

TÜRKİYE'DE KÖMÜR

Mesut Karta

1. GİRİŞ

Dünya birincil enerji arzı 1973 ve 2011 yılları arasındaki 38 yılda iki kattan fazla artarak 2011 yılı itibariyle 13.113 mtep (milyon ton eşdeğer petrol) düzeyine ulaşmıştır. 2011 yılındaki artış oranı bir önceki yıla göre %3,1 düzeyindedir. 1973-2011 yılları arasındaki dönemde; petrolün payı %46,0'dan %31,5'e düşerken, doğal gazın payı %16'dan %21,3'e, nükleer enerjinin payı %0,9'dan %5,1'e ve hidrolik dâhil yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının payı ise %1,9'dan %3,3'e yükselmiştir (IEA 2013a, s.6). Aynı dönemde kömürün payı 4,2 puan artışla %24,6'dan %28,8 düzeyine ulaşmıştır. 2011 yılında dünyadaki toplam kömür arzı ise bir önceki yıla göre %8,8 düzeyindeki yüksek bir artışla 3.777 mtep olarak gerçekleşmiştir. Son yıllardaki tüketim artış hızlarıyla, kömürün, birkaç yıl içerisinde petrolün tahtını ele geçirmesi kaçınılmaz görünmektedir [1].

Kömür, endüstriyel açıdan değerli olan hem organik hem de inorganik bileşikler içermektedir. Bu nedenle kömürlerden katı ve sıvı yakıt veya kimyasal hammadde üretebilmek için dünyada değişik prosesler denenmektedir. 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. Doğrudan sıvılaştırma, kömürün moleküler yapısını mümkün olduğu kadar bozmaksızın hidrojenle zenginleştirip daha küçük moleküllü bileşiklerin elde edilmesidir [2]. Doğrudan kömür sıvılaştırma yöntemi ile sıvı yakıt eldesin de 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, hekzanda (C_6H_{14})

çözünemeyenler) → yağlar (C_6H_{14} 'da çözünenler) reaksiyon mekanizması önerilmektedir. 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. Bugüne kadar yapılan sıvılaştırma çalışmalarında genellikle linyitler kullanılmıştır. Çünkü, linyitlerin H/C oranı, yüksek ranklı kömürlere nazaran daha yüksek olduğundan sıvılaştırma sırasında H_2 gazı ihtiyacı daha düşük olacaktır [3].

Bu çalışmada Elbistan linyiti, torf ve atık pirina türlerinin ayrı ayrı inert atmosfer ve katalitik olmayan koşullarda çözücü ekstraksiyonu yöntemiyle sıvılaştırılması denenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Kömürün Tanımı

Yeterli miktarlarda yanıcı organik bileşikler ihtiva eden, doğal halde veya bazı değişimlerden sonra yakacak olarak kullanılabilen kayalara “mineral yakıtlar” adı verilir. Mineral bir yakıt olan kömür, değişik oranlarda organik ve inorganik maddeler içeren tortul bir kayadır. Kömürdeki organik maddeler kömürün işe yarayan kısımlarını oluştururken, katı inorganik maddeler kömür teknolojisi yönünden yararlı değildirler ve bunların yıkama yöntemleriyle mümkün olduğu oranda kömürden uzaklaştırılmasına çalışılır. Kömür yandığı zaman, içinde bulunan katı inorganik maddelerden bir kısmı kül haline gelirken, bir kısmı da ayrışarak veya oksitlenme sonucu SO_2 , CO_2 , Cl vb. gibi gazların çıkışına yol açar [4].

Kömür yanabilen sedimanter organik bir kayadır. Kömür başlıca karbon, hidrojen ve oksijen gibi elementlerin bileşiminden oluşmuş olup, diğer kaya tabakalarının arasında damar haline uzunca bir süre (milyonlarca yıl) ısı, basınç ve mikrobiyolojik etkilerin sonucunda meydana gelmiştir. Kömür, karbon yönünden zengin (% 65-95 arasında) tabii bir cisimdir. Bileşiminde ayrıca kükürt, demir oksit, alüminyum, kireç, silisyum, oksijen, hidrojen vb. bulunur. Kömürler, gerek meydana geliş zamanları, gerekse bileşimlerindeki karbon miktarı yönünden birbirinden ayrılırlar. Meydana gelişleri eski olan kömürlerin ısıtma değeri de o oranda yüksektir.

Kömürdeki varlığı düşünülen molekül tipleri, bunların büyüklükleri, molekül ağırlıkları, ısı, katalizör ve çözücü karşısındaki davranışları çok önemlidir.

Kömür içerisindeki azot, genellikle aromatik heterosiklik yapılarda, pirolük ve piridinik şekillerde sırasıyla beş halkalı ve altı halkalı yapılar

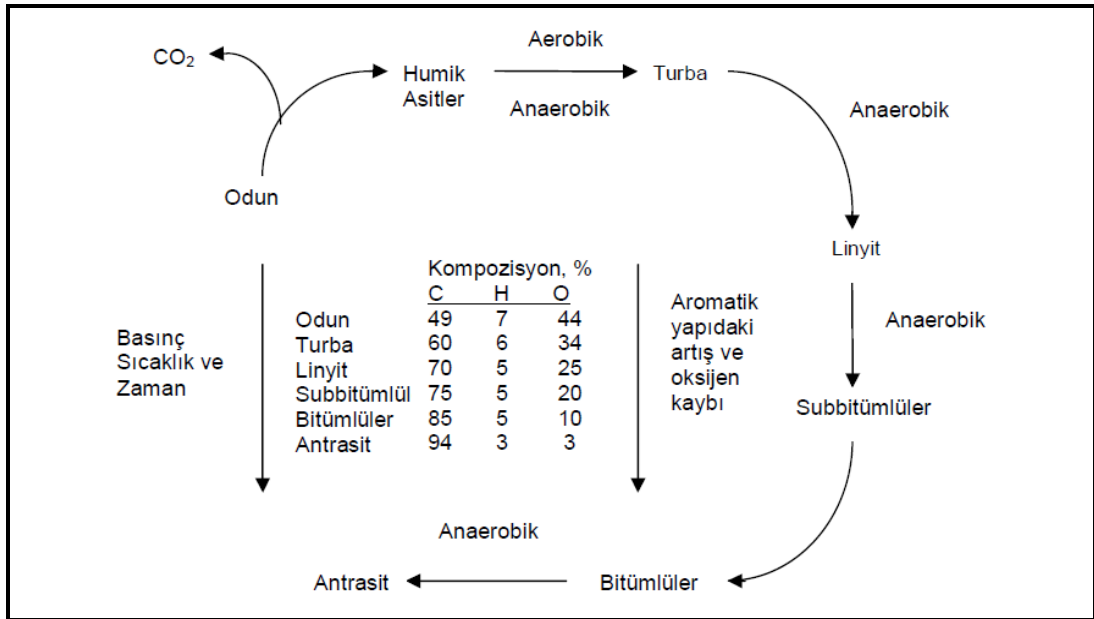
şeklinde bulunur. (VanKrevelen, 1961; Berkowitz, 1985; Given, 1984; Burchill ve Welch, 1989). Kömür içerisindeki kükürt, hem organik hem de inorganik şekilde mevcuttur. İnorganik kükürt genelde pirit şeklinde, az bir miktarı ise sülfatlar şeklinde bulunur. Organik kükürt ise tiyofenik heterosiklik ve alifatik sülfidler şeklinde bulunur (Hayatsu ve ark., 1978). Kömür içerisindeki oksijen miktarı kömürün derecesine göre değişir. Kömürün kömürleşme derecesi yükseldikçe oksijen içeriği azalır (Mott, 1942-1943; Retcofsky, 1982). Kömürdeki karbon hem aromatik, hem alifatik biçimdedir. Aromatik karbon oranı, kömürün kömürleşme derecesine bağlı olarak yaklaşık %50'den (linyitlerde), % 86'ya kadar (az uçucu bitümlü kömürlerde) artar (Whitehurst, 1980) [5].

2.2. Kömür Oluşumu ve Yapısı

Kömürü meydana getiren ana eleman karbondur ve kömürün oluşumu karbon çevrimiyle yakından ilişkilidir. Kömür; uygun ortamlarda, bataklıklarda bozunma ve çürümeden kurtulan bitki kalıntı birikimlerinin, zamanla biyokimyasal ve fiziksel etkilerle değişimi sonucu oluşur [4]. 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 [6].

Önceleri turba olarak adlandırılan ve kömürlerin ataları olarak bilinen bu organik maddeler zamanla daha koyu renklere sahip olur ve daha sert yapıya sahip olurlar. Sıcaklık ve basınç şartlarının bu kütlelere etkimesi sonucu, bu ortamdan, sırasıyla önceleri (turbadan-taşkömürü aşamasına

kadar) su ve su buharı, karbon dioksit (CO₂), (O₂) ve en ileri aşamalarda hidrojen (H₂) (antrasit aşamasında) uzaklaşır. Tabii ki bu süreçte ideal şartlar ve ortamın ısısal şartlarının uzun bir dönem içerisinde (binlerce yıl) baskın olması ve artması gerekmektedir. Yer kürenin sıcaklığı her 30 metrede 10°C artmaktadır. Şüphesiz sıcaklık artışı ideal ve normal şartlar için geçerlidir. Bu şartların dışında (volkanik faaliyet, fay hareketleri, radyoaktif elementlerin bulunduğu ortamlarda) yer kürenin sıcaklığı olağanüstü bir şekilde ve normalden çok fazla bir şekilde artmaktadır. Yer kürenin sıcaklığı arttıkça önceleri "turba" olarak adlandırılan ama kömür sayılmayan bu organik madde, önce "linyit" daha sonra "alt bitümlü kömür", sonra "taşkömürü", "antrasit" ve en sonunda şartlar uygun olursa "grafit" e dönüşür. Bu ilerleyen olgunlaşma sürecine "Kömürleşme ("Coalification")" denmekte, her seviyeye de "kömürleşme derecesi" (Rank)" denmektedir [5]. Kömürleşme süreci Şekil 2.1.'de şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.1 Kömürleşme sürecinin şematik gösterimi (Speight, 1983)

Antrasit: En eski ve karbon yönünden en zengin kömür çeşididir. Meydana geliş tarihî 300 milyon yıl geriye dayanan antrasitteki karbon yüzdesi 90-95'i bulur.

Taşkömürü: Antrasit kadar eski olmamakla beraber 200-250 milyon yıllık bir geçmişe sahip olduğu tahmin edilmektedir. Karbon yüzdesi 80- 90'ibulur.

Linyit: Daha oluşumunu tamamlamamış kömürlerdendir. Tahminen 60 milyon yıl önce meydana gelmeye başlayan linyitte su ve bu arada bir çok yabancı madde de bulunmaktadır. Karbon yüzdesi 65–70 kadardır.

Turba: Bu kömüre daha çok bataklık yerlerde rastlanmaktadır. İçindeki su miktârı yüksektir. Karbon yüzdesi ise 60'ı geçmez. Turba, henüz karbonlaşma safhasını tamamlamamış genç kömürlerdendir.

Grafit: Grafit, karbon denilen kimyevî maddenin, tabiatta bulunan saf durumudur. Elmas da saf bir karbon olduğu halde aralarındaki fark grafitin kristalsiz bir yapıya sahip oluşudur. Grafit, ark lambası kömürlerinin yapımında ve yağlama maddelerinde kullanılır. Kil ile belirli bir oranda karıştırılırsa, kalem ucu yapımına yarayan bir madde elde edilir.

