

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

**ELBİSTAN LİNYİTİ, TURBA VE BİYOKÜTLENİN
SIVILAŞTIRMA OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI**

MESUT KARTA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

HAZİRAN 2016

Tezin Başlığı : Elbistan Linyiti, Turba ve Biyokütlenin Sıvılaştırma
Olanaklarının Araştırılması

Tezi Hazırlayan : Mesut KARTA

Sınav Tarihi : 01. 06. 2016

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Maden Mühendisliği
Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jürisi Üyeleri

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Tolga DEPCİ
İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Musa SARIKAYA
İnönü Üniversitesi

Doç. Dr. Mehmet Deniz TURAN
Fırat Üniversitesi

Prof. Dr. Alaattin ESEN

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum ‘Elbistan Linyiti, Turba ve Biyokütlenin Sıvılaştırma Olanaklarının Araştırılması’ başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynaklar bölümünde yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.



Mesut KARTA

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ELBİSTAN LİNYİTİ, TURBA VE BİYOKÜTLENİN SIVILAŞTIRMA OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI

Mesut KARTA

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

135 + xi sayfa

2016

Danışman: Doç. Dr. Tolga DEPCİ
Eş Danışman: Prof. Dr. Hüseyin KARACA

Düşük kalorifik değeri, yüksek kül ve nem içeriği nedeniyle Elbistan linyitleri Afşin-Elbistan termik santralinde yakıt olarak kullanılmaktadır. Fakat bu özelliğe sahip olan linyitlerin çevre kirliliği açısından doğrudan yakılmaları uygun değildir. Endüstriyellemeye bağlı olarak artan enerji ihtiyacını karşılamamanın yanı sıra çevrenin korunması da gerekmektedir. Bu nedenle son zamanlarda kömürden ve kömür-biyokütle karışımlarından piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma işlemleri ile temiz enerji elde edilmesi üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır.

Bu tez kapsamında, Elbistan linyiti, Adıyaman-Çelikhan turba ve Balıkesir pirininin doğrudan kömür sıvılaştırma yöntemi ile tek başlarına ve birlikte sıvılaştırma potansiyelleri incelenmiştir. Deneysel kısımda başlangıç maddelerinin parçacık boyutunun, karışım tipi (liniyit:turba ve linyit:pirina) ve oranının, sıvılaştırma ürünleri olan, kalıntı, asfalten, preasfalten, yağ ve gazların verimi ve kimyasal yapıları üzerine olan etkileri detaylı olarak araştırılmıştır. Sıvılaştırma ürün verimleri kütle denkliliğinden, ürünlerin kimyasal yapıları ise XRD, FTIR, DTA/TG, SEM, elementel ve kısa analiz, kalorimetre ve GC/MS analizleri ile aydınlatılmıştır. Buna ek olarak başlangıç maddelerin kimyasal yapıları ve morfolojik özellikleri aynı analizler ile belirlenmiştir.

Deneysel sonuçlar, başlangıç maddelerinin seçilen parçacık boyutlarının sıvılaştırma ürünlerinin kimyasal yapılarına ve verimine bir etkisi olmadığını göstermiştir. Yağ verimi linyit, turba ve pirina sırasına göre artmıştır. DTA ve TG sonuçları, linyit ile tez kapsamında kullanılan biyokütle arasında bir sinerji olacağını göstermiş, en yüksek yağ verimi linyit ve biyokütlenin birlikte sıvılaştırılması ile elde edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELEER: Elbistan linyiti, Turba, Pirina, Birlikte sıvılaştırma

ABSTRACT

Master Thesis

THE INVESTIGATION OF LIQUEFACTION APPLICABILITY OF ELBISTAN LIGNITE, PEAT AND BIOMASS

Mesut KARTA

Inonu University
Graduate School of Naturel and Applied Science
Department of Mining Engineering

135 + xi pages

2016

Supervisor: Associated Professor Dr. Tolga DEPCI
Co-supervisor: Professor Dr. Hüseyin KARACA

Elbistan lignite is used in Afsin-Elbistan thermal power plant as a fuel due to its low calorific value, high ash content and moisture. However, the lignite should not be burnt directly because it causes environmental pollution. While providing the demand for energy which is rising depending on industrialization, the environment should be protected as well. Therefore, recently several researches have been done to produce clean energy from coal and biomass and their mixture by pyrolysis, gasification, liquefaction process.

In this thesis, liquefaction and co-liquefaction potential of Elbistan lignite, Adıyaman-Celikhan Peat and Balıkesir olive bagasse were investigated using direct coal liquefaction process. In the experimental section, the effect of particle size, the mixture type (lignite:peat and lignite: olive bagasse) and ratio on the yield and chemical structure of liquefaction products, which are char, asphaltenes, preasphaltenes, oil and gas, were investigated in detail. The yield of the liquefaction products were calculated by mass balance and their characterization studies were done using XRD, FTIR, DTA/TG, SEM, elemental and proximate analysis, calorimeter and GC/MS analysis. In addition, the chemical structure and morphologies of the starting materials were made applying the same methods.

The results showed that the selected particle size of the starting materials did not affect the chemical structure and the yield of the products. The oil yield increased in order of lignite, peat and olive bagasse. DTA and TG results indicated the synergistic effect of the lignite and the biomass and the highest oil ratio were obtained with co-liquefaction of lignite-biomass mixture.

KEYWORDS: Elbistan lignite, Peat, Olive Baggasse, Co-Liquefaction

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesi, deneysel düzenin hazırlanması takibi, başlangıç maddelerin temin edilmesi, özellikle sıvılaştırma sonucunda elde edilen her türlü örneğin analizi ve analiz sonuçlarının değerlendirilmesi kısacası tezin maddi ve manevi her aşamasında yardım, öneri ve desteğini esirgemedi beni her alanda yönlendiren danışmanım Sayın Doç. Dr. Tolga DEPCI'ye;

Sıvılaştırma deneylerinin gerçekleşmesi için Kimya Mühendisliği laboratuvarlarının kullanılmasına olanak sunan ve konu hakkında bilgi paylaşımını eksik etmeyen yardımcı danışmanım Sayın Prof. Dr. Hüseyin KARACA'ya;

Sıvılaştırma deneylerinde yardımlarını esirgemeyen Sayın Öğr. Gör. Nilgün KIZILKAYA, Maden Yük. Mühendisi Ayşegül YÜCEL, Ramazan AYDOĞMUŞ, Mehmet ÇELİKDEMİR, Araştırma Görevlisi Mehmet Ali COŞKUN ve Makine Mühendisliği Bölümü teknisyeni Ümit ATEŞ'e;

Sıvılaştırma ürünlerinin analizlerinin gerçekleştirildiği İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'ne (İBTAM);

Termal analizlerde yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜLTEK'e;

Tezin gerçekleşmesi için gerekli olan maddi desteği sağlayan ve tezi 2015/71 no'lu "Elbistan Linyiti, Turba ve Biyokütlenin Sıvılaştırma Olanaklarının Araştırılması" adlı proje ile destekleyen İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne;

Hayatımın her aşamasında beni destekleyen sevgili Aileme;

teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE UYGULAMALAR.....	5
2.1. Kömürün Tanımı.....	5
2.2. Kömür Oluşumu.....	6
2.3. Kömürün Moleküler Yapısı	9
2.3.1. Kovalent model	9
2.3.2. Kovalent olmayan model	11
2.4. Kömürün Sınıflandırılması.....	12
2.5. Linyit ve Türkiye.....	13
2.6. Sıvılaştırma Teknolojileri	15
2.6.1. Dolaylı sıvılaştırma teknolojisi	16
2.6.2. Doğrudan sıvılaştırma teknolojisi	18
2.6.3. Karışık sıvılaştırma teknolojisi	20
2.6.4. Sıvılaştırma teknolojinin sağladığı avantaj ve dezavantajlar	21
2.6.5. Sıvılaştırma ürünleri ve sınıflandırılması.....	21
2.7. Biyokütle.....	23
2.7.1. Turba ve biyokütle olarak pirina	27
2.8. Önceki Çalışmalar.....	28
3. MATERYAL VE YÖNTEM	32
3.1. Materyal	32
3.1.1. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasallar	32

3.1.2. Deneysel çalışmada kullanılan alet ve düzenek	33
3.2. Yöntem.....	33
3.2.1. Örneklerin hazırlanması	33
3.2.2. Kesikli reaktör deneyleri	34
3.2.3. Sıvılaştırma ürünlerinin sınıflandırılması	39
3.3. Örneklerin Analizi.....	41
3.3.1. Kısa Analizler.....	41
3.3.2. Elementel analiz	43
3.3.3. Kalorifik değer analizi.....	43
3.3.4. XRD analizi.....	43
3.3.5. FTIR analizi	44
3.3.6. DTA-TGA analizi	44
3.3.7. SEM analizi	44
3.3.8. G.C/M.S analizi.....	45
3.3.9. Petrografik özellikler.....	45
3.3.10. Sıvılaştırma ürünleri verim analizi.....	46
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	47
4.1. Başlangıç Maddelerinin Karakterizasyonu	47
4.2. Sıvılaştırma Deneyleri.....	60
4.2.1. Farklı boyutlardaki Elbistan linyitlerinin sıvılaştırılması ve ürün karakterizasyonu	60
4.2.2. Linyit boyutunun sıvılaştırma ürünlerinin verimine etkisi.....	71
4.2.3. Farklı boyutlardaki turbaların sıvılaştırılması ve ürünlerin karakterizasyonu	72
4.2.4. Turba boyutunun sıvılaştırma ürünleri verimine etkisi.....	81
4.2.5. Farklı boyutlardaki pirina örneklerinin sıvılaştırılması ve ürün karakterizasyonu	81
4.2.6. Pirina boyutunun sıvılaştırma ürünleri verimine etkisi.....	90
4.2.7. Birlikte sıvılaştırma deneyleri	91
4.2.8. Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu.....	93
4.2.9. İkili sıvılaştırma sonucu elde edilen ürünlerin verimi.....	104
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	106
6. KAYNAKLAR	109
7. EKLER.....	118

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Kömürleşme sürecinin şematik gösterimi.....	7
Şekil 2.2 Given Tarafından Önerilen Model Yapı	10
Şekil 2.3 Metilen ve Eter Köprülerinin Model Yapısı	10
Şekil 2.4 Shinn Tarafından Önerilen Model Yapı	11
Şekil 2.5 Kahramanmaraş-Afşin Elbistan Bölgesi Linyit Termik Santrali.....	15
Şekil 2.6 Dolaylı sıvılaştırma akım şeması	17
Şekil 2.7 Sasol tesisi- G.Afrika	19
Şekil 2.8 Shenhua tesisi- Çin Halk Cumhuriyeti.....	19
Şekil 2.9 Doğrudan sıvılaştırma akım şeması	20
Şekil 2.10 Karışık (hybrid) sıvılaştırma akım şeması	20
Şekil 2.11 Türkiye'nin bitkisel üretim miktarı (ton/yıl).....	25
Şekil 2.12 Türkiye'nin bitkisel atık miktarı (ton/yıl)	26
Şekil 2.13 Türkiye'nin bitkisel enerji miktarı (TEP/yıl)	26
Şekil 3.1 Deneyde kullanılan linyit, turba ve pirinaya ait fotoğraflar.....	32
Şekil 3.2 Kesikli Reaktör Deney Sistemi	35
Şekil 3.3 Deneyde kullanılan kesikli reaktör sistemi	35
Şekil 3.4 Sıvılaştırma deneyi akım şeması.....	37
Şekil 3.5 Sıvılaştırma ürünlerinin çözünürlük gruplarına ayrılması	40
Şekil 4.1 Linyit, turba ve pirina örneklerine ait XRD toz kırınım desenleri.....	50
Şekil 4.2 Linyit, turba ve pirinaya ait FTIR spektrumları.....	52
Şekil 4.3 Elbistan Linyitine ait SEM fotoğrafları	53
Şekil 4.4 Turba örneklerine ait SEM fotoğrafları	54
Şekil 4.5 Pirina örneklerine ait SEM fotoğrafları	54
Şekil 4.6 Linyit, turba ve pirina örneklerine ait TGA grafikleri	57
Şekil 4.7 Linyit, turba ve pirina örneklerine ait DTA grafikleri	57
Şekil 4.8 Linyit ve linyit turba ve pirina ikili karışımlarına ait TGA grafiği.....	59
Şekil 4.9 Linyit ve linyit turba ve pirina ikili karışımlarına ait DTA grafiği.....	60
Şekil 4.10 Farklı boyuttaki linyitlerin sıvılaştırma sırasında zamana bağlı sıcaklık değişimleri grafiği	61
Şekil 4.11 Farklı boyutlardaki Elbistan linyitlerinin sıvılaştırması sonucu elde edilen kalıntılara ait XRD toz kırınım desenleri	63

Şekil 4.12 Elbistan linyitlerinin sıvılaştırılması sonucu elde edilen asfaltten örneklerine ait XRD toz kırınım desenleri	64
Şekil 4.13 Elbistan linyitlerinin sıvılaştırılması sonucu elde edilen preasfaltten örneklerine ait XRD toz kırınım desenleri	64
Şekil 4.14 Farklı boyutlardaki Elbistan linyitlerinin sıvılaştırılması sonucu elde edilen kalıntılara ait FTIR spektrumları	65
Şekil 4.15 Farklı boyutlardaki Elbistan linyitlerinin sıvılaştırılması sonucu elde edilen asfalttenlere ait FTIR spektrumları	66
Şekil 4.16 Farklı boyutlardaki Elbistan linyitlerinin sıvılaştırılması sonucu elde edilen preasfalttenlere ait FTIR spektrumları	67
Şekil 4.17 Farklı boyutlardaki Elbistan linyitlerinin sıvılaştırılması sonucu elde edilen yağlara ait FTIR spektrumları	67
Şekil 4.18 Tipik bir doğrudan kömür sıvılaştırma mekanizması	68
Şekil 4.19 Farklı boyuttaki linyit örneklerinden elde edilmiş yağlara ait GC-MS kromatogramları	69
Şekil 4.20 Linyitin hidrokarbon dağılım temelli yağ üretim potansiyeli	71
Şekil 4.21 Linyitin sıvılaştırılmasından elde edilen ürünlerin dağılımı	72
Şekil 4.22 Farklı boyuttaki turbaların sıvılaştırılma deneyleri sırasında zamana bağlı sıcaklık değişimleri grafiği	73
Şekil 4.23 Farklı boyutlardaki turbaların sıvılaştırılması sonucu elde edilen kalıntılara ait XRD toz kırınım desenleri	75
Şekil 4.24 Turbaların sıvılaştırılması sonucu elde edilen asfaltten ve preasfalttenlere ait XRD toz kırınım desenleri	76
Şekil 4.25 Farklı boyutlardaki turba örneklerinin sıvılaştırılması sonucu elde edilen kalıntılara ait FTIR spektrumları	77
Şekil 4.26 Farklı boyutlardaki turba örneklerinin sıvılaştırılması sonucu elde edilen asfaltten, preasfaltten ve yağlara ait FTIR spektrumları	77
Şekil 4.27 Farklı boyuttaki turba örneklerinden elde edilmiş yağlara ait GC-MS kromatogramları	79
Şekil 4.28 Farklı boyuttaki turbaların sıvılaştırılmasından elde edilen ürünlerin dağılımı	81
Şekil 4.29 Farklı boyuttaki pirinallerin sıvılaştırma deneyleri sırasında zamana bağlı sıcaklık değişimleri grafiği	82

Şekil 4.30 Farklı boyutlardaki pirina sıvılaştırması sonucu elde edilen kalıntılara ait XRD toz kırınım desenleri.....	84
Şekil 4.31 Farklı boyutlardaki pirina sıvılaştırması sonucu elde edilen asfaltan ve preasfaltan örneklerine ait XRD toz kırınım desenleri.....	85
Şekil 4.32 Farklı boyutlardaki pirina örneklerinin sıvılaştırması sonucu elde edilen kalıntılara ait FTIR spektrumları	86
Şekil 4.33 Farklı boyutlardaki pirina örneklerinin sıvılaştırması sonucu elde edilen asfaltan, preasfaltan ve yağlara ait FTIR spektrumları.....	86
Şekil 4.34 Farklı boyuttaki pirina örneklerinden elde edilmiş yağlara ait GC-MS kromatogramları	88
Şekil 4.35 Farklı boyuttaki pirina örneklerinin sıvılaştırmasından elde edilen ürünlerin dağılımı.....	91
Şekil 4.36 Linyit-turba birlikte sıvılaştırması sonucu elde edilen kalıntılara ait XRD toz kırınım desenleri	96
Şekil 4.37 Linyit-pirina birlikte sıvılaştırması sonucu elde edilen kalıntılara ait XRD toz kırınım desenleri	96
Şekil 4.38 Linyit-turba birlikte sıvılaştırılması sonucu elde edilen kalıntılara ait FTIR spektrumları.....	98
Şekil 4.39 Linyit-pirina birlikte sıvılaştırması sonucu elde edilen kalıntılara ait FTIR spektrumları.....	98
Şekil 4.40 Linyit-turba ve linyit-pirina birlikte sıvılaştırması sonucu elde edilen asfaltan, preasfaltan ve yağ örneklerine ait FTIR spektrumları.....	99
Şekil 4.41 Linyit-turba ikili sıvılaştırma sonucu elde edilmiş yağlara ait GC-MS kromatogramları	100
Şekil 4.42 Linyit-pirina ikili sıvılaştırma sonucu elde edilmiş yağlara ait GC-MS kromatogramları	101
Şekil 4.43 Linyit-turba ikili sıvılaştırması sonucu elde edilen ürünlerin dağılımı...	105
Şekil 4.44 Linyit-pirina ikili sıvılaştırması sonucu elde edilen ürünlerin dağılımı..	105

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Kömürde bulunan önemli mineraller	8
Çizelge 2.2 Esmer kömürlere ait maseraller	9
Çizelge 2.3 Uluslararası Genel Kömür Sınıflandırması.....	12
Çizelge 2.4 Genel Sınıflandırmada Yer Alan Kömürlerin Tanıtıcı Özellikleri	13
Çizelge 2.5 Doğrudan kömür sıvılaştırma ürünlerinin bazı özellikleri.....	22
Çizelge 3.1 Deneyde kullanılan çözücülerin fiziksel özellikleri.....	33
Çizelge 3.2 Tanecik boyutunun sıvılaştırma ürünlerine olan etkisi	37
Çizelge 3.3 Linyit/Biyokütle oranının sıvılaştırma ürünlerine olan etkisi	38
Çizelge 3.4 G.S-M.S Analiz koşulları.....	45
Çizelge 4.1 Elbistan linyiti petrografik analizi	47
Çizelge 4.2 Linyit, turba ve pirinaya ait kısa analiz verileri	48
Çizelge 4.3 Linyit, turba ve pirinaya ait elementel analiz verileri	48
Çizelge 4.4 Farklı boyutlardaki linyit örneklerine ait sıvılaştırma ürünleri elementel analizi	62
Çizelge 4.5 Linyit sıvılaştırma ürünü yağların GC-MS analizi ve tespit edilen bileşikler	70
Çizelge 4.6 Farklı boyutlardaki turba örneklerine ait sıvılaştırma ürünleri elementel analizi	74
Çizelge 4.7 Turba sıvılaştırma ürünü yağların GC-MS analizi ve tespit edilen bileşikler	80
Çizelge 4.8 Farklı boyutlardaki pirina örneklerine ait kalıntıların elementel analizi	83
Çizelge 4.9 Pirina sıvılaştırma ürünü yağların GC-MS analizi ve tespit edilen bileşikler	89
Çizelge 4.10 İkili karışımlara ait oranlar ve kısaltmalar	93
Çizelge 4.11 Linyit ve Linyit+turba ikili karışım örneklerine ait ürünlerin elementel analizi	94
Çizelge 4.12 Linyit ve Linyit+pirina ikili karışım örneklerine ait ürünlerin elementel analizi	95
Çizelge 4.13 Linyit-turba sıvılaştırma ürünü yağların GC-MS analizi ve tespit edilen bileşikler	102
Çizelge 4.14 Linyit-pirina sıvılaştırma ürünü yağların GC-MS analizi ve tespit edilen bileşikler	103

Çizelge A.1 -20; +35 mesh Elbistan linyiti (L1).....	118
Çizelge A.2 -35; +70 mesh Elbistan linyiti (L2).....	119
Çizelge A.3 -100 mesh Elbistan linyiti (L4)	120
Çizelge B.1 -20 mesh +35 mesh Turba (T1).....	121
Çizelge B.2 -70 mesh +100 mesh Turba (T3).....	122
Çizelge B.3 -100 mesh Turba (T4)	123
Çizelge C.1 -20 mesh +35 mesh Pirina (P1).....	124
Çizelge C.2 -35 mesh +70 mesh Pirina (P2).....	125
Çizelge C.3 -70 mesh +100 mesh Pirina (P3).....	126
Çizelge D.1 Linyit/Turba (2/1)	127
Çizelge D.2 Linyit/Turba (3/1)	128
Çizelge D.3 Linyit/Turba (1/2)	129
Çizelge D.4 Linyit Turba (1/3).....	130
Çizelge E.1 Linyit/Pirina (2/1).....	131
Çizelge E.2 Linyit/Pirina (3/1).....	132
Çizelge E.3 Linyit/Pirina (1/2).....	133
Çizelge E.4 Linyit/Pirina (1/3).....	134

SİMGELER VE KISALTMALAR

µm	Mikron (10^{-6} m)
°C	Santigrat Derece
A	Asfalten
BP	İngiliz Petrol Şirketi
DPT	Devlet Planlama Teşkilatı
DTA	Diferansiyel termal analiz
FTIR	Fourier Transform Infra Red
G	Gaz
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle spektrometresi
Hkt	Havada kuru temel
IEA	Uluslar arası Enerji Ajansı
K	Kalıntı
Kcal	Kilo kalori
Kkt	Kuru külsüz temel
Mj/kg	Megajoule/kilogram
MTA	Maden Tetkik Arama
MTEP	Milyon Ton Eşdeğer Petrol
OECD	Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü
P	Preasfalten
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
T	Sıcaklık
t	Zaman
TAKY	Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği
TD	Toplam dönüşüm
TGA	Termogravimetrik analiz
THF	Tetrahidro furan
TKİ	Türkiye Kömür İşletmeleri
TPAO	Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı
Y	Yağ
XRD	X-Ray Difraksiyon Toz Kırınım

1. GİRİŞ

Gerek toplumsal gerekse de sanayi anlamında gelişmeye bağlı olarak petrol ve türevlerine duyulan ihtiyaç artmış ve artmaya devam etmektedir. Uzmanlara göre 2030 yılında global enerji ihtiyacı %60 oranında artış gösterecek olmasına rağmen petrol rezervleri yaklaşık 40 yıl içerisinde tükenecektir. Bu nedenle tüm dünyada petrole eşdeğer yakıt ve petrol türevleri üretmek için alternatif teknolojiler geliştirilmeye çalışılmakta olup, özellikle, son yıllarda bu çalışmalar hız kazanmıştır. Kömürden sıvı ürün elde edilmesi, ilk olarak, Bertholet tarafından 1869 yılında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın ardından, 1913 yılında Bergius tarafından geliştirilen hidrojenleme prosesi ve 1927 yılında Pott-Broche çözücü ekstraksiyonu prosesi izlemiştir [1]. Alternatif yöntemlerin başında 2. Dünya Savaşı sırasında Almanya'nın kömür sıvılaştırma çalışmaları ile özellikle linyitten petrol eşdeğer yakıt ve petrol türevleri üretimi çalışmaları dikkat çekmiştir [2, 3].

Dünya enerji gereksinimi artışının son 10 yılda yaklaşık %2,5 olduğu fakat 2030 yılına kadar ise yıllık %1,6'ya düşmesi ve en hızlı artışın %7,6 ile yenilenebilir enerjide olması öngörülmektedir [4].

Petrol eşdeğeri yakıt üretimi konusunda en kapsamlı çalışmaları Almanlar başlatmış ve Almanya'nın geliştirdiği teknoloji, savaş sonrası 1955 yılından bu yana Güney Afrika'da 150.000 varil/gün üretim kapasite ile SASOL firması tarafından ticari olarak uygulanmaktadır [5]. Özellikle 1976-1980 yılları arasında yaşanan petrol krizine bağlı olarak Secunda'da ikinci tesis ve sonrasında üçüncü bir tesis daha kurulmuştur. Günümüzde, Güney Afrika 200'e yakın ürün yelpazesi ile ticari dolaylı sıvılaştırma teknolojisinde dünya lideridir. Yakın zamanda, Çin Halk Cumhuriyeti'nin Ningxia Hui Autonomus Bölgesinde; Sasol ile birlikte dolaylı sıvılaştırma teknolojisi ile 80.000 varil/gün kapasiteli bir tesis kurma yönünde çalışmalar başlatılmıştır. Benzer bir tesisin Amerika Birleşik Devletleri'nde de kurulması için fizibilite raporları bitmiştir. Bunun yanı sıra, 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 [3, 5].

T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı'nın son açıklamış olduğu verilere göre, ülkemizde, 2015 yılı yurtiçi üretilebilir petrol rezervi 388,5 milyon varil (52,5

milyon ton), yeni görünür rezervlerin bulunmaması durumunda bugünkü üretim seviyesi ile yurtiçi toplam ham petrol rezervinin tahmini olarak 21 yıllık olduğu bilinmektedir. 2015 yılında ham petrol talebinin %7'si yerli üretimle karşılanmış, doğalgazda ise bu oran %1 olarak gerçekleşmiştir. 2015 yılında toplam 2,5 milyon ton petrol üretilmiş olup, şimdiye kadar ise toplam 147,5 milyon ton petrol üretiminin gerçekleştirildiği görülmüştür [6].

Dünya işletilebilir linyit rezervinin yaklaşık olarak 201 milyar ton olduğu ve %4'ünün ülkemizde bulunduğu bilinmektedir [7, 8]. Bununla birlikte, linyitlerimizin büyük kısmının ısı değeri düşük olduğundan termik santrallerde kullanımı ön plana çıkmıştır. 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. Bu tür linyitlerin doğrudan yakılarak değerlendirilmesi, hem önemli ölçüde çevre kirliliğine neden olması hem de tam ve etkin olarak kullanılamaması nedeniyle uygun bir yöntem değildir. Yakıt olarak değerlendirilmesi uygun olmayan linyitlerin (ısı değeri düşük, kükürt içeriği yüksek linyitler) sıvılaştırılması ile petrole alternatif sıvı yakıtlar üretilmektedir. Ülkemiz linyit rezervinin yaklaşık %46'sı Afşin-Elbistan havzasında yataklanmış olup üretilen kömür Elbistan Termik Santrali'nde kullanılmaktadır. 2013 yılı tahmini verilere göre Türkiye'nin linyit üretim miktarı 63 milyon ton tüketim miktarı ise 62,9 milyon ton olarak görülmektedir [9, 10].

Dünyadaki enerji ihtiyacı; nüfus artışı, sanayileşme ve yeni ihtiyaç portföyü ile hızla artmaktadır. Buna karşın günümüz dünyasının temel enerji kaynağı olan fosil yakıtlar kullanıma bağlı olarak hızlı bir tükeniş göstermektedir. Çok yakın bir gelecekte fosil yakıtlar ihtiyacı karşılayamadığı bir noktaya gelecektir [2]. Özellikle, fosil yakıtların başında gelen kömürün bu hızlı sanayileşme ve ilerleme karşısında kullanım olarak birkaç yıl içerisinde petrolü geçmesi kaçınılmaz görünmektedir [11].

Kömür, endüstriyel açıdan değerli olan hem organik hem de inorganik bileşikler içermektedir. Bu nedenle, kömürlerin katı yakıt olarak kullanımının yanı sıra kömürden 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 uygulama alanı bulmuştur. Bu proseslerden doğrudan sıvılaştırma, hem maliyet hem de işlem

kolaylığı açısından tercih edilmekte olup bu sistemde kömürün hidrojen zenginleştirilmesi ve ana yapısını mümkün mertebe bozmadan yapıdan daha küçük moleküllü bileşiklerin elde edilmesidir [12].

Doğrudan kömür sıvılaştırma yöntemi ile kömürden sıvı yakıt eldesinde eşzamanlı olarak hem seri hem de paralel reaksiyonlar gerçekleşmektedir [13]. Genellikle, kömürden sıvılaştırma sonrasında çözünmeyen katılar, (bunlar kalıntı, preasfaltenler, asfaltenler) yağlar ve gaz oluşmaktadır. Bu işlem ya katalitik ya da katalitik olmayan şartlar altında uygulanmaktadır. Sıvılaştırma çalışmaları, genellikle, hidrojen (H_2) veya inert bir gaz kullanılarak ağır reaksiyon koşullarında (100-200 bar ve 400-450°C) yürütülmektedir. Aslında bu işlem, dolaylı sıvılaştırma yöntemi, kömürün önce gazlaştırılıp elde edilen sentez gazından uygun reaksiyon koşullarında istenilen ürünlerin elde edilmesidir. Bugüne kadar yapılan çalışmalar genellikle, düşük kalorifik değerleri, yüksek kükürt içerikleri (tercih edilmeyen yakıt) ve özellikle sıvılaştırma sırasında H_2 gazına olan ihtiyaçlarının düşük olmasından dolayı linyitler üzerinde gerçekleştirilmiştir [14].

Bu tez çalışması kapsamında, ülkemizin linyit rezervlerinin yaklaşık %46'sını barındıran Afşin-Elbistan havzasında yataklanmış olan ve düşük kalorifik değere sahip linyitin, tek başına ve biyokütleler ile birlikte dolaylı sıvılaştırma yöntemi ile katalitik olmayan koşullarda sıvılaşma potansiyeli araştırılmıştır. Çalışma kapsamında, biyokütle olarak Adıyaman-Çelikhan ilçesinden temin edilen turba ve Marmara Birlik'ten temin edilen pirina kullanılmıştır. Ayrıca, tez kapsamında turba ve pirinanın tek başlarına sıvılaştırma olanakları da değerlendirilmiştir. Biyokütle olarak, pirinanın bol bulunup kolay temin edilmesiyle birlikte, özellikle termal çevrimin ve ürün veriminin artırılması için yüksek hidrojen miktarlarından dolayı sisteme hidrojen sağlayıcı olması açısından tercih edilmiştir. Seçilen biyokütlenin diğer önemli olan bir özellikleri de düşük sülfür ve CO_2 açısından nötr olmalarıdır ki bu özellikleri nedeniyle ayrıca alternatif enerji kaynağı olarak değerlendirilmeleri de gündeme gelmektedir. Tez kapsamında, biyokütlelerin kullanılabilirliğinin araştırılması yalnızca ekonomik yönden linyitlerin daha verimli kullanılabilmesi için değil, aynı zamanda çevresel etkilerin azaltılması için de son derece önem taşımaktadır. Tüm bunların yanısıra sıvılaştırma işlemleri sırasında kullanılacak olan biyokütlelerin işlem sıcaklıklığını ve süresini kısaltması beklenmektedir.

Tez kapsamında, başlangıç maddelerinin kimyasal yapıları ve morfolojik özellikleri, XRD toz kırınımı, FTIR (fonksiyonel gruplar), elementel analiz,

petrografik analiz, kısa analiz, TGA-DTA (termal analiz) ve SEM (Elektron Mikroskopu) kullanılarak aydınlatılmaya çalışılmıştır. Sıvılaştırma sonucunda elde edilen çözünmeyen katılar olan kalıntı, asfalten ve preasfalten örneklerinin yapı tanımlamaları, elementel analiz, XRD toz kırınım ve FTIR kullanılarak gerçekleştirilmiş olup ayrıca kalorifik değerleri belirlenmiştir. Elde edilen yağların analizi için yine elementel analiz, FTIR ve GC-MS analizleri gerçekleştirilmiş olup yağların da kalorifik değerleri bulunmuştur. Ayrıca tez kapsamında sıvılaştırma sonucu elde edilen ürünlerin ağırlıkça verim hesaplamaları yapılmış, birbirleriyle ve literatür verileri ile karşılaştırılmıştır.



2. KURAMSAL TEMELLER VE UYGULAMALAR

2.1. Kömürün Tanımı

Yeterli miktarlarda yanıcı organik ve inorganik bileşikleri yapısında bulunduran kayalar “mineral yakıtlar” denilmektedir ve bunların başında kömür gelmektedir. Kömür, bünyesinde farklı oranlarda organik ve inorganik maddeler bulunduran tortul bir kayadır. Enerji eldesinde kömürün organik kısmı rol almakta olup inorganik kısım ise yanmayan yani kül içeriğini oluşturmaktadır. Ayrıca, enerji üretiminde işe yaramayan inorganik kısımların bir kısmı yanma sırasında ayrılarak veya oksitlenme sonucunda SO_2 , CO_2 , Cl vb. gibi zararlı gazların oluşmasına sebep olmaktadır [15].

Kömür başlıca karbon, hidrojen, azot, kükürt ve oksijen gibi elementlerin bileşiminden oluşmuş olup, diğer kayaç tabakalarının arasında damar halinde uzunca bir süre (milyonlarca yıl) ısı, basınç ve mikrobiyolojik etkiler sonucunda oluşmuş ve özellikle karbon yönünden zengin doğal bir kayadır. Karbon miktarları, kömürlerin yaşına bağlı olarak artış göstermekte olup linyitler genç kömür olarak adlandırılmaktadır. 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) artmaktadır [3, 16].

Kömür içeriğinde karbon ve hidrojenden sonra azot ve kükürt gelmektedir. Kömür içeriğindeki azot, genellikle aromatik heterosiklik yapılarda, pirolük ve piridinik şekillerde sırasıyla beş halkalı ve altı halkalı yapılar şeklinde bulunur [17]. Kükürt ise 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. Kömür içeriğindeki oksijen miktarı ise kömürün derecesine göre değişim göstermekte olup kömürleşme derecesine bağlı olarak oksijen içeriği azalmaktadır [16].

2.2. Kömür Oluşumu

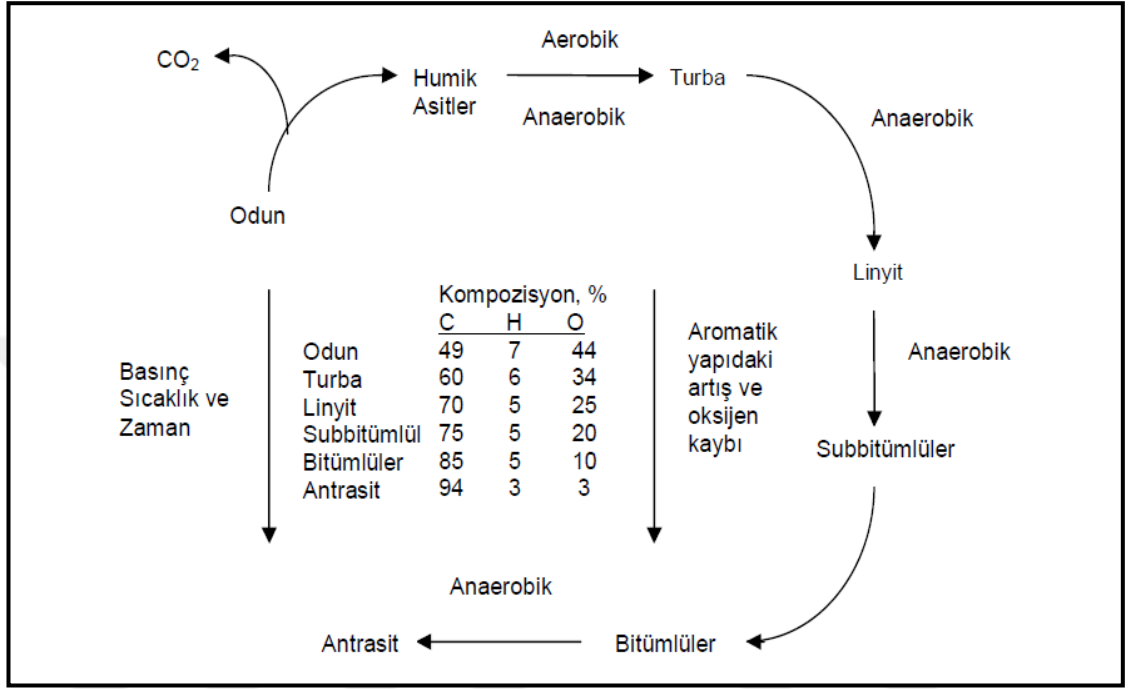
Kömürü meydana getiren ana eleman karbondur ve kömürün oluşumu karbon oranıyla yakından ilişkilidir. Kömür uygun ortamlarda, bataklıklarda bozunma ve çürümeden kurtulan bitki kalıntılarının özellikle selülozik ve lignin temel yapılarının birikimlerinin, zamanla biyokimyasal ve fiziksel etkilerle değişimi sonucu oluşurlar.

Kömürleşme olayında başlıca üç aşama görülmektedir. İlk olarak, normal basınç ve sıcaklıkta, çeşitli kimyasal ve mikrobiyolojik prosesler sonucu turbaların oluşumudur. Turbadan esmer kömüre geçiş birinci kömürleşme aşaması olup, bu aşamaya biyokimyasal faz da denilmektedir. İkinci kömürleşme aşamasını ise jeokimyasal olarak yüksek sıcaklıklarda esmer kömürden taş kömürüne geçiş oluşturmaktadır. Derinliğe bağlı olarak gerçekleşen sıcaklık artışı ile birlikte birinci aşama sonucunda oluşan yumuşak esmer kömürün sert esmer kömüre ve parlak kömürün ise taş kömürüne dönüşme işlemi gerçekleşir. Bu aşamadan sonra son aşama ise antrasitten grafitte geçiş olarak tanımlanmaktadır [18].

Ayrıntılı olarak, turbaların yapısında bulunan zengin organik maddelerin sıcaklık ve basınç altında zamana bağlı olarak etkilenmesi sonucunda sırasıyla önceleri (turbadan-taşkömürü aşamasına kadar) su ve su buharı, karbon dioksit (CO_2), (O_2) ve en ileri aşamalarda hidrojen (H_2) (antrasit aşamasında) uzaklaşır. Kısacası yer kürenin sıcaklığı arttıkça önceleri turba olarak adlandırılan ama kömür sayılmayan organik madde, önce linyit daha sonra alt bitümlü kömür, sonra taşkömürü, antrasit ve en sonunda şartlar uygun olursa grafitte dönüşür. Kömür oluşumu için geçen bu süreye kömürleşme ve her seviyeye ise kömürleşme derecesi yani "rank" denilmektedir [16]. Kömürleşme süreci Şekil 2.1.'de [19] şematik olarak verilmiştir.

Şekil 2.1'de belirtilmiş olan kömürleşme derecelerinden turbaya daha çok bataklık yerlerde rastlanmaktadır. İçindeki su miktarı yüksek ve karbon oranları %60'ı geçmemektedir ve henüz karbonlaşma aşamasını tamamlamamış genç kömürler olarak adlandırılmaktadır. Bundan sonra linyit gelmektedir. Linyit, henüz oluşumunu tamamlamamış tahminen 60 milyon yıl önce meydana gelmeye başlayan ve karbon içeriği yaklaşık % 65–70 arasında olan genç kömürlerdir. Subbitümlü ve bitümlü kömürler (taş kömürü) ise yaklaşık 200-250 milyon yıllık bir geçmişe sahip olan ve karbon içeriği % 80-90 olan ve kaliteli kömür diye adlandırılan kömürlerdir. Bu evreden sonra antrasit oluşmaktadır. Antrasit, en eski ve karbon yönünden en

zengin kömür çeşididir. Yaklaşık 300 milyon yıl önce oluşmuş ve karbon içeriği yaklaşık % 90-95 civarındadır. Son evre olan grafit ise karbon denilen maddenin, tabiatta bulunan saf durumudur [16].



Şekil 2.1 Kömürleşme sürecinin şematik gösterimi [19]

Yukarıda belirtilen kömürleşme evreleri sırasında, oluşum ortamlarına bağlı olarak kömür içerisinde bir çok mineral oluşmaktadır. Kömürlerde bulunan önemli mineraller Çizelge 2.1’de [20] verilmiştir. Ayrıca kömürleşme sırasında, kömürün kimyasal, fiziksel ve teknolojik özelliklerini belirleyen maseraller meydana gelmiş ve bunlar da Çizelge 2.2’de [18] sunulmuştur [14].

Çizelge 2.1 Kömürde bulunan önemli mineraller [20]

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	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
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	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$
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	$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$
Melilit	$\text{Ca}_4\text{Al}_{12}\text{MgSi}_3\text{O}_{14}$
Witlokit	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Çizelge 2.2 Esmer kömürlere ait maseraller [18]

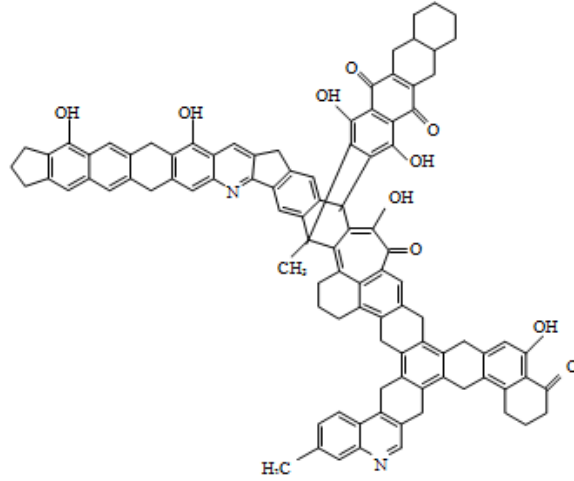
Maseral grubu	Maseral alt grubu	Maseral
Huminit	Humolelinit	Tektinit Ulminit
	Humodetrinit	Atrinit Densinit
	Humokollinit	Gelinit Korpohuminit
Liptinit		Sporinit Resinit Klorofilinit
İntertinit		Fusinit Semifusinit Sklerotinit

2.3. Kömürün Moleküler Yapısı

Sıvılaştırma işlemlerinde kömürün yapısı son derece önemli olup, bu yapılar çok büyük değişimlere uğramadan daha küçük zincirli yapılara dönüşmektedir. Bu nedenle tezin bu kısmında kömürün molekül yapısına değinilmiştir.

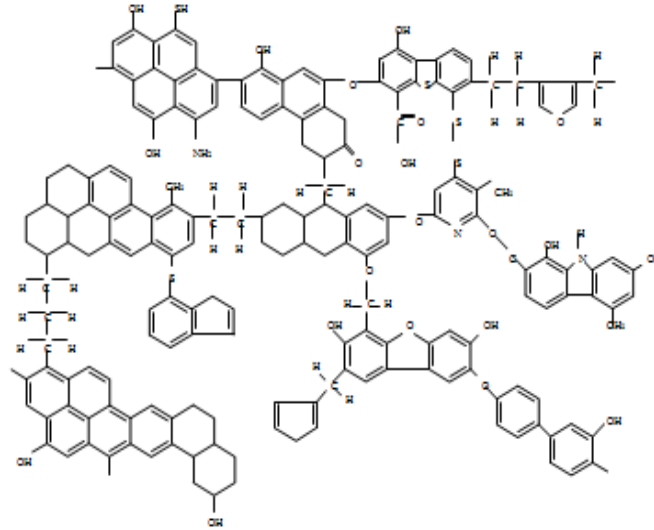
2.3.1. Kovalent model

Genel olarak kömürün moleküler yapısı için en çok kabul gören model kovalent modeldir. Bu model de, kömür molekülleri etil, eter ve sülfid köprüleri gibi kovalent bağlarla birbirlerine çapraz olarak bağlanmaktadır. Özellikle bu model kapsamında, kömürlerin ana yapılarından birini oluşturan aromatik birimlerin birbirlerine eter köprüleri ile kovalent olarak bağlı olmaları öne sürülmüş ve bu adı almıştır [21]. 1960 yılında Given tarafından önerilen bu model, bir veya iki üyeli halkalar, piridin tipi halkalar, kinonlar, hidroksil ve karbonil gruplarını içermektedir. Şekil 2.2’de [22] Given tarafından önerilen model gösterilmiştir [22].



Şekil 2.2 Given Tarafından Önerilen Model Yapı [22]

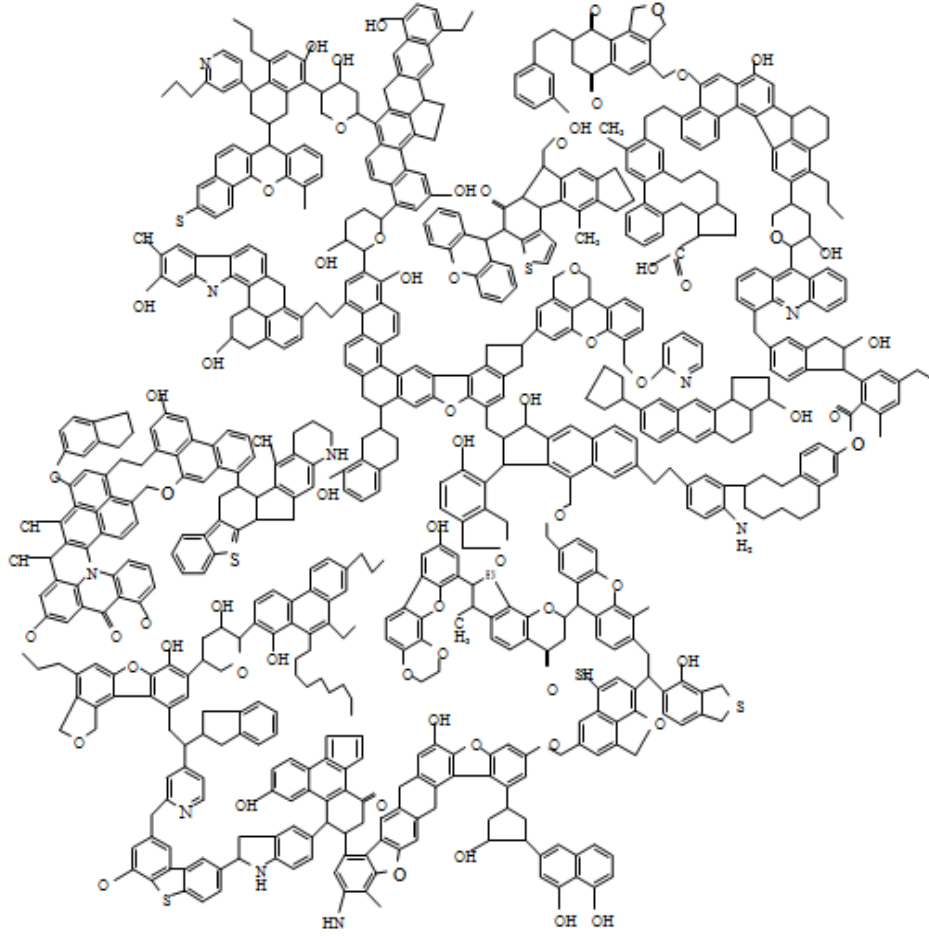
Given'in modelinden sonra kovalent modeli savunan Wiser tarafından yapı açıklaması yapılmış, Wiser öne sürdüğü sistemde ise kömürün metilen ve eter köprüleri ile birbirlerine bağlanmış küçük aromatik halkalardan meydana geldiğini savunmuştur [23]. Şekil 2.3'te [23] Wiser'in öne sürdüğü model yapısı sunulmuştur.



Şekil 2.3 Metilen ve Eter Köprülerinin Model Yapısı [23]

1984 yılında Shinn, kömürdeki fonksiyonel grupları, aromatik ve alifatik grupların dağılımını gösteren bir çalışma yapmış ve bulgular ışığında kovalent

model yapısına bağılı kalarak Şekil 2.4'te [24] gösterilen kendi modelini önermiştir [24].



Şekil 2.4 Shinn Tarafından Önerilen Model Yapı [24]

2.3.2. Kovalent olmayan model

Kovalent olmayan modelde ise kömürün yapısını oluşturan moleküllerin birbirlerine moleküller arası kuvvetler ile çapraz olarak hidrojen bağları, yük transfer etkileşimleri, London kuvvetleri ve iyonik kuvvetlerin etkisi ile bağlandıkları savunulmuştur. Moleküller arası etkileşimlerin ise kömürleşme derecesine yani kömür rankına bağılı olduğu ve kömürleşme derecesi arttıkça kömürün aromatik yapısında arttığı savunulmuştur [25].

2.4. Kömürün Sınıflandırılması

Kömürün sınıflandırılmasında temel alınabilecek çok sayıda değişken olması nedeniyle birçok ülke ve kuruluş kendi koşullarını dikkate alarak kömürlerde kendilerine has sınıflandırmalar gerçekleştirmişlerdir. Temelde ise sabit karbon, uçucu madde, ısıl değer, hidrojen, nem, koklaşabilme gibi parametreler dikkate alınmıştır [15]. Değişik tipte kömürlerin kullanım amaçlarına göre uluslararası sınıflandırılmasında; ilk olarak 1957 yılında çeşitli ülkelerden üyelerin oluşturduğu Uluslararası Kömür Kurulu'nca birçok ülkeden temin edilen numuneler üzerinde yapılan çalışmalar, Uluslararası Standartlar Örgütü (ISO) tarafından da desteklenerek genel bir sınıflama yapılmıştır. Bu sınıflama da Çizelge 2.3'de [26] sunulmuş olup 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 ana sınıfa ayrılmıştır [11]. Nemli ve külsüz bazda 24 MJ/kg (5700 kcal/kg) üzerinde kalorifik değere sahip olan kömürlere sert kömür bu değer altında olan kömürlere ise kahverengi kömür denilmiştir. Uluslararası kömür sınıflandırmasında yer alan kömürlerin tanıttıcı özellikleri ise Çizelge 2.4'de [11] sunulmuştur.

Çizelge 2.3 Uluslararası Genel Kömür Sınıflandırması [26]

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

Çizelge 2.4 Genel Sınıflandırmada Yer Alan Kömürlerin Tanıtıcı Özellikleri [11]

KAHVERENGİ KÖMÜRLER		TAŞKÖMÜRÜ	
LİNYİT	ALTBİTÜMLÜ	BİTÜMLÜ	ANTRASİT
Kahverengi	Siyah	Koyu siyah	Parlak siyah
Kırılğan, çabuk toz halinde ufalanma	Oksidasyon veya kurutma sonucunda ince parçalar ve toz halinde ufalanma	Blok şeklinde kırılma	Merceksi kırılma
Masif, odunsu veya üniform kılı dokusu	Masif	Bantlı ve kompakt	Sert ve dayanıklı
Isıl değer 4610 kcal/kg'ın altında	Isıl değer 4610-6390 kcal/kg'ın arasında	Isıl Değer 5390-7700 kcal/kg'ın arasında	Isıl Değer 7.000 kcal/kg'ın üstünde
Uçucu madde miktarı ve nem içeriği yüksek	Uçucu madde ve nem içerikleri bitümlü kömürlerden daha yüksek	Uçucu madde miktarı ve nem içeriği düşük	Uçucu madde miktarı ve nem içeriği düşük
Düşük karbon içeriği	Sabit karbon içeriği bitümlü kömürlerden düşük	Sabit karbon içeriği yüksek	Sabit karbon içeriği yüksek

2.5. Linyit ve Türkiye

Linyit, ısı değeri düşük, barındırdığı kül ve nem miktarı fazla olduğu için genellikle termik santrallerde yakıt olarak kullanılan bir kömür türüdür. Buna rağmen yerkabuğunda yüksek rezerve sahip 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 artmış ve konu hakkında yeni rezerv aramaları devam etmektedir. Ayrıca mevcut ve keşfedilen linyit rezervlerinin standartlara göre sınıflandırılmasına ve ekonomik olarak işletilebilir rezervlerimizin belirlenmesine

yönelik çalışmalar hız kazanmıştır. Özellikle 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 [9].

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 [27].

Ülkemiz linyit rezervinin yaklaşık %46'sı Afşin-Elbistan havzasında bulunmakta olup, kalori olarak 486 milyar metre küp doğal gazla karşılık gelmektedir. Yine doğal gaz ile mukayese edildiğinde, elektrik enerjisi üretimi amaçlı kullanılan linyitin maliyeti 67,3 \$/1000 m³ olmaktadır. Oysa doğal gazın yakıt olarak maliyeti, 280 \$/1000 m³ civarındadır. Dolayısıyla linyitin yakıt olarak maliyeti doğal gazın dörtte biri oranındadır. Elbistan havzasının doğru bir planlama yapılarak değerlendirilmesiyle, ülkemiz toplam 60 milyar dolar tasarruf sağlayacaktır [28].

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 [15]. Çok düşük kalorifik değere sahip olan Afşin-Elbistan linyitleri elektrik üretimi için bölgede kurulu olan 2 termik santralde yakılmaktadır. Şekil 2.5'te Afşin-Elbistan Bölgesinde bulunan termik santral verilmiştir.



