh, M. Tsubosaka, K. Tanaka, K. Hirano and K. Mashimo, *Effects of coal rank and reaction conditions upon coprocessing coal with waste tyre*, **Fuel**, 88:12 (2009) 2437-2441.
- [95] T. Ren, M.K. Patel, *Basic petrochemicals from natural gas, coal and biomass: Energy use and CO<sub>2</sub> emissions Resources*, **Conservation and Recycling**, 53:9 (2009) 513-528.
- [96] T. Ren, B. Daniëls, M.K. Patel and K. Blok, *Petrochemicals from oil, natural gas, Coal and biomass: Production costs in 2030–2050*, **Resources, Conservation and Recycling**, 53:12 (2009) 653-663.

- [97] H. Karaca, 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.
- [98] C. Xu, T. Etcheverry, *Hydro-liquefaction of woody biomass in sub- and super critical ethanol with iron-based catalysts*, **Fuel**, 87:3 (2008) 335-345.
- [99] S. Ordóñez, F. V. Díez, H. Sastre, *Hydrodechlorination of tetrachloroethylene over sulfided catalysts: kinetic study*, **Catalysis Today**, 73:3-4 (2002) 325-331.
- [100] M. Sugano, K. Shimodaira, K. Hirano, K. Mashimo, *Additive effect of cobalt exchanged coal on the liquefaction of subbituminous coal*, **Fuel**, 86:14 (2007) 2071-2075.
- [101] E.J. Kuhlmann, D.Y. Jung, R.P. Guptill, C.A. Dyke, H.K. Zang, *Coal liquefaction using a hydrogenated creosote oil solvent: H-atom transfer from hydrogen donor components in the solvent*, **Fuel**, 64:11 (1985) 1552-1557.
- [102] H. Huang, K. Wang, M.T. Klein and W.H. Calkins, *Kinetics of thermal and catalyzed coal liquefaction at very short reaction times using a novel batch reactor and thermogravimetric analysis*, **Coal Science and Technology**, 24 (1995) 1207-1210.
- [103] O. Okuma, K. Masuda, N. Okuyama and T. Hirano, *Solvent de-ashing from heavy product of brown coal liquefaction using toluene:: 2. concentration and separation of ash with a continuous de-ashing system*, **Fuel Processing Technology**, 56:3 (1998) 229-241.
- [104] H. Karaca, K. Ceylan, *Bazı Türk Linyitlerinin Katalitik Sıvılaştırılması, İnönü Üniversitesi Araştırma Fonu, İ.Ü.A.F.96/14*, (1999).
- [105] A.C. Vosloo, *The Future of Methane and Coal to Petrol and Diesel Technologies*, **Future Energy**, (2008) 77-91.
- [106] W.L. Yoon, H.T. Lee, I.C. Lee, I.S. Choi and W.K. Lee, *Investigation of effect of solvent quality on Indonesian subbituminous coal liquefaction under short contact time conditions*, **Fuel**, 69:8 (1990) 962-965.
- [107] P.N. Kuznetsov, J. Bimer, P.D. Salbut, E.D. Korniyets, L.I. Kuznetsova and C.E. Snape, *The nature of the synergistic effect of binary tetralin-alcohol solvents in Kansk-Achinsk brown coal liquefaction*, **Fuel Processing Technology**, 50:2-3 (1997) 139-152.
- [108] H. Karaca, S. Akın, Ö.E. Kartal ve B. Hasçakır, *Niğde Ulukışla Bitümlü şistin'in Kesikli bir reaktörde Katalitik ve Katalitik olmayan koşullarda sıvılaştırılması*, TÜBİTAK, No: 104M181 (2007).
- [109] R. Kandiyoti, A.A. Herod and K.D. Bartle, *Coal and Biomass: The Study of Solid Fuels and their Utilization*, **Solid Fuels and Heavy Hydrocarbon Liquids**, (2006) 1-12.
- [110] K.H.V. Heek, B.O. Strobel and W. Wanzl, *Coal utilization processes and their application to waste recycling and biomass conversion*, **Fuel**, 73:7 (1994) 1135-1143.

## **ÖZGEÇMİŞ**

Cemil Koyunoğlu, 1997 yılında Antalya Gazi Lisesi'nden mezun oldu. 1998 yılında Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde 2 yıl İngilizce hazırlık, 2 yılda örgün eğitim aldıktan sonra Kimya Mühendisliği tercihinden dolayı kazandığı İnönü Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitimine başladı ve Şubat 2007'de mezun oldu. Eylül 2008'de İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Programında Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Ocak 2010'dan itibaren Yalova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı.