

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Özgür SÖNMEZ

**KÖMÜR VE MASERAL GRUPLARININ ÇEŞİTLİ ÇÖZÜCÜLERDE ŞİŞME
DAVRANIŞLARI VE SIVILAŞMA ÜZERİNE ETKİLERİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA-2006

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KÖMÜR VE MASERAL GRUPLARININ ÇEŞİTLİ ÇÖZÜCÜLERDE
ŞİŞME DAVRANIŞLARI VE SIVILAŞMA ÜZERİNE ETKİLERİ**

Özgür SÖNMEZ

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 10.06.2006 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir

İmza

İmza

İmza

Prof. Dr. E. Sultan GİRAY

Prof. Dr. Hunay EVLİYA

Prof. Dr. Mesut ANIL

İmza

İmza

Prof. Dr. Oktay ERBATUR

Prof. Dr. Ö. Mete KOÇKAR

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlamıştır

Kod No

Prof. Dr. Aziz ERTUNÇ

Enstitü Müdürü

İmza ve Mühür

**Bu Çalışma Ç.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Tarafından
Desteklenmiştir.**

Proje No: FB2002D170

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirilerin,
çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı
Fikir ve Sanat Eserleri Kanundaki Hükümlere tabidir.

ÖZ
DOKTORA TEZİ

KÖMÜR VE MASERAL GRUPLARININ ÇEŞİTLİ
ÇÖZÜCÜLERDE ŞİŞME DAVRANIŞLARI VE SIVILAŞMA
ÜZERİNE ETKİLERİ

Özgür SÖNMEZ
ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman: Prof. Dr. E. Sultan GİRAY

Yıl: 2006, Sayfa:111

Jüri : Prof. Dr. Sultan GİRAY
: Prof. Hunay EVLİYA
: Prof. Dr. Mesut ANIL
: Prof. Dr. Oktay ERBATUR
: Prof. Dr. Ö. Mete KOÇKAR

Bu çalışmada, Nasifoğlu, Soma kömürleri ve Nasifoğlu kömüründen elde edilen maseral konsantrelerin çözücü ile şişme davranışları H-bağı yapan ve H-bağı yapmayan çözücülerde incelenmiştir. Nasifoğlu kömürü ve maseral konsantrelerin oda şartlarında NMP/CS₂ çözücü karışımı ve süperkritik şartlarda tolüen ile sivilaşma davranışları çalışılmıştır. Tüm örnekler için en iyi şişme oranı, EDA kullanıldığında elde edilmiştir. Nasifoğlu kömürü için şişme oranı 1.81 iken, Soma kömürü için bu oran 2.16 olarak bulunmuştur. Deminerilazasyonun şişme oranını üzerinde önemli bir etkisinin olduğu tespit edilmiştir. Maseral konsantreleri içinde, tüm çözücüler için en yüksek şişme oranı NSF 1.28 de gözlenirken, en düşük şişme oranı NSF 1.32 de gözlenmiştir. NMP/CS₂ ile ekstraksiyonda, en yüksek ekstraksiyon verimi maseral konsantreleri içinde, vitrinitçe zengin olan NSF 1.30 da gözlenirken, en düşük ekstraksiyon verimi inertinitçe zengin olan NSF 1.40 da gözlenmiştir. Süperkritik tolüen ekstraksiyonunda ise maseral konsantrelerinin sıvı ürünlere dönüşüm miktarları orijinal kömürden yüksektir. En fazla dönüşüm liptinitçe zengin olan NSF 1.28 de gözlenirken, en düşük dönüşüm inertinitçe zengin olan NSF 1.40 da gözlenmiştir. Ön şişirme ile birlikte oda şartlarında ekstraksiyon verimi düşerken, süperkritik şartlarda ise artmaktadır. Elde edilen bulgular Nasifoğlu ve kömürü ve maseral konsantrelerin kovalent modele yakın olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Kömür, maseral, çözücü ile şişme, çözücü ekstraksiyonu

ABSTRACT

Ph.D. THESIS

THE SWELLING BEHAVIOUR OF COAL AND MACERAL GROUPS IN SOME SOLVENTS AND EFFECTS ON THE EXTRACTION

Özgür SÖNMEZ

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

UNIVERSITY OF CUKUROVA

Supervisor : Prof. Dr. E. Sultan GİRAY

Year : 2006, Pages: 112

Jury : Prof. Dr. E. Sultan GİRAY
: Prof. Dr. Hunay EVLİYA
: Prof. Dr. Mesut ANIL
: Prof. Dr. Oktay ERBATUR
: Prof. Dr. O.Mete KOÇKAR

In this study; the solvent swelling behaviors of Nasifoğlu and Soma coals were investigated using the solvents which can/cannot form H bonds. The maceral concentrates obtained from Nasifoğlu coal were also examined. Liquefaction behaviors of Nasifoğlu coal and its macerals with NMP/CS₂ mixed solvent and supercritical toluen were studied. The best swelling ratio was obtained using EDA. The swelling ratio for Nasifoğlu coal was 1.81 while that value was 2.16 for Soma coal. It was observed that swelling was increased significantly after demineralization. The highest and lowest swelling ratios were obtained with NSF 1.28 and NSF 1.32, respectively among all maceral compositions. The most efficient extraction was observed with NSF 1.30 which had high content of vitrinite while NSF 1.40 which with high content of inertinite had lowest extraction yield during NMP/CS₂ extraction. The conversion of macerals was higher than parent coal Nasifoğlu during supercritical toluen extraction. The highest and lowest conversions were observed in NSF 1.28 and NSF 1.40, respectively. The extraction efficiency decreased by preswelling in NMP/CS₂ extraction and increased at supercritical conditions. The experiment results show that the best model for Nasifoğlu coal and its macerals was covalent model.

Keywords: Coal, maceral, solvent swelling, solvent extraction

TEŞEKKÜR

Tüm bilimsel çalışmalarım süresince değerli fikirleriyle katkıda bulunan ve bana çok büyük emeği geçmiş olan danışman hocam sayın Prof. Dr. E. Sultan GİRAY' sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kömür örneklerinin temininde katkılarından dolayı Prof. Dr. Mesut ANIL ve Prof. Dr. Yadigar MÜFTÜOĞLU'na teşekkür ederim. Her türlü katkılarından dolayı Dr. Arif HESANOV ve Dr. Ömer GÜL'e teşekkür ederim.

Manevi desteklerinden dolayı, Yrd. Doç. Dr. Güray KILINÇÇEKER' e teşekkür ederim.

Çalışma arkadaşım Murat TÜRK ve FTIR analizlerinde yardımlarından dolayı Gürbüz ÇOMAK'a teşekkür ederim.

Deneylerim boyunca bana her konuda yardımcı olan Melike KANAY, Tayfun HÜYÜKPINAR ve Abdullah AVŞAR' a teşekkür ederim.

Ayrıca Kimya Bölümü sekreteri Songül AŞKAN ve teknisyeni Kemal CAN'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ŞEKİLLERİN DİZİNİ.....	VII
ÇİZELGELERİN DİZİNİ.....	IX
KISALTMALAR.....	X
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Teori.....	4
1.1.1. Kömürün Oluşumu ve Sınıflandırılması.....	4
1.1.2. Kömürün Sınıflandırılması.....	5
1.1.3. Kömürün Kimyasal Bileşenleri.....	6
1.2. Kömürün Moleküler Yapısı.....	7
1.2.1. Kovalent Model.....	8
1.2.2. Kovalent Olmayan Model.....	11
1.3. Kömürün Moleküler Yapısı Üzerine Şişmenin Etkisi.....	11
1.4. Maseraller.....	13
1.4.1. Vitrinite Grubu Maseraller.....	15
1.4.2. İnertinite Grubu Maseraller.....	16
1.4.3. Liptinite (Eksinite) Grubu Maseraller.....	17
1.5. Maserallerin Ayrılması ve Tanımlanması.....	17
1.5.1. Yüzdürme-Çöktürme Yöntemi.....	18
1.5.2. Yoğunluk Gradyanlı Santrüfüjleme (Density Gradient Centrifugation,).....	19
1.6. Çözücü Ekstraksiyonu.....	20
1.6.1. NMP-CS ₂ Çözücü Ekstraksiyonu: Çözücülerin Sinerjizmi.....	24
1.6.1.1. NMP-CS ₂ Ekstraksiyonun da Çeşitli Katkı Bileşiklerinin Etkisi.....	25
1.6.2. Superkritik Gaz Ekstraksiyonu.....	26

1.6.2.1. Süperkritik Akışkanların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	26
1.6.2.2. Superkritik Gaz Ekstraksiyonunun Kömüre Uygulanması.....	27
2. ÖNCEKİÇALIŞMALAR.....	29
3. MATERYAL VE METOD.....	43
3.1. Materyal.....	43
3.1.1. Kullanılan Kömürler.....	43
3.2. Metod.....	43
3.2.1. Demineralizasyon.....	43
3.2.2. Çözücü ile Şişirme.....	44
3.2.3. YGS Yöntemi ile Maserale Konsantrelerinin Hazırlanması.....	45
3.2.4. Yüzdürme Çöktürme Yöntemi ile Maserale Konsantrelerinin Hazırlanması	46
3.2.5. CsCl' ün Saflaştırılması.....	47
3.2.6. Ekstraksiyondan Önce Kömür ve Maserallerinin Ön Şişmesi.....	47
3.2.7. Şişirilmiş ve Orijinal Kömür ve Maserallerinin NMP-CS ₂ Çözücü Karışımı ile Ekstraksiyonu.....	47
3.2.8. Şişirilmiş ve Orijinal Kömür ve Maserallerinin Superkritik Tolüen Ekstraksiyonu.....	48
3.2.9. Ekstraktların Fraksiyonlara Ayrılması.....	48
3.2.10. Örneklerin FTIR ile Analizleri.....	49
3.2.11. Örneklerin GC-MS ile Analizleri.....	49
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	50
4.1. Maserale Konsantrelerinin Hazırlanması.....	50
4.2. Orijinal Kömür ve Maserale Konsantrelerinin FTIR Analizleri.....	51
4.3. Kömür ve Maserale Konsantrelerinin Şişme Davranışları.....	54
4.3.1. Nasifoğlu ve Soma Kömürlerinin Şişme Oranları.....	54
4.3.2. Demineralizasyon İşleminin Kömürün Şişme Oranına Etkisi.....	57
4.3.3. Maserale Konsantrelerinin Şişme Oranları.....	60
4.4. NMP-CS ₂ Ekstraksiyonu.....	62
4.4.1. Maserale Konsantrelerinin NMP-CS ₂ Ekstraksiyonu.....	63

4.4.2. Çözücü ile Ön Şişirmenin NMP-CS ₂ Ekstraksiyonuna Etkisi.....	66
4.5. Süperkritik Tolüen Ekstraksiyonu.....	68
4.5.1. Çözücü ile Ön Şişirmenin Süperkritik Tolüen Ekstraksiyonuna Etkisi	70
4.6. GC-MS ile Kömür Ekstraktlarının İncelenmesi.....	72
4.6.1. n-Alkan Dağılımı.....	72
4.6.2. SKT ve NMP/CS ₂ Ekstraksiyonu ile Elde Edilen Ekstraktların Aromatik ve Polar Fraksiyonlarının İncelenmesi.....	77
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	82
5.1. Şişme Deneylerine ait Sonuçlar.....	82
5.2. Ekstraksiyonun Deneylerine ait Sonuçlar.....	83
KAYNAKLAR.....	86
ÖZGEÇMİŞ.....	94
EK A (Seçilmiş FTIR Spektrumlar).....	95
EK B (Seçilmiş GC-MS Spektrumları).....	97

Şekil 1.1. Kömürleşme sürecinin şematik gösterimi.....	5
Şekil 1.2. Kovalent ve kovalent olmayan modeller.....	8
Şekil 1.3. Given tarafından önerilen model yapı.....	9
Şekil 1.4. Wiser tarafından önerilen model yapı.....	9
Şekil 1.5. Shinn tarafından önerilen model yapı	10
Şekil 1.6. Şişmenin şematik gösterimi.....	12
Şekil 1.7. Bir bitümlü kömürdeki maseral grupları.....	15
Şekil 1.8. Kömür maserallerini ayırmak için kullanılan yüzdürme-çöktürme yöntemi.....	18
Şekil 1.9. Kömür maserallerini ayırmak için kullanılan dyrkacz ve horwitz yöntemi.....	20
Şekil 1.10. Kömürün ekstraksiyonuna sıcaklığın etkisi	22
Şekil 1.11. NMP-CS ₂ ekstraksiyonun da kullanılan bazı bileşiklerin yapısı.....	25
Şekil 1.12. Saf bir madde için faz diyagramı.....	26
Şekil 2.1. Şişme oranının hidrojen bağı yapan çözücülere olan bağımlılığı	29
Şekil 2.2. Argonne pittsburgh no: 8 kömürünün piridin-klorobenzen karışımındaki şişme oranı	30
Şekil 2.3 Metillenmiş illinois kömürünün piridin-tolüen karışımı içindeki şişme oranı.....	31
Şekil 2.4 İşlem görmüş ve görmemiş kömürlere ait DSC verileri.....	32
Şekil 2.5. NMP' nin kimyasal formülü.....	34
Şekil 2.6 Şişme oranının zamanla olan değişimi.....	35
Şekil 2.7 Piroliz sırasında tetralin ile işlem görmüş ve işlem görmemiş kömürün verimlerinin karşılaştırılması.....	36
Şekil 3.1 Yoğunluk farkı oluşturmak için kullanılan düzenek.....	45
Şekil 3.2 Yüzdürme-Çöktürme yöntemi ile maseral ayırımı.....	46
Şekil 4.1 Orijinal Kömüre (NSF) ait FTIR spektrumu.....	51
Şekil 4.2 Deminarilize edilmiş (DMNSF) kömür örneğine ait IR spektrumu.....	52
Şekil 4.3 Maseral konsantrelerinin FTIR spektrumları.....	53

Şekil 4.4	NMP'nin rezonans yapıları.....	57
Şekil 4.5	Karboksilik grupları ile koordine olmuş kalsiyum atomu.....	58
Şekil 4.6	NSF 1.30' un NMP-CS ₂ ekstraksiyonuna ait FTIR spektrumu.....	65
Şekil 4.7	NSF 1.32' nin NMP-CS ₂ ekstraksiyonuna ait FTIR spektrumu.....	66
Şekil 4.8	Çözücü ile şişirmenin kömürün NMP-CS ₂ çözücü karışımı ile ekstraksiyon verimi üzerine etkisi.....	67
Şekil 4.9	Çözücü ile şişirmenin kömürün süperkritik tolüen ekstraksiyonu üzerine etkisi.....	71
Şekil 4.10	Çözücü ile şişirmenin kömürün yağ verimi üzerine etkisi.....	71
Şekil 4.11	Nasifoğlu kömürü ve maseral konsantrelerinin n-alkan dağılımları.....	76

Çizelge 1.1. 20 Yüzyıldaki dünya enerji kullanımı.....	2
Çizelge 1.2. 2000 Yılına ait bazı ülkelerin değerlendirilebilir kömür rezervleri.....	2
Çizelge 1.3. Kömür ekstratının potansiyel kullanım alanları.....	3
Çizelge 1.4. Kömürlerin ASTM' ye göre sınıflandırılması.....	6
Çizelge 1.5. Farklı ranklardaki kömürlere ait kimyasal analiz sonuçları.....	7
Çizelge 1.6. Maseraller ve alt grupları.....	14
Çizelge 1.7. Bazı maserallerin kimyasal analizleri.....	14
Çizelge 1.8. DN ve AN değerleri baz alınarak yapılan çözücü sınıflandırılması	18
Çizelge 2.1. Farklı çözücüler ile elde edilen ekstraksiyon verimleri.....	34
Çizelge 2.2. Ön kurutma işlemine tabi tutulmuş kömürlerin şişme davranışları.....	37
Çizelge 3.1. Nasifoğlu ve Soma kömürlerine ait kül ve nem miktarları.....	44
Çizelge 3.2. Şişirme aracı olarak kullanılan çözücüler.....	47
Çizelge 4.1. Yüzdürme-çöktürme yöntemi ile elde edilen fraksiyonların miktarları.....	50
Çizelge 4.2. Orijinal kömürlerin şişme oranları.....	55
Çizelge 4.3. Orijinal ve işlem görmüş nasifoğlu kömürüne ait şişme oranları.....	58
Çizelge 4.4. Maserall gruplarının şişme oranları.....	60
Çizelge 4.5. Toluen ait kritik değerler ve van der Waals sabitleri.....	68
Çizelge 4.6. Süperkritik toluen ekstraksiyonu sonucu elde edilen dönüşüm ve ürün dağılımları.....	69
Çizelge 4.7. Kömür ve maseral konsantrelerinin süperkritik toluen ve NMP-CS ₂ ekstraktlarında belirlenen bazı aromatik bileşikler.....	79
Çizelge 4.8. Kömür ve maseral konsantrelerinin süperkritik tolüen ekstraktlarında belirlenen bazı polar bileşikler.....	80
Çizelge 4.8. Kömür ve maseral konsantrelerinin NMP-CS ₂ ekstraktlarında belirlenen bazı polar bileşikler.....	81

KISALTMALAR

ASTM.....	American society for testing and materials
NMP.....	n-metil pirolidin
THF.....	Tetrahidro furan
EDA.....	Etilen diamin
DMS.....	Dimetil sülfid
DMSO.....	Dimetil sülfoksit
KBr.....	Potasyum bromür
NSF.....	Nasifoğlu kömürü
DMNSF	Demineralize olmuş Nasifoğlu kömürü
DGC.....	..Density gradient centrifugation
YGS.....	Yoğunluk gradientli santrifüj
DN.....	Donör sayısı
AN.....	Akseptör sayısı
FTIR.....	Fourier Transform Infra Red
n.m.r.....	Nükleer manyetik rezonans
GC-MS	Gaz kromatografisi-Kütle spektrometresi

1. GİRİŞ

Enerji, hem ekonomik gelişmenin temel direği, hem de kaliteli insan yaşamı için vazgeçilmezdir. Gelişmiş ülkelerde yaşam standartlarının yükselmesi, enerji talebinin daha da artmasına neden olmaktadır. Ancak 21. yy da enerji sektörü pek çok sorunla karşı karşıyadır. IEA'nın (Uluslararası Enerji Ajansı) 2002 yılı raporuna göre, gelişmiş ülkeler enerji kaynaklarını çeşitlendirmenin yollarına bakarken, ekonomik gelişmelerle dünyanın enerji ihtiyacı hızla artmakta ve önümüzdeki 30 yıl içinde özellikle de gelişmekte olan ülkelerin enerji talebinin, 2030 yılında gelişmekte olan ülkelerde 1,4 milyon kişinin hala elektrik kullanamayacak olmasına rağmen, %70 oranında artacağı tahmin edilmektedir. Bu ihtiyacı karşılamak için de, diğer yakıtlar ve özellikle de elektrik üretiminde en önemli olan kömür, bu anlamda gelecekte de önemli bir rol üstlenecektir. Enerji senaryolarındaki son gelişmeler, kömürün tekrar gündeme gelmesine neden olmuştur. (www.iea.org/bookshop)

Kömür önemli bir enerji kaynağıdır; aynı zamanda organik kimyasalların kaynağı olması nedeniyle oldukça önemlidir. Yeryüzünde mevcut karbon miktarı, yaşam için vazgeçilmez olmasına rağmen sadece %0,04 oranındadır (Van Krevelen, 1993). Fosil yakıtlar; turba, linyit, kömür, ham petrol ve doğal gazdır. Şu an en yaygın kullanılan fosil yakıt petroldür. Ancak petrolün rezervlerindeki problem alternatif kaynakların bulunmasını gerekli kılmaktadır. Kömür petrole kıyasla daha ucuz ve daha boldur. Genel olarak kömür, elektrik üretiminde kullanılmasına rağmen; diğer fosil yakıtlar gibi zengin bir hidrokarbon kaynağıdır. Yeni teknolojiler ile petrol ve doğal gaz kaynaklarının genişletilmesine rağmen; uzmanlar önümüzdeki yüzyılda ucuz petrol kaynaklarının beklenenden daha erken bitebileceğini belirtmektedirler. Bu da kömürün ileride daha da önemli olacağını göstermektedir.

Kömür rezervlerinin 215 yıl daha yeterli olacağını tahmin edilmektedir. Bunun yanında diğer fosil yakıtlar, petrolün 39 yıl ve doğal gazın 63 yıl sonra dünyadaki rezervlerinin tükeneceğini göstermektedir (Schobert , 2002).

Çizelge 1.1 20 Yüzyıldaki Dünya Enerji Kullanımı (Schobert. 2002).

Enerji Kaynağı	1990 yılındaki kullanımı	1997 yılındaki kullanımı
	(milyon ton)	(milyon ton)
Kömür	501	2.122
Petrol	18	2.940
Doğal Gaz	9	2.173
Nükleer	0	579
Yenilenebilir	383	1.833
Nüfus	1.762 milyon	5.847 milyon

Çizelge 1.2 2000 Yılına ait Bazı Ülkelerin Değerlendirilebilir Kömür Rezervleri, milyon ton (Schobert, 2002).

Ülke	Bitümlü ve Antrasit	Subbitümlü ve Linyit	Toplam Rezervler
ABD	125,889	149,267	274,156
Kanada	4970	4535	9505
Japonya	865	19	884
Çin	68,564	57,651	126,215
Hindistan	80,174	2205	82,379
Avustralya	52,139	47,510	99,649
Rusya	54,11	118,964	173,074
Almanya	26,455	47,399	73,885
Polonya	13,352	2421	15,773
Ukranya	18,065	19,806	37,871
Türkiye	495	690	1185
İngiltere	1102	551	1653
Güney Afrika	60,994	0	60.994

Ancak kömür, önemli bir karbon kaynağı olmasının yanında çevre için zararlı olan, kükürtlü organik ve inorganik bileşenler de içermektedir. Kömürün etkin bir karbon hammadde olarak kullanılabilmesi için, safsızlık olarak da tanımlanabilecek bu bileşenlerden arındırılması gerekir. Bu, çeşitli işlemlerle sağlanabilir. Bu

işlemlerden biri de “çözücü ile ekstraksiyon”dur. Bu işlem sonunda inorganik safsızlıkların hemen tümü ekstrakte edilemeyen “artık” ta kalır. Ekstrakt ise alternatif yakıt ve kimyasal hammadde kaynağı olarak değerlendirilebilir.