Kok: Kok, gerçek anlamda bir kömür değildir. Tabiatta serbest olarak bulunmaz, fabrikalarda taşkömürünün içindeki gazların çıkartılmasından sonra elde edilen kömürdür. Gerek ev sobalarında, gerek yüksek fırınlarda ısıtma amacıyla kullanılır. Çelik alaşımlarında çeliğin içine gerekli karbonu verme işleminde de faydalanılır [5].

Çizelge 2.1 Kömürde bulunan önemli mineraller [7].

Mineral	Bileşimi
Quartz	SiO_2
Kristobalit	SiO_2
Tridimit	SiO_2
Metakaolin	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
Mullit	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$
Albit	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Anortit	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
Sanidin	KAlSi_3O_8
Korundum	Al_2O_3
Pirohitit	$\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$
Oldamit	CaS
Anhidrit	CaSO_4
Aragonit	CaCO_3
Vaterit	CaCO_3
Portlandit	Ca(OH)_2
Lime	CaO
Periklas	MgO
Wuestit	FeO
Hematit	Fe_2O_3
Magemit	Fe_2O_3
Magnetit	Fe_2O_3
Spinel	MgAl_2O_4
Magnesyoferrit	MgFe_2O_4
Kalsiyumferrit	CaFe_2O_4
Srebrodolskit	$\text{Ca}_7\text{Fe}_7\text{O}_5$
Brownmillerit	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$
Wollastonit	CaSiO_3
Gehlenit	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$
Merwinit	$\text{Ca}_3\text{Mg(SiO}_4)_2$
Melilit	$\text{Ca}_4\text{Al}_{12}\text{MgSi}_3\text{O}_{14}$
Witlokit	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

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 [3].

Çizelge 2.2 Esmer kömürlere ait maseraller [6]

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

2.3. Kömürlerin Sınıflandırılması

Kömürleşme süreci ve yataklanma, nem içeriği, kül ve uçucu madde içeriği, sabit karbon miktarı, kükürt ve mineral madde içeriklerinin yanı sıra jeolojik, petrografik, fiziksel, kimyasal ve termik özellikler yönünden kömürler çok çeşitlilik gösterirler. Bu durum birçok ülkede kömürlerin birbirine benzer özellikler ve yakın değerler temelinde sınıflandırılmasını zorunlu kılmıştır. Kömür üretimi, kullanımı ve teknolojisinde ileri ülkeler öncelikle kendi kömürlerinin özelliklerine göre bir sınıflama yaptıkları gibi uluslararası genel bir sınıflama için ortak standartlar da geliştirmişlerdir. Değişik tipte kömürlerin kullanım amaçlarına göre uluslararası sınıflandırılmasında; ilk olarak 1957 yılında çeşitli ülkelerden üyelerin oluşturduğu Uluslararası Kömür Kurulunca birçok ülkeden temin edilen numuneler üzerinde yapılan çalışmalar, Uluslararası Standartlar Örgütü (ISO) tarafından da desteklenerek genel bir sınıflama yapılmıştır. Bu sınıflamada; kalorifik değer, uçucu madde içeriği,

sabit karbon miktarı, koklaşma ve kekleşme özellikleri temel alınarak sert (taşkömürü) ve kahverengi (alt-bitümlü ve linyit) kömürler olarak iki ayrı sınıfa ayrılmıştır [1].

2.3.1. Sert Kömürler (Taşkömürü-Hard Coal)

Nemli ve külsüz bazda 24 MJ/kg (5700 kcal/kg) üzerinde kalorifik değere haiz olan kömürdür. Uçucu madde içeriği, kalorifik değer ve koklaşma özelliklerine göre alt sınıflara ayrılır.

2.3.2. Kahverengi kömürler (Brown Coal)

Nemli ve külsüz bazda 24 MJ/kg. (5700 kcal/kg) altında kalorifik değere haiz olan kömürdür. Toplam nem içeriği ve kalorifik değere göre alt sınıflara ayrılırlar

Kömür üretimi ve ticaretinde IEA/OECD tarafından bu iki kategori kullanılmaktadır. IEA/OECD kömür istatistiklerinde 1978 yılından itibaren kömür pazar analizleri ve tahminlerinde bu iki kategori alt sınıflara bölünmektedir.

Koklaşabilir Kömür; Yüksek fırınlarda kullanılabilir kalitede koklaşma özelliğine sahiptir. Metalürjik kömür olarak da adlandırılır.

Diğer bitümlü kömürler ve antrasit; Koklaşabilir kömür olarak sınıflandırılmayan taş kömürdür. Buhar kömürü (steam coal) olarak da adlandırılır. ğlam, mikst ve düşük kalitede diğer ürünler de bu sınıfa dâhildir.

Kahverengi kömürler (Brown Coal); Yarı bitümlü kömür 17-24 MJ/kg (4.165-5.700 kcal/kg) arasında kalorifik değere haiz olan kömürdür. Linyit 17 MJ/kg (4165 kcal/kg) altında kalorifik değere haiz olan kömürdür.

Uluslararası genel kömür sınıflandırması Çizelge 2.3.'de, genel sınıflamada yer alan kömürlerin tanıtıcı özellikleri Çizelge 2.4.'de verilmiştir.

Çizelge 2.3 Uluslararası Genel Kömür Sınıflandırması

A. TAŞKÖMÜRÜ (HARD COAL)	B. KAHVERENGİ KÖMÜRLER (BROWN COALS)
1. KOKLAŞABİLİR KÖMÜRLER (Yüksek fırınlarda kullanıma uygun kok türetimine izin veren kalitede)	1. ALT BİTÜMLÜ KÖMÜRLER (4.165-5.700 kcal/kg arasında kalorifik değerde olup topaklaşma özellliği göstermez)
2. KOKLAŞMAYAN KÖMÜRLER a. Bitümlü Kömürler b. Antrasit	2. LİNYİT (4.165 kcal/kg'ın altında ısı değerde olup topaklaşma özelliği göstermez)

Kaynak: IEA/OECD Coal Information Report, 1983 (DPT 2001, VIII. Beş yıllık Kalkınma Planı Kömür ÖİK Raporu'ndan alınmıştır)

Çizelge 2.4 Genel Sınıflandırmada Yer Alan Kömürlerin Tanıtıcı Özellikleri

KAHVERENGİ KÖMÜRLER		TAŞKÖMÜRÜ	
LİNYİT	ALT BİTÜMLÜ	BİTÜMLÜ	ANTRASİT
Kahverengi	Siyah	Koyu siyah	Parlak siyah
Kırılgan, çabuk toz halinde ufalanma	Oksidasyonla veya ku- rutma sonucunda ince parçalar ve toz halinde ufalanma	Blok şeklinde kırılma	Merceksi kırılma
Masif, odunsu veya üniform kılı doku	Masif	Bantlı ve kompakt	Sert ve dayanıklı
Isıl Değer: 4610 kcal/kg'ın altında	Isıl Değer: 4610-6390 kcal/kg arasında	Isıl Değer: 5390-7700 kcal/kg arasında	Isıl Değer: 7.000 kcal/kg'ın üstünde
Uçucu madde miktarı ve nem içeriği yüksek	Uçucu madde ve nem içerikleri bitümlü kömür- lerden daha yüksek	Uçucu madde miktarı ve nem içeriği düşük	Uçucu madde miktarı ve nem içeriği düşük
Düşük karbon içeriği	Sabit karbon içeriği bi- tümlü kömürlerden dü- şük	Sabit karbon içeriği yüksek	Sabit karbon içeriği yüksek

Kaynak: Mervit RD, Coal Exploration, Mine Planning and Development (DPT 2001, VIII. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Kömür ÖİK Raporu-
rundan alınmıştır)

2.4 Türkiye'nin Linyit Rezervleri ve Özellikleri

Linyit, ısı değeri düşük, barındırdığı kül ve nem miktarı fazla olduğu için genellikle termik santrallerde yakıt olarak kullanılan bir kömür çeşididir . Buna rağmen yer kabuğunda bolca bulunduğu için sıklıkla kullanılan bir enerji hammaddesidir.

Dünya Enerji Konseyi'nin araştırmalarına göre; dünya kanıtlanmış işletilebilir kömür rezervi toplam 861 milyar ton büyüklüğündedir. Söz konusu rezervin; 405 milyar tonu antrasit ve bitümlü kömür, 261 milyar tonu alt bitümlü kömür ve 195 milyar tonu ise linyit kategorisindedir.

Dünya 2012 yılı toplam kömür üretimi dikkate alındığında, küresel kömür rezervlerinin yaklaşık 142 yıl ömrü bulunduğu hesaplanmaktadır.

Son yıllarda yürütülen ciddi kömür arama faaliyetleri sonucunda ülkemiz linyit rezervi önemli ölçüde arttırılabilmektedir. Bununla beraber, söz konusu rezervin uluslararası standartlara göre sınıflandırılmasına ve ekonomik olarak işletilebilir rezervlerimizin belirlenmesine yönelik çalışmalar sürdürülmektedir. Ülkemiz rezerv ve üretim miktarları açısından linyitte dünya ölçeğinde orta düzeyde, taşkömüründe ise alt düzeyde değerlendirilebilir.

Toplam dünya linyit rezervinin yaklaşık %1,6'sı ülkemizde bulunmaktadır. Bununla birlikte linyitlerimizin büyük kısmının ısı değeri düşük olduğundan termik santrallerde kullanımı ön plana çıkmıştır. Ülkemiz linyit rezervinin yaklaşık %46'sı Afşin-Elbistan havzasında bulunmaktadır. Ülkemizin en önemli taşkömürü rezervleri ise Zonguldak ve civarındadır. Zonguldak Havzası'ndaki toplam taşkömürü rezervi 1,322 milyar ton, buna karşılık görünür rezerv ise 519 milyon ton düzeyinde bulunmaktadır.

Linyit sahaları ülkemizde bütün bölgelere yayılmış olup bu sahalardaki linyit kömürünün ısı değerleri 1000-5000 kcal/kg arasında değişmektedir. Ülkemizdeki toplam linyit rezervinin yaklaşık %68'i düşük kalorili olup %23,5'i 2000-3000 kcal/kg arasında, %5,1'i 3000-4000 kcal/kg arasında, %3,4'ü 4000 kcal/kg üzerinde ısı değerindedir.

2012 yılında 121 Milyon Ton Eşdeğer Petrol (Mtep) olan ülkemizin toplam birincil enerji tüketiminde kömürün payı %31'dir.