Şekil 2.5 Kahramanmaraş-Afşin Elbistan Bölgesi Linyit Termik Santrali

2.6. Sıvılaştırma Teknolojileri

Kömür, hem gazlaştırılabilen hem de sıvılaştırılabilen ve dolayısıyla sıvı hidrokarbonlara dönüştürülebilen katı yakıttır. Kömür sıvılaştırılması; kömürün gerek sıvı yakıt, gerekse kimyasal hammadde gereksinimlerini karşılamak üzere, yüksek enerji yoğunluğu olan, kolayca depolanıp taşınabilecek ve çevre kirliliği yaratmayacak sıvılara dönüştürülmesi olarak tanımlanabilir. Kömürden sıvı yakıt üretimi için; doğrudan veya dolaylı olarak hidrojen ekleyerek ya da karbon uzaklaştırarak ham petrolün hidrojen içeriğine yakın özelliklere ulaşmak gerekmektedir [29]. Etkili ve temiz bir dönüşüm süreci, kömürlerin son zamanlarda en çok arzu edilen teknolojilerden biri haline getirmiştir. Linyitlerin dünya çapında yüksek rezerve sahip olması önemli ölçüde enerji üretim maliyetini düşürmektedir [30]. Linyitlerin fazla miktarda hidrojen tüketimine neden olmaları, aromatik karbon içeriği düşük ve oksijen içerikleri yüksek olduğundan sıvılaştırma sürecinde bitümlü kömürlere nazaran daha fazla sıvılaştırma potansiyeline sahiptirler [31].

Kömürden sıvı yakıt üretimi ile ilgili olarak dünyada çeşitli yöntemler denenmekte olup genel olarak dolaylı ve doğrudan sıvılaştırma yöntemleri tercih edilmektedir. Son yıllarda bu iki işlemin birlikte kullanıldığı karışık sıvılaştırma geliştirilmiştir [5, 12, 14].

2.6.1. Dolaylı sıvılaştırma teknolojisi

Bu sıvılaştırma yöntemi Almanya’ da sentez olarak adlandırılırken, ABD’de dolaylı sıvılaştırma olarak değiştirilmiştir [5]. Dolaylı sıvılaştırma yönteminde kömür önce buhar, hava ya da oksijen ile gazlaştırılarak sentez gazı (H_2 ve CO) elde edilmektedir. Parçacık madde, kükürt bileşikleri (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 [32]. Bugün bu yöntemin uygulandığı iki önemli ticari proses "Fischer -Tropsch Sentezi (FTS)" ve "Mobil-Gazolin Sentezi" dir.

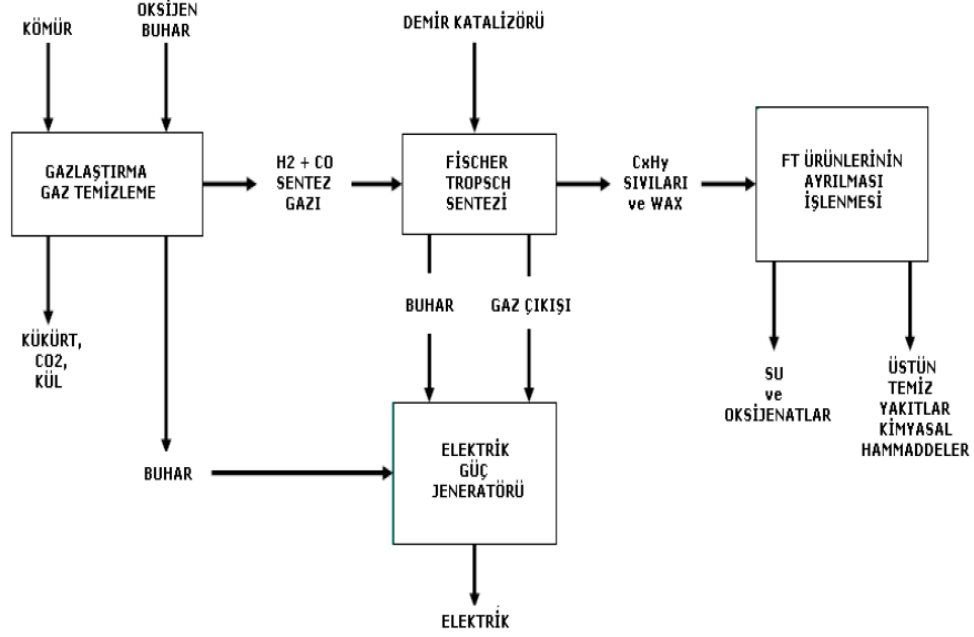
Fischer-Tropsch reaksiyonlarında elde edilen ürünler, ağırlıklı olarak parafinler, olefinler ve birincil alkollerden oluşan hidrokarbonlar ve oksijen içeren bileşiklerdir. Parafinler arasında, n-parafinler ve atomlarında metil grubu ile dallanmış izo-parafinler baskındır.

Fischer-Tropsch sentezinde temel dönüşüm reaksiyonları aşağıdaki gibi özetlenebilir [12];



Diğer taraftan Mobil-Gazolin Sentezindeki amaç CH_3OH ’ın bazı özel zeolitler katalizörlüğünde aromatiklerce zengin C_5-C_{11} hidrokarbonlara dönüştürülmesidir. CH_4O ’nun gasoline dönüştürülmesi üzerindeki araştırma ve geliştirme çalışmaları Mobil Research ve Development Corporation tarafından yapılmış ve teknolojisi ZSM-5 sınıfı seçici zeolitler kullanılarak gerçekleştirilmiştir [33]. 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. Şekil 2.6’da [14] dolaylı

sıvılaştırma akım şeması ve prosese ait temel dönüşüm tepkimeleri aşağıda verilmiştir [12];



Şekil 2.6 Dolaylı sıvılaştırma akım şeması [14]

Günümüzde 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 inşa edilmiştir. Üçüncü tesis ise ikincisinin yakınında inşa edilmiştir. Dördüncü 80.000 varil/gün kapasiteli bir tesisin daha Secunda Bölgesinde inşasına 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 yakıta dönüştürülmektedir. Sasol tesisi Şekil 2.7'de verilmiştir [32]. Çin Halk Cumhuriyetinde ise Ningxia Hui Automonous Bölgesinde; Sasol ile birlikte dolaylı

sıvılaştırma teknolojisi ile 80.000 varil/gün kapasiteli bir tesis kurma yönünde çalışmalar başlatılmıştır [5].



Şekil 2.7 Sasol tesisi- G.Afrika

2.6.2. Doğrudan sıvılaştırma teknolojisi

Kömürün moleküler yapısını mümkün olduğu kadar bozmaksızın H/C oranını yükselterek kömürün sıvı ürünlere dönüştürülmesi işlemine doğrudan sıvılaştırma denilmektedir. Bu yöntemde amaç, kömürün mineral madde ve heteroatomlarını uzaklaştırarak sıvı veya katı temiz yakıt, sentez gazları ve kimyasal hammaddeler elde etmektir. Sıvılaştırma işleminde kömür uygun bir çözücü içerisinde ve genellikle H_2 ve inert atmosferinde ısıtılarak katalitik veya katalitik olmayan koşullarda çözünürleştirilmekte ve inorganik bileşenlerden ayrılmaktadır. Bu

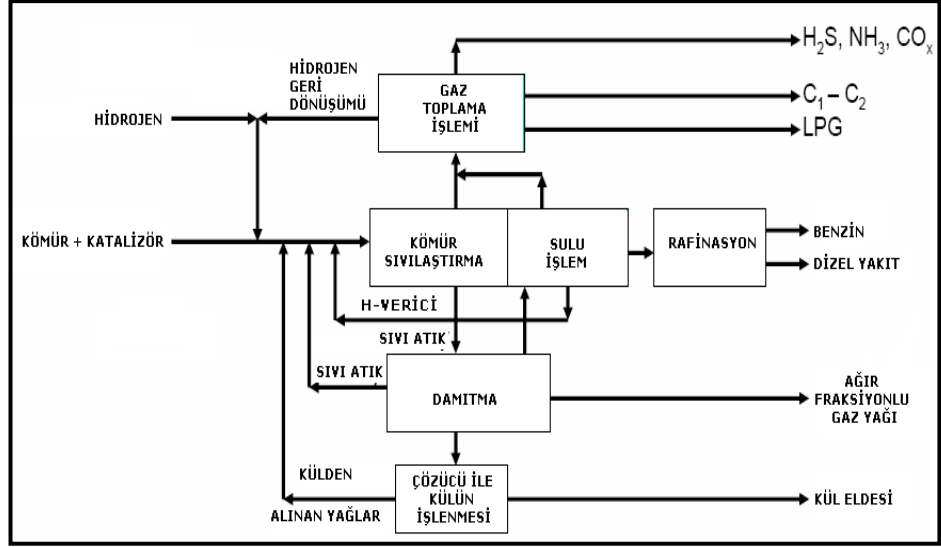
yöntemle kömür sıvılaştırılması genellikle yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında gerçekleştirilmektedir. Proses iki aşamada gerçekleşmektedir. Birinci aşamada kömür temel olarak asfaltenik özellikteki yüksek molekül ağırlıklı bileşenlere dönüşmekte ve ikinci basamakta ise yüksek moleküler ağırlıktaki ürünler, yağlar grubundaki ürünlere dönüşmekte ve bu aşamada heteroatomların uzaklaştırılması sağlanmaktadır [5, 12, 32].

Doğrudan sıvılaştırma işlemi Almanya'da 2. Dünya Savaşı zamanında kullanılmış, özellikle ABD ve Japonya tarafından yapılan yoğun Ar-Ge çalışmaları ile geliştirilmiştir. Bu alanda ABD de 3,6 milyar dolar yatırım yapılmış ve ilk ticari proje ise 60.000 varil/gün kapasite ile Shenhua Grubu tarafından Çin'de uygulamaya sokulmuştur [5]. Şekil 2.8'de Çin'de bulunan Shendua tesisi verilmiştir.



Şekil 2.8 Shenhua tesisi- Çin Halk Cumhuriyeti

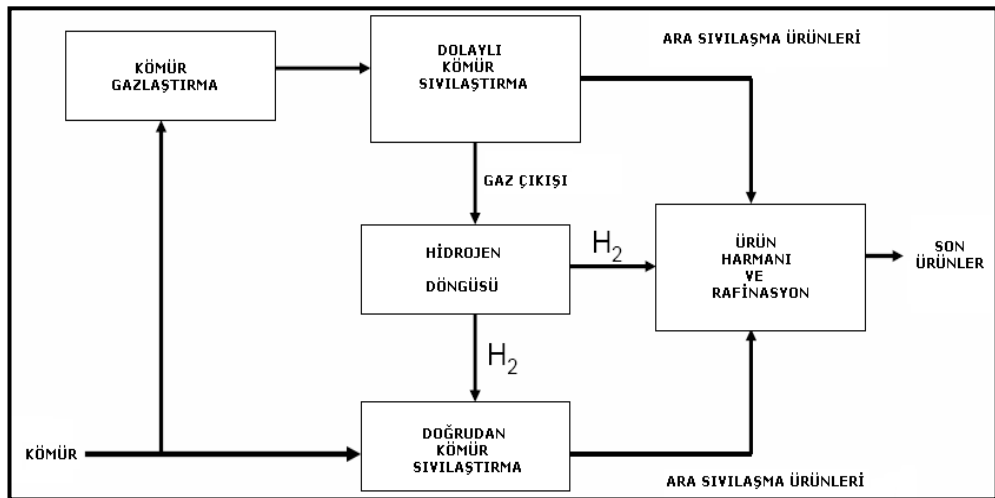
Şekil 2.9'da [29] ise doğrudan sıvılaştırma akım şeması verilmiş ve sistem bu şekilde kısaca açıklanmıştır.



Şekil 2.9 Doğrudan sıvılaştırma akım şeması [29]

2.6.3. Karışık sıvılaştırma teknolojisi

Bu yeni sıvılaştırma yöntemi doğrudan ve dolaylı sıvılaştırma yöntemlerinin birlikte kullanılması ile oluşan bir sıvılaştırma yöntemidir. Bu sıvılaştırma yönteminde dolaylı sıvılaştırmada elde edilen hidrojen ile gerekli hidrojen sisteme sağlanmakta olup karışık yöntem ile hem doğrudan sıvılaştırma hem de dolaylı sıvılaştırma ile elde edilen ürünleri üretmek mümkündür. Şekil 2.10'da [29] karışık (hybrid) sıvılaştırma akım şeması gösterilmiştir. Bu yöntem kullanılarak pilot ölçekte tesislerin kurulması ile ilgili çalışmalar devam etmektedir [14, 29].



Şekil 2.10 Karışık (hybrid) sıvılaştırma akım şeması [29]

2.6.4. Sıvılaştırma teknolojisinin sağladığı avantaj ve dezavantajlar

Düşük kalitede linyitler çok farklı çeşitte sıvılara ve kimyasal ürünlere dönüştürülerek değerlendirilmektedirler. Sıvılaştırma işleminin sağladığı avantajlar kısaca;

- Yerli kaynak kullanımının artması,
- Özellikle nem ve kükürt yüzdesi yüksek, kalorisi düşük olan linyitlerin termik santrallerin ötesinde sanayinin birçok alanında kullanılan ürünlerin elde edilmesi,
- Enerji verimliliğinin artırılması,
- Petrol ihraç eden ülkelerin ani fiyat yükseltme eğilimlerini azaltması ve bu sayede petrol fiyatı dalgalanmasıyla oluşan belirsizliklerin azalması,
- Kükürttten arındırılmış kömür türevi ürünlerin düşük partikül madde ve NOx ile son derece temiz yakıtlar elde edilmesidir.

Sıvılaştırma teknolojilerinin avantajlarının yanı sıra en önemli dezavantajı sıvılaştırma teknolojisinin yaygınlaşması durumunda kömür üretimine daha fazla ihtiyaç duyulması sonucu karbon yoğunluklu kömürün üretilmesi ve bunun sonucu CO₂ emisyonları artışına sebep olunması, buna bağlı olarak da çevre ve hava kirliliğine sebep olmasıdır [5].

2.6.5. Sıvılaştırma ürünleri ve sınıflandırılması

Kömürün doğrudan veya dolaylı sıvılaştırılması sonucunda elde edilen kömür sıvılaştırma ürünleri, çalışma koşullarına bağlı olarak genellikle üç ana gruba ayrılmakta olup bunlar sırasıyla;

- Yağlar (MA ~250),
- Asfaltanlar (MA ~500),
- Preasfaltanlar (MA ~1200) dir [34].

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 grubu oluşturmakta olup 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 [35]. Kömür sıvılaştırma ürünlerinin çeşitli çözücülerdeki çözünebilirlik ve distillenebilirliği Çizelge 2.5'de [12] verilmiştir.

Çizelge 2.5 Doğrudan kömür sıvılaştırma ürünlerinin bazı özellikleri [12].

SIVILAŞMA ÜRÜNLERİ	ÇÖZÜNEBİLİRLİK			DİSTİLLENEBİLİRLİK
	THF	BENZEN VEYA TOLUEN	PENTAN VEYA HEKZAN	
YAĞLAR	+	+	+	%60-80
ASFALTENLER	+	+	-	%10-20
PREASFALTENLER	+	-	-	DİSTİLLENEMEZ

(+) : Çözünebilir, (-) : Çözünemez

Kömürün doğrudan sıvılaşması sonucunda elde edilen sıvılaşma ürünleri, H ve C açısından zenginleşirken, heteroatomlarca (N, O, S) fakirleşmekte ve ayrıca elde edilen ürün çözünebilir olduğundan dolayı kül ve nem içermemektedir. Mineral maddeler ile su kömür ve linyitlerde ana istenmeyen maddelerdir. Mineral maddeler, inorganik mineraller ve elementlerin kompleks bileşiminden oluşmaktadır [36].

Kömür sıvılaştırılması esnasında şu reaksiyonların olduğu söylenebilir [12].

- 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;



2.7. Biyokütle

Linyit sıvılaştırma işlemlerinde, gerek hidrojen sağlamak gerekse verimi arttırmak için sisteme biyokütller de katılmakta ve linyit ile birlikte sıvılaştırma işlemi yapılmaktadır. Biyokütle, yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yolu ile kimyasal enerjiye dönüştürerek depolanması sonucu meydana gelen biyolojik kütle ve buna bağlı organik madde kaynakları olarak tanımlanmaktadır [37].

Bir çok çalışma, kömür ve biyokütlenin birlikte sıvılaştırılmasının pozitif sinerji etki ettiğini, kömür ve biyokütlenin birlikte sıvılaştırılması sonucu verimliliğin ve H/C oranının arttığını göstermiştir [38].

Sıvılaştırma çalışmalarında yüksek hidrojen içeriğine sahip biyokütller sisteme hidrojen vererek birlikte sıvılaştırma prosesinde sinerji yaratırlar. Bu nedenle, genellikle sıvılaştırma proseslerinde yüksek yağ verimi eldesi kömürlerin yüksek hidrojen içeriğine sahip biyokütller ile karışımı sonucu elde edilmekte ve biyokütller sıvılaştırma işleminde pozitif etki sağlamaktadır [39-41].

Biyokütlleri klasik ve modern anlamda olmak üzere iki grupta ele almak mümkündür. Birincisi; konvansiyonel ormanlardan elde edilen yakacak odun ve yine

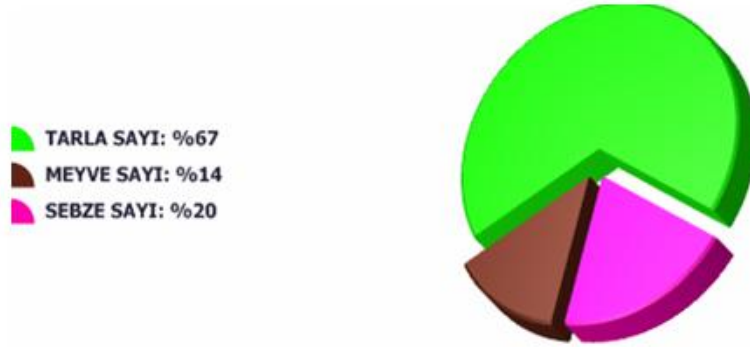
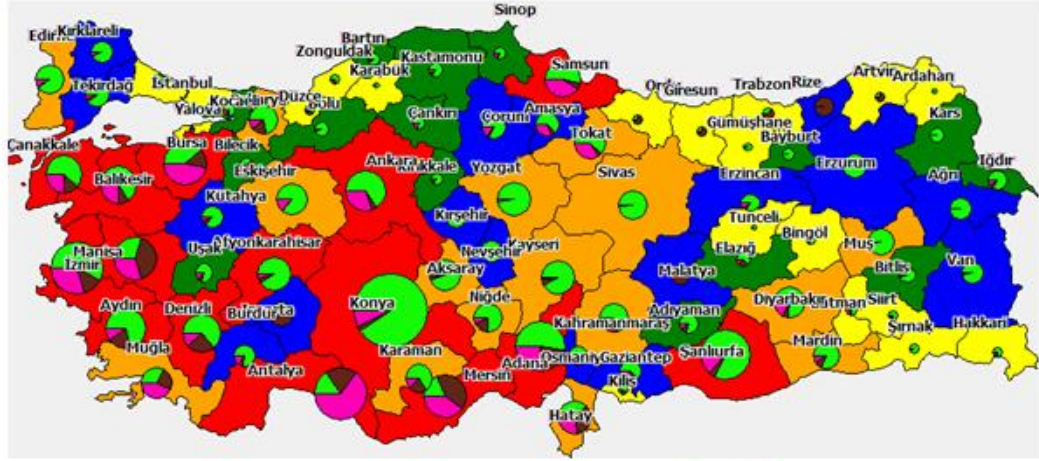
yakacak olarak kullanılan bitki ve hayvan atıklarından oluşur. İkincisi yani modern biyokütle enerjisi ise; enerji ormancılığı ve orman-ağaç endüstrisi atıkları, tarım kesimindeki bitkisel atıklar, kentsel atıklar, tarıma dayalı endüstri atıkları olarak sıralanır. Günümüzde, enerji tarımı adını verdiğimiz bir tarım türü oluşmuştur. Bu tarım türünde C₄ adı verilen bitkiler (şeker kamışı, mısır, tatlı darı vb.) yetiştirilmektedir. Bu bitkiler suyu ve karbondioksiti verimli kullanan, kuraklığa dayalı verimi yüksek bitkilerdir [42].

Biyokütle enerjisi, tükenmez bir kaynak olması, her yerde elde edilebilmesi, özellikle kırsal alanlar için sosyo-ekonomik gelişmelere yardımcı olması nedeniyle uygun ve önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Biyokütle için mısır, buğday gibi özel olarak yetiştirilen bitkiler, otlar, yosunlar, denizdeki algler, hayvan dışkıları, gübre ve sanayi atıkları, evlerden atılan tüm organik çöpler (meyve ve sebze artıkları) kaynak oluşturmaktadır [43].

Katı atıklar, kaynaklarına göre şu şekilde sınıflandırılabilir;

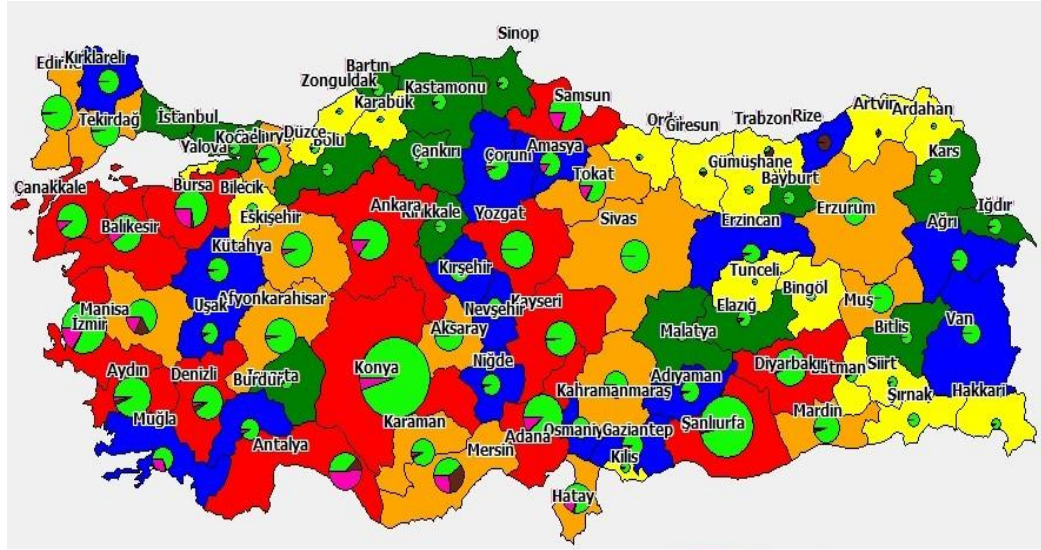
- a. Gübreler
- b. Tarımsal atıklar
- c. Belediye çöpleri
- d. Kanalizasyon şebekelerindeki dip çamurları ve atıksu arıtma çamurları
- e. Endüstriyel atıklar
- f. Tomruk ve orman ürünleri atıkları
- g. Diğerleri (antibiyotik, fermentasyon endüstrisi atıkları) [44].

Biyokütle potansiyeli ülkemizde de oldukça yüksektir. Yaklaşık 8,6 milyon TEP olan biyokütle potansiyelinin 6 milyon TEP'lik bölümü ısınma amaçlı kullanılmaktadır [45].

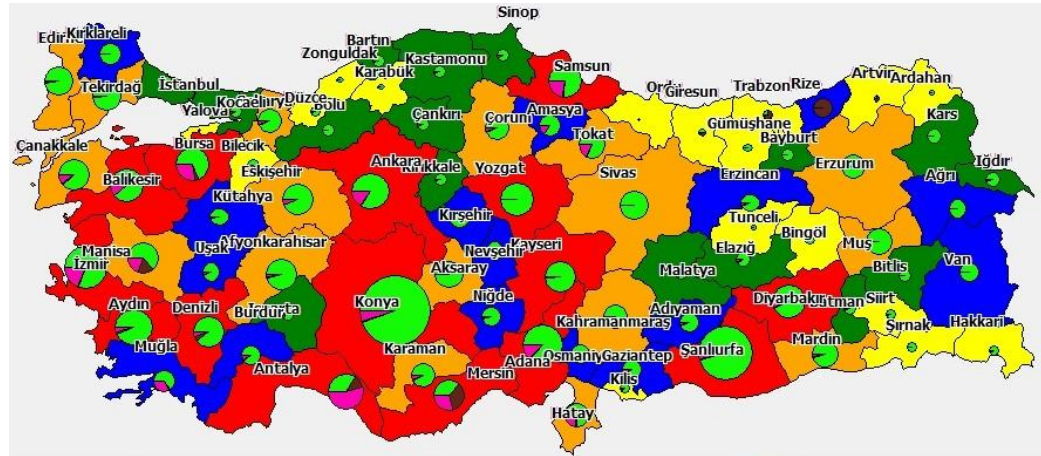


Şekil 2.11 Türkiye'nin bitkisel üretim miktarı (ton/yıl) [46]

Türkiye'nin bitkisel üretim miktarı (ton/yıl) Şekil 2.11'de [46], Türkiye'nin bitkisel atık miktarı (ton/yıl) Şekil 2.12'de [46], Türkiye'nin bitkisel enerji miktarı (TEP/yıl) ise Şekil 2.13'de [46] sunulmuştur. Biyokütleler, kullanım alanlarına ve türlerine göre dönüştürülmekte olup dönüşüm teknolojileri sırasıyla; doğrudan yakma, piroliz, gazlaştırma, karbonizasyon, havasız çürütme, metanasyon, fermentasyon, esterifikasyon ve biyofotolizdir [47].



Şekil 2.12 Türkiye'nin bitkisel atık miktarı (ton/yıl) [46]



Şekil 2.13 Türkiye'nin bitkisel enerji miktarı (TEP/yıl) [46]

Çoğunlukla çevreye zararlı olmamasına rağmen, kullanılan biyokütle, türüne göre bazı çevresel etkiler yaratabilmektedir. Örneğin, çöp ve benzeri bazı atıkların yakılması sonucu ortaya çıkan atıklar Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği (TAKY) kapsamına girmekte ve bazı çevresel önlemlerin alınmasını gerektirmektedir. Diğer taraftan, depolanması ile geçici görsel çevre kirliliği yaratabilen bu tür kaynaklar, enerji kaynağı olarak kullanılması sonucunda bertaraf edilmektedir [26].

Biyokütlelerden enerji üretilmesinin bir çok avantajı bulunmakta olup bunlar;

- Yenilenebilir bir kaynaktır ve yerel imkânlarla üretilebilir.
- Petrole bağımlılığı azaltması nedeniyle ekonomik ve stratejik olarak katkı sağlar.
- Kırsal kesimin sosyo-ekonomik yapısında iyileşme sağlar ve bu sayede kırsal alandan kentlere göçün önlenmesine katkıda bulunur.
- Gübre, küspe ve gliserin gibi yan ürünlerle tarım ve sanayiye katkı sağlar.
- İş imkânı sağlar, yan sanayinin gelişmesine katkıda bulunur [48, 49].

2.7.1. Turba ve biyokütle olarak pirina

Tez kapsamında, gerek tek başlarına gerekse linyit ile birlikte sıvılaştırma potansiyellerinin araştırılması için turba ve pirina biyokütle olarak seçilmişlerdir. Turba, dünya yüzeyinin %3'den fazlasını kaplayan ve bitkisel artıkların bozunması ile oluşan karbon içeriğince zengin ve yakıldığı zaman sera gazı etkisi oluşturan bir malzemedir [50-52]. Turba, toprağı nemli ve çok yağış alan yaz sıcaklarının düşük olduğu yörelerde, bataklık ve benzeri su altındaki arazilerde yetişen bitkilerin, su altında hava ile ilişkisi kesilmiş bir ortamda yıllarca çürüyüp birikerek kalın yataklar meydana getirmesi sonucu oluşan lifli yapıdaki organik toprak türü, toprak düzenleyicisidir. Turba, organik malzemelerin yüksek kompleks karışımları ile oluşmuş ve kimyasal olarak kararlı olan bitki kalıntılarından meydana gelmiştir. Turbanın yapısı, oluştuğu ortamın hidrojeolojisine, hava aktivitelerine, suyun özelliklerine bağlı olarak değişim göstermektedir. Türkiye’de 19 ilimiz sınırları

içerisinde çeşitli büyüklüklerde turba oluşumu belirlenmiştir. Turbalar, tarımsal amaçlı ve enerji kaynağı olarak da kullanılmaktadır. Bunun örnekleri Rusya, İrlanda ve Finlandiya’da görülmektedir. Türkiye’de görünür rezervi 200 milyon ton olduğu varsayılmaktadır [53-56].

Turba, yüksek ısı değeri nedeniyle, 2000 yılının Kasım ayında Avrupa Parlamentosu tarafından yenilenebilir doğal enerji kaynakları listesine eklenmiştir [57, 58]. Bu nedenle turbanın tek başına incelenmesi ayrıca önem taşımaktadır.

Pirina; temel olarak zeytinin yağa dönüşmesinden arta kalan, katı ve öğütülmesi kolay bir üründür. 100 kg zeytinden ortalama olarak 15-22 kg zeytinyağı; 35-45 kg pirina; 100 kg pirinadan ise ortalama olarak 6-7,5 kg pirina yağı ve 60-70 kg kuru pirina elde edilebilmektedir [59].

Pirina bir zeytin atığı olup, kalorifik değeri birçok linyite ve ağaç kökenli yakıtlara yakın ve bazılarından yüksektir. Ayrıca, kükürt oranı diğerlerine kıyasla çok düşüktür. Bu açıdan alternatif yakıt olarak kullanımı üzerinde araştırmalar ve değerlendirmeler artış göstermiştir [60, 61]. Kükürt oranının çok düşük olması temiz enerji üretiminde bu biyo kökenli atığın değerlendirilmesi açısından son derece önemlidir. Pirinanın içerdiği yüksek lignin içeriği sebebiyle farklı biyokütlelere nazaran sıvılaştırma yoluyla aktif karbon elde edilmesinin daha uygun olduğu belirlenmiştir [62]. Pirina, tek başına yakıt olarak kullanıldığı gibi düşük kalorili linyit gibi diğer yakıtlarla birlikte de yakılabilir [63].

Günümüzde yaklaşık olarak 900 milyon zeytin ağacı, dünya yüzeyinin 10 milyon hektarlık bir alanını kapsamakta olup, bunun da yaklaşık %98’i Akdeniz baseninde bulunmaktadır [64]. Ülkemizde yaklaşık olarak yılda 1.800.000 ton zeytin üretimi yapılmaktadır [65]. Her zeytin ağacı yılda ortalama 15 ile 40 kg zeytin vermekte ve 100 kg zeytinden yaklaşık 35-45 kg zeytin atığı elde edilmektedir [66]. Bu bakımdan zeytin atığı olan pirinadan faydalanmak ülkemiz açısından son derece önem arz etmektedir.

2.8. Önceki Çalışmalar

Sıvılaştırma üzerine bir çok çalışma gerçekleştirilmiş olup, tezin bu kısmında, özellikle son yıllarda yapılan çalışmalardan örnekler sunulmuştur. Yapılan ilk

çalışmalarda, kömür tek başına sıvılaştırma işlemine tabi tutulurken, özellikle son yıllarda, kömür ve biyokütlenin birlikte sıvılaştırılmasının pozitif sinerji oluşturduğu ve biyokütlenin birlikte sıvılaştırılması sonucu verimliliğin ve H/C oranının arttığı belirlenmiştir [38]. Özellikle, kömür sıvılaştırma işlemlerinde linyitler tercih edilmiştir. Linyitlerin fazla miktarda hidrojen tüketime neden olmaları, aromatik karbon içeriği düşük ve oksijen içerikleri yüksek olduğundan sıvılaştırma sürecinde bitümlü kömürlere nazaran daha fazla sıvılaşma potansiyeline sahiptirler [31].

Taro ve arkadaşları, 2008 yılında yapmış oldukları çalışmada Tayland linyiti ve mısır koçanının birlikte pirolizini ele almışlardır. Her iki ürünü de 1:1 oranlarında karıştırarak 400 °C’de katalitik koşullarda deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları alışma kapsamında biyokütle olarak mısır koçanının kullanılması ile linyitin sıvılaştırma veriminin arttığından bahsedilmiş fakat yağ, asfaltan, preasfaltan verimleri hakkında bilgi verilmemiştir [67].

Hengfu ve arkadaşları, 2011 yılında doğrudan sıvılaştırma yöntemi ile farklı oranlarda bitümlü kömür ve talaş karışımları hazırlamışlar, sıvılaştırma özelliklerini çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmada en iyi sıvılaşmanın, dolayısıyla yağ veriminin 380-400 °C’de geekleşmiş ve toplam dönüşümler göz önüne alındığında tüm ürünlerden yaklaşık %11,4 oranında yağ elde etmişlerdir [68].

Baofeng ve arkadaşları, 2014 yılında yapmış oldukları Jingou linyiti, buğday samanı ve atık plastiğin doğrudan sıvılaştırma yöntemiyle katalitik ortamda birlikte sıvılaştırılma potansiyelini çalışmışlardır. Genellikle tetralin gibi sıvıların kullanıldığı proseslerden farklı olarak, çalışmada çözücü olarak sub-kritik su kullanmışlar ve yağ verimi en çok 320 °C sıcaklıkta ve 5:4:1 linyit, buğday samanı, atık plastik karışım oranında elde etmişlerdir. Yapılan çalışmada maksimum yağ verimi %17,4, asfaltan verimi %25,2, preasfaltan verimi %12,3 ve gaz verimini ise %24,3 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, alışma sonucu literatür ile karışılaştırılmış, tetralin ve sub-kritik su ortama farklı çözücü olarak verildiğinde tetralinin yağ veriminde daha etkili olduğu anlaşılmıştır [69].

Aynı yıl F. Zhang ve arkadaşları, bir tuz banyosu ile ısıtılmış mikro-otoklavda mısır sapı ile desteklenmiş linyitin birlikte sıvılaştırılma potansiyelini araştırmışlardır. Özellikle kinetik çalışmalara değinilen çalışmada, sıcaklığa bağlı olarak 360 °C’de preasfaltenden asfaltene ve 420 °C’de ise asfaltenden yağa geçişin olduğunu gözlemlenmişlerdir. Sıcaklığa bağlı olarak yağ veriminde artış olduğu belirtilmiştir [70].

He ve arkadaşları, 2015 yılında yapmış oldukları çalışmada linyitlerin piroliz özelliklerini ve bu çalışmada elde edilen ürünlerin G.C.-M.S. analizlerini ayrıntılı olarak incelemiş ve elde edilen yapının alkol, naftalin, benzofuran, indan, indol, bifenil, birlikte yayılan uçucu ürünlerin büyük bileşenleri olduğu sonucuna varmışlardır. Sıvılaştırma çalışmasından farklı olmasına rağmen bu çalışmaya değinilmesinin en büyük nedeni, sıvılaştırma sonucunda elde edilen yağların özellikleri hakkında bilgi edinmektir [71].

Li Xiaohong ve arkadaşları, Shendong kömürünü sıvılaştırmışlar, sıvılaştırma sonucu elde edilen kalıntıları linyit ile karıştırmışlar ve karışımın piroliz özelliklerini çalışmışlardır. Birlikte piroliz prosesi boyunca etkileşim mekanizmalarını keşfetmek için sokslet(soxhlet) ekstraksiyonu, SEM ve X-ray enerji spektrumları analizleri de yapılmıştır. Sıvılaştırma sonucu elde edilen kalıntıların piroliz sırasında linyit ile entaratif etkileşim olduğunu ve katran veriminin arttığını belirlemişlerdir. Bu çalışma sıvılaştırma sonucu elde edilen ve atık gibi düşünülen kalıntılarında verimli ürün olarak kullanılabileceğini göstermiştir [72].

Yapılan literatür taramasında, turbanın tek başına sıvılaştırılması üzerine ayrıntılı bir çalışma yapılmadığı, genellikle piroliz ve sıcaklık karşısında turbanın bozunma kinetiğinin incelendiği görülmüştür. Bu nedenle sıvılaştırma işlemi konusunda ön bilgi ve elde edilen verilerin yorumlanması amacıyla piroliz çalışmaları ayrıntılı incelenmiş ve bu çalışmalardan birkaçı bu kısımda örnek olarak verilmiştir.

Hale Sütçü, 2007 yılında “Biyokütle ve Farklı Karakterdeki Kömürler ile Turbanın Karışımlarının Termogravimetrik Analiz Tarafından Pirolizi” çalışmasında, farklı karışım oranlarında kamış, linyit, bitümlü kömür ve turbanın termal davranışlarını incelemiştir. Çalışmada elde edilen termogravimetrik eğriler ve veriler (TG/DTA) incelendiğinde karışımların 54.21-150.74 kJ/mol aralığında aktivasyon enerjileri olduğu sonucuna varılmıştır [73].

Yi Duan ve arkadaşları, 2011 yılında yaptıkları “İki Isıtma Hızında Turba ve Kömürün Kapalı Sistem Pirolizinden Gazların ve Katı Çarların Karakterizasyonu” çalışmalarında 337-600 °C ve 50 MP’da piroliz yapmış ve katı reaksiyon kalıntılarını mikroskobik olarak analiz etmişlerdir. Yaptıkları incelemeler sonucunda süreç sırasında çıkan gaz bileşiminde ağırlıklı olarak CO₂ ve CH₄’ün baskın olduğu, artan ısıtma ile sıcaklık, toplam gaz ve CH₄ verimlerinin giderek arttığını belirtmişlerdir [74].

Jae Kwan Kim ve arkadaşları, 2014 yılında düşük dereceli yani içeriğindeki karbon ve hidrojen oranına düşük olan Rus turbalarını termik santral yakıtları ile karıştırarak, gerek yanma kinetiği gerekse kömürün yanma verimi üzerine olan etkisini araştırmışlardır. Turbanın, linyite göre sıcaklık karşısında daha hızlı bozunduğunu, bozunma sırasında kömürün ısıl değerini etkilediğini ve kömürün bozunmasını yani yanmasını hızlandırdığını belirlemişlerdir. [75]

Jiuling Yang ve arkadaşları, “Turbadan Gelişen Piroлиз Ürünlerinin TG-FTIR-MS İncelemesi” çalışmalarında, helyum atmosferi altında turbanın pirolizi sırasında termal özellikler ve gaz bileşimleri TG-FTIR-MS birleştirme tekniği kullanılarak incelemişlerdir. 150-500 °C’de, turbanın %60 kütle kaybına uğradığı ve 400-500 °C’de aromatik hidrokarbonlar benzaldehid, fenol, benzoik asit ve toluenin ayrıldığını tespit etmişlerdir [76].

Tezde biyokütle olarak kullanılan pirinanın sıvılaştırılması ile ilgili literatürde net bir bilgiye ulaşılammıştır. Turba da olduğu gibi bu biyokütlenin de pirolizi ile ilgili çalışmalara rastlanılmaktadır.

Armesto ve arkadaşları, akışkan yatakta kömür ve endüstriyel zeytin kalıntısının birlikte yakılması ve çıkan gazları incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada yanma ürünü çıkan gazlardan NO_x ve SO₂ gazlarında artış olduğu bununda yanma kinetiğini hızlandırdığını belirtmişlerdir [77].

Rui ve arkadaşları, kömür ve zeytin yağı endüstriyel atığının birlikte gazlaştırılması çalışmasını yapmışlardır. Gazlaştırma sonucu H₂, CO, CO₂, CH₄ gibi gazları hesaplamış ve bu gazlardaki artışın zeytin atığının kömürden hızlı bozunmasına ve linyitin daha hızlı reaksiyona girmesine yardımcı olduğunu vurgulamışlardır [78].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada ham örnekler olarak Afşin - Elbistan linyiti, Adıyaman Çelikhan'dan getirilen turba ve Marmara Birlikten temin edilen pirina kullanılmış olup ham örneklerle ait fotoğraf Şekil 3.1’de verilmiştir. Başlangıç maddeleri hem tek başlarına hem de linyit ile ayrı ayrı karıştırılarak inert atmosfer ortamında ve katalitik olmayan koşullarda çözücü ekstraksiyonu yöntemiyle sıvılaştırılmaya çalışılmış, elde edilen ürünlerin analizleri ve verimleri belirlenmiş ve birbirleriyle ve literatür ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 3.1 Deneyde kullanılan linyit, turba ve pirinaya ait fotoğraflar

3.1.1. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasallar

Sıvılaştırma deneylerinde kullanılan temel kimyasal maddeler sırasıyla; Tetrahidrofuran- C_4H_8O (Merck, %99.0 saflıkta), Tetralin- $C_{10}H_{12}$ (Merck, %98 saflıkta), Hekzan- C_6H_{14} (Riedel-de Haen, %95 saflıkta), Toluen- C_7H_8 (Riedel-de Haen, %99.7 saflıkta), N_2 (Habaş, %99.999 saflıkta), Ksilen C_8H_{10} , Eschka karışımıdır. Deneyde kullanılan ana çözücülerin fiziksel özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Deneyde kullanılan çözücülerin fiziksel özellikleri

Çözücü Adı	Formül	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Erime noktası (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)	Kaynama noktası (°C)
Tetralin	C ₁₀ H ₁₂	132	-31	0,973	206
Tetrahidrofuran	C ₄ H ₈ O	72	-65	0,888	65
Hekzan	C ₆ H ₁₄	86	-94	0,659	69
Toluen	C ₇ H ₈	92	-95	0,866	110,8

3.1.2. Deneysel çalışmada kullanılan alet ve düzenek

Sıvılaştırma deneyleri, tam karıştırmalı, kesikli, 500 ml hacmindeki bir otoklav (PARR 4575/4842) ile yapılmıştır. Sıvılaştırma ürünlerini ayırmak için bir Sokslet(soxhlet) düzeneği, Rotary Evaporatör (Büchi R-200, V-800) cihazı, örneklerin kurutulmasında vakum etüvü (NÜVE-EV 018 modeli), ısıtma ve karışırtmalar için sıcaklık ve devri ayarlanabilir magnetik karıştırtıcı ısıtıcılar (Heidolph MR 3001), kül, uçucu madde ve kükürt tayinlerinde 1200°C'ye kadar çıkabilen bir kül fırın (Gemo DT 742) ile 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) kullanılmıştır. Örneklerin öğütülmesi için laboratuvar tipi çeneli kırıcı (Retsch SM 100), bilyalı ve çubuklu değirmen kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Örneklerin hazırlanması

Linyit numunesi, Elbistan Termik Santrali İşletmesi stok sahasından örnekleme yapılarak temin edilmiştir. Oda sıcaklığında kurutulmuş olan linyit örnekleri laboratuvar tipi kırıcı ve değirmenlerde öğütülmüş ve parçacık boyutunun sıvılaştırma işlemine etkisinin araştırılması için dört farklı boyutta elekten geçirilerek

elek altı ürünler kapaklı şişelerde hava sızmayacak şekilde muhafaza edilmiştir. Turba örnekleri Adıyaman-Çelikhan yolu üzerinde bulunan Çat barajından, pirina örneği ise Marmara Birlik Fabrikası'ndan (Balıkesir) alınmış ve linyitte olduğu gibi aynı boyut küçültme işlemlerinden geçirilmiş ve aynı boyutlarda elenerek sınıflandırılmıştır. Boyutlandırma işlemi için 20 mesh, 35 mesh, 70 mesh ve 100 mesh elekler kullanılmış ve örnekler -20 + 35 mesh, -35 + 70 mesh, -70 mesh + 100 mesh ve -100 mesh olarak boyutlandırılmıştır.

3.2.2. Kesikli reaktör deneyleri

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 15.000 litreye 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 [79].

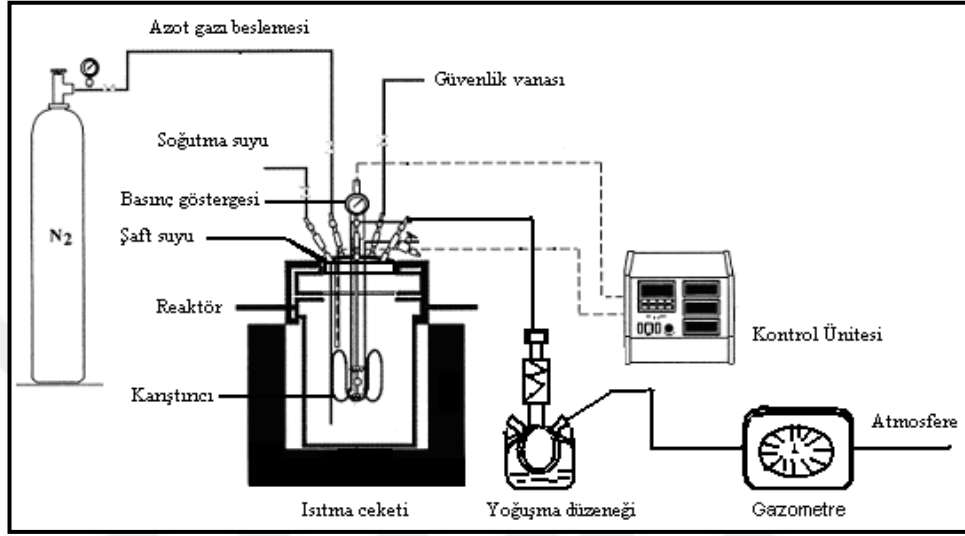
Kesikli reaktörlerde reaksiyon mükemmel bir homojenlikte gerçekleşir. Proses, istenilen dönüşüm oranına erişildiğinde durur. Küçük ölçekteki pilot tesislerde kesikli reaktörler ön bilgi elde etmek amacıyla da kullanılabilir. Endüstride ilaç, biyokimya ve boya endüstrisinde yaygın olarak kullanılır. Bu reaktörler mükemmel karıştırıcı sistemlerini ve bazı dahili temizleme ünitelerini de içerir [80].

Kesikli reaktörlerin avantajları;

- Ekipman maliyeti düşüktür
- Rahat operasyon şartları
- Küçük miktarda malzeme üretmek için uygundur
- Bir çok farklı ürün kullanılabilir
- Kesikli reaktörlerin dezavantajları
- Yüksek iş gücü
- Boşaltma, temizleme ve yeniden kullanma için gereken süre uzundur
- Ürünün kalite kontrolü zordur

- Dışarıdan malzeme aktarımının olmaması

Sıvılaştırma deneyinde kullanılan deney düzeneği grafiksel olarak Şekil 3.2’de [14], kesitli reaktöre ait fotoğraf ise Şekil 3.3’de sunulmuştur. Şekilden de görüleceği gibi deney sistemi; azot (N_2) gazı tüpü, 500 ml hacminde otoklav, yoğuşturucu, gaz ölçer ve sıcaklık kontrol biriminden oluşmaktadır.



Şekil 3.2 Kesikli Reaktör Deney Sistemi [14]



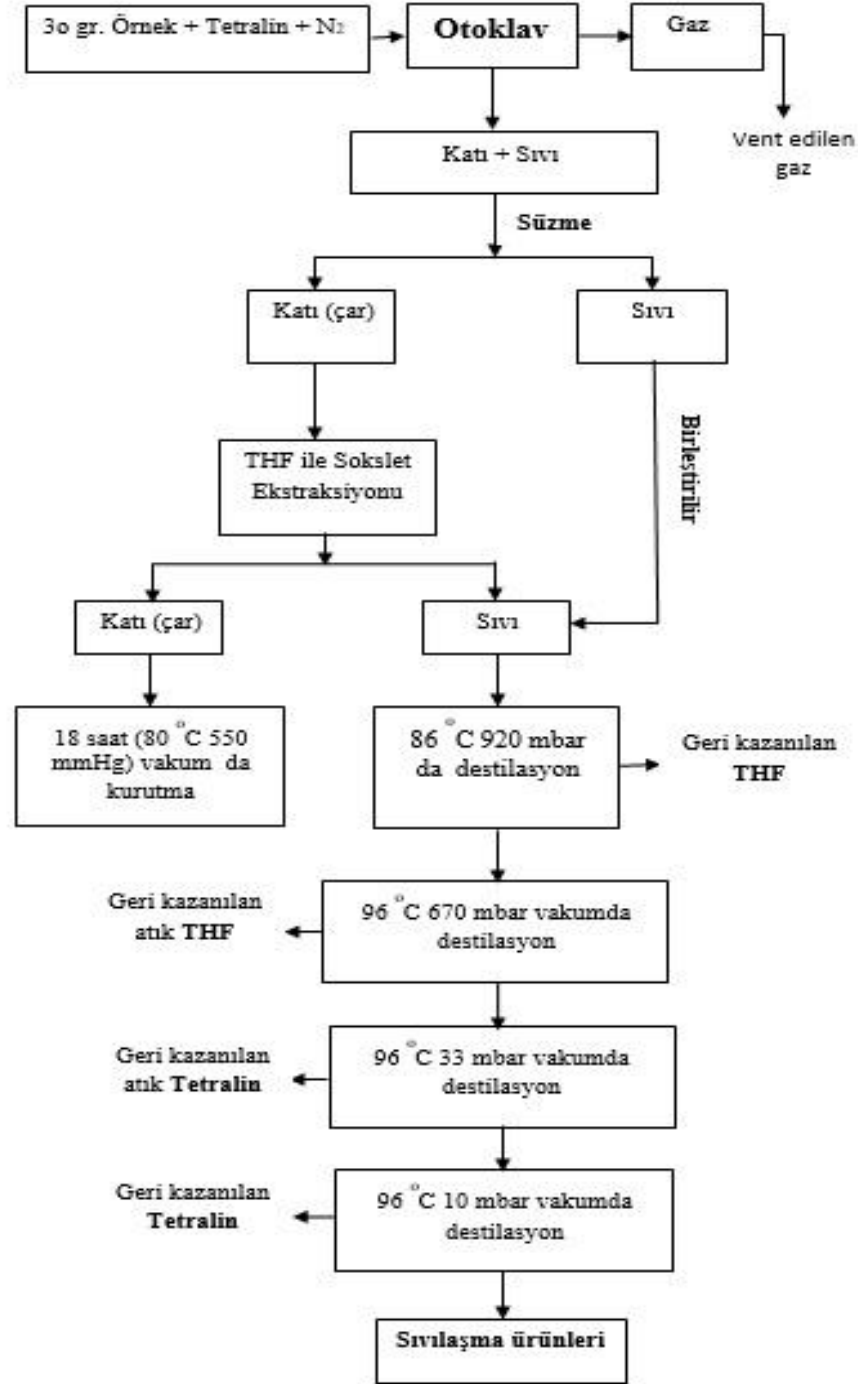
Şekil 3.3 Deneyde kullanılan kesikli reaktör sistemi

Katalitik olmayan koşullarda linyit, turba ve pirininin sıvılaştırma verimlerini incelemek üzere yürütülen deneyde, duyarlı olarak tartılan 30 g. örnek ve 90 ml çözücü ($C_{10}H_{12}$) otoklava aktarılmış ve otoklav kapatılmıştır. Reaksiyon sistemindeki

havayı uzaklaştırmak için gaz giriş ve çıkış vanaları açılarak ortam 30 dk. süreyle N₂ gazı ile temizlenmiş ve daha sonra gaz çıkış vanaları kapatılıp başlangıç basıncı 20 bar oluncaya kadar reaksiyon ortamına N₂ gazı beslemesi yapılmıştır. Otoklavda herhangi bir kaçağın olup olmadığını kontrol etmek için 45 dk. süreyle beklenmiş ve otoklav basınç göstergesinde bir düşme olup olmadığı kontrol edilmiştir. 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 °C/dk hızla ısıtılmış ve seçilen reaksiyon sıcaklığında belirli bir süre beklenilmiştir. Tüm örneklerin, hem ısıtma hem de reaksiyon sırasında 400 devir/dk sabit hızla karıştırılması sağlanmıştır. Reaksiyon süresi bittikten sonra sırasıyla ısıtıcı ve karıştırıcı kapatılıp, reaksiyon ortamında gazlarla birlikte bulunan çok küçük taneciklerin çökmesine izin vermek için yaklaşık 60 dk. beklenilmiştir. Daha sonra otoklavın gaz boşaltım vanası açılmıştır. Gaz boşaltım işlemi bittikten sonra, otoklav sıcaklığının ortam sıcaklığına soğuması için yaklaşık 1-2 saat beklenilmiş ve daha sonra otoklav açılarak içindeki katı+sıvı ürünler bir behere aktarılmıştır.

Otoklav ve karıştırıcı çeperlerine yapışmış tanecik ya da sıvı ürünleri temizlemek için yaklaşık 270 ml (CH₂)₄O kullanılarak otoklav bir sonraki deney için hazır hale getirilmiştir.