Çizelge 1.3 Kömür ekstratının potansiyel kullanım alanları (Zondlo, 2000)

Ürün	Kullanım Alanı
Yakıt	
Düşük kül içeren katı ekstrakt	Elektrik üretimi, taşıt yakıtı, ısınma
Yüksek Nitelikli Kok	
Elektrot	Çelik sanayii
Anod	Alüminyum sanayii
Grafit	Nükleer reaktörler
Katranımsı Ürünler	
Bağlayıcı	Çelik sanayii
Emdirme materyali	Grafit üretimi
Mesofaz	Ordu ve Uzay Araştırmaları

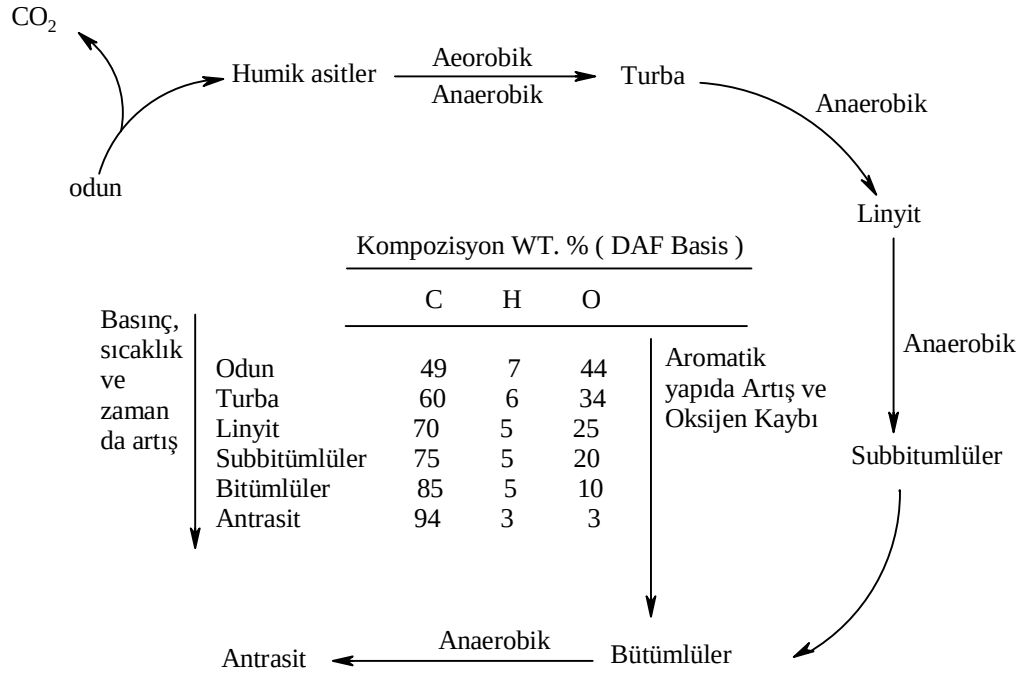
Bu sebeplerden dolayı, kömürün avantajları ve özellikleri temel alınarak, kömürün daha verimli, çevreyle dost ve uygun kullanım yolları araştırılmalıdır. Bunun için de kömürün makromoleküler yapısının aydınlatılması, kömürün en uygun kullanımına olanak sağlayacaktır.

Bu çalışmanın amacı, maseral gruplarının hazırlanması ve ardından bu maseral gruplarının makromoleküler yapılarındaki etkileşimleri belirleyerek, bu etkileşimleri hem ılımlı şartlarda, hemde süperkritik koşullarda bir çözücü ile yıkıp, sıvı ürünlere dönüşüm verimlerini artırma yollarını araştırmaktır.

1.1. Teori**1.1.1. Kömürün Oluşumu ve Sınıflandırılması**

Kömür jeolojik devirlerden kalan bitkilerin, alglerin ve sporların biyolojik ve jeotermal bozunması sonucu organik maddelerden oluşan, karakterizasyonu oldukça zor heterojen karmaşık bir materyaldir.

Kömürü oluşturan ana elaman karbondur. Bu nedenle kömürün oluşumu karbon çevirimine çok bağlıdır. Kömürün oluşumu bataklıklarda başlar. Kömürleşmenin ilk basamağı turba oluşumudur. Bataklıklarda ağaçlar ve diğer bitkiler devrildikten sonra serbest oksijenin etkisinde kalırlarsa hızla çürüyüp bozulurlar. Yağ, reçine, mum gibi kısımlar bir ölçüde oksidasyona dayanabilirler. Bitkiler bir süre bataklığın yüzeyinde yüzerler. Bu sırada aerobik bakteriler ve bazı mantarlar bitkinin nişasta, selüloz, hemiselüloz, petkin, protein gibi bileşenlerini kolaylıkla bozar ve CO_2 , CH_4 , NH_3 ve H_2O oluştururlar. Bu bakteriler 0.5 metre derinliğe kadar etkilidirler. Derinlere doğru aneorobik bakterilerin etkinliği artar. Bunların etkinliği 10 metre derinliğe kadar devam eder. Biyokimyasal olayların olduğu bu süreç turbalaşma evresi olarak tanımlanır (Köksay,1994). Turbalaşma basamağını kömürleşme takip eder. Bu basamakta turba jeolojik ve kimyasal etmenlerin etkisi ile çeşitli derecedeki kömürlere (linyit, subbitümlü, bitümlü, antrasit) dönüşür. Bu basamakta kömürleşmeye etki eden faktörler, sıcaklık, zaman, basınç, gömülme derinliği ve jeolojik olaylardır. Bu nedenlerden dolayı kömürleşme sürecinde farklılıklar olmaktadır, bu da kömürleşme derecesi olarak adlandırılmaktadır. Bunlardan en etkili olanı sıcaklıktır. Sıcaklık kömürleşmeyi hızlandırır ve kömürleşme derecesini artırır. Kömürleşme derecesi arttıkça kömürün karbon içeriği artarken, hidrojen ve oksijen içeriği azalır. Şekil 1.1. de kömürleşme prosesi şematik olarak gösterilmiştir (Speight,1983).



Şekil 1.1 Kömürleşme Sürecinin Şematik Gösterimi (Speight,1983)

1.1.2. Kömürün Sınıflandırılması

Kömürün tamamen karakterizasyonu oldukça zor ve zaman alan bir işlemdir, bu sebepten dolayı yıllardan beri kömürün sınıflandırılması için çalışmalar yapılmaktadır. Kömür için değişik sınıflandırma sistemleri vardır. Eğer sınıflandırma kömürleşme derecesine göre yapılırsa, bu durumda kömürün uçucu madde içeriği ve ısı değeri belirlenir. Kömür önemli miktarda karbon, hidrojen, oksijen, az miktarda kükürt, azot ve inorganik madde içermektedir. ASTM (The American Society for Testing and Materials), geliştirdiği sınıflandırma sisteminde, kömürün sabit karbon ve kalorifik değeri baz alınır. Yani kömür ranka göre sınıflandırılır. Çizelge 1.4. de görüldüğü gibi, bu sınıflamada kömürler; antrasit, bitümlü kömür, altbitümlü kömür ve linyit olmaz üzere dört sınıfta ve bunlarda kendi içinde alt gruplara ayrılmaktadır. Bu sınıflamada, altbitümlü kömür bitümlü kömür ayrımı, kömürlerin kekleşme

özelliklerinden yararlanılarak yapılmaktadır. Kekleşme göstermeyenler altbitümlü kömür, kekleşme gösterenler ise bitümlü kömür olarak sınıflandırılmaktadır (Kural,1998).

Çizelge1.4 Kömürlerin ASTM’ ye Göre Sınıflandırılması (Annual Book of ASTM, 1995)

Sınıf	Grup	Sabit Karbon, %	Uçucu Madde	Isıl Değer (Btu/lb)	Kekleşme Özelliği
Antrasit	Antrasit	>98	<92	-	Kekleşmez
	Meta antrasit	92-98	2-8	-	Kekleşmez
	Semi-antrasit	86-92	8-14	-	Kekleşmez
Bitümlü	Düşük Uçuculu	78-86	14-22		İyi Kekleşir
	Orta Uçuculu	69-78	22-31		İyi Kekleşir
	Yüksek Uçuculu A	<69	>31	>14000	İyi Kekleşir
	Yüksek Uçuculu B			13000-14000	İyi Kekleşir
	Yüksek Uçuculu C			10500-13000	Kekleşir
Alt Bitümlü	Alt Bitümlü A			10500-11500	Kekleşmez
	Alt Bitümlü B			9500-10500	Kekleşmez
	Alt Bitümlü C			8300-9500	Kekleşmez
Linyit	Linyit A			6300-8300	Kekleşmez
	Linyit B			<6300	Kekleşmez

1.1.3. Kömürün Kimyasal Bileşenleri

Kömürün elementel yapısı, kimyasal analiz yapılarak elde edilir. Çizelge 1.5. de, değişik ranklardaki kömürlere ait elementel analiz sonuçları verilmiştir (Wen,1979). Kömürde iki tane ana element bulunmaktadır. Bu elementler karbon ve hidrojenidir. Bu iki elementin dışında, oksijen, azot, kükürt gibi heteroatomlar ve kömürün minarel madde içeriğinde bulunan metallerde bulunmaktadır. (Bhole, 2002).

Çizelge 1.5 Farklı Ranklardaki Kömürlere ait Kimyasal Analiz Sonuçları (Wen,1979).

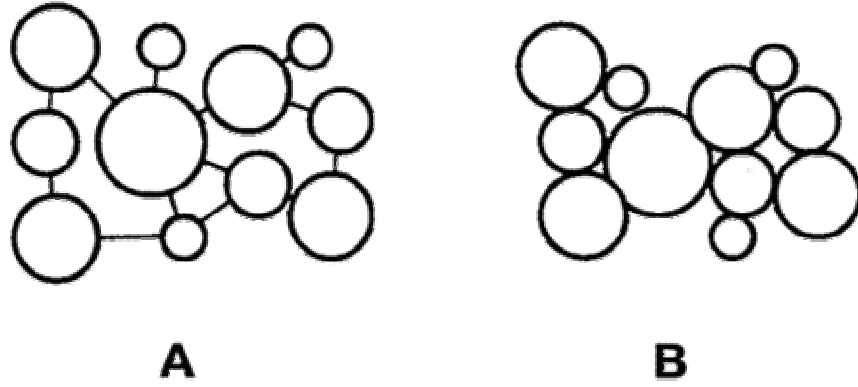
	Element, %ağırlık (kuru külsüz baza göre)				
Örnek	C	H	O	N	S
Meta-antrasit	97.9	0.21	1.7	0.2	-
Antrasit	92.8	2.7	2.9	1.0	0.6
Semi antrasit	90.5	3.9	3.4	1.5	0.7
Düşük Uçuculu Bitümlü	90.8	4.6	3.3	0.7	0.6
Orta Uçuculu Bitümlü	89.1	5.0	3.6	1.7	0.6
Yüksek Uçuculu Bitümlü A	84.9	5.6	6.9	1.6	1.0
Yüksek Uçuculu Bitümlü B	81.9	5.1	10.5	1.9	0.6
Yüksek Uçuculu Bitümlü C	77.3	4.9	14.3	1.2	2.3
Altbitümlü A	78.5	5.3	13.9	1.5	0.8
Altbitümlü B	72.3	4.7	21.0	1.7	0.3
Altbitümlü C	70.6	4.8	23.3	0.7	0.6
Linyit	70.6	4.7	23.4	0.7	0.6

Bütün kömür çeşitlerinde aynı zamanda mineral madde de bulunmaktadır. Mineral madde, kömürdeki inorganik minarellerin ve elementlerin toplamı olarak değerlendirilir. Organik olarak bağ yapan karbon, hidrojen, oksijen, azot ve kükürt dışındaki tüm elementler mineral madde olarak tanımlanmaktadır (Vorres, 1984). Kömürde bulunan en yaygın mineral maddeler, killer, quartslar, karbonatlar, sülfid minarelleridir. Killer, genel formülü $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$ olan alüminyum silikatlardır. Karbonat mineralleri, $CaCO_3$, $FeCO_3$, $MgCO_3$ gibi metal karbonatlardır. FeS_2 gibi demir sülfidler sülfid minerallerini oluştururlar ve kömürdeki inorganik kükürdün ana kaynağıdır (Speight, 1983).

1.2. Kömürün Moleküler Yapısı

Yaklaşık yarım yüzyıldan beri kömür üzerine yoğun çalışmalar yapılıyor olmasına rağmen, birçok soru halen çözülmeden durmaktadır. Kömürlerin çözücü ile ekstraksiyonu veya ısı ile olan etkileşimi sonucunda reaktivitesindeki ve ürün dağılımındaki değişimler genelde kömürün yapısındaki değişimler ile açıklanmaktadır. Fakat hala, kömürün yapısı ve doğası tam olarak anlaşılmış değildir

(Iino,2000). Kömürün moleküler yapısı için iki tür model yapı önerilmektedir. Bu modeller kovalent (A) ve kovalent olmayan(B) modellerdir.

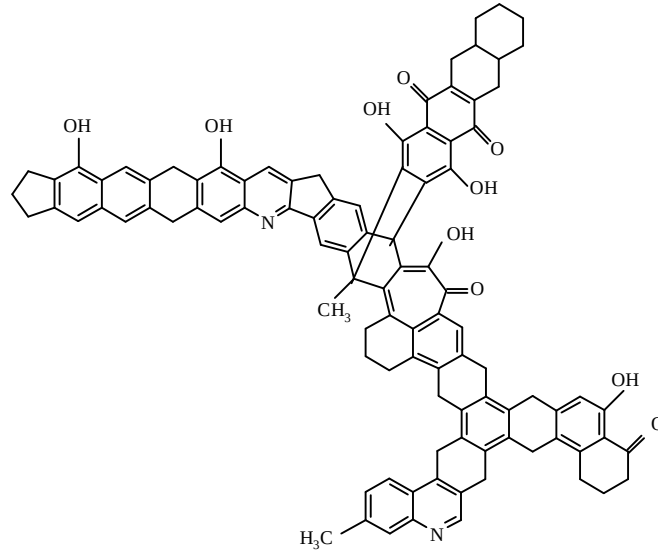


Şekil 1.2 Kovalent ve Kovalent Olmayan Modeller (Nishioka,1993)

1.2.1. Kovalent Model

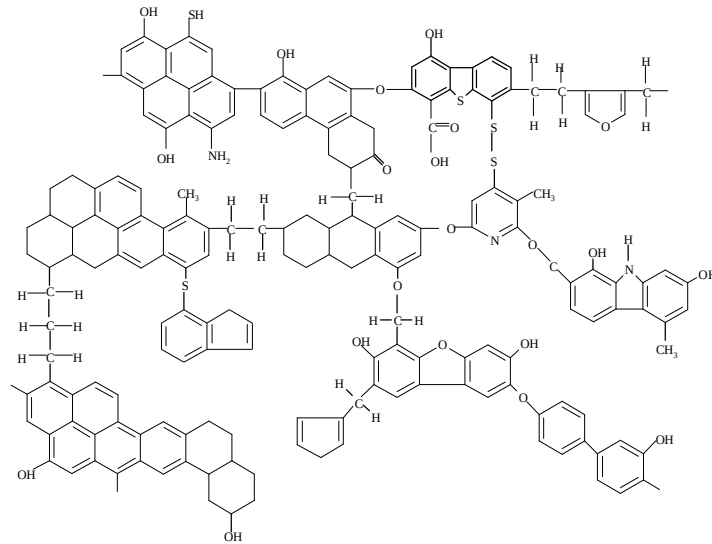
Genel olarak kömürün moleküler yapısı için kabul gören model kovalent modeldir. Bu model de, kömür molekülleri etil, eter ve sülfid köprüleri gibi kovalent bağlarla birbirlerine çapraz olarak bağlanmaktadır. Kömürün yapısını ve kömürde bulunan fonksiyonel grupların dağılımı açıklayabilmek için kömür sıvılaştırma çalışmalarından elde edilen bilgilerden yararlanılmaktadır. Yapılan çalışmalarda aromatik içerikleri fazla olan kömürlerde, özellikle koklaşabilen kömürlerde aromatik birimlerin birbirlerine eter köprüleri ile kovalent olarak bağlı oldukları belirtilmiştir (Erbatur, 1979; Erbatur, 1986).

1960 da Given tarafından önerilen model, bir veya iki üyeli halkalar, piridin tipi halkalar, kinonlar, hidroksil ve karbonil gruplarını içermektedir. Şekil 1.3. de Given tarafından önerilen model gösterilmiştir (Given, 1960).



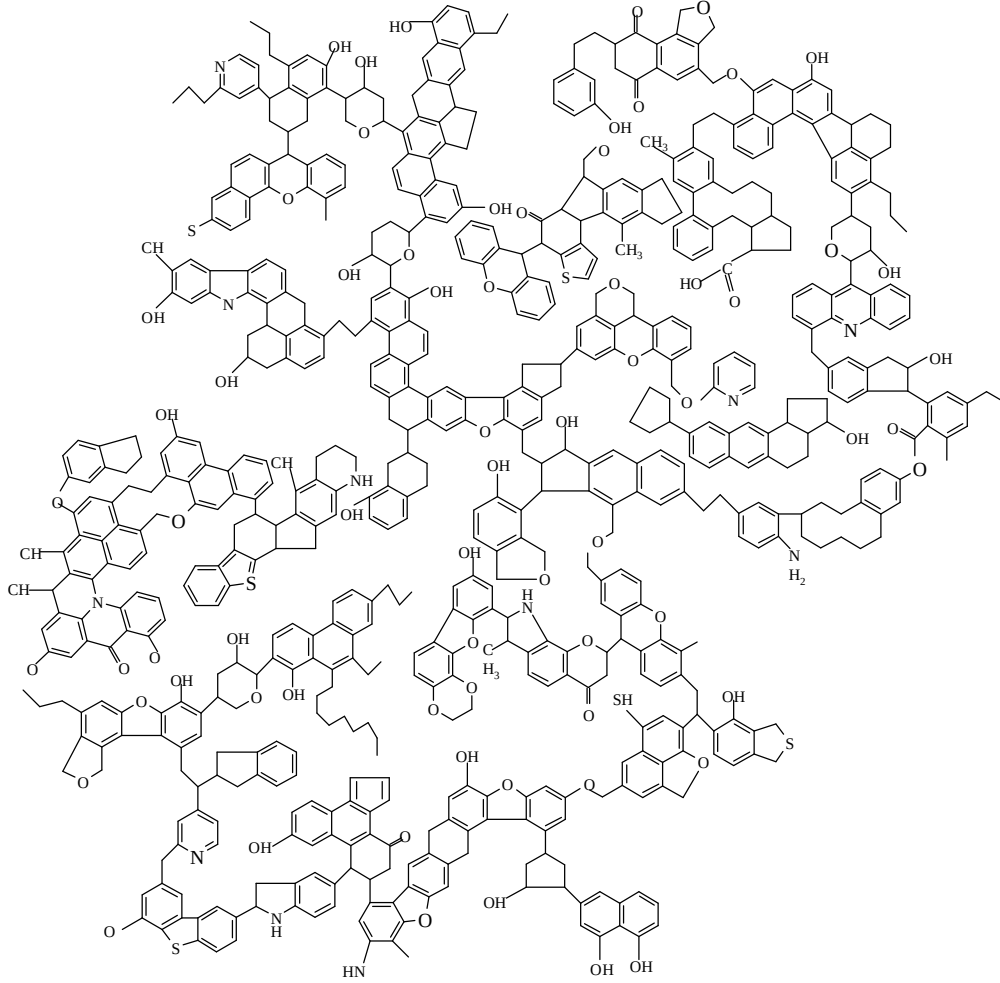
Şekil 1.3 Given Tarafından Önerilen Model Yapı (Given,1960)

Wiser tarafından öne sürülen model ise metilen ve eter köprüleri ile birbirlerine bağlanmış küçük aromatik halkalar içermektedir (Şekil 1.4).



Şekil 1.4 Wiser Tarafından Önerilen Model Yapı (1968)

1984 de Shinn, kömür sıvılaştırma işlemlerinden elde ettiği bilgilerden yararlanarak, kömürdeki fonksiyonel grupları, aromatik ve alifatik grupların dağılımını gösteren bir çalışma yapmıştır (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Shinn Tarafından Önerilen Model Yapı (Shinn, 1984)

Kovalent modele uyan kömürler organik çözücülerde çok az çözünmekte ve düşük molekül ağırlıklı maddeler ağ yapısı içinde sıkıca tutunmaktadırlar. Kovalent ağ modelde aşağıdaki varsayımlar dikkate alınır:

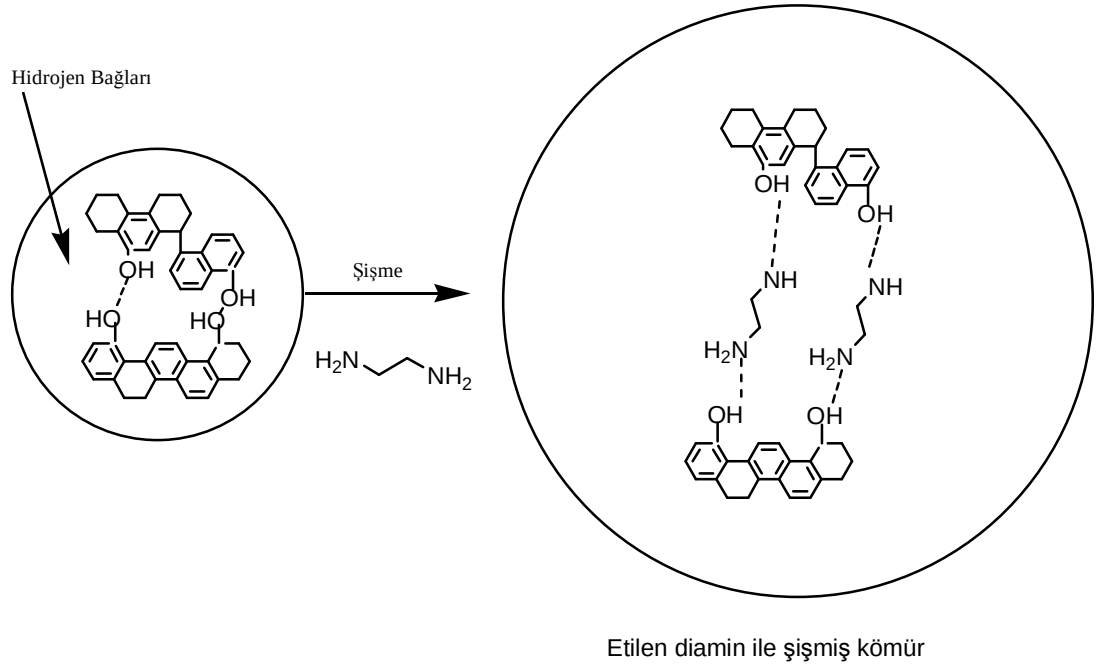
1. Kömür, piridin gibi organik çözücüler ile muamele edildiğinde şişer ve esneklik kazanır. Bu görüş sadece ağ yapının varlığını gösterirken, kovalent yapı hakkındaki bilgi vermemektedir.
2. Kömürün büyük bir kısmı, genelde herhangi bir çözücüde, hatta piridin gibi çok iyi çözücüler kullanıldığında bile çözünmemektedir.
3. Çözücü ile şişmiş kömürlerin $^1\text{H-NMR}$ çalışmaları sonucunda iki tip proton olduğu belirlenmiştir. Ağ yapıdan kaynaklanan hareketsiz protonlar ve çözücüde çözünen moleküllerden kaynaklanan hareketli protonlar.