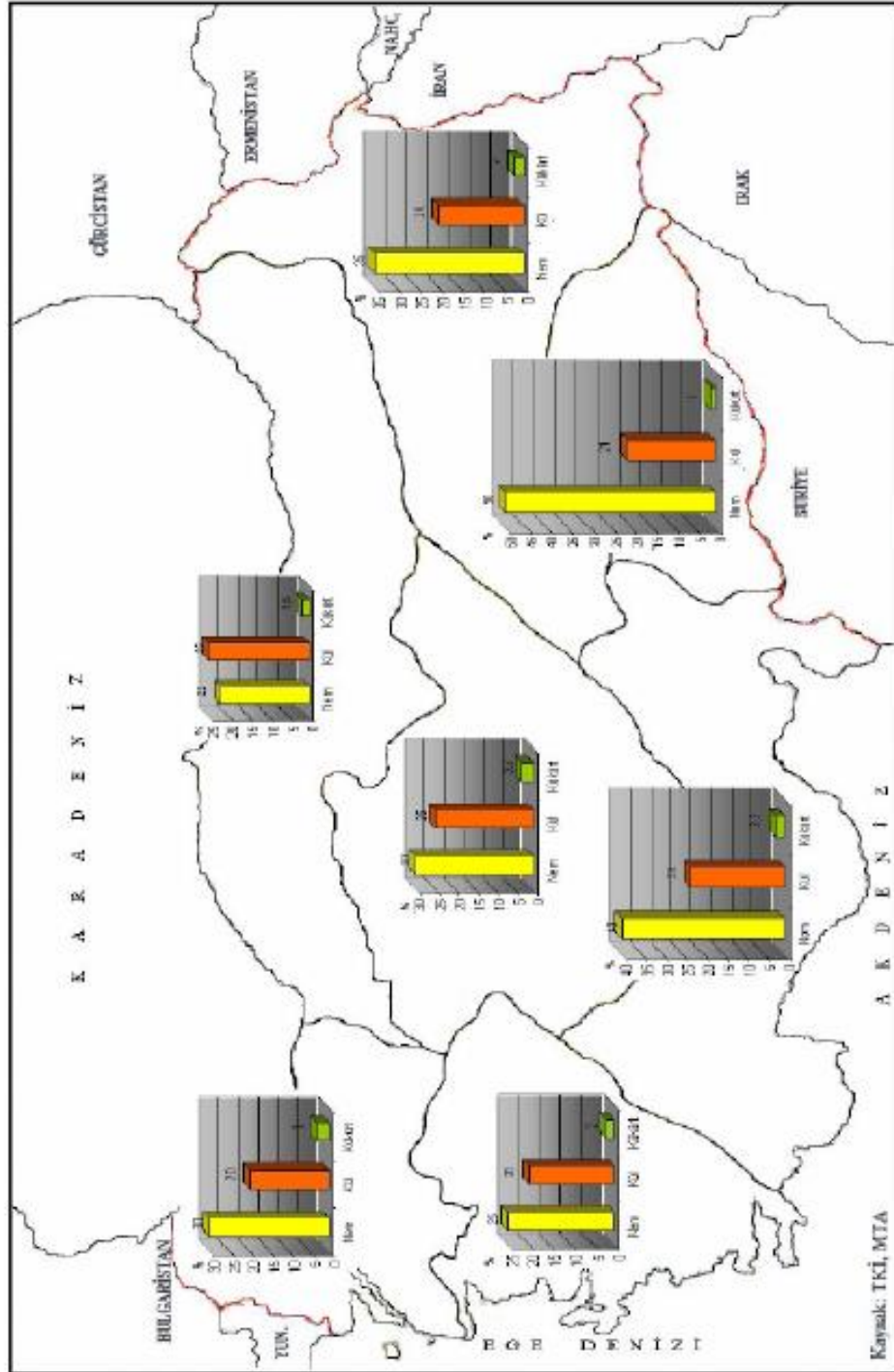
2005 yılından itibaren enerji üretiminde yerli kaynaklara önem verilmesi ve dışa bağımlılığın azaltılması hedefleri çerçevesinde sanayileşme ve nüfus artışına paralel olarak artan enerji talebinin karşılanması amacıyla; yeni kömür sahalarının bulunması ve bilinen sahaların geliştirilmesi çalışmalarına hız verilmiştir. Kömür aramalarında sondaj miktarı son beş yılda beş kat artmış, aramaların sonucunda 8,3 milyar ton olan mevcut rezerve ilave

olarak; 2008 Mayıs ayı itibarı ile 4,1 milyar ton yeni linyit rezervi tespit edilmiştir.

2013 yılında kömüre dayalı santrallerden toplam 61,5 TWh brüt elektrik üretilmiş olup toplam brüt elektrik üretimi içerisindeki payı %25,7 düzeyindedir.

2005-2012 yılları arasında yaklaşık 5,8 Milyar ton rezerv artışı sağlanmıştır. 2005 yılında 8,3 Milyar ton olan linyit rezervleri 2012 yılı sonu itibarıyla 14 Milyar tonu aşmıştır [9].

Türkiye'deki linyit rezervlerinin coğrafi bölgelere göre ortalama kimyasal özellikleri Şekil 2.2. 'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Türkiye'deki linyit rezervlerinin coğrafi bölgelere göre ortalama kimyasal özellikleri

Doğu Anadolu Bölgesi rezerv bakımından önde olmasına karşılık, sahip olduğu linyit kömürleri ısıl değer bakımından Ege Bölgesi'nden daha fakirdir. Güney Doğu Anadolu Bölgesi gerek rezerv, gerekse ısıl 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 [10].

2.5. Kahramanmaraş-Afşin-Elbistan Bölgesi Linyit Havzası

2.5.1. Afşin-Elbistan Havzasının Tanıtımı

Yukarı Ceyhan havzasında yer alan Elbistan-Göksu-Afşin ovalarının kuzey ve kuzeybatısındaki 120 km²'lik bir alana yayılan kömür sahası, Türkiye'nin en büyük linyit yatağıdır. Afşin-Elbistan linyit havzasında linyit arama çalışmaları ilk olarak 1966 yılında Alman teknik yardımı çerçevesinde MTA Enstitüsü ve bir Alman firması işbirliği ile başlamış ve 1967 yılında havzanın varlığı tespit edilmiştir. Linyit havzası; Kışlaköy (A), Çöllolar (B) ve Afşin (C) adı verilen üç sektör ile D, E ve F sektörlerinden oluşmaktadır [4].

2.5.2. Afşin-Elbistan Havzasının Jeolojisi

Pliosen yaşlı linyitin ortalama kalınlığı 40 metre dolaylarında olan tek bir damar halindedir. Kahverengi, killi, yumuşak, açık havada su kaybederek gevşeyen ve tabakalaşma yüzeyine paralel olarak parçalanan özelliktedir. Laminalaşma genellikle yataydır. Büyük bir çoğunlukla, linyit kömürü karotlarında, eli siyaha boyayan fusit litotipine'ya impregnasyon şeklinde dağılmış, 1-3 mm kalınlığında ve yığınak şeklinde rastlanmıştır. Karotrandımanı ve inceleme sonuçlarına göre kömürlü zonun 41,9 metresi gitya (çürük çöl çamuru)'dan, 48,8 metresi linyit tabakalarından oluşmuştur.

Afşin-Elbistan havzasının en büyük özelliklerinden biri, örtü tabakası ve ara kesmeler olarak gityanın bulunmasıdır. Gitya; yağışlı bölgelerde eutrofik oksijeni az, göl diplerinde sapropel maddesinin çözünmesinden oluşmuş, plastik yapılı, organik maddesi kolay tanınan bir sedimandır. Bol miktarda organizma artıklarını kapsar. Sondaj kuyularında gitya çeşitleri ayırt edilmiş, ancak her zaman bir ayırım yapmak mümkün olmamıştır. Kalker gitya açık sarı renkli, kumlu molüsklü, bazen bitümlü lamina ve bandları kapsar. Kil gitya ise gri-siyah-kahverengi'limolüsklü bitümlü ve bazen laminalıdır.

Gitya, açık havada duman çıkararak kendiliğinden yanar. Linyit tabakalarının üst seviyelerinde ve linyit tabakalarıyla ardışık olarak tüm havzada bulunur [4].

2.5.3 Afşin-Elbistan Kömür Rezervi ve Kömürün Kimyasal ve Petrografik Özellikleri

Çok düşük kalorifik değere sahip olan Afşin-Elbistan linyitleri elektrik üretimi için yörede kurulu termik santrallerde yakılmaktadır. Ülkemizin en büyük rezerve sahip linyit yatağı olan bu bölgedeki linyitler daha rasyonel bir şekilde değerlendirilmelidir. Çizelge 2.5.'de Afşin-Elbistan Bölgesi linyitlerinin tam ve elementel analiz ve Çizelge 2.6.'de petrografik analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 2.5. Kahramanmaraş-Afşin Elbistan Bölgesi linyitlerinin tam ve elementel analiz değerleri [11]

Enlem: 38° 12'58'' Boylam: 37° 16'08''		Orijinal	Havada Kuru	Kuru	Susuz Külsüz
Tam Analiz (%)	Nem	50,03	10,60	-	-
	Kül	16,89	30,22	33,80	-
	Uçucu madde	20,24	36,20	40,49	61,17
	Sabit karbon	12,84	22,98	25,71	38,83
Kükürt Formları (%)	Yanar kükürt	0,78	1,39	1,56	2,35
	Külde kükürt	1,05	1,88	2,10	-
	Toplam kükürt	1,83	3,27	3,66	-
	Piritik kükürt	1,41	2,52	2,82	-
Kok ve Gaz (%)	Kok	29,73	53,20	59,51	38,83
	Gaz	70,27	46,80	40,49	61,17
Isıl Değer (Kcal/kg)	Alt ısı değer	1482	3111	3549	5361
	Üst ısı değer	1869	3343	3739	5649
Elementel Analiz (%)	C	20,61	36,86	41,22	62,28
	H	1,82	3,25	3,64	5,49
	N	0,38	0,68	0,76	1,15
	O	9,50	17,00	19,01	28,73
	S	0,78	1,39	1,56	2,35

Çizelge 2.6. Kahramanmaraş-Afşin Elbistan Bölgesi linyitlerinin petrografik analiz sonuçları [11]

Killi linyit			Katrana verimi (%)	Kok (kuru bazda)	70,69
Petrografik analiz (%)	Hüminit	71		Katran (kuru bazda)	4,08
	Liptinit	3		Bozunma suyu (kuru bazda)	8,24
	İnertinit	9		Gaz + Kayıp (kuru bazda)	16,99
	Pirit	1		Kuru külsüz katran	6,16
	Kil, silt,vb.	16		Külsüz bazda, orijinal nem	60,20
	R _{max}	0,386		TSE-ISO (Smf-Grup-Kod)	6-0-60
	R _{min}	0,260	Kül (°C)	Yumuşama	1140
	R _{ort.}	0,328		Ergime	1180
	St. sapma	0,011		Akma	1200

2.6. Kömüre Hidrojen Aktarımı

Kömürlerde ağırlıkça % 4-5,5 dolayında hidrojen bulunurken bu oran petrolde % 11-14 değerine ulaşmaktadır. Kömürleri sıvı hale getirmek için ya kömür yapısına hidrojen sokmak veya kömürü hidrojenle zengin bileşiklere parçalamak gerekir [12].