Otoklavdan uzaklaştırılan katı+sıvı karışımı, filtre kağıdı yardımıyla birbirinden ayrılmış ve katı kısım kalıntı olarak adlandırılmıştır. Sıvı faz ise çözücü olarak kullanılan C₁₀H₁₂, (CH₂)₄O ve çözünme ürünlerinden oluşmaktadır. Kalıntıların içinde tutulmuş sıvılaştırma ürünlerini ayırmak için katı ürünler (CH₂)₄O ile sokslet(soxhlet) ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Bu ekstraksiyon işlemi bittikten sonra kartuş içindeki katı madde 80 °C ve yaklaşık 550 mbar vakum basıncında 18 saat süreyle kurutulup ardından kalıntı tartılmış ve elde edilen kalıntı ağırlığı üzerinden verim hesaplanmış ve toplam dönüşüm oranı bulunmuştur. Süzme işlemi sırasında elde edilen sıvı faz, döner evaporatöre alınarak 86 °C ve 920 atmosfer basınçta öncelikle sıvı fazdaki THF uzaklaştırılmış, daha sonra sıcaklık 96 °C'ye artırılıp basınç 670 mbar'a getirilerek atık THF kazanılmıştır. Çözeltideki tetralin, THF'den uzaklaşmış sıvı ürünün 96 °C sıcaklık ve 33 mbar vakum basıncında geri kazanılmıştır. Ardından aynı sıcaklıkta 10 mbar vakum basıncında kalan ve temiz tetralin diye adlandırılacak olan tetralin kazanılmıştır. THF ve tetralinin uzaklaştırılmasından sonra geriye kalan çözelti büyük oranda sıvılaştırma ürünlerinden oluşmaktadır. Sıvılaştırma deneyi basit akım şeması Şekil 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.4 Sıvılaştırma deneyi akım şeması

Tanecik boyutunun sıvılaştırma ürünlerine olan etkisini araştırmak için deney koşulları ön denemeler ve önceden yapılmış olan çalışmalar dikkate alınarak belirlenmiş olup Çizelge 3.2’de sunulmuştur.

Çizelge 3.2 Tanecik boyutunun sıvılaşma ürünlerine olan etkisi

Deney Örnekleri	Tanecik Boyutu (Mesh)	Çözücü	Katı/Sıvı (Oran)	Zaman (dk)	Sıcaklık (°C)
Linyit	- 20 + 35	Tetralin	1/3	60	~400
Linyit	-35 + 70	Tetralin	1/3	60	~400
Linyit	- 70 + 100	Tetralin	1/3	60	~400
Linyiti	-100	Tetralin	1/3	60	~400
Turba	- 20 + 35	Tetralin	1/3	60	~400
Turba	-35 + 70	Tetralin	1/3	60	~400
Turba	- 70 + 100	Tetralin	1/3	60	~400
Turba	-100	Tetralin	1/3	60	~400
Pirina	- 20 + 35	Tetralin	1/3	60	~400
Pirina	-35 + 70	Tetralin	1/3	60	~400
Pirina	- 70 + 100	Tetralin	1/3	60	~400
Pirina	-100	Tetralin	1/3	60	~400

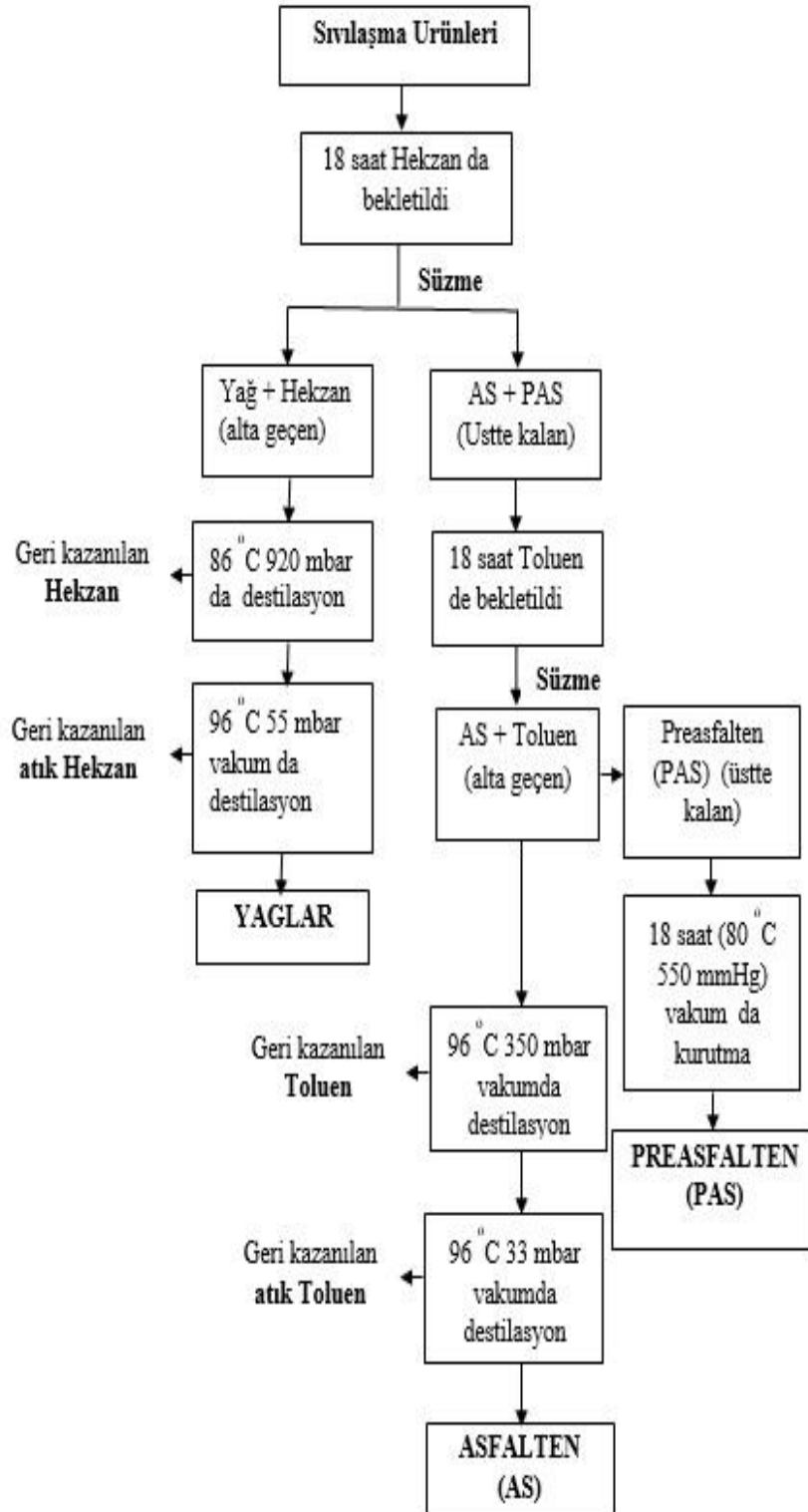
Ayrıca linyitlerin biyokütleler ile birlikte sıvılaştırılması işlemi için linyit:biyokütle oranı ve deney koşulları ise Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3 Linyit/Biyokütle oranının sıvılaşma ürünlerine olan etkisi

Deney Örnekleri	Linyit/Biyoküt le Oranı	Tanecik Boyutu (mesh)	Çözücü	Katı/Sıvı Oranı	Zaman (d.k)	Sıcaklık (°C)
Linyit/Pirina	1/1	(-20; +35)	Tetralin	1/3	60	~400
Linyit/Pirina	2/1	(-20; +35)	Tetralin	1/3	60	~400
Linyit/Pirina	3/1	(-20; +35)	Tetralin	1/3	60	~400
Linyit/Pirina	1/2	(-20; +35)	Tetralin	1/3	60	~400
Linyit/Pirina	1/3	(-20; +35)	Tetralin	1/3	60	~400
Linyit/Turba	1/1	(-20; +35)	Tetralin	1/3	60	~400
Linyit/Turba	2/1	(-20; +35)	Tetralin	1/3	60	~400
Linyit/Turba	3/1	(-20; +35)	Tetralin	1/3	60	~400
Linyit/Turba	1/2	(-20; +35)	Tetralin	1/3	60	~400
Linyit/Turba	1/3	(-20; +35)	Tetralin	1/3	60	~400

3.2.3. Sıvılaştırma ürünlerinin sınıflandırılması

Tetrahidrofuran ($(CH_2)_4O$) ve tetralinden ($C_{10}H_{12}$) uzaklaştırılmış sıvılaştırma ürünleri üzerine 300 ml Hekzan ilave edilerek 18 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Hekzan ilaveli karışım, mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülerek çözünmeyen ürünlerin ayrılması sağlanmış ve elde edilen katı faz yaklaşık 150 ml Hekzan ile yıkanarak tekrar süzölmüştür. Elde edilen çözelti bir döner evaporatör yardımıyla 86 °C ve 920 atmosfer basınçta distillenerek hekzan geri kazanılması sağlanmıştır. Bu işlemin ardından sıcaklık 96 °C'ye ve basınç da 330 mbar vakum basıncına getirilerek kalan atıktan hekzan kazanılmıştır. Distillenmeyip geride kalan ürün yağ olarak adlandırılmıştır. Katı fazda bulunan ürünleri sınıflandırarak birbirinden ayırmak için bu ürünler yaklaşık 300 ml Toluen C_7H_8 ilave edilerek balon jöjenin içerisine bir magnet atılarak manyetik karıştırıcıda 18 saat bekletilmiş ve daha sonra çözünen ve çözünmeyen ürünler mavi bantlı süzgeç kağıdı ile süzülerek birbirinden ayrılmıştır. Çözünebilir ürünleri tam olarak uzaklaştırabilmek için katı faz yaklaşık 150 ml Toluen C_7H_8 ile yıkanmış ve süzülerek ayrılan katı ürün vakumda kurutularak C_7H_8 'de çözünmeyen ürün preasfalten (PAS) miktarı tespit edilmiştir. Çözelti fazı ise vakum altında bir döner buharlaştırıcı yardımıyla distillenerek C_7H_8 geri kazanılmış ve geride kalan, distillenemeyen kısım ise, vakum koşullarında kurutularak C_7H_8 'de çözünen ürün olan asfalten (AS) miktarı tespit edilmiştir. Aşağıda sıvılaştırma ürünlerinin çözünürlük gruplarına ayrılması basit akım şeması Şekil 3.5 de verilmiştir.



Şekil 3.5 Sıvılaştırma ürünlerinin çözünürlük gruplarına ayrılması

3.3. Örneklerin Analizi

3.3.1. Kısa Analizler

Deneylerde kullanılan linyit, turba ve pirina 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.

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. Numunenin nem miktarı aşağıda verilen eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır;

$$\%Nem = \frac{a}{m} \times 100 \quad (3.1)$$

Burada;

a: Düzeltilmiş su seviyesi (ml H₂O),

m: Örnek miktarı (g)

Kül tayini: BS 1016'da verilen yönteme göre yapılmıştır. Duyarlı olarak tartılmış yaklaşık 1 g. numune 800 °C'de yakılarak sabit tartıma getirilmiştir. Numunenin kül miktarı aşağıda verilen eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır;

$$\%Kül = \frac{a}{m} \times 100 \quad (3.2)$$

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 kapaklı bir kroze içerisinde, 900 °C sıcaklıktaki kül

fırınında 7 dakika ısıtılıp tartım farkından uçucu madde miktarı hesaplanmıştır. Örneğin uçucu madde miktarı aşağıda verilen eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır;

$$\%VM = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 - M_1 \quad (3.3)$$

Burada;

m_1 : Kapaklı boş krozenin ağırlığı (g),

m_2 : Isıtma işleminden önce içerisindeki numune ile birlikte krozenin ağırlığı (g),

m_3 : Isıtma işleminden sonra içerisindeki kalıntı ile birlikte krozenin ağırlığı(g),

M_1 : Örneğin nem içeriği (%),

VM: Örneğin uçucu madde miktarı (%).

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

$$\text{Sabit karbon} = 100 - (\%VM + \%K\ddot{u}l + \%Nem) \quad (3.4)$$

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 ısıtılmıştır. Fırından alınan kroze desikatörde soğutulduktan sonra, karışım, içinde yaklaşık 50 ml. su bulunan bir behere konulup üzerine 17 ml. derişik HCl çözeltisi eklenmiştir. Ortamdaki sülfat $BaCl_2$ (% 8.5'luk w/v) çözeltisi ile $BaSO_4$ halinde çöktürölüp 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;

$$\%S_T = \frac{13.74 \times (a - b + 0.08)}{m} \quad (3.5)$$

Burada;

m : Örnek miktarı (g),

a : Esas deneyde bulunan $BaSO_4$ ağırlığı (g),

b: Şahit deneyde bulunan BaSO₄ ağırlığı (g),

S_T: Örnekteki toplam kükürt yüzdesi

3.3.2. Elementel analiz

Hem başlangıç maddeleri olan linyit, turba ve pirininin hem de sıvılaştırma sonucu elde edilen kalıntı, asfaltin, preasfaltin ve yağların elementel analizleri yapılmıştır. Elementel analiz yapılırken, boş numune cihaza atılarak ilk önce standart kalibrasyon yapılır. Malzeme numune yoluna koyularak cihaz çalıştırılır ve fırına geçer. Fırın sıcaklığı 1100 °C ve numunenin okunma süresi yaklaşık 3 dk.'dır. Örneklerin elementel analizleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde (İBTAM) bulunan LECO marka CHNS-932 cihazı ile yapılmıştır. C, H, N ve S yüzdeleri toplamının 100'den çıkarılmasıyla yüzde oksijen "O" miktarı hesaplanmıştır;

$$\%O = 100 - (\%C + \%H + \%N + \%S) \quad (3.6)$$

3.3.3. Kalorifik değer analizi

Birim yakıtın yakılarak açığa çıkan ısının belirlenmesi için her bir ham örneğin kalorifik değerleri hesaplanmıştır. Krozeye yaklaşık 1 g. numune koyularak kroze cihaza yerleştirilir ve bir tane yakma ipliği iletken tele bağlanır, ipin ucu krozenin içindeki numuneye gömülür ve en son olarak da kalorimetre bombası kapatılarak katı örnekler için birim kcal/kg, sıvı örnekler için ise joule/gr ayarlanarak cihaz çalıştırılır. Analizler, İnönü Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü'nde bulunan IKA C/1 marka kalorimetre cihazı ile yapılmıştır. Hem başlangıç maddeleri olan linyit, turba ve pirininin hem de sıvılaştırma sonucu elde edilen kalıntı, asfaltin, preasfaltin ve yağların kalorifik değerleri belirlenmiştir.

3.3.4. XRD analizi

Başlangıç maddeleri ve sıvılaştırma sonucunda elde edilmiş kalıntı, asfaltin ve preasfaltinlerin kristal yapılarını tespit etmek için X-ışını toz kırınım yöntemi

kullanılmıştır. X-ışınları toz kırınım desenleri Rigaku Miniflex 600 bilgisayar kontrollü X-ışını difraktometresi ile $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) kaynağı kullanılarak elde edilmiştir. Taramalar $5^\circ < 2\theta < 70^\circ$ aralığında 0.05 derece steple, dakikada 2 derecelik hızla kaydedilmiştir.

3.3.5. FTIR analizi

Örneklerin fonksiyonel grupları, Çukurova Üniversitesi'nde bulunan Thermo Scientific (Nicolet İS 10 modeli) ve İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde bulunan PerkinElmer Precisely Spektrum One FTIR Spectrometer marka cihazlar ile yapılmış ve ölçümler $400\text{-}4000$ bant aralığında gerçekleştirilmiştir. Örneklerin FTIR spektrumları genellikle KBr pelet yapılarak belirlenmiş olup hem başlangıç maddeleri olan linyit, turba ve pirininin hem de sıvılaştırma sonucu elde edilen kalıntı, asfalten ve preasfalten fonksiyonel grupları belirlenmiştir. Ayrıca bu çalışmada, sıvılaştırma sonucunda elde edilen yağların fonksiyonel grupları PerkinElmer Precisely Universal ATR Sampling Accessory ile belirlenmiştir.

3.3.6. DTA-TGA analizi

Başlangıç maddelerinin ve $1:1$ oranlarındaki linyit:turba ve linyit:pirina karışımlarının sıcaklığa bağlı olarak ağırlık kaybı ve davranışları dakikada 10°C hızlı ısıtma süresiyle 800°C sıcaklığa kadar çıkan ve İnönü Üniversitesi Kimya Bölümü'nde bulunan Shimadzu TGA ve DTA-50 cihazı ile belirlenmiştir.

3.3.7. SEM analizi

Başlangıç maddelerinin morfolojik özellikleri ile XRD ve FTIR analizlerini desteklemek amacıyla İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde bulunan LEO marka EVO-40 cihazı kullanılmış ve değişik büyütme

oranlarında SEM fotoğrafları alınmıştır. Görüntüler 20 kilovolt hızlandırma voltajı altında 2. İkmal elektron kullanılarak görüntüler elde edilmiştir.

3.3.8. G.C/M.S analizi

Linyit, turba, pirina ve linyit:turba ve linyit:pirina karışımlarının katalitik olmayan koşullarda sıvılaştırılması sonucunda elde edilen yağların kimyasal bileşimleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde bulunan Agilent 6890N G.C. 5973 M.S. kromatografisi ile yapılmıştır. Yağ grubundaki bileşiklerin analizlerini yapabilmek için elde edilen yağ çok ince süzgeç kağıdından geçirilerek, elde edilen temiz yağ örnekleri hacimce 1:10 hekzan karışımı hazırlanmıştır. G.C.-M.S. kromatogramları bileşik tayini analiz koşulları Çizelge 3.4'de belirtilmiştir.

Çizelge 3.4 G.C-M.S 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	2 ml
Dedektör	MS
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 ₆ H ₁₄
Kolonda kalma süresi	98 dk.

3.3.9. Petrografik özellikler

Her kömürün oluşumu ve karakterizasyonu, onu meydana getiren organik ve inorganik bileşenlerin ve geçirdiği diyajenez seviyesi ile tanımlanmaktadır. Tez

kapsamında, Afşin-Elbistan Linyitinin petrografik analizi MTA Maden Analizleri ve Teknoloji Dairesi Başkanlığı Laboratuvarı'nda yaptırılmıştır.

3.3.10. Sıvılaştırma ürünleri verim analizi

Bir sıvılaştırma işlemi sonunda, otoklavda reaksiyona girmeyen katı madde ve kömür sıvılaştırma ürünleri bulunmaktadır. Çözünme ürünleri ile katı madde karışımı süzme işlemi ile ayrılmıştır. $(CH_2)_4O$ ile yıkanan katı ürün, kalıntı olarak adlandırılmış ve vakum koşullarında kurutulduktan sonra tartılarak kalıntı verimleri belirlenmiştir. Diğer işlemler sonucunda elde edilen asfalten, preasfalten ve yağ ağırlıkça belirlenmiş ve bu ürünlerinde verimleri hesaplanmıştır. Gaz, toplam ağırlık farkından hesaplanmıştır. Dönüşüm oranları için kullanılan hesaplamalar aşağıda sunulmuştur.

Kalıntı verimi;

$$\% \text{ Kalıntı (kkt)} = \text{Kalıntı ağırlığı} \times 100 / \text{Toplam başlangıç madde ağırlığı} \quad (3.7)$$

Toplam dönüşüm oranı (Sıvılaştırma ürünleri+gazlar);

$$\% \text{ Toplam dönüşüm} = 100 - \% \text{ kalıntı (kkt)} \quad (3.8)$$

Preasfalten (PAS);

$$\% \text{ PAS} = \text{PAS (g)} \times 100 / \text{TBMA} \quad (3.9)$$

Asfalten (AS);

$$\% \text{ AS} = \text{AS (g)} \times 100 / \text{TBMA} \quad (3.10)$$

Yağ (Y);

$$\% \text{ Y} = \text{Y (g)} \times 100 / \text{TBMA} \quad (3.11)$$

Gaz (G);

$$\% \text{ G} = (100 - (\text{K} + \text{A} + \text{P} + \text{Y})) \quad (3.12)$$

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Başlangıç Maddelerinin Karakterizasyonu

Tez kapsamında, sıvılaştırma deneyleri için Kahramanmaraş-Elbistan'dan temin edilen Linyit (L), Adıyaman-Çelikhan Barajı'ndan getirilen Turba (T) ve Balıkesir Marmara Birlik'den temin edilen Pirina (MP) örnekleri kullanılmıştır. Sıvılaştırma öncesi başlangıç maddelerinin, kimyasal yapıları ve kompozisyonları ile morfolojik özellikleri, elementel analiz, kısa analiz, XRD toz kırınımı, FTIR ve SEM yöntemleri aydınlatılmaya çalışılmıştır. Bunlara ek olarak, örneklerin sıcaklığa bağlı olarak yapısal ve kütsel değişimleri TGA/DTA analizleri ile belirlenmiştir. TGA ve DTA analiz sonuçları, örneklerin yalnızca sıcaklığa bağlı değişimleri hakkında bilgi vermekle kalmayıp aynı zamanda sıvılaştırma işleminde linyit ile birlikte kullanılacak olan maddelerin sinerji etkisi yapıp yapmayacağı konusunda ön bilgi vermektedir. Çizelge 4.1'den görüleceği üzere, Elbistan linyiti önemli ölçüde mineral madde içermektedir. Bundan dolayı bu linyitin yalnız sıvılaştırılması uygun değildir. Ancak biyokütle ile birlikte sıvılaştırılması sinerjik bir etki yapacaktır.

Çizelge 4.1 Elbistan linyiti petrografik analizi

	%	Miktolitotip Dağılımı	%
Hüminit Grubu	9	Vitrit	3
Ülminit	8	Liptit	0
Atrinit	3	İnertit	0
İnertinit Grubu	10	Klarit	1
Liptinit Grubu	3	Vitrinertit	1
Sporinit	3	Durit	0
Framboidal Pirit	8	Duroklarit	3
Diğer mineral maddeler	72	Vitrinertoliptit	0
		Klarodurit	0
		Karbonminerit	92

Başlangıç örneklerine ait kısa analizler Çizelge 4.2’de sunulmuştur. Çizelge 4.2 incelendiğinde, en düşük kül içeriğinin pirina, sonra turba ve ardından linyite ait olduğu tespit edilmiştir. Örneklerin kalorifik değerleri az, kül miktarı ve kükürt içeriği ile yapı içerisindeki karbon miktarının fazlalığı ile anlamlı bir ilişki içerisinde olup, düşük kül içeriği ve yüksek karbon miktarına sahip pirinanın kalorifik değeri diğer örneklerle göre yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bunu turba ve linyit takip etmiştir.

Çizelge 4.2 Linyit, turba ve pirinaya ait kısa analiz verileri

	%Nem	%Kül	%U.M	%S.C*	Kalori değeri, Kcal/kg
Linyit (L)	4,99	38,08	35,09	21,84	2608
Turba (T)	4,79	21,29	32,82	41,1	3920
Pirina (MP)	7,49	3,3	13,26	75,95	4553

*Farktan hesaplanmıştır.

Çizelge 4.3 Linyit, turba ve pirinaya ait elementel analiz verileri

	%C	%H	%N	%S	%O*	(n) H/C	(n) O/C
Linyit (L)	28,08	3,483	1,035	3,552	63,85	1,488	1,716
Turba (T)	42,93	5,225	2,101	0,317	49,427	1,461	0,863
Pirina (MP)	47,82	6,032	1,961	0,147	44,04	1,514	0,691

*Farktan hesaplanmıştır

Sıvılaştırma çalışmalarında yüksek hidrojen içeriğine sahip biyokütller sisteme hidrojen vererek birlikte sıvılaştırma prosesinde sinerji yaratırlar. Bu nedenle, genellikle sıvılaştırma proseslerinde yüksek yağ verimi eldesi kömürlerin yüksek hidrojen içeriğine sahip biyokütller ile karışımı sonucu elde edilmekte ve biyokütller sıvılaştırma işleminde pozitif etki sağlamaktadır [39-41]. Bu açıdan örneklerin elementel analizleri yaptırılmış ve değerler Çizelge 4.3’de sunulmuştur. Elementel analiz verilerine göre pirina ve turbanın hidrojen içerikleri linyitten fazla olup, sıvılaştırma sırasında linyit için hidrojen kaynağı görevini yapacağı ve bir sinerji

oluşturabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, özellikle turbanın ve pirinanın tez kapsamında tek başlarına sıvılaştırılma potansiyelleri de incelenmiştir.

Turba, dünya yüzeyinin %3'den fazlasını kaplayan ve bitkisel artıkların bozunması ile oluşan karbon içeriğince zengin ve yakıldığı zaman sera gazı etkisi oluşturan bir malzemedir [50-52]. Turba, yüksek ısı değeri nedeniyle 2000 yılının Kasım ayında Avrupa Parlamentosu tarafından yenilenebilir doğal enerji kaynakları listesine eklenmiştir [57, 58]. Bu nedenle, turbanın tek başına incelenmesi de ayrıca önem taşımaktadır.

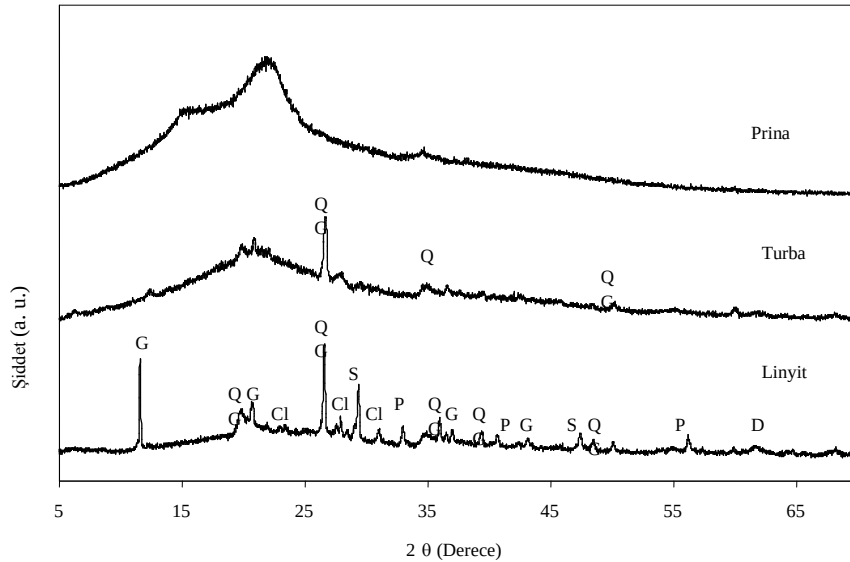
Turba, organik malzemelerin yüksek kompleks karışımları ile oluşmuş ve kimyasal olarak kararlı olan bitki kalıntılarından meydana gelmiştir. Turbanın yapısı, oluştuğu ortamın hidrojeolojisine, hava aktivitelerine, suyun özelliklerine bağlı olarak değişim göstermektedir. Adıyaman Çelikhan turbayı elementel kompozisyonuna (Çizelge 4.3) bağlı olarak ($C < 53$, $5,0 < H < 6,1$) çok az bozunmaya uğramış turba grubuna yakın olup, azot miktarı fazla olarak tespit edilmiştir [81]. Benzer durum, literatürde bazı turbalarda da gözlemlenmiş olup azot oranına bağlı olarak sınıflandırma değiştirilmemiştir [82,83]. Turbanın yüksek kalorifik değeri, ağaçsal biyo atıkların içerisindeki az miktardaki azot içeriği ve yüksek konsantrasyondaki odun özlü bileşiklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir [84-86].

Pirina, bir zeytin atığı olup, kalorifik değeri birçok linyite ve ağaç kökenli yakıtlara yakın ve bazılarında yüksektir. Ayrıca kükürt oranı diğerlerine kıyasla çok düşüktür. Bu açıdan alternatif yakıt olarak kullanımı üzerinde araştırmalar ve değerlendirmeler artış göstermiştir [61]. Kükürt oranının çok düşük olması, temiz enerji üretiminde bu biyo kökenli atığın değerlendirilmesi açısından son derece önemlidir. Tezde kullanılan pirina örneğine ait olan ve Çizelge 4.3'te verilen elementel analiz sonuçları, pirinanın kalorifik değerinin turba ve linyite göre yüksek olduğunu ve özellikle kükürt oranının çok düşük olduğu belirlenmiştir. Tez kapsamında, pirinanın tek başına sıvılaştırma potansiyeli öncelikli olarak incelenmiş, ardından pirinanın değişik oranlarda linyit ile karıştırılmasıyla sıvılaştırma potansiyeli ve verimine etkisi incelenmiştir. Linyit ile karışım halinde sıvılaştırma işleminin sebebi, hem düşük kalori değerine sahip olan linyitlerin değerlendirilmesine katkı sağlamak hem de pirinanın miktar olarak mevsimsel değişimlerden etkilenmemesidir.

Başlangıç maddeleri olan linyit, turba ve pirina örneklerinin kimyasal yapıları X-ray toz kırınım desenleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Örnekler için toz kırınım desenleri Şekil 4.1'de sunulmuştur. Linyit örneğine ait toz kırınım deseni incelendiğinde 10° ile 30° arasında geniş ve yayvan bir pik gözlenmektedir. Bu da linyit içerisindeki aromatik karbon tabakalarına paralel gelişen kristalin yapıdaki grafitleri (002) göstermektedir [87]. Yapı, ayrıntılı incelendiğinde, heterojen kömür yapısı içerisinde kuvars, jips, pirit, dolomit ve kalsiyum-magnezyum silikat yapılarına ait pikler belirlenmiştir. Bu da literatürde linyitler için yapılmış olan XRD toz kırınım deseni tanımlamaları ile uyumluluk göstermektedir [39, 88-90].

Turbaya ait XRD toz kırınım desenleri incelendiğinde 17° ile 25° derecelerde gözlenen 2θ değerleri selülozik yapıları ifade etmektedir. Ayrıca yapı içerisinde kuvars pikleri de tespit edilmiştir [84,91]

Pirinaya ait XRD toz kırınım deseni incelendiğinde ana yapının turba ile benzerlik gösterdiği ve amorf olduğu, 15° ile 25° derece arasında çok büyük ve yayvan tek pikden anlaşılmakta ve bu pikin lignoselülozik yapıyı ifade ettiği söylenebilmektedir.



Şekil 4.1 Linyit, turba ve pirina örneklerine ait XRD toz kırınım desenleri
(Kısaltmalar: Q: kuvars, G: jips, Cl: klinoptilolite, S: Ca-Mg silikat, D: dolomit, P: pirit)

Yapısal analizi desteklemek ve başlangıç maddelerinin fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla FTIR spektrumları alınmıştır. Başlangıç maddelerine ait IR

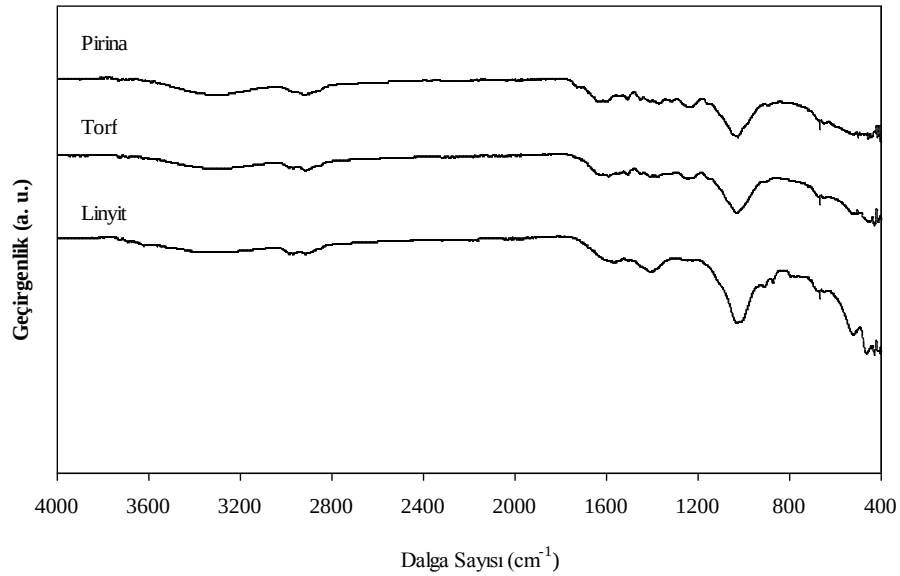
spektrumları Şekil 4.2'de verilmiştir. Bir çok kömür araştırmacısı, kömürün moleküler yapısını aydınlatarak sıvılaştırma, yanma ya da gazlaştırma işlemlerini anlamaya çalışmışlardır [92-94]. Yapı aydınlatması genellikle bitümlü kömürler üzerinde yapılmış ve etkili olmuştur. Aynı aydınlatma çalışmaları linyit için de yapılmaya çalışılmış, fakat kompleks ve karmaşık yapısı nedeniyle çok zor olduğu anlaşılmıştır. Şekil 4.2 inceleniğinde, linyite ait olan IR spektrumunda 11 temiz bant tespit edilmiş olup bu bantlar sırasıyla 3405 cm^{-1} (yayvan ve zayıf), 2952 cm^{-1} , 2882 cm^{-1} (zayıf), 1600 cm^{-1} , 1391 cm^{-1} , 1019 cm^{-1} (kuvvetli), 905 cm^{-1} , 849 cm^{-1} , 641 cm^{-1} , 502 cm^{-1} ve 445 cm^{-1} dalga sayısında yer almaktadırlar. Deneyler kuru örnekler üzerinde yapılmasına rağmen hazırlama, saklama ve deney aşamalarında nem aldığı 3405 cm^{-1} 'de gelen yayvan ve zayıf pikten anlaşılmaktadır. Bu pik, tipik O-H gerilmelerine aittir. 2952 cm^{-1} ve 2882 cm^{-1} 'de kaydedilmiş olan iki bant, linyitlere ait alifatik yapının göstergesi olan karakteristik bantlar olarak karşımıza çıkmaktadır [92]. Bu bantlar, CH_2 ve CH_3 simetrik uzama bantlarını ifade etmektedir. 1600 cm^{-1} 'de gelen bant aromatik yapıdaki C=C ve C=O siklo olefin gerilmelerini, 1400 cm^{-1} 'deki bant yapı içerisindeki metal (Ca, Mg, Na, K) iyonlarına ait karboksilat ($-\text{COOM}$) gruplarını işaret etmektedir. 1019 cm^{-1} 'de gelen keskin ve kuvvetli pik Si-O ve C-O gerilmelerini, 900 cm^{-1} ile 700 cm^{-1} arasında kalan bantlar ise C-H aromatik bileşiklerine ait yapıları göstermektedir [95-97]. 641 cm^{-1} 'de tespit edilen bant kömür içerisindeki Fe_2O_3 'den, ve 502 cm^{-1} ve 445 cm^{-1} 'de gözlemlenen bantlar ise Si-O eğilme titreşimlerini veya kaolinitleri göstermektedir.

Turbaya ait IR spektrumu incelendiğinde yaklaşık 9 adet pik kaydedilmiş olup, bu pikler sırasıyla 3500 cm^{-1} hidroksil fonksiyonel grubuna ait OH bantlarını, 2900 cm^{-1} civarındaki alkan fonksiyonel grubuna ait $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ bantlarını, 1600 cm^{-1} civarındaki olefin fonksiyonel grubuna ait $\nu(\text{C}=\text{C})$ bantlarını, 1510 cm^{-1} civarındaki aromatik ve benzen halkaları fonksiyonel grubuna ait $\nu(\text{C}=\text{C})$ bantlarını, 1396 cm^{-1} civarındaki $\delta_{\text{sy}}(\text{CH}_3)$ bantlarını, 1249 cm^{-1} civarındaki ester fonksiyonel grubuna ait $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ bantlarını, 1080 cm^{-1} civarındaki şiddetli pik hidroksil ve eter grupları fonksiyonel grubuna ait $\nu(\text{C}-\text{O})$ bantlarını, 910 cm^{-1} civarındaki aromatik fonksiyonel grubuna ait $\delta(\text{C}-\text{H})$ bantlarını ve 585 cm^{-1} civarındaki bant ise hidroksil gruplarına ait fonksiyonel grupların $\gamma(\text{O}-\text{H})$ bantlarını temsil etmektedir [76, 98, 99]

Pirinaya ait IR spektrumu incelendiğinde turba ile benzer bantlar tespit edilmiş olup bant açıklamaları turba ile birebir örtüşmektedir. Tek fark, özellikle pirina için 1540 cm^{-1} 'de kaydedilmiş olan pikin kinon içerisindeki C=O bantlarını

ifade ettiği vurgulanmıştır [100]. Diğer bantlar, yine turbada gözlenen bantlar olup yapının aromatik bir yapı olduğunu göstermektedir.

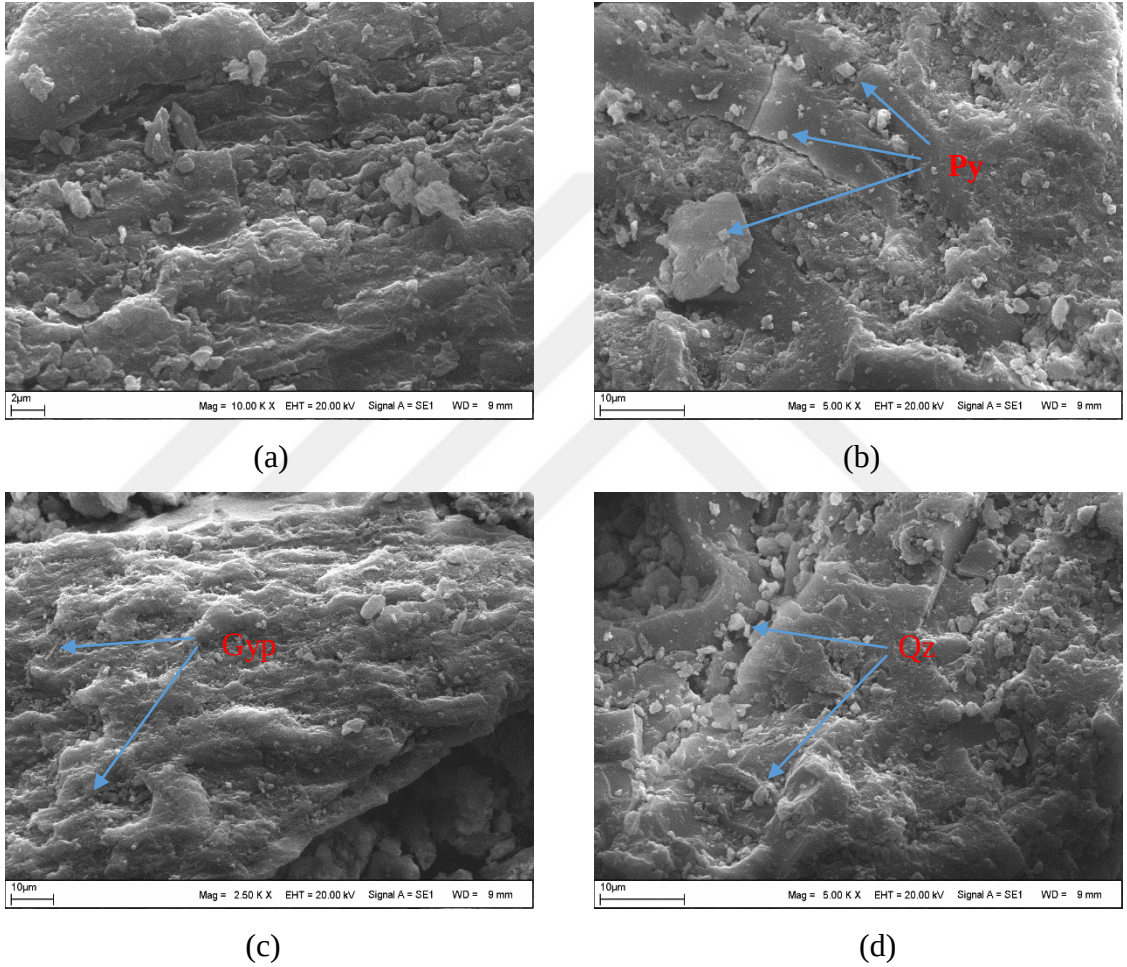
Her üç başlangıç maddesi için 2900 cm^{-1} ve 2800 cm^{-1} aralığında kaydedilen bantlar, genellikle CH , CH_2 , CH_3 bağlarının simetrik uzama yapılarını temsil etmekte olup, özellikle bu bantların şiddetleri birbiri ile karşılaştırıldığında değerlerin çok yakın olduğu görölmektedir. Bu da her üç yapıdaki H/C molar oranının birbirine yakın olduğunu göstermektedir [101,102]. Bu bulgu, elementel analiz sonuçları ile büyük bir uyum göstermektedir. Elementel analiz verilerine göre başlangıç örneklerinin H/C molar oran değerleri birbirine çok yakın bulunmuştur.



şekil 4.2 Linyit, turba ve pirinaya ait FTIR spektrumları

Linyit, turba ve pirina örneklerinin morfolojik yapı aydınlatması SEM fotoğrafları yardımıyla gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Linyit gibi heterojen malzemeleri SEM fotoğrafları ile tanımlamaya çalışmak ve bu fotoğrafları kullanarak mineral maddeleri ayırt etmek oldukça zor bir iş olmasına rağmen bazı araştırmacılar bu tanımlama tekniğini kullanarak linyit matriksi içerisindeki ana mineral yapıları ve litotipleri tanımlamaya çalışmışlardır. Tez kapsamında, bu çalışmalardan faydalanılarak, SEM görüntüleri çekim sırasında ayrıntılı olarak incelenmiş, özellikle kolaylıkla tanımlanan ve literatürle büyük benzerlik gösteren pirit, jips ve kuvars gibi bazı minerallerin olduğu kesimlerden çekimler gerçekleştirilmiştir. Pirit genellikle sekizgen, kübik sekiz yüzeyli ya da açısal formda özşekilli olarak linyit yapısında

bulunmaktadır. Şekil 4.3'de SEM görüntüleri verilmekte olup, Şekil 4.3 (a) genel bir görünüm olup amorf yapıdaki karbon yapısı olarak tanımlanabilmektedir. Şekil 4.3 (b)'de yaklaşık 1 ile 20 μm boyutlu kübik sekizyüzlü parçacıklar tespit edilmiş ve bu çalışmada pirit olarak ayırtlanmışlardır. Şekil 4.3 (c)'de ise yer yer küçük iğnemi kristalinitelere rastlanmış olup, bu şekiller araştırmacılar tarafından jips olarak nitelendirilmişlerdir. Şekil 4.3 (d)'de ise yer yer kuvarslara rastlanılmıştır [12,103-105].

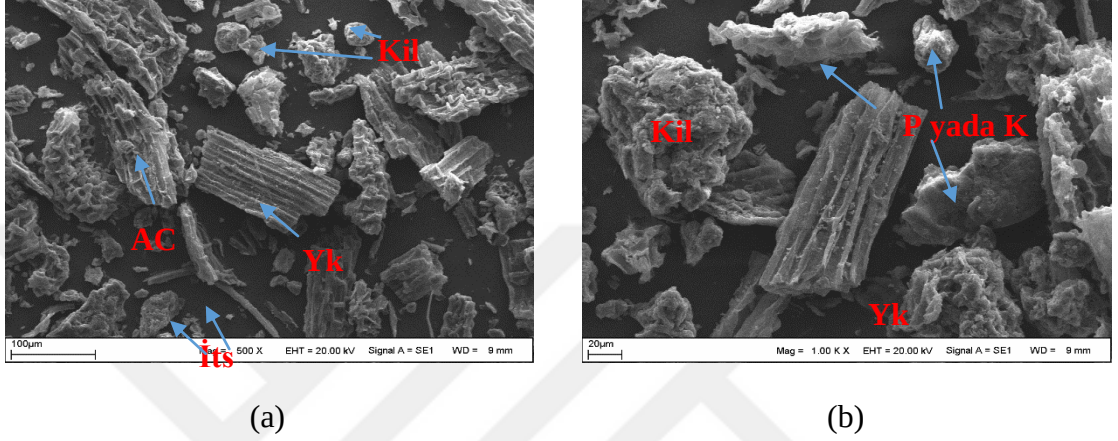


Şekil 4.3 Elbistan Linyitine ait SEM fotoğrafları

(Py: pirit, Gyp: jips, Qz: kuvars).

Şekil 4.4'te turba örneklerine ait SEM fotoğrafları sunulmuştur. SEM fotoğrafları yardımıyla turbalar literatürde ayrıntılı olarak incelenmiş ve genellikle humus, abiyotik kökenli mineral maddeler ve bitki atıklarından oluştuğu belirlenmiştir [53-55]. Şekil 4.4 (a) ve (b)'de sunulan turbaya ait SEM fotoğrafları ayrıntılı incelendiğinde, turbayı oluşturan ana maddelerin, baraj gölü yakınındaki

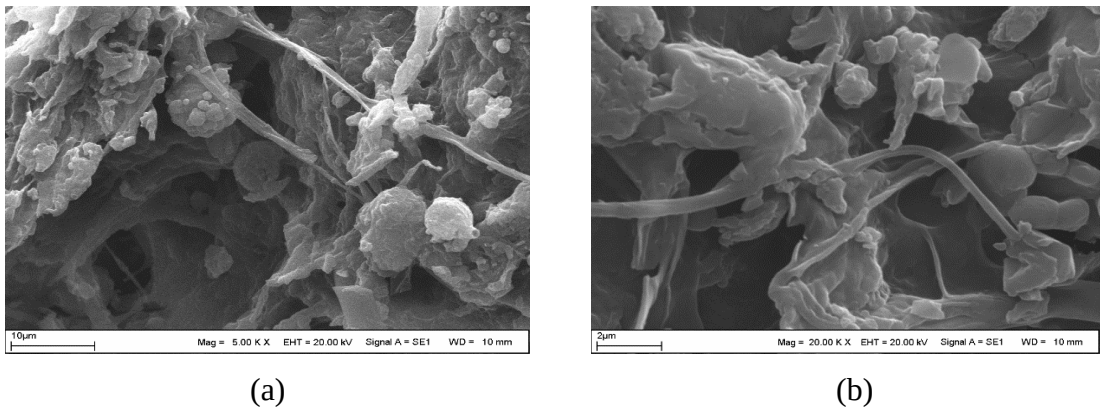
ağaçlardan gelen kök ve parçacıklar (AC), gözenekli ağaç yaprakları (Yk), iğnemi tatlı su süngerimsi yapıları ve mineral içerik olarakta kuvarstan (P ya da K) oluştuğu belirlenmiştir. Bu yargı XRD toz kırınım deseni ve FTIR spektrumundan elde edilen bilgileri destekler niteliktedir. Ayrıca SEM görüntüleri turbanın linyitten yüksek kalorifik değerinin odun özlü maddelerin fazlalığından kaynaklandığı görüşünü desteklemektedir.



Şekil 4.4 Turba örneklerine ait SEM fotoğrafları

(A: ağaç parçacıkları, Yk: yaprak parçacıkları, Kil: kil mineralleri, İts: iğnemi tatlı su süngerimsi yapılar, P yada K: potasyum feldispat veya kuvars parçacıkları)

Pirina örneklerine ait SEM fotoğrafları ise Şekil 4.5’de sunulmuştur. SEM fotoğrafları incelendiğinde, pirina yüzeylerinin düz, girintili çıkıntılı az gözenekli ve lifsi yapılara sahip olduğu tespit edilmiştir [106]. Yapıda kristalin mineral içeriğine rastlanılmamış olup bu gözlem XRD toz kırınım desenlerini desteklemektedir. XRD toz kırınım desenlerinde pirinanın amorf yapıda olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.5 Pirina örneklerine ait SEM fotoğrafları

Başlangıç maddeleri olarak seçilen linyit, turba ve pirina örneklerine ait 25°C ile 800°C sıcaklıklar aralığında kaydedilen termogravimetrik (TGA) ve differansiyel termal analiz (DTA) grafikleri Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de sırasıyla sunulmuştur. Sıvılaştırma çalışmalarında kömür ile birlikte kullanılacak olan diğer maddelerin işleme olan etkisini (sinerji) önceden belirlemek amacıyla TGA/DTA analizlerinden sıklıkla faydalanılmaktadır. Bu nedenle tez kapsamında bu kısım daha ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

Linyitin TGA grafiği incelendiğinde, sıcaklığa bağlı olarak bozunma gözlenmiş ve 800 °C'deki ağırlık kaybının yaklaşık %61 olduğu yani %39 civarında yanmayan (kül) ürün kaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca Şekil 4.6’dan görüldüğü gibi turba ve pirina örnekleri 250 °C’ye kadar aynı trendi göstermişlerdir. Bu sıcaklığa kadar her iki örnekte yaklaşık % 15’lik kayıp olmuş ve bu sıcaklıktan sonra ise her iki örnekte sıcaklığa bağlı olarak hızlı bir şekilde bozunmaya uğramışlardır. Turba örneğinde 560 °C civarında yaklaşık %82’lik, pirina örneğinde ise yaklaşık %93’lük kütle kaybı tespit edilmiştir. Bu değerlere bakıldığında, belirtilen sıcaklıklarda en fazla kütle kaybı çoktan aza doğru sırasıyla pirina, turba ve linyitte gözlenmiştir. Baofeng ve ark. 2014 yılında linyiti plastik atık ve buğday samanı ile sıvılaştırma çalışması yapmışlar ve TGA grafiğinde en fazla ağırlık kaybına uğrayan ve en hızlı bozunan örneğin aynı koşullarda daha iyi sıvılaşma özelliğine sahip olduğunu belirtmişlerdir [107]. Bu veriler ışığında, sıvılaşma verimi olarak pirinanın ve turbanın, linyitin sıvılaştırılması işlemini hızlandıracak ve verimi arttıracak ve ayrıca pirina ile yapılan sıvılaştırma veriminin turba ile yapılandan biraz daha fazla olacağını düşündürmektedir. Tüm bunlara ek olarak TGA grafikleri incelendiğinde, başlangıç maddelerin maksimum bozunma sıcaklıklarında kalan madde miktarları yaklaşık olarak linyit için %39,6, turba için %19,86 ve pirina için %5,2 olarak belirlenmiştir. Bu değerler başlangıç maddelerinin kısa analizleri sonucunda elde edilmiş olan kül içerikleri ile büyük uyum sağlamaktadır.

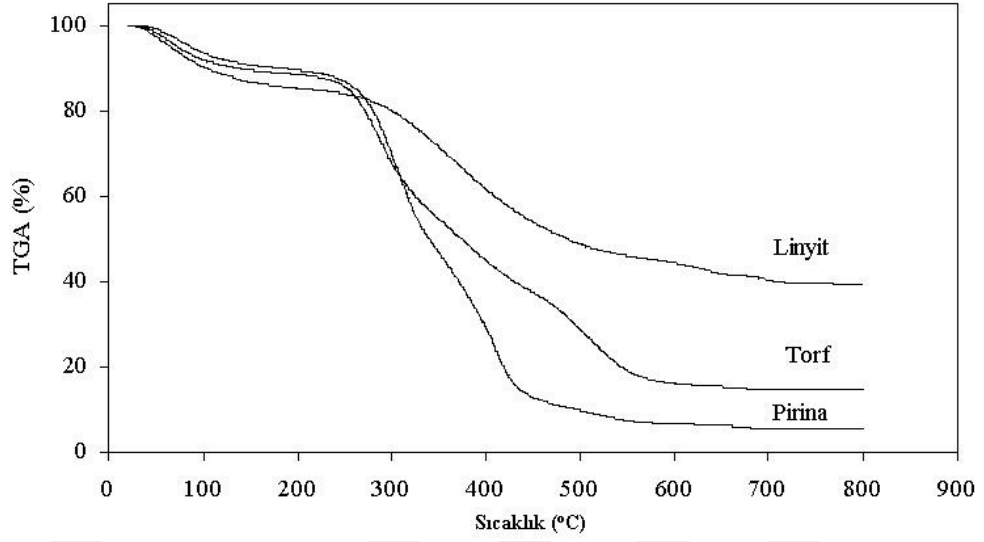
Turba ve pirina, sıcaklığa bağlı olarak hemen hemen aynı bozunma trendini göstermişlerdir. TGA eğrilerinde 3 bölgede ağırlık kaybı görülmektedir. İlki, neme bağlı ağırlık kaybı, ikincisi, ana uçucuların uzaklaşması, son ve yavaş bölge, yapıda kalan son uçucu maddelerin uzaklaşmasını temsil etmektedir. Pirina için ikinci bölgedeki hızlı ağırlık kaybı tüm biyokütlelerde sıcaklığa bağlı olarak lignoselülozik yapılardaki ana yapılar olan hemiselülozik yapıların, selüloz ve ligninlerin bozunmasını temsil etmektedir. 200 °C ile 240 °C aralığında hemiselülozlar, 240 °C

ile 360 °C derece aralığında ise selülozlar bozunmaktadır. Lignin yapılar ise 160 °C ile 627 °C arasında bozunmaktadır [108,109].