1.2.2. Kovalent Olmayan Model

Kovalent olmayan modelde ise kömür molekülleri birbirlerine moleküller arası kuvvetler ile çapraz olarak bağlanmışlardır. Bu moleküller arası kuvvetler, hidrojen bağları, Π - Π etkileşimleri, yük transfer etkileşimleri, London kuvvetleri ve iyonik kuvvetlerdir. Bu etkileşimler büyük oranda kömürün rankına bağlıdır. Düşük ranklı kömürlerde özellikle linyitlerde oksijen içeren fonksiyonel grupların fazlalığından dolayı hidrojen bağları ve iyonik gruplardan dolayı iyonik etkileşimler fazladır. Kömürleşme derecesi arttıkça kömürün aromatik yapısı da artmaktadır. Orta ranklı kömürlerde iyonlaşmayan fakat transfer olabilen elektronlardan dolayı yük transfer etkileşimleri ve yüksek ranklı kömürlerde polisiklik aromatik yapılardaki Π - Π etkileşimleri baskın moleküler arası kuvvetlerdir. Kömürün kimyasal özelliğini belirleyen ise hangi modelin daha baskın olduğudur.

1.3. Kömürün Moleküler Yapısı Üzerine Şişmenin Etkisi

Çözücü ile şişirme tekniği, kömürün moleküller yapısını araştırmada kullanılan yaygın yöntemlerden biridir. Kömür iyi nükleofilik çözücülerle muamele edildiğinde, kömür molekülleri arasındaki etkileşimler kırılır ve kömür ile çözücü arasında yeni etkileşimler oluşur. Şekil 1.6 da kömürün çözücü ile şişmesi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.6 Şişmenin Şematik Gösterimi

Kömürün şişmesi, polar ve apolar çözücülerde farklı şekilde gerçekleşmektedir. Apolar çözücülerde kömürün şişmesi kömürün makromoleküller yapısı ve çözücü arasındaki dispersiyon kuvvetlerinin etkileşimleri sunucunda olmaktadır. Piridin ve aminli fonksiyonel grup içeren polar çözücülerde ise kömürün şişmesi kömür molekülleri ve çözücü arasında meydana gelen hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır. Bazı özelliğinden dolayı piridin, çözücü ile şişme deneylerinde kullanılan en yaygın çözücüdür (Ndaji,1995).

Kömürdeki hidrojen bağının önemi, çözücü ile şişme ve ekstraksiyon çalışmaları sonucunda anlaşılmıştır. Kömür şişirme çalışmalarında kullanılan çözücü hem çok iyi polarize olabilmeli hem de iyi hidrojen bağı yapabilmelidir. Piridin, THF ve DMSO gibi bazı çözücüler kömür molekülleri arasındaki hidrojen bağlarını kırarak, çözücü ile kömür arasında yeni hidrojen bağları oluştururlar. Bunun sonucu olarak da kömür şişer (Larsen, 1996). Kömür ile çözücü arasındaki hidrojen bağı ne kadar güçlü ise, şişme oranı da o kadar fazla olacaktır. Kömürdeki -OH grupları benzen ve toluen ile -OH- π tipi zayıf hidrojen bağları yapar, bundan dolayı da polar olmayan çözücülerdeki kömürün şişme oranı düşük olacaktır. Kömür-çözücü

arasındaki hidrojen bağıının kuvvetinin artmasından dolayı, kömürün sikloheksanon ve THF gibi çözücülerde şişme oranı artar. Piridin ve NMP ise kömür ile güçlü OH-N tipi hidrojen bağı oluşturduğundan bu iki çözücüdeki şişme oranı en fazla olarak belirlenmiştir (Chen, 1998)

Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra bile bu yapısal değişimler sabit kalmaktadır. Bunun sonucu olarak kömürün şişirilmeden önce ve sonraki yapıları birbirlerinden farklı olmaktadır. Şişme sırasında kömür-kömür etkileşimleri zayıfladığından kömür daha düşük serbest enerjiye sahip olmaktadır. Şişme ile birlikte kömür matriksi daha esnek ve daha az birleşik yapıya sahip olmakta, bu da kömürün reaktivitesini artırmaktadır (Xie, 2000).

1.4. Maseraller

Kömür oldukça heterojen ve kompleks bir yapıya sahip olduğu için, kömürün fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek oldukça zordur. Bunun için yapılması gereken bu kompleks yapıyı en aza indirmektir. Kömürden maserallerinin ayrılması bu kompleks yapıyı azaltmanın yollarından biridir. Maseraller mikroskobik olarak tanımlanan kömürün organik bileşenleridir ve fiziksel ve kimyasal özelliklerinde farklılıklar vardır (Sun, 2003).

Maseraller, görünüşleri ve fiziksel özellikleri temel alınarak üç ana başlık altında toplanırlar. Bu gruplar; Vitrinit (subbitümlü kömürlerde bazen huminit de denir), eksinit (liptinit) ve inertinittir. Bu üç grupta kendi içinde alt gruplara ayrılırlar. Çizelge 1.6 da Maseraller ve alt grupları şematik olarak gösterilmiştir.

Çizelge 1.6 Maseraller ve Alt Grupları

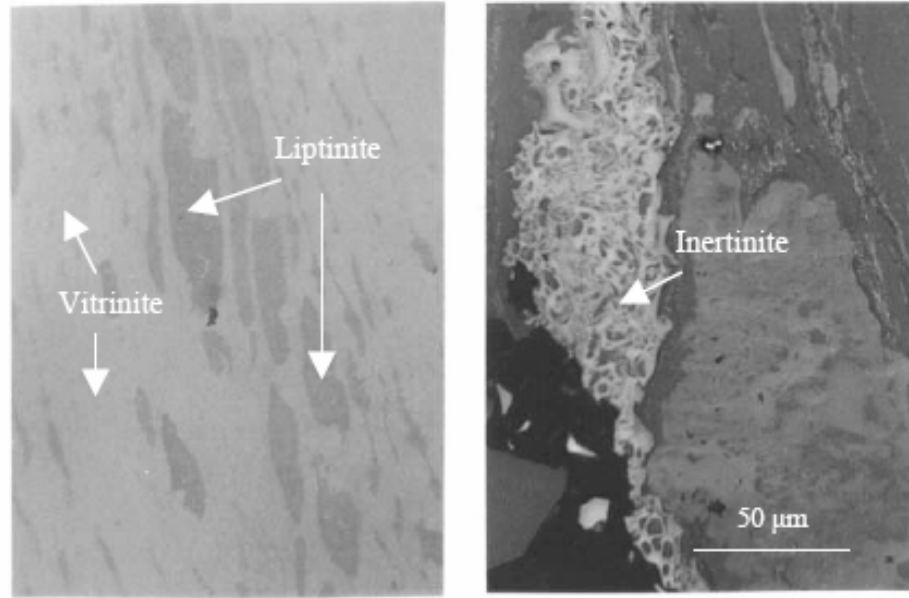
VİTRİNİT	Telinit Kollinit
LİPTİNİT	Rezinit Sporinit Kütinit Alginit Eksinit Liptodetrinit
İNERTİNİT	Füsinit Semifüsinit Mikrinit Makrinit Sklerodetrinit İnertodetrinit

Maseralelerin kimyasal kompozisyonları temel alınarak, bu üç maseral grubunun genel karakterizasyonunu yapmak mümkündür. Aşağıdaki Çizelgede benzer karbon içeriğine sahip kömür maserallerinin kimyasal analizleri gösterilmiştir.

Çizelge1.7 Bazı Maserallerin Kimyasal Analizleri (James G. Speight,1983)

Kompozisyon (%)	Liptinit	Vitrinit	İnertinit	
			Diğerleri	Fusinit
C	82-83	83.0	83-85.0	94
H	8.7-9.0	5.5	2.7-4.0	2.8
O	6.0-7.3	9.0-10.1	9-12	2.3
N	0.5-1.4	1.3-2.0	1.3-1.9	0.9
S	0.5-0.6	0.5	0.5	0.0
Uçucu madde	80	33-40	10-15	5.0

Çizelgeden da görüldüğü gibi, vitrinit grubu maseraller oksijence zengin iken, liptinit grubu maseraller hidrojenle zengindir. Diğer taraftan inertinit grubu maseralleri karbonla zengindir. Kompozisyondaki bu temel farklılıklardan dolayı, bu üç maseral grubu kömürün kullanıldığı birçok teknolojik işlemde farklı davranışlar gösterirler. Şekil 1.7 de temel bir bitümlü kömürdeki maseral grupları gösterilmiştir.



Şekil 1.7 Bir Bitümlü Kömürdeki Maserall Grupları (Stansberry, 2004)

1.4.1. Vitrinit Grubu Maseraller

Çoğu kömürün en önemli bileşenidir. Terim olarak vitreous (cam, camsı) kelimesinden türemiştir. Vitrinit parlak, camsı bir görünüme sahiptir. Bitkilerin kök, gövde ve yapraklarından oluşur. Korteks ve odunsu dokulardaki hücre duvarlarının metamorfizi ve humifikasyonu sonucu oluşur. Vitrinitler liptinitlerden daha az, inertinitlerden daha fazla alifatik karbon içeriğine sahiptirler. Odun, periderm, yaprak mesofil dokularını içermektedir. Bitki hücre yapısı gösteren *tellinit* çoğunlukla ağaç dokularından, *kollinit* humik jellerden oluşur.

Mikroskopik incelemede vitrinit, kahverengi kömürlerde genelde koyu gri, bitümlü kömürlerde açık gri ve antrasitte beyaz renkte görülmektedir. Floresans

ışıkta koyu veya açık portakal renginde iken, polarize ışıktaki koyudan açık griye değişmektedir.

1.4.2. İnertinit Grubu Maseraller

Bu maseral grubu, bataklık ortamında oksitlenmiş veya yanmış organik maddelerden meydana gelmiştir. Bu maseral grubunun çoğu, bitkilerin lignoselülozik dokularından meydana gelmiştir. Kömürleşmenin biyokimyasal basamağında oksijen önemli rol oynamaktadır ve maseral turba ile birleşmeden önce veya birleşme sırasında maserale katılır. Odunun bazı hücre duvarlarının iyi bir şekilde korunmuş olduğu görülür. *Fusinit* ve *semifüsinit* hücresel yapı gösterirler. Hücre içleri boştur veya bu boşluklar karbonat, pirit ve kil mineralleri ile doldurulmuştur. *Semifüsinit* özellikleri bakımından *füsinit* ile *vitrit* arasındadır. Vitritte göre aromatik birim içeriği fazla, oksijen içeriği azdır. Ayrıca bataklık yangınları sonucu oluştuğuna da inanılmaktadır. *Füsinit*, iyi tanımlanamayan hücresel yapısı ile karakterize edilmekte ve sedimantasyondan önce ve sonra hücre duvarlarının hızlı değişimi sonucu, fazla bozulmadan oluştuğu kabul edilmektedir. *Fusinit* elek yapısı ve bunların kırılması sonucu oluşmuş yıldız yapısına sahip, kolay ufalanabilir ve sert bir maseraltir. Yüksek aromatik, düşük hidrojen içeriğine sahiptir. *Füsinit*, polarize ışıktaki genellikle beyaz görünürken *semifüsinit*, vitritin gri rengi ile *füsinitin* beyaz rengi arasında bir renge sahiptir. *Makrinit*, çoğunlukla hücre yapısı olmayan düzensiz şekilli, humik çamurunun değişimi sonucu oluşan maseraltir ve homojen bir görünüme sahiptir. Floresans ışıktaki opak, polarize ışıktaki yansıtıcı ve beyazdır. Partikül boyutu 10–100 µm. Arasındadır. *Mikrinit*, küçük, yuvarlak taneler ve birkaç mikron büyüklüğündeki maseraltir ve çoğunlukla vitrit içinde taneler şeklinde dağıldığı gibi, hücre boşluklarını doldurabilmekte ve bantlar oluşturabilmektedir. Kömürleşmeden önce maseralleşmeye başlayan bitki materyallerinden türemiştir. Düşük ranklı kömürlerde, floresans ışıktaki sarı-kahverenginden kahverengiye değişirken, polarize ışıktaki gridir. Fakat yüksek ranklı kömürlerde floresans ışıktaki opak, polarize ışıktaki beyazdır. Partikül boyutu 1–6 µm. arasındadır. *Sklerotinit* mantar kalıntılarından oluşmuştur ve tersiyer yaşlı kömürlerde yuvarlak tek veya çok localı olarak görülür. Opak ve

yüksek yansıtma özelliğine sahiptir. Partikül boyutu 20-300 µm arasında değişmektedir.

1.4.3. Liptinit (Eksinit) Grubu Maseraller

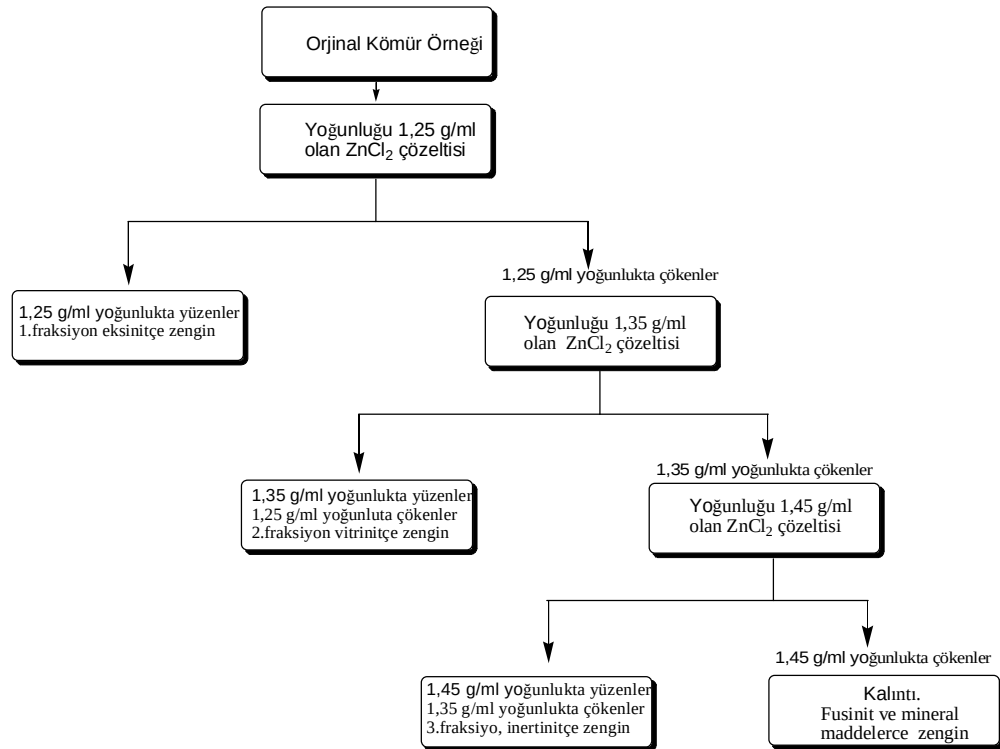
Liptinit grubu maseraller, spor-polen, reçine, yağ, mum, alg, bitum, süberin ve kütünlerden türemiştir. Diğer iki maseral grubundan daha yüksek hidrojen ve uçucu madde içeriğine, daha düşük yoğunluğa, yansıtma ve karbon içeriğine sahiptir. Polarize ışıktaki koyu renkte gözüktükleri ve mavi UV ışıktaki gösterdikleri floresans renkleriyle minerallerden kolayca ayrılabilirler. *Rezinit* çoğunlukla hücre boşluklarını doldurur, oval veya çubuk şeklinde görülür. Bazen *rezinitlerin* etrafında daha koyu renkli bir kuşakta görülür. Yüksek hidrojen içeriğine sahiptir. Vitrinite göre daha fazla alifatik karbon içerir. Floresans ışıktaki koyudan açık portakal rengine değişirken, polarize ışıktaki koyudan açık gri rengine bir görünüme sahiptir. *Alginit*, alglerin kömürleşmiş kalıntılarıdır ve humik kömürlerde çok az oranda görülür. *Alginit*, özellikle sapropelik kömürlerin (boghead) karakteristik üyesidir. Floresans ışıktaki açık sarı, polarize ışıktaki koyudur. Liptinit, hidrojen zengin, fosil sporlar ve polenlerden oluşmuştur.

1.5. Maserallerin Ayrılması

40 yıldan beri bir çok araştırmacı tarafından, maserallerin ayrılması ve maseral konsantrelerinin hazırlanması üzerine bir çok araştırma yapılmıştır (Shu, 2002). Bu araştırmalarda kullanılan yöntemler, maserallerin yoğunluklarındaki farklılıkları temel almaktadır. İlk kez van Kravelen tarafından kömürden maseral, $ZnCl_2$ kullanılarak elde etmiştir (Van Kravelen, 1993). Maseral ayırımında kullanılan en yaygın yöntemler; yüzdürme-çöktürme ve yoğunluk gradyanlı santrifüjleme, (density gradient centrifugation, YGS) yöntemidir.

1.5.1. Yüzdürme-Çöktürme Yöntemi

Bu yöntem ilk kez Van Kravelen ve arkadaşları tarafından kullanılmaya başlanmıştır. Bu yöntemin uygulanması çok kolay olmasına rağmen, dar bir yoğunluk aralığında çok saf maseral elde etmek zordur. Bu yöntemle çeşitli yoğunluklarda çözeltiler hazırlanarak santrifüj edilerek, yüzen ve çöken kısımlar birbirlerinden ayrılmaktadır. Yoğun ortam oluşturmak için kullanılan maddeler; sodyum politungstat (Gilfillan,1999; Cloke, 1997), CsCl (White,1989), CCl₄-Benzen (Sun,2003), CCl₄-Toluen (Kidena, 2002). Bu ayırma işleminde kömür örneği tanecik boyutu 10 µm. olacak şekilde öğütülmekte, belli bir yoğunluktaki çözelti içine konularak santrifüj edilmektedir. Aşağıdaki şekilde yüzdürme-çöktürme yöntemi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.8 Kömür Maserallerini Ayırmak İçin Kullanılan Yüzdürme-Çöktürme Yöntemi

1.5.2. Yoğunluk Gradyanlı Santrifüjleme (Density Gradient Centrifugation, YGS)

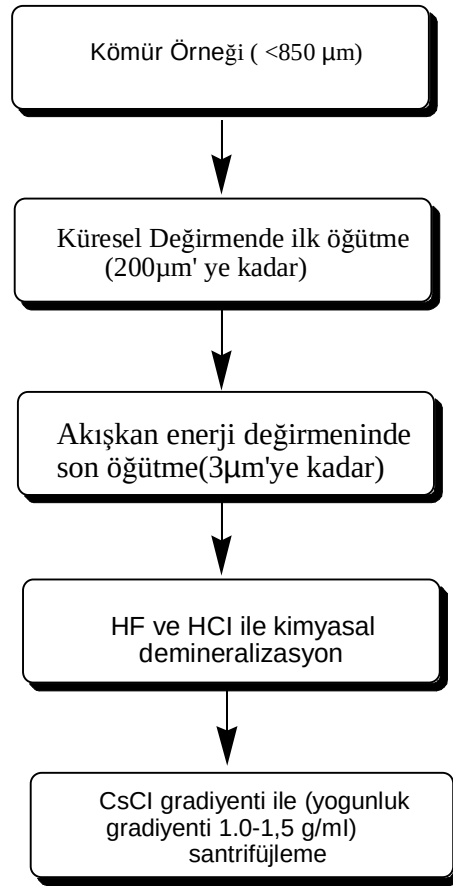
Bu yöntem genel olarak hücre bilimciler tarafından, hücrelerin ve hücresel yapıların ayrılmasında kullanılmaktadır. YGS yönteminin kömüre uygulanması ile maserallerin yoğunluklarına göre hassas ayırmak mümkün olmuştur. Gradyent oluşumu için maksimum ve minimum gradiyent yoğunlukta iki stok çözeltiye ihtiyaç vardır. Gerekli derişimleri elde edebilmek için kömüre karşı inertliği ve su içerisindeki yüksek derişimi (1.90 gml^{-1}) nedeni ile sulu sezyum klorür çözeltisi kullanılmaktadır.