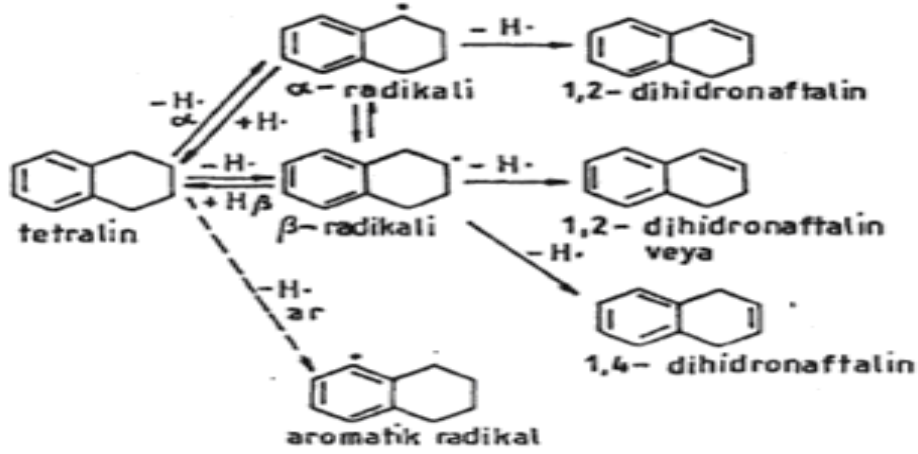
Kömürün dönüşümü sonucu elde edilen ürünlerde H/C oranı orijinal kömürden daha yüksektir. Bu nedenle sıvı ürünlere dönüşüm, kömürün hidrojenle zenginleştirilmesinin bir fonksiyonudur. Hidrojenle zengin bazı çözücülerin kömürlerin sıvı ürünlere dönüştürülmesinde etkinliğinin, bu çözücülerin kömür ve kömür ürünlerine hidrojen atomları verme yeteneğinden ileri geldiği kabul edilmektedir [3].

1980 yılında Larsen ve arkadaşları, kömürün bileşiminde bulunan ve kloroformda çözünebilen maddelerin sıvılaştırmayı kolaylaştırdığını, ortamda hidrojen verici bir kaynağın bulunmadığı hallerde koklaşmayı sağladığını ve kömürün ısı depolimerizasyonun da etkili olduğunu bulmuşlardır.

Kloroformda çözünebilen 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.

^3H ve/veya ^{14}C ile etiketlenmiş fenantren, 350°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.

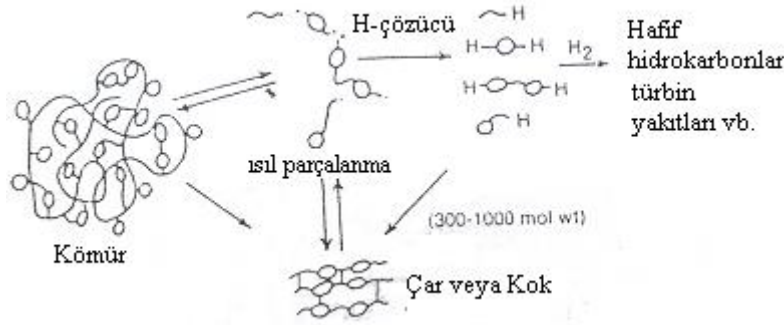
400°C ' nin üzerindeki sıcaklıklarda ise hidrojen aktarımının daha fazla olduğu sonucuna varılmıştır. 400°C ' de döteryum ile etiketlenmiş tetralin ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}$) ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{-d}_{12}$) ile kömürün verdiği tepkime sonunda geriye kalan çözücü incelenmiştir. Çözücü içinde iki çeşit aktarım prosesinin olduğu 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 2.3.'de gösterilmiştir. Tepkimeye göre gama radikali, β radikalinden daha büyük bağ enerjisine sahiptir. Fakat β radikali de 1,2 hidrojen taşınımı ile gama radikaline dönüşebilmektedir [3].



Şekil 2.3. Tetralinden hidrojen aktarım basamakları [13].

427°C ve 500°C' de alt bitümlü kömürün $1-1-d_{10}-C_{10}H_{12}$ 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 ürünlerdeki hidrojen artışının ilk 5 dakikada gerçekleştiğini göstermiştir. Buradan da aynı zamanda kısa süreli tepkimelerde otodehidrojenasyonun olduğu sonucuna varılmıştır. 2H nmr sonuçları tepkimenin ilk 10 dakikasında başlangıçtaki hızlı ayrılmayı ve alifatik yapı içerisinde döteryum olduğunu göstermiştir. Hidrojen aktarım prosesinin tersinmez ve stokiyometrik olduğu görülmüştür, çünkü kömürden elde edilmiş ürünler C_6H_6 'ya hidrojen aktarmazlar [13].

Döteryum atmosferinde veya döteryum ile etiketlenmiş çözücülerde oksijen içeren bileşiklere hidrojen aktarım tepkimelerinde gerekli olan hidrojenin çözünmüş gazdan değil de çözücü veya iç moleküllerin tekrar düzenlenmesinden sağlandığı saptanmıştır. Şekil 2.4.'de kömürün ısıtılması sonucu oluşan radikallere hidrojen transferi ile sıvı yakıt eldesi gösterilmiştir [3].



Şekil 2.4. Kömürden sıvı yakıt eldesi [14]

2.7. Sıvılaştırma Yöntemleri

Kömürden sıvı yakıt üretimi için; doğrudan veya dolaylı olarak hidrojen ekleyerek yada karbon uzaklaştırarak ham petrolün hidrojen içeriğine yakın özelliklere ulaşmak gerekmektedir (William & Larson,2003; IEA CCC;2009) [15].

Kömürden sıvı yakıt üretimi ile ilgili olarak dünyada çeşitli yöntemler denenmektedir. Kömür sıvılaştırma yöntemleri genel olarak iki ayrı gruba ayrılmaktadır [2]. Bunlar;

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

Ancak, son zamanlarda hem doğrudan hem de dolaylı sıvılaştırmanın birlikte kullanıldığı yeni bir yöntem, karışık (hybrid) sıvılaştırma geliştirilmiştir [16].

2.7.1. Kömürün Dolaylı (Indirect) Sıvılaştırması

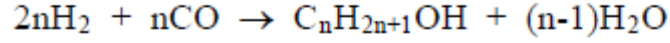
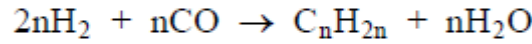
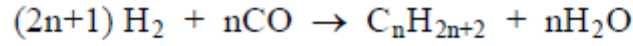
Bu sıvılaştırma yöntemi Almanya' da sentez olarak adlandırılırken, ABD'de dolaylı sıvılaştırma olarak değiştirilmiştir [16]. Dolaylı sıvılaştırmada kömür sıvılaştırma prosesine doğrudan etkilemez. Çünkü kömür önce buhar ve hava, yada oksijen ile gazlaştırılarak sentez gazı (H_2 ve CO) elde edilmektedir. Parçacık madde, kükürt bileşikler (özellikle H_2S , CS) ve azot gibi kirlilikler içeren bu karışım gazı, temizlenip FischerTropsch veya Metanol prosesinden geçirilerek temiz, yüksek kaliteli ürünler (metanol, etanol, dizel, hidrokarbon sıvı yakıtlar vb.) üretilmektedir. Temizlenen gazdan CO_2 tutulup ayrıştırılabilmektedir. Ayrıca sentez gazından elektrik ile hidrojen

üretilebilmektedir. Modern tesislerde enerji verimliliği %40'ın üzerindedir [15]. Bugün bu yöntemin uygulandığı iki önemli ticari proses vardır;

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

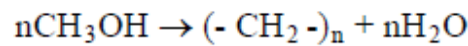
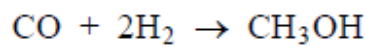
a) Fischer -Tropsch Sentezi (FTS)

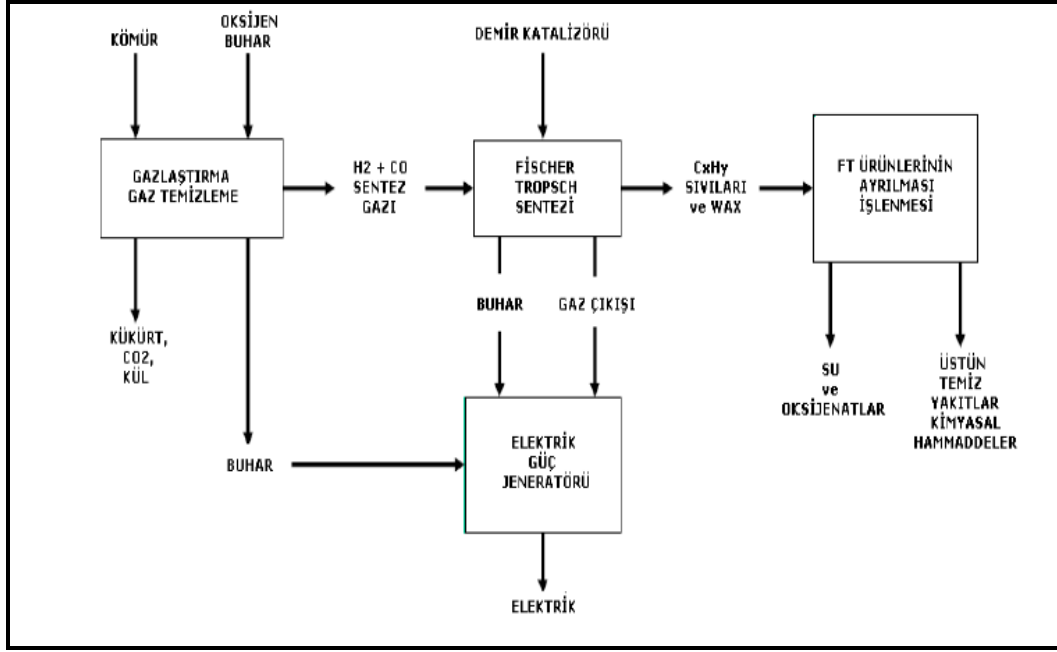
Fischer-Tropsch reaksiyonlarında elde edilen ürünler, ağırlıklı olarak hidrokarbonlar ve oksijen içeren bileşiklerden oluşmaktadır [2]. Hidrokarbonların önemli bileşenleri parafinler, olefinler ve birincil alkollerdir. Parafinler arasında, n-parafinler ve atomlarında metil grubu ile dallanmış izo-parafinler baskındır. Olefinler arasında, önemli bileşenler olefinlerdir. Fischer-Tropsch sentezinde temel dönüşüm reaksiyonları aşağıdaki gibi özetlenebilir [2].



b) Mobil-Gazolin Sentezi

Bu proseste 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 [2]. 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 [2].





Şekil 2.5. Dolaylı sıvılaştırma akım şeması

2.7.1.(1). Dolaylı Sıvılaştırma Teknolojisi

Almanya’da 2. Dünya Savaşı zamanında kullanılmış, savaş sonrası 1955 yılından bu yana Güney Afrika da 150.000 varil/gün üretim kapasite ile SASOL firması tarafından ticari olarak uygulamada olup Çin Halk Cumhuriyeti ve ABD’de ise uygulamaya sokulma aşamasındadır.

Güney Afrika , 200’e yakın ürün yelpazesi ile ticari dolaylı sıvılaştırma teknolojisinde Dünya lideridir. 1955’te faaliyete geçen ilk tesis Sasolburg’da, ikinci tesis 1970’li yılların başında yaşanan petrol krizinin ardından 1976-1980 yılları arasında Secunda’da tesis edilmiştir. Üçüncü tesis ise ikincisinin yakınında tesis edilmiştir. Dördüncü 80.000 varil/gün kapasiteli bir tesisin daha Scunda Bölgesinde tesisine yönelik projenin ön fizibilitesi tamamlanmıştır. SASOL prosesinde sentez gazı; yüksek kül içeriği ve yüksek kül ergime sıcaklığına sahip kömürlerin sabit yataklı Lurgi gazlaştırıcısının da gazlaştırılması ile elde edilir. Sentez gazı kompozisyonu , %58 H₂, %29 CO, %11 CH₄, %1 CO₂ den oluşmaktadır. Sentez gaz temizlendikten sonra çeşitli Fischer-Tropsch (F-T) teknolojilerinden geçirilerek sıvı yakıtla dönüştürülmektedir [15].