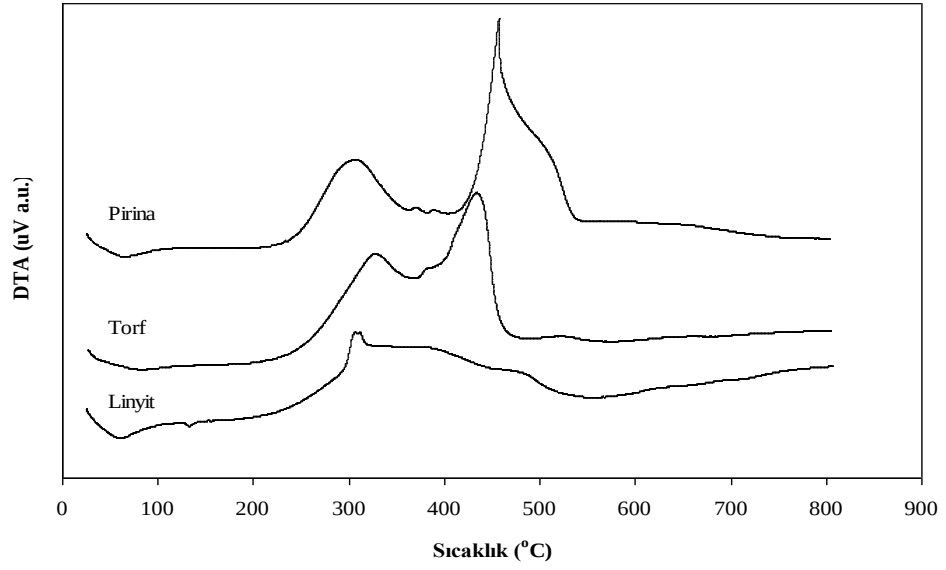
Başlangıç örneklerine ait DTA eğrileri incelendiğinde, deneylerde kurutulmuş kömür örnekleri kullanılmasına rağmen linyite ait DTA grafiğinde 66 °C ve 126 °C’de görülen piklerin bünye suyu ve CO₂ uzaklaşmasına bağlı olduğunu göstermektedir. Bu da linyit örneklerinin saklanması ve deney başlangıç aşamalarında nemi absorpladığını göstermektedir. Literatürde de linyit üzerinde yapılan termal analiz çalışmalarında benzer durum gözlemlenmiş [71,110,111] ve ayrıca bu çıkarım tez kapsamında yapılan FTIR analizleri ile desteklenmektedir. Linyit örneğinde 344 °C, 454 °C ve 500 °C civarında pikler kaydedilmiştir. Shi ve ark. 2013 yılında 34 farklı kömür örnekleri üzerinde araştırmalar yapmışlar ve her kömürün termal davranışlarının birbirinden çok farklı olduğunu tespit etmişlerdir. Aslında bu beklenen bir sonuç olup farklı davranış tamamen kömürün heterojen bir yapıda olması ve bu yapının oluşum kaynağı, oluşum ortamı, basınç vs. gibi faktörlerden kaynaklanmasından ileri gelmektedir. Shi ve ark. (2013) 300-400 °C arasında DTA grafiklerinde görülen piklerin alifatik yapıdaki karbon-oksijen, kükürt-azot ve kükürt-kükürt arasındaki bağların koptuğu, 400-500 °C arasında DTA grafiklerinde görülen piklerin ise alifatik yapıdaki karbon-karbon, oksijen-hidrojen ve aromatik yapıdaki karbon-azot bağlarının kopmasından, 500-600 °C arasında DTA grafiklerinde görülen piklerin ise aromatik karbon ve alifatik yapıdaki karbon bağları ile oksijen-kükürt bağlarının kopmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Diğer taraftan Qiongqiong He ve ark. (2015) ve Liu Q ve ark. (2008) yaptıkları çalışmalarda 350 °C civarında görülen geniş pikin linyit içerisinde gözlemlenen alifatik ve tek halkalı aromatik kümelerden kaynaklandığını ifade etmektedirler [71,112].

Turbaya ait DTA eğrisi incelendiğinde 50-150 °C arasında gözlemlenen çok küçük endotermik pikin turba yüzeyindeki nemden kaynaklandığı ve 300-550 °C’de gözlemlenen ekzotermik piklerin karbon tabanlı malzemelerin bozunmasına bağlı olarak elde edildiği düşünülmektedir [99].

Pirinaya ait DTA grafiği incelendiğinde özellikle iki sıcaklıkta gözlenen pikler (350 °C ve 450 °C) hemiselüloz, selüloz ve lignin gruplarının bozunmasını temsil ettiği [108,109,113], diğer bir değişle, ilk ekzotermik pik hemiselülozik ve bazı lignin yapıların bozunması, ikinci pik ise selülozik yapı ile arta kalan lignin yapısının bozunmasını ifade ettiği düşünülmektedir [114,115].



Şekil 4.6 Linyit, turba ve pirina örneklerine ait TGA grafikleri

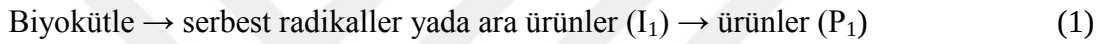


Şekil 4.7 Linyit, turba ve pirina örneklerine ait DTA grafikleri

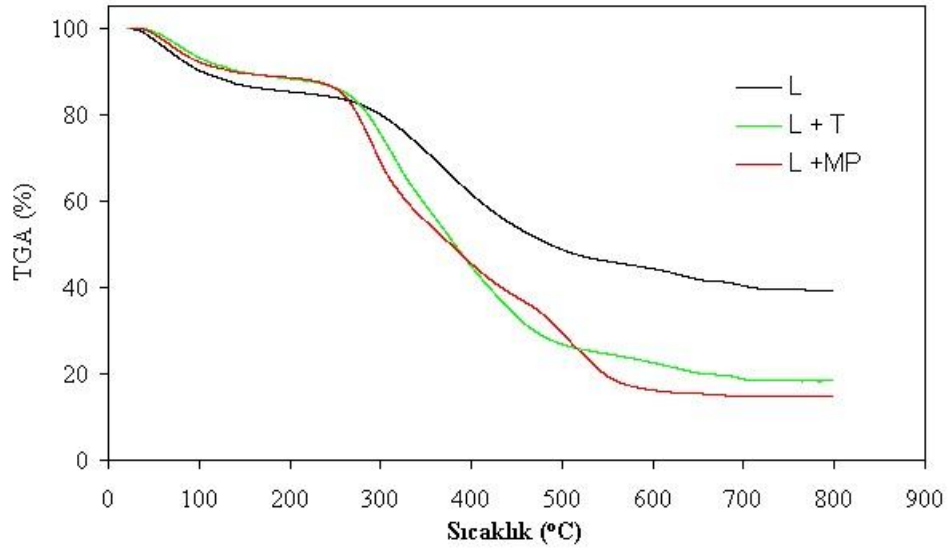
Tezin ilk kısımlarında da değinildiği gibi, fosil kaynaklı yakıtların yenilenebilir lignoselülozik yapıdaki biyolojik maddeler veya atıklarla birlikte sıvılaştırılması ile sıvı yakıtların üretilmesi, hem kaynakların verimli kullanılması hem de CO₂ emisyonunun azalmasına katkıda bulunulması açısından son derece önem arz etmektedir. Fosil kaynaklı yakıt olan ve Elbistan havzasından temin edilen linyitin (L), Adıyaman Çelikhan'dan getirilen turba (T) ve Balıkesir ilinden getirilen

pirina (MP) (çoğunlukla lignoselülozik yapıdan oluşan maddeler) ile birlikte sıvılaştırılması çalışmalarında sinerji etkisinin olup olmadığını belirlemek amacıyla karışımlar hazırlanmış ve bu karışımların DTA/TGA analizleri gerçekleştirilmiştir.

Linyit-turba (1:1), linyit-pirina (1:1) ikili karışımları ve linyite ait TGA grafikleri Şekil 4.8’de sunulmuştur. TGA grafikleri ortak özellik göstermekte olup karışımların tek başına linyite göre sıcaklığa bağlı olarak daha hızlı bozunmaya uğradığı ve daha az kül bıraktığı kaydedilmiştir. Bu da turba ve pirinanın linyite göre zayıf moleküler yapısından dolayı daha düşük sıcaklıklarda bozunmasına bağlı olarak, biyokütlelerin bozunması sırasında oluşan ara ürünlerin kömür ile etkileşime girdiğini belirtmektedir [73,116,117]. Bu etkileşim, Akash ve ark. (1994) ve Lalvani ve ark. (1991) tarafından birlikte sıvılaştırma mekanizması olarak açıklanmış ve bu açıklama aşağıda sunulmuştur [118,119].

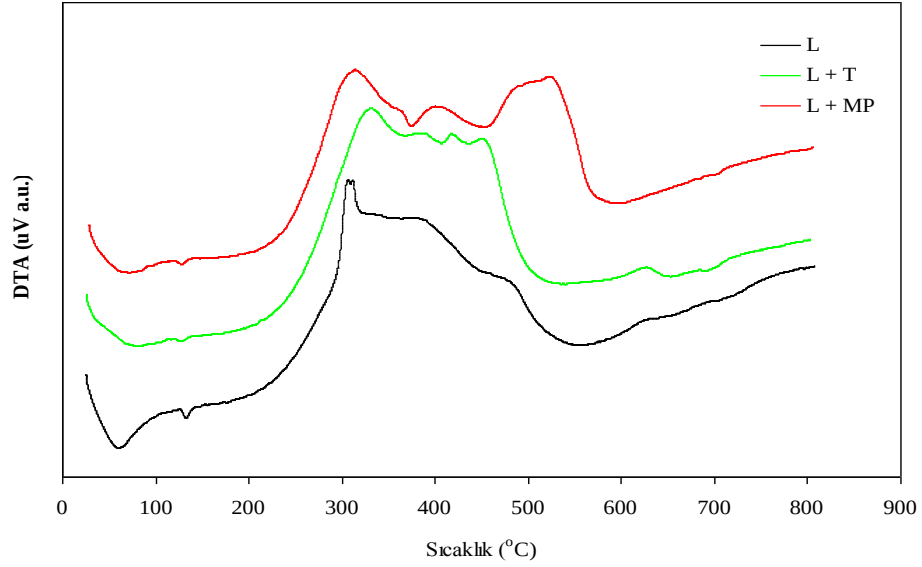


Yukarıda verilen bilgilere göre birlikte sıvılaştırma işleminde kömür, biyokütlenin bozunması sırasında ortaya çıkan ara ürünler ile ayrıca tepkimeye girip tek başına sıvılaştırma prosesi sonucunda elde edilen ürünlere ek olarak yeni ürün (P₃) oluşmakta ve böylece sıvılaştırma ürün verimi artmaktadır. Linyitlerin sıvılaştırma ve gazlaştırma sistemlerinde yakıtların uçucu madde oranı fazla ise yanma sıcaklıkları düşmektedir. Turba ve pirina örneklerinin uçucu madde miktarları ve linyitin uçucu madde miktarları birlikte düşünüldüğünde karışımlara ait TGA grafiklerindeki linyitin tek başına olan eğrisi ile kıyaslandığında hızlı düşüşün sebebinin açıklanmasına katkı sağlamış olunacaktır. Turba ve pirinanın yanma reaksiyonlarında 600 °C ve 700 °C’de, CO₂, CO, NO, NO₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄ ve C₂H₆ gazların çıkışı olmaktadır [82,120].



Şekil 4.8 Linyit ve linyit turba ve pirina ikili karışımlarına ait TGA grafiği
(L: Linyit, L+T: Linyit+Turba, L+MP: Linyit+Pirina)

Karışımlara ait DTA eğrileri Şekil 4.9’da sunulmuştur. DTA grafiği incelendiğinde, karışımlara ait eğrilerde linyitin eğrilerine ek olarak 411 °C, 444 °C ve yaklaşık 700 °C civarında yeni şiddeti düşük pikler tespit edilmiştir. Özellikle 700 °C pik kömür içerisindeki karbonatların bozunmasına bağlı olarak gerçekleşen CO₂ oluşumundan kaynaklanmaktadır [71, 110, 121]. Bu da tez kapsamında kullanılan turba ve pirina örneklerinin sıvılaştırma prosesinde bir sinerjinin oluşmasına katkı sağlayacağını işaret etmektedir. Bunun yanı sıra DTA eğrilerinde özellikle 250-475 °C arasında endotermik geniş bir pik yapısı gözlenmektedir. Bu pikler, linyit içerisindeki makromoleküler zincir yapılarının termal olarak bozunmalarından kaynaklanmaktadır. Karışımların DTA eğrilerindeki bu bölge linyit ile karşılaştırıldığında gözlenen geniş pikler turba ve pirina ile linyit arasında bir sinerjistik etkinin oluşacağı ve birlikte sıvılaştırma ile yağ veriminin artabileceğini göstermektedir. Bu bölge turba ve pirinanın ekzotermik ısılarının, düşük termal bozunma sıcaklığına sahip olan linyitin pirolizini hızlandırdığını göstermektedir [39, 40, 67]. Karışımların, sıvılaştırma sonucunda elde edilecek olan yağların verimlerini arttırması beklenmektedir.



Şekil 4.9 Linyit ve linyit turba ve pirina ikili karışımlarına ait DTA grafiği
(L: Linyit, L+T: Linyit+Turba, L+MP: Linyit+Pirina)

4.2. Sıvılaştırma Deneyleri

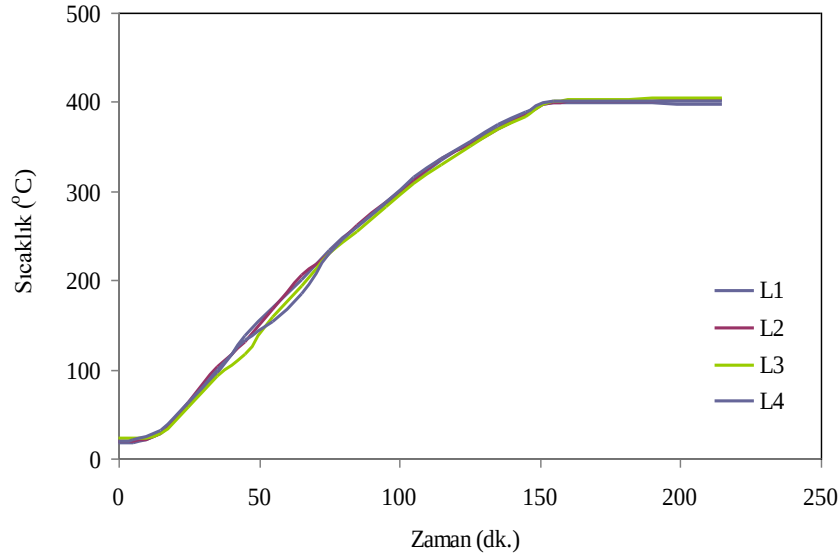
Sunulan tez kapsamında farklı boyuttaki linyit, turba ve pirina örnekleri tek başlarına, linyit-turba ve linyit-pirina ikili karışımları halinde sıvılaştırma özellikleri incelenmiş ve sıvılaştırma sonrasında elde edilen ürünlerin elementel ve kimyasal karakterizasyonları belirlenmiş ve her bir prosesin ürün verimleri hesaplanmıştır.

4.2.1. Farklı boyutlardaki Elbistan linyitlerinin sıvılaştırılması ve ürün karakterizasyonu

Literatürde, kömürlerin parçacık boyutunun, sıvılaştırma ve ürünler üzerine olan etkisi hakkında sınırlı sayıda çalışmaya rastlanılmıştır. Yapılan araştırmalarda, 53 µm ile 2000 µm aralığındaki kömür boyutlarının, sıvılaştırma verimi üzerine bir değişime sebep olmadığı hakkında bilgiye ulaşılmıştır [122]. Bilindiği gibi, linyit heterojen bir yapıya sahip olup birçok özellik linyitten linyite değişim göstermektedir. Bu nedenle, tez kapsamında farklı boyutlardaki linyit örneklerinin sıvılaştırma ürünleri üzerine olan etkisi incelenmiştir. Linyit örnekleri L1 (-20 mesh

+35 mesh), L2 (-35 mesh +70 mesh), L3 (-70 mesh +100 mesh) ve L4 (-100 mesh) olarak adlandırılmıştır.

Şekil 4.10'da, deney sırasında kaydedilen zamana bağlı sıcaklık değişim grafiği verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı gibi linyitin parçacık boyutuna bağlı olarak sıcaklık değişim grafiklerinde bir değişim gözlenmemiş olup her biri aynı trendi sergilemiştir. Buda literatür ile uyum göstermektedir [122].



Şekil 4.10 Farklı boyuttaki linyitlerin sıvılaştırma sırasında zamana bağlı sıcaklık değişimleri grafiği

(L1: -20;35 mesh linyit, L2: -35;70 mesh linyit, L3: -70;100 mesh linyit, L4: -100 mesh linyit)

Elbistan linyitine ait sıvılaştırma işlemi ve sıvılaştırma ürünlerine ait analizler aşağıda sırasıyla sunulmuştur. Yukarıda belirtildiği gibi, linyit örnekleri 4 farklı boyuta ayrılmış ve boyutun sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen ürünlerin özellikleri ve verimi üzerine olan etkisi incelenmiştir. Sıvılaştırma sonucunda kalıntı (K), preasfalten (P), asfalten (A) ve yağ (Y) ürünleri elde edilmiştir.

Sıvılaştırma işlemi sonrasında elde edilen kalıntı, asfalten, preasfalten ve yağ örneklerine ait elementel analiz verileri Çizelge 4.4'de sunulmuştur. Elementel analiz verileri incelendiğinde tüm örnekler için kendi içlerinde değerlerin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Bu da deneylerde kullanılan Elbistan linyitinin belirlenen boyutlar için sıvılaştırma ürünlerinde yapısal bir değişikliğe sebep olmadığını göstermektedir. Bunun yanı sıra, işlem sonrası başlangıç maddesi olan

linyite göre, özellikle kalıntılarda karbon miktarında bir düşüş olduğu görülmektedir. Bu da sıvılaştırma işleminde linyit bünyesinde bulunan karbon yapılarının bozunduğunu ve karbonun sıvı ürüne geçtiğini göstermekte olup, bu yargının doğruluğu preasfalten, asfalten ve yağ içeriğindeki karbon miktarının çok yüksek olması ile desteklenmiştir. Asfalten örneklerinin cam sistemlerden uzaklaştırmasının verdiği zorluk ve madde miktarındaki sorunlar yüzünden tez kapsamında kalorifik değerleri tespit edilememiş, diğer taraftan beklenildiği gibi kalıntılara ait kalorifik değerler ortalama 1200 Kcal/kg gibi çok düşük bir değer saptanmış olup, karbon içeriği ile orantılı olarak preasfalten (ortalama 9100 Kcal/kg) ve yağların (ortalama 21.500 Kcal/kg) kalorifik değerleri çok yüksek bulunmuştur.

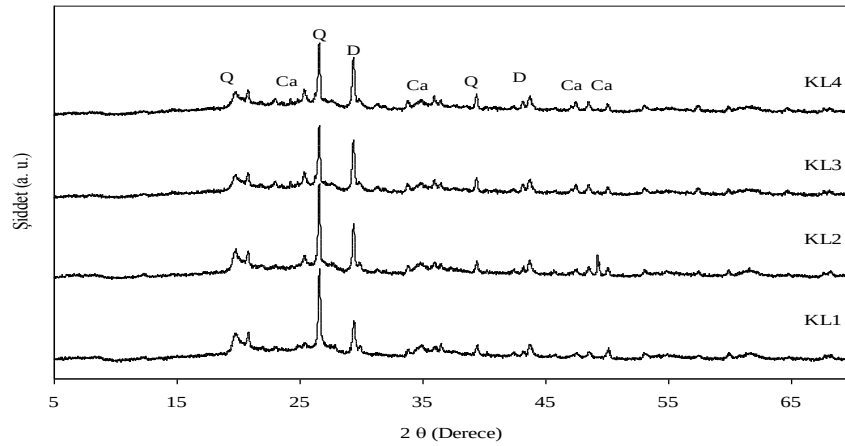
Çizelge 4.4 Farklı boyutlardaki linyit örneklerine ait sıvılaştırma ürünleri elementel analizi

	Örnek Kodu	%C	%H	%N	%S	%O*	H/C (n)	O/C (n)
Kalıntı	KL1	16,49	1,787	0,858	2,136	78,729	1,301	3,582
	KL2	13,16	1,514	0,631	1,16	83,535	1,380	4,759
	KL3	14,33	1,506	0,644	2,937	80,583	1,261	4,218
	KL4	15,92	1,554	0,826	2,950	78,75	1,171	3,709
Asfalten	AL1	78,69	7,001	1,583	2,129	10,597	1,068	0,101
	AL2	78,96	6,996	1,862	1,953	10,229	1,063	0,097
	AL3	78,85	7,174	1,718	1,837	10,421	1,091	0,099
	AL4	80,03	7,062	1,679	2,102	9,127	1,059	0,085
Preasfalten	PL1	73,69	5,822	2,422	1,960	16,106	0,948	0,164
	PL2	73,54	5,793	2,603	1,774	16,29	0,945	0,166
	PL3	69,92	5,653	2,441	1,834	20,152	0,970	0,216
	PL4	73,52	5,847	2,553	1,809	16,271	0,954	0,166
Yağ	YL1	87,27	8,625	0,830	0,344	2,743	1,186	0,024
	YL2	87,11	8,808	0,855	0,314	2,913	1,213	0,025
	YL3	87,12	8,902	0,861	0,375	2,742	1,226	0,024
	YL4	87,48	8,731	0,881	0,315	2,593	1,198	0,022

* 100 - (C + H + N + S) den hesaplanmıştır

Kalıntılar, asfaltten ve preasfalttenlere ait XRD toz kırınım desenleri Şekil 4.11, Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’de sırasıyla sunulmuştur. Sıvı fazda XRD ölçümü yapacak sistem olmadığından yağların desenleri sunulamamış olup, yağ değerlendirmesi için FTIR ve GC-MS analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.11'deki kalıntı örneklerine ait XRD toz kırınım desenleri incelendiğinde başlangıç ürünü olan linyitte gözlenen ve 10° ile 30° arasında geniş yayılım gösteren yapının kalıntılarda da olduğu belirlenmiştir. Bu yapı Sekine ve ark. (2006) tarafından Si ve Al inorganik bileşiklerine yakın olan karbon atomlarının sıvılaştırma sırasında reaktif olmadıkları ile açıklanmıştır [123]. Bunun yanı sıra başlangıçta linyitte görüldüğü gibi kalıntı ana yapısının kuvars, kalsit ve dolomitik yapılardan oluştuğu belirlenmiştir [124-126]. Tüm kalıntı örneklerine ait XRD toz kırınım desenleri aynı olup, beklendiği gibi tanecik boyutunun sıvılaştırma ürünü olan kalıntıların kimyasal yapısına bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir. Bu sonuç elementel analiz sonuçlarını destekler niteliktedir.

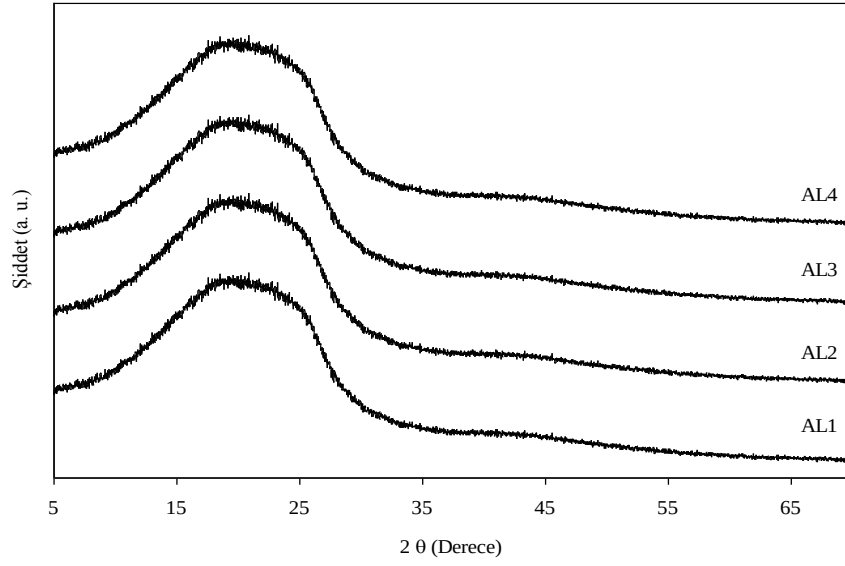
Asfaltten ve preasfaltten örneklerine ait XRD toz kırınım desenleri sırasıyla Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'de sunulmaktadır. Beklenildiği gibi yapılar amorf olup kristal bir yapı gözlenmemiştir. Elementel analiz sonuçları göz önüne alındığında, ana yapının karbon olduğu bilindiği için 10° ile 30° arasında geniş yayılımın karbondan kaynaklandığı görüşü savunulabilir.



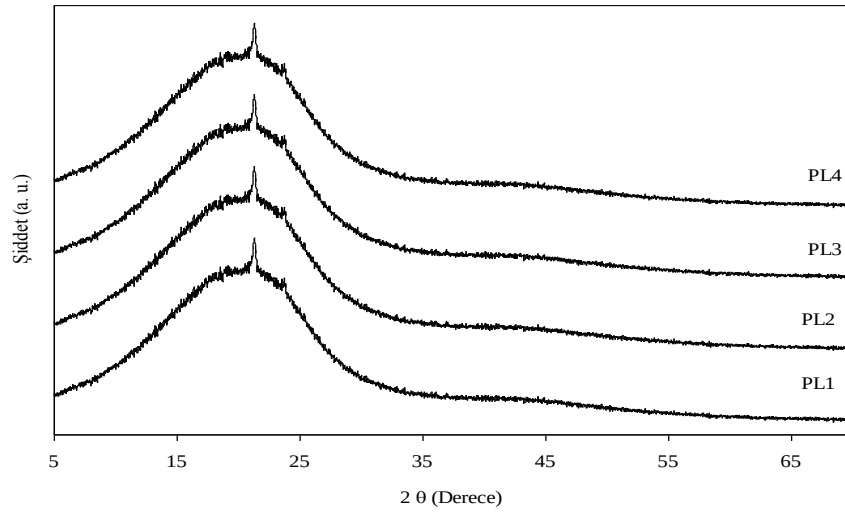
Şekil 4.11 Farklı boyutlardaki Elbistan linyitlerinin sıvılaştırması sonucu elde edilen kalıntılara ait XRD toz kırınım desenleri

(Kısaltmalar, Q: kuvars, D: dolomitik yapı, Ca: kalsiyum yapıları)

(KL1: -20;35 mesh linyit kalıntısı, KL2: -35;70 mesh linyit kalıntısı, KL3: -70;100 mesh linyit kalıntısı, KL4: -100 mesh linyit kalıntısı)



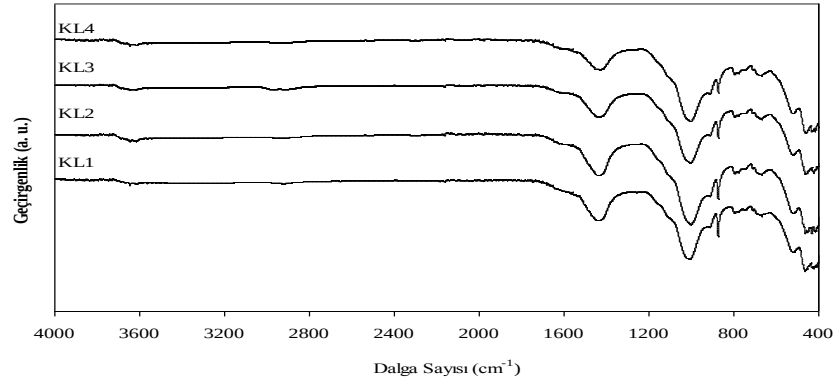
Şekil 4.12 Elbistan linyitlerinin sıvılaştırılması sonucu elde edilen asfaltten örneklerine ait XRD toz kırınım desenleri
(AL1: -20;35 mesh linyit asfaltini, AL2: -35;70 mesh linyit asfaltini, AL3: -70;100 mesh linyit asfaltini, AL4: -100 mesh linyit asfaltini)



Şekil 4.13 Elbistan linyitlerinin sıvılaştırılması sonucu elde edilen preasfaltten örneklerine ait XRD toz kırınım desenleri
(PL1: -20;35 mesh linyit preasfaltini, PL2: -35;70 mesh linyit preasfaltini, PL3: -70;100 mesh linyit preasfaltini, PL4: -100 mesh linyit preasfaltini)

Kalıntı örneklerine ait FTIR spektrumları farklı boyuttaki linyit örnekleri için aynı trendi göstermiştir (Şekil 4.14). Bu da elementel analiz ve XRD toz kırınım

desenlerinden çıkarılan sonucu destekler niteliktedir. Sonuç olarak linyitin parçacık boyutunun sıvılaşma ürünü olan kalıntı üzerinde bir etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır. Kömür heterojen bir yapıda olduğundan tanecik boyutu ile sıvılaştırma ortamındaki gaz ve kimyasal sıvı ile tepkime aşamasında herhangi bir değişiklik olup olmayacağının önceden kestirilmesi neredeyse imkansızdır. Diğer taraftan, yapı içerisindeki inorganik maddelerin hangi boyutta nasıl bir etki yapabileceği açık değildir. Bu nedenle, linyitin boyut etkisi incelenmiş ve denenilen boyutlarda, kalıntının kimyasal yapısında bir etki oluşturmadığı gözlemlenmiştir. Bunun diğer ürünlerde de aynı olması beklenmektedir. Diğer taraftan, kalıntılara ait FTIR spektrumları incelendiğinde, başlangıçta linyitte kaydedilen 2900 cm^{-1} civarında olan ve alifatik yapıya ait karakteristik karbon piklerinin yine 1600 cm^{-1} civarında linyitte görülen C=C ve C=O siklo olefin yapılarını gösteren piklerin kaybolduğu gözlemlenmiştir. Buda sıvılaştırma işlemi sırasında birçok C-C bağlarının bozulduğu ve parçalandığına işaret etmektedir. Ayrıca 1400 cm^{-1} 'de gözlenen pikin şiddeti kalıntılarda artmıştır. Bu da kalıntıların linyitten daha aromatik yapıda olduğunu göstermektedir [127,128]. Diğer bantlar olan 1016 cm^{-1} , 775 cm^{-1} , 665 cm^{-1} ve 453 cm^{-1} şiddetleri linyite göre çok artmıştır. Bunlar da yapı içerisindeki Si ve inorganik maddeleri gösteren bantlardır. Karbon miktarındaki azalma elementel analiz sonuçları ile de desteklenmektedir.



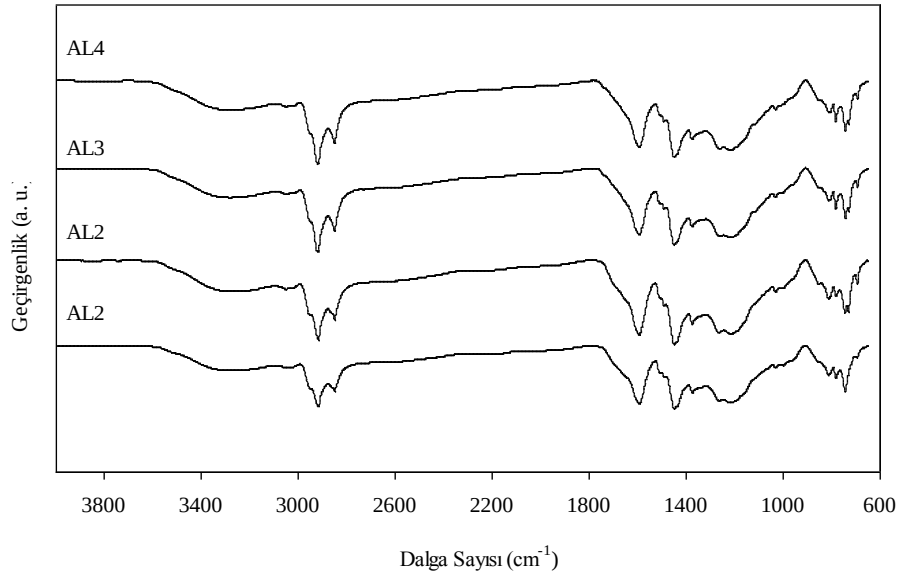
Şekil 4.14 Farklı boyutlardaki Elbistan linyitlerinin sıvılaştırılması sonucu elde edilen kalıntılara ait FTIR spektrumları

(KL1: -20;35 mesh linyit kalıntısı, KL2: -35;70 mesh linyit kalıntısı, KL3: -70;100 mesh linyit kalıntısı, KL4: -100 mesh linyit kalıntısı)

Asfalten ve preasfaltenlere ait IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da sunulmuştur. Asfalten ve preasfaltenlere ait FTIR spektrumları birbiri ile

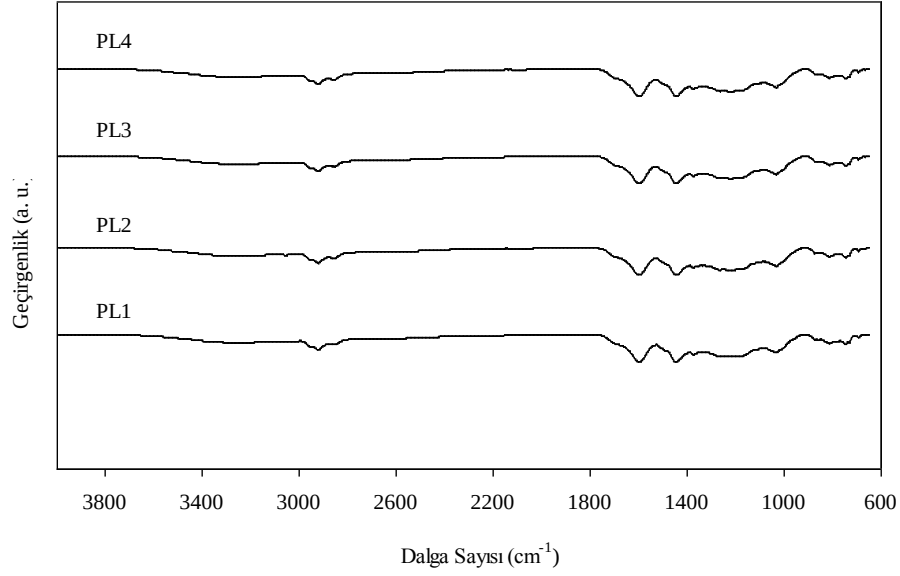
benzerlik göstermekte olup, her birinde de kaydedilen bantlar birbirine çok yakın değerler vermiştir. Genel olarak yapıların C-C ve C-O'den oluştuğu gözlemlenmekte olup, bu benzerlik ve yapı özelliği tespiti literatür ile uyum göstermektedir [129,130]. Tipik gözlemlenen bantlar ve ifade ettikleri fonksiyonel gruplar sırasıyla şu şekildedir: 3400 cm^{-1} , 2910 cm^{-1} , 2847 cm^{-1} ve bu bantlar sırasıyla OH bağları ve alkan fonksiyonel grupları olan C-H bağlarını simgelemektedir. Diğerleri ise 1720 cm^{-1} bant C=O bağlarını, 1580 cm^{-1} bant aromatik yapıdaki C - C bağlarını, 1431 cm^{-1} ve 1085 cm^{-1} bantlar aromatik karboksiller içerisindeki C-O bağ gerilmelerini göstermekte olup, elementel analiz içeriği ile uyum göstermektedir [131,132].

Yağlara ait olan IR spektrumlarında (Şekil 4.17) görülen 730 cm^{-1} , 782 cm^{-1} ve 1460 cm^{-1} dalga boylarında kaydedilmiş olan pikler alkil C-H gruplarını, 1600 cm^{-1} bant C=C bağlarını, 2918 cm^{-1} bant alifatik hidrojeni ve 3000 cm^{-1} bant ise C-H titreşimini ve aromatik yapıdaki hidrojeni temsil etmektedir [133].

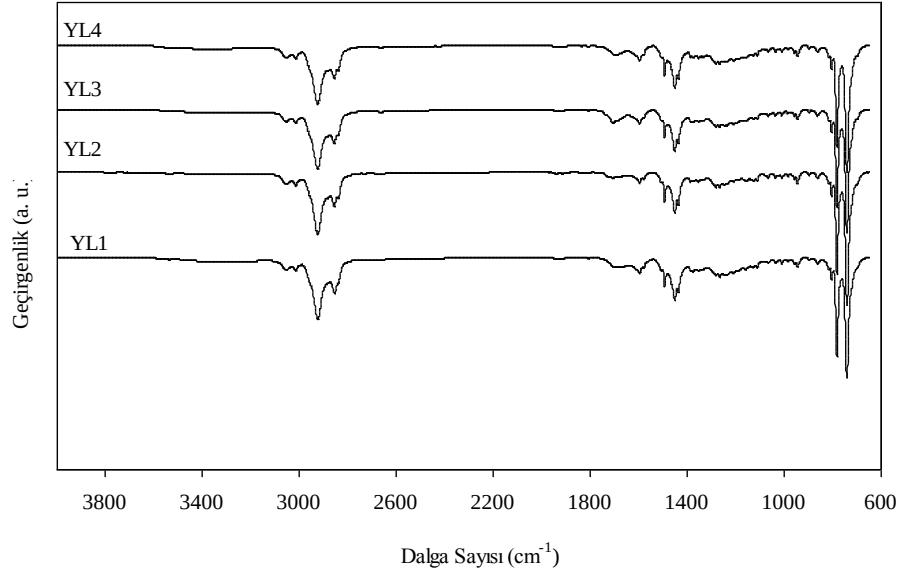


Şekil 4.15 Farklı boyutlardaki Elbistan linyitlerinin sıvılaştırması sonucu elde edilen asfaltene ait FTIR spektrumları

AL1: -20;35 mesh linyit asfaltene, AL2: -35;70 mesh linyit asfaltene, AL3: -70;100 mesh linyit asfaltene, AL4: -100 mesh linyit asfaltene)



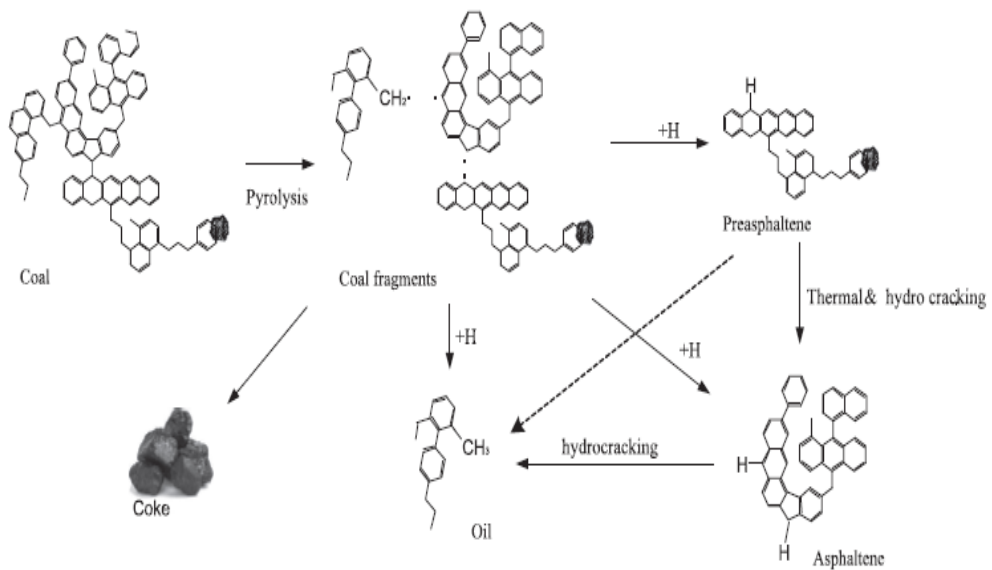
Şekil 4.16 Farklı boyutlardaki Elbistan linyitlerinin sıvılaştırılması sonucu elde edilen preasfaltene ait FTIR spektrumları
(PL1: -20;35 mesh linyit preasfaltene, PL2: -35;70 mesh linyit preasfaltene, PL3: -70;100 mesh linyit preasfaltene, PL4: -100 mesh linyit preasfaltene)



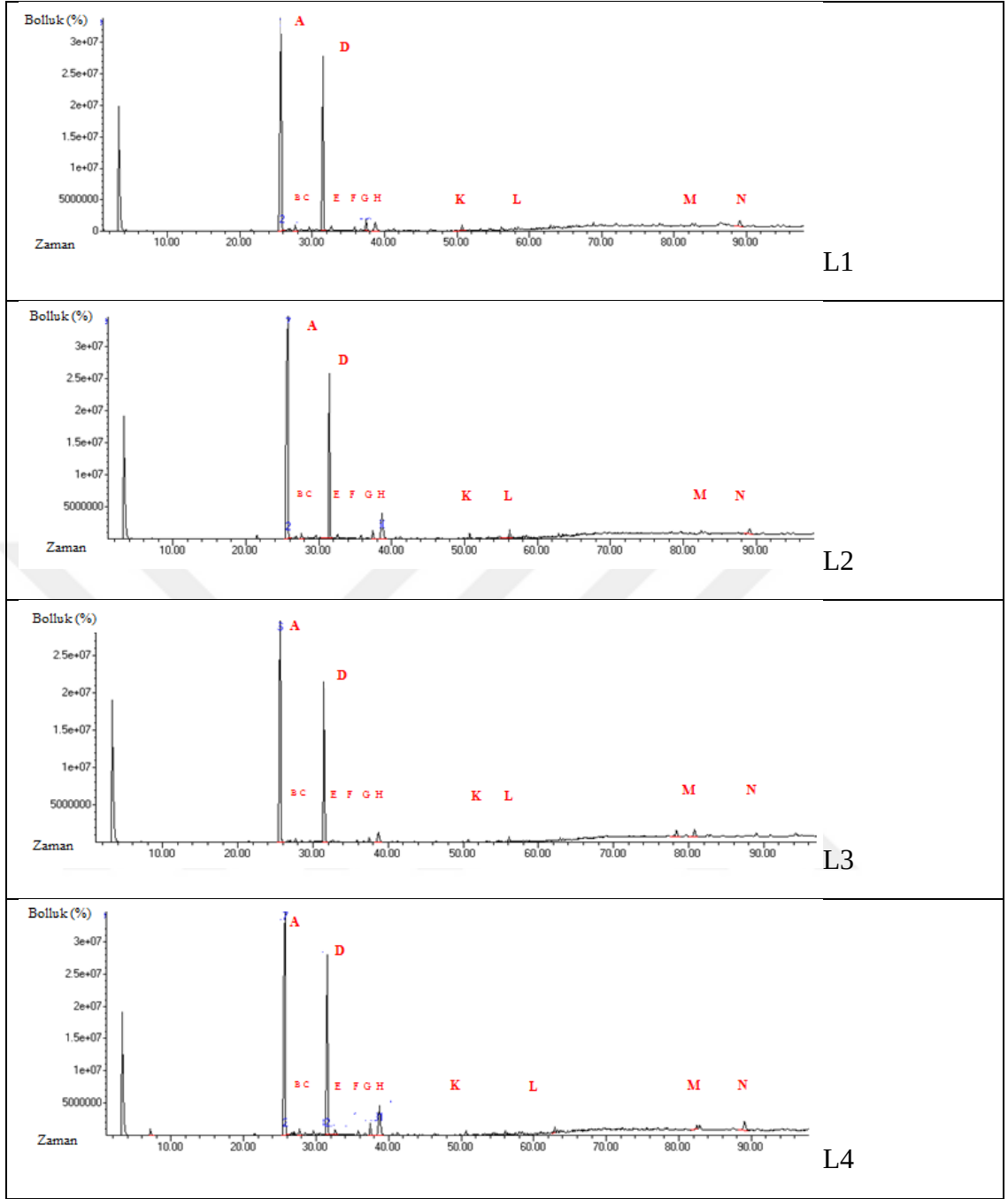
Şekil 4.17 Farklı boyutlardaki Elbistan linyitlerinin sıvılaştırılması sonucu elde edilen yağlara ait FTIR spektrumları
(YL1: -20;35 mesh linyit yağları, YL2: -35;70 mesh linyit yağları, YL3: -70;100 mesh linyit yağları, YL4: -100 mesh linyit yağları)

Literatürde belirtildiği gibi, kömür sıvılaştırması sonucunda elde edilen yağların ana yapısında doymuş n-alkanlar, izoprenoid, dallanmış alkanlar, n-alkil sikloheksan, terpan ve diğer aromatik yapılar gözlemlenmiştir. Şekil 4.18’de bu mekanizmanın son yıllarda yayınlanmış şekilsel olarak sunumu verilmiştir.

Sıvılaştırma sonucunda elde edilen yağ ürünlerinin elementel analizi, kalorifik değerleri ve FTIR analizinin yanı sıra bileşik yapılarının belirlenmesi için GC-MS analizleri yapılmıştır. GC-MS analizleri her boyuttaki linyit örneklerinden elde edilen yağlar için yapılmış olup, farklı tane boyutundaki linyitlerden elde edilen yağ fraksiyonlarına ait GC-MS kromatogramları Şekil 4.19’da ve ortak GC-MS analiz ürünleri Çizelge 4.5’de sunulmuştur. Şekil 4.19 ve Çizelge 4.5’de her bir boyuttan elde edilen (diğer analiz sonuçları EK A’da verilmiştir) yağ fraksiyonlarının yapısının çoğunlukla oksijenli aromatik bileşiklerden oluştuğu belirlenmiştir. Elbistan linyiti, düşük kömürleşme derecesine (genç) sahip bir kömür olup IR spektrumunda görüldüğü gibi yapısında yüksek karboksil ve/veya sülfürlü fonksiyonel gruplardan oluşmaktadır. Speight JG.’nin (1994) kömür teknolojisi ve kimyası adlı kitabında bu yapıların kovalent bağ ile bağlı oldukları ve bu bağların 375 °C ila 450 °C arasında bozularak sıvılaştırma için ana reaksiyonlar olan ısıl çözünüm, nitrojen ve hidrojen giderimi, açık hidrokarbon zincileri içerisinde bulunan dönüşsel hidrokarbon yapılarının ayrışmasının gerçekleştiğini ve sıvılaştırma işleminin tamamlandığını vurgulamıştır [14, 19, 134-136].



Şekil 4.18 Tipik bir doğrudan kömür sıvılaştırma mekanizması



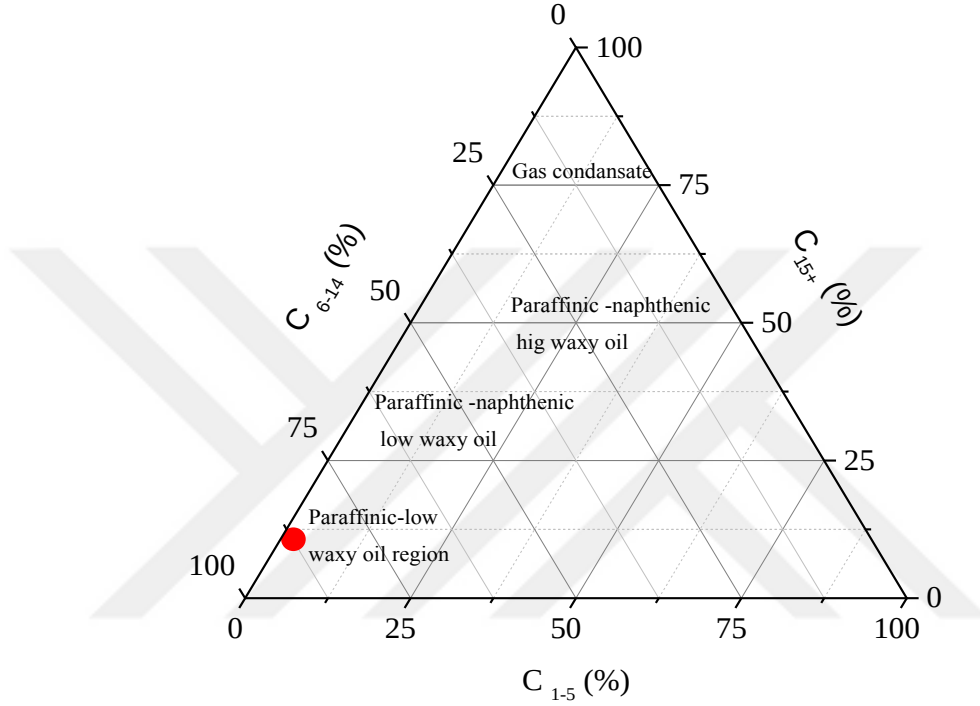
Şekil 4.19 Farklı boyuttaki linyit örneklerinden elde edilmiş yağlara ait GC-MS kromatogramları

(L1: -20;35 mesh linyit, L2: -35;70 mesh linyit, L3: -70;100 mesh linyit, L4: -100 mesh linyit)

Çizelge 4.5 Linyit sıvılaştırma ürünü yağların GC-MS analizi ve tespit edilen bileşikler

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Muhtemel Bileşik Adı	Molekül Formülü	Toplamdaki Miktar (Bolluk %)
2-A	25,708	Naftalen,1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₀ H ₁₂	47,31
3	26,675	2-Etilin, 2-Etil-2,3-Dihidro-1-H-Indan,2-Etil indan,2-Etilindan	C ₁₁ H ₁₂ O	0,30
4	26,962	Benzen,(2-metil-1-butanil)	C ₄ H ₁₀ O	0,38
5-B	27,654	Naftalen 1,2-dihidro	C ₁₀ H ₁₀	0,76
6	28,489	Naftalen,1,2,3,4-tetrahidro-5-metil	C ₁₁ H ₁₄	0,31
7	29,628	Naftalen, 1-etil-1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₁ H ₁₄	0,74
8-C	31,470	Naftalen	C ₁₀ H ₈	23,83
9-D	32,632	Naftalen,1,2,3,4-tetrahidro-1-propil	C ₁₃ H ₁₈	0,82
10-E	35,836	Naftalin, 1-metil	C ₁₁ H ₁₀	0,56
11-F	37,456	Naftalin, 2-metil	C ₁₁ H ₁₀	1,56
12-G	38,709	Butil Hidroksi toluen	C ₁₅ H ₂₄ O	2,17
13	40,568	Naftalen, 1-etil	C ₁₂ H ₁₂	0,31
14	41,255	Naftalen, 2-etil	C ₁₂ H ₁₂	0,47
15	46,376	Naftalen, 1-propil	C ₁₃ H ₁₄	0,37
16-H	50,691	1 (2H) – Naftalen, 3,4-dihidro	C ₁₀ H ₁₀ O	0,93
17	53,288	Fenol,2-etil-4-metil	C ₉ H ₁₂ O	0,45
18	54,467	Benzen, 1-etil-4-metoksi	C ₉ H ₁₂ O	0,39
19	54,753	Fenol,4-etil	C ₈ H ₁₀ O	0,21
20	56,172	1-Naftalenol,1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₁ H ₁₄	0,65
22	58,060	Penol,2-propil	C ₉ H ₁₂ O	0,36
23	58,461	1,1-Bifenil,3-Metil	C ₁₃ H ₁₂	0,51
26	61,402	Benzen,1,3-Dietil-5-Metil	C ₁₁ H ₁₆	0,31
31	64,069	Benzen,1,3,5-Trietil 1,3,5 Trietilbenzen	C ₁₂ H ₁₈	0,42
35	66,592	Benzen,1-etinil	C ₆ H ₆	0,22
40-K	71,999	İzobütirik asit, tetradecil ester	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0,52
43-L	78,013	Oktadesinik acit	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0,64
47-M	86,384	4- hidroksifenil	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	2,96
48	87,500	2-Metil	C ₅ H ₁₂ O	0,76
49-N	89,102	2,2 – Binaftalen	C ₂₀ H ₁₄	1,64
51	95,053	Benzo(a)piren,4,5-dihidro	C ₂₀ H ₁₂ O	0,47

GC-MS sonuçları incelendiğinde ve elde edilen karbon yüzdeleri Raju S.V. ve Mathur N (2013) yaptıkları çalışmada kullandıkları üçgen diyagram (Şekil 4.20) ile değerlendirildiğinde Elbistan linyitinin sıvılaştırılması sonucu elde edilen yağların "Paraffinic-low waxy oil" yani "Parafinik - düşük mumsu yağ" grubunda olduğu belirlenmiştir [137].