Yukarıda bahsedilen her iki metodunda sınırlamaları mevcuttur. Özellikle mikrinit maseralinin iyi dağılmış olması ve ince doğasından dolayı, bunların ayırması ve incelenmesi özel teknikler gerektirmektedir. Her iki metot için başarılı bir ayırım yapmak için aşağıdaki işlemler yapılmalıdır:

1. Serbest maserallere kadar öğütme ($<3\mu$)
2. Demineralizasyon
3. Bütün ince kömür partiküllerinin tam dağılımı

Birinci aşamada, tanecik boyutunun değişik değirmenlerde bir kaç aşamada küçültülmesi; ikinci aşama için, bir kimyasal yöntem ve üçüncü aşamada polioksietilen alkil eter sınıfı (non iyonik) sürfaktanların kullanılması önerilmektedir.

Kömür maserallerine ayırmadan önce, kömür demineralizasyon işlemine tabi tutulduğunda maseral grupları birbirlerinden belirgin bir şekilde ayrılmaktadır. Etkili bir ayırma için kömür yapısındaki mineral madde içeriği minimuma indirilmelidir. Ayrıca sürfaktant olarak Brij-35 kullanıldığında maseral ayırımının pozitif yönde etkili olmuştur (Dyrkacz, 1984). Şekil 1.9 da bu ayırma yöntemi görülmektedir.



Şekil 1.9 Kömür Maserallerini Ayırmak için Kullanılan Dyrkacz ve Horwitz Yöntemi (Dyrkacz,1982)

1.6. Çözücü Ekstraksiyonu

Çözücü ekstraksiyonu uzun yıllar kömürün kimyasal yapısını incelemek için, genelde hidrojen verebilen çözücüler kullanılarak yapılan bir işlemdir. (Kural,1998) Kömürün yapısı, ekstraksiyon şartları ve çözücünün yapısı çözücü ekstraksiyonu etkileyen faktörlerdir. Ekstraksiyon sonucunda kömürden düşük molekül ağırlıklı, çözünebilir ürünler elde edilmektedir. (Speight,1983)

Çözücü ekstraksiyonun da kullanılan çözücüler dört grupta toplanır. Bunlar (Pullen,1981, Speight,1983)

1. Spesifik Olmayan Çözücüler
2. Spesifik Çözücüler
3. Yapıyı Parçalayan Çözücüler
4. Reaktif Çözücüler

Spesifik Olmayan Çözücüler; Bu tip çözücüler yaklaşık 100 °C kömürün %10 nundan daha azını ekstrakte etmektedirler. Bu ekstraktların içeriği, kömürün ana yapısını oluşturmamayan mum ve reçinelerden oluşur. Bu tip çözücüler etanol, benzen gibi düşük kaynama noktasına sahip organik çözücülerdir.

Spesifik Çözücüler; Bu tip çözücüler, 200 °C nin altındaki bir sıcaklıkta kömürün %20-40 nı ekstrakte ederler. Bu ekstraktların kimyasal yapısı orijinal kömürün yapısına benzemektedir. Piridin, NMP gibi azot atomu üzerinde bir elektron çifti bulunduran çözücüler spesifik çözücülere örnektir.

Yapıyı Parçalayan Çözücüler; 400 °C nin üzerinde kömürün yaklaşık %90 nından fazlasını ekstrakte edebilen çözücülerdir. Bu tip çözücüler ekstraksiyon sonunda değişmeden geri kazanılabilirler. Çözücü, termal bozunma ile kömürü daha küçük fragmanlara parçalayarak etkisini gösterir. Bu tip çözücülere örnek olarak, fenantren ve difenil örnek gösterilebilir.

Reaktif Çözücüler; bu tip çözücüler kömür ile doğrudan etkileşerek kömürü çözerler. Bu tip çözücüler tetralin gibi hidrojen verebilen ve ekstraksiyon sırasında kimyasal yapısı etkilenen çözücülerdir. Mesela tetralin, ekstraksiyon sırasında dört hidrojen atomunu vererek naftaline dönüşür. Bu çözücüler kullanıldığında çözücüde olduğu gibi kömürde de yapısal değişiklikler olur. Bundan dolayı ekstraktların yapısı, diğer tip çözücülerden elde edilenlerden farklıdır.

Karbon dioksit gibi sıkıştırılmış gazlarda, kömürlerin ekstraksiyonlarında etkili bir çözücü olarak kullanılmaktadır. Toluene, dodecan, p-krezol gibi çözücüler süperkritik şartlarda uygulanabilmektedir. Bir çözücü olarak süperkritik akışkanların kullanılmasının bazı avantajları vardır. Bunlar;

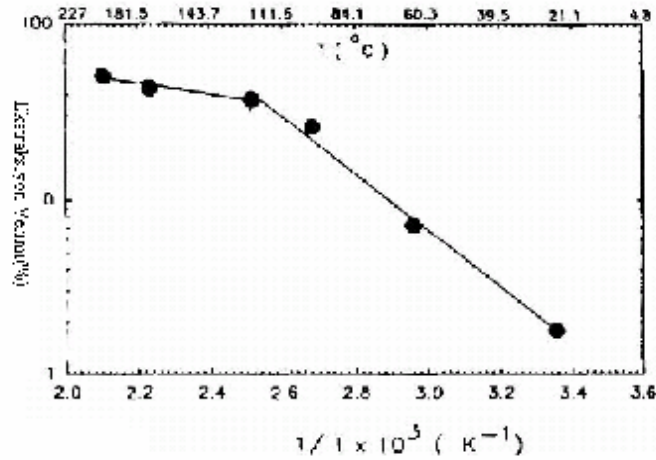
- a) Yüksek hidrojen içeriğine sahip düşük molekül ağırlıklı ekstrakt elde edilebilir.

- b) Çalışma basıncının ve sıcaklığının düşürülmesiyle ekstrakt çözücünden kolaylıkla ayrılır (Speight, 1983).
- c) Çözücünün geri kazanılması kolaydır

Oda koşulları gibi düşük sıcaklıklarda (tüp ekstraksiyonu) ve çözücünün kaynama noktasın yakın sıcaklıklarda (Sokselet ekstraksiyonu) da ekstraksiyon yapmak mümkündür. Bu ekstraksiyon denemelerinden elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir (Dryden, 1951).

- a) Ekstraksiyonda kullanılan iyi bir çözücü, üzerinde bir çift elektron çifti taşıyan oksijen ve azot atomları içerir. Çözücü-çözücü etkileşimleri ve çözücü-kömür etkileşimleri arasındaki yarış, çözücünün etkisine karşı iş yapar. Azot bileşikleri, oksijen içeren bileşiklerden daha iyi bir çözücü olduğu bulunmuştur. Çözücüdeki alkil grupları sterik etkiden dolayı, çözücü ile kömür arasındaki etkileşimleri azaltır, buda çözücünün etkisini azaltır.
- b) Ekstraksiyon verimi sıcaklığa bağlıdır. Genelde yüksek kaynama noktasına sahip çözücülerde, daha yüksek ekstraksiyon verimi beklenmektedir.

Herhangi bir çözücü için, sıcaklığın artışı ile birlikte ekstraksiyon verimi de artmaktadır (Renganathan ve Zondlo, 1993). Örneğin, Bakerstown kömürünün NMP ile yapılan bir ekstraksiyonunda elde edilen verimin sıcaklıkla değişim Şekil 1.10 da gösterilmiştir.



Şekil 1.10 Kömürün Ekstraksiyonuna Sıcaklığın Etkisi (Renganathan ve Zondlo, 1993)

Kömürün ekstraksiyonunu etkileyen diğer faktörlerde, ekstraksiyon zamanı ve kömürün partikül boyutudur. Kömür spesifik bir çözücü ile çözücünün kaynama noktasında ekstrakte edildiğinde, ekstraksiyon süresi ile birlikte verim de artmaktadır, fakat belli bir zamandan sonra ekstraksiyon verimi sabit kalmaktadır. Bakerstown kömürünün NMP ile ekstraksiyonun da, partikül boyutu –60 (250µm) mesh ve altında olduğunda ekstraksiyon veriminin partikül boyutundan bağımsızdır (Renganathan, 1993).

Kömürün çözücü ekstraksiyonuna diğer bir yaklaşımda da, elektron donör ve akseptör etkileşimler baz alınmıştır (Marzec, 1979). Kömür, çözücü gibi elektron donör ve akseptör merkezleri vardır.

Çözücü, kantitatif olarak iki parametre ile karakterize edilir. Bu parametreler, donör sayısı (DN) ve akseptör sayısıdır (AN). DN çözücünün nükleofilik özelliğini karakterize ederken, AN çözücünün elektrofilik özelliğini karakterize eder. Hekzan, benzen gibi düşük DN ve AN değerine sahip olan çözücüler, kömürün ekstraksiyonunda fazla etkili değildir. Su, metanol, formamit gibi yüksek DN ve AN değerine sahip çözücüler ile düşük ekstraksiyon verimi elde edilir. Eğer, NMP, THF ve dimetilformamit gibi DN ve AN değerleri arasındaki fark büyük ise yüksek ekstraksiyon verimi elde edilir. DN ve AN değerleri baz alınarak Çizelge 1.8 deki sınıflandırma yapılabilir.

Çizelge 1.8 DN ve AN değerleri Baz Alınarak Yapılan Çözücü Sınıflandırılması (Marzec, 1979)

DN	AN	Çözücü	Ekstraksiyon Verimi	
			Beklenen	DeneySEL
≥19	<21	Dimetil sülfoksit, EDA, Dimetil formamit, Dietil eter, THF, Piridin, NMP	Yüksek	%10-20
17-19	<21	Aseton, Dioksan	Düşük	%1-2
≤14	<21	Hekzan, Benzen, Nitrometan, Asetonitril	Ekstraksiyon gerçekleşmez	≤ % 0.1
≥19	≥33	Metanol, Su, Etanol, İsoopropanol	Ekstraksiyon gerçekleşmez	≤ % 0.2

1.6.1. NMP/CS₂ Çözücü Ekstraksiyonu: Çözücülerin Sinerjizmi

Birçok çözücü ekstraksiyonu, yüksek verim elde edebilmek için genelde çözücünün kaynama noktasına yakın veya üstünde bir sıcaklıkta yapılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda da bozunma ve oksidasyon gibi kimyasal reaksiyonlar olmakta bu da kömürün kimyasal yapısında önemli değişiklere neden olmaktadır. Düşük sıcaklıklarda yapılan ekstraksiyonlar da ise düşük verimler elde edilmektedir. Oda koşullarında çözücü ile ekstraksiyon, kömürün kimyasal yapısında çok az değişiklere neden olmaktadır. Bundan dolayı, bu şartlarda yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen ekstraktlar ve rezidünün karakterizasyonu ile kömürün yapısı hakkında önemli bilgiler edinilebilir.

Çeşitli çözücü karışımları kullanılarak kömürün çok büyük bir kısmını ekstrakte etmek mümkündür. Iino ve arkadaşları, N-metil-2- pirolidin (NMP) ve karbon disülfür (CS₂) karışımının Skin-yubari kömürünün ekstraksiyonu sırasında çok belirgin sinerjik etkisini belirlemişlerdir. Oda şartlarında yapılan bu ekstraksiyon sırasında bağ kırılması ve kimyasal reaksiyon gerçekleşmemekte, kömürün ağ yapısı içinde ikincil etkileşimlerle tutunmuş olan moleküler ekstrakte edilmektedir (Iino, 1988).

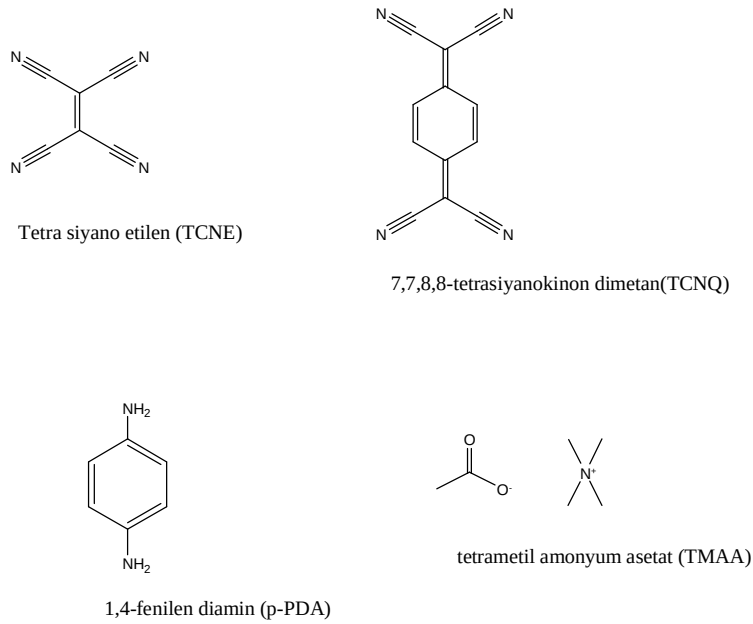
NMP bitümlü kömürlerin ekstraksiyonu için iyi bir çözücüdür çünkü pirolodin halkası kömürdeki aromatik halkalarla güçlü etkileşimlere girmektedir. Fakat NMP tek başına kullanıldığında elde edilen ekstraksiyon verimi düşüktür. Çünkü NMP yüksek viskoziteye ve düşük penetrasyona sahiptir. Fakat NMP/CS₂ çözümü karışımı Bu çözücü karışımında viskozite 1.69 mPa s (NMP) den 0.615 e düşmektedir. Bunun sonucunda da çözücü karışımı daha hızlı olarak kömürün ağ yapısına girebilmektedir (Iino, 1989).

Yüksek ranklı kömürlerde, kömürün aromatik birimleri üzerindeki gruplar azaldığından kömürün ağ yağ yapısı sıkılaşmakta ve bunun sonucunda NMP yüksek viskozitesinden dolayı kömürün ağ yapısı içine girememektedir. Bundan dolayı da NMP tek başına kullanıldığında düşük ekstraksiyon verimi edilmektedir. Diğer taraftan NMP/CS₂ çözümü karışımındaki, küçük CS₂ molekülleri hızlı bir şekilde kömürün yapısına girmekte ve kömür moleküllerini şişirmekte, bunun sonucunda

NMP içeri girerek güçlü kömür-kömür etkileşimlerini kırmakta ve yüksek ekstraksiyon veriminin elde edilmesine neden olmaktadır (Shui, 2006).

1.6.1.1. NMP/CS₂ Ekstraksiyonun da Çeşitli Katkı Bileşiklerin Etkisi

Kömürlerin, NMP/CS₂ çözümü karışımındaki ekstraksiyon verimini artırmak için, tetrametil amonyum asetat (TMAA), tetrasiyano etilen (TCNE), 7,7,8,8-tetrasiyanokinon dimetan (TCNQ) ve 1,4-fenilen diamin (p-PDA) gibi elektron-donör ve elektron-acceptor bileşikler kullanılmaktadır (Giray,2000; Chen, 2001). Kömürden elde edilen ekstraktlar, düşük çözünürlük gösteren moleküler agregatlar oluşturur. Agregat oluşumu hidrojen bağları, iyonik etkileşimler ve aromatik halkalar arasındaki Π - Π etkileşimleri olur. Ekstraksiyon sırasında ilave edilen çeşitli katkı bileşikler bu kovalent olmayan etkileşimleri kırar. Upper freeport kömürlerinin NMP/CS₂ (1:1 v/v) karışımı ile oda sıcaklığında yapılan ekstraksiyonun da TCNE ilave edilmesiyle (0.01g/ g kömür) ekstraksiyon verimi %59 dan %84.6 ya değişmiştir (Liu,1993

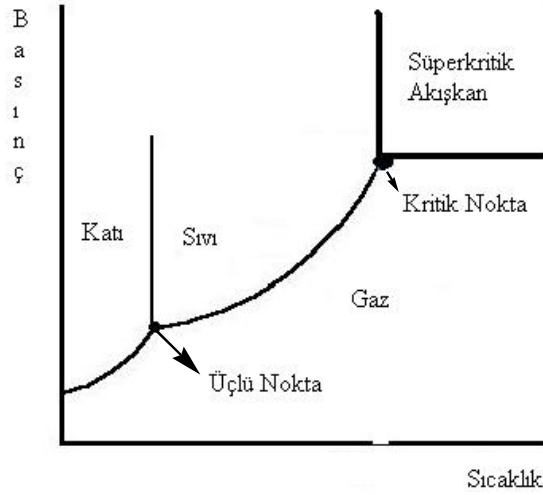


Şekil 1.11 NMP/CS₂ Ekstraksiyonunda Kullanılan Bazı Katkı Bileşiklerin Yapısı

1.6.2. Superkritik Gaz Ekstraksiyonu

1.6.2.1. Süperkritik Akışkanların Fiziksel Özellikleri

Maddelerin fiziksel hali basınç ve sıcaklığa bağlıdır. Örnek olarak, saf bir maddeye ait basınç-sıcaklık diyagramı Şekil 1.12’de gösterilmiştir.



Şekil 1.12 Saf Bir Madde İçin Faz Diyagramı

Şekilde verilmiş olan diyagramda, üçlü nokta (T_p) adı verilen noktada, madde katı, sıvı ve gaz halindedir. Üçlü nokta ile kritik nokta arasında kalan eğri, buhar basıncı eğrisi olup, bu eğri üzerinde madde sıvı ve gaz halinde bulunur. Buhar basıncı eğrisi, kritik basınç ve kritik sıcaklıkla belirlenmiş “kritik bölgede” sona erer. Doygun sıvı ile doymuş buharın tüm fiziksel özelliklerinin aynı olduğu bu konuma kritik nokta adı verilir. Kritik noktadaki sıcaklığa “kritik sıcaklık (T_c)” denir. Bu sıcaklığa karşılık gelen basınç değerine “kritik basınç (P_c)”, molar hacmine “kritik hacim (M_c)” ve yoğunluğuna da “kritik yoğunluk (δ_c)” adı verilir. Kritik noktada tümüyle ortadan kalkan sıvı faz, yalnızca üçlü nokta ile kritik nokta sıcaklıkları arasında bulunur.

Süperkritik akışkan ise, bir maddenin kritik sıcaklık ve basıncın üzerinde bulunduğu hale süperkritik akışkan denilmektedir (Williams, 1981).

Süperkritik gaz ekstraksiyonu düşük molekül ağırlıklı ve düşük polariteye sahip bileşiklerin izolasyonunda kullanılan etkili bir yöntemdir. Özellikle gıda ve petrol endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Sıvı çözücüler ile kıyaslandığında, süperkritik akışkan yüksek difüzyon gücüne, düşük yoğunluk ve vizkoziteye sahiptir (Gouw, 1972). Süperkritik akışkanın çözücü gücü sıcaklık ve basınç değişimi ile değişmektedir. Akışkanın, ekstrakt ve katı artıktan uzaklaştırılması kolaydır.

1.6.2.2. Süperkritik Gaz Ekstraksiyonunun Kömüre Uygulanması

Yaklaşık iki yüzyıldan beri, sıvı hidrokarbonlar kömürden elde edilebilmektedir. İkinci Dünya Savaşı sırasında, Almanya ihtiyacı olan yakıtı kömürden sağlamıştır. Kömür dönüşüm proseslerinin birçoğu, bir çözücü varlığında kömürün hidrejenasyonunu içerir (Gangoli, 1977). Kömürden, hidrokarbonlar ve diğer bileşiklerin ekstraksiyonunda kullanılan yöntemlerden biride süperkritik gaz ekstraksiyonudur. Süperkritik gaz ekstraksiyonu, çözücünün kritik basınç ve kritik sıcaklığına yakın, ya da bu kritik değerlerin üzerindeki koşullarda yapılan ekstraksiyon yöntemidir (Paul,1971). Kömürün aromatik içeriği fazla ise, çözücü olarak aromatik bileşikler kullanıldığında ve kömürün %50'sinden fazlasını ekstrakte ederler. n-dodekan gibi süperkritik parafinler (Tc: 658K), kömürün ekstraksiyonunda etkili değildir. Kritik sıcaklığı 647 K olan su da süperkritik akışkan olarak kullanılmaktadır (Williams,1981). Süperkritik gaz ekstraksiyonunun en önemli ve en ilginç özelliği, ekstraksiyonda oynadığı roldür. Yapılan çalışmalar sonucunda bu roller şu şekilde özetlenebilir;

- a) Kömürün pirolizi ile elde edilen ürünleri ekstrakte eder
- b) Kömürde bulunan ve kömüre bağlı olmayan küçük molekülleri ekstrakte eder.
- c) Süperkritik gaz kömürün yapısına atak eder.

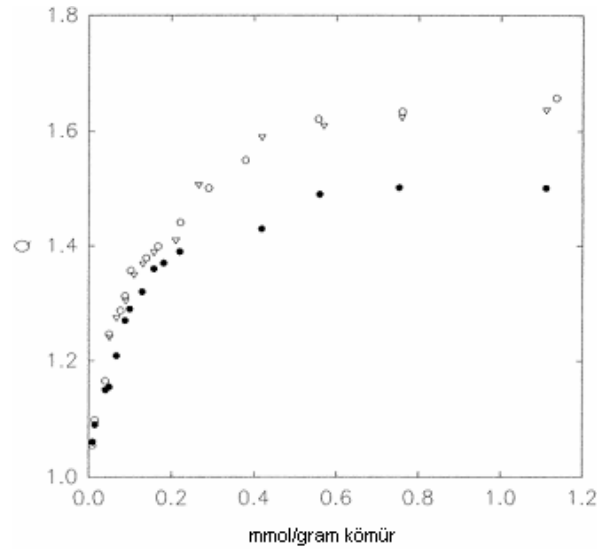
İlk iki durumda, klasik Superkritik ekstraksiyon gerçekleşmekte ve dönüşüm büyük oranda ekstraksiyon şartlarındaki çözücünün yoğunluğuna bağlı olmaktadır. Üçüncü durumda ise çözücünün yapısı önemlidir (Kershaw, 1997). Yüksek ekstrakt verimi için, süperkritik çözücü, yüksek yoğunlukta olmalıdır. Bunun içinde, yüksek basınçta ve çözücünün kritik sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta elde edildiğinden, çözücünün kritik sıcaklığı ile ekstraksiyon sıcaklığı birbirine yakın olmalıdır.