Şekil 2.6. Sasol tesisi- G.Afrika

Çin Halk Cumhuriyetinde Ningxia Hui Autonomus Bölgesinde; Sasol ile birlikte dolaylı sıvılaştırma teknolojisi ile 80.000 varil/gün kapasiteli bir tesis kurma yönünde çalışmalar başlatılmıştır.

2.7.2. 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 şeklinde 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 [2]. Doğrudan kömür sıvılaştırma yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen prosesler aşağıda kısaca özetlenmiştir.

2.7.2.(1). ExxonDonorSolvent (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 proseste 450 °C sıcaklık ve 10 MPa H₂ basıncında çalışılmaktadır. Proseste katalizör kullanılmamaktadır [16].

a) H-Coal Prosesi

Bu proses tüm kömür çeşitlerine uygulanabilmekte, proses sonunda yüksek oktanlı benzin, sıvılaştırılmış petrol gazları (LPG), düşük kükürtlü destile yakıtlar ve fuel-oil üretilmektedir. Bu proses kömürün katalitik hidrojenasyonu için denenmiş Bergius prosesinin endüstriyel bir uygulamasıdır. Bu proseste 450 °C sıcaklık ve 19 MPa H₂ basıncında çalışılmaktadır. Proseste katalizör olarak Alümina üzerine pelletize edilmiş CoMo kullanılmaktadır [3].

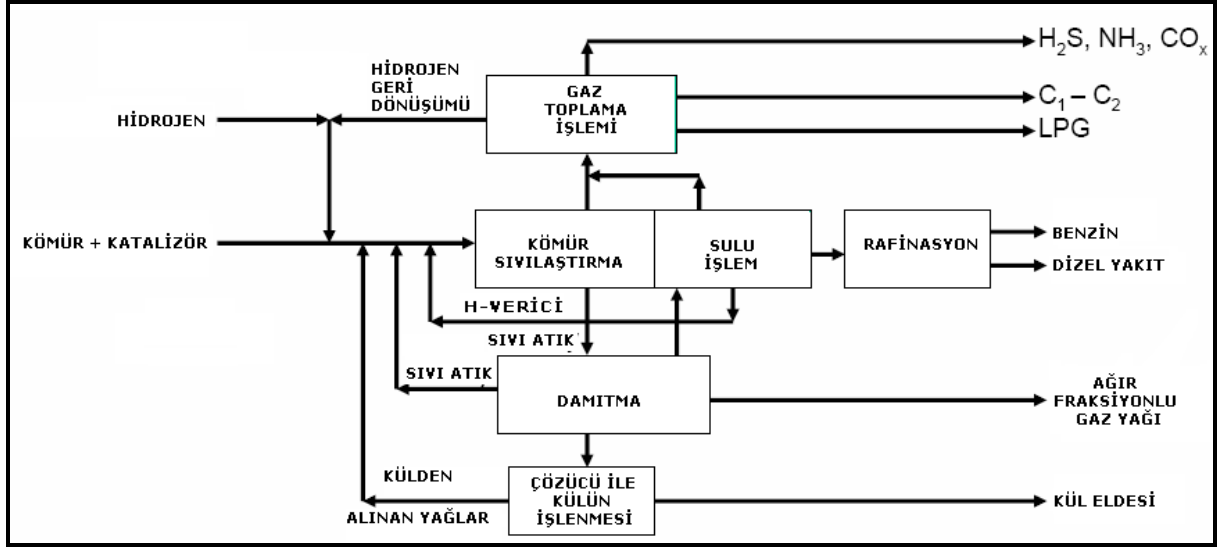
b) Solvent-Refined Coal-I (SRC-I) Prosesi

Bu proseste 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 [3].

c) Solvent-RefinedCoal-II (SRC-II) Prosesi

SRC-I prosesinde özellikle filtrasyon basamağında karşılaşılan güçlükler bu proseste giderilmiştir. Bu proseste SRC-I' deki çözücünün sisteme geri beslenmesi yerine çözücü-kömür karışımı sisteme geri beslenmektedir. Bu proseste 460 °C ve 13 MPa H₂ basıncında çalışılmaktadır. Katalizör kullanılmayıp kömürdeki mineral maddenin katalitik aktivitesinden

yararlanılmaktadır [16]. Bu proseslerle ilgili olarak literatürde bir çok çalışma yapılmıştır [3]. 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. Şekil 2.8. Shenhua tesisi gösterilmiştir. Bu tesislerden Lawrenceville 4800 L-yakıt/gün ve Catlettsburg 288000 L-yakıt/gün kapasite ile çalışmaktadır.



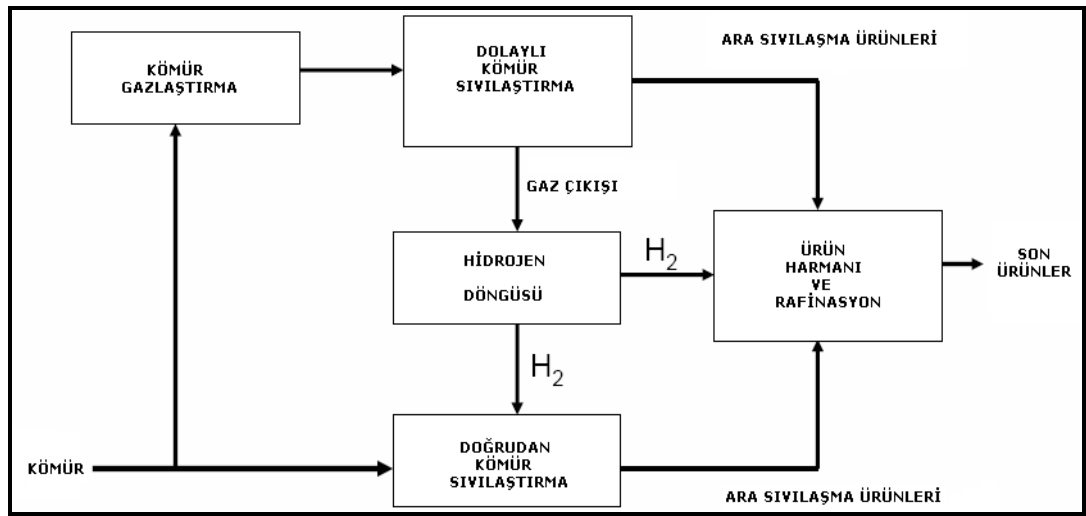
Şekil.2 7. Doğrudan sıvılaştırma akım şeması [3]



Şekil 2.8. Shenhua tesisi [3]

2.7.3 Karışık (Hybrid) Sıvılaştırma

Bu yeni sıvılaştırma yöntemi doğrudan ve dolaylı sıvılaştırma yöntemlerinden oluşmaktadır. Bu sıvılaştırma yönteminde hidrojen ihtiyacı dolaylı sıvılaştırmada elde edilen hidrojenle sağlanmaktadır. Bu yöntemle hem doğrudan sıvılaştırma hem de dolaylı sıvılaştırma ile elde edilen ürünleri üretmek mümkündür. Şekil 2.9. Karışık (hybrid) sıvılaştırma akım şeması gösterilmiştir. Bu yöntem kullanılarak pilot ölçekte tesislerin kurulması ile ilgili çalışmalar devam etmektedir [3].



Şekil 2.9. Karışık (hybrid) sıvılaştırma akım şeması [3]

2.8. 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 [2]. 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 asfaltenler, C_7H_8 'de çözünmeyip C_4H_8O 'da çözünebilirler ise preasfaltenler 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. Asfaltanlar ağırlıklı olarak fenoller, bazik azot bileşikleri ve eterler gibi mono-fonksiyonel bileşiklerden oluşmaktadır. Molekül ağırlığı 300-700 aralığında değişmektedir. Preasfaltanlar çok fonksiyonlu bileşiklerden oluşmaktadır. Molekül ağırlığı 400-2000 arasında değişmektedir [2]. Kömür sıvılaşma ürünlerinin çeşitli çözücülerdeki çözünübilirlik ve distillenebilirliği Çizelge 2.7.'te verilmiştir.

Çizelge 2.7. Doğrudan kömür sıvılaştırma ürünlerinin bazı özellikleri [8]

Sıvılaşma ürünleri	Çözünübilirlik			Distillenebilirlik
	THF	Benzen (veya Toluen)	Pentan (veya hekzan)	
Yağlar	+	+	+	% 60-80
Asfaltanlar	+	+	-	% 10-20
Preasfaltanlar	+	-	-	Distillenemez

(+) : Çözünübilir, (-) : Çözünemez

Kömürün doğrudan sıvılaşması sonucunda elde edilen sıvılaşma ürünleri, H ve C açısından zenginleşirken, heteroatomlarca (N, O, S) fakirleşmekte ve ayrıca elde edilen ürün çözünübilir olduğundan dolayı kül ve nem içermemektedir. Çizelge 2.8.'te orijinal kömür ile sıvılaşma ürünlerinin bazı özellikleri karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2.8. Beslenen kömür ve doğrudan sıvılaştırma ürünlerinin kimyasal bileşimlerinin karşılaştırılması [2]

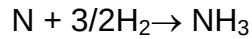
Kimyasal Bileşim (%, ağırlıkça)	Beslenen Kömür	Sıvı Ürün
C	70.8	87.3
H	4.7	11.0
O	10.3	1.0
N	1.1	0.5
S	3.4	0.2
Kül	7.1	-
Nem	2.7	-
Fiziksel durum	Katı	Sıvı*

*: veya THF’de tam olarak çözünebilen

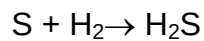
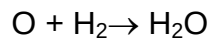
Kömür sıvılaştırılması esnasında şu reaksiyonların olduğu söylenebilir.

- Hidrojenlendirme (Hidrojenasyon)
- Oksijen giderme (Deoksijenasyon)
- Azot giderme (Denitrojenasyon)
- Kükürt giderme (Desülfürizasyon)
- Kül uzaklaşması
- H₂O uzaklaşması
- Parçalanma (Kraking)

Kömürün organik yapısındaki azotun % 27’sinin aşağıdaki reaksiyona göre uzaklaştığı var sayılmaktadır.