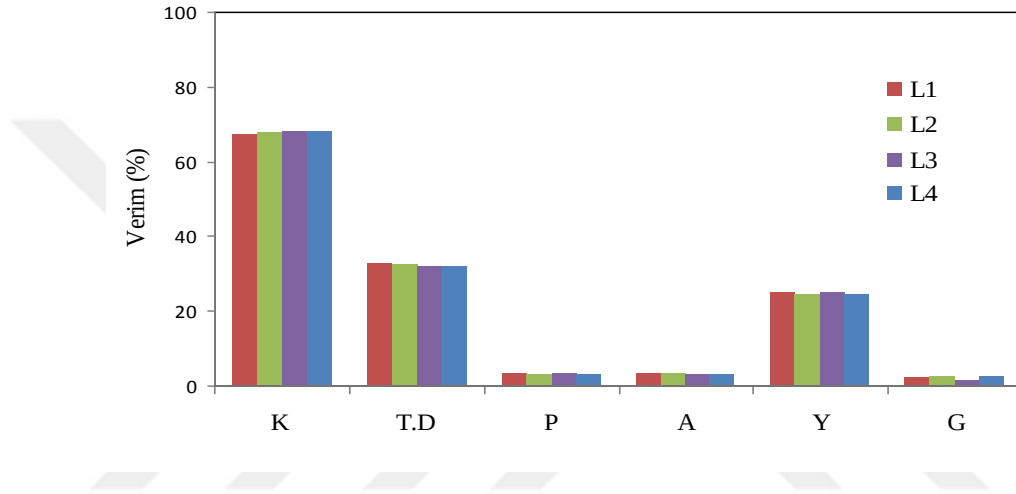
Şekil 4.20 Linyitin hidrokarbon dağılım temelli yağ üretim potansiyeli

Farklı boyuttaki linyit örneklerine ait sıvılaştırma ürünlerinin analizleri, tez kapsamında değerlendirilen linyitlerin tanecik boyutlarının ürün özelliklerine etkisinin olmadığını göstermektedir. Bu nedenle karışımların sıvılaştırılması işlemlerinde aşırı öğütmenin önüne geçmek ve buna bağlı olarak ekonomik açıdan kaybı azaltmak için iri boyuttaki linyit örnekleri tercih edilmiştir.

4.2.2. Linyit boyutunun sıvılaştırma ürünlerinin verimine etkisi

30 gram ağırlıkta farklı boyuttaki linyitlerin tek başına sıvılaştırılması sonucunda elde edilen kalıntı (K), preasfalten (P), asfalten (A), yağ (Y) ve gaz (G) ürünlerinin ağırlık oranlarına göre verimleri Şekil 4.21'de verilmiştir. Şekilden de

anlaşılacağı gibi Elbistan linyitlerinin parçacık boyutunun elde edilen ürünlerin verimi üzerine anlamlı bir etkisi olmadığı belirlenmiştir. Linyit sıvılaştırmasında yüksek miktarda (%68) oranında kalıntı elde edilmiştir. Tez kapsamında, önemli olan yağ açısından değerlendirme yapıldığında yağın yoğunluğu 0,92 olarak ölçülmüş ve yağ üretim verimi ortalama %24 civarında bulunmuştur. Bu değer, Elbistan linyitinin sıvılaştırılması üzerine yapılan çalışmalar ile uyum göstermiştir [14]. Linyit sıvılaştırma ürünlerinin karakterizasyon çalışmalarında olduğu gibi boyutun sıvılaştırma ürün verimleri üzerine bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir.



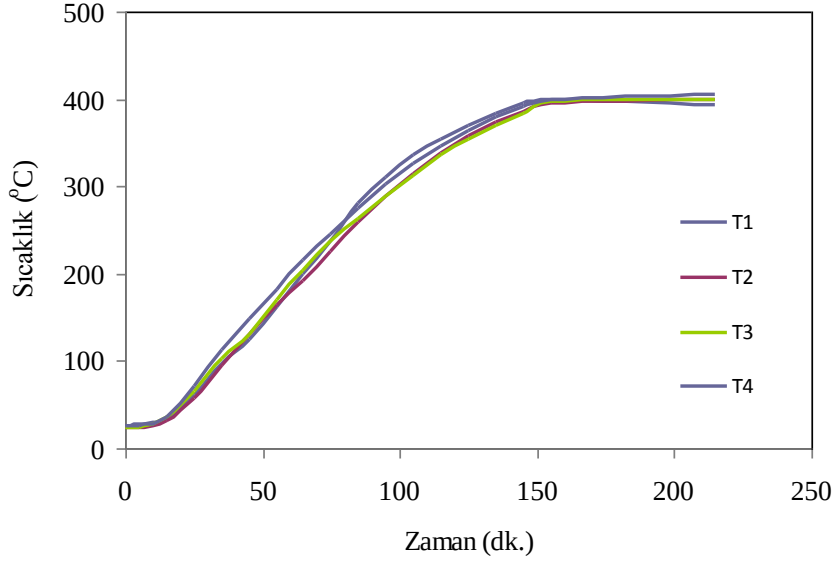
Şekil 4.21 Linyitin sıvılaştırılmasından elde edilen ürünlerin dağılımı (başlangıç basıncı 20 Bar, sıcaklık: 400 °C, 400 °C de bekleme süresi: 60 dk.)

(L1: -20;35 mesh linyit, L2: -35;70 mesh linyit, L3: -70;100 mesh linyit, L4: -100 mesh linyit)

4.2.3. Farklı boyutlardaki turbaların sıvılaştırılması ve ürünlerin karakterizasyonu

Literatürde turba boyutunun sıvılaştırma ürünleri üzerine olan etkisi hakkında bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Karakterizasyon kısmında da bahsedildiği gibi turba, bitki artıkları ve çevresel etkilere bağlı olarak az miktarda yapı içerisindeki kuvars oluşumlarından meydana gelmektedir. Bu nedenle tez kapsamında farklı boyutlardaki turba örneklerinin sıvılaştırma ürünleri üzerine olan etkisi incelenmiştir. Turba örnekleri T1 (-20 mesh +35 mesh), T2 (-35 mesh +70 mesh), T3 (-70 mesh +100 mesh) ve T4 (-100 mesh) olarak adlandırılmıştır.

Linyit örneklerinde olduğu gibi, parçacık boyutunun kullanılan sistem içerisinde sıvılaştırma işlemi sırasında zamana bağlı sıcaklık değişiminin aynı olduğu tespit edilmiş ve eğrileri Şekil 4.22'de sunulmuştur. Bu eğriler gerçek bir açıklama sunmamakla birlikte sistem içerisinde yanmanın aynı olduğu şeklinde yorumlanabilmektedir.



Şekil 4.22 Farklı boyuttaki turbaların sıvılaştırılma deneyleri sırasında zamana bağlı sıcaklık değişimleri grafiği

(T1: -20;35 mesh turba, T2: -35;70 mesh turba, T3: -70;100 mesh turba, T4: -100 mesh turba)

Adıyaman Çelikhan turbalarına ait sıvılaştırma işlemi ve sıvılaştırma ürünlerinin analizleri aşağıda sırasıyla sunulmuştur. Yukarıda belirtildiği gibi turba örnekleri 4 farklı boyuta ayrılmış ve boyutun sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen ürünlerin özellikleri ve verimi üzerine olan etkisi incelenmiştir. Linyitte olduğu gibi, sıvılaştırma sonucunda elde edilen ürünler için kısaltmalar ortak isimlendirilmiştir. Kalıntı (K), preasfalten (P), asfalten (A) ve yağ (Y) ürünleridir.

Sıvılaştırma işlemi sonrasında elde edilen kalıntı, asfalten, preasfalten ve yağ örneklerine ait elementel analiz verileri Çizelge 4.6'da sunulmuştur. Linyit sıvılaştırma sonuçlarında görüldüğü gibi turbanın sıvılaştırma ürünlerine ait elementel analiz verilerinde de beklenildiği gibi kalıntılardaki karbon miktarı düşerken asfalten, preasfalten ve yağ içerisindeki karbon miktarları artış göstermektedir. Kalıntı ve preasfalten örneklerine ait ortalama kalorifik değerler

sırasıyla, 1350 Kcal/kg ve 9450 Kcal/kg olarak bulunmuştur. Yağların kalorifik değeri beklenildiği gibi diğer sıvılaştırma ürünlerine göre çok yüksek olup ortalama 21.725 Kcal/kg olarak hesaplanmıştır.

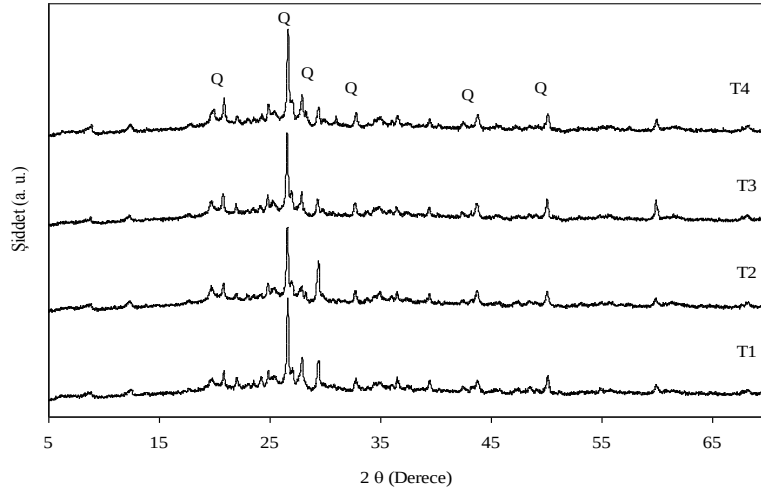
Çizelge 4.6 Farklı boyutlardaki turba örneklerine ait sıvılaştırma ürünleri elementel analizi

	Örnek Kodu	%C	%H	%N	%S	%O*	H/C (n)	O/C (n)
Kalıntı	KT1	21,72	1,827	1,005	1,018	74.43	1,009	2,570
	KT2	19,06	1,775	1,034	1,025	77.106	1,118	3,035
	KT3	18,54	1,658	1,081	0,987	77.734	1,0733	3,145
	KT4	18,6	1,666	1,104	0,879	77,751	1,075	3,135
Asfalten	AT1	80,00	7,47	3,01	0,12	9,41	1,122	0,088
	AT2	78,64	7,37	2,16	0,15	11,69	1,125	0,111
	AT3	79,05	7,62	3,42	0,16	9,76	1,157	0,093
	AT4	79,40	7,59	2,47	0,11	10,43	1,147	0,099
Preasfalten	PT1	76,54	6,033	3,158	0,135	14,13	0,946	0,138
	PT2	75,64	6,289	3,856	0,193	14,02	0,998	0,140
	PT3	76,78	6,101	4,224	0,127	12,77	0,954	0,125
	PT4	76,79	6,438	3,852	0,231	12,69	1,006	0,124
Yağ	YT1	87,11	8,81	0,86	0,31	2,91	1,214	0,025
	YT2	86,50	9,26	0,82	0,31	3,11	1,285	0,027
	YT3	87,14	8,91	0,86	0,31	2,77	1,227	0,024
	YT4	88,14	8,12	0,87	0,33	2,54	1,106	0,022

* 100 - (C + H + N + S) den hesaplanmıştır

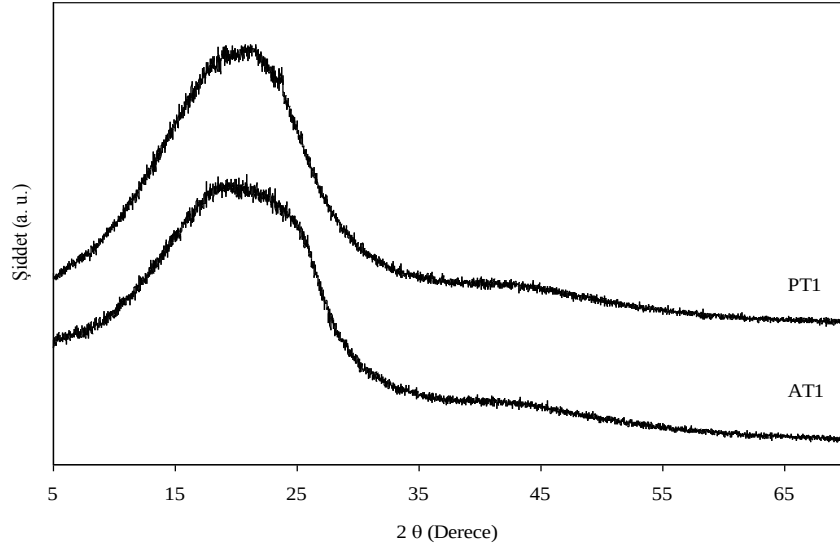
Kalıntıların kimyasal yapısı, XRD toz kırınım desenleri ile de incelenmiş ve kalıntının ana yapısının kuvarsdan oluştuğu belirlenmiştir. Bu yargı, turbanın ana yapısının açıklanmasında belirtilen XRD ve SEM görüntüleri ile uyum sağlamakta olup, turbanın oluşum özellikleri ile örtüşmekte ve ana yapı içerisindeki mineral grubun kuvars olduğunu desteklemektedir. Bunun yanı sıra, kalıntı örneklerine ait XRD toz kırınım desenleri dikkatli bir şekilde incelendiğinde yapı içerisinde 25 derece 2θ'da gözlenen yayvan pik amorf karbonu (002) göstermektedir [84]. Asfalten

ve preasfaltene ait XRD toz kırınım desenleri kendi aralarında ve linyitin sıvılaştırmasından elde edilen asfaltten ve preasfalttenler ile bire bir örtüşmekte olup bu nedenle sadece birer tanesi örnek olarak sunulmuştur. Asfaltten ve preasfalttenin yapısı beklenildiği gibi amorf olup 10° ile 30° arasında geniş yayılımın gösteren XRD toz kırınım deseninin karbondan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu görüş elementel analiz verileri ile desteklenmektedir. Elementel analiz sonuçlarına göre asfaltten ve preasfalttenin ana yapısını karbon oluşturmaktadır.



Şekil 4.23 Farklı boyutlardaki turbaların sıvılaştırması sonucu elde edilen kalıntılara ait XRD toz kırınım desenleri

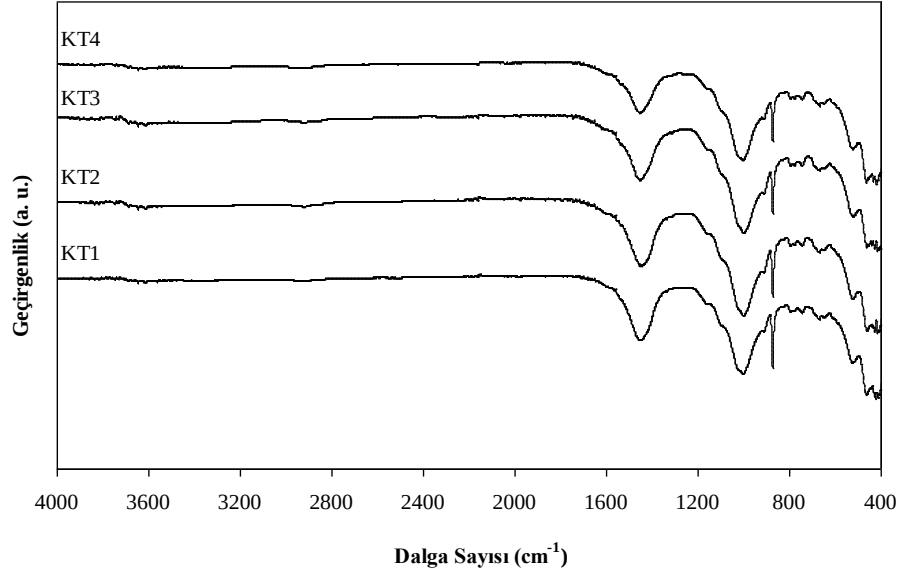
(T1: -20;35 mesh turba, T2: -35;70 mesh turba, T3: -70;100 mesh turba, T4: -100 mesh turba)



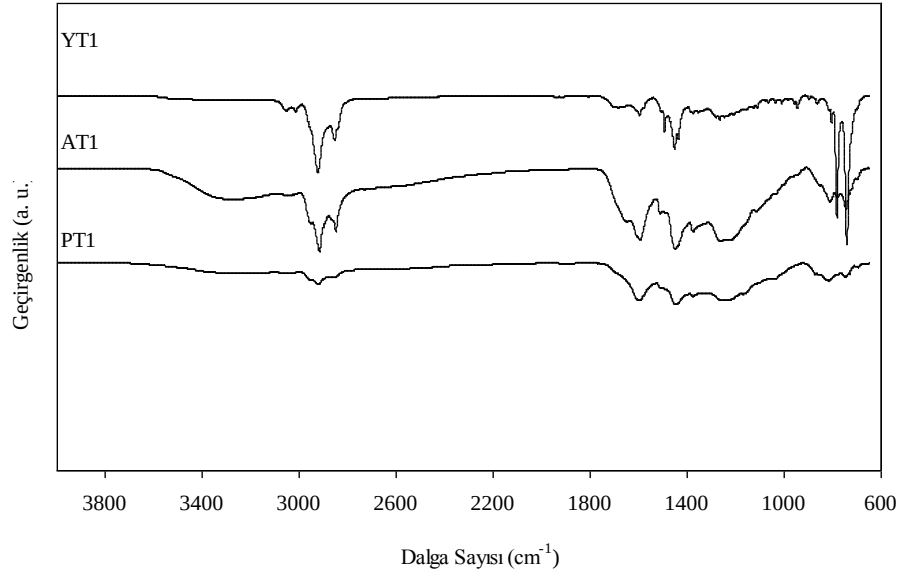
Şekil 4.24 Turbaların sıvılaştırılması sonucu elde edilen asfaltan ve preasfaltanlara ait XRD toz kırınım desenleri

(PT1: -20;35 mesh turba preasfaltanı, AT1: -20;35 mesh turba asfaltanı)

Kalıntı örneklerine ait IR spektrumları farklı boyuttaki turba örnekleri için aynı eğrileri göstermiştir (Şekil 4.25). Bu da, elementel analiz ve XRD toz kırınım desenlerinden çıkarılan sonucu destekler niteliktedir. Turbaya ait FTIR spektrumu ile turbanın sıvılaştırma sonucu elde edilen kalıntı örneklerine ait FTIR spektrumları karşılaştırıldığında 2900 cm^{-1} civarındaki alkan fonksiyonel grubuna ait $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ bantlarını ve 1600 cm^{-1} civarındaki olefin fonksiyonel grubuna ait $\nu(\text{C}=\text{C})$ bantlarının kaybolduğu ve 1500 cm^{-1} civarındaki aromatik ve benzen halkaları fonksiyonel grubuna ait $\nu(\text{C}=\text{C})$ bantlarının şiddetlendiği görülmektedir. Bu da yapı içerisindeki karbon-karbon bağlarının bozularak aromatik yapının arttığını göstermektedir [73]. Bunun yanı sıra, 1080 cm^{-1} civarındaki şiddetli pik $\nu(\text{C}-\text{O})$ bantlarını ve 585 cm^{-1} civarındaki bant ise hidroksil gruplarına ait fonksiyonel grupların $\gamma(\text{O}-\text{H})$ bantlarını temsil etmektedir [76]. XRD toz kırınım desenlerinde olduğu gibi turba sıvılaştırma ürünleri olan asfaltan, preasfaltan ve yağlara ait FTIR spektrumları birebir benzerlik göstermekte olup yapı genel olarak C-C ve C-O bağlarından oluşmaktadır. Bu da elementel analiz sonuçları ve XRD toz kırınımından elde edilen sonuçları destekler niteliktedir. Yapıların aromatik yapıdaki C-C ve C-O bağlarından oluştuğu söylenebilir (Şekil 4.26).



Şekil 4.25 Farklı boyutlardaki turba örneklerinin sıvılaştırması sonucu elde edilen kalıntılara ait FTIR spektrumları. (KT1: -20;35 mesh turba kalıntısı, KT2: -35;70 mesh turba kalıntısı, KT3: -70;100 mesh turba kalıntısı, KT4: -100 mesh turba kalıntısı)

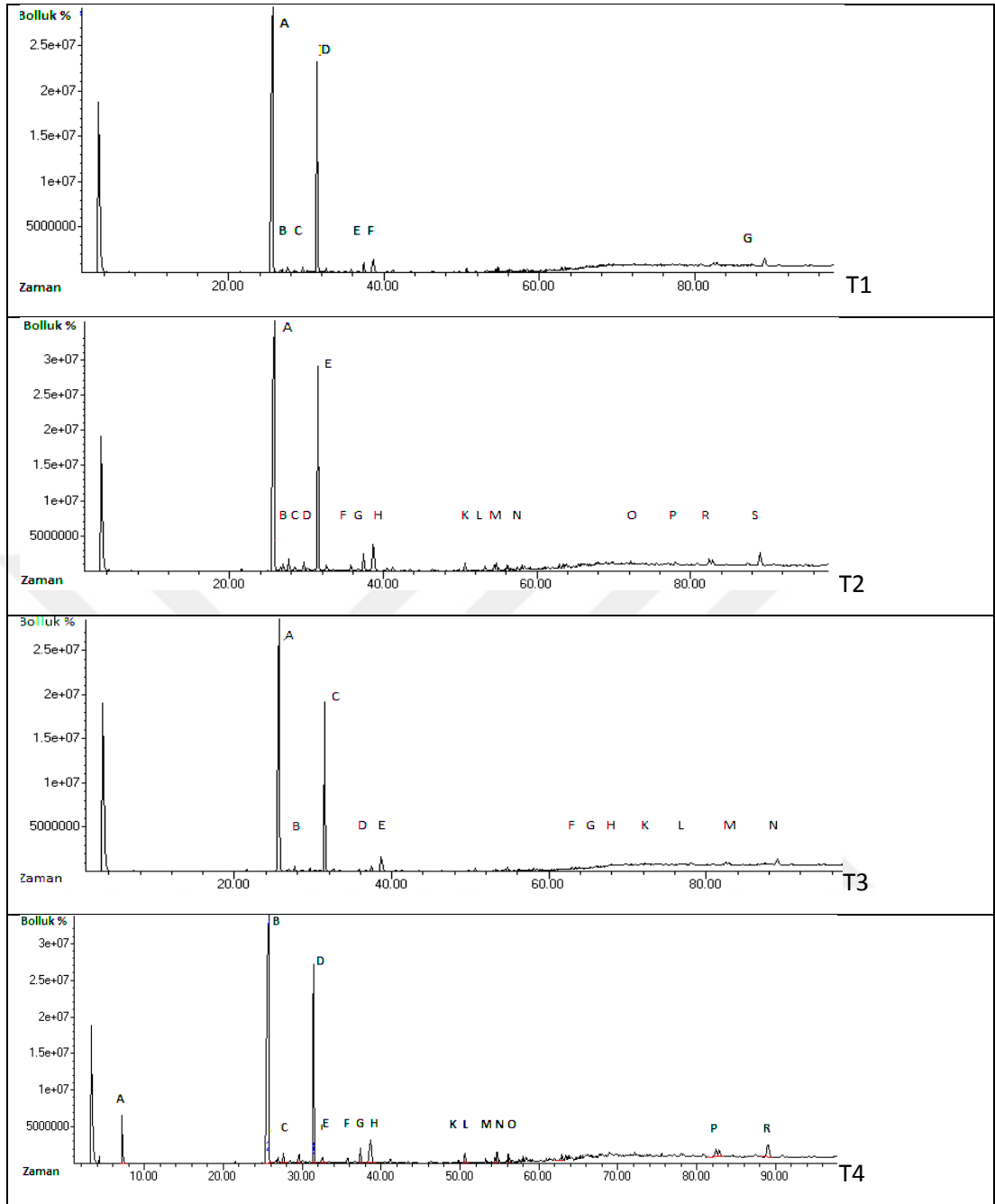


Şekil 4.26 Farklı boyutlardaki turba örneklerinin sıvılaştırması sonucu elde edilen asfalten, preasfalten ve yağlara ait FTIR spektrumları

Sıvılaştırma sonucunda elde edilen yağ ürünlerinin GC-MS analizleri her boyuttaki turba örneklerinden elde edilen yağlar için yapılmış olup farklı tane boyutundaki turba örneklerinden elde edilen yağ fraksiyonlarına ait GC-MS kromatogramları Şekil 4.27'de, ortak GC-MS analiz ürünleri Çizelge 4.7'de

sunulmuştur. Şekil 4.27 ve Çizelge 4.7’de verilen (diğer analiz verileri EK B’de verilmiştir) turbanın sıvılaştırılması sonucunda elde edilen yağ bileşiklerinin yapısı incelendiğinde, yağın ağırlıklı olarak fenolik bileşiklerden oluştuğu ve türediği bunu düz alkan zincirlerinin takip ettiği gözlenmiştir. Bu sonuç literatür ile benzerlik göstermektedir [84]. Yapı içerisindeki fenolik grupların kaynağı turbanın ana yapısını oluşturan odunsu bileşiklerin bozunması ve ayrıca selülozik ve hemiselülozik yapılardan kaynaklanan karbonhidratların bozunması takip etmektedir [138]. Yağ içerisinde gözlenen uzun zincirli alkan gruplarının varlığının sıvılaştırma sırasında selülozik ve hemiselülozik malzemelerin bozunması ile elde edilen ürünlerin polimerizasyonu ve yoğunlaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [84, 91, 139]. Ayrıca ana yapının linyitten sıvılaştırma sonucu elde edilen yağ içeriği ile büyük uyum gösterdiği tespit edilmiş olup, ortalama yağ yoğunluğu 0,94 olarak hesaplanmıştır.

Farklı boyuttaki turba örneklerine ait sıvılaştırma ürünlerinin analizleri, turba örnek boyutlarının ürün özelliklerine etkisinin olmadığını göstermektedir.



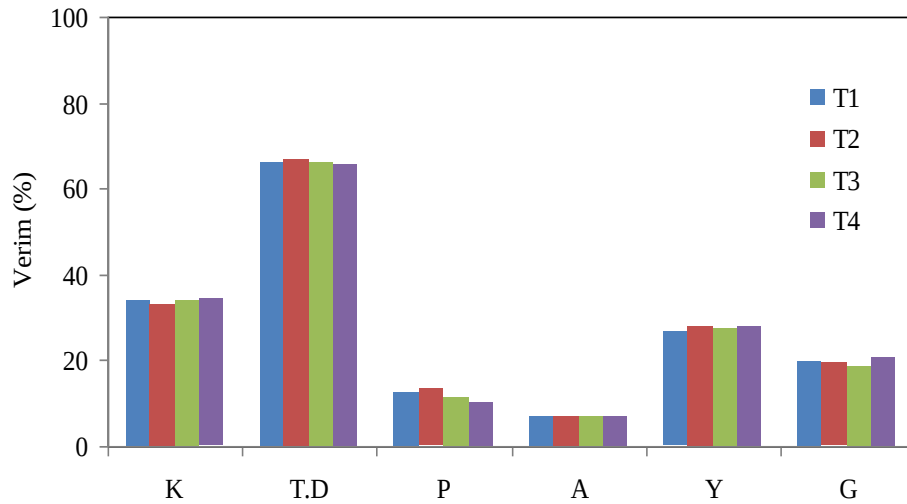
Şekil 4.27 Farklı boyuttaki turba örneklerinden elde edilmiş yağlara ait GC-MS kromatogramları (T1: -20;35 mesh turba, T2: -35;70 mesh turba, T3: -70;100 mesh turba, T4: -100 mesh turba)

Çizelge 4.7 Turbanın sıvılaştırılması sonucu yağların GC-MS analizi ve tespit edilen bileşikler

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Muhtemel Bileşik Adı	Molekül Formülü	Toplamdaki Miktar (Bolluk %)
2-A	25,760	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₀ H ₁₂	40,07
4-B	26,950	1 H-İnden,2,3-dihidro-2,2-dimetil	C ₁₁ H ₁₄	0,58
5-C	27,654	Naftalin, 1,2-dihidro	C ₁₀ H ₁₀	0,86
8-D	30,109	Naftalin, 5-etil-1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₂ H ₁₆	0,31
9-E	31,465	Naftalin	C ₁₀ H ₈	18,32
10	32,603	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-1-propil	C ₁₃ H ₁₈	0,63
11-F	35,791	Naftalin, 2-metil	C ₁₁ H ₁₀	0,48
12	36,700	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-1-propil	C ₁₃ H ₁₈	0,31
13-G	37,404	Naftalin, 1-metil	C ₁₁ H ₁₀	1,54
14-H	38,680	Butil Hidroksiltoluen	C ₁₅ H ₂₄ O	4,12
15	40,506	Naftalin,1-etil	C ₁₁ H ₁₀	0,33
16	41,192	Naftalin,1-etil	C ₁₁ H ₁₀	0,47
17	43,504	Fenol,2,4,6-trimetil	C ₉ H ₁₂ O	0,13
18	46,331	Naftalin, 1-propil	C ₁₃ H ₁₄	0,25
19	49,809	Fenol,3,5-dimetil	C ₈ H ₁₀ O	0,24
20-K	50,633	1(2 H)-Naftalen, 3,4-dihidro	C ₁₀ H ₁₀ O	0,72
21	53,231	Fenol,2-(1-metiletil)	C ₉ H ₁₂ O	0,42
22	54,421	Fenol,2-etil-5-metil	C ₉ H ₁₂ O	0,32
23	54,702	Felon, 4-etil	C ₃ H ₁₀ O	0,47
24-L	54,988	Felon, 3-etil	C ₃ H ₁₀ O	0,10
25-M	55,898	2-Metil-6-propilfenol	C ₁₀ H ₁₄ O	0,12
26-N	56,115	1-Naftalenol, 1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₀ H ₁₂ O	0,53
27	56,510	Fenol,2-etil	C ₈ H ₁₀ O	0,24
28	57,511	Fenol,4-(1-Metilpropil)	C ₁₁ H ₁₆ O	0,21
29	58,003	Fenol,4-propil	C ₉ H ₁₂ O	0,42
30	58,398	1,1-Bifenil, 2-metil	C ₁₃ H ₁₂	0,54
32	59,085	Fenol,2-etil-4-metil	C ₉ H ₁₂ O	0,18
34	60,944	Benzaldehit,4-etil	C ₉ H ₁₀ O	0,18
36	61,951	4,4-Dimethylbifenil	C ₁₄ H ₁₄	0,32
37	62,890	1H-İnden-5-ol,2,3-dihidro	C ₉ H ₁₀ O	0,53
39	63,823	1H-İnden	C ₉ H ₈	1,11
41	65,614	Benzen,1-metoksi-4-(1-metil-2-propenil)	C ₁₁ H ₁₄ O	0,97
52-O	72,119	Oktaetilen glikol monododesil eter	C ₂₈ H ₅₈ O ₉	0,91
58-P	78,019	Etilen Oksit Heptamer	C ₂ H ₄ O	0,59
60	82,425	1-Oktil-1,2,3,4-tetrahidronaftalen	C ₁₈ H ₂₈	0,92
61-R	82,871	Naftalin,1,2,3,4-tetrahidro-1-oktil	C ₁₈ H ₂₈	0,72
63-S	89,034	2,2-Binaftalin,1,1,2,2,3,3,4,4-oktahidro	C ₂₀ H ₂₂	2,03

4.2.4. Turba boyutunun sıvılaştırma ürünleri verimine etkisi

30'ar gram ağırlıkta farklı boyuttaki turbaların tek başına sıvılaştırılması sonucunda elde edilen ürünlerinin ağırlık oranlarına göre verimleri Şekil 4.28'de verilmiştir. Şekilden de anlaşılabacağı gibi turbanın sıvılaştırma ürünleri her boyut için birbirine çok yakın değerler vermiştir. Yağ verimi linyit sıvılaştırma sonucunda elde edilen yağ veriminden fazla olup ortalama %29 olarak tespit edilmiştir. Turbanın kül oranının linyite göre çok az olmasından dolayı kalıntı oranı da linyit sıvılaştırmasından elde edilen orandan çok azdır. Diğer taraftan asfaltten ve preasfaltten miktarı linyite göre fazla çıkmıştır. Bu da lignoselülozik yapıda olan turbanın sıvılaştırma sırasında linyite göre daha kolay bozunması ve ağır karbon yapısının sıvılaştırma ürünlerine geçmesine bağlıdır.



Şekil 4.28 Farklı boyuttaki turbaların sıvılaştırılmasından elde edilen ürünlerin dağılımı

(başlangıç basıncı 20 Bar, sıcaklık: 400 °C, 400 °C de bekleme süresi: 60 dk.)

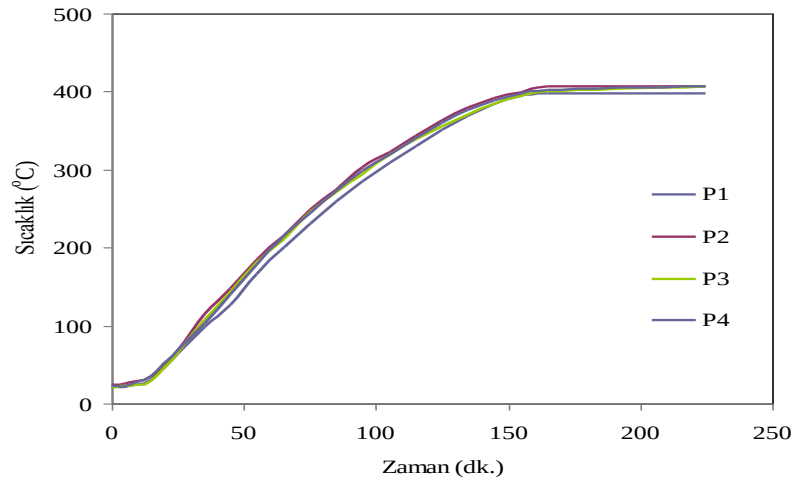
(T1: -20;35 mesh turba, T2: -35;70 mesh turba, T3: -70;100 mesh turba, T4: -100 mesh turba)

4.2.5. Farklı boyutlardaki pirina örneklerinin sıvılaştırılması ve ürün karakterizasyonu

Literatürde pirina boyutunun sıvılaştırma ürünleri üzerine olan etkisi hakkında bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Karakterizasyon kısmında da bahsedildiği

gibi, pirina zeytin çekirdeği atığı olup bitkisel kökenli bir malzemedir. Boyut olarak etkisinin çok olmayacağı düşünülmesine rağmen reaksiyonu hızlandırması ve sistemde kalma süresi ile boyut arasındaki ilişkinin ve sıvılaştırma ürünlerinin üzerine olan etkisi tez kapsamında incelenmeye değer olarak görülmüştür. Pirina örnekleri MP1 (-20 mesh +35 mesh), MP2 (-35 mesh +70 mesh), MP3 (-70 mesh +100 mesh) ve MP4 (-100 mesh) olarak adlandırılmıştır.

Sistem içerisinde gerçekleşen olaylar hakkında bir bilgi edinmek çok zor olup reaksiyonun sonlanma süresi, son sıcaklığı ve ürünlerin özelliklerinden tahmin yürütülebilir. Linyit ve turba deneylerinde olduğu gibi parçacık boyutunun kullanılan sistem içerisinde sıvılaştırma işlemi sırasında zamana bağlı sıcaklık değişimine etkisi olmadığı tespit edilmiştir (Şekil 4.29). Diğer bir değişle, sistem içerisinde gerçekleşen sıvılaştırma reaksiyon ısısı her boyut için aynı kaydedilmiştir.



Şekil 4.29 Farklı boyuttaki pirinelerin sıvılaştırma deneyleri sırasında zamana bağlı sıcaklık değişimleri grafiği

(P1: -20;35 mesh pirina, P2: -35;70 mesh pirina, P3: -70;100 mesh pirina, P4: -100 mesh pirina)

Balıkesir Marmara Birlikten getirtilen pirina (MP) örneklerine ait sıvılaştırma işlemi ve sıvılaştırma ürünlerinin analizler aşağıda sırasıyla sunulmuştur. Pirina örnekleri dört farklı boyutta değerlendirilmiş olup boyutun sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen ürünlerin özellikleri ve verimi üzerine olan etkisi incelenmiştir. Sıvılaştırma ürünlerine ait kısaltmalar ortak isimlendirilmiş ve elde edilen kalıntı, asfaltan, preasfaltan ve yağ örneklerine ait elementel analiz verileri

Çizelge 4.8’de sunulmuştur. Sonuçlar, linyit ve turba ile uyum gösterip her malzeme için aynı trend gözlenmiştir. Elde edilen kalıntıların, preasfaltların kalorifik değerleri sırasıyla 5500 kcal/kg ve 8500 kcal/kg olarak bulunmuştur. Yağların ortalama kalorifik değerleri 21.800 Kcal/kg olarak belirlenmiştir.

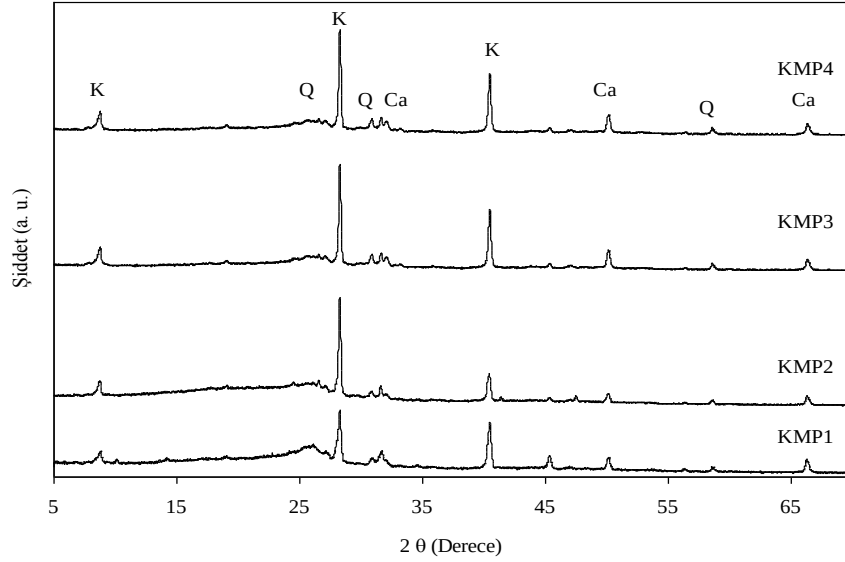
Çizelge 4.8 Farklı boyutlardaki pirina örneklerine ait sıvılaştırma ürünleri elementel analizi

	Örnek Kodu	%C	%H	%N	%S	%O*	H/C (n)	O/C (n)
Kalıntı	KMP1	45,95	3,62	1,48	0,18	48,77	0,95	0,80
	KMP2	49,67	3,35	1,79	0,17	45,02	0,81	0,68
	KMP3	41,73	3,38	2,16	0,21	52,53	0,97	0,94
	KMP4	78,31	6,24	2,03	0,32	13,11	0,96	0,13
Asfaltın	AMP1	79,07	6,99	1,68	0,04	12,23	1,16	0,12
	AMP2	80,19	7,67	2,82	0,10	9,22	1,15	0,09
	AMP3	82,20	6,45	3,19	0,06	8,10	0,94	0,07
	AMP4	78,95	7,42	3,33	0,09	10,21	1,13	0,10
Preasfaltın	PMP1	77,44	7,21	0,51	0,06	14,78	1,12	0,14
	PMP2	80,36	6,71	1,45	0,16	11,32	1	0,11
	PMP3	80,37	6,51	1,71	0,12	11,29	0,97	0,11
	PMP4	80,08	6,20	3,43	0,74	9,55	0,93	0,09
Yağ	YMP1	86,11	8,98	0,50	0,06	4,35	1,25	0,04
	YMP2	87,26	8,80	0,65	0,07	3,22	1,21	0,03
	YMP3	86,64	8,78	0,48	0,06	4,04	1,22	0,03
	YMP4	85,24	9,24	0,35	0,08	5,09	1,30	0,04

* 100 - (C + H + N + S) den hesaplanmıştır

Kalıntılara, asfaltın ve preasfaltın için XRD toz kırınım desenleri Şekil 4.30 ve Şekil 4.31’de sırasıyla sunulmuştur. Kalıntı örneklerine ait XRD toz kırınım desenleri incelendiğinde karbon yapısının bozulduğu ve kalıntı içerisinde çok düşük şiddet veren yani çok az oranda tespit edilen ve yapı kaynaklı kuvars, $K_2Ca(CO_3)$ ve $CaCO_3$ ait piklere rastlanılmıştır [100, 106]. Linyit ve turba sıvılaştırması sonucu elde edilen asfaltın ve preasfaltına ait XRD toz kırınım desenlerinde olduğu gibi

pirina sıvılaştırması sonucunda elde edilen asfaltın ve preasfaltın örneklerinin yapısı aynı olup amorf bir yapı göstermektedir. Özellikle 15 ila 25 derece aralığında gözlenen geniş ve yayvan pik yapı içerisindeki amorf karbon yapısını temsil etmektedir.

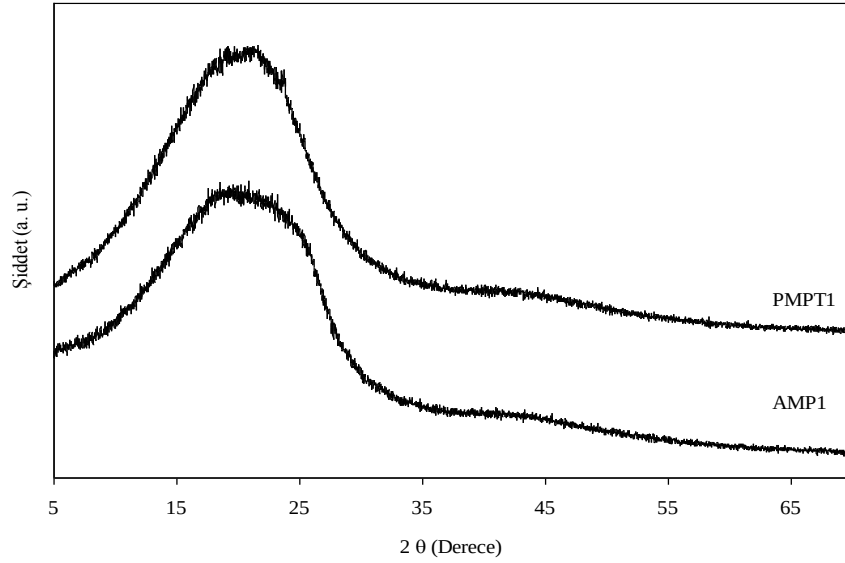


Şekil 4.30 Farklı boyutlardaki pirina sıvılaştırması sonucu elde edilen kalıntılara ait XRD toz kırınım desenleri

(Kısaltmalar, Q: Kuvars, K: $K_2Ca(CO_3)$, Ca: $CaCO_3$)

(KMP1: -20;35 mesh pirina kalıntısı, KMP2: -35;70 mesh pirina kalıntısı,

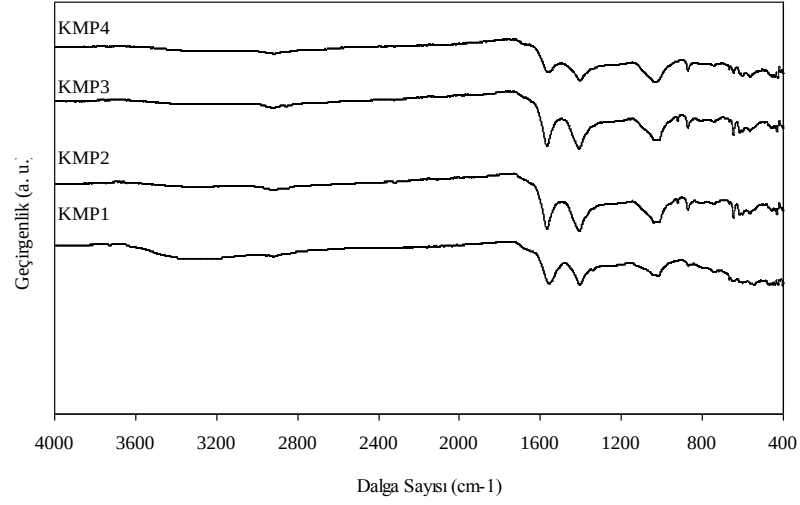
KMP3: -70;100 mesh pirina kalıntısı, KMP4: -100 mesh pirina kalıntısı)



Şekil 4.31 Farklı boyutlardaki pirina sıvılaştırması sonucu elde edilen asfaltlen ve preasfaltlen örneklerine ait XRD toz kırınım desenleri (PMP1: -20;35 mesh pirina preasfaltleni, AMP1: -20;35 mesh pirina asfaltleni)

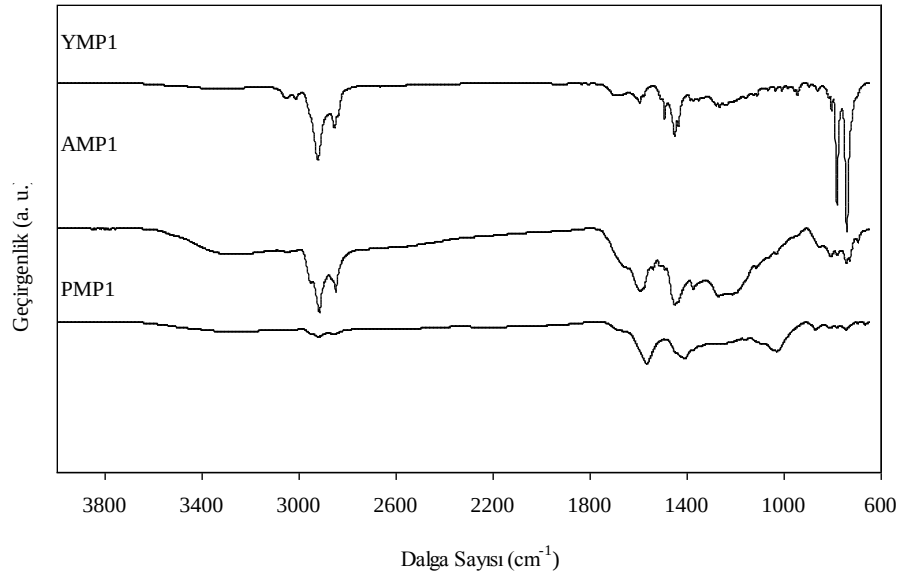
Kalıntı örneklerine ait IR spektrumları farklı boyuttaki pirina örnekleri için aynı eğrileri göstermiştir (Şekil 4.32). Bu da elementel analiz ve XRD toz kırınım desenlerinden çıkarılan sonucu destekler niteliktedir. Kalıntı örneklerine ait FTIR spektrumları farklı boyuttaki pirina örnekleri turba sıvılaştırılması sonucunda elde edilen kalıntı, asfaltlen, preasfaltlen ve yağlara ait IR spektrumları ile aynı yapıyı sergilemiştir. Her iki örneğin biyokütle olması ve hemiselülozik, selülozik ve lignin yapılarının bozunması sonucu sıvılaştırma ürünlerinin elde edilmesinden dolayı bu beklenen bir sonuç olarak karşımıza çıkmıştır. Kalıntı IR spektrumları ile başlangıç pirina IR spektrumu karşılaştırıldığında 2800 cm^{-1} ile 2900 cm^{-1} aralığındaki alkan fonksiyonel grubuna ait $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ bantlarını ve 1600 cm^{-1} civarındaki olefin fonksiyonel grubuna ait $\nu(\text{C}=\text{C})$ bantlarının kaybolduğu tespit edilmiştir. Bu da lignin ve selülozik yapıların bozunduğunu göstermektedir. Buna karşın turba kalıntılarında da tespit edildiği gibi 1520 cm^{-1} civarındaki aromatik ve benzen halkaları fonksiyonel grubuna ait $\nu(\text{C}=\text{C})$ bantlarının şiddetlendiği görülmektedir. Bu da yapı içerisindeki karbon-karbon bağlarının bozularak aromatik yapının arttığını göstermektedir [73]. Ayrıca 1050 cm^{-1} civarındaki şiddetli pik $\nu(\text{C}-\text{O})$ bantlarını ve 619 cm^{-1} civarındaki bant ise hidroksil gruplarına ait fonksiyonel grupların $\gamma(\text{O}-\text{H})$ bantlarını temsil etmektedir [76]. Asfaltlen, preasfaltlen ve yağların FTIR spektrumları (Şekil 4.33)

incelendiğinde ana yapının C-C ve C-O bantlarından oluştuğu ve yapının aromatik ve alifatik özellikte olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.32 Farklı boyutlardaki pirina örneklerinin sıvılaştırması sonucu elde edilen kalıntılara ait FTIR spektrumları

(KMP1: -20;35 mesh pirina kalıntısı, KMP2: -35;70 mesh pirina kalıntısı, KMP3: -70;100 mesh pirina kalıntısı, KMP4: -100 mesh pirina kalıntısı)

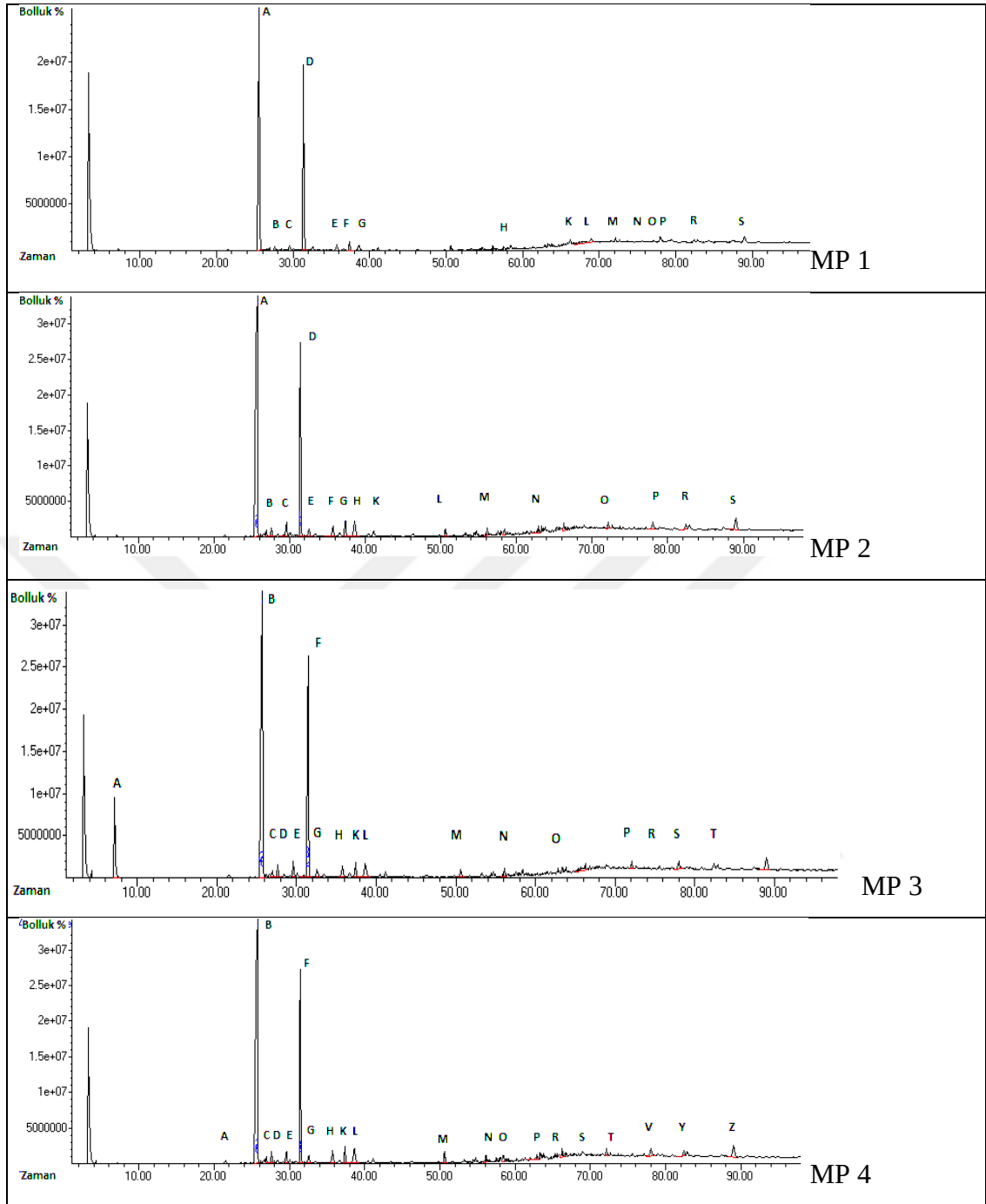


Şekil 4.33 Farklı boyutlardaki pirina örneklerinin sıvılaştırması sonucu elde edilen asfalten, preasfalten ve yağlara ait FTIR spektrumları

(PMP1: -20;35 mesh pirina preasfaltı, AMP1: -20;35 mesh pirina asfaltı, YMP1: -20;35 mesh pirina yağı)

Sıvılaştırma sonucunda elde edilen yağ ürünlerinin GC-MS analizleri her boyuttaki pirina örneklerinden elde edilen yağlar için yapılmış olup farklı tane boyutundaki pirinadan elde edilen yağ fraksiyonlarına ait GC-MS kromatogramları Şekil 4.34’de, ortak GC-MS analiz ürünleri Çizelge 4.9’da sunulmuştur (diğer analiz sonuçları EK C’de verilmiştir). Biyo kökenli malzemelerin sıvılaştırılmasında karmaşık polimer yapıların bozunmaya uğrayıp, birçok düşük moleküler ağırlığa sahip, çoğunlukla aromatik bileşikler oluşmaktadır. Biyo kökenli malzemelerden yağ üretimi üzerine yapılan çalışmalar, biyolojik (fermantasyon, anaerobik bozunma) ve termokimyasal (yakma, gazlaştırma, piroliz) olarak yapılmaktadır [140,141]. Biyo malzemelerden yağ veriminin yüksek olduğu bir çok çalışma ile kanıtlanmış olup yağların turbadan elde edilen yağlar gibi aromatik ve alifatik yapılarca zengin ve genellikle lignin, hemiselüloz ve selülozların bozunması ile elde edilen ürünlerden oluştuğu tespit edilmiştir [142-147].