Kömürün süperkritik gazlarla sıvı ekstraksiyonu işleminin beş aşamada olduğu düşünülür;

- a) Kömür gözeneklerinin çözücü gazı ile dolması
- b) Büyük moleküllerin parçalanarak çözücü gazı içinde çözünmesi
- c) Moleküller arasındaki bağların kırılması
- d) Kömürün mikro gözeneklerinden ekstrakt ve çözücü gazın difüzyonu
- e) Basıncın düşürülmesiyle çözücü gazdan ekstraktın alınması

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Larsen ve arkadaşları (1996), toluen ve klorobenzen gibi polar olmayan çözücülere piridin ve THF gibi hidrojen bağı yapabilen bileşikler ekleyerek iki farklı kömür örneğinin şişme özelliklerini incelemişlerdir. Şekil 2.1 deki grafik incelendiğinde, eğrinin ilk kısımlarında klorobenzen-piridin karışımında şişme hızlı gerçekleşmektedir. Eğri üzerinde dört noktadan sonra kömür hacmindeki artışın ilave edilen piridin hacminden 35 kez daha fazla olduğu bulunmuştur.

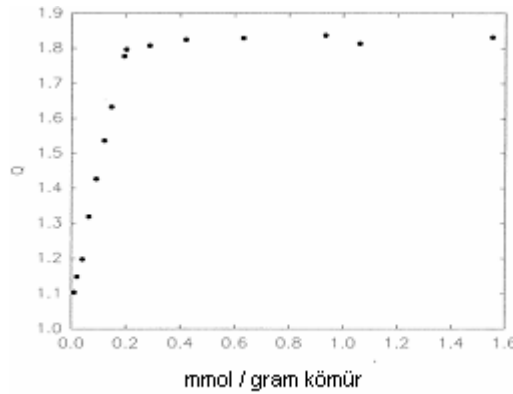


Şekil 2.1 Şişme Oranının Hidrojen Bağı Yapan Çözücülere Olan Bağımlılığı
Klorobenzen içinde piridin (○), klorobenzen içinde THF (Δ), Toluen içinde THF (●)
(Larsen,1996)

Çözücünün kömürle muamelesinin ardından yapılan GC analizinde çözücünde piridin bulunmadığı ve tamamen kömür tarafından tutulduğu gözlenmiştir. İlave edilen piridin kömürün makromoleküller yapısı ile etkileşerek çapraz bağlı hidrojen bağlarını kırarak kömürün genişlemesini sağlamakta, daha sonra çözücü (klorobenzen veya tolue) genişleyen bu yerlerden girerek kömürün şişmesine neden olmaktadır. Piridin kömürle etkileştiği zaman, piridin ile kömürün çapraz bağlı hidrojen bağları yapan -OH grupları ile yeni hidrojen bağları yaptığı ve böylelikle

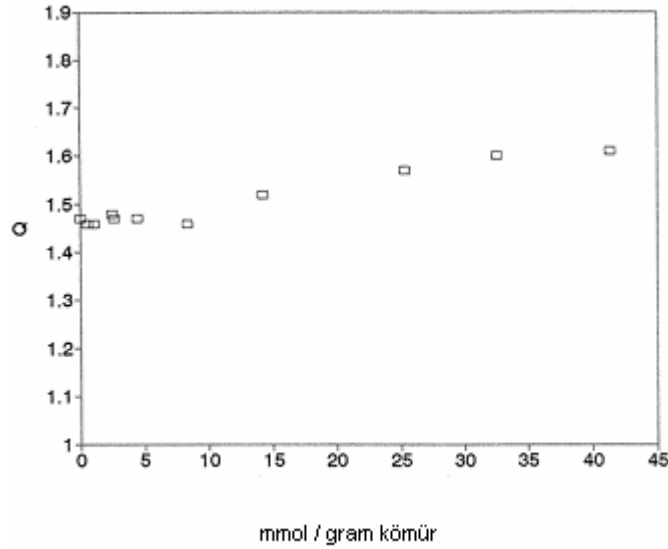
kömürün çapraz bağ yoğunluğunun azaldığı anlaşılmaktadır. Piridin THF'a göre fenol ile daha güçlü hidrojen bağı yapabilmektedir, fakat bu iki bileşiğin kömürün şişmesi üzerine olan etkisi incelendiğine (Şekil 2.1), THF ve piridin kömürde aynı şişmeye neden olduğu görülmektedir. Buradan da bu sistem içinde kömürün şişmesinin, kömürün makromoleküller yapısının bir özelliği olduğu sonucu çıkarılabilir. Ayrıca THF-toluen karışımı kullanıldığında, kömürle olan etkileşimlerin kloro benzen sistemine göre daha zayıf olduğu görülmüştür.

Şekil 2.2 de, Argonne Pittsburgh No: 8 kömürünün piridin-klorobenzen karışımındaki şişmesine ait grafik verilmiştir. Grafik incelendiğine ilave edilen piridin ile meydana gelen şişmenin Illinois kömürüne göre daha fazla olduğu anlaşılmaktadır. Bu da bu kömürdeki, kömür-kömür hidrojen bağlarının daha az olduğunu göstermektedir.



Şekil 2.2 Argonne Pittsburgh No: 8 Kömürünün Piridin-Klorobenzen Karışımındaki Şişme Oranı (Larsen,1996)

Eğer kömürden hidrojen bağı yapabilen OH grupları uzaklaştırılırsa, kömürde çapraz bağlı hidrojen bağlarının miktarı azalacaktır. Bunun sonucunda polar olmayan çözücülerde kömürün önemli ölçüde şişmesi beklenir ve piridin ilavesi çok az bir değişikliğe neden olacaktır. Şekil 2.3 de metillenmiş Illinois kömürünün piridin-toluen karışımı içindeki şişmesine ait grafik görülmektedir. Metilleme reaksiyonu sonucunda kömürdeki -OH grupları metillenerek bunların hidrojen bağı yapabilmeleri engellenmektedir. Başlangıçta şişme oranı hızlı artmakta fakat daha sonra piridin ilavesi ile şişme oranı etkilenmektedir.



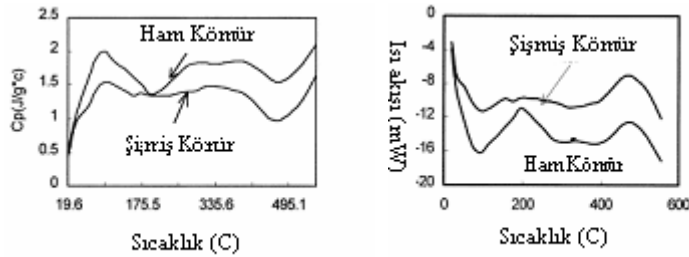
Şekil 2.3 Metillenmiş İllinois Kömürünün Piridin-Toluen Karışımı İçindeki Şişme Oranı

Chen ve arkadaşları(1998), kömür-kömür etkileşimleri ve kömür-çözücü etkileşimlerinin kömürün şişmesi üzerine olan etkisini inceleyerek, polar ve apolar çözücülerde kovalent olmayan bağların kömürün şişme davranışlarına olan etkisini araştırmışlardır. Bu çalışmada kömürleşme dereceleri farklı kömürlerin şişme davranışları incelenerek kömürün şişme davranışlarını belirleyen temel faktörleri anlamaya çalışmışlardır. Polar çözücüler ile güçlü hidrojen bağı yapabilen -OH gruplarının sayısını artırmak için bitümlü kömürler alkaliler ile muamele edilirken linyitler asit ile muamele edilmiştir.

Bitümlü kömürlerin alkaliler ile muamelesi sırasında zayıf eter ve ester bağlarının hidrolizi sonucunda kömürün -OH içeriği artmakta, ayrıca çözücü ile hidrojen bağı yapabilen grupların sayısı arttığından şişme oranı da artacaktır. Linyitlerin asit ile muamelesinde ise karboksilat grupları karboksilik asitlere dönüşerek şişme oranının artmasına neden olmaktadır. Bu iki yöntemle kömürün polar çözücülerdeki şişme oranlarının artması sağlanmaktadır. Kömür-kömür etkileşimleri; özellikle bitümlü kömürlerde hidrojen bağları, π - π , yük transfer etkileşimleri linyitlerde iyonik kuvvetler apolar çözücülerde kömürün şişmesini engellediklerinden bu etkileşimleri elimine etmek gerekmektedir. Bitümlü kömürlerdeki bu etkileşimler sikloheksanon ve NMP/CS₂ gibi uygun çözücüler

kullanılarak çözücü ekstraksiyonu ile elimine edilebilir. Kömürlerin, hidrojen bağı yapabilen bu çözücüler ile olan ekstraksiyonu sonucunda kömür-kömür hidrojen bağlarını kırmakta ve kömürün apolar çözücülerde şişme oranının artmasına neden olmaktadır. Bazı linyitlerde bulunan humik asit, Ca^{+2} ile kalsiyum humik şeklinde bulunarak çapraz bağlar arasında iyonik etkileşimlere neden olmaktadır. Linyitlerin asit ile yıkanması sırasında Ca^{+2} iyonları uzaklaşarak iyonik etkileşimler kırılır ve böylelikle kömürün apolar çözücülerdeki şişme oranı artar.

Xie ve arkadaşları (2000), kömürleşme derecesi farklı olan dört kömür örneğini NMP ile şişirdikten sonra bunların ısı ile olan değişimlerini diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile incelemiştir. Şekil 2.4 deki veriler, entalpi ve ısı kapasitesinin arttığını göstermektedir. Grafikten de görüldüğü gibi şişmiş kömürler termal olarak daha kararlı olmakta ve 200-300 °C de ısı ile birlikte belirgin bir değişim görülmemektedir. Isı kapasitesi ve entalpideki değişimler kömürün reaktivitesini ve özelliklerini etkilemektedir.



Şekil 2.4 İşlem Görmüş ve Görmemiş Kömürlere Ait DSC Verileri (Xie,2000)

Yine aynı çalışmada şişirilmeden önceki ve sonraki kömür örneklerinin uçucu madde miktarlarını belirlenmiş ve şişmeden sonra uçucu madde miktarının ortalama %15-20 oranında arttığı belirlenmiştir. Çünkü şişme ile çapraz bağlar azalmaktadır (Xie, 2000).

Yağmur ve arkadaşları (2000) kömürleşme dereceleri farklı olan dört Türk kömür örneğini, KOH-DMS ve Aseton- K_2CO_3 -DMS ile ayrı ayrı metilleyerek, metillemenin kömürün şişme ve THF daki çözünürlüğüne olan etkisi araştırılmıştır. Bu

çalışmada kullanılan kömürler; Zonguldak bitümlü kömürü, Muğla-Yatağan, Seyitömer ve Bolu-Göynük linyitleridir. Genel olarak alkilasyon ile hidrojen bağı yapabilen protonlar alkil substituentler ile yer değiştirirler. Bu yer değiştirme sırasında, -OH ve -COOH grupları sıra ile eter ve esterlerini oluştururlar. Hidrojen bağlarındaki bu azalma kömürün çözünürlüğünü artırmaktadır. Bu çalışmada, THF, etilendiamin (EDA), dimetilsülfoksit (DMSO) ve piridin, orijinal ve metillenmiş kömürlerin şişme oranlarını belirlemek için şişirme araçları olarak kullanılmıştır.

Yapılan çalışmada, orijinal ve metillenmiş Zonguldak bitümlü kömürleri için en iyi şişme oranı, piridin kullanıldığında elde edilirken; THF ile en düşük şişme oranı elde edilmiştir. Orijinal linyit örnekleri için DMSO en iyi şişme oranını sağladığı belirtilmektedir. Buna ilave olarak EDA kullanıldığında bitümlü kömürlerin aksine piridinden daha fazla şişme oranı elde edilmiştir. Bunun nedeni, EDA'nin güçlü bazik yapısından dolayı linyitlerin iyonik ve hidrojen bağlarını kolayca kırabilmesiyle açıklanmaktadır. KOH-DMS ile alkilenmiş linyitlerde en fazla şişme oranı DMSO ile elde edilmiştir. Piridin EDA' ne göre daha fazla şişme oranına neden olmaktadır.

Yine aynı çalışmada orijinal ve metillenmiş kömür örneklerinin THF daki çözünürlükleri incelenmiştir. KOH-DMS ile metillenmiş kömür örneklerinin çözünürlükleri belirgin oranlarda artmıştır. Bu artış linyitlerde fazla iken Zonguldak bitümlü kömüründe düşüktür. Örneğin Muğla-Yatağan linyitinin çözünürlüğü %2.93 den %19.47 ye artmıştır. Aseton-K₂CO₃-DMS ile metillenmiş kömür örnekleri ise diğer metotla karşılaştırıldığında, çözünürlüğün önemli oranda artışı gözlenmiştir. Örneğin Bolu-Göynük linyitinin çözünürlüğü %2.01 den %59.34 e yükselmiştir. Sonuç olarak kömürün metoksi grup içeriğinin artması ile kömürün şişme oranını ve çözünürlüğünü artırmaktadır. Aseton-K₂CO₃-DMS metodu ile yapılan metilleme KOH-DMS metoduna göre kömürün metoksi içeriğinin daha fazla artırdığından, Aseton-K₂CO₃-DMS ile metillenmiş kömür örneklerinin şişme oranları ve çözünürlükleri daha fazladır.

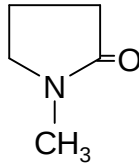
Takonohaski ve arkadaşları (1996), kömürleşme dereceleri farklı kömürleri değişik çözücüler ile muamele ederek, bunların ekstraksiyon verimlerini ve şişme davranışlarını incelemişlerdir. Kullanılan kömür örneklerinin -OH ve -COOH gibi

oksijen içeren fonksiyonel gruplarının fazlalığından dolayı, DMSO, piridin ve NMP gibi polar çözücüler kullanıldığında apolar çözücülere göre daha yüksek oranda ekstraksiyon verimi elde edilmiştir. Çizelge 2.1 de değişik çözücüler ile elde edilen ekstraksiyon verimleri karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2.1 Farklı Çözücüler ile Elde Edilen Ekstraksiyon Verimleri

Çözücü	Loy Yang	Ekstraksiyon Verimi	
		Leigh Creek	Collie
n-hekzan	<1.0	<1.0	<1.0
Kloroform	2.1	1.5	2.0
Benzen	2.2	2.6	2.5
Karbon disülfid	3.0		
Dimetil formamid	3.9	2.0	2.0
THF	5.5	4.0	5.8
Aseton	7.78	2.2	2.2
Metanol	8.7	3.6	6.8
Piridin	12.9	6.0	7.5
N-metil-2-pirolidin (NMP)	14.3	2.2	8.1

Bazı polar çözücülerin dipol momentleri sıra ile; NMP: 4.09D, piridin: 2.37D, THF: 1.75 D dir. NMP kömürdeki polar gruplar ile güçlü etkileşimlere girmektedir. Ayrıca NMP, bitümlü kömürlerin ekstraksiyonunda kullanılan iyi bir çözücüdür. Çünkü pirolidin halkası bitümlü kömürlerdeki aromatik halkalar ile güçlü etkileşimlere girmektedir.

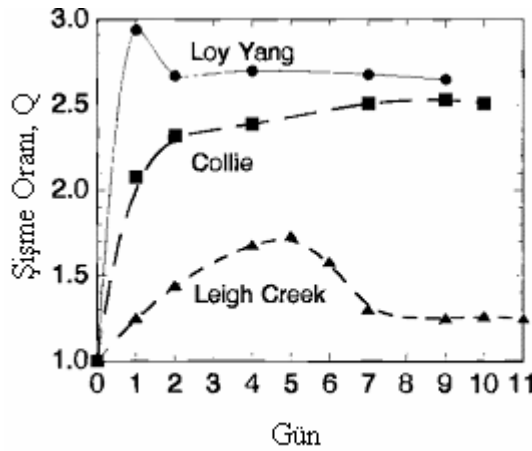


Şekil 2.5 NMP' nin Kimyasal Formülü

Şekil 2.5 de NMP' nin yapısı gösterilmiştir. Düşük ranklı kömürler ile bitümlü kömürlerde, çözücünün etkileşebileceği bölgeler farklı olduklarından bunların çözücülerdeki davranışları da farklı olmaktadır. Yüksek ranklı kömürlerde,

II- II ve yük transfer etkileşimleri düşük ranklı kömürlere göre daha fazladır. Çalışmada kömürlerin şişme oranlarının çözücünün polaritesinin artması ile arttığı belirtilmektedir.

Şekil 2.6 da Takonohashi ve arkadaşları (1996) yaptığı bu çalışmada, şişme oranının zamanla olan değişimi gösterilmiştir. Collie kömüründe şişme oranı zamanla artmakta ve sonra dengeye gelmektedir. Diğer taraftan, diğer iki kömürdeki şişme oranları bir maksimumdan geçmekte ve sonra dengeye gelmektedir. Orijinal kömür NMP gibi iyi bir çözücü ile ilk temas ettiğinde, çözücü kömürün içine difüz olmakta ve kömürün makromoleküler yapısının gevşemesine neden olmaktadır. Kömürün genişlemesine neden olan kuvvetler, kömürün içe doğru büzülmesine neden olan kuvvetler ile dengeye geldiğinde şişme dengeye ulaşır. Loy Yang kömüründe maksimum şişme birinci günün sonunda, Leigh Creek kömüründe ise beşinci günde elde edilmiştir. Daha sonra şişme oranı dengeye ulaşmaya kadar düşmektedir.

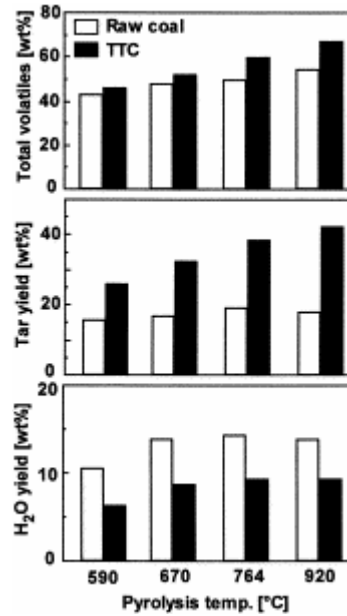


Şekil 2.6 Şişme Oranının Zamanla Olan Değişimi (Takonohashi,1996)

Butterfield ve arkadaşları (1995), kömür örneklerini farklı sıcaklıklarda ısıttıktan sonra bunların şişme davranışlarını incelemişlerdir. Çözücü ile şişme 370 °C de maksimuma ulaşırken, daha yüksek sıcaklıklarda şişme oranı azalmaktadır. 370 °C nin üzerinde sıcaklığın artması ile kömürün çapraz bağ yoğunluğu yeni bağların oluşmasıyla artmaktadır. Bunun sonucunda da çözücü ile şişme oranı azalmaktadır.

Miura ve arkadaşları (2000), bir çok kömürü, 70-200 °C arasında 1 MPa lık azot atmosferinde tetralin ile muamele etmişlerdir. Bu işlem sırasında kömürün hacminde %30 luk bir artış gözlenmiştir. Daha sonra tetralin ile işlem görmüş ve görmemiş kömürler piroliz edilerek bunların piroliz sırasındaki verimleri karşılaştırılmıştır. Tetralin ile ön işlem sırasında, tetralin kömür-kömür hidrojen bağlarını kırarak, kömür-tetralin hidrojen bağlarını yaparak kömürün şişmesini sağlamaktadır.

Şekil 2.7 da, bu çalışmada elde edilen piroliz verimleri grafik halinde gösterilmiştir. Bütün sıcaklıklarda tetralin ile işlem görmüş kömürün toplam uçucu madde ve katran verimi işlem görmemiş kömüre göre yüksektir.



Şekil 2.7 Piroliz Sırasında Tetralin ile İşlem Görmüş ve İşlem Görmemiş Kömürün Verimlerinin Karşılaştırılması (Miura,2000)

Tetralin ile işlem görmüş kömürün hidrojen verimi, işlem görmemiş kömüre göre daha azdır. Bu sonuçlar katran ve toplam uçucu madde verimindeki artışın çapraz bağ reaksiyonları sonucunda oluşan suyun uzaklaşmasından kaynaklandığını göstermektedir

Kömürün yapısında bulunan su, kömürün birçok özelliği gibi şişme özelliklerini de etkilemektedir. Su molekülleri kömür molekülleri ile çapraz hidrojen bağları yaparak kömürün şişme özelliklerini etkilemektedir. Iwai ve arkadaşları (2000), biri linyit diğeri altbitümlü kömür olmak üzere iki kömür örneğini ön bir kurutma işlemine tabi tutarak, kurutmanın şişme üzerine olan etkisini incelemişlerdir. Kurutma işlemi, termal (110°C) ve süper kritik karbon dioksit (313.2 K ve 14.7 MPa) yöntemleri ile iki şekilde gerçekleştirilmiştir. Çizelge 2.2 da bu çalışmada elde edilen sonuçlar gösterilmiştir.

Çizelge 2.2 Ön Kurutma İşlemine Tabi tutulmuş Kömürlerin Şişme Davranışları (Iwai,2000)

Örnek	Çözücü	
	Piridin	Metanol
	Q	Q
<u>Berau Linyiti</u>		
Süper Kritik CO ₂	3.40	1.69
Termal Kurutma	3.00	1.77
İşlem Görmemiş Kömür	3.10	1.43
<u>Taiheiyo Kömürü</u>		
Süper Kritik CO ₂	2.72	1.55
Termal Kurutma	2.62	1.47
İşlem Görmemiş Kömür	2.61	1.51

Süper kritik karbon dioksit yöntemi ile yapılan kurutma işleminde, kömürün yüzey alanı ve gözenek hacmi artmakta ve şişirme aracı olarak kullanılan çözücü kömür içine daha hızlı difüz olmakta ve şişme oranının, termal yöntemle kurutulan ve işlem görmemiş kömüre göre daha fazla olmasını sağlamaktadır. Termal kurutma sırasında, gözenekler çökmekte ve kömür büzülmeaktadır. Bunun sonucunda da yüzey alanı azalmaktadır.