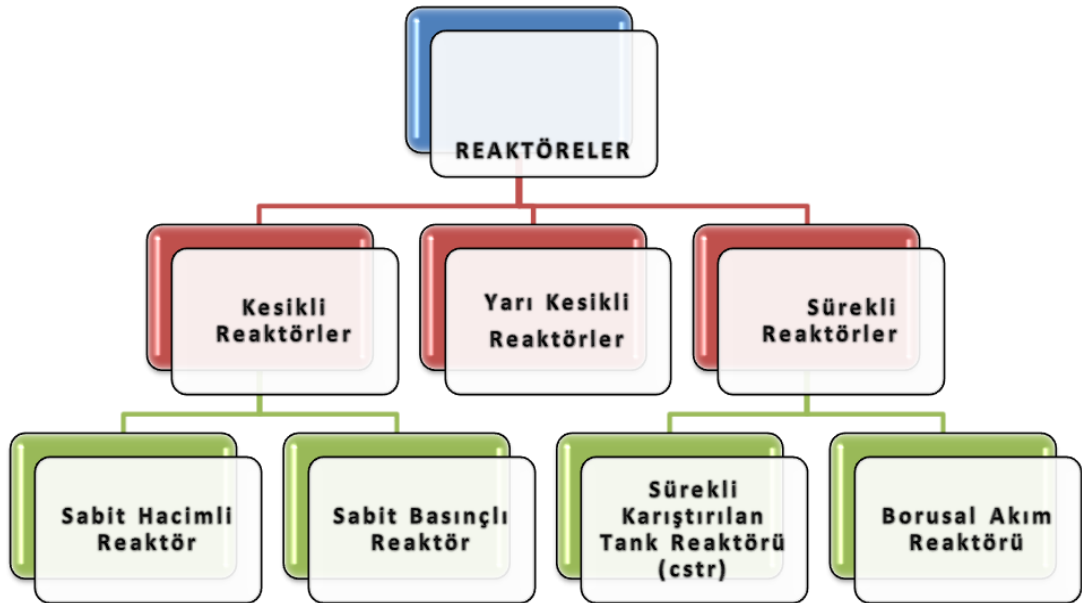
Organik yapıdan ayrılan oksijen ve kükürdün ise aşağıdaki reaksiyona göre uzaklaştığı varsayılmaktadır.



3. REAKTÖRLER

Reaktör arzu edilen kimyasal reaksiyonların gerçekleştirildiği ekipmanların genel adıdır. İçlerinde meydana gelen reaksiyonların tipine göre çeşitli adlar alır. Polimerleşme reaksiyonlarının meydana geldiği reaktörlere polimerizasyon reaktörü; nükleer reaksiyonların meydana geldiği reaktörlere nükleer reaktör, hidrojenasyon reaktörü olarak isimlendirilir. Bir reaktörü dizayn etmek (tasarlamak) için gerçekleştirilecek fiziksel ve kimyasal proseslerin hızlarını ve aynı zamanda bir takım soruların cevaplarını bilmemiz gerekir. İstenilen kapasitede bir reaksiyon gerçekleştirebilmek için hangi tipte ve hangi boyutta bir ekipmana gerek vardır? Operasyon şartları, sıcaklıklar, basınçlar, akış hızları ne kadar olmalıdır, çevreyle ısı için hangi şartlar gereklidir? Reaksiyon endotermik midir yoksa ekzotermik midir? Reaksiyonun başlatılabilmesi için önce reaktör ceketinin ısıtılması, daha sonra reaksiyon başladığında soğutulması gerekebilir. Bu durumda reaktör ceketinin hem ısıtma hem de soğutmaya göre dizayn edilmesi gerekir. Ancak bütün bu sorulara cevap verilerek reaktörün dizaynı yapılabilir. Getirisi en yüksek dizayna karar verebilmek için yapılacak maliyet analizi, proses şartlarına uygun imalat malzemeleri, korozyon, kullanım ihtiyaçları ve bakım ihtiyacı gibi daha detaylı araştırmayı gerektirir [17].

Sanayide kullanılan başlıca reaktör tipleri Şekil 3.1 de gösterilmiştir.



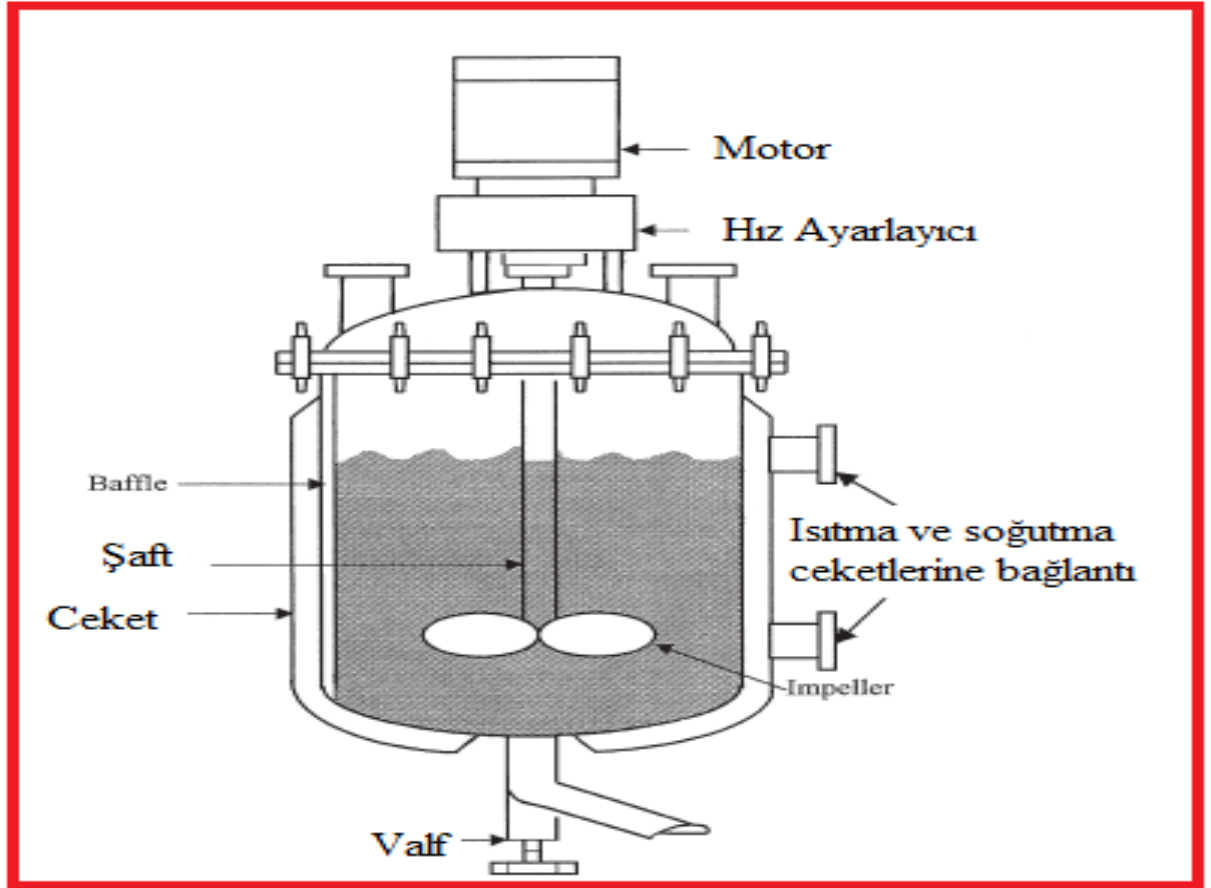
Şekil 3.1 Reaktörlerin Sınıflandırılması [18]

3.1 Kesikli (Batch) Reaktörler

Kesikli reaktörler endüstriyel proseslerde geniş kullanım alanı olan, ürün karıştırması, kimyasal reaksiyonlar, kesikli distilasyon, kristalizasyon, sıvı-sıvı ekstraksiyon, polimerizasyon gibi çok çeşitli proseslerin gerçekleşmesine yardımcı olan birimlerdir.

Tipik bir kesikli reaktör bir tank, karıştırıcı ve iç ısıtma-soğutma sistemi bulundurur. Bu kaplar 1 litreden az hacimde oldukları gibi 15000 litre hacimlerine kadar yüksek hacimlerde de olabilir. Çelik, paslanmaz çelik, cam ya da çeşitli kompozit malzemelerden üretilir. Sıvı ve katılar genel olarak reaktörün en üst noktalarında işlem görürken buhar ve gaz değişimleri de yine aynı şekilde üst kısımlarda gerçekleşir [17].

Kesikli reaktörlerde reaksiyon mükemmel bir homojenlikte gerçekleşir. Proses istenilen dönüşüm oranına erişildiğinde durur. Küçük ölçekteki pilot tesislerde kesikli reaktörler ön bilgi elde etmek amacıyla kullanılabilir. Kesikli reaktörler ayrıca daha yüksek saflıkta verimde gelişmiş küçük miktarlarda yeni ürün üretiminde tercih sebebidir. Endüstride kesikli reaktörler ilaç, biyokimyasal ya da boya endüstrisinde yaygın olarak kullanılır. Bu reaktörler mükemmel karıştırıcı sistemlerini ve bazı dahili temizleme ünitelerini de içerir [19].



Şekil.3.2. Homojen Tip Kesikli Reaktör [20]

3.1.1. Kesikli reaktörlerin avantajları

- Ekipman maliyeti düşüktür
- Rahat operasyon şartları
- Küçük miktarda malzeme üretmek için uygundur
- Bir çok farklı ürün kullanılabilir

3.1.2. Kesikli reaktörlerin dezavantajları

- Yüksek iş gücü
- Boşaltma, temizleme ve yeniden kullanma için gereken süre uzundur
- Ürünün kalite kontrolü zordur
- Dışarıdan malzeme aktarımının olmaması

3.2. Kesikli Reaktörlerin Tasarım Denklemleri

Kesikli bir reaktörde tepkime olurken girdi veya ürünlerin ne içe doğru nede dışa doğru bir akışı vardır; bu nedenle $F_{j0}=F_j=0$ olur. J türü için elde edilen mol denkliği

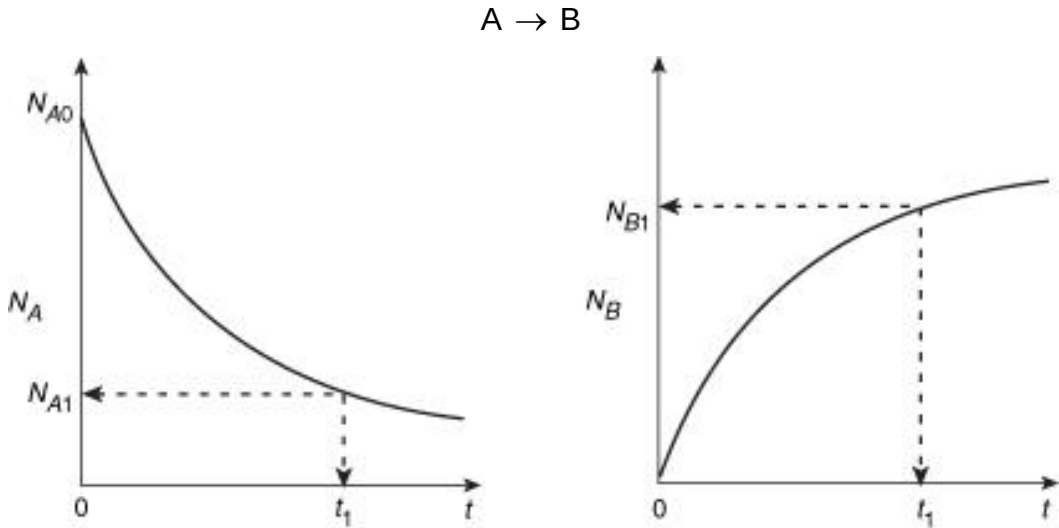
$$\frac{dN_j}{dt} = \int_V r_j dV \quad (3.1)$$

şeklini alır. Eğer, tepkime karışımı tüm reaktör hacmi boyunca tepkime hızında hiçbir değişiklik olmayacak şekilde tam olarak karıştırılırsa o zaman r_j sabit olduğu için, onu integral dışına alabilir ve mol denkleğini

$$\frac{dN_j}{dt} = r_j V \quad (3.2)$$

şeklinde yazabiliriz.