Tez kapsamında değerlendirilen ve farklı boyuttaki pirina örneklerine ait sıvılaştırma ürünlerinin analizleri, linyit ve turbada bulunan sonuçlar gibi pirina boyutlarının ürün özelliklerine etkisi olmadığını göstermektedir.



Şekil 4.34 Farklı boyuttaki pirina örneklerinden elde edilmiş yağlara ait GC-MS kromatogramları

(MP1: -20;35 mesh pirina, MP2: -35;70 mesh pirina, MP3: -70;100 mesh pirina, MP4: -100 mesh pirina)

Çizelge 4.9 Pirina sıvılaştırma ürünü yağların GC-MS analizi ve tespit edilen bileşikler

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Muhtemel Bileşik Adı	Molekül Formülü	Toplamdaki Miktar (Bolluk %)
A 1	21,514	Benzen, 1-ethenil-3-ethyl	C ₁₀ H ₁₂	0,28
B 2	25,720	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₀ H ₁₂	43,05
3	26,246	Piridin, 3-etil-4-metil	C ₈ H ₁₁ N	0,26
4	26,658	2-etil-2,3-dihidro-1H-inden	C ₁₁ H ₁₄	0,38
C 5	26,944	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-1-metil	C ₁₁ H ₁₄	0,71
D 6	27,642	Naftalin, 1,2-dihidro	C ₁₀ H ₁₀	0,97
8	28,466	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-5-metil	C ₁₁ H ₁₄	0,36
E 9	29,611	Naftalin, 1-ethyl-1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₂ H ₁₆	1,16
10	30,092	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-5-metil	C ₁₁ H ₁₄	0,44
F 11	31,442	Naftalin	C ₁₀ H ₈	19,87
G 12	32,598	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-1-propil	C ₁₃ H ₁₈	0,97
H 13	35,779	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-2	C ₁₀ H ₁₂	1,65
14	36,678	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-1-propil	C ₁₃ H ₁₈	0,55
K 15	37,398	Naftalin, 2-metil	C ₁₁ H ₁₀	1,78
L 16	38,657	Butil Hidroksiltoluen	C ₁₅ H ₂₄ O	2,82
17	40,494	Naftalin,1-etil	C ₁₁ H ₁₀	0,32
18	41,181	Naftalin,1-etil	C ₁₁ H ₁₀	0,67
M 19	50,622	1(2 H)-Naftalenol, 3,4-dihidro	C ₁₀ H ₁₀ O	1,34
20	53,225	Fenol,2-etil-4-metil	C ₉ H ₁₂ O	0,43
21	54,707	Fenol,3-etil	C ₉ H ₁₂ O	0,60
N 22	56,109	1-Naftalenol, 1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₀ H ₁₂ O	0,67
23	56,504	Fenol,2-etil	C ₉ H ₁₂ O	0,26
24	57,505	Fenol,4-(1-metilpropil)-Butilfenol	C ₁₁ H ₁₆	0,56
25	58,026	Fenol,2-propil-fenol,o-propil	C ₉ H ₁₂ O	0,53
O 26	58,410	1,1-Bifenil 3-metil	C ₁₃ H ₁₂	0,81
28	59,079	Fenol,3,4,5-Trimetil-3,4,5-Trimetilfenol, 1-Hidroksi-3,4,5-	C ₉ H ₁₂ O	0,21

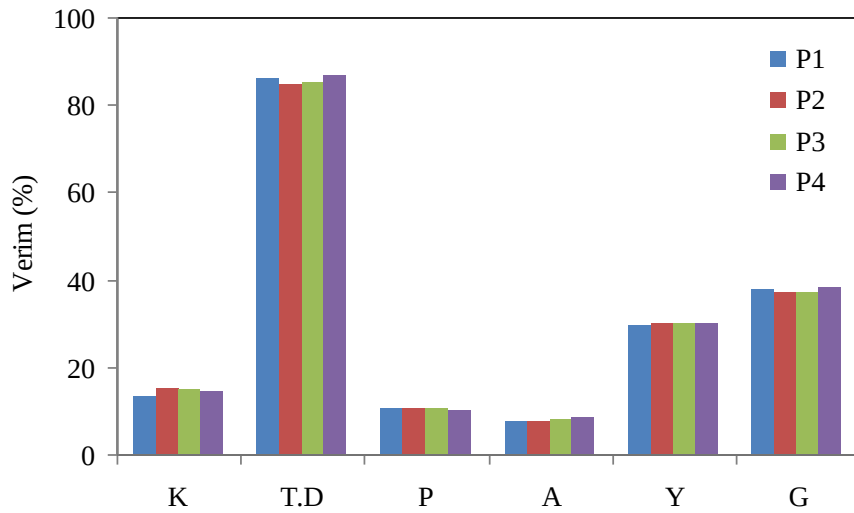
		Trimetilbenzen		
31	61,339	Naftalin,1,2-Dihidro,1,2-Dihidronaftalin	C ₁₀ H ₁₀	0,43
33	62,890	1H-Inden-5-ol,2,3-dihidro,5-Hidroksihidrrinden	C ₉ H ₁₀ O	0,73
34	63,325	Benzen,1,4-Dimetil-2-(1-metil)	C ₁₁ H ₁₆	0,55
P 35	63,525	2,6,10,10-tetrametil	C ₁₃ H ₂ O	0,32
38	65,356	6-Metil-4-indanol,1H-Inden-4-o,1,2,3-dihidro-6-metil	C ₁₀ H ₁₂ O	0,78
39	65,619	Benzen,1-metoksi-4-(1-metil-2-propenil)	C ₁₁ H ₁₄ O	0,35
R 43	66,798	Fosforik asit, 2-tienil,metil ester	C ₇ H ₈ Cl ₃ O ₃ PS	0,52
S 48	70,140	1,1-Bifenil2,,3,4-Trimetil	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	0,10
T-49	72,114	n-Hekzadekanoik asit	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0,62
52	77,097	Naftalin,1-etil-1,2,3,4-tetrahidro,1-etil-1,2,3,4-tetrahidronaftalin	C ₁₁ H ₁₄	0,34
V-54	78,946	18- Bi-1,4,7,10,13,16-hekzaabromosiklododesan	C ₂₆ H ₅₀ O ₁₂	0,29
Y-55	82,419	2-Metoksifenil asetilen,1-Etil-2-metoksiBenzen	C ₉ H ₈ O	0,92
56	82,865	Naftalin,1,2,3,4-tetrahidro-1-oktil	C ₁₈ H ₂₈	1,08
Z 58	89,016	2,2-Binaftalin, 1,1,2,2,3,3,4,4-oktahidro	C ₂₀ H ₂₂	0,94

4.2.6. Pirina boyutunun sıvılaştırma ürünleri verimine etkisi

Linyit ve turba örneklerinde olduğu gibi, pirinanın sıvılaştırma işlemi için 30'ar gram ağırlıkta farklı boyuttaki pirina örnekleri alınmış ve her biri ayrı ayrı tek başlarına sıvılaştırma işlemine tabi tutulmuşlardır. Sıvılaştırılması sonucunda elde edilen ürünlerinin ağırlık oranlarına göre verimleri Şekil 4.35'de verilmiştir. Ürün verimleri, sıvılaştırma ürünlerinin karakterizasyonunu destekler nitelikte olup ürün boyutunun, ürünlerin veriminin üzerine bir etkisi olmadığını göstermektedir. Pirina,

tez kapsamında değerlendirilen turba ve linyitten kül miktarı için çok az olup uçucu madde miktarı da en fazla olan maddedir. Bunun sonucu olarak diğer örneklerle oranla az kalıntı, çok gaz miktarı beklenmektedir.

Çizelge incelendiğinde, kalıntı miktarının az, toplam dönüşüm miktarı ve gaz yüzdelерinin fazla olduğu görülmektedir. Bu da beklenen sonucu destekler niteliktedir. Yağ verimi, linyit ve turbadan göreceli olarak çok az miktar fazla olup oran %29-30 arasında değişim göstermektedir. Ayrıca elde edilen yağların ortalama yoğunluğu 0,94 olup kalorifik değerleri ortalama 21.800 kcal/kg olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.35 Farklı boyuttaki pirina örneklerinin sıvılaştırmasından elde edilen ürünlerin dağılımı (başlangıç basıncı 20 mBar, sıcaklık: 400 °C, 400 °C de bekleme süresi: 60 dk.) (P1: -20;35 mesh pirina, P2: -35;70 mesh pirina, P3: -70;100 mesh pirina, P4: -100 mesh pirina)

4.2.7. Birlikte sıvılaştırma deneyleri

Tez kapsamında değerlendirilen Elbistan linyiti, Adıyaman Çelikhan turbayı ve Marmara Birlikten elde edilen pirina örnekleri tek başlarına sıvılaştırma işlemine tabi tutulmuş ve her bir malzeme için tez kapsamında belirlenen parçacık boyutunun sıvılaştırma prosesine etkisinin olmadığı anlaşılmıştır. Sıvılaştırma sonucunda elde edilen yağ verimi birbirine yakın bulunmuş olup sırasıyla, linyit için % 24-25, turba için % 28-29 ve pirina için % 29-30 civarında bulunmuştur. Pirina ve turbadan daha

fazla yağ verimi alınmasının sebebi yüksek karbon ve hidrojen oranları ile lignin, hemiselülozik ve selülozik yapıların linyite oranla çok daha hızlı bozunmasından kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan yağların yoğunlukları ($0,94\text{gr/cm}^3$), kalorifik değerleri (21.000 ile 21.500 Kcal/kg), elementel analiz (C, H, N, S ve O) oranları ve yağın kimyasal içeriklerinde birbirine yakın olduğu anlaşılmıştır.

Turba ve pirina, bu tez kapsamında Elbistan linyitinin birlikte sıvılaştırma işleminde kullanılmış ve biyokütleler ile linyitin bir sinerji etki oluşturup oluşturmayacağı yani temelde linyitten elde edilen yağ veriminin ve kalitesinin artıp artmayacağı araştırılmıştır. Bunun yanı sıra sıvılaştırma sonucunda elde edilen diğer ürünlerin kimyasal yapıları incelenmiş ve birlikte sıvılaştırma işleminin ürünler üzerine etkisi de değerlendirilmiştir. Yukarıda değinildiği gibi parçacık boyutunun etkisi olmadığı için ekonomik yönden ve elemelerde kolaylık olması açısından deneylerde iri boyutlu (-20 mesh +35 mesh) örnekler kullanılmıştır.

Araştırma bulgularının ilk kısımlarında belirtildiği gibi, kömürlerin diğer malzemeler ile birlikte sıvılaştırma çalışmalarında sisteme hidrojen verebilecek ve hidrojen oranı yüksek malzemeler tercih edilmektedir. Çünkü özellikle hidrojen oranı yüksek biyokütlelerin kömürden elde edilecek olan yağ verimini arttırması beklenmektedir [39-41]. Turba ve pirinanın hidrojen oranları linyitten (%3,483) yüksek olup sırasıyla %5,225 ve %6,032 olarak belirlenmiştir. Ayrıca linyit-turba ve linyit-pirina karışımlarının TGA ve DTA analizleri biyokütlelerin sıcaklığa karşı hızlı bozunması sırasında ortaya çıkan ara ürünlerin linyit ile tepkimeye girdiği ve ağırlık kaybını ve DTA grafiğinde yeni ekzotermik piklerin oluşmasını sağladığı görülmüştür [82,120].

Başlangıç maddelerinin elementel analiz sonuçları ile karışımların TGA ve DTA analiz sonuçları ortak olarak değerlendirildiğinde, birlikte sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen yağ veriminin linyitten elde edilen yağ veriminden fazla olabileceğini (sırasıyla linyit-pirina ve linyit-turba) ve bunun yanı sıra elde edilen ürünlerin kimyasal yapılarında ise büyük bir değişim olmayacağını göstermektedir.

Yukarıda verilen açıklamalar doğrultusunda, linyit örnekleri, farklı ağırlıkça yüzde oranlarında turba ve linyit ile karıştırılmış ve her bir karışımın birlikte sıvılaştırma deneyleri yapılmış ve her işlemde elde edilen ürünlerin analizleri gerçekleştirilmiştir. Karışım oranları ve tezde verilen kısaltma kodları Çizelge 4.10'da sunulmuştur.

Çizelge 4.10 İkili karışımlara ait oranlar ve kısaltmalar

Karışım Oranı	Kod	Karışım Oranı	Kod
Linyit/Turba 1:1	L:T (1:1)	Linyit/Prina 1:1	L:P (1:1)
Linyit/Turba 2:1	L:T (2:1)	Linyit/Prina 2:1	L:P (2:1)
Linyit/Turba 3:1	L:T (3:1)	Linyit/Prina 3:1	L:P (3:1)
Linyit/Turba 1:2	L:T (1:2)	Linyit/Prina 1:2	L:P (1:2)
Linyit/Turba 1:3	L:T (1:3)	Linyit/Prina 1:3	L:P (1:3)

4.2.8. Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu

Birlikte sıvılaştırma işleminin ardından elde edilen tüm ürünlerin kalıntı (char "K"), preasfalten (P), asfalten (A) ve yağ (Y) ürünlerine ait kimyasal analiz incelemeleri aşağıda sırasıyla sunulmuştur.

Linyit-turba ve linyit-pirina karışımlarının sıvılaştırma sonucunda elde edilen kalıntı, asfalten, preasfalten ve yağ örneklerine ait elementel analiz sonuçları sırasıyla Çizelge 4.11. ve Çizelge 4.12’de sunulmuştur.

Elde edilen örneklerin elementel analiz sonuçları linyitin tek başına sıvılaştırması ile elde edilen örneklerle karşılaştırıldığında tüm ürünler için karbon oranlarının birbirine yakın çıktığı belirlenmiştir. Değişim, özellikle asfalten ve preasfalten örneklerine ait kükürt içeriğinde tespit edilmiştir. Bu da turba ve pirina örneklerinin düşük kükürt içeriğinden ve birlikte yanma sırasında biyokütlelerin bozunması sırasında oluşan ürünlerin linyit ile tekrar işleme girmesi ile açıklanılabilir.

Çizelge 4.11 Linyit ve Linyit+turba ikili karışım örneklerine ait ürünlerin elementel analizi

	Örnek Kodu	%C	%H	%N	%S	%O*	H/C (n)	O/C (n)
Kalıntı	<u>Linyit-K</u>	<u>14.98</u>	<u>1.59</u>	<u>0.74</u>	<u>2.30</u>	<u>80.40</u>	<u>1,27</u>	<u>4,02</u>
	KLT(1/1)	17.78	1.77	0.94	2.44	77.07	1,20	3,25
	KLT(2/1)	15.60	1.58	0.84	2.51	79.47	1,22	3,82
	KLT(3/1)	15.23	1.55	0.81	2.75	79.66	1,22	3,92
	KLT(1/2)	17.23	1.65	0.91	2.23	77.98	1,15	3,38
	KLT(1/3)	18.66	1.76	0.93	2.10	76.56	1,13	3,07
Asfaltın	<u>Linyit-A</u>	<u>79.13</u>	<u>7.06</u>	<u>1.71</u>	<u>2.01</u>	<u>10.09</u>	<u>1,07</u>	<u>0,10</u>
	ALT(1/1)	78.48	7.71	2.85	0.52	10.44	1,18	0,10
	ALT(2/1)	77.69	7.21	3.00	0.42	11.68	1,11	0,11
	ALT(3/1)	79.61	7.94	2.40	0.69	9.36	1,20	0,09
	ALT(1/2)	77.37	6.70	2.53	0.60	12.80	1,04	0,12
	ALT(1/3)	78.95	7.34	2.81	0.55	10.35	1,12	0,10
Preasfaltın	<u>Linyit-P</u>	<u>72.67</u>	<u>5.78</u>	<u>2.50</u>	<u>1.84</u>	<u>17.20</u>	<u>0,95</u>	<u>0,18</u>
	PLT(1/1)	78.62	6.239	3.083	0.936	11.12	0,95	0,11
	PLT(2/1)	74.14	5.823	3.059	1.127	15.85	0,94	0,16
	PLT(3/1)	73.24	5.11	2.814	0.953	17.88	0,84	0,18
	PLT(1/2)	76.82	6.216	3.258	0.611	13.10	0,97	0,13
	PLT(1/3)	74.55	6.105	3.279	0.529	15.54	0,98	0,16
Yağ	<u>Linyit-Y</u>	<u>87.21</u>	<u>8.81</u>	<u>0.86</u>	<u>0.33</u>	<u>2.79</u>	<u>1,21</u>	<u>0,02</u>
	YLT	86.53	7.831	0.87	0.209	4.56	1,09	0,04

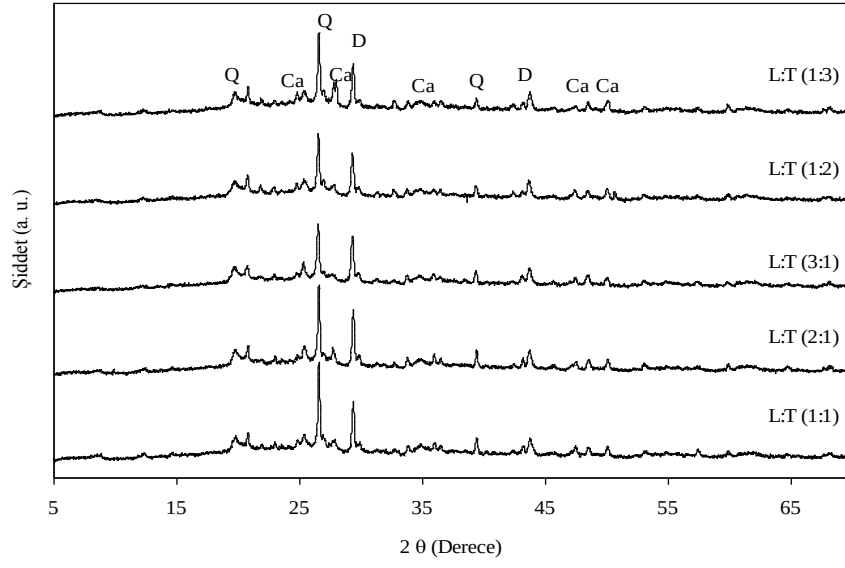
* 100 - (C + H + N + S) den hesaplanmıştır

Çizelge 4.12 Linyit ve Linyit+pirina ikili karışım örneklerine ait ürünlerin elementel analizi

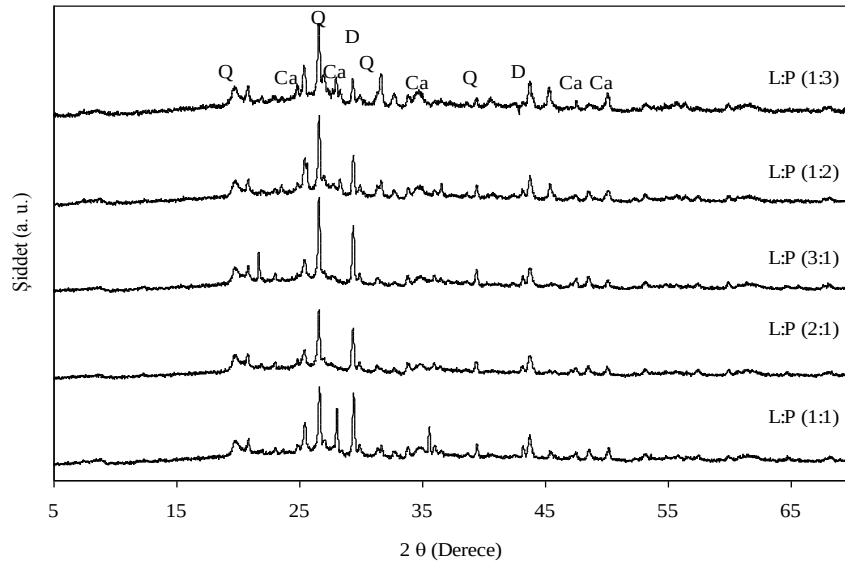
	Örnek Kodu	%C	%H	%N	%S	%O*	%H/C	%O/C
Kalıntı	<u>Linyit-K</u>	<u>14.98</u>	<u>1.59</u>	<u>0.74</u>	<u>2.30</u>	<u>80.40</u>	<u>1,27</u>	<u>4,02</u>
	KLP(1/1)	14.57	1.44	0.57	2.42	81.00	1,19	4,17
	KLP(2/1)	14.83	1.67	0.64	2.61	80.25	1,35	4,04
	KLP(3/1)	15.54	1.61	0.71	2.65	79.49	1,24	3,84
	KLP(1/2)	16.1	1.57	0.45	1.98	79.89	1,17	3,73
	KLP(1/3)	17.01	1.77	0.46	2.09	78.67	1,25	3,46
Asfaltın	<u>Linyit-A</u>	<u>79.13</u>	<u>7.06</u>	<u>1.71</u>	<u>2.01</u>	<u>10.09</u>	<u>1,07</u>	<u>0,10</u>
	ALP(1/1)	78.88	6.44	0.94	0.80	12.94	0,98	0,12
	ALP(2/1)	80.45	6.57	1.24	0.62	11.12	0,98	0,10
	ALP(3/1)	79.78	6.88	1.55	0.41	11.39	1,03	0,11
	ALP(1/2)	78.49	7.08	1.51	0.24	12.67	1,08	0,12
	ALP(1/3)	81.06	6.74	0.74	0.54	10.92	0,99	0,10
Preasfaltın	<u>Linyit-P</u>	<u>72.67</u>	<u>5.78</u>	<u>2.50</u>	<u>1.84</u>	<u>17.20</u>	<u>0,95</u>	<u>0,18</u>
	PLP(1/1)	73.89	5.54	1.52	0.80	18.26	0,90	0,19
	PLP(2/1)	70.91	5.78	1.97	1.08	20.26	0,98	0,21
	PLP(3/1)	75.36	5.99	2.21	0.86	15.58	0,95	0,16
	PLP(1/2)	76.37	5.71	1.86	0.64	15.42	0,90	0,15
	PLP(1/3)	75.20	5.82	1.74	0.40	16.84	0,93	0,17
Yağ	<u>Linyit-Y</u>	<u>87.21</u>	<u>8.81</u>	<u>0.86</u>	<u>0.33</u>	<u>2.79</u>	<u>2,79</u>	<u>0,02</u>
	YLP	85.72	8.66	0.22	0.29	5.12	1,21	0,04

* 100 - (C + H + N + S) den hesaplanmıştır

Kalıntılara ait XRD toz kırınım desenleri Şekil 4.36'da sunulmuştur. Elementel analiz sonuçları ve beklenildiği gibi XRD toz kırınım desenleri birbiri ile büyük benzerlik göstermek olup 10 ° ile 30 ° arasında geniş yayılım gösteren pikler Si ve Al inorganik bileşiklerine yakın olan ve sıvılaştırma sırasında reaktif olmayan karbon yapısını göstermekte olup Sekine ve ark. (2006) ayrıca özellikle linyitten kaynaklanan kuvars, kalsit ve dolomitik yapılar tespit edilmiştir [123-126].



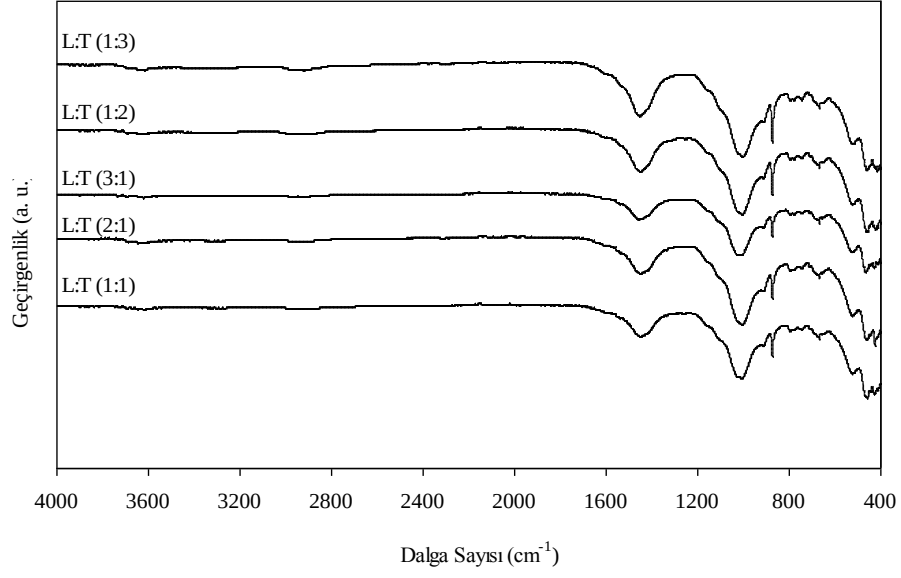
Şekil 4.36 Linyit-turba birlikte sıvılaştırması sonucu elde edilen kalıntılara ait XRD
toz kırınım desenleri
(Kısaltmalar, Q: kuvars, D: dolomitik yapı, Ca: kalsiyum yapıları)



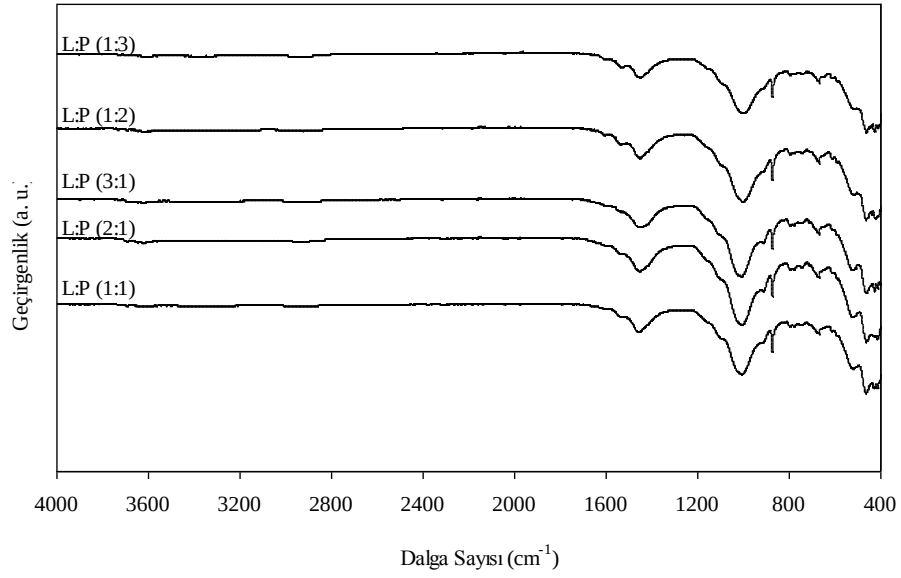
Şekil 4.37 Linyit-pirina birlikte sıvılaştırması sonucu elde edilen kalıntılara ait XRD
toz kırınım desenleri
(Kısaltmalar, Q: kuvars, D: dolomitik yapı, Ca: kalsiyum yapıları)

Kalıntı, asfaltın ve preasfaltın örneklerine ait fonksiyonel grupları aynı XRD toz kırınım desenlerinde olduğu gibi bire bir benzerlik göstermektedirler. Linyit-turba ve linyit-pirina sıvılaştırma ürünlerinden olan kalıntı örneklerine ait FTIR spektrumları Şekil 4.38 ve Şekil 4.39’da sırasıyla sunulmuştur. Tekli sıvılaştırma ürünlerinin IR spektrumları ile bantlar aynı olup, kalıntılara ait IR spektrumları incelendiğinde 2895 cm^{-1} alkan fonksiyonel grubuna ait $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ bantlarını, 1425 cm^{-1} de gözlemlenen bantların aromatik ve benzen halkaları fonksiyonel grubuna ait $\nu(\text{C} = \text{C})$ bantlarını, 1050 cm^{-1} civarındaki şiddetli pik $\nu(\text{C} - \text{O})$ bantlarını temsil etmektedir [76, 122, 127, 128].

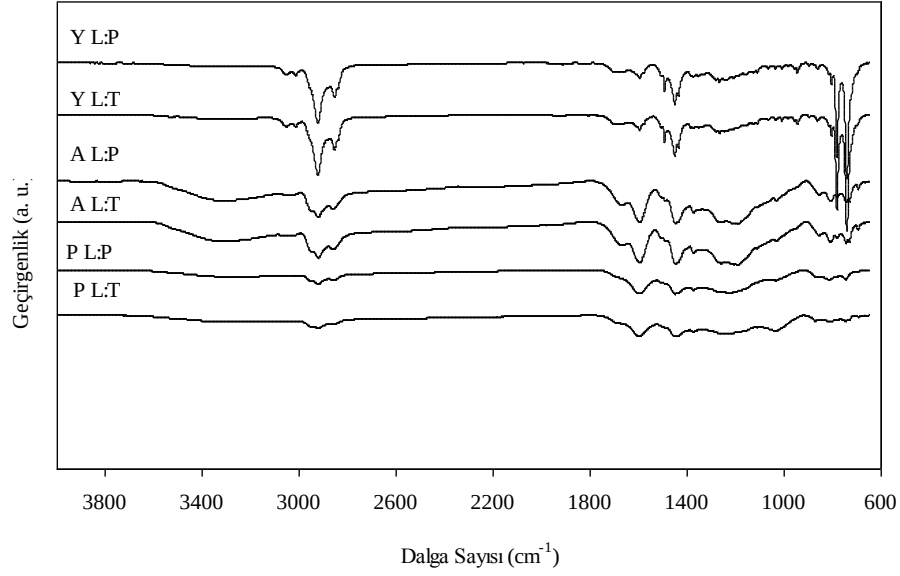
Asfaltın, preasfaltın ve yağ örneklerine ait IR spektrumlarına ait birer örnek spektrum Şekil 4.40’da sunulmuştur. Asfaltın ve preasfaltın örneklerine ait spektrumlarda gözlenen 3380 cm^{-1} bant az da olsa yapı içerisindeki OH bağlarını (nem), 2928 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} kaydedilen bantlar alkan fonksiyonel grupları olan C-H bağlarını 1700 cm^{-1} bant C=O bağlarını, 1610 cm^{-1} bant aromatik yapıdaki C=C bağlarını, 1411 cm^{-1} ve 1052 cm^{-1} bantlar aromatik karboksiller içerisindeki C-O bağ gerilmelerini göstermekte olup, elementel analiz içeriği ile uyum göstermektedir [131, 132]. Yağlara ait spektrumlarda görülen 3025 cm^{-1} bant C-H titreşimini ve aromatik yapıdaki hidrojeni, 2900 cm^{-1} bant alifatik hidrojeni, 1595 cm^{-1} bant C=C bağlarını, 1445 cm^{-1} dalga boylarında kaydedilmiş olan pikler alkil C-H gruplarını ve 750 cm^{-1} kaydedilen bant ise alkil C-H gruplarını temsil etmektedir [133].



Şekil 4.38 Linyit-turba birlikte sıvılaştırılması sonucu elde edilen kalıntılara ait FTIR spektrumları



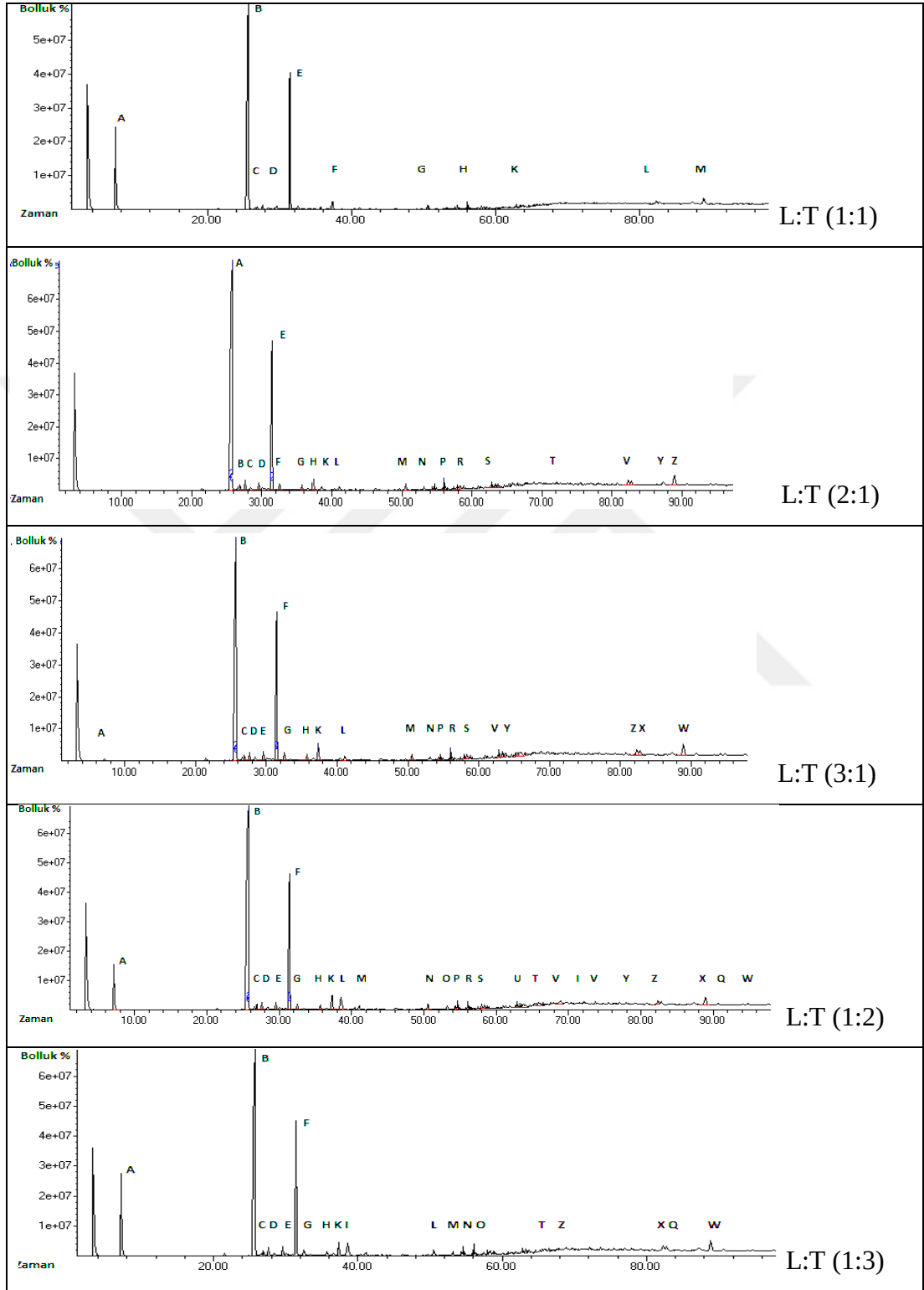
Şekil 4.39 Linyit-pirina birlikte sıvılaştırılması sonucu elde edilen kalıntılara ait FTIR spektrumları



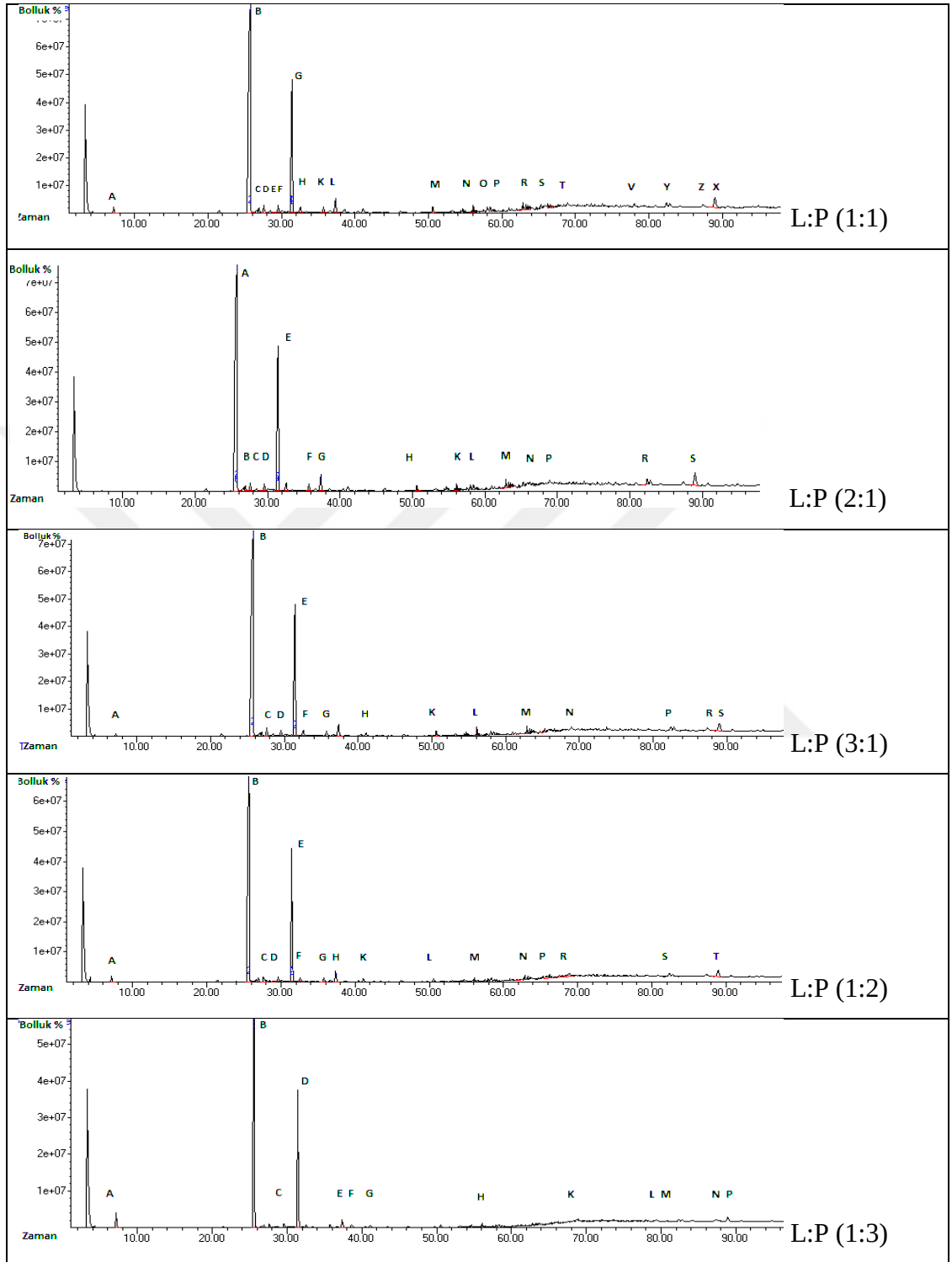
Şekil 4.40 Linyit-turba ve linyit-pirina birlikte sıvılaştırması sonucu elde edilen asfalten, preasfalten ve yağ örneklerine ait FTIR spektrumları

Sıvılaştırma sonucunda elde edilen yağ ürünlerinin elementel analizi, kalorifik değerleri ve IR analizinin yanı sıra bileşik yapılarının belirlenmesi için birlikte sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilmiş olan yağların GC-MS analizleri yapılmıştır. Linyit-turba ve linyit-pirina birlikte sıvılaştırması sonucu elde edilen yağ fraksiyonlarına ait GC-MS kromatogramları Şekil 4.41 ve Şekil 4.42'de sunulmuş olup ortak GC-MS analiz ürünleri Çizelge 4.13 ve Çizelge 4.14'de sırasıyla verilmiştir.

GC-MS sonuçları incelendiğinde, linyit sıvılaştırmasından elde edilen yağlardaki yapı ile uyum gösterdiği ve elde edilen yağların karbon yüzdelere göre "Paraffinic-low waxy oil" yani "Parafinik-düşük mumsu yağ" grubuna girdiği belirlenmiştir [137]. Yapı, çoğunlukla naftalen ve ağırlıklı olarak fenolik bileşiklerden oluştuğu, bunu düz alkan zincirlerinin takip ettiği, aromatik ve alifatik yapılarca zengin olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.41 Linyit-turba ikili sıvılaştırma sonucu elde edilmiş yağlara ait GC-MS kromatogramları



Şekil 4.42 Linyit-pirina ikili sıvılaştırma sonucu elde edilmiş yağlara ait GC-MS kromatogramları

Çizelge 4.13 Linyit-turba sıvılaştırma ürünü yağların GC-MS analizi ve tespit edilen bileşikler

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Muhtemel Bileşik Adı	Molekül Formülü	Toplamdaki Miktar (%)
A 1	7,164	Toluen	C ₇ H ₈	8,16
B 2	25,583	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro, Tetralin	C ₁₀ H ₁₂	35,22
3	26,618	1H-Inden,5-Etil-2,3-Dihidro-5-Etilindan	C ₁₀ H ₁₂	0,20
4	26,904	Benzen,1-metil-4-(1-metil-2-propenil)	C ₁₁ H ₁₄	0,33
C 5	27,602	Naftalin, 1,2-dihidro	C ₁₀ H ₁₀	0,50
6	28,421	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-5-metil	C ₁₁ H ₁₄	0,52
D 7	29,565	Naftalin, 1-etil-1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₂ H ₁₆	0,52
8	30,057	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-5-metil	C ₁₁ H ₁₄	0,31
E 9	31,379	Naftalin, Albokarbon	C ₁₀ H ₈	16,85
10	32,546	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-1-propil	C ₁₃ H ₁₈	0,49
11	35,739	Naftalin,2-metil	C ₁₁ H ₁₀	0,30
F 12	36,626	1-Butil-1,2,3,4-Tetrahidronaftalin	C ₁₀ H ₁₂	0,21
13	37,347	Naftalin,2-metil	C ₁₁ H ₁₀	1,11
14	40,431	Naftalin,1-etil	C ₁₁ H ₁₀	0,18
15	41,112	Naftalin,1-etil	C ₁₁ H ₁₀	0,33
16	46,199	Naftalin,1-propil	C ₁₃ H ₁₄	0,19
G 17	50,559	1 (2H)- Naftalin, 3,4-dihidro	C ₁₀ H ₁₀ O	0,64
18	53,174	Fenol,3-Etil-5-Metil,1-Hidroksi-3-Metil-5-Etilbenzen	C ₉ H ₁₂ O	0,36
19	54,650	Fenol,4-etil	C ₉ H ₁₂ O	0,54
20	54,936	Fenol,3-Etil	C ₉ H ₁₂ O	0,10
H 21	56,058	1- Naftalenol, 1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₀ H ₁₂ O	0,80
22	56,464	Fenol,2-etil-Fenol,etil	C ₉ H ₁₂ O	0,14
23	57,465	Fenol,4-(1-Metilpropil)	C ₁₀ H ₁₄ O	0,14
24	57,963	Fenol,4-propil-Fenol,p-propil,p-Hidroksipropilbenzen	C ₉ H ₁₂ O	0,33
25	58,364	1,1-Bifenil,3-Metil	C ₁₃ H ₁₂	0,36
26	58,793	1,2,3,4-Tetrahidro-2 naftol	C ₁₀ H ₁₂ O	0,20
27	59,045	Fenol,2-etil-4-metil	C ₉ H ₁₂ O	0,13
28	60,235	Benzen,1,3-Dimetil-5-(1-Metiletil)	C ₁₁ H ₁₆	0,12
29	60,904	Benzaldehid,4-Etil-4-Etilbenzaldehit	C ₉ H ₁₀ O	0,17
31	61,900	4,4-Dimetilbifenil	C ₁₄ H ₁₄	0,25
32	62,850	1H-Inden-5-ol,2,3-dihidro	C ₉ H ₁₀ O	0,54
K 33	63,290	Pentametilbenzen	C ₁₁ H ₁₆	0,84
35	64,652	5,6,7,8-Tetrahidro-2-Naftanol	C ₁₀ H ₁₂ O	0,32
L 56	82,779	2-Metoksifenilasetilen 1-Etinil-2-metoksibenzen	C ₉ H ₈ O	0,57
M 58	88,913	2,2-Binaftalim, 1,1,2,2,3,3,4,4-oktahidro	C ₂₀ H ₂₂	1,52

Çizelge 4.14 Linyit-pirina sıvılaştırma ürünü yağların GC-MS analizi ve tespit edilen bileşikler

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Muhtemel Bileşik Adı	Molekül Formülü	Toplamdaki Miktar (Bolluk %)
1-A	7,181	Toluen	C ₇ H ₈	0,25
2	21,497	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro, Tetralin	C ₁₀ H ₁₂	0,34
3-B	25,726	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro, Tetralin	C ₁₀ H ₁₂	45,22
4	26,647	2-Etil-2,3-dihidro-1H-Inden	C ₁₁ H ₁₄	0,32
5	26,927	1H-Inden,2,3-dihidro-3,3-dimetil	C ₁₁ H ₁₄ O	0,48
6-C	27,625	Naftalin, 1,2-dihidro	C ₁₀ H ₁₀	0,83
7	28,461	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-5-metil	C ₁₁ H ₁₄	0,29
8	29,588	Naftalin,5-etil-1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₁ H ₁₄	0,64
9-D	30,086	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-5-metil	C ₁₁ H ₁₄	0,21
10-E	31,436	Naftalin	C ₁₀ H ₈	17,34
11-F	32,569	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-1-propil	C ₁₃ H ₁₈	0,79
12	35,751	Naftalin,2-metil	C ₁₁ H ₁₄	0,56
13	36,649	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-1-propil	C ₁₃ H ₁₈	0,32
14-G	37,358	Naftalin, 2-metil	C ₁₁ H ₁₀	1,46
15	40,448	Naftalin, 1-etil	C ₁₂ H ₁₂	0,19
16-H	41,129	Naftalin, 1-etil	C ₁₂ H ₁₂	0,46
17	46,210	Naftalin,1-propil	C ₁₃ H ₁₈	0,31
18-K	50,576	1 (2H)- Naftalenol, 3,4-dihidro	C ₁₀ H ₁₀ O	0,59
20	54,667	Fenol,4-etil	C ₉ H ₁₂ O	0,40
21	54,948	Fenol,3-etil	C ₉ H ₁₂ O	0,12
22	55,858	2-Metil-6-propilfenol	C ₉ H ₁₂ O	0,08
23-L	56,075	1-Naftalenol, 1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₀ H ₁₂ O	0,72
24	56,476	Fenol,3,5-Dimetil	C ₉ H ₁₂ O	0,21
26	57,975	Fenol,4-propil	C ₉ H ₁₂ O	0,49
27	58,381	1,1-Bifenil,2-metil	C ₁₃ H ₁₂	0,48
28	58,799	1,2,3,4-Tetrahidro-2 naftol	C ₁₀ H ₁₂ O	0,23
29	59,050	Fenol,2-etil-4-metil	C ₉ H ₁₂ O	0,15
31	61,333	Benzen,Pentametil	C ₁₁ H ₁₆	0,32
32	61,934	4,4-Dimetilbifenil	C ₁₄ H ₁₄	0,25
33	62,861	1H-Inden-5-ol,2,3-dihidro	C ₉ H ₁₀ O	0,85
35-M	63,508	6-Metil-4-Indanol	C ₁₀ H ₁₂ O	0,76
37	64,669	Benzen,1,2,4,5-tetrametil	C ₁₀ H ₁₄	0,28
38	65,333	6-Metil-4-indanol	C ₁₀ H ₁₂ O	0,90
46-N	69,831	1,4,7,10,13,16,19-Heptaokzasislohenicosane	C ₁₄ H ₂₈ O ₇	1,27

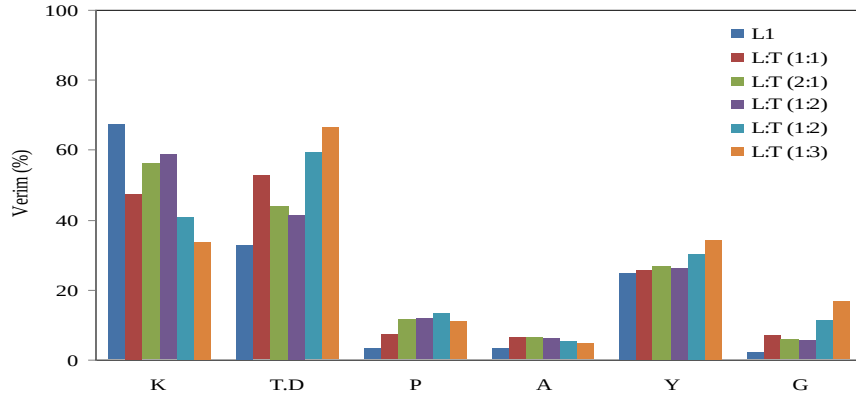
51	73,664	2-Naftanol	$C_{10}H_8O$	0,44
52	74,093	3-Metil-2-Naftol	$C_{11}H_{10}O$	0,68
58-P	82,367	Nafдалen, 1,2,3,4-tetrahidro-1-ostil	$C_{18}H_{28}$	0,78
60-R	87,346	1,4,7,10,13,16,19-Heptaokzasislohenikosane	$C_{14}H_{28}O_7$	1,13
61-S	88,953	2,2-Binaftalen, 1,1,2,2,3,3,4,4-oktahidro	$C_{20}H_{22}$	1,92

4.2.9. İkili sıvılaştırma sonucu elde edilen ürünlerin verimi

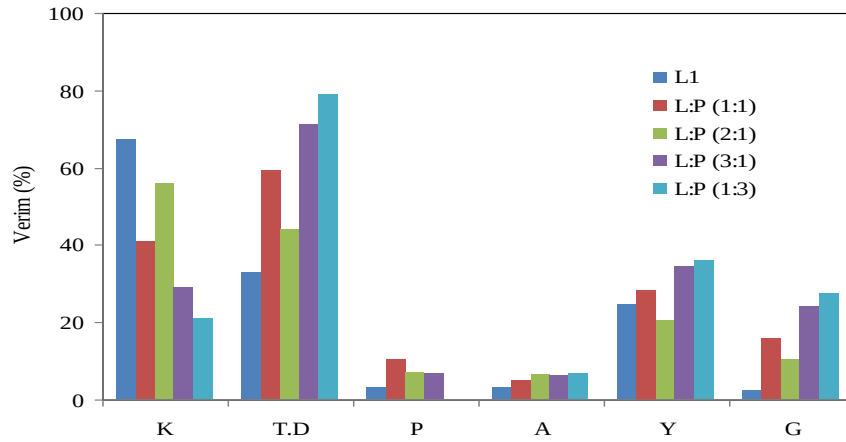
30'ar gram ağırlıkta ağırlıkça farklı oranlardaki linyit-turba ve linyit-pirina birlikte sıvılaştırılması sonucunda elde edilen kalıntı (K), preasfalten (P), asfalten (A), yağ (Y) ve gaz (G) ürünlerinin ağırlık oranlarına göre verimleri Şekil 4.43 ve Şekil 4.44'de sırasıyla verilmiştir. Şekillerde karşılaştırma amacıyla linyitin tek başına sıvılaştırılması sonucu elde edilen ürünlere ait verim bilgileri de bulunmaktadır. İkili karışımların sıvılaştırma sonrası ürünlerine ait verim şekilleri dikkatlice incelendiğinde turba ve pirina oranına bağlı olarak gaz ve yağ veriminin arttığı görülmektedir. Gaz verimindeki fazlalığın turba ve pirinanın linyitten yüksek uçucu madde miktarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yağ verimi incelendiğinde %24 civarında olan yağ verimi, linyit-turba karışımında en yüksek turba miktarı için %34'de linyit-pirina karışımında en yüksek pirina miktarı için %36'ya çıkmıştır. Elde edilen bu verim literatürde Elbistan linyitinin gübre ve katalizör olarak kırmızı çamur kullanılması ile elde edilen %30 ila %38'lik verim değerine yakın olduğu tespit edilmiştir [14]. Gelecekteki çalışmalarda farklı katalizörlerin linyit-turba ve linyit-pirinaya eklenmesi ile yağ veriminin ve kalitesinin daha da artacağı düşünülmektedir. Yağ verimindeki artış, biyokütlelerin linyitten daha düşük bozunma sıcaklıklarında bozunması ve oluşan ara ürünlerin linyit ile tekrar tepkimeye girmesi ve biyokütlelerin yüksek hidrojen içerikleri ile sisteme hidrojen sağladıklarını göstermektedir. Bilindiği gibi özellikle hidrojen oranı yüksek biyokütlelerin kömürden elde edilecek olan yağ verimini arttırmaktadır [39-41]. Ek olarak bazı araştırmacılar biyokütle oranının artmasına bağlı olarak sistemde bozunmanın daha kolay olduğu ve buna bağlı olarak sistemin basıncını artırdığı ve sıvılaştırma işlemini olumlu yönde etkilediğini belirtmişlerdir [148-150]. Bunun yanı sıra TGA/DTA sonuçlarına göre yapılan ön yargının yani sinerji etkisinin olduğu

açıkça görülmektedir. Yağ verimi, en yüksek hidrojen içeriğine sahip linyit-pirina karışımında gözlenmiş olup onu linyit-turba izlemiştir. Asfaltan ve preasfaltan verimlerinde küçük oranlarda artış gözlenirken, beklenildiği gibi linyit miktarının fazla olduğu karışımların kalıntı maddelerin yüzdeleri de fazlalık göstermektedir. Bu da linyit, turba ve pirinanın kül içeriği ile doğru orantılıdır.