Şimşek ve arkadaşları (2002), bazı Türk kömürlerini kullanarak, bunların şişmeden önceki ve sonraki superkritik toluen ekstraksiyon verimlerini kıyaslamışlardır. Şişme aracı olarak 1,4-dioksan, metanol, THF, piridin ve EDA kullanmışlardır. THF ile ön şişme yapıldığında elde edilen ekstraksiyon verimi düşük iken, EDA ve piridin kullanılarak yapılan ön şişmeden sonraki ekstraksiyon verimi bütün kömür örnekleri için en yüksektir. EDA ve piridin kömür örneklerini diğer

şişme araçlarına göre daha fazla şişirdiğinde, ön şişme aracı olarak bu çözücüler kullanıldığında elde edilen ekstraksiyon verimi en fazladır.

Hu ve arkadaşları (2000), bir subbitümlü kömürü THF ve piridin ile şişirdikten sonra, 350 °C de, 4 Mpa H₂ basıncında 30 dakika boyunca tetralin ile sıvılaştırmışlardır. Deney sonuçları işlem görmüş kömürün, işlem görmemiş kömüre göre yaklaşık 1,5 katı oranında daha fazla sıvılaşma verimi elde edildiğini göstermiştir.

Joseph (1991), kömürleşme derecesi farklı üç kömür örneğinin şişme davranışlarını ve ön şişirmenin kömürün sıvılaşma üzerine etkisini araştırmıştır. Şişme aracı olarak, tetrabutyl amonyum hidroksit (TBAH), THF ve metanol kullanmıştır. Bütün kömür örnekleri için en iyi şişme TBAH kullanıldığında elde edilirken, THF ve metanol bitümlü ve subbitümlü kömürlerde etkili olmuşken, linyit de etkili olmamıştır. Sıvılaşma öncesi, ön şişirme hem verimi hem de ürün kalitesini artırdığı saptanmıştır.

Literatürde, maserallerin çözücü ile şişme özellikleriyle ilgili sınırlı sayıda çalışmaya rastlanmıştır. Miligan ve arkadaşları (1997), yoğunluk gradient santrifüj (YGS) yöntemi ile gruplara ayrılmış maserallerin piridin ile şişme özelliklerini incelemiştir. Değişik maseral gruplarının şişme özelliklerinin de farklı olduğu belirlenmiştir. Maserallerin şişme miktarı vitrinit > liptinit > inertinit şeklinde artmaktadır. Bu sonuç çapraz bağ yoğunluğunun inertinit > liptinit > vitrinit şeklinde arttığını göstermektedir. Ayrıca maserallerine ayrılmamış ham kömürün piridindeki şişme oranının, maserallerinin şişme oranlarından küçük olduğu bulunmuştur.

Erbatur ve arkadaşları (1979), Zonguldak kömürü ve Seyitömer linyitinin piridin ekstraktlarını ¹H ve ¹³C n.m.r. spektroskopik yöntemler ile incelemişler ve bu kömürlerin yapısında bulunan karbon atomlarının yaklaşık %60 nın aromatik yapıda olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca bu aromatik yapılar üzerinde düz ve dallanmış alifatik substitüye grupların olduğunu ve bu grupların ya aromatik birimler arasında küçük köprüler şeklinde ya da basit asiklik yapıda olduklarını belirtmişlerdir.

Erbatur ve arkadaşları (1986), kokolaşabilen ve koklaşma özelliği göstermeyen dört farklı kömür örneğinin kimyasal yapılarını CP/MAS, ¹³C n.m.r ve i.r. spektroskopik yöntemleriyle incelemiştir. Koklaşabilen kömürlerin alifatik

kısımlarının daha çok kısa ve düz zincirli alkil grupları ve asiklik yapılardan oluşurken, koklaşmayan kömürlerde ise alifatik kısımların daha çok dallanmış zincirlerden ve/veya asiklik yapılardan oluştuklarını belirtmişlerdir. Ayrıca koklaşan kömürlerde aromatik birimler birbirlerine eter bağları ile bağlanmışken, koklaşmayan kömürlerde ise aromatik—O— alifatik ve/veya asiklik eterlerin daha fazla olduklarını belirtmişlerdir.

Erbatur ve arkadaşları (1986) yapmış oldukları bir başka çalışmada, kömür örneklerinin ve piridin ekstraktlarını ^{13}C n.m.r. tekniği ile incelemişlerdir. Yüksek ranklı kömürlerde kısa ve düz alkil grupları ekstraktlara transfer olurken, uzun zincirli dallanmış alkil grupları veya asiklik yapılar, alifatik eter ve esterlerinde katı artıkda yoğunlaştıklarını belirtmişlerdir.

Gilfillan ve arkadaşları (1999), altı kömür örneğinin maserallerini yüzdürme-çöktürme yöntemini kullanarak ayırmışlardır. Daha sonra ayırmış oldukları bu maserallerin piroliz sırasındaki davranışlarını incelemişlerdir. FTIR ve ^{13}C n.m.r. sonuçları, yoğunluk artışı ile birlikte aromatikliğin arttığını ve en fazla aromatikliğin inertinitin sahip olduğunu göstermektedir. Aromatikliğin artışı ile aynı anda hidrojen içeriğinde azalma meydana gelmektedir. Protonlanmış aromatik karbon ve aromatik hidrojendeki artış, yoğunluğun artması ile artmaktadır. Hidrojen içeriğindeki azalma, aromatik gruplar üzerindeki alifatik grupların azalmasından kaynaklanmaktadır.

White ve arkadaşları (1989), altı kömür örneğinden elde ettikleri maseral konsantrasyonlarının kimyasal özelliklerindeki değişimleri incelemişlerdir. 1.26, 1.33 ve 1.45 gml^{-1} yoğunluklarındaki çözeltileri kullanarak sırasıyla eksinit, vitrinit ve inertinit maseral gruplarını ayırmışlardır. Elementel analiz sonuçlarına göre, her kömür örneğinden elde edilen liptinit grubu maserallerin yüksek hidrojen, düşük oksijen içeriğine sahiptir. H/C oranlarında ise, en yüksek oran 0,94-1,19 ile liptinit, en düşük oran ise 0,70-0,79 ile inertinit maserallerinde bulunmuştur. Sonuç olarak liptinit konsantrasyonu en fazla alifatik hidrojen içeriğine sahip iken, inertinit aromatik hidrojen zengindir. Vitrinit ise bu iki grubun arasındadır.

İnertinit maseralleri ısıtma ile şişmemekte, liptinit ise ısıtma ile şişmektedir. Bu da ana kömürün şişmesinde liptinit grubu maserallerin etkili olduğunu göstermektedir. 350-650 $^{\circ}\text{C}$ arasında alifatik hidrojen ve 350-550 $^{\circ}\text{C}$ arasında

hidroksil hidrojeni uzaklaşırken, aromatik hidrojen bu koşullarda kararlıdır. En fazla uçucu madde verimi liptinit konsantrasyonunda elde edilmiş. Liptinit alifatik hidrojecence zengin olduğundan, bu grupların termal bozunması sonucu uçucu madde verimi de en yüksektir (White, 1989)

Sun ve arkadaşları (2003), yaptıkları çalışmada ise, inertinit ve vitrinit maserallerinin pirolizden önceki ve sonraki kimyasal kompozisyonunu ve yapısını incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre, vitrinitin inertinite göre düşük karbon içeriğine, yüksek alifatik C-H ve hidrojen bağına, düşük aromatikliğe sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca piroliz koşullarında vitrinit charı, inertinit charına göre yüksek hidrojen ve düşük karbon içeriğine sahiptir. Sıcaklığın artması ile zayıf alifatik zincirler kırılmakta ve geriye aromatik iskelet kalmaktadır. Bu da aromatik içeriğinin artmasına neden olmaktadır. Bundan dolayı inertinitin, yüksek aromatik ve düşük alifatik karbon içeriği inertinitin termal olarak daha kararlı kılmakta ve buda düşük uçucu madde verimine neden olmaktadır.

Shibaoka ve arkadaşları (1985), yaptıkları çalışmada, Avustralya kömüründen elde ettikleri maseral gruplarının hidrejenasyonunu incelemişlerdir. İnertinitler, katalizör eklenmeden 400 °C nin üzerinde hidrejenasyona uğrarken, 450 °C de yağ ürün elde edilmiştir. Vitrinitler ise 300 °C de çözünmeye başlamaktadır.

Kidena ve arkadaşları (2002), iki farklı kömürden yüzdürme-çöktürme yöntemi ile inertinitçe ve vitrinitçe zengin iki maseral fraksiyonu hazırlayarak bunların kimyasal analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Bunun için ¹³C nmr, FTIR ve çözücü ile şişme analizlerini yapmışlardır. Vitrinitçe zengin fraksiyon, inertinitçe zengin fraksiyona göre yüksek şişme oranına sahiptir. Vitrinitçe zengin fraksiyonun şişme oranları 1,65-2,05 iken inertinitçe zengin fraksiyonun şişme oranı 1,31 ve 1,94 dür. ¹³C nmr ve FTIR analizleri sonucunda inertinitçe zengin fraksiyon, vitrinitçe zengin fraksiyona göre yüksek aromatik içeriğine sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu aromatik gruplar üzerinde az sayıda alkil ve oksijen içeren fonksiyonel gruplar yer almaktadır. Bu sonuçlar vitrinitçe zengin fraksiyonun inertinitçe zengin fraksiyona göre, düşük molekül ağırlıklı komponentlerin boşluklara rahat girebileceği bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

Iino ve arkadaşları (1988), NMP/CS₂ çözücü karışımı kullanarak, oda şartlarında birçok bitümlü kömürde yüksek ekstraksiyon (%40- 65) verimi elde etmişlerdir.

Takanohashi ve arkadaşları (2003), NMP/CS₂ çözücü karışımı, farklı sıcaklık (25, 100, 200,300 °C) ve ekstraksiyon sürelerinde (2,4,8 hafta) tek başına NMP kullanarak Upper Freeport kömürünün ekstraksiyon verimini incelemişlerdir. Tek başına NMP kullanıldığında elde edilen ekstraksiyon verimi %18 iken NMP/CS₂ karışımı kullanıldığında %59'luk bir ekstraksiyon verimi elde edilmiştir. NMP tek başına kullanılarak yapılan ekstraksiyon ile 2,4,8 haftalık uzun ekstraksiyon süresince sırayla %29,27,28 lik birbirine yakın ekstraksiyon verimleri elde edilirken, 300 °C de %58 lik bir ekstraksiyon verimi elde edilmiştir. CS₂ tek başına kullanıldığında oda şartlarında %3 lük bir ekstraksiyon verimi elde etmişlerdir.

Dyrakacz ve arkadaşları, tetrasiyano etilen (TCNE)/NMP/CS₂ üçlü çözücü karışımı kullanarak Argonne Premium kömürünün oda şartlarındaki ekstraksiyonunu çalışmışlardır. Bunun için 1 gram kömür, 17 ml NMP/ CS₂ (1:1) ve 3 ml NMP/CS₂ içinde çözünmüş 9,4 mg TCNE bir tüp içinde 24 saat boyunca oda şartlarında ekstrakte edilmiştir. NMP/CS₂ çözücü karışımı kullanıldığında %54 lük bir verim elde edilirken, TCNE ilavesiyle ekstraksiyon verimi % 79,8 e değişmiştir (Dyrakacz, 2000).

Dyrakacz ve arkadaşları (2001), değişik kömürlerden elde ettikleri maseral farksiyonlarını, oda şartlarında NMP/CS₂ kullanarak ekstrakte etmişlerdir. En yüksek ekstraksiyon verimini vitrinitte elde edilmiştir. Liptinit ve inertinitte ise düşük ekstraksiyon verimleri elde edilmiştir.

Iino ve arkadaşları (1991), farklı inertinit ve vitrinit içeriğine sahip aynı bölgeden alınmış iki farklı kömür örneğinde NMP/CS₂ ekstraksiyonun da, vitrinit ve inertinit içeriği sırayla %78,3 ve 19,3 olan kömürde %77,9 luk bir verim elde ederken; vitrinit ve inertinit içeriği %68,5 ve %29,7 olan kömür örneğinde %63 oranında ekstraksiyon verimi elde etmişlerdir.

Gözmen ve arkadaşları (2002), yüksek kükürt içerikli Gediz ve Çayırhan kömürünün katalizörlü ve katalizörsüz ortamlarda, 6.9 MPa basınç altında sıvılaştırma tepkimelerini incelemiştir. Maksimum dönüşüm ve maksimum yağ+gaz verimi,

AHM katalizörü varlığında 450 °C de H₂S/tetralin varlığında elde edilmiştir. Gediz kömürü için maksimum dönüşüm %98 iken, çayırhan linyiti için bu oran %85 dir. Amonyum heptamolibtat katalizör ön bileşiğinin kullanımı ile yağ verimi değişmezken, asfaltin veriminin arttığını gözlemlemişlerdir.

Hesenov ve arkadaşları (2004), çayırhan kömürü ve petrol ağır kesimlerini farklı oranlardaki karışımlarının 400, 425 ve 450 °C sıcaklıklarda sıvılaştırarak genel ürün dağılımlarını incelemişler. En yüksek oil oluşumu kömür ve rezidin 1/3 oranında karıştırılmasıyla 425 °C de yapılan deneylerde elde etmişlerdir. Ayrıca bu çalışmada elde edilen yağların GC-MS analizleri yapılarak içeriklerinin sıcaklıkla nasıl değiştiği incelenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla yakıt içerisindeki alkan yapılarının azaldığını gözlemlemişlerdir.

Gül ve arkadaşları (2004), Bolu Mengen ve Sivas Kangal Kömürlerinin çözücülü (tetralin) ve çözücüsüz ortamlarda 400 ve 450 °C de sıvılaştırılma işlemlerini gerçekleştirerek ürün dağılımlarını incelemişlerdir. Sıvılaştırma sırasında tetralin kullanıldığında yağ+gaz oluşumunun daha fazla olduğunu saptamışlardır.

Gafarova ve arkadaşları (2004), Çayırhan ve Pittsburgh kömürlerini sıvılaştırdıktan sonra, THF ekstraksiyonunu yaparak, buradan elde edilen ürünlerin koklaşma özelliklerini incelediler.

3. MATERYAL VE METOD**3.1. Materyal****3.1.1. Kullanılan Kömür**

Tez çalışmasında kullanılacak olan kömür örneği Soma linyiti ve Zonguldak-Nasifoğlu kömürüdür. Kömür örnekleri bilyeli değirmende öğütülüp, 400 mesh boyutundaki elek altı örnekler toplandı. Örnekler azot atmosferinde şişelenerek saklandı. Bu kömür örneklerine ait kül ve nem içeriği aşağıda verilmiştir.

Çizelge 3.1 Soma Linyiti ve Nasifoğlu Kömürüne ait Kül ve Nem Miktarları

Kömür Örneği	Nem,%	Kül, %	Uçucu Madde, %
Zonguldak –Nasifoğlu	1,90	40,04	19,5
Soma	10,6	17,3	34,6

3.2. Metod**3.2.1. Demineralizasyon**

Demineralizasyon, Robl tarafından önerilen yöntemle göre yapılmıştır (Robl,1993). 20 gram örnek bir plastik kap içinde 800 mL. su ve HF (%45) karışımı (1:1) ile karıştırılmıştır. HF-Su karışımı 125 mL. birimler halinde kömür üzerine ilave edilmiştir. Daha sonra karışım oda sıcaklığında bir gece boyunca karıştırılmıştır. Ertesi gün karışım buz banyosuna yerleştirilerek, 250 gram kristal Borik asit 125 gramlık porsiyonlar halinde iki defada reaksiyon ortamına ilave edilmiştir. H_3BO_3 'ün HF ile olan reaksiyonu ekzotermik olduğundan, reaksiyon kabının deformasyonunu engellemek için ortam soğuk tutulmuştur. Daha sonra karışım bir gece boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Ertesi gün karışım süzülerek, kömür örneği fazla borik asit kristallerini uzaklaştırma için sıcak su ile

yıkanmıştır. Yıkanan örnekler vakum etüvünde 60 °C de bir gece boyunca kurutulmuştur.

3.2.2. Çözücü ile Şişirme

Çözücü ile şişirme deneyleri, Gren tarafından önerilen yöntemle göre yapılmıştır (Gren,1984). 600 mgr. örnek bir tüp içine konur, karıştırıldıktan sonra 3000 rpm. de 5 dakika santrifüj edilir. Santrifüjden sonra, başlangıç (h_1) yüksekliği belirlenir. Daha sonra, tüp içerisindeki kömür üzerine 4 ml. çözücü ilave edilerek, kömürün tamamen çözücü ıslanması sağlandıktan sonra, 3000 rpm de 5 dakika santrifüj edilir. Tüp içindeki kömür yüksekliği (h_2) tekrar ölçülür. Her iki saate bir karıştırma ve santrifüjleme tekrar yapılır. Bu işlem sabit yükseklik elde edilene kadar devam edilir. Genelde 8 saat içinde sabit yükseklik elde edilmesine rağmen, karıştırma ve santrifüjleme 48 saat boyunca tekrarlanmıştır. Şişme oranı (Q), denge yüksekliğinin (h_2), başlangıç yüksekliğine (h_1) oranı ile belirlenir (Gren, 1984)

$$Q=h_2/h_1 \quad (3.1)$$

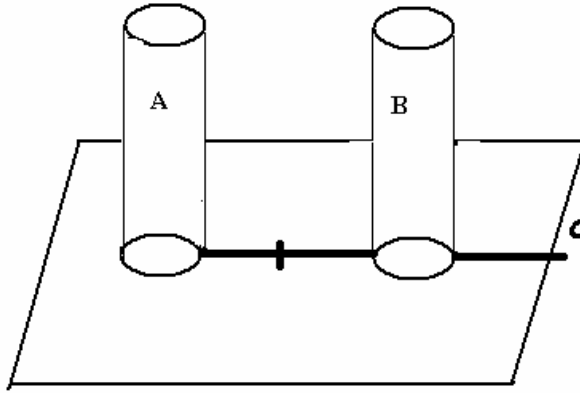
Şişirme işlemleri için H bağı yapabilen ve yapamayan çeşitli organik çözümler kullanılmıştır. Kullanılan çözümler Çizelge 3.2 de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2 Şişirme Aracı Olarak Kullanılan Çözümler

H- Bağı Yapabilen Çözümler	H-bağı Yapamayan Çözümler
Metanol THF Propil Amin Dietil Amin NMP Pridin	Hekzan Sikloheksan Toluen

3.2.3.Yoğunluk Gradientli Santrifüj (YGS) Yöntemi ile Maseral Konsantrelerinin Hazırlanması

YGS yöntemi Dyrkacz (1982) tarafından önerilen yöneme göre yapılmıştır. Bu yöntem ile maseraller yoğunluklarına göre ayrılmaktadır. Yoğunluk farkı oluşumu için maksimum (1.6 g/mL.) ve minimum (1.1 g/mL.) yoğunlukta iki stok çözeltiye ihtiyaç vardır. Gerekli derişimleri elde edebilmek için kömüre karşı inert olması ve su içerisindeki yüksek derişimi (1.90 g/mL.) nedeniyle sulu sezyum klorür çözeltisi kullanıldı. Yoğunluk farkı oluşturmak için aşağıdaki düzenek kullanıldı. A kısmına yoğunluğu 1.1 g/ml. olan CsCl ve B kısmına yoğunluğu 1.6 olan CsCl çözeltilerinden 15'er mL. konuldu ve aradaki vananın açılması ile farklı yoğunluktaki çözeltilerin karışması sağlandı.

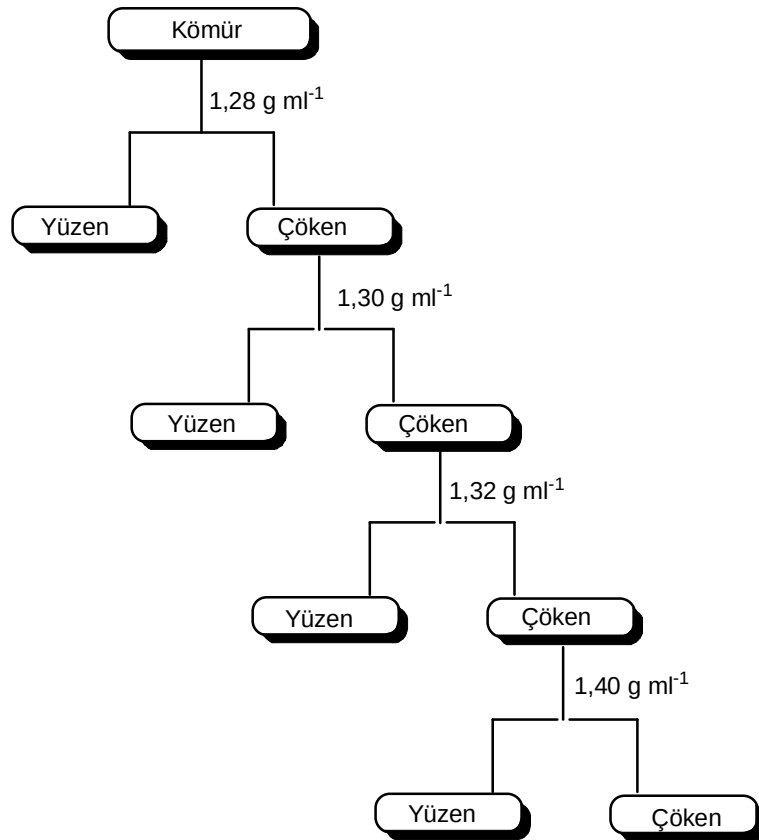


Şekil 3.1 Yoğunluk Farkı Oluşturmak için Kullanılan Düzenek

C ucundan çıkan çözelti bir tüpe alındı. Daha sonra tüp içerisindeki CsCl çözeltisi üzerine daha önceden Brij-35 ile karıştırılmış olan kömür örneği ilave edilerek (2 g kömür/ 100 mL. Brij-35 Çözeltisi), 10000 rpm. de 30 dakika boyunca santrifüj edildi. Santrifüjden sonra tüp içerisinde üç farklı yoğunluk bölgesi oluşmaktadır. Her bir bölgede biriken örnek dikkatlice alınarak birbirlerinden ayrıldı.