A türünün kesikli bir reaktörde B türüne göre izomerleşmesi aşağıdaki grafikteki gibi olur.



Şekil.3.4. Mol – zaman değişimi grafiği

N_{A0} başlangıç mol sayısının istenen bir N_{A1} mol sayısına inmesi için gereken t_1 süresini sormalıyız. Eşitlik izomerleşmeye uygulayarak

$$\frac{dN_A}{dt} = r_A V \quad (3.3)$$

Ve onu yeniden düzenleyerek

$$dt = \frac{dN_A}{r_A V} \quad (3.4)$$

$t = 0$, ve $N_A = N_{A0}$ dan $t = t_1$ ve $N_A = N_{A1}$ e kadar integrali alırsak

$$t_1 = \int_{N_{A1}}^{N_{A0}} r_j dV \quad (3.5)$$

eşitliğini elde ederiz. Bu eşitlik bir kesikli reaktörün mol denklik eşitliğini integral şeklindedir ve mol sayısının N_{A0} dan N_{A1} 'e inmesi aynı zamanda N_{B1} mol B oluşması için gereken zamanını verir [21].

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Materyal

4.1.1. Kullanılan Örnekler

Sıvılaştırma deneylerinde Elbistan linyiti, torf ve yanmamış pirina kullanıldı.

4.1.2. 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), ve $(CH_2)_4O$ (Carlo Erba, % 99.5 saflıkta)'dır.

4.1.3. 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) EV 018 model, ısıtma ve karışırtmalar için sıcaklık ve devri ayarlanabilir magnetik karıştırıcılı ısıtıcılar (IKA), kül, uçucu madde ve S tayinlerinde $1200^{\circ}C$ '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 (BEL 200) ve (Radwag WTB 3000) örneklerin öğütülmesi için laboratuvar tipi çeneli kırıcı (Retsch SM 100) kullanılmıştır.

4.2. Yöntem

4.2.1. Örneklerin Hazırlanması

Linyit örneği Elbistan Termik Santrali İşletmesinden yaklaşık 10 kg lık 6 çuval şeklinde temin edilmiştir. Oda sıcaklığında 2 hafta kurutulmuştur. Linyit örneği laboratuvar tipi kırıcı ve bilyalı değirmende öğütülmüştür. Daha sonra 4 farklı boyutta elekten geçirildikten sonra kapaklı şişelerde hava sızmayacak şekilde kapatılarak deneylerde kullanılmak üzere saklanmıştır. Yanmamış pirina örneği Malatya organize sanayii bölgesi Mimsan fabrikasından 2 iç içe geçmiş naylon torbalar halinde getirilmiştir. 4 mm kalınlıkta alüminyum folyo

da serilerek laboratuvar atmosferinde bir hafta kurutularak 4 farklı elekten geçirilip kapaklı şişeler de saklanmıştır. Son olarak torf ise Adıyaman-Gölbaşı yolu üzerinden temin edilmiştir ve çeneli kırıcıdan geçirilip 4 farklı mesh i alınıp ağzı kapalı şişelerde saklanmıştır.

4.2.2. Örneklerin Analizi

Deneylerde kullanılan linyit, torf ve yanmamış pirina örneklerinin kısa ve toplam analizleri Türk Standartları ve İngiliz Standartlarında belirtilen yöntemlere göre yapılmıştır (TS 329, TS 363, TS 1051, BS 1016). Bu yöntemler aşağıda kısaca açıklanmıştır.

4.2.3. 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 [2].

$$\% \text{ Nem} = \frac{a}{m} \times 100$$

Burada;

a: Düzeltilmiş su seviyesi (ml H₂O),

m: Örnek miktarı (g)

Kül tayini: BS 1016' da verilen yöntemine göre yapılmıştır. Duyarlı olarak tartılmış yaklaşık 1 g numune 800⁰C ' de yakılarak sabit tartıma getirilmiştir. Örneğin kül miktarı aşağıda verilen eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır. Katalitik deneylerde elde edilen çarların kül içeriği kullanılan katalizör için düzeltilmiştir [2].

$$\% \text{ K  l} = \frac{a}{m} \times 100$$

Burada;

a: Kül miktarı, (g)

m:  rnek ağırlığı, (g)

Uçucu madde tayini: BS 1016' da verilen yönteme göre yapılmıştır. Hassas olarak tartılmış yaklaşık 0.5 g örnek kapalı bir krozedde, kül fırınında 900 C sıcaklıkta 7 dakika ısıtılıp tartım farkından uçucu madde miktarı hesaplanmıştır. Örneğın uçucu madde miktarı aşağıda verilen eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır [2].

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

Burada;

m₁: Kapaklı boş krozenin ağırlığı (g),

m₂: Isıtma işleminden önce içerisindeki numune ile birlikte krozenin ağırlığı (g), m₃: Isıtma işleminde sonra içerisindeki kalıntı ile birlikte krozenin ağırlığı (g), M₁: Örneğın nem içeriğı (%),

VM: Örneğın uçucu madde miktarı (%).

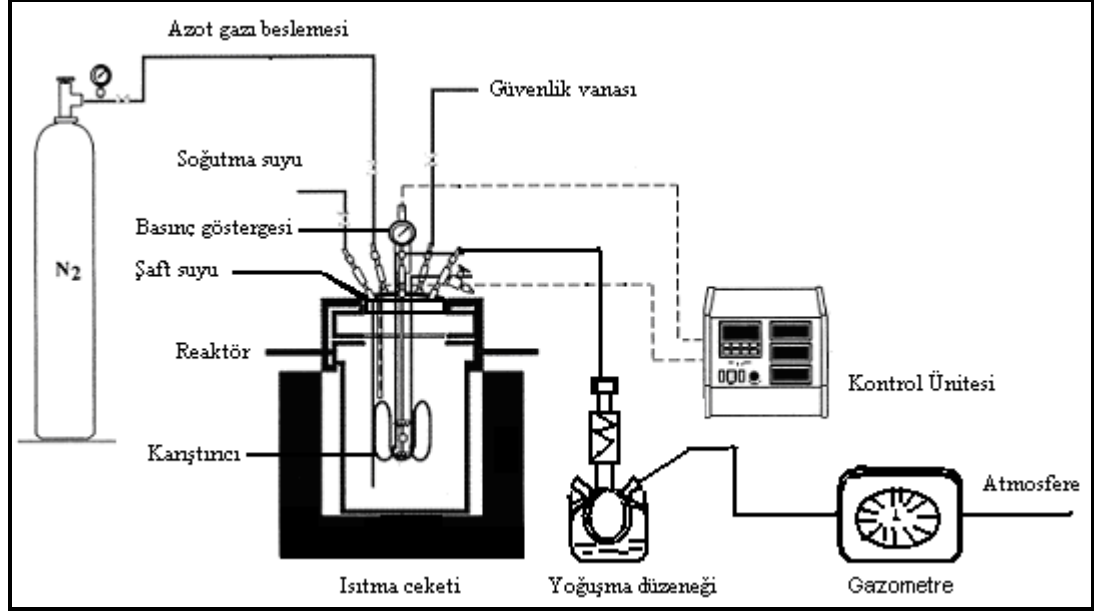
Sabit karbon: Nem, uçucu madde ve k  l yüzdeleri toplamının 100' den çıkarılmasıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Sabit karbon} = 100 - (\% \text{ VM} + \% \text{ K  l} + \% \text{ Nem})$$

4.3. Sıvılaştırma Deneyleri

4.3.1. Deney Düzeneği

Sıvılaştırma deneylerinde kullanılan deney sistemi şematik olarak Şekil 4.1.'de gösterilmiştir. Şekil 4.1.'den görüleceği üzere deney sistemi; azot (N_2) gazı tüpü, otoklav, yoğuşturucu, gaz ölçer ve sıcaklık kontrol biriminden oluşmaktadır.



Şekil 4.1. Deney sistemi

4.3.2. Deney Yöntemi

Katalitik koşullarda linyitlerin sıvılaştırma verimlerini incelemek üzere yürütülen bir deneyde, duyarlı olarak tartılan 30 g linyit ve 90 ml çözücü ($C_{10}H_{12}$) otoklava konup kapatıldı. Reaksiyon sistemindeki havayı uzaklaştırmak için gaz giriş ve çıkış vanaları açılarak ortam 30 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 30 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 200 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 yaş gazometrede toplam hacimleri (yaklaşık olarak, 15 – 31 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 270 ml $(CH_2)_4O$ ile yıkandı. Otoklav, bir sonraki deneyi yapmak için hazır hale getirildi.

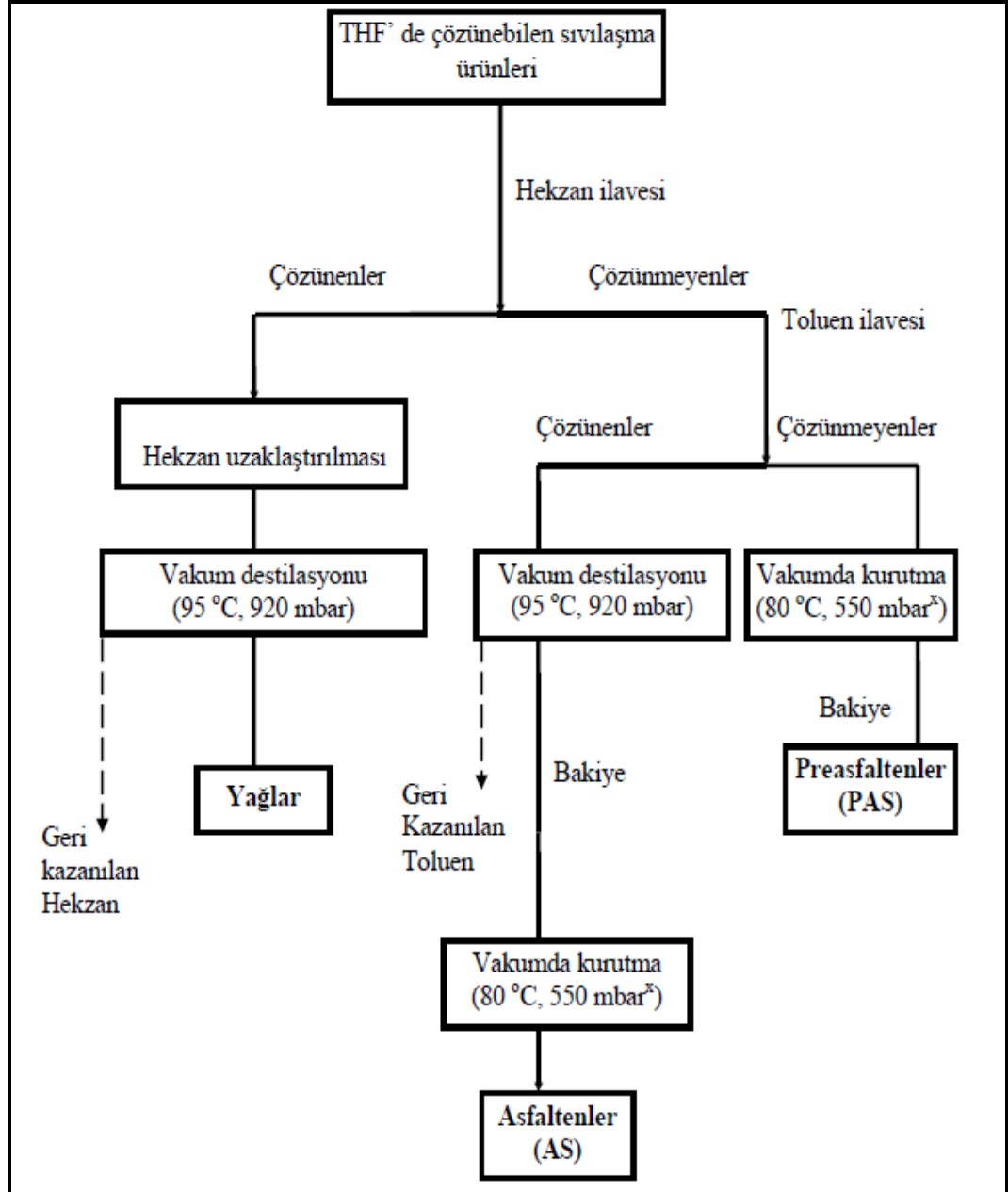
Katı+sıvı ürünleri birbirinden süzme işlemi ile ayrıldı. Kısmen tepkimeye girmiş linyit ve atık madde (çar), katalizör ve çökelmiş tepkime ürünlerinden, sıvı faz ise çözücü, $(CH_2)_4O$ ve kömür çözünme ürünlerinden oluşmaktadır. Katı ürünler içinde tutulmuş kömür sıvılaşma ürünlerini ayırmak için katı ürünler $(CH_2)_4O$ 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, bir döner buharlaştırıcıya alındı ve 86 °C'de $(CH_2)_4O$ uzaklaştırıldı (geri kazanılan $(CH_2)_4O$). Daha sonra çözeltideki $C_{10}H_{12}$ 'i uzaklaştırmak için bu çözelti 96 °C sıcaklık ve 10 mbar vakum basıncında $C_{10}H_{12}$ geri kazanıldı. Bu aşamadan sonra geride kalan çözelti büyük oranda kömür sıvılaşma ürünlerinden oluşmaktadır.