Diğer taraftan elde edilen yağların yoğunlukları birbirine çok yakın bulunmuş olup ortalama $0,95 \text{ gr/cm}^3$ 'dür. Yağların ortalama kalorifik değerleri 22.500 Kcal/kg olarak belirlenmiştir. Linyitin sıvılaştırılması sonucu elde edilen yağ verimi turba ve pirinanın sisteme eklenmesi ile artış göstermiş ve elde edilen yağların özellikle elementel analizlerinden anlaşılacağı üzere oksijen miktarları %6 'dan düşük olarak bulunmuştur. Bu da biyokökenli yakıtlarda aranılan bir özelliktir [151].



Şekil 4.43 Linyit-turba ikili sıvılaştırması sonucu elde edilen ürünlerin dağılımı (başlangıç basıncı 20 Bar, sıcaklık: 400°C , 400°C de bekleme süresi: 60 dk.)



Şekil 4.44 Linyit-pirina ikili sıvılaştırması sonucu elde edilen ürünlerin dağılımı (başlangıç basıncı 20 Bar, sıcaklık: 400°C , 400°C de bekleme süresi: 60 dk.)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez kapsamında, Kahramanmaraş-Elbistan'dan temin edilen Linyit, Adıyaman-Çelikhan Barajı'ndan getirilen Turba ve Balıkesir Marmara Birlik'den temin edilen Pirina örneklerinin tek başlarına ve birlikte sıvılaştırma potansiyelleri incelenmiş ve elde edilen ürünlerin verimleri ve kimyasal yapılarındaki değişimler ayrıntılı olarak değerlendirilmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen bilgi ve bulgular aşağıda maddeler halinde sunulmuştur;

1. Linyit örneklerine ait XRD toz kırınım desenleri, IR spektrumu ve SEM fotoğrafları incelendiğinde linyitin heterojen bir yapıda olduğu ve yapının karbon, kuvars, jips, pirit, dolomit ve kalsiyum-magnezyum silikattan meydana geldiği belirlenmiştir. Linyitin ortalama karbon içeriği %28,08 ve kalorifik değeri 2608 Kcal/kg olarak tespit edilmiştir.
2. Turba, organik malzemelerin yüksek kompleks karışımları ile oluşmuş ve kimyasal olarak kararlı olan bitki kalıntılarından meydana gelmiştir. Tez kapsamında değerlendirilen turba örneklerinin yüksek karbon (%42,93), hidrojen (%5,225), düşük kükürt (%0,317) içeriğine sahip olduğu ve elementel kompozisyonuna bağlı olarak ($C < 53$, $5,0 < H < 6,1$) çok az bozunmaya uğramış turba grubuna yakın olduğu tespit edilmiştir. Ana yapı, selülozik formda olup baraj gölü yakınındaki ağaçlardan gelen kök ve parçacıklardan, gözenekli ağaç yapraklarından, iğnemsî tatlı su süngerimsi yapılardan ve kuvarstan oluştuğu belirlenmiştir.
3. Pirina bir zeytin atığı olup tez kapsamında değerlendirilen linyit ve turbaya oranla en yüksek karbon içeriği (%47.82), en düşük kükürt içeriği (%0.147) ve en yüksek kalorifik değere (4553 kcal/kg) sahip olan malzemedir. Analiz sonuçları, pirina yapısının lifsi ve amorf yapıda olduğunu göstermiştir.
4. Sıvılaştırma deneylerinde, Elbistan linyiti için seçilen 4 farklı boyutun sıvılaştırma ürünlerinde yapısal bir değişikliğe sebep olmadığı ve ürün verimlerini etkilemediği tespit edilmiştir. Sıvılaştırma sonucunda linyit bünyesinde bulunan karbon yapılarının bozunduğunu ve karbonun sıvılaştırma ürünlerinin ana yapısını oluşturduğu belirlenmiştir. Sıvılaştırma

işlemi linyitten yağ eldesi için gerçekleştirilmiş olup Elbistan linyitinin sıvılaştırılması sonucu elde edilen yağların "Paraffinic-low waxy oil" yani "Parafinik-düşük mumsu yağ" grubunda olduğu ve ana yapılarının doymuş n-alkanlar, izoprenoid, dallanmış alkanlar, n-alkil sikloheksan, terpan ve diğer aromatik yapılardan oluştuğu tespit edilmiştir. Yağ üretim verimi ortalama %24 civarında ve kalorifik değer ise ortalama 21.500 Kcal/kg bulunmuş ve bu değerlerin Elbistan linyitinin sıvılaştırması üzerine yapılan çalışmalar ile uyum gösterdiği anlaşılmıştır.

5. Literatürde, turba boyutunun sıvılaştırma ürünleri üzerine olan etkisi hakkında bir çalışmaya rastlanılmamış olup, linyit sıvılaştırma sonuçlarında olduğu gibi parçacık boyutunun sıvılaştırma sonucu elde edilen ürünler ve verimleri üzerine bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir. Turbanın sıvılaştırılması sonucunda elde edilen yağ bileşiklerinin yapısı incelendiğinde, yağın ağırlıklı olarak fenolik bileşiklerden oluştuğu ve türediği bunu düz alkan zincirlerinin takip ettiği gözlenmiştir. Yağların kalorifik değeri beklenildiği gibi diğer sıvılaştırma ürünlerine göre çok yüksek olup ortalama 21.725 Kcal/kg olarak bulunmuş ve yağ verimi %29 olarak hesaplanmıştır. Bu da lignoselülozik yapıda olan turbanın sıvılaştırma sırasında linyite göre daha kolay bozunması ve ağır karbon yapısının sıvılaştırma ürünlerine geçmesi ile açıklanmıştır.
6. Balıkesir Marmara Birlikten getirtilen pirina örnekleri de dört farklı boyutta değerlendirilmiş olup boyutun sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen ürünlerin özellikleri ve verimi üzerine bir etkisi olmadığı belirlenmiştir. Sıvılaştırma sonucunda elde edilen yağ veriminin yüksek olduğu ve yağların aromatik ve alifatik yapılarca zengin ve genellikle lignin, hemiselüloz ve selülozların bozunması ile elde edilen ürünlerden oluştuğu tespit edilmiştir. Yağ verimi, linyit ve turbadan göreceli olarak çok az miktar fazla olup oran %29-30 arasında değişim göstermekte ve kalorifik değerleri ortalama 21.800 kcal/kg olarak belirlenmiştir.
7. Sıvılaştırma çalışmalarında yüksek hidrojen içeriğine sahip biyokütller sisteme hidrojen vererek birlikte sıvılaştırma prosesinde sinerji yaratırlar. Linyit-turba ve linyit-pirina ikili karışımlarının sıvılaştırılması ile elde edilen yağ örneklerinin yapısının linyit sıvılaştırmasından elde edilen yağlardaki

yapı ile uyum gösterdiği ve elde edilen yağların karbon yüzdelere göre "Paraffinic-low waxy oil" yani "Parafinik-düşük mumsu yağ" grubuna girdiği belirlenmiştir. Yapı çoğunlukla naftalenden oluşmakta ve ağırlıklı olarak fenolik bileşiklerden türediği bunu düz alkan zincirlerinin takip ettiği ve aromatik ve alifatik yapılarca zengin olduğu gözlenmiştir. Yağ verimi incelendiğinde linyit için %24 civarında olan yağ verimi, linyit-turba karışımında en yüksek turba miktarı için %34'te, linyit-pirina karışımında en yüksek pirina miktarı için %36'ya çıkmıştır. Elde edilen bu verim, literatürde Elbistan linyitinin gübre ve katalizör olarak kırmızı çamur kullanılması ile elde edilen %30 ila %38'lik yağ+gaz verim değerine yakın olduğu tespit edilmiştir. Yağ verimindeki artış, biyokütlelerin linyitten daha düşük bozunma sıcaklıklarında bozunması ve oluşan ara ürünlerin linyit ile tekrar tepkimeye girmesi ve biyokütlelerin yüksek hidrojen içerikleri ile sisteme hidrojen sağladıklarını göstermektedir. Diğer taraftan elde edilen yağların yoğunlukları birbirine çok yakın bulunmuş olup ortalama 0,95 gr/cm³'dür. Yağların ortalama kalorifik değerleri 22,500 Kcal/kg olarak belirlenmiştir. Linyitin sıvılaştırılması sonucu elde edilen yağ verimi, turba ve pirinanın sisteme eklenmesi ile artış göstermiş ve elde edilen yağların özellikle elementel analizlerinden anlaşılacağı üzere oksijen miktarları %6 'dan düşük olarak bulunmuştur. Bu da biyokökenli yakıtlarda aranan bir özelliktir.

8. İlerideki çalışmalarda en iyi yağ veriminin elde edildiği linyit-turba ve linyit-pirina karışımları için sıvılaştırma deneylerinde, tetralin yerine daha az maliyetli olan krezot yağının kullanılması önerilmektedir. Ayrıca farklı boyutlarda sentezlenecek olan nano boyutta demir oksitlerin katalizör olarak kullanılması ile yağ verimi üzerine olan etkisi araştırılmalıdır.

6. KAYNAKLAR

- [1] L.L. Anderson, "Coal liquefaction", *Encyclopedia of Energy Technology and the Environment*, John Wiley&Sons, Inc. 1995, 792.
- [2] V. Çelik, E. Oral, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi Türkiye 10. Enerji Kongresi, Hidrojen Yakıtlı Motor Teknolojisi, Askeri Müze ve Kültür sarayı, İstanbul, Kasım 27-30, (2006).
- [3] Anonymous. (2016). http://www.enerji.gov.tr/File/?path=ROOT%2F1_%2FDocuments%2FSayfalar%2FK%C%B6m%C3%BCr+Nedir-.pdf (on-line access on 20 March, 2016).
- [4] BP Energy Outlook 2030, Ocak 2013.
- [5] M. Ersoy, *Dünya Enerji Konseyi Türk Milli komitesi Temiz kömür teknolojileri kitabı*, Ankara, 2010, sf. 64-100.
- [6] Anonymous. (2016). <http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Petrol> (on-line access on 10 Feb, 2016).
- [7] Anonymous. (2016). <https://www.worldenergy.org/>. (on-line access on 20Apr, 2016).
- [8] Y. G. Wang, X. Y. Wei, P. Li, Z. M. Zong, Z. H. Ni, X. E. Han, *Mechanism analysis for supercritical ethanolysis of Huolinguole lignite*, **J. Fuel Chem Technol**, 3:40 (2012), 6-263.
- [9] Anonymous. (2016). <http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Komur> (on-line access on 30 March, 2016).
- [10] IEA (International Energy Agency). 2014c. Coal Information 2014. Paris.
- [11] T.C Türkiye Taşkömürü Kurumu Genel Müdürlüğü, Taşkömürü Sektör Raporu, Mayıs, 2014.
- [12] Hüseyin Karaca. "Katalizör emdirme yöntemi ile bazıtürk linyitlerinin sıvılaştırılması" Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Türkiye, 1998.
- [13] L. Ballice and R. Reimert, *Temperature-Programmed Co-Pyrolysis Of Turkish Lignite With Polypropylene*, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 65:2 (2002) 207-219.
- [14] Cemil Koyunoğlu. "Elbistan linyiti ve Biyokütlenin katalitik koşullarda birlikte sıvılaştırılması" Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi Türkiye, 2010.
- [15] Ali Taşdemir. "Kömür flotasyonun da yeni tekniklerin uygulanabilirliğinin araştırılması" Yüksek Lisans tezi, İstanbul Üniversitesi Türkiye, 2007.
- [16] Tayfun Hüyükpınar. "Çeşitli organik asit çözeltileri ve Sub-kritik su kullanılarak bazı Türk kömürlerinin Demineralizasyon ve Desülfürizasyonu" Yüksek Lisans tezi, Çukurova Üniversitesi Türkiye, 2010.
- [17] E. Giray ve S. Tahmazoğlu, *Kömürde bulunan oksijenli fonksiyonel grupların temiz kömür hazırlanmasında etkilerinin araştırılması*, **Ç. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Cilt**, (2010).
- [18] Z.K. Telli, *Yakıtlar ve Yanma*, Palme, Ankara, 1998, 2-6.
- [19] J.G. Speight, *The chemistry and technology of coal*, first ed. Marcel Dekker, INC, New York, 1983, p. 4-19.
- [20] C.R. Ward, *Analysis and significance of mineral matter in coal seams*, **Int. J.Coal Geol.**, 50:1-4 (2002) 135-168.
- [21] G. Erbatur, A.F. Gaines, M.A. Hoşcan, Y. Yürüm. S. İçli, T. Wirthlin. *Pyridine extracts of solid fuels*, **Fuel**, (1979) 121-131.

- [22] P.H. Given, 1960, **Fuel**, 39, 147.
- [23] W. Wiser, 1968, **Fuel**, 47, 475.
- [24] J. H. Shinn, *From coal to single-stage and two stage products: a reactive model of coal structure*, **Fuel**, 63, 1984, 1187.
- [25] Özgür Sönmez. "*Kömür ve maseral gruplarının çeşitli çözücülerde şişme davranışları ve sıvılaştırma üzerine etkileri*" Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Türkiye, 2006.
- [26] Devlet Planlama Teşkilatı (DPT), "Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Elektrik Enerjisi Özel İhtisas Komisyonu Raporu", DPT: 2569 - ÖİK: 585, Ankara, 2001.
- [27] Muharrem Ersin. "*Türkiye'de linyit kömürlerinin enerji kaynağı olarak önemi*" Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Türkiye, 2006.
- [28] T.M.M.O.B , "Temiz Kömür Teknolojileri ve Yakma Teknikleri Semineri", 2007, Bülten 114, sf. 63.
- [29] J.A. Lepinski, U.S-India Coal Working Group Meeting, Washington, DC, Nov. 18, (2005), pp. 3-11.
- [30] A.M. Carpenter, *Switching to cheaper coal for power generation*, **IEA Coal Res.** (1998).
- [31] G. Tomlinson, D. Gray, M. Neuworth, The impact of rank-related coal properties on the response of coal to continuous direct liquefaction processes, Proc. International conference on Coal Science, Sydney, 28-31 Ekim 1985, s. 3.
- [32] A.V. Akkaya, E. Akkaya Koca, A. Dağdaş, Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Çevresel Açından Değerlendirilmesi, IV. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu Bildiri Kitabı Cilt I, Su Vakfı Yayınları, İstanbul, 16-18 Ekim, 2002.
- [33] E.C. Mangold, M. A. Muradaz, R. P. Ouellette, O. G. Farah, P. N. Cheremisinoff, *Coal liquefaction and gasification Technologies*, **Ann Arbor Science Publishers**, Inc. Michigan, 1982.
- [34] M.G. Thomas, Direct liquefaction, chapter G. Geo Energy Technology Department, Process Research Division, Albuquerque, New Mexico, 1984, 231-232.
- [35] S. Pişkin, O. Kural, Kömürlerin Sıvılaştırılması. Kömür Kimyası ve Teknolojisi, İstanbul, 1988, s. 411.
- [36] K. Ceylan and M. Z. Küçük, *Effectiveness of the dense medium and the froth flotation methods in cleaning some Turkish lignites*, **Energy Conversion and Management**, Volume 45, Issues 9–10, June 2004, Pages 1407-1418.
- [37] S. Küçükbayrak, F. Karaosmanoğlu, A. Ersoy Meriçboyu, "Biyokütle Enerjisi", Termodinamik Dergisi, Sayı 22, Haziran 1994, 23-25.
- [38] R. W. Coughlin, F. Davoudzadeh, *Coliquefaction of lignin and bituminous coal*, **J. Fuel**, 65, (1986) 95-106.
- [39] L. Xiao-hong, M. A. Jiang-shan, X.U.E. Yan-li, Wen-ying, L.I., *Properties of semi-coke from co-pyrolysis of lignite and direct liquefaction residue of Shendong coal*, **J. Fuel Chem. Technol**, 43:11 (2015) 1281-1286.
- [40] F. Karaca, E. Bolat, *Coprocessing of a Turkish lignite with acellulosic waste material 2. The effect of coprocessing on liquefaction yields at different reaction pressures and sawdust/lignite ratios*, **Fuel Process. Technol.** 75 (2002) 109–116.

- [41] A. H. Stiller, D. B. Dadyburjor, J. Wann, D. Tian, J.W. Zondlo, *Co-processing of agricultural with coal and biomass waste*, **Fuel Process. Technol.** 49 (1996) 167–175.
- [42] E. I Arslan, S. Aslan, M. Topal, U. İpek, *Biyokütle Yetiştiriciliği, I. Türkiye İklim Değişikliği Kongresi– TİKDEK 2007*, İTÜ, İstanbul, 11-13 Nisan, 2007.
- [43] Anonymous. (2016). http://www.eie.gov.tr/yenilenebilir/biyokutle_enerjisi.aspx (on-line Access on 12 Apr, 2016).
- [44] F. Taner, B. Halisdemir, E. Pehlivan, İ. Ardic, *Türkiye’de biyokütle potansiyeli ve enerjisi*, V. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, Ekim-2003, 612-613.
- [45] T.C Enerji ve Tabii kaynaklar Bakanlığı, *Türkiyenin yenilenebilir Enerji Stratejisi ve Politikaları*, 2015.
- [46] Anonymous. (2016). <http://bepa.yegm.gov.tr/> (on-line Access on 12 Apr, 2016).
- [47] Anonymous. (2016). <http://www.elektrikport.com/teknik-kutuphane/yesilden-gelen-enerji-biyokutle2-bolum/8571#ad-image-0> (on-line Access on 12 Apr, 2016).
- [48] T.Minovva, T.Kondo, ve S.T.Sudirjo, *Thermochemical Liquefaction of Indonesian Biomass Residues*, **Biomass and Bioenergy**, 14(5/6) (1998) 517-524.
- [49] S.Yaman, M.Şahan, H.Haykırı-Açma, K.Şeşen ve Küçükbayrak, S., *Production of fuel briquettes from olive refuse and paper mill waste*, **Fuel Processing Technology**, 68, (2000) 23-31.
- [50] M.R. Turetsky, B. Benscoter, S. Page, G. Rein, G. R. van der Werf, **A. Watts, Nat. Geosci.** 8 (2015) 11–14.
- [51] G. Rein, S. Cohen, A. Simeoni, *Proc. Combust. Inst.* 32 (2009) 2489–2496.
- [52] A. Hinwood, C. Rodriguez, *Potential health impacts associated with peat smoke: a review*, *Journal of the Royal Society of Western Australia*, 88, (2005), 133–138.
- [53] P. C. Luciane Romão, J. R. Lead, J. C. Rocha, L. Camargo de Oliveira, André H. Rosa, André G. R. Mendonça and Adauto de Souza Ribeiro *Structure and Properties of Brazilian Peat: Analysis by Spectroscopy and Microscopy* **J. Braz. Chem. Soc**, 18:4 (2007) 714-720.
- [54] P. Rydelek, *Application of Scanning Electron Microscope (SEM) in Peat Studies*, **Polish J. Environ. Stud**, 15:5 (2006) 117 – 121.
- [55] R.A.J. Wüst, R. M. Bustin, *Opaline and Al-Si phytolits from a tropical mire system of West Malaysia: abundance, habit, elemental composition, preservation and significance*, **Chemical Geology**, 20 (2003) 267.
- [56] G. Tuncer, M. F. Eskibalci, *Türkiye Enerji Hammaddeleri Potansiyelinin değerlendirilebilirliği*, İstanbul Üniv. Müh. Fak. Yerbilimleri Dergisi, C.16, S.1, 2003 81 - 92.
- [57] V. Leroy-Cancellieri, D. Cancellieri, E. Leoni, A. Simeoni, A.I. Filkov, *Energetic potancial and kinetic behavior of peats*, **J. Therm. Anal. Calorim.**, 117 (2014) 1497–1508.
- [58] J. Tolonen, *Revue de l’énergie* (2000).
- [59] T.C. Doğu Akdeniz Zeytin Birliği, (2010). *Akdeniz Bölgesi’nde Zeytinciliğin Bugünkü Durumu ve Öneriler*.

- [60] S. Dermechea, M. Nadoura, C. Larrocheb, F. Moulti-Mati, P. Michaud, *Olive mill wastes: Biochemical characterizations and valorization strategies*, **Process Biochemistry**, 48 (2013) 1532–1552.
- [61] A.T.Atimtaya and H. Topal, *Co-combustion of olive cake with lignite coal in a circulating fluidized bed*, **Fuel**, 83 (2004) 859–867.
- [62] R.Zanzi, K.Sjörstörn, E.Brörnbom, *Rapid Pyrolysis of Agricultural Residues at High Temperatures Biomass and Bioenergy*, January, 2001,
- [63] M.Abu-Quadis, G.Okasha, *Diesel Fuel and Olive Cake Slurry :Atomization and Combustion Performance* , **Applied Energy**, vol 54, 1996, s. 315-326.
- [64] C. Elias, A. Paris, A. Fokaides, *review of olive mill solid wastes to energy utilization techniques*, **Waste Management**, 49 (2016) 346–363.
- [65] Anonymous. (2016). Turkish Statistical Institute, Turkstat. Available from <http://www.turkstat.gov.tr>
- [66] A. E. Putun, B. B. Uzun, E. Apaydin, E. Putun, *Bio-oil from olive oil industry wastes: pyrolysis of olive residue under different conditions*, **Fuel Process Technol**, 87 (2005) 25–32.
- [67] T. Sonobe, N. Worasuwannarak, S. Pipatmanomai, *Synergies in co-pyrolysis of Thai lignite and corncob*, **Fuel Processing Technology**, 89 (2008) 1371-1378.
- [68] H. Shui, C. Shan, Z. Cai, Z. Wang, Z. Lei, S. Ren, C. Pan, *Co-liquefaction behavior of a sub-bituminous coal and sawdust*, **Energy**, 36 (2011) 6645-6650.
- [69] B. Wang, Y. Huang, Jinjun Zhang, *Hydrothermal liquefaction of lignite, Wheat straw and plastic waste in sub-critical water for oil: Product distribution*, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 110, (2014), 382-389.
- [70] Z. Fan, X. Deping, W. Yonggang, G. Xiangkun, X. Long, F. Maohong, *The effects of cornstalk addition on the product distribution and yields and reaction kinetics of lignite liquefaction*, **Applied Energy**, 130 (2014) 1–6.
- [71] H. Qiongqiong, W. Keji, A. Hoadley, H.Yeasmin, Z. Miao, *TG–GC–MS study of volatile products from Shengli lignite pyrolysis*, **Fuel**, 156 (2015) 121-128.
- [72] Xiaohong Li, Yanli Xue, Jie Feng, Qun Yi, Wenying Li, Xiaofen Guo, Ke Liu, *Co-pyrolysis of lignite and Shendong coal direct liquefaction residue*, **Fuel**, 144 (2015) 342-348.
- [73] H. Sutcu, *Pyrolysis by thermogravimetric analysis of blends of peat with coals of different characteristics and biomass*, **Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers**, 38 (2007) 245–249.
- [74] Y.Duan, W. Baoxiang, H. Jinxian, S. Tao, *Characterization of gases and solid residues from closed system pyrolysis of peat and coals at two heating rates*, **Fuel**, 90 (2011) 974–979.
- [75] K. Jae Kwan , L.Hyun Dong, K. Hyoung Suk, P. Ho Young, K.Sung Chul, *Combustion possibility of low rank Russian peat as a blended fuel of pulverized coal fired power plant*, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 20 (2014) 1752-1760.
- [76] Y. Jiuling, C. Haixiang, Z. Weitao, Z. Jianjun, *TG–FTIR–MS study of pyrolysis products evolving from peat*, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 117 (2016) 296-309.

- [77] L. Armesto, A. Bahillo, A. Cabanillas, K. Veijonenb, J. Otero, A. Plumedc, L. Salvador, *Co-combustion of coal and olive oil industry residues in fluidised bed*, **Fuel**, 82 (2003) 993–1000.
- [78] A. Rui Neto, P. Filomena, F. Carlos, M. Dias, I. Gulyurtlu, M.A.A. Matos, I. Cabrita, *Fluidised bed co-gasification of coal and olive oil industry wastes*, **Fuel**, 84 (2005) 1635–1644.
- [79] Anonymous. (2015). <http://hbogm.meb.gov.tr/modulerprogramlar/kursprogramlari/kimya/moduller/ReaktorKullanma>. (on-line access On 28 March. 2015).
- [80] A.K.Coker, *Modelling of Chemical Kinetics and Reactor Design*, Texas, (2001), sf. 220-221.
- [81] C. H. Fuchsman, *Peat - Industrial Chemistry and Technology*, **Academic Press**, (1989) 279.
- [82] K. Ohenoja, P. Tanskanen, O. Peltosaari, V. Wigren, J. Österbacka, M. Illikainen, *Effect of particle size distribution on the self-hardening property of biomass-peat fly ash from a bubbling fluidized bed combustion*, **Fuel Processing Technology**, 148 (2016) 60-66.
- [83] M. Bengtsson, *Kvaveforeningar i kol, torv och oljor- Litteraturstudie (Nitrogen components in coal, peat and petroleum - Literature review)*, Royal Institution of Technology, Stockholm, Department of Heat Technology, Report no. SVF-325, Stockholm, 1988.
- [84] L. Hanning, S. Hurley, X. Chunbao (Charles), *Liquefactions of peat in supercritical water with a novel iron catalyst*, **Fuel**, 90, (2011), 412–420
- [85] C. Xu, N. Lad, *Production of heavy oils with high caloric values by directliquefaction of woody biomass in sub-/near-critical water*, **Energy Fuels**, 22 (2008) 42-635.
- [86] Y. Qu, X. Wei, C. Zhong, *Experimental study on the direct liquefaction of Canninghamia lanceolata in water*, **Energy**, 28 (2003) 597–606.
- [87] Y.F. Luo, W.H. Li, *X-ray diffraction analysis on the different macerals of several low-to-medium metamorphic grade coals*, **J. China Coal Soc**, 29 (2004) 338–341.
- [88] M.Ö. Uçurum, Y. Toraman, T. Depci, E. Yoğurtçuoğlu, *A Study on Characterization and Use of Flotation to Separate Unburned Carbon in Bottom Ash from Çayırhan Power Plant*, **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, 33:6 (2011) 562-574.
- [89] S. Ural, *Quantification of crystalline (mineral) matter in some Turkish coals using interactive Rietveld-based X-ray diffractometry*. **Intl. J. Coal Geol.** 71 (2007) 176–184.
- [90] A. I. Karayiğit, T. Onacak, R. A. Gayer, S. Goldsmith, *Mineralogy and geochemistry of feed coals and their combustion residues from the Çayırhan power plant*, **Appl. Geochem**, 16 (2001) 911–919.
- [91] A. Ishikawa, S. Kuga, T. Okano *Determination of parameters in mechanical model for cellulose III fibre*, **Polymer**, 39 (1998) 8-1875.
- [92] C. Lievens, D. H. Ci, Y. Bai, L. Ma, R. Zhang, J.Y. Chen, et al. *A study of slow pyrolysis of one low rank coal via pyrolysis-GC/MS*, **Fuel Process Technol**, 116 (2013) 85–93.
- [93] M. W. Haenel, *Recent progress in coal structure research*, **Fuel**, 71(11):12 (1992) 11–23.

- [94] G.R. Rose, R.F. Zabransky, L.M. Stock, C. Huang, V.R. Srinivas, K. Tse., *The preparation and pyrolysis of O-benzylated and C-benzylated Illinois No-6 coal*, **Fuel**, 63(10) (1984) 46-1339.
- [95] G. Özbayoğlu, T. Depci, N. Ataman, *Effect of Microwave Radiation on Coal Flotation*, **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, 31:6 (2009) 492-499.
- [96] M. Mastalerz, R. M. Bustin, *Electron microprobe and micro FTIR analyses applied to maceral chemistry. Intl*, **J. Coal Geology**, 24 (1993) 333–345.
- [97] P.C. Painter, M. Sobkowiak, J. Youtcheff, *FT-IR study of hydrogen bonding in coal*, **Fuel**, 66 (1987) 973.
- [98] D. J. M. Hayes, M. H. B. Hayes, J. J. Leahy, *Analysis of the lignocellulosic components of peat samples with development of near infrared spectroscopy models for rapid quantitative predictions*, **Fuel**, 150 (2015) 261–268.
- [99] A. León-Torres, M. Eduardo Cuerda-Correa, C. Fernández-González, M. F. Alexandre Franco, V. Gómez-Serrano *On the use of a natural peat for the removal of Cr (VI) from aqueous solutions*, **Journal of Colloid and Interface Science**, 386 (2012) 325–332.
- [100] P. Bartocci, M. D. Amico, N. Moricom, G. Bidini, F. Fantozzi, *Pyrolysis of olive stone for energy purposes*, **Energy Procedia**, 82 (2015) 374-380.
- [101] C. Lievens, D. H. Ci, Y. Bai, L. Ma, R. Zhang, J.Y. Chen, et al. *A study of slow pyrolysis of one low rank coal via pyrolysis-GC/MS*, **Fuel Process Technol**, 116 (2013) 85–93.
- [102] J. Gülen, S. Toprak, S. Pişkin, *Batı Türkiye kömürlerine ait bazı karakteristik özellikler*, **Karaelmas Science and Engineering Journal**, 2:1 (2012) 27-33.
- [103] K. O. Ioannis, M. Perraki, T. Nikolaos, P. Theodora, J. F. Manfred, A. Prodromos, R. Werner, *A comparative study on structural differences of xylite and matrix lignite lithotypes by means of FT-IR, XRD, SEM and TGA analyses: An example from the Neogene Greek lignite deposits*, **International Journal of Coal Geology**, 115 (2013) 1–12.
- [104] I. Kostova and A. Zdravkov, *Organic petrology, mineralogy and depositional environment of the Kipra lignite seam, Maritza-West basin, Bulgaria* **International Journal of Coal Geology**, 71 (2007) 527–541.
- [105] J. Kortenski, and I. Kostova, *Occurrence and morphology of pyrite in Bulgarian coals*, **International Journal of Coal Geology**, 29 (1996) 273–290.
- [106] C. Bakisgan, A. G. Dumanli, Y. Yürüm, *Trace elements in Turkish biomass fuels: Ashes of wheat straw, olive bagasse and hazelnut shell*, **Fuel**. 88 (2009) 1842–1851.
- [107] W. Baofeng, H. Yaru, Z. Jinjun, *Hydrothermal liquefaction of lignite, wheat straw and plastic waste in sub-critical water for oil: Produc distrubution*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, J. Analytical and Applied Pyrolysis, 110 (2014) 382-389.
- [108] L. Aguiar, F. Marquez-Montesinos, A. Gonzalo, J. L. Sanchez, J. Arauzo, *Influence of temperature and particle size on the fixed bed pyrolysis of orange peel residues*, **J. Anal. Appl. Pyrol.** 83 (2008) 124–130.
- [109] D. Vamvuka, E. Karkaras,. E. Kastanaki, P. Grammelis, *Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite*, **Fuel**, 82 (2003) 1949-1960.

- [110] L. Shi, Z.Y. Liu, Q.L. Liu, X.J. Guo, W.Z. Wu, *Pyrolysis behavior and bonding information of coal-a TGA study*, **Fuel Process Technol**, 108 (2013) 32-125.
- [111] A. Arenillas, A. Jimenez, F. Rubiera, J.J. Pis, M.J. Cuesta, M.J. Iglesias, et al. *Thermal behaviour during the pyrolysis of low rank perhydrous coal*. **J. Anal Appl Pyrol**, 68:69 (2003) 85-371.
- [112] Q. Liu, S.Y. Wang, Y. Zheng, Z.Y. Luo, K.F. Cen, *Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG–FTIR analysis*, **J. Anal Appl Pyrol**, 82(1) (2008) 7-170.
- [113] S. Hu, A. Jess, M. H. Xu, *Kinetic study of Chinese biomass slow pyrolysis: comparison of different kinetic models*, **Fuel**, 86 (2007) 2778–2788.
- [114] T. Fisher, M. Hajaligol, B. Waymack, D. Kellogg, *Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials*, **J. Anal. Appl. Pyrol.** 62 (2003) 331–349.
- [115] R Font, J. Molto, A. Galvez, M. D. Rey, *Kinetic study of the pyrolysis and combustion of tomato plant*, **J. Anal. Appl. Pyrol.** 85 (2009) 268–275.
- [116] H. B. Vuthaluru, *Investigations into the Pyrolytic Behaviour of Coal/Biomass Blends Using Thermogravimetric Analysis*, **Bioresour. Technol**, 92 (2004) 187.
- [117] Y.Güldoğan, T.Durusoy and T.Bozdemir *Pyrolysis kinetics of blends of Tunçbilek lignite with Denizli peat*, *Thermochimica Acta* (1999) 75-81.
- [118] B. Akash, C. Muchmore, S. Lalvani, *Coliquefaction of coal and newsprint-derived lignin*, **Fuel Process Technol**, 37 (1994) 10-203.
- [119] S. B. Lalvani, C. B. Muchmore, J. A. Koropchak, B. Akash, R. P. Chavez, *Coal liquefaction in lignin-derived liquids under low severity conditions*, **Fuel**, 70 (1991) 8-1433.
- [120] D. Cancellieri, V. Leroy-Cancellieri, E. Leoni, A. Simeoni, A. Y. Kuzin, A. I. Filkov, G. Rein, *Kinetic investigation on the smouldering combustion of boreal peat*, **Fuel**, 93 (2012) 479–485.
- [121] D.K. Park, S.D. Kim, S.H. Lee, J.G. Lee, *Co-pyrolysis characteristics of sawdust and coal blend in a TGA and a fixed bed reactor*, **Bioresour Technol**, 101:15 (2010) 6151- 6156.
- [122] D. C. Figueroa Murcia, M. Rivolta Hernández, R. Gupta, A. De Klerk, *Solvent extraction of coal at low temperature: Influence of time and particle size. Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div*, **Fuel Chem**, 56 :2 (2011) 304–305.
- [123] Y. Sekine, K. Ishikawa, E. Kikuchi, M. Matsukata, A. Akimoto, *Reactivity and structural change of coal char during steam gasification*, **Fuel**, 85 (2006) 122-126.
- [124] N. Ellis, M. S. Masnadi, D. G. Roberts, M. A. Kochanek, A. Y. Ilyushechkin, *Mineral matter interactions during co-pyrolysis of coal and biomass and their impact on intrinsic char co-gasification reactivity*, **Chemical Engineering Journal**, 279 (2015) 402-408.
- [125] Nathan Y. Shoval S. Shriki D. Panzer G. (2010). *Amorphous and short-ordered phase in coal fly ash*, Report: GSI /03/, Jerusalem.
- [126] J. L. Fernandez-Turiel, A. Georgakopoulos, D. Gimeno, G. Papastergios, N. Kolovos, *Ash deposition in a pulverized coal-fired power plant after highcalcium lignite combustion*, **Energy Fuels**, 18 (2004) 1512–1518.
- [127] Y. Jingchong, B. Zonqing, L. Wen, B. Jin, *Direct liquefaction of a Chinese brown coal and CO₂ gasification of the residues*, **Fuel**, 136 (2014) 280–286.

- [128] M. Jiang, R. Zhou, J. Hu, F. Wang, J. Wang, *Calcium-promoted catalytic activity of potassium carbonate for steam gasification of coal char: influences of calcium species*, **Fuel**, 99 (2012) 64–71.
- [129] L. Liang, Y. Quan, W. Shiyong, S. Huang, W. Youqing, G. Jinsheng, *Co-liquefaction behavior of corn straw and Shengli lignite*, **Journal of the Energy Institute**, (2015) 1-11.
- [130] K. Shi-Gang, Z. Zhi-Min, S. Heng-Fu, W. Zhi-Cai, X. Yong, *Comparison of catalytic hydroliquefaction of Xiaolongtan lignite over FeS, FeS+ and SO₄ - /ZrO₂*, **Energy**, 36 (2011) 41-45.
- [131] L. Li, S. Huang, S. Wu, Y. Wu, J. Gao, J. Gu, X. Qin, *Fuel properties and chemical compositions of the tar produced from a 5 MW industrial biomass gasification power generation plant*, **J. Energy Inst**, 88 (2015) 126-35.
- [132] Z. Wang, H. Shui, C. Pan, L. Li, S. Ren, Z. Lei, S. Kang, C. Wei, J. Hu, *Structural characterization of the thermal extracts of lignite*, **Fuel Process, Technol**, 120 (2014) 5-8.
- [133] V. Benavente, A. Fullana, *Torrefaction of olive mill waste*, **Biomass and Bioenergy**, 73 (2015) 186-194.
- [134] J.G. Speight, *The chemistry and technology of coal*, **2nd ed.** NY, **Marcel Dekker, Inc**, 1994 334–56.
- [135] S. Methakhup, S. Ngamprasertsith, P. Prasassarakich, *Improvement of oil yield and its distribution from coal extraction using sulfide catalysts*, **Fuel**, 86 (2007) 2485-2490.
- [136] T. Katoh, K.Ouchi, **Fuel**, 66 (1987) 58–69.
- [137] S.V. Raju and N.Mathur, *Rajasthan lignite as a source of unconventional oil*, **Current Science**, Vol. 104, No:6, 201.
- [138] A. Sinag, A. Kruse, V. Schwarzkopf, *Key compounds of the hydropyrolysis of glucose in supercritical water in the presence of K₂CO₃*, **Ind Eng Chem Res**, 42:35 (2003) 19–21.
- [139] L.E. McClymont, E. M. Bingham, C. J. Nott, F. M. Chambers, R. D. Pancost, R. P. Evershed, *Pyrolysis GC–MS as a rapid screening tool for determination of peat-forming plant composition in cores from ombrotrophic peat*, **Organic Geochemistry**, 42 (2011) 1420–1435.
- [140] M. N. Islam, M.R.A. Beg, *The fuel properties of pyrolysis liquid derived from urban solid wastes in Bangladesh*, **Bioresour. Technol**, 92 (2004) 181– 186.
- [141] D. Mohan, C. U. Pittman, P.H. Steele, *Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review*, **Energ. Fuel**, 20 (2006) 848–889.
- [142] L. I. Darvell, J. M. Jones, B. Gudka, X.. C. Baxter, A. Saddawi, A. Williams, A. Malmgren, *Combustion properties of some power station biomass fuels*, **Fuel**, 89 (2010) 2881-2890.
- [143] İ. Demiral, S. Şensoz, *The effects of different catalysts on the pyrolysis of industrial wastes (olive and hazelnut bagasse)*, **Bioresource Technology**, 99 (2008) 8002–8007.
- [144] A. Demirbas, M. Balat, *Coal desulfurization via different methods*, **Energy Sources**, 26 (2004) 541-550.
- [145] S. T. Srinivas, A. K. Dalai, N. N. Bakhshi, *Thermal and catalytic upgrading of a biomass derived oil in a dual reactor system*, **Can. J. Chem. Eng**, 78 (2000) 343–354.
- [146] P. T. Williams, H. M. Chishti, *Two stage pyrolysis of oil shale using a zeolite Catalyst*, **J. Anal. Appl. Pyrol.** 55 (2000) 217–234.
- [147] P. T. Williams, N. Nugranad, *Comparison of products from the pyrolysis and*

- catalytic pyrolysis of rice husks*, **Energy**, 25 (2000) 493–513.
- [148] H. Zhou, C. Zhen-yi, S. Heng-fu, L. Zhi-ping, W. Zhi-cai, L. Hai-ping, *Co-liquefaction properties of Shenfu coal and rice straw*, **J. Fuel Chem. Technol**, 39:10 (2011) 721-727.
- [149] W. Yan, Y. Chen, *Experimental study on co-pyrolysis characteristics of lignite mixed with biomass mixture*, **Journal of Power Engineering**, 26:6 (2006) 865–893.
- [150] P. Altieri, R. Coughlin, *Characterization of products formed during coliquefaction of lignin and bituminous coal at 400 °C*, **Energy Fuels**, 1:3 (1987) 253–256.
- [151] C. Wang, J. Pan, j. Li, Z. Yang, *Comparative studies of products produced from four different biomass samples via deoxy-liquefaction.*, **Bioresour. Technol.**, 99 (2008) 2778-2786.



7. EKLER

EK A. Linyit Sıvılaştırma Ürünü Yağların GC-MS Analizi ve Tespit Edilen Bileşikler

Çizelge A.1 -20; +35 mesh Elbistan linyiti (L1)

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Muhtemel Bileşik Adı	Molekül Formülü	Toplamdaki Miktar (Bolluk %)
2-A	25,634	Naftalen, 1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₀ H ₁₂	40,96
3	26,670	2-Etil-2,3-dihidro	C ₁₁ H ₁₄	0,19
4	26,950	Naftalen, 1,2,3,4-tetrahidro-5-metil	C ₁₁ H ₁₄	0,24
5-B	27,648	Naftalen, 1,2-dihidro	C ₁₀ H ₁₀	0,43
6	28,466	Naftalen, 1,2,3,4-tetrahidro-6-metil	C ₁₁ H ₁₄	0,19
7-C	29,616	Naftalen,1-etil-1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₂ H ₁₆	0,36
8-D	31,436	Naftalen	C ₁₀ H ₈	18,64
9-E	32,615	Naftalen, 1,2,3,4-tetrahidro-1-propil	C ₁₃ H ₁₈	0,42
10-F	35,831	Naftalen, 1-metil	C ₁₁ H ₁₀	0,28
11-G	37,450	Naftalen 2-metil	C ₁₁ H ₁₀	0,64
12-H	38,686	Butil Hidroksi toluen	C ₁₅ H ₂₄ O	2,53
13	41,238	Naftalen, 1-etil	C ₁₂ H ₁₂	0,18
14-K	50,673	1(2H)-Naftalen,3,4-dihidro	C ₁₀ H ₁₀ O	0,39
15	53,260	Fenol,2-etil-4-metil	C ₉ H ₁₂ O	0,21
16	54,736	Fenol,4-etil	C ₈ H ₁₀ O	0,11
17	56,132	1-Naftanel, 1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₀ H ₁₂ O	0,52
20-L	58,856	2-Nafthalenol,1,2,3,4-Tetrahydro	C ₁₀ H ₁₂ O	0,07
24	63,342	Benzen,1,4-Dimetil	C ₁₀ H ₁₄	0,51
25	64,063	Isobutirik asit,pentadesil ester	C ₄ H ₈ O ₂	0,16
42	78,041	1,4,7,10,13,16-Heksaoksasislooktadec-2-Metanol	C ₁₃ H ₂₆ O ₇	0,79
45	80,748	1,2-Benzendicarboksilik Acit	C ₈ H ₆ O ₄	2,20
46-M	82,453	Benzen,1-Etil	C ₆ H ₆	0,56
50-N	89,056	2,2-Binaftalen 1,1 2,2 3,3 4,4-oktahidro	C ₁₂ H ₁₆	1,05
52	94,275	7,8,9,10,11,12-Hekzahidrobenza	C ₁₄ H ₁₆	0,78

Çizelge A.2 -35; +70 mesh Elbistan linyiti (L2)

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Muhtemel Bileşik Adı	Molekül Formülü	Toplamdaki Miktar (Bolluk %)
2-A	25,743	Naftalen, 1,2,3,4-tetrahidro	$C_{10}H_{12}$	52,26
3-B	26,681	2,3,4,5,6,7-Hekzahidro-1H-siklopenta	$C_{11}H_{14}$	0,29
4	26,967	Benzen,(2-metil-1-butan)	$C_{11}H_{14}$	0,40
5-C	27,665	Naftalen, 1,2-dihidro	$C_{10}H_{10}$	0,68
6	28,489	Naftalen, 1,2,3,4-tetrahidro-6-metil	$C_{11}H_{14}$	0,25
7	29,628	Naftalen, 1-etil-1,2,3,4-tetrahidro	$C_{10}H_{12}$	0,54
8-D	31,465	Naftalen	$C_{10}H_8$	22,65
9-E	32,626	Naftalen, 1,2,3,4-tetrahidro-1-propil	$C_{13}H_{18}$	0,69
10-F	35,831	Naftalen, 2-metil	$C_{11}H_{10}$	0,62
11-G	37,450	Naftalen, 2-metil	$C_{11}H_{10}$	1,18
12-H	38,726	Butil Hidroksitoluen	$C_{15}H_{24}O$	6,36
13	41,238	Naftalen,1-etil	$C_{12}H_{12}$	0,38
14-K	50,679	1(2H)-Naftalen,3,4-dihidro	$C_{10}H_{10}O$	0,76
15	53,271	Fenol,3-Etil-5Metil	$C_9H_{12}O$	0,33
16	54,742	Fenol, 4-etil	$C_8H_{10}O$	0,33
17-L	56,144	1-Naftanol, 1,2,3,4-tetrahidro	$C_{10}H_{12}O$	0,93
19	58,043	Fenol,2-propil	$C_9H_{12}O$	0,31
20	58,450	1,1-Bifenil 2-metil	$C_5H_{12}O$	0,38
22	62,913	Tetrahidroksinoksalin	$C_9H_{11}N$	0,51
23	63,342	2,5-Dimetil-6,7-Dihidro-(5H)	$C_9H_{12}N_2$	0,19
26	65,385	6-Metil-4-indanol	$C_{10}H_{12}O$	0,53
31	69,144	1,2-Dihidro-7,12-Dimetilbenza	$C_{20}H_{16}$	0,50
38	82,476	Naftalen,1,2,3,4-tetrahidro	$C_{10}H_{12}$	0,69
39-M	82,911	Naftalen, 1,2,3,4-tetrahidro-1-oktil	$C_{18}H_{28}$	0,61
40-N	89,079	2,2- Binaftalen	$C_{20}H_{14}$	1,48

Çizelge A.3 -100 mesh Elbistan linyiti (L4)

Pik No	Tutulma Süresi (d,k)	Muhtemel Bileşik Adı	Molekül Formülü	Toplamdaki Miktar (Bolluk %)
2	21,531	Benzen,(2-metil-2-propenil)	C ₁₀ H ₁₂	0,26
3-A	25,743	Naftalen, 1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₀ H ₁₂	47,26
4	26,675	2-Etil-2,3-dihidro-1H-inden	C ₁₁ H ₁₄	0,35
5	26,961	Benzen,(2-metil-1-butenil)	C ₁₁ H ₁₄	0,42
6-B	27,660	Naftalen, 1,2-dihidro	C ₁₀ H ₁₀	0,73
7-C	28,483	Naftalen,1,2,3,4-tetrahidro-5-metil	C ₁₁ H ₁₄	0,31
8	29,622	Naftalen,1-Etil-1,2,3,4-Tetrahidro	C ₁₂ H ₁₆	0,55
9-D	31,465	Naftalen	C ₁₀ H ₈	21,82
10-E	32,615	Naftalen, 1,2,3,4-tetrahidro-1-propil	C ₁₃ H ₁₈	0,87
11-F	35,813	Naftalen, 2-metil	C ₁₁ H ₁₀	0,51
12	36,717	1-Butil-1,2,3,4-Tetrahidronaftalen	C ₁₀ H ₁₂	0,32
13-G	37,433	Naftalen,2-metil	C ₁₁ H ₁₀	1,44
14-H	38,709	Butil Hidrotoluen	C ₁₅ H ₂₄ O	6,48
15	41,221	Naftalen,1-etil	C ₁₂ H ₁₂	0,41
16-K	50,662	1(2 H)-Naftalen, 3,4-dihiro	C ₁₀ H ₁₀ O	0,62
17	53,254	Fenol,2-etil-4-metil	C ₉ H ₁₂ O	0,43
18	54,724	Fenol, 3-etil	C ₇ H ₈ O	0,57
20	56,132	1-Naftanol,1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₀ H ₁₂ O	0,46
22	58,026	Fenol,4-Propil	C ₉ H ₁₂ O	0,33
23	58,438	1,1-Bifenil,3-metil	C ₁₃ H ₁₂	0,36
25	61,385	Benzen,Pentametil,1,2,3,4,5-Pentametilbenzen	C ₁₁ H ₁₆	0,26
26-L	61,974	1,1-Bifenil,3,4-dimetil	C ₁₄ H ₁₄	0,18
29	63,548	6-Metil-4-indanol	C ₁₀ H ₁₂ O	0,92
31	65,373	6-Metil-4-indanol	C ₁₀ H ₁₂ O	0,33
42	77,120	Naftalen	C ₁₀ H ₈	0,70
45	82,459	1-Oktil-1,2,3,4-Tetrahidronaftalen	C ₁₈ H ₂₈	1,10
46-M	82,894	Naftalen, 1,2,3,4-tetrahidro-1-oktil	C ₁₈ H ₂₈	0,91
48-N	89,068	2,2-Binaftalen, 1,1 ,2,2 ,3,3 ,4,4-oktahidro	C ₂₀ H ₂₂	1,98
51	95,001	1,2-Binaftalen	C ₂₀ H ₁₄	0,39

EK B. Turba Sıvılaştırma Ürünü Yağların GC-MS Analizi ve Tespit Edilen Bileşikler

Çizelge B.1 -20 mesh +35 mesh Turba (T1)

Pik No	Tutulma Süresi (d,k)	Muhtemel Bileşik Adı	Molekül Formülü	Toplamdaki Miktar (Bolluk %)
1-A	25,623	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₀ H ₁₂	48,91
2	26,653	2-Etil-2,3-dihidro-1H-inden	C ₁₁ H ₁₄	0,28
3	26,939	1H-Inden,2,3-dihidro-2,2-dimetil	C ₁₉ H ₂₈	0,49
4-B	27,637	Naftalin, 1,2-dihidro	C ₁₀ H ₁₀	0,70
5	28,461	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₀ H ₁₂	0,36
6-C	29,605	Naftalin	C ₁₀ H ₈	0,65
7-D	31,425	Naftalin	C ₁₀ H ₈	25,12
8	32,598	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-1-propil	C ₁₃ H ₁₈	0,59
9	35,808	Naftalin,1-metil	C ₁₁ H ₁₀	0,42
10-E	37,416	Naftalin, 2-metil	C ₁₁ H ₁₀	1,37
11-F	38,663	Butil Hidroksitoluen	C ₁₅ H ₂₄ O	3,26
12	41,198	Naftalin,1-etil	C ₁₁ H ₁₀	0,43
13	50,645	1(2h)-Naftanol,3,4-dihidro	C ₁₀ H ₁₀ O	0,59
14	53,243	Fenol,3-etil-5-metil,1-hidroksi-3-metil-5-ethylbenzen	C ₉ H ₁₂ O	0,41
15	54,427	Benzen,1-etil-4-metoksi	C ₉ H ₁₂ O	0,30
16	54,707	Fenol,4-etil	C ₈ H ₁₀	0,38
17	56,121	1-Naftenol,1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₀ H ₁₂ O	0,55
18	58,009	Fenol,4-Propil,4-Propilfenol,1-Hidroksi-4-N-Propilbenzen	C ₉ H ₁₂ O	0,36
19	58,421	1,1-Bifenil,3-metil	C ₁₃ H ₁₂	0,41
20	60,950	Benzaldehid,4-etil,4-Etilbenzaldehyde	C ₉ H ₁₀ O	0,17
21	62,835	Fenol,4-(2-propenil)	C ₉ H ₁₀ O	0,45
22	63,325	Benzen,pentametil	C ₁₁ H ₁₆	0,18
23	63,834	Benzen,heksametil	C ₁₂ H ₁₈	0,51
25	65,367	6-metil-2,3-dihidro	C ₁₀ H ₁₂	0,53
26	65,619	Benzen,Trimetil	C ₉ H ₁₂	0,24
38	82,430	1-Oktıl-1,2,3,4-Tetrahidronaftanel	C ₁₄ H ₂₀	0,84
39	82,859	1-Oktıl-1,2,3,4-Tetrahidronaftanel	C ₁₄ H ₂₀	0,72
40-G	89,022	2,2 -Binaftalin, 1,1 ,2,2 ,3,3 ,4,4-oktahidro	C ₂₀ H ₂₂	1,93