3.2.4. Yüzdürme Çöktürme Yöntemi ile Maseral Konsantrelerinin Hazırlanması

Yüzdürme işlemi çeşitli yoğunluklarda CsCl çözeltileri hazırlanarak yapıldı. 1.28, 1.30, 1.32 ve 1.40 g/ml yoğunluklarında CsCl'ün sudaki çözeltisi maseral ayırma işleminde kullanıldı. Yaklaşık 25-30 mg. örnek 50 ml. lik polipropilen tüpün içine konulur ve üzerine belirli bir yoğunlukta CsCl den 42 ml ilave edilerek, 15 dakika ultrasonik banyoda kömür partiküllerinin çözücü içerisinde tamamen dağılması sağlanmıştır. Daha sonra örnekleri yüksek hızlı santrifüjde 10000 devir / dakika 1 saat boyunca santrifüj edilmiştir. Santrifüjden sonra yüzen fraksiyon tüp içinden vakum ile alınarak yüzen ve çöken fraksiyon birbirinden ayrılmıştır. Şekil 3.2 de maseral ayırma işlemi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Yüzdürme-Çöktürme Yöntemi ile Maseral Ayırması

3.2.5. CsCl' ün Saflaştırılması

CsCl çok pahalı olduğu için, CsCl nin saflaştırılıp tekrar kullanılması gerekmektedir. Bunun için her bir işlemten sonra elde edilen, CsCl ve Brij 35 içeren atık çözelti toplanmış ve bir ısıtıcı üzerinde buharlaştırılarak su oranı azaltılmıştır. Daha bir ayırma hunisi içinde çözeltinin üçte bir oranında n-butanol ile ekstrakte edilmiştir. Böylelikle Brij-35 ve çözünmüş organik materyal uzaklaştırılmış olur. Bu işlem üç defa tekrarlanılmıştır. Ardından CsCl çözeltisi içine aktif kömür ilave edilmiş ve çözelti kaynatılmış, soğutulmuş ve süzülmiştir. Daha sonra su buharlaştırılmış ve CsCl etüvde kurutulmuştur.

3.2.6. Ekstraksiyondan Önce Kömür ve Maserallerinin Ön Şişmesi

Kömür ve maseral örnekleri EDA ilavesi ile (3g: 7,5ml) üç gün boyunca oda şartlarında karıştırılmıştır. Üç günün sonunda kömür ve çözücü filtrasyon ile birbirinden ayrılmıştır. Örnekler 100 °C de vakum altında kurutularak, EDA ortamdan uzaklaştırılması sağlanmıştır.

3.2.7. Şişirilmiş ve Orijinal Kömür ve Maserallerinin NMP/CS₂ Çözücü Karışımı ile Ekstraksiyonu

Yaklaşık 0.5 gram numune 50 mL. NMP/CS₂ (1:1) çözücü karışımında ultrasonik banyoda 30 dakika boyunca ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon sonunda, ekstrakt ve katı artık 14000 rpm hızda santrifüjlenerek birbirlerinden ayırmıştır. Ekstraksiyon, ekstraktın renksiz olmasını sağlayıncaya kadar tekrarlanmıştır (Yaklaşık 6 kez). Daha sonra katı artık, ultrasonik banyoda üç defa 10 dakika boyunca aseton ile yıkanarak NMP ve CS₂ nin uzaklaşması sağlanmıştır. Daha sonra katı artık 90 °C de vakum altında bir gece boyunca kurutulmuştur. Ekstraksiyon verimi katı artık üzerinden aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır (Iino, 1988). Deneyler üçerkez tekrar edilmiştir.

$$\% \text{Ekstraksiyon Verimi} = \frac{[1 - (\text{katı artık(g)}/\text{Kömür(g)})] \times 100}{[1 - (\text{Kül}(\%))/100]} \quad (3.2)$$

3.2.8. Şişirilmiş ve Orijinal Kömür ve Maserallerinin Süperkritik Toluen Ekstraksiyonu

Süperkritik koşullarda ekstraksiyon, 25 mL. hacminde mini bir reaktör kullanılarak laboratuvarımızda kurulmuş sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak toluen kullanılmıştır. 1 gram örnek ve 12 mL. çözücü reaktöre konularak, çözücünün kritik sıcaklığının üzerinde (toluen için 330 °C) bir sıcaklıkta (400 °C), 45 dakika boyunca ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon sonunda ekstrakt ve katı artık basıncın düşürülmesi ile reaktörden alınıp aseton ile yıkanarak birbirlerinden ayrılmıştır. Yüzde dönüşüm aşağıdaki eşitlik kullanarak hesaplanmıştır. Deneyler üçer kez tekrar edilmiştir.

$$\text{Yüzde Dönüşüm} = \frac{\text{Kömür- THF da çözünmeyen}}{\text{Kömür}} \quad (3.3)$$

3.2.9. Ekstraktların Fraksiyonlara Ayrılması

Ekstrakt hacminin 20 katı fazlası kadar n-hekzan ilave edildi. Bir saat bekledikten sonra n-hekzan da çözünen yağ ürünler ve çözülmeyen preasfalten-asfaltenler süzülerek ayrılmıştır. n-hekzan da çözünenlerden, çözücü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırmıştır.

n-hekzan da çözünen fraksiyon kolon kromatografisi ile alt fraksiyonlara ayrılmıştır. Yaklaşık 0,1 gram örnek birkaç ml aseton içinde çözülmüş ve 3 gram alümina üzerine adsorbe edilmiştir. 1 cm. iç çapına sahip ve 35 cm uzunluğundaki kolonu doldurmak için 6 gram alümina-silika karışımı (5:1) kullanılmıştır. Alümina kullanılmadan önce 450 °C de 16 saat, silika ise 225 °C de 16 saat süreyle aktive

edilmiştir. Aktive edilmiş silika ve alümina ile hazırlanmış kolon (silika altta, alümina üstte olacak şekilde) önce n-hekzan ile ıslatıldı ve daha sonra kolonun üstüne örnek ilave edilmiştir. Parafanik fraksiyonların eluasyonu için 20 ml n-hekzan kullanılmıştır. Daha sonra sırayla, 50 ml toluen ve 70 ml metanol ile aromatik ve polar fraksiyonlar toplanmıştır. Her bir fraksiyon çözücüsünden döner buharlaştırıcı yardımıyla arındırılmış ve tartılarak ağırlıkları belirlenmiştir. Daha sonraki işlemler için inert atmosferde saklanmıştır.

3.2.10. Örneklerin FTIR ile Analizleri

Deneyler sonucunda elde edilen bütün örneklerin FTIR analizleri Perkin-Elmer FTIR kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örnekler KBr ile 1:100 oranında karıştırılarak ince KBr tablet hazırlanarak kullanılmıştır. Çalışma aralığı 4400-450 cm^{-1} olarak belirlenmiştir.

3.2.11. Örneklerin GC-MS ile Analizleri

Deneyler sonucunda elde edilen bütün örneklerin GC-MS analizleri Finnigan marka Trace-Mass kütle spektrometresinde elektron impakt (70 eV) ile yapılmıştır. Analizler, 60m x 0.25mm x 0.25 μm , %5 fenil polisiloksan (ZB-5) kolonda gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık programı; 90 °C de 5 dakika bekletilir, 4 °C/dk. ısıtma hızıyla sıcaklık 250 °C ye çıkarılır ve burada 30 dakika bekletilir. Enjeksiyon sıcaklığı 250 °C ve splitless modunda çalışılmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA**4.1. Maserale Konsantrelerinin Hazırlanması**

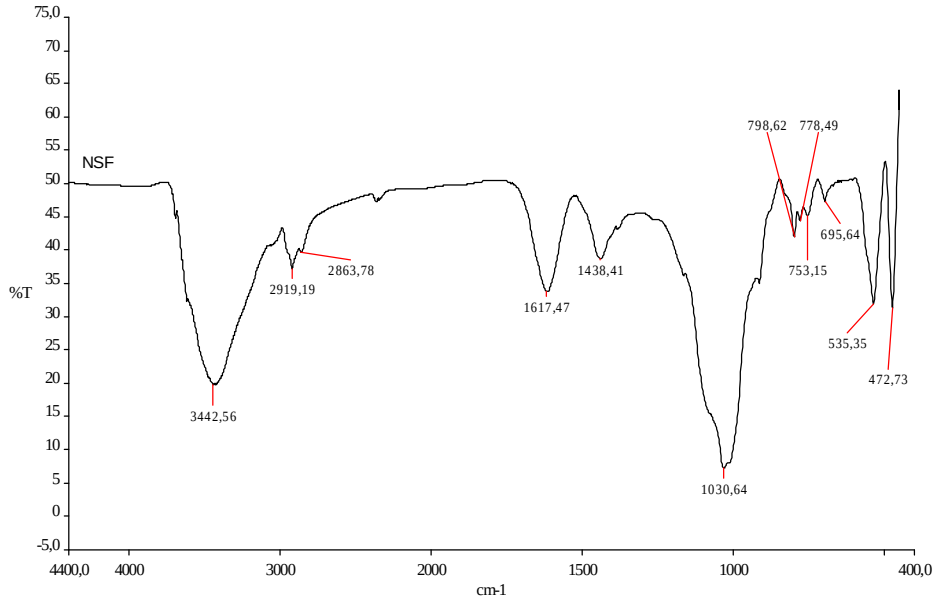
Bu çalışmanın amacı, YGS yöntemi ile mümkün olduğunca saf maseral konsantreleri hazırlamak, çeşitli işlemlerle maseral grupları için bir makromoleküler yapı önermektir. Bu nedenle maseral gruplarının ayrılması işlemine YGS yöntemi ile başlandı. Bu yöntem ile yapılan ayırma işlemleri sonunda hazırlanan maseral gruplarının petrografik analiz sonuçları, çalışma koşullarımızda yapılan ayırmanın çok başarılı olmadığını, kömürün ana maseral grubunun vitrinitler olması nedeniyle, tüm fraksiyonlarda vitrinit maserallerinin karışmış olduğunu ve dolayısıyla YGS yönteminin mevcut laboratuvar koşullarımızda maseral gruplarının ayrılmasında uygun bir yöntem olmadığını göstermiştir. Bu nedenle; bu yöntemden vazgeçilerek maseral konsantrelerinin hazırlanmasında yüzdürme-çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Nasifoğlu kömürü için, yoğunlukları 1.28, 1.30, 1.32 ve 1.40 g/ml olan yoğunluklarda CsCl çözeltileri hazırlanarak ayırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.1 de, ayırma işleminde elde edilen yüzen ve çöken kısımların % de miktarları gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Yüzdürme-Çöktürme Yöntemi ile elde edilen fraksiyonların miktarları

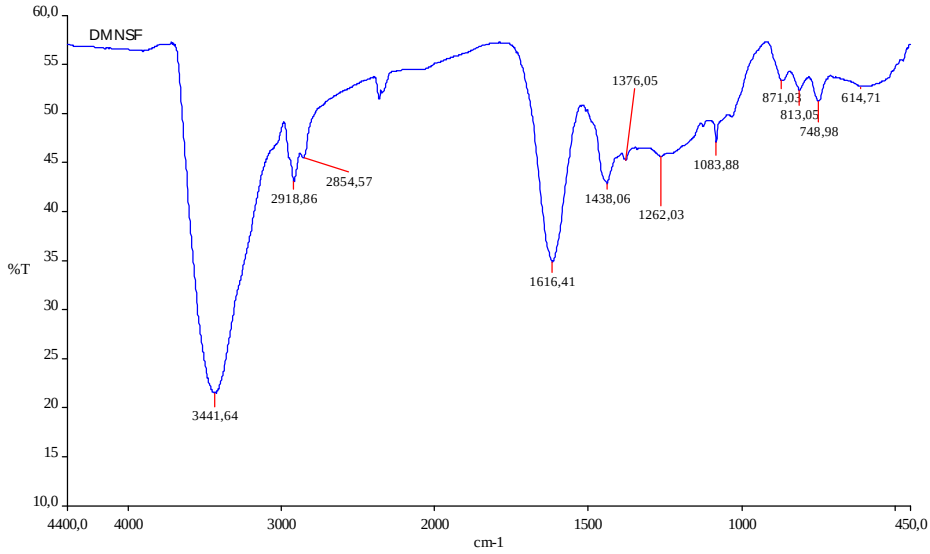
CsCl Yoğunluğu, gr/ml	Yüzen fraksiyon, %
1.28 (NSF 1.28)	7.2
1.30 (NSF 1.30)	11,46
1.32 (NSF 1.32)	12,03
1.40 (NSF 1.40)	17,6
>1,40	48,29

4.2. Orijinal Kömür ve Maseral Konsantrelerinin FTIR Analizleri

Ayrılan maseral konsantrelerinin ve orijinal kömürün fonksiyonel gruplarındaki olası farklılıkları belirleyebilmek için orijinal kömür ve maseral konsantrelerinin FTIR spektrumları alındı. Maseral konsantrelerini hazırlamak için kömür demineralize edildiği için demineralize olmuş bu kömür örneğinde FTIR spektrumları alınarak yapısal değişimleri incelenmiştir. Şekil 4.1 de orijinal kömür (NSF) ve Şekil 4.2 de demineralize edilmiş (DMNSF) örneğe ait FTIR spektrumları verilmiştir. Şekil 4.3 de ise ayrılan maseral konsantrelerinin FTIR spektrumları verilmiştir.



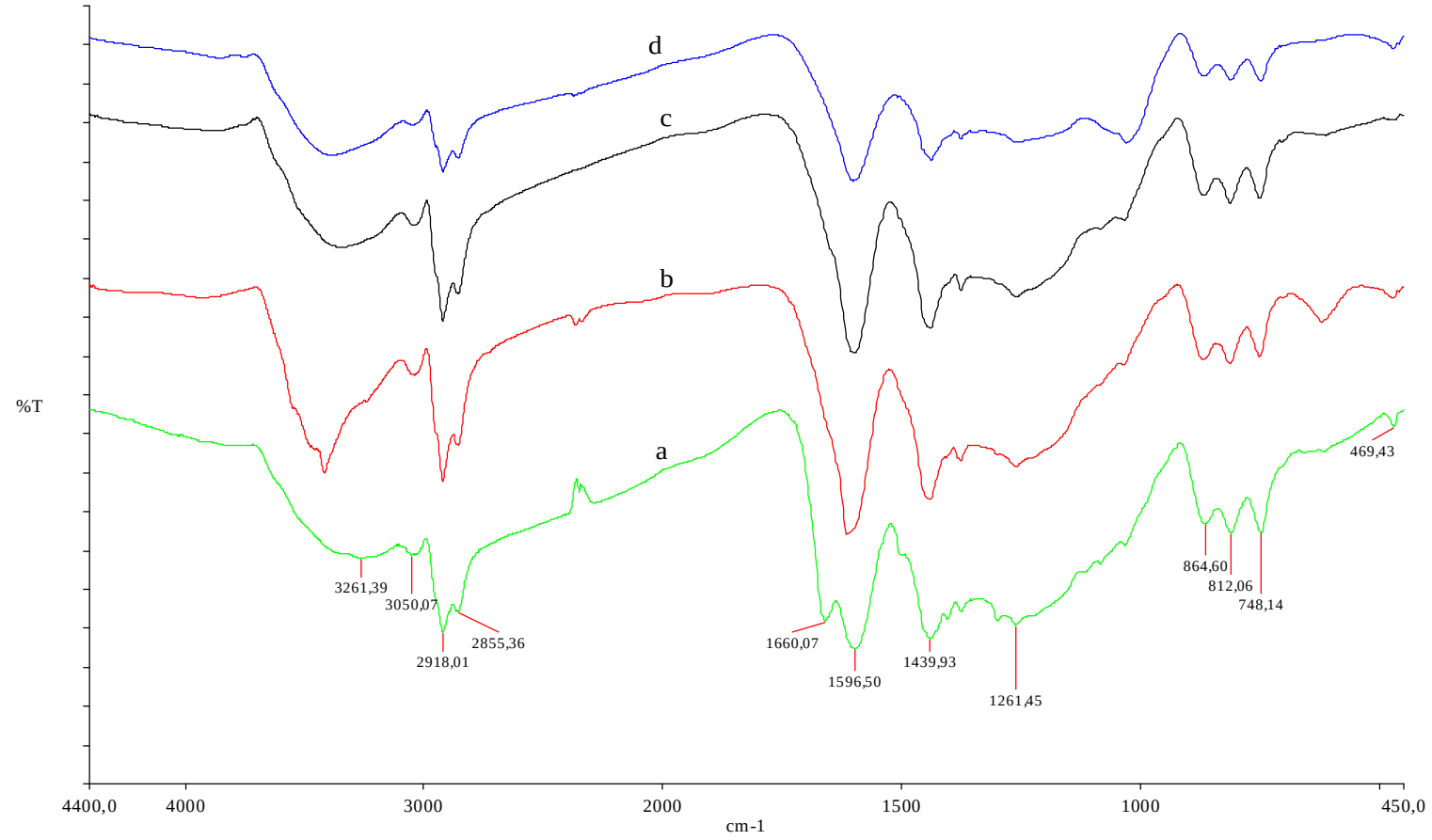
Şekil 4.1 Orijinal Kömüre (NSF) ait FTIR Spektrumu



Şekil 4.2. Deminarilize Edilmiş (DMNSF) Kömür Örneğine ait FTIR Spektrumu

Bütün örneklerde görülen 2920 ve 2860 cm^{-1} civarındaki iki pik CH_2 ve CH_3 gruplarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca 1440 ve 1370 cm^{-1} civarındaki bantlar da alifatik grupların varlığını göstermektedir. 3050 cm^{-1} civarında bant CH_{ar} grubundan kaynaklanmaktadır. 1617 cm^{-1} civarındaki bant aromatik halkadaki $\text{C}=\text{C}$ gerilmelerinden kaynaklanır, ayrıca $900\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bantlar düzlem dışı aromatik C-H eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. NSF kömürüne ait FTIR spektrumu incelendiğinde, 1030 , 535 ve 472 cm^{-1} civarında görünen bantlar kaolinit ve pirit gibi minerallerin varlığını göstermektedir (Walker, 2004). Özellikle 1030 cm^{-1} deki band Si-O-(köl) grubundan kaynaklanmaktadır (Van Krevelen, 1993). Beklenildiği üzere, DMNSF ye ait FTIR spektrumunda bu bantlara rastlanmamıştır.

Maseral konsantrelerin FTIR spektrumları incelendiğinde, bütün örneklerde fonksiyonel gruplardan kaynaklanan bantlar hemen hemen aynıdır. Sadece NSF 1.28 1659 cm^{-1} deki bant görünürken, diğer maseral konsantrelerinde bu banda rastlanmamıştır. Sadece NSF 1.28 de gözlenen bu bant alifatik karboksilik asitlerdeki karbonil grubundan kaynaklanmaktadır (Vassallo, 1991). Painter ve arkadaşları (1981), liptinit grubunun bir üyesi olan sporinitte, karbonil grubundan kaynaklanan bu absorpsiyonun olduğunu, fakat diğer maseral gruplarında ise bu gruptan kaynaklanan bir absorpsiyon olmadığını belirtmişlerdir.



Şekil 4.3. Ayrılan Maseral Konsantrelerinin FTIR Spektrumları; a: NSF 1.28, b: NSF 1.30, c: NSF 1.32, d: NSF 1.40

4.3. Kömür ve Maseral Konsantrelerinin Şişme Davranışları**4.3.1. Nasifoğlu ve Soma Kömürlerinin Şişme Oranları**

Kömürlerin şişme davranışlarının kömürün rankı ile olan ilişkisini görebilmek için, çalışmanın bu kısmında yüksek ranklı Nasifoğlu kömürünün yanı sıra, düşük ranklı dolayısıyla hidrojen bağı yapabilen grupların daha fazla olduğu düşünülen Soma linyiti kullanılmıştır.

Kömür kompleks, üç boyutlu çapraz bağlı yapılara sahip heterojen bir makromoleküldür. Makromoleküler ağı kovalent ve kovalent olmayan etkileşimler içerir. Eğer bu ağa bir çözücü girecek olursa kömür kömür etkileşimleri kömür çözücü etkileşimleri yer değiştirir ve buda hacimde bir artmaya neden olur. Kömürün organik çözücülerle şişmesinde, çözücünün bazik özelliği ve elektron donör sayısı (EDN) arasında bir ilişki olduğu literatürde yeralan çalışma sonuçlarına göre bilinmektedir (Hall, 1988; Larsen 1990). Şişirme özelliğine sahip çözücünün bulunduğu ortamda kömür molekülleri çözülür, yeniden düzenlenir ve düşük serbest enerji ile, büyük ihtimalle farklı bir moleküler yapı içinde, yeniden birleşirler. Şişirme çözücülerini zayıf bağları kırar, bu da kömür yapısında makro gözenekler oluşmasına neden olur. Bu makro gözenekler sayesinde difüzyondaki sınırlamalar azalır ve yeni aktif uçlar oluşur (Nishioka, 1993). Çözücü kömür molekülünü şişirirken, kömür-kömür etkileşimleri kömür-çözücü etkileşimleri ile yer değiştirir. Polar çözücüler kömürdeki kovalent olmayan etkileşimleri kırarak kömürü şişirirken, polar olamayan çözücüler kullanıldığında kömür molekülleri arasındaki dağılma kuvvetleri yenilerek şişme gerçekleşir.