4.3.3. Sıvılaşma Ürünlerinin Sınıflandırılması

Tetrahidrofuran $(CH_2)_4O$ 'da çözünebilen sıvılaşma ürünlerinden yaklaşık 10 g numune 500 ml hacmindeki bir balona alınıp üzerine 250 ml C_6H_{14} 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_6H_{14} ile yıkanarak tekrar süzüldü ve çözünen kısımlar yukarıdaki çözeltiyle birleştirildi. Elde

edilen çözelti bir döner buharlaştırıcı yardımıyla atmosferik basınçta distillenerek C_6H_{14} 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 4.2.' de belirtilmiştir.



Şekil 4.2. Sıvılaştırma ürünlerinin çözünürlük gruplarına ayrılması

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1. Deneyde Kullanılan Örneklerin Analiz Sonuçları

Deneyler de kullanılan örneklerin nem, kül ve uçucu madde analiz sonuçları aşağıda gösterilmiştir.

Yanmamış Pirina (Marmarabirlik)

Nem = %7.49

Kül = %3.30

Uçucu Madde = % 13.26

S.C = %75.95

Linyit (Elbistan Termik Santrali)

Nem = %4.99

Kül = %45.54

Uçucu Madde = %52.81

S.C = -

Torf (Adıyaman Gölbaşı)

Nem = %4.79

Kül = %21.29

Uçucu Madde = %32.82

S.C = %41.1

5.2. Çar Analiz Sonuçları

Aşağıda sırasıyla Elbistan linyiti, torf ve yanmamış pirinaya ait çar analizleri verilmiştir.

Çizelge 5.1. Linyit için Tanecik Boyutunun Toplam Dönüşüm Üzerine Etkisi

Tanecik Boyutu	Örnek Türü	% Toplam Dönüşüm
-20 +35 mesh	Linyit	58.9690
-35 +70 mesh	Linyit	51.9334
-70 +100 mesh	Linyit	58.6510
-100 mesh	Linyit	69.2357

Çizelge 5.2. Linyit için Tanecik Boyutu ile Sabit Karbon değişimi

Tanecik Boyutu	Örnek Türü	% Sabit Karbon
-20 +35 mesh	Linyit	28.6000
-35 +70 mesh	Linyit	29.3400
-70 +100 mesh	Linyit	25.2600
-100 mesh	Linyit	20.5300

Çizelge 5.3. Linyit için Tanecik Boyutu ile Çar Külü değişimi

Tanecik Boyutu	Örnek Türü	% Çar Külü
-20 +35 mesh	Linyit	71.4000
-35 +70 mesh	Linyit	70.6600
-70 +100 mesh	Linyit	74.7400
-100 mesh	Linyit	79.4700

Çizelge 5.4. Torf için Tanecik Boyutunun Toplam Dönüşüm Üzerine Etkisi

Tanecik Boyutu	Örnek Türü	% Toplam Dönüşüm
-20 +35 mesh	Torf	90.2105
-35 +70 mesh	Torf	89.5006
-70 +100 mesh	Torf	85.1543
-100 mesh	Torf	86.6667

Çizelge 5.5. Torf için Tanecik Boyutu ile Sabit Karbon değişimi

Tanecik Boyutu	Örnek Türü	% Sabit Karbon
-20 +35 mesh	Torf	27.0500
-35 +70 mesh	Torf	29.4700
-70 +100 mesh	Torf	30.4000
-100 mesh	Torf	28.4700

Çizelge 5.6. Torf için Tanecik Boyutu ile Çar Külü değişimi

Tanecik Boyutu	Örnek Türü	% Sabit Karbon
-20 +35 mesh	Torf	72.9500
-35 +70 mesh	Torf	70.5300
-70 +100 mesh	Torf	69.6000
-100 mesh	Torf	71.5300

Çizelge 5.7. Pirina için Tanecik Boyutunun Toplam Dönüşüm Üzerine Etkisi

Tanecik Boyutu	Örnek Türü	% Toplam Dönüşüm
-20 +35 mesh	Pirina	90.7067
-35 +70 mesh	Pirina	87.3181
-70 +100 mesh	Pirina	88.3443
-100 mesh	Pirina	90.3309

Çizelge 5.8. Pirina için Tanecik Boyutu ile Sabit Karbon değişimi

Tanecik Boyutu	Örnek Türü	% Sabit Karbon
-20 +35 mesh	Pirina	69.1500
-35 +70 mesh	Pirina	72.5300
-70 +100 mesh	Pirina	69.4400
-100 mesh	Pirina	63.6900

Çizelge 5.9. Pirina için Tanecik Boyutu ile Çar Külü değişimi

Tanecik Boyutu	Örnek Türü	% Sabit Karbon
-20 +35 mesh	Pirina	30.8500
-35 +70 mesh	Pirina	27.4700
-70 +100 mesh	Pirina	30.5600
-100 mesh	Pirina	36.3100

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Bu çalışmada doğrudan kullanılması hem çevre hem de ekonomik açıdan uygun olmayan Elbistan linyiti, torf ve atık pirina ayrı ayrı katalitik olmayan koşullar altında sıvılaştırılmıştır. Yapılan çalışma sonunda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

1. Sıvılaştırma işlemi sonunda oluşan çarların nem ve kül analizi çalışılmıştır. Elde edilen çarların kısa analizlerine göre Elbistan linyiti için nem yüzdesi % 4.99, kül yüzdesi % 45.54, torf için nem yüzdesi % 4.79, kül yüzdesi % 21.29, atık pirina için nem yüzdesi % 7.49 ve kül yüzdesi % 3.30 olarak belirlenmiştir.

2. İnert atmosfer gazı olarak azot gazı, başlangıç basıncı 20 bar, sıcaklık 400 °C, reaksiyon süresi 60 dk. ve sıvı/katı oranı 3/1 olarak sabitlenmiştir.

6.2. Öneriler

Bu çalışmada elde edilen optimum proses parametreleri kullanılarak linyit ile torf ve yanmamış atık pirinanın sıvılaştırma potansiyeli araştırılabilir.

Çözücü olarak geri kazanılan tetralin çözeltisi kullanılarak optimum proses parametrelerinde sıvılaştırma verimleri araştırılmalıdır.

Bu sonuçlara göre Elbistan linyiti ile beraber atık pirinanın beraber sıvılaştırılması Elbistan linyitinin sıvılaştırılma verimini artıracakı öngörülmüştür.

7. KAYNAKLAR

- [1] T.C Türkiye Taşkömürü Kurumu Genel Müdürlüğü, Taşkömürü Sektör Raporu, Mayıs-2014
- [2] H. Karaca, “*Katalizör emdirme yöntemi ile bazı türk linyitlerinin sıvılaştırılması*” Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Türkiye, 1998.
- [3] C. Koyunoğlu “Elbistan linyiti ve Biyokütlenin katalitik koşullarda birlikte sıvılaştırılması ” Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi Türkiye, 2010
- [4] A. Taşdemir “Kömür flotasyonun da yeni tekniklerin uygulanabilirliğinin araştırılması ” Yüksek Lisans tezi, İstanbul Üniversitesi Türkiye, 2007
- [5] T. Hüyükpınar “Çeşitli organik asit çözeltileri ve Sub-kritik su kullanılarak bazı Türk kömürlerinin Demineralizasyon ve Desülfürizasyonu” Çukurova Üniversitesi Türkiye, 2010
- [6] Z.K. Telli, Yakıtlar ve Yanma, Palme, Ankara, 1998, 2-6.
- [7] C.R. Ward, *Analysis and significance of mineral matter in coal seams*, Int. J.Coal Geol., 50:1-4 (2002) 135-168.
- [8] M. Kemal, O. Semerkant “Türkiye linyit potansiyeli ve kullanım olanağı”
- [9] www.enerji.gov.tr/tr-TR/sayfalar/komur
- [10] M. Ersin “*Türkiye’de linyit kömürlerinin enerji kaynağı olarak önemi*” Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Türkiye, 2006.
- [11] Tuncalı, E., Çiftçi, a *Kımal ve Teknolojik Özellikleri*, MTA Yayını, Ankara
- [12] M. Canel “Kömürün sıvı yakıtlara dönüştürülmesi” Dr. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Kimya Bölümü Ankara, s. 269-274
- [13] E.H. Şimşek “*Türk kömürlerinin mikrodalga enerji etkisiyle tetralindeki hidrojenasyonu*” Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Türkiye, 1997.
- [14] Y.T. Shah, Reaction Engineering İn Direct Coal Liquefaction, Addison-Wesley, Canada, 1981, 89-366.
- [15] Dünya Enerji Konseyi Türk Milli komitesi “Temiz kömür teknolojileri” s.
- [16] J.A. Lepinski, U.S-India Coal Working Group Meeting, Washington, DC, Nov. 18, (2005), pp.3-11
- [17][<http://hbogm.meb.gov.tr/modulerprogramlar/kursprogramlari/kimya/moduller/ReaktorKullanma.pdf>]

- [18] [Fogler, H.S., (Çeviren: Satılmış BASAN), “Temel Kimyasal Tepkime Mühendisliği”, Gazi Kitabevi, Ankara, 2011.]
- [19]. COKER A.,K., Modelling of Chemical Kinetics and Reactor Design, Texas, 2001 (sayfa 220-221)
- [20] COKER A.,K., Modelling of Chemical Kinetics and Reactor Design, Texas, 2001
- [21][Fogler, H.S., (Çeviren: Satılmış BASAN), “Temel Kimyasal Tepkime Mühendisliği”, Gazi Kitabevi, Ankara, 2011.]