Çizelge B.2 -70 mesh +100 mesh Turba (T3)

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Muhtemel Bileşik Adı	Molekül Formülü	Toplamdaki Miktar (Bolluk %)
2-A	25,617	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₀ H ₁₂	53,82
3	26,939	Naftalin,1,2,3,4-tetrahidro-1-metil	C ₁₁ H ₁₄	0,38
4-B	27,637	Naftalin, 1,2-dihidro	C ₁₀ H ₁₀	0,68
5	29,605	Naftalin, 1-etil-1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₁ H ₁₄	0,45
6-C	31,419	Naftalin	C ₁₀ H ₈	22,28
7	32,603	Naftalin,1,2,3,4-tetrahidro-1-propil	C ₁₃ H ₁₈	0,41
8	35,813	Naftalin,2-metil	C ₁₁ H ₁₀	0,29
9-D	37,433	Naftalin, 1-metil	C ₁₁ H ₁₀	0,94
10-E	38,669	Butil Hidroksi toluen	C ₁₅ H ₂₄ O	4,38
11	50,,651	1(2H)-Naftanol,3,4-dihidro	C ₁₀ H ₁₀ O	0,50
12	53,248	Fenol,2-(1-metiletil)	C ₉ H ₁₂ O	0,33
13	54,433	Benzen,1-etil-4-metoksi	C ₉ H ₁₂ O	0,31
14	54,713	Fenol,4-etil	C ₈ H ₁₀ O	0,35
15	56,126	1-Naftanol,1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₀ H ₁₂ O	0,17
16	56,298	Fenol,Dietil	C ₈ H ₁₀ O	0,15
17	58,015	Fenol,4-Propil,4-Propilfenol	C ₉ H ₁₂ O	0,31
18	58,415	1,1-Bifenil,3-metil	C ₁₃ H ₁₂	0,38
20-F	63,330	Benzen, Pentametil-1,2,3,4,5-Pentametil benzen	C ₁₁ H ₁₆	0,14
21	63,834	Benzene,1-metoksi-4-(1-metil-2-propenil)	C ₁₁ H ₁₄ O	0,45
22	65,373	1,2,3-dihidro-6-metil-1H-Pirolizin	C ₁₀ H ₁₃ NO	0,46
24	66,575	Sislopropan,1,1-dimetil-2-(1-metiletoksi)-3-(1-(1-metiletoksi)-2-feniletinil)	C ₁₈ H ₂₈ O ₂	0,30
25-G	66,815	Octaethylene glycol	C ₁₆ H ₃₄ O ₉	0,30
27	67,931	Trimetil ethan-11,2-trikarboksilat	C ₈ H ₁₂ O ₆	1,48
28-H	68,349	2-(2-Metoksietoksi) etanol	C ₅ H ₁₂ O ₃	0,43
32-K	72,125	18,18- Bi-1,4,7,10,13,16-hekzaoksasiklononadesan	C ₂₆ H ₅₀ O ₁₂	0,29
33-L	78,024	1,4,7,10,13,16-Hekzaoksasiklooktadekan	C ₁₂ H ₂₄ O ₆	0,71
34-M	82,430	1-Oktıl-1,2,3,4-Tetrahidronaftanıl	C ₁₈ H ₂₈	0,90
35	82,871	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-1-oktil	C ₁₈ H ₂₈	0,69
37-N	89,028	2,2 –Binaftalin, 1,1 ,2,2 ,3,3 ,4,4-oktahidro	C ₂₀ H ₂₂	1,98

Çizelge B.3 -100 mesh Turba (T4)

Pik No	Tutulma Süresi (dk.)	Muhtemel Bileşik Adı	Molekül Formülü	Toplamdaki Miktar (Bolluk %)
2-A	7,181	Toluen	C ₇ H ₈	3,15
3	21,520	Benzen,1-ethenil-3-etil	C ₉ H ₁₂	0,18
4-B	25,697	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₀ H ₁₂	37,42
5	26,658	2-Etil-2,3-dihidro1H-inden	C ₁₁ H ₁₂ O	0,34
6	26,944	Benzen,(2-metil-1-butilil)	C ₅ H ₁₂ O	0,58
7-C	27,642	Naftalin, 1,2-dihidro	C ₁₀ H ₁₀	0,90
8	28,472	Naftalin,1,2,3,4-tetrahidro-5-metil	C ₁₁ H ₁₄	0,63
9	29,611	Naftalin, 1-etil-1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₂ H ₁₆	1,04
10	30,103	Naftalin, 5-etil-1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₂ H ₁₆	0,39
11-D	31,442	Naftalin	C ₁₀ H ₈	18,05
12-E	32,598	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-1-propil	C ₁₃ H ₁₈	0,93
13-F	35,790	Naftalin, 1-methyl	C ₁₁ H ₁₀	0,51
14	36,700	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-1-propil	C ₁₃ H ₁₈	0,45
15-G	37,404	Naftalin, 2-methyl	C ₁₁ H ₁₀	1,53
16-H	38,680	Butil Hidroksitoluen	C ₁₅ H ₂₄ O	4,83
17	40,500	Naftalin,2-etil	C ₁₂ H ₁₂	0,27
18	41,186	Naftalin, 2-etil	C ₁₂ H ₁₂	0,48
19	43,498	Fenol,2,4,6-trimetil	C ₉ H ₁₂ O	0,15
20	46,342	Naftalin, 1-propil	C ₁₃ H ₁₄	0,26
21	49,792	Fenol, 3,4-Dimetil	C ₈ H ₁₀ O	0,28
22-K	50,627	1(2 H)-Naftalenon, 3,4-dihidro	C ₁₀ H ₁₀ O	0,99
23-L	53,231	Fenol, 2-(1-metiletil)	C ₉ H ₁₂ O	0,58
24	54,415	Fenol,2-etil-5-metil	C ₉ H ₁₂ O	0,49
25-M	54,696	Fenol, 4-etil	C ₈ H ₁₀ O	0,70
26	54,982	Fenol,3-etil	C ₉ H ₁₂ O	0,17
27-N	56,109	1-Naftanol, 1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₀ H ₁₂ O	0,88
28	56,510	Fenol,3-etil	C ₈ H ₁₀ O	0,28
29	57,505	Fenol,4-(1-metilpropil)	C ₁₁ H ₁₆ O	0,23
30	58,003	Fenol,4-propil	C ₈ H ₁₀ O	0,50
31-O	58,392	1,1-Bifenil, 3-metil	C ₁₃ H ₁₂	0,59
32	58,827	1,2,3,4-Tetrahidro-2,naftol	C ₁₀ H ₁₂ O	0,22
33	59,085	Fenol,2-(1-metiletil)	C ₉ H ₁₂ O	0,21
34	60,275	4-Indanol,6-metil-6-metilindan	C ₁₀ H ₁₂ O	0,13
42	65,362	4-Indanol,6-metil-6-metilindan	C ₁₀ H ₁₂ O	0,65
43	66,237	Naftalin,1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₀ H ₁₂ O	2,05
57	77,103	1-Etil-1,2,3,4-Tetrahidronaftalen	C ₁₁ H ₁₄	0,49
60	82,419	Naftalin,1,2,3,4-tetrahidro-1-Oktil	C ₁₈ H ₂₈	1,38
61-P	82,865	1-Oktil-1,2,3,4-Tetrahidronaftalin	C ₁₈ H ₂₈	1,34
63-R	89,039	2,2 –Binaftalin, 1,1 ,2,2 ,3,3 ,4,4- oktahidro	C ₂₀ H ₂₂	2,85

EK C. Pirina Sıvılaştırma Ürünü Yağların GC-MS Analizi ve Tespit Edilen Bileşikler

Çizelge C.1 -20 mesh +35 mesh Pirina (P1)

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Muhtemel Bileşik Adı	Molekül Formülü	Toplamdaki Miktar (Bolluk %)
1-A	25,571	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₀ H ₁₂	42,40
2	26,922	Naftalin,1,2,3,4-tetrahidro-1-metil	C ₁₁ H ₁₄	0,47
3-B	27,620	Napthalene, 1,2-dihydro	C ₁₀ H ₁₀	0,55
4-C	29,588	Naftalin, 1-ethyl-1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₂ H ₁₆	0,75
5	30,069	Naftalin,1,2,3,4-tetrahidro-5-metil	C ₁₁ H ₁₄	0,26
6-D	31,396	Naftalin	C ₁₀ H ₈	21,84
7-E	32,581	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-1-propil	C ₁₃ H ₁₈	0,60
8-F	35,773	Naftalin, 2-metil	C ₁₁ H ₁₀	1,02
9	37,393	Naftalin,1-metil	C ₁₁ H ₁₀	1,38
10-G	38,623	Butylated Hydroxytoluene	C ₁₅ H ₂₄ O	1,25
11	41,163	Naftalin, 1-etil	C ₁₁ H ₁₀	0,53
12	50,610	1(2H)-Naftalen,3,4-dihidro	C ₁₀ H ₁₀ O	0,74
13	53,220	2-Etil-6-Metilfenol,6-Etil	C ₉ H ₁₂ O	0,38
14	54,702	Fenol,3-etil	C ₉ H ₁₂ O	0,54
15-H	56,098	1-Naphthalenol, 1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₀ H ₁₂ O	0,63
16	57,500	Fenol,4-(1-metilpropil)	C ₉ H ₁₂ O	0,42
17	58,015	1,3-Sislopentadin,5,5-dimetil	C ₇ H ₁₀	0,32
18	58,398	1,1-Bifenil,3-metil	C ₁₃ H ₁₂	0,61
20	60,927	1-H-Inden-1-ol,2,3-Dihidro-2,3-Dihidro-1H-Inden-1-ol,Indan-1-ol,1-Hidroksihidridinden	C ₉ H ₁₂ O	0,22
21	61,328	1,4-Hidronaftalin	C ₁₀ H ₁₀	0,35
22	62,884	1H-Inden-5-ol,2,3-dihidro-5Hidroksihidridinden	C ₉ H ₁₀ O	0,49
23	63,325	Benzen,Pentametil-1,2,3,4,5-Pentametilbenzen	C ₁₁ H ₁₆	0,57
24	63,805	Asetonaftalin	C ₃ H ₆ O	0,87
27	65,350	6-Metil-4-indanol,1H-Inden-4-ol,2,3-dihidro-6-metil	C ₁₀ H ₁₂ O	0,65
29-K	67,691	1,4,7,10,13-Benzopentaoxacyclopentadecin, tetradecahydro	C ₁₄ H ₂₆ O ₅	2,37
32-L	68,932	Perylene, 1,2,3,7,8,9-Hexahydro	C ₂₀ H ₁₈	3,08
35-M	71,553	Ethylene oxide Heptamer	C ₂ H ₄ O	1,29
37-N	72,663	Anthracene, 1-metil	C ₁₅ H ₁₂	0,30
39-O	77,967	1 H-Tetrazole, 1-ethyl-5-phenyl	C ₇ H ₆ N ₄	1,46
40-P	79,409	Benzo pyrene, 4,5-dihidro	C ₂₀ H ₁₄ O ₂	1,12
42-R	82,831	2-Methoxyphenylacetylene, 1-Ethynyl-2-methoxybenzene	C ₉ H ₈ O	0,56
44-S	88,971	2,2-BiNaftalin, 1,1,2,2,3,3,4,4-octahydro	C ₂₀ H ₂₂	1,81

Çizelge C.2 -35 mesh +70 mesh Pirina (P2)

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Muhtemel Bileşik Adı	Molekül Formülü	Toplamdaki Miktar (Bolluk %)
2-A	25,708	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₀ H ₁₂	42,61
3	26,241	Piridin,5-etil-2-metil	C ₈ H ₁₁ N	0,22
4	26,652	Benzen,1-pentenil	C ₁₁ H ₁₄	0,34
5	26,939	1H-Inden,2,3-dihidro-2,2-dimetil	C ₉ H ₁₀ O	0,65
6-B	27,637	Naphthalene, 1,2-dihydro	C ₁₀ H ₁₀	0,87
7	28,461	Naftalin,1,2,3,4-tetrahidro-5-metil	C ₁₁ H ₁₄	0,33
8-C	29,605	1 H-Indene, 2,3-dihidro-4-propil	C ₁₂ H ₁₆	1,51
9	30,086	Naftalin,1,2,3,4-tetrahidro-5-metil	C ₁₁ H ₁₄	0,43
10-D	31,436	Naftalin	C ₁₀ H ₈	20,36
11-E	32,592	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-1-propil	C ₁₃ H ₁₈	0,97
12-F	35,773	Naftalin, 1-metil	C ₁₁ H ₁₀	1,42
13	36,672	Naftalin,1,2,3,4-tetrahidro-1-propil	C ₁₃ H ₁₈	0,71
14-G	37,387	Naftalin, 2-metil	C ₁₁ H ₁₀	1,73
15-H	38,651	Butylated Hydroxytoluene	C ₁₅ H ₂₄ O	3,10
16	40,488	Naftalin,2-etil	C ₁₁ H ₁₀	0,31
17-K	41,169	Naftalin, 1-metil	C ₁₁ H ₁₀	0,73
18	46,279	Naftalin,1-propil	C ₁₃ H ₁₄	0,46
19-L	50,610	1 (2H)-Naphthalenone, 3,4-dihydro	C ₁₀ H ₁₀ O	0,98
20	53,225	Benzen,1-Etil-4-Metoksi,1-Etil-4-Metoksibenzen	C ₉ H ₁₂ O	0,41
21	54,696	Fenol,3-etil	C ₉ H ₁₂ O	0,44
22-M	56,103	1-Naphthalenol, 1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₀ H ₁₂ O	0,83
24	58,015	Fenol,2-propil	C ₉ H ₁₂ O	0,50
25	58,404	Naftalin,1-(2-propenil)-1-Allinaftalin,Alfa,Allinaftalen,1-(2-Propenil)Naftalin	C ₁₃ H ₁₂	0,85
26	58,816	1-Etil-6-metil-1,2,3,4-tetrahidropirol	C ₁₀ H ₁₆ N ₂	0,30
27	59,073	Fenol,2-Etil-4-Metil-1-hidroksi-4-Metil-2-Etilbenzen,2-Etil-4-Metilfenol,2-Etil	C ₈ H ₁₀ O	0,23
28	60,933	1H-Inden-1-ol,2,3-dihidro	C ₉ H ₁₀ O	0,33
32	63,319	Benzen,1,4-Dimetil-2-(1-Metil)	C ₁₁ H ₁₆	0,58
33-N	63,519	1,2,6,10,10—tetrametil-(isomer 2 6-Metil-4-indanol	C ₁₃ H ₂₂ O	0,30
46-O	72,108	n-Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0,57
47	72,663	Fenantren,4-metil	C ₁₅ H ₁₂	0,28
50-P	77,990	Tetradecanoic Acid Metil Tride	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	1,20
53-R	82,848	TetrahidroNaftalin, 1,2,3,4-	C ₁₈ H ₂₈	0,87
55-S	89,005	2,2-BiNaftalin,1,1,2,2,3,3,4,4-octahydro	C ₂₀ H ₂₂	2,35

Çizelge C.3 -70 mesh +100 mesh Pirina (P3)

Pik No	Tutulma Süresi (d,k)	Muhtemel Bileşik Adı	Molekül Formülü	Toplamdaki Miktar (Bolluk %)
1-A	7,175	Toluene	C ₇ H ₈	5,81
2	21,509	Benzen,1-etilen-3-etil	C ₉ H ₁₂	0,27
3-B	25,708	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₀ H ₁₂	44,46
4	26,241	Piridin,3-etil-4-metil	C ₈ H ₁₁ N	0,24
5	26,653	2-etil-2,3-dihidro-1H-inden	C ₁₁ H ₁₄	0,33
6-C	26,939	1 H-Indene,2,3-dihidro-2,2-dimetil	C ₁₁ H ₁₄	0,64
7-D	27,637	Naftalin, 1,2-dihidro	C ₁₀ H ₁₀	0,90
8	28,461	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-5-metil	C ₁₁ H ₁₄	0,32
9	29,605	Naftalin,1-etil-1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₂ H ₁₆	1,49
10-E	30,080	Naftalin, 5-ethyl-1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₂ H ₁₆	0,40
11-F	31,430	Naftalin	C ₁₀ H ₈	19,25
12-G	32,592	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-1-propil	C ₁₃ H ₁₈	0,83
13-H	35,773	Naftalin, 2-metil	C ₁₁ H ₁₀	1,39
14	36,672	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-1-propil	C ₁₃ H ₁₈	0,62
15-K	37,398	Naftalin, 2-metil	C ₁₁ H ₁₀	1,45
16-L	38,652	Butylated Hydroxytoluene	C ₁₅ H ₂₄ O	2,43
17	41,175	Naftalin,1-etil	C ₁₁ H ₁₀	0,60
18-M	50,616	1(2 H)-Naphthalenone, 3,4-dihyro	C ₁₀ H ₁₀ O	0,93
19	53,225	Fenol,2-etil-4-metil	C ₉ H ₁₂ O	0,33
20	54,702	Fenol,4-etil	C ₉ H ₁₂ O	0,46
21-N	56,104	1-Naphthalenol, 1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₀ H ₁₂ O	0,77
22	57,505	Fenol,4-(1-metilpropil),Butifenol,4-(1-metilpropil)fenol	C ₉ H ₁₂ O	0,46
23	58,026	Fenol,2-propil	C ₉ H ₁₂ O	0,37
24	58,404	1,1-Bifenil,2-metil	C ₁₃ H ₁₂	0,68
27	61,946	1,4-Metanonaftalin,1,4-dihidro-9-(1-metiletilinden)	C ₁₄ H ₁₄	0,29
28	62,884	1H-Inden-5-ol,2,3-dihidro	C ₉ H ₁₀ O	0,55
29	63,325	Benzen,Pentametil-1,2,3,4,5-Pentametilbenzen	C ₁₁ H ₁₆	0,43
30-O	63,525	6-metil-4-indanol, 2,3-dihidro-6-metil	C ₁₀ H ₁₂ O,	0,23
33	65,356	1,2,4,5-Tetrametil-3-(3-Fenilpropil)Benzen	C ₁₀ H ₁₄	0,64
42-P	68,938	Perylene, 1,2,3,7,8,9-Hexahidro	C ₂₀ H ₁₈	1,01
43-R	72,108	n-Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0,53
44	72,669	Antrasen,2-metil	C ₁₅ H ₁₂	0,23
46-S	77,990	Octadecanoic acid, Stearate, Stearic,	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	1,16
47	82,407	Naftalin,1,2,3,4-tetrahidro-1-ostil	C ₁₈ H ₂₈	0,88
48	82,854	Naftalin,1,2,3,4-tetrahidro-1-ostil	C ₁₈ H ₂₈	0,88
49-T	88,999	2,2-BiNaftalin, 1,1,2,2,3,3,4,4-octahydro	C ₂₀ H ₂₂	1,97

EK D. Linyit+turba sıvılaştırma ürünü yağların GC-MS analizi ve tespit edilen bileşikler

Çizelge D.1 Linyit/Turba (2/1)

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Muhtemel Bileşik Adı	Molekül Formülü	Toplamdaki Miktar (Bolluk %)
2-A	25,726	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro, Tetralin	C ₁₀ H ₁₂	42,02
3-B	26,635	Benzosiklohepten	C ₁₁ H ₁₀	0,31
4	26,916	Benzen,(3-metil-2-butil)	C ₁₁ H ₁₄	0,53
5-C	27,619	Naftalin, 1,2-dihidro	C ₁₀ H ₁₀	0,79
6-D	28,449	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-5-metil	C ₁₁ H ₁₄	0,33
7	29,582	Naftalin,1-etil-1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₂ H ₁₆	0,76
8	30,074	Naftalin,1,2,3,4-Tetrahidro-5-Metil	C ₁₁ H ₁₄	0,23
10-E	31,430	Naftalin	C ₁₀ H ₈	16,71
11-F	32,552	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-1-propil	C ₁₃ H ₁₈	0,76
12-G	35,733	Naftalin, 1-metil	C ₁₁ H ₁₀	0,46
13	36,632	Naftalin,1,2,3,4-tetrahidro-1-propil	C ₁₃ H ₁₈	0,30
14-H	37,335	Naftalin, 1-metil	C ₁₁ H ₁₀	1,61
15-K	38,577	Butil Hidroksitoluen	C ₁₅ H ₂₄ O	0,62
16	40,425	Naftalin,2-etil	C ₁₂ H ₁₂	0,28
17-L	41,106	Naftalin, 1-metil	C ₁₁ H ₁₀	0,51
18	43,412	Fenol,2,4,6-trimetil	C ₉ H ₁₂ O	0,11
19	46,187	Naftalin,1-propil	C ₁₃ H ₁₄	0,29
20	49,718	Fenol,2,4-dimetil	C ₈ H ₁₀ O	0,18
21-M	50,553	1 (2H)- Naftalenol, 3,4-dihidro	C ₁₀ H ₁₀ O	0,68
22	53,168	Fenol,2-(1-Metiletil)	C ₉ H ₁₂ O	0,50
23	54,644	Fenol,4-etil	C ₈ H ₁₀ O	0,69
24-N	54,930	Fenol, 3-etil	C ₈ H ₁₀ O	0,14
25-P	56,058	1- Naftalenol, 1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₀ H ₁₂ O	0,96
26	56,458	Fenol,2-etil-Fenol,o-etil	C ₈ H ₁₀ O	0,19
27	57,460	Fenol,4-(1-metilpropil)	C ₁₀ H ₁₄ O	0,19
28	57,957	Fenol,4-Propil-4-Propilfenol,1-Hidroksi-4-N-Propilbenzen	C ₉ H ₁₂ O	0,45
29	58,364	1,1-Bifenil,3-metil	C ₁₃ H ₁₂	0,50
30-R	58,787	1,2,3,4-tetrahidro-2 naftol	C ₁₀ H ₁₂ O	0,25
31	59,039	Fenol,2-(1-metiletil)	C ₉ H ₁₂ O	0,15
32	60,235	Benzen,pentametil,1,2,3,4,5-Pentametil	C ₁₁ H ₁₆	0,13
33	60,989	Benzaldehid,4-etil	C ₉ H ₁₀ O	0,23
35	61,900	4,4-Dimetilbifenil	C ₁₄ H ₁₄	0,35
37	62,850	1H-Inden-5-ol,2,3-dihidro	C ₉ H ₁₀ O	0,71
38-S	63,285	Benzen, Pentamethyl-1,2,3,4,5-Pentamethylbenzen	C ₁₁ H ₁₆	1,53
39	64,658	1-Metoksi-4-1-Propenil	C ₁₀ H ₁₂ O	0,50
40	65,322	6-Metil-4-indanol	C ₁₀ H ₁₂ O	0,66
43	66,529	5,6,7,8-Tetrahidro-2-Naftanol	C ₁₀ H ₁₂ O	0,60
51-T	72,079	Etilen oksid Heptamer	C ₂ H ₄ O	1,00
59-V	82,339	Naftalin, 1,2,3,4-Tetrahidronaftalin-1-ostil	C ₁₀ H ₈	0,82
60	82,779	1-Ostil-1,2,3,4-Tetrahidronaftalin	C ₁₈ H ₂₈	0,64
61-Y	87,311	Etilen Oksid Heptamer	C ₂ H ₄ O	0,78
62-Z	88,925	2,2-Binaftalin, 1,1,2,2,3,3,4,4-oktahidro	C ₂₀ H ₂₂	1,86

Çizelge D.2 Linyit/Turba (3/1)

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Muhtemel Bileşik Adı	Molekül Formülü	Toplamdaki Miktar (Bolluk %)
1-A	7,181	Toluen	C ₇ H ₈	0,16
2	21,480	Benzen,1-etinil-3-etil	C ₉ H ₁₂	0,34
3-B	25,691	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro, Tetralin	C ₁₀ H ₁₂	43,92
4-C	26,630	Benzen, 1-pentenil	C ₁₁ H ₁₄	0,31
5	26,916	Benzen	C ₆ H ₆	0,53
6-D	27,614	Naftalin, 1,2-dihidro	C ₁₀ H ₁₀	0,83
7	28,449	Naftalin,1,2,3,4-tetrahidro-5-metil	C ₁₁ H ₁₄	0,38
8-E	30,577	Naftalin,1-etil-1-,2,3,4-tetrahidro	C ₁₂ H ₁₆	0,88
9	30,074	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-5-metil	C ₁₁ H ₁₄	0,25
10-F	31,425	Naftalin	C ₁₀ H ₈	19,21
11-G	32,552	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-1-oktil	C ₁₈ H ₂₈	1,09
12-H	35,728	Naftalin, 1-metil	C ₁₁ H ₁₀	0,60
13	36,626	Naftalin,1,2,3,4-tetrahidro-1-propil	C ₁₃ H ₁₈	0,44
14-K	37,336	Naftalin, 2-metil Naftalin, 1-metil	C ₁₁ H ₁₀ C ₁₁ H ₁₀	1,97
15	40,420	Naftalin,1-etil	C ₁₁ H ₁₀	0,38
16-L	41,101	Naftalin, 1-etil	C ₁₂ H ₁₂	0,70
17	46,182	Naftalin,1-propil	C ₁₃ H ₁₄	0,41
18-M	50,548	1 (2H)- Naftalinol, 3,4-dihidro	C ₁₀ H ₁₀ O	0,83
19-N	53,162	Fenol,3-Etil-5-Metil,Hidroksi-3-Metil-5-Etilbenzen,3-Etil-5-Metifenol,3-Metil-5-Etilfenol	C ₉ H ₁₂ O	0,54
20	54,358	Benzen,1-etil-4-metoksi	C ₉ H ₁₂ O	0,29
21	54,639	Fenol,4-etil	C ₈ H ₁₀ O	0,36
22-P	54,925	Fenol,3-Etil	C ₈ H ₁₀ O	0,14
23	55,840	2-Metil-6-propilfenol	C ₁₀ H ₁₄ O	0,14
24-R	56,052	1- Naftalenol, 1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₀ H ₁₂ O	1,08
25	56,458	Fenol,2-etil	C ₈ H ₁₀ O	0,25
27-S	57,957	Fenol,4-propil-Fenol,p-propil,p-Hidroksipropilbenzen	C ₉ H ₁₂ O	0,59
28	58,364	1,1-Bifenil,3-metil	C ₁₃ H ₁₂	0,69
29	58,787	1,2,3,4-Tetrahidro-2 naftol	C ₁₀ H ₁₂ O	0,33
30	59,033	Fenol,2-etil-4-metil	C ₉ H ₁₂ O	0,21
32	60,893	Benzaldehid,2-etil	C ₉ H ₁₀ O	0,26
33	61,328	Benzen,Pentametil,1,2,3,4,5-Pentametilbenzen	C ₁₁ H ₁₆	0,44
34	61,906	4,4-Dimetilbifenil	C ₁₄ H ₁₄	0,36
35	62,844	1H-Inden-5-ol,2,3-dihidro	C ₉ H ₁₀ O	0,86
36-T	63,279	Etanon, 1-(4-etilfenil)	C ₁₀ H ₁₂ O	1,18
39	65,322	4-Indanol,6-Metil	C ₁₀ H ₁₂ O	1,08
41	66,529	2-Naftenol,5,6,7,8-tetrahidro	C ₁₀ H ₁₂ O	0,51
44-V	68,371	Sislopropan,1,1-dimetil-2-(1-metilethoksi)-3	C ₁₉ H ₂₈ O ₂	0,43
46-Y	69,796	İzobütrik asit,Hekzadesil ester	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	1,01
50	73,653	1-Naftol	C ₁₀ H ₈ O	0,48
51	75,513	1-Etil-1,2,3,4-Tetrahidronaftenel	C ₁₁ H ₁₄	0,32
52	77,035	Naftalin,1-etil-1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₂ H ₁₆	0,47
54-Z	80,777	7-(2,6-Dichlorobenzyl)-4-chloropyrrolo	C ₁₃ H ₈ Cl ₃ N ₃	0,45
56-X	82,774	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-1-ostil	C ₁₈ H ₂₈	0,80
58-W	88,919	2,2-Binaftalin, 1,1,2,2,3,3,4,4-oktahidro	C ₂₀ H ₂₂	2,43
60	94,069	9-fenil-1,2,3,4-Tetrahidroantrasen	C ₂₀ H ₁₈	0,34
61	94,813	1,2-Binaftalin	C ₂₀ H ₁₄	0,38

Çizelge D.3 Linyit/Turba (1/2)

Pik No	Tutulma Süresi (d,k)	Muhtemel Bileşik Adı	Molekül Formülü	Toplamdaki Miktar (Bolluk %)
1-A	7,164	Toluen	C ₇ H ₈	3,88
2	21,480	Benzen,1-etinil-3-etil	C ₉ H ₁₂	0,21
3-B	25,691	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahydro, Tetralin	C ₁₀ H ₁₂	43,67
4-C	26,630	2-Etil-2,3-dihidro-1H-indene	C ₁₁ H ₁₄	0,35
5	26,910	Naftalin,1,2,3,4-tetrahidro-1-metil	C ₁₁ H ₁₄	0,62
6-D	27,608	Naftalin,1,2-dihidro	C ₁₀ H ₁₀	0,82
7	28,444	Naftalin,1,2,3,4-tetrahidro-5-metil	C ₁₁ H ₁₄	0,40
8-E	29,576	Naftalin,1-etil-1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₂ H ₁₆	0,94
9	30,063	Naftalin,1,2,3,4-tetrahidro-5-metil,5-Metiltetralin	C ₁₁ H ₁₄	0,28
10-F	31,419	Naftalin	C ₁₀ H ₈	18,82
11-G	32,546	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-1-propil	C ₁₃ H ₁₈	0,80
12-H	35,722	Naftalin, 1-metil	C ₁₁ H ₁₀	0,55
13	36,626	Naftalin,1,2,3,4-tetrahidro-1-propil	C ₁₃ H ₁₈	0,36
14-K	37,330	Naftalin, 2-metil	C ₁₁ H ₁₀	1,88
15-L	38,583	Butile Hidroksiytoluen	C ₁₅ H ₂₄ O	2,74
16	40,414	Naftalin,2-etil	C ₁₂ H ₁₂	0,33
17-M	41,095	Naftalin, 1-etil	C ₁₂ H ₁₂	0,58
18	46,176	Naftalin,1-propil	C ₁₃ H ₁₄	0,35
19	49,706	Fenol,3,5-dimetil	C ₈ H ₁₀ O	0,24
20-N	50,542	1 (2H)-Naftalenon, 3,4-dihidro	C ₁₀ H ₁₀ O	0,71
21-O	53,157	Benzen,1-Etil-4-Metoksi-1-Etil-4-Metoksibenzen,1-Metoksi-4-Etil-Benzen,4-Etilanisole	C ₉ H ₁₂ O	0,52
22	54,353	Benzen,1-etil-4-metoksi	C ₉ H ₁₂ O	0,34
23	54,633	Fenol, 4-etil	C ₈ H ₁₀ O	0,56
24-P	54,919	Fenol, 3-etil	C ₈ H ₁₀ O	0,13
25	55,480	2-Metil-6-propilfenol	C ₁₀ H ₁₄ O	0,16
26-R	56,052	1- Naftalenol, 1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₀ H ₁₂ O	0,81
27	56,453	Fenol, 3-etil	C ₈ H ₁₀ O	0,11
28	57,454	Fenol, 4-(1-Metilpropil)	C ₁₀ H ₁₄ O	0,30
29	57,952	Fenol,4-propil	C ₉ H ₁₂ O	0,56
30	58,352	1,1-Bifenil,3-metil-Bifenil,3-metil	C ₁₃ H ₁₂	0,60
31-S	58,781	1,2,3,4-Tetrahidro-2 naftol	C ₁₀ H ₁₂ O	0,26
32	59,033	Fenol,2-etil-4-metil	C ₉ H ₁₂ O	0,20
35	61,894	4,4-Dimetilbifenil	C ₁₄ H ₁₄	0,32
36	62,844	1H-Inden-5-ol,2,3-dihidro	C ₉ H ₁₀ O	0,68
37-U	63,279	3,5-Dimetil-6,7-Dihidro-5H-Sislopentapirazine, 5,7-Dimetil-6,7-Dihidro-5H-Siklopenta Pirazin	C ₉ H ₁₂ N ₂	0,28
40-T	65,316	4-Indanol,6-Metil, 6-Metilindan-4-ol 1H-Inden-ol 2,3-Dihidro-6-Methyl	C ₁₀ H ₁₂ O	0,63
47-V	68,869	Perilen,1,2,3,7,8,9-Hekzahidro	C ₂₀ H ₁₈	1,21
50-I	72,074	Etilen oksid heptamer	C ₂ H ₄ O	0,29
51-J	73,641	1,3,4-tetrametilgermasislopenten	C ₉ H ₁₈	0,15
54-Y	77,956	1,4,7,10,13,16,19-heptaoksasislohenikosan	C ₁₄ H ₂₈ O ₇	0,45
57	82,333	1-Ostil-1,2,3,4-Tetrahidronaftalin, Naftalin	C ₁₈ H ₂₈	0,83
58-Z	82,768	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-1-ostil	C ₁₈ H ₂₈	0,63
60-X	88,913	2,2-Binaftalin, 1,1,2,2,3,3,4,4-oktahidro	C ₂₀ H ₂₂	1,82
61-Q	90,693	Etilen Oksid Heptamer	C ₂ H ₄ O	0,41
62-W	94,801	Benzenoantrasen	C ₁₈ H ₁₂	0,28

Çizelge D.4 Linyit Turba (1/3)

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Muhtemel Bileşik Adı	Molekül Formülü	Toplamdaki Miktar (Bolluk %)
1-A	7,169	Toluen	C ₇ H ₈	8,72
2-B	25,691	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-Tetralin	C ₁₀ H ₁₂	49,19
3-C	26,904	Naftalin,1,2,3,4-tetrahidro-1-metil	C ₁₁ H ₁₄	0,61
4-D	27,608	Naftalin, 1,2-dihidro	C ₁₀ H ₁₀	0,94
5-E	29,571	Naftalin, 1-etil-1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₁ H ₁₆	1,11
6-F	31,408	Naftalin	C ₁₀ H ₈	19,85
7-G	32,541	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-1-propil	C ₁₃ H ₁₈	0,92
8-H	35,722	Naftalin, 1-metil	C ₁₁ H ₁₀	0,50
9-K	37,324	Naftalin, 1-metil	C ₁₁ H ₁₀	1,81
10-I	38,577	Butille Hidroksitoluen	C ₁₅ H ₂₄ O	3,08
11-L	50,536	1 (2H)-Naftalenon, 3,4-dihidro	C ₁₀ H ₁₀ O	0,93
12-M	54,627	Fenol, 4-etil	C ₈ H ₁₀ O	0,66
13-N	56,046	1- Naftalenol, 1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₀ H ₁₂ O	1,26
14-O	57,946	Fenol,4-propil-4-Propifenol 1-Hidroksi-4-N-Propilbenzen	C ₉ H ₁₂ O	0,47
15	62,838	Benzaldehid,3,4-dimetil	C ₉ H ₁₂ O	0,65
16-T	63,279	2,5-Dimetil-6,7-Dihidro-(5H)-SiklopentaPirazin	C ₉ H ₁₂ N ₂	0,22
17	63,782	Benzen,1-metoksi-4-(1-metil-2-propenil)	C ₁₁ H ₁₄ O	0,64
18	65,825	Benzen,1,3,5-trietil	C ₁₂ H ₁₈	1,26
19	66,529	1-Naftenol,5,6,7,8-tetrahidro	C ₁₀ H ₁₂ O	0,34
21-Z	68,869	Perilen,1,2,3,7,8,9-Hekzahidro	C ₂₀ H ₁₈	1,11
22-X	82,322	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-1-ostil	C ₁₈ H ₂₈	1,08
23-Q	82,768	1-ostil-1,2,3,4-Tetrahidronaftalin	C ₁₈ H ₂₈	0,91
24-W	88,908	2,2-Binaftalin,1,1,2,2,3,3,4,4-oktahidro	C ₂₀ H ₂₂	2,51

EK. E Linyit+Pirina Sıvılaştırma Ürünü Yağların GC-MS Analizi ve Tespit Edilen Bileşikler

Çizelge E.1 Linyit/Pirina (2/1)

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Muhtemel Bileşik Adı	Molekül Formülü	Toplamdaki Miktar (Bolluk %)
2-A	25,731	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro, Tetralin	C ₁₀ H ₁₂	38,47
3-B	26,647	Benzosisloheptan	C ₁₁ H ₁₀	0,30
4	26,927	Benzene,2-metil-1-butilin)	C ₅ H ₁₂ O	0,48
5-C	27,631	Naftalin, 1,2-dihidro	C ₁₀ H ₁₀	0,72
6	28,461	Naftalin, 12,3,4-tetrahidro-5-metil	C ₁₁ H ₁₄	0,27
7	29,594	1H-Indene,2,3-dihidro-4-propil	C ₁₂ H ₁₆	0,77
8-D	30,091	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-5-metil	C ₁₁ H ₁₄	0,23
9-E	31,442	Naftalin	C ₁₀ H ₈	15,21
10	32,575	Naftalin, 12,3,4-tetrahidro-1-propil	C ₁₃ H ₁₈	0,86
11-F	35,750	Naftalin, 2-metil	C ₁₁ H ₁₀	0,60
12	36,655	Naftalin, 12,3,4-tetrahidro-1-propil	C ₁₃ H ₁₈	0,38
13-G	37,364	Naftalin, 2-metil	C ₁₁ H ₁₀	1,61
14	38,611	Butil Hidroksitoluen	C ₁₅ H ₂₄ O	0,41
15	40,454	Naftalin,1-etil	C ₁₁ H ₁₀	0,21
16	41,135	Naftalin,1-etil	C ₁₁ H ₁₀	0,55
17	46,227	Naftalin,1-propil	C ₁₃ H ₁₄	0,36
18-H	50,582	1 (2H)-Naftalenol, 3,4-dihidro	C ₁₀ H ₁₀ O	0,56
19	53,191	Fenol,2-etil-4-metil	C ₉ H ₁₂ O	0,42
20	54,673	Fenol,4-etil	C ₉ H ₁₂ O	0,36
21	54,953	Fenol,3-etil	C ₉ H ₁₂ O	0,11
22-K	56,081	1-Naftalenol, 1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₀ H ₁₂ O	0,58
23	56,481	Fenol,2-etil	C ₉ H ₁₂ O	0,20
25	57,980	Fenol,4-propil	C ₉ H ₁₂ O	0,49
26-L	58,387	1,1-Bifenil, 3-metil	C ₁₃ H ₁₂	0,58
27	58,804	2-Naftenol,1,2,3,4-Tetrahidro	C ₁₀ H ₁₂ O	0,23
28	59,050	Fenol,2-Etil-4-Metil	C ₉ H ₁₂ O	0,18
29	60,910	1H-Inden-5-ol,2,3-dihidro	C ₉ H ₁₀ O	0,31
33-M	62,861	1 H-Inden-5-ol, 2,3-dihidro	C ₉ H ₁₀ O	0,98
35-N	63,508	2-metil-6, 2-propenil	C ₁₀ H ₁₂ O	0,95
36	64,034	Benzen,1,3,5-Trietil	C ₁₂ H ₁₈	0,74
38	65,333	6-Metil-4-indanol	C ₁₀ H ₁₂ O	1,16
47-P	69,567	1,4,7,10,13-Benzopentaokzasislopentadecin, tetradecahidro	C ₁₄ H ₂₆ O ₅	1,61
59-R	82,379	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-1-ostil	C ₁₈ H ₂₈	1,00
60	82,825	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-1-ostil	C ₁₈ H ₂₈	0,82
62-S	88,976	2,2- Binaftalin, 1,1,2,2,3,3,4,4-oktahidro	C ₂₀ H ₂₂	2,27

Çizelge E.2 Linyit/Pirina (3/1)

Pik No	Tutulma Süresi (d,k)	Muhtemel Bileşik Adı	Molekül Formülü	Toplamdaki Miktar (Bolluk %)
1-A	7,181	Toluen	C ₇ H ₈	0,25
2	21,497	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro, Tetralin	C ₁₀ H ₁₂	0,34
3-B	25,726	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro, Tetralin	C ₁₀ H ₁₂	45,22
4	26,647	2-Etil-2,3-dihidro-1H-Inden	C ₁₁ H ₁₄	0,32
5	26,927	1H-Inden,2,3-dihidro-3,3-dimetil	C ₁₁ H ₁₄ O	0,48
6-C	27,625	Naftalin, 1,2-dihidro	C ₁₀ H ₁₀	0,83
7	28,461	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-5-metil	C ₁₁ H ₁₄	0,29
8	29,588	Naftalin,5-etil-1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₁ H ₁₄	0,64
9-D	30,086	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-5-metil	C ₁₁ H ₁₄	0,21
10-E	31,436	Naftalin	C ₁₀ H ₈	17,34
11-F	32,569	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-1-propil	C ₁₃ H ₁₈	0,79
12	35,751	Naftalin,2-metil	C ₁₁ H ₁₄	0,56
13	36,649	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-1-propil	C ₁₃ H ₁₈	0,32
14-G	37,358	Naftalin, 2-metil	C ₁₁ H ₁₀	1,46
15	40,448	Naftalin, 1-etil	C ₁₂ H ₁₂	0,19
16-H	41,129	Naftalin, 1-etil	C ₁₂ H ₁₂	0,46
17	46,210	Naftalin,1-propil	C ₁₃ H ₁₈	0,31
18-K	50,576	1 (2H)- Naftalenol, 3,4-dihidro	C ₁₀ H ₁₀ O	0,59
20	54,667	Fenol,4-etil	C ₉ H ₁₂ O	0,40
21	54,948	Fenol,3-etil	C ₉ H ₁₂ O	0,12
22	55,858	2-Metil-6-propilfenol	C ₉ H ₁₂ O	0,08
23-L	56,075	1-Naftalenol, 1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₀ H ₁₂ O	0,72
24	56,476	Fenol,3,5-Dimetil	C ₉ H ₁₂ O	0,21
26	57,975	Fenol,4-propil	C ₉ H ₁₂ O	0,49
27	58,381	1,1-Bifenil,2-metil	C ₁₃ H ₁₂	0,48
28	58,799	1,2,3,4-Tetrahidro-2 naftol	C ₁₀ H ₁₂ O	0,23
29	59,050	Fenol,2-etil-4-metil	C ₉ H ₁₂ O	0,15
31	61,333	Benzen,Pentametil	C ₁₁ H ₁₆	0,32
32	61,934	4,4-Dimetilbifenil	C ₁₄ H ₁₄	0,25
33	62,861	1H-Inden-5-ol,2,3-dihidro	C ₉ H ₁₀ O	0,85
35-M	63,508	6-Metil-4-Indanol	C ₁₀ H ₁₂ O	0,76
37	64,669	Benzen,1,2,4,5-tetrametil	C ₁₀ H ₁₄	0,28
38	65,333	6-Metil-4-indanol	C ₁₀ H ₁₂ O	0,90
46-N	69,831	1,4,7,10,13,16,19-Heptaokzasislohenicosane	C ₁₄ H ₂₈ O	1,27
51	73,664	2-Naftanol	C ₁₀ H ₈ O	0,44
52	74,093	3-Metil-2-Naftol	C ₁₁ H ₁₀ O	
58-P	82,367	Nafдалen, 1,2,3,4-tetrahidro-1-ostil	C ₁₈ H ₂₈	0,78
60-R	87,346	1,4,7,10,13,16,19-Heptaokzasislohenikosane	C ₁₄ H ₂₈ O ₇	1,13
61-S	88,953	2,2-Binaftalen, 1,1,2,2,3,3,4,4-oktahidro	C ₂₀ H ₂₂	1,92

Çizelge E.3 Linyit/Pirina (1/2)

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Muhtemel Bileşik Adı	Molekül Formülü	Toplamdaki Miktar (Bolluk %)
1-A	7,181	Toluen	C ₇ H ₈	0,63
3-B	25,640	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro, Tetralin	C ₁₀ H ₁₂	46,79
6-C	27,614	Naftalin, 1,2-dihidro	C ₁₀ H ₁₀	0,71
7	28,438	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-5-metil,	C ₁₁ H ₁₄	0,28
8	29,577	Naftalin,1-etil-1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₁ H ₁₀	0,75
9-D	30,069	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-5-metil, 5-Metiltetralin, 5-Metil-1,2,3,4-tetrahidronaftalin,1-Metil-5,6,7,8-tetrahidronaftalen	C ₁₁ H ₁₄	0,19
10-E	31,402	Naphthalene	C ₁₀ H ₈	20,84
11-F	32,558	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-1-propil	C ₁₃ H ₁₈	0,75
12-G	35,745	Naftalin, 1-metil	C ₁₁ H ₁₀	0,66
13	36,643	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-1-propil	C ₁₃ H ₁₈	0,35
14-H	37,353	Naftalin, 1-metil	C ₁₁ H ₁₀	1,79
15	40,443	Naftalin,1-etil	C ₁₁ H ₁₀	0,23
16-K	41,124	Naftalin, 1-metil	C ₁₁ H ₁₀	0,59
17	46,205	Naftalin,1-propil	C ₁₃ H ₁₄	0,37
18-L	50,570	1 (2H)- Naftalenol, 3,4-dihidro	C ₁₀ H ₁₀ O	0,61
19	53,185	Fenol,2-etil-4-metil	C ₇ H ₈ O	0,44
20	54,662	Fenol,4-etil	C ₇ H ₈ O	0,34
21-M	56,075	1-Naftalenol,1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₀ H ₁₂ O	0,48
22	56,476	Fenol,3,4-Dimetil	C ₇ H ₈ O	0,18
23	57,477	Fenol,2-(1-metilpropil)	C ₇ H ₈ O	0,30
24	57,969	Fenol,4-propil	C ₉ H ₁₂ O	0,43
25	58,381	1,1-Bifenil,3-metil	C ₁₃ H ₁₂	0,61
26	58,793	2-Naftanol,1,2,3,4-Tetrahidro	C ₁₀ H ₁₂ O	0,21
27	59,050	Fenol,2-etil-4-metil	C ₇ H ₈ O	0,24
28	60,910	Benzaldehid,4-Etil	C ₉ H ₁₀ O	0,22
33-N	63,508	6-Metil-4-indanol	C ₁₀ H ₁₂ O	0,67
34	64,046	Trietilbenzen	C ₁₂ H ₁₈	0,35
36	65,327	6-Metil-4-indanol	C ₁₀ H ₁₂ O	0,68
39-P	67,588	Tetrametil,1,2,2-Tetrametildisilane	C ₆ H ₁₈ O ₂ Si ₂	1,60
42-R	68,898	Perilen,1,2,3,7,8,9-Hekzahidro	C ₂₀ H ₁₈	2,27
49	73,664	1-Naftanol,Hidroksinaftalin	C ₁₀ H ₈ O	0,14
51	79,358	1,2-Binaftalin	C ₂₀ H ₁₄	0,54
52	82,362	1-Ostil-1,2,3,4-Tetrahidronaftalin	C ₁₈ H ₂₈	0,74
53-S	82,802	2-Metoksifenilacetilen 1-Etinil-2-metoksibenzen	C ₉ H ₈ O	0,64
55-T	88,936	2,2-Binaftalin, 1,1,2,2,3,3,4,4-oktahidro	C ₂₀ H ₂₂	1,98

Çizelge E.4 Linyit/Pirina (1/3)

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Muhtemel Bileşik Adı	Molekül Formülü	Toplamdaki Miktar (Bolluk %)
1-A	7,169	Toluen	C ₇ H ₈	1,91
2	21,486	Benzen,1-etinil-3-etil	C ₉ H ₁₂	0,20
3-B	25,565	Naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro, Tetralin	C ₁₀ H ₁₂	46,08
4	26,630	2-Etil-2,3-dihidro-1H-inden	C ₁₁ H ₁₄	0,24
5	26,904	1H-Inden,2,3-dihidro-3,3-dimetil	C ₁₁ H ₁₄ O	0,41
6	27,602	Naftalin,1,2-dihidro	C ₁₀ H ₁₀	0,56
7	28,421	Naftalin,1,2,3,4-tetrahidro-5-metil	C ₁₁ H ₁₄	0,20
8-C	29,565	Naftalin, 1-etil-1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₂ H ₁₆	0,62
9	30,057	Naftalin,5-etil-1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₂ H ₁₆	0,21
10-D	31,379	Naftalin	C ₁₀ H ₈	22,28
11	32,552	Naftalin,1,2,3,4-tetrahidro-1-propil	C ₁₃ H ₁₈	0,48
12	35,745	Naftalin,2-metil	C ₁₁ H ₁₄	0,51
13	36,632	Naftalin,1,2,3,4-Tetrahidro-1-Pentil	C ₁₆ H ₁₆	0,27
14-E	37,353	Naftalin, 2-metil	C ₁₁ H ₁₀	1,40
15-F	38,583	Butilit Hidroksitoluen	C ₁₅ H ₂₄ O	0,70
16	40,437	Naftalin,1-etil	C ₁₁ H ₁₀	0,19
17-G	41,118	Naftalin, 1-metil	C ₁₁ H ₁₀	0,49
18	50,565	1(2H)Naftalin,3,4-dihidro	C ₁₀ H ₁₀ O	0,55
19	53,180	Fenol,3-etil-5-metil	C ₉ H ₁₂ O	0,39
20	54,370	Benzen,1-etil-4-metoksi	C ₉ H ₁₂ O	0,15
21	54,656	Fenol,4-etil	C ₈ H ₁₀ O	0,21
22-H	56,069	1-Naftalenol, 1,2,3,4-tetrahidro	C ₁₀ H ₁₂ O	0,61
23	56,470	Fenol,3,5-dimetil	C ₈ H ₁₀ O	0,15
24	57,471	Fenol,4-(1-metilpropil)	C ₁₀ H ₁₄ O	0,24
25	57,969	Fenol,4-propil-Fenol	C ₁₀ H ₁₄ O	0,35
26	58,375	1,1-Bifenil,3-metil	C ₁₃ H ₁₂	0,47
27	58,793	1,2,3,4-Tetrahidro-2naftol	C ₁₀ H ₁₂ O	0,17
28	59,050	Fenol,2-etil-4-metil	C ₉ H ₁₂ O	0,13
33	62,855	1H-Inden-5-ol,2,3-dihidro	C ₉ H ₁₀ O	0,46
35	63,794	Benzen,1-metoksi-4-(1-metil-2-propenil)	C ₁₁ H ₁₄ O	0,55
38	65,327	6-Metil-4-indanol,1H-Inden-4-ol,2,3-dihidro-6-metil	C ₁₀ H ₁₂ O	0,67
39	66,220	Naftalin,1,2,3,4-tetrahidro-	C ₁₀ H ₁₂	1,77
43-K	68,892	1,2-Dihidro-7,12-Dimetilbenzantrasan	C ₂₀ H ₁₆	2,54
52-L	77,961	Etilen oksid Heptamer	C ₂ H ₄ O	0,44
53-M	79,340	Benzopiren, 4,5-dihidro	C ₂₀ H ₁₄ O ₂	0,66
54	82,350	Naftalin	C ₁₀ H ₈	0,55
55	82,791	Naftalin-1,4-imine,1,2,3,4-tetrahidro-9-metil	C ₁₁ H ₁₃ N	0,50
56-N	87,328	Etilen oksid Heptamer	C ₂ H ₄ O	1,10
57-P	88,919	2,2-Binaftalin, 1,1,2,2,3,3,4,4-oktahidro	C ₂₀ H ₂₂	1,44

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Mesut KARTA

Doğum Yeri ve Tarihi: Erzurum-1988

Adres: Yüzüncü Yıl Üniversitesi Loj. 2. B Blok No: 2 Tuşba-VAN

E-Posta: kartamesut@gmail.com

Lisans: Petrol ve Doğalgaz Mühendisliği