Kömürleşme derecesi farklı iki kömür örneğinin şişme davranışları çeşitli çözücüler kullanılarak araştırılmıştır. Böylelikle kömürleşme derecesi ile kömürdeki kovalent olamayan etkileşimler arasındaki ilişki irdelenmiştir. Çizelge 4.2 de Nasifoğlu ve Soma kömürlerinin, çeşitli çözücüler kullanılarak elde edilen şişme oranları gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. Orijinal Kömürlerin Şişme Oranları

Çözücü	Q	
	Nasifoğlu	Soma
Hekzan	1,07	1,00
Siklohekzan	1,10	1,00
Toluen	1,00	1,00
Metanol	1,00	1,33
THF	1,00	1,33
Dietil amin	1,13	1,60
Propil amin	1,26	2,00
NMP	1,50	2,08
Piridin	1,40	2,10
EDA	1,81	2,16

Çizelge 4.2. incelendiğinde, kömürlerin şişme oranlarının hem kullanılan çözücüye, hem de kömürün cinsine bağlı olduğu anlaşılmaktadır. Hidrojen bağı yapmayan çözücülerde (hekzan, siklohekzan, toluen) kömürlerin şişme oranları oldukça düşüktür. Bu çözücülerdeki şişme oranları 1,0 ile 1.1 arasında değişmektedir. Soma linyiti için bütün H-bağı yapmayan çözücülerdeki şişme oranları 1,0 iken, Nasifoğlu kömüründe bu toluen< hekzan<siklohekzan şeklinde çok küçük farklarla da olsa artmaktadır. Her iki kömürde gözlenen bu şişme oranları, bu kömürlerle H-bağı yapmayan çözücüler arasındaki etkileşimlerin düşük olduğunu göstermektedir. Polar olmayan çözücülerde şişme oranları maksimum olduğunda, bu kömürlerdeki kömür-kömür etkileşimleri veya çapraz bağ yoğunluğu minimum olmaktadır (Takanohashi,1996). H-bağı yapmayan çözücülerde kömürün şişme oranının düşük olması ise iyonik etkileşimlerin varlığını işaret eder (Chen.1998). Buna göre Nasifoğlu kömüründe, apolar çözücülerle şişme oranının, düşük ranklı Soma linyitinden küçük bir farkla dahi fazla olması, kömür molekülleri arasındaki iyonik etkileşimlerin Soma kömürüne göre daha az olduğunu göstermektedir. Bu sonuç, yüksek ranklı Nasifoğlu kömüründeki etkileşimlerin, büyük oranda aromatik gruplardan kaynaklan II-II ve yük transfer etkileşimleri olabileceğini göstermektedir.

H- bağı yapan çözücülerdeki şişme oranları büyük oranda çözücüye bağlıdır. Bu çözücüler şişmede oldukça etkilidirler, bu da kömür-çözücü etkileşimlerin güçlü

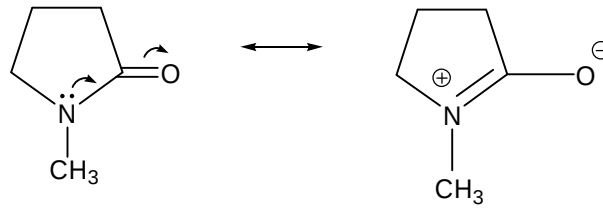
olduğunu göstermektedir. Şişme sırasında kullanılan çözücü kömürdeki kömür-kömür etkileşimlerini veya hidrojen bağlarını kırarak, güçlü kömür-çözücü hidrojen bağlarını oluştururlar. Oluşan bu kömür-çözücü hidrojen bağı ne kadar kuvvetli ise, şişme de o kadar fazla olur. Düşük ranklı kömürlerde hidroksil, karbonil gibi polar fonksiyonel grupların fazlalığından dolayı, iyonik etkileşimler ve hidrojen bağları kömürün şişme davranışlarını önemli oranda etkilemektedir. Bu nedenle, Soma linyitinin polar çözücülerdeki şişme oranı Nasifoğlu kömürüne göre daha fazladır. Piridin, NMP, dietil amin ve propil amin gibi azot atomu içeren çözücüler, kömür ile güçlü -OH-N tipi hidrojen bağı yaptıklarından dolayı bu çözücülerdeki şişme en fazla olmaktadır.

Propil amin ve dietil amin bileşiklerinin bazik özellikleri birbirine yakın olmasına rağmen, kömürlerin şişme davranışları, her iki çözücüde farklılıklar göstermektedir. Soma linyiti ve Nasifoğlu kömürü için şişme oranları sırayla, propil aminde 2,00 ve 1,26 iken, dietil amin de bu oran 1,60 ve 1,13 olarak bulunmuştur. Şişme oranlarındaki bu farklılıklar çözücülerin zincir uzunluklarının farklı olması, dolayısıyla bu moleküllerin kömür makro moleküllerine yaklaşması sırasında oluşabilecek sterik engelle açıklanabilir. Dietil amin de, azot atomuna iki etil grubu bağlı olduğundan, bu çözücünün kömürün makromoleküler yapısına girip kömür-kömür etkileşimlerini kırması, propil amine göre daha yavaş olmaktadır. Bu da dietil amin kömürlerde propil amine göre daha az şişme oranına neden olmaktadır (Ndaji,1995).

NMP, EDA, piridin gibi yapısında azot atomu üzerinde bir çift elektron bulunduran çözücüler kömür ile güçlü etkileşimlere girerek kömürün önemli oranda şişmesine neden olmaktadır. Düşük ranklı kömürlerde hidrojen bağı yapabilen oldukça fazla sayıda hidroksil grupları bulunmakla birlikte, kömürün rankı artıka, oksijen ve hidroksil içeriği azalır. Bu da, yüksek ranklı kömürlerin düşük ranklı kömürlere kıyasla daha düşük şişme oranına neden olmaktadır. Her iki kömür örneğinde, en yüksek şişme oranı EDA kullanıldığında gözlenmiştir. Özellikle Soma linyitinde bu oran oldukça yüksektir. EDA düz zincirli olması ve yapısında elektron çifti verebilen iki tane -NH₂ grubu bulundurmasından dolayı oldukça bazik bir yapıya sahiptir. Ayrıca NMP ve piridine göre daha küçük bir boyutta ve viskoziteye

sahiptir. EDA'nın güçlü baz olmasından dolayı, kömürdeki hem iyonik etkileşimleri hem de hidrojen bağlarını kırmaktadır. Bütün bu nedenlerden dolayı EDA, diğer benzer çözücülere göre daha yüksek şişme oranına neden olmaktadır.

NMP deki azot atomu bir çift elektron taşımaktadır. Fakat bu elektronlar komşu karbonil grubu ile rezonans halinde olduğundan elektron verme kabiliyetleri azalmaktadır. Bu da NMP nin EDA'ye göre daha zayıf baz olmasına neden olmaktadır. Ayrıca, azot atomuna bağlı metil grubu sterik olarak NMP'nin kömür moleküllerine yaklaşmasını engellemektedir. Şekil 4.4 de NMP nin rezonans yapıları gösterilmiştir.



Şekil 4.4 NMP'nin Rezonans Yapıları

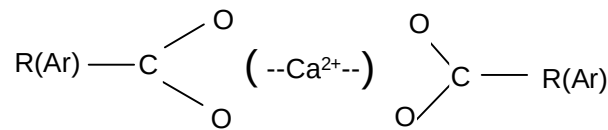
4.3.2 Demineralizasyon İşleminin Kömürün Şişme Oranına Etkisi

Maseral konsantreleri demineralize edilmiş kömürden hazırlandığı için; aynı zamanda çalışmada kömürden hazırlanan maseral konsantrelerinin orijinal kömür ile şişme oranları kıyaslanacağı için demineralize edilmiş kömürün de şişme oranları incelenmiştir. Demineralizasyonun, kömürün şişme oranını etkisini incelemek için Nasifoğlu kömürü HF-BF₃ ile muamele edilerek mineral içeriği azaltılmıştır. Bu işlemten sonra kömürün kül içeriğinin, %40,04 den 1.3 e düşmesi ve DMNSF ye ait FTIR spektrumunda, minerallerden kaynaklanan bantlar bulunmaması, kömürün mineral içeriğini büyük oranda azaldığını göstermektedir. Çizelge 4.3. de işlem görmüş ve orijinal Nasifoğlu kömürüne ait şişme oranları gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Orijinal ve Demineralize edilmiş (DMNSF) Nasifoğlu Kömürüne ait Şişme Oranları

Çözücü	Q	
	Nasifoğlu	DMNSF
Hekzan	1,07	1.21
Siklohekzan	1,10	1.08
Toluen	1,00	1.47
Metanol	1,00	1,00
THF	1,00	1.52
Dietil amin	1,13	1,54
Propil amin	1,26	1.78
NMP	1,50	2.00
Piridin	1,40	1.99
EDA	1,81	2.00

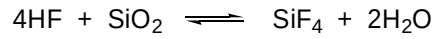
Kömür, değişik oranlarda farklı mineral maddeler içerir. Bu mineral maddeler, sülfidler, karbonatlar, sülfatlar, silikatlar, oksitler ve fosfatlardan oluşmaktadır. Kömürlerde bulunan bazı Ca^{2+} , Mg^{2+} gibi alkali metaller oksijen içeren fonksiyonel gruplar ile özellikle de korboksilik asit grupları ile koordine olmuş durumdadırlar. Çizelge 4.3 de görüldüğü gibi, Nasifoğlu kömürünün mineral içeriği azaltıldıktan sonra, şişme oranları önemli oranda artmıştır.

**Şekil 4.5.** Korboksilik grupları ile koordine olmuş kalsiyum atomu

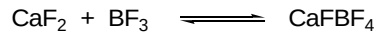
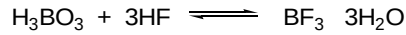
Alkali metaller oksijen ile koordine olduklarından, şişme aracı olarak kullanılan çözücü oksijen ile hidrojen bağı yapamamakta, bundan dolayı da şişme oranı düşük olmaktadır. Asit ile yıkama sonucunda oksijen ile koordine olan bu alkali metaller uzaklaşmakta, böylelikle oksijen grupları serbest oksijen gruplarına

dönüşmektedir. Bunun sonucunda şişme aracı olarak kullanılan çözücü serbest asit grupları ile kömür-çözücü hidrojen bağlarını oluşturarak kömürlerin şişme oranlarının artmasına neden olmaktadır (Önal, 1995). Özellikle, şişme aracı olarak THF kullanıldığında, demineralizasyondan sonra şişme oranının önemli oranda artması, kalsiyum iyonunun uzaklaşması ile önemli oranda hidroksil içeren fonksiyonel grupların serbest kaldığını göstermektedir. Düşük ranklı kömürlerde oksijen içeren fonksiyonel grupların ve bu tür katyonların fazlalığından dolayı bu kömürlerin şişme davranışlarındaki değişimde fazla olacaktır.

Demineralizasyon sırasında kullanılan hidroflorik asit, silika ile reaksiyona girerek uçucu bir gaz olan SiF₄' ü oluşturur. Böylelikle Si elementi kömürden uzaklaşır.



HF karbonat minerallerinde bulunan Ca gibi diğer inorganik elementlerle de reaksiyona girerek kömürden uzaklaşmasını sağlamaktadır. H₃BO₃ ile HF nin reaksiyonu ile BF₃ oluşmakta. BF₃ kömürde bulunan CaF₂ ile reaksiyona girer ve çözünür CaF₂BF₄ oluşturur. Bu şekilde Ca elementinin kömürden uzaklaşması sağlanır (Robl,1993).



4.3.3. Maseral Konsantrelerinin Şişme Oranları

Çizelge 4.4. Maseral Gruplarının Şişme Oranları

Çözücü	Q _{NSF}	Q _{DMNSF}	Q _{1.28}	Q _{1.30}	Q _{1.32}	Q _{1.40}
Hekzan	1,07	1,21	1.25	1.17	1.10	1,17
Toluen	1,0	1,47	1.33	1.29	1,20	1,33
THF	1,0	1,52	1.54	1.42	1,37	1,43
Dietil Amin	1,13	1,54	1.67	1.46	1,42	1,50
Propil Amin	1,26	1,78	1.83	1.59	1,50	1,55
Etilen Diamin	1,81	2,00	2.00	1.83	1,60	1,57

Genel olarak, vitrinit 1.30-1.36; liptinit 1.20-1.27; inertinit ise 1.40 gml⁻¹ yoğunluk aralıklarında ayrılırlar (White, 1989). Bu çalışmada Nasifoğlu kömürü için 1.28 de yüzen fraksiyon liptinitçe, 1.30 ve 1.32 de yüzen fraksiyon vitrinit ve 1.40 da yüzen fraksiyonda inertinitçe zengin olduğu düşünülmektedir

Çizelge 4.4 de elde edilen maseral grupların çeşitli çözücülerdeki şişme oranları görülmektedir. Genel olarak, çözücünün bazik özelliğinin artması ile bütün fraksiyonlardaki şişme oranı da artmaktadır. En yüksek şişme oranı NSF 1.28 de elde edilirken, en düşük şişme oranı NSF 1.32 de elde edilmiştir. NSF 1.28' in şişme oranı ana kömürden fazla iken, diğer maseral kompozisyonların şişme oranları ana kömürden düşüktür. Hall (1987), Rawdon kömüründen elde ettiği vitrinit, inertinit ve liptinit konsantrelerinin şişme oranlarını incelemiştir. Ana kömür en fazla şişme oranına sahip iken, kömürün %64'nü oluşturan vitrinit en az şişmektedir. İnertinit ve liptinit ise aynı oranlarda şişmektedir. Milligan (1997), 3 farklı kömür örneğinden elde ettiği maseral kompozisyonlarının şişme davranışlarının farklı olduğunu belirtmiştir. Bütün kömür örneklerinde en az inertinit grubu şişerken, Daw Mill kömüründe vitrinit, Kellingley kömüründe liptinit en fazla şişerken, Sierza kömüründe liptinit ve vitrinit benzer şişme davranışları göstermiştir. Bu sonuçlar ve bizim elde ettiğimiz bulguları göz önünde bulundurduğumuz da aslında maseral gruplarının şişme davranışları ile ilgili bir genelleme yapma imkânı zor görünmektedir.

NSF 1.28 deki şişme oranının yüksek olması, bu maseral konsantresinde çapraz bağ yoğunluğunun diğer maseral konsantrelerine göre daha az olduğunu göstermektedir. Çözücü ile şişmeyi etkileyen diğer bir etken ise kömürde bulunan hidrojen bağı yapabilen oksijenli fonksiyonel grupların varlığıdır. Bölüm 4.2 de belirtildiği gibi NSF 1.28'in yapısında polar karbonil grupları vardır ve bu maseral grubunun hidrojen bağı yapan çözücülerdeki şişme oranın yüksek olmasına neden olmaktadır. Diğer maseral gruplarının FTIR spektrumlarında karbonil grubundan kaynaklanan bir absorpsiyon bandının gözlenmemesi, bu gruplarda karbonil grubunun olmadığını göstermektedir. Bu da şişme oranın az olmasının nedenlerinden biri olarak açıklanabilir.

Giri ve arkadaşları değişik oranlarda vitrinit içeriğine sahip kömürlerin NMP ile difüzyonunu çalışmışlardır. Vitrinit içeriğinin fazla olması ile difüzyonun daha fazla olduğunu belirtmişlerdir (Giri, 2000). Bu da NMP ile vitrinit maserallerinin daha fazla şişeceğini göstermektedir.

İnertinit, yanmış bitki materyallerinden oluştuğundan, vitrinitten tamamen farklı bir yapıya sahip olması beklenir (Milligan, 1997). İnertinitin aromatik bileşen içeriği fazladır ve yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahiptir. Heteroatomlar aromatik Π - Π sistemleri arasındaki yük transfer etkileşimlerinde önemlidirler ve basit çözücüler ile bu etkileşimler kırılmamaktadır (Nishioka, 1992).

İnertinit grubu maserallerin aromatik yapılarca daha zengin olduğu bilinmektedir (Vayisoğlu, 1996). Bu nedenle NSF 1.40 olarak tanımlanan maseral konsantresi için en düşük şişme oranı hekzan ($Q= 1.17$) ile gözlenirken, en yüksek şişme oranı EDA ($Q= 1.57$) ile elde edilmiştir. EDA güçlü bir baz ve aromatik birimlerdeki Π - Π ve yük transfer etkileşimleri gibi etkileşimleri kırabilen bir çözücüdür.

Sonuç olarak yoğunluklarına göre ayrılan maseral konsantreleri hekzan ve toluen gibi H-bağı yapmayan çözücülerde daha düşük şişme oranı gösterirken, polar çözücülerde H-bağı yapan çözücülerde daha fazla şişmişlerdir. Bu da bu maseral konsantrelerinde iyonik ve Π - Π etkileşimlerinin çapraz bağ yoğunluğunda daha fazla olduğunu göstermektedir. Buna göre çapraz bağ yoğunlukları vitrinit > inertinit >

liptinit şeklinde değişirken, iyonik etkileşimler ve II-II gibi etkileşimler liptinit > vitrinit ≥ inertinit şeklinde değişmektedir.

4.4. NMP/CS₂ Ekstraksiyonu

Yaygın olarak kullanılan ekstraksiyon yöntemlerinden biri olan soksalet ekstraksiyonun da, ekstraksiyon, çözücünün kaynama noktasına yakın bir sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Eğer yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler kullanılır ise, bozunma, oksidasyon gibi bir takım kimyasal reaksiyonların olma olasılığı bu tip yöntemleri dezavantajlı kılmaktadır. Oda şartlarında yapılan ekstraksiyonlar da ise çok az verim elde edilmesi bu yöntemlerin tercih edilmemesine neden olmaktadır. Son zamanlarda NMP/CS₂ çözücü karışımı ve bunlara ilave edilen çeşitli organik maddelerle yapılan ekstraksiyonlar da, oda şartlarında bitümlü kömürlerde oldukça yüksek verim elde edilmesi literatürde belirtilmektedir (İino, 1998; Giray, 2000). NMP/CS₂ çözücü karışımı ile laboratuvarımızda yapılan çalışmalarda, Çayırhan ve Soma gibi düşük ranklı kömürlerde ekstraksiyon verimi sırayla % 4,3 ve %2,7 iken Zonguldak (Acılık) ve Karadon (Zonguldak) bitümlü kömürlerinde yaklaşık % 40,0 ekstraksiyon verim elde edilmiştir (Kurman, 2006). Bu çalışmamda kullanılan Zonguldak Nasifoğlu kömürünün ekstraksiyonun verimi %29,9 olarak bulunmuştur. Kömür örneği demineralize edildikten sonra bu oran % 30,6'ya çıkmıştır. Görüldüğü gibi, demineralizasyon ekstraksiyon verimi üzerinde önemli bir değişikliğe neden olmamaktadır. Bu beklenen bir sonuçtur, çünkü demineralizasyon ile kömürden M⁺² iyonları uzaklaştırılmıştır ve böylece NMP ile hidrojen bağı yapabilecek polar fonksiyonel gruplar serbest kalmıştır. Kömürün organik kısmı ve özellikle aromatik birimler üzerinde değişimlere neden olmamıştır.

Ekstraksiyon verimi, büyük ölçüde kullanılan çözücünün niteliğine ve mesela etilendiamin (EDA) gibi azot içeren çözücüler ile ekstraksiyon sırasında kömürün şişme derecesine bağlıdır. Kömür ile çözücü arasındaki etkileşimler artıkça, şişme ile birlikte kömürün ekstraksiyon verimi de artmaktadır. Birçok çalışmada şişmenin kendisinin, kömürün ekstraksiyon kolaylaştıran bir etken olduğu belirtilmektedir (Pajak, 1983; Green, 1984; Iino, 1988). Kömür matriksi içinde, genel yöntemlerle tamamen ekstrakte edilemeyen sıkıca tutulmuş bazı ekstrakte edilebilir bileşikler

bulunmaktadır (Dong, 1987). Şişirme sonucunda kömür matriksinde gözeneklerin genişlemesi bu bileşenlerin ekstraksiyonuna olanak tanımaktadır.

NMP/CS₂ çözücü karışımı ile oda şartlarında kömürün ekstraksiyon hızlı gerçekleşmekte ve 30 dakika ile 1 saat arasında ekstraksiyon tamamlanmaktadır. Literatürde sadece NMP ve piridin kullanılarak yapılan ekstraksiyonların, çok yavaş gerçekleştiği belirtilmiştir (Iino,1983). NMP/CS₂ çözücü karışımının düşük viskoziteye sahip olması, çözücünün kömür gözeneklerine daha çabuk ve kolay girmesini sağlamakta, bunun sonucunda da ekstraksiyon gerçekleşmektedir. NMP/CS₂ çözücü karışımı ile ekstraksiyon verimin yüksek ve hızlı olması, kömürün şişmesi ile birlikte ekstraktların difüzyon gücünün ve çözünürlüğünün artması ile açıklanmaktadır. Ayrıca, NMP kömürün aromatik birimleri ile etkileşirken, CS₂ alifatik kısım ile etkileştiği görüşü hakimdir (Iino, 1988).

4.4.1. Maseral Konsantrelerin NMP/CS₂ Ekstraksiyonu

Oda şartlarında, NMP/CS₂ ekstraksiyonu ile son zamanlarda oldukça çok çalışma yapılmasına rağmen, maseral grupları ile yapılan çalışma sayısı oldukça azdır. Takanohashi ve arkadaşları (1993), yaptıkları bir çalışmada NMP/CS₂ çözücü karışımıyla yapılan ekstraksiyonda, ekstraksiyon verimi üzerine kömürün maseral kompozisyonun etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada ekstraksiyon verimi düşük olan (> %30) olan kömürlerin semifüssinit ve inertinitle vitrinit arasında özellikler gösteren psedovitrinit maserallerince zengin olduğu belirlenmiştir. Semifüzinit dışında diğer inertinit grubu maserallerin ise daha zor ekstrakte olduklarını belirlemişlerdir. Dyrkacz ve Bloomquist (2001), yoğunluk ayırma yöntemiyle altı farklı kömürden elde ettikleri maseral fraksiyonlarını NMP/CS₂ çözücü karışımı ile ekstrakte etmişler ve vitrinitin en fazla ekstrakte olabilen maseral grubu olmasına rağmen, kendi içinde alt gruplarına ayrıldığında ekstraksiyon veriminin homojen olmadığını görmüşlerdir. Liptinit ve inertinit maseralleri ise NMP/CS₂ çözücü karışımı ile en az ekstrakte olabilen gruplar olarak belirlenmiştir.

Bu çalışmada yapılan maseral ayırma işlemleri sonunda toplanan fraksiyonların petrografik incelemeleri, örneklerin çok küçük boyuta (3µ) öğütülmüş

olmaları nedeniyle başarılı bir şekilde yapılamamıştır. Ancak yoğunluk ayrılması sonrası yapılan petrografik analizler özellikle 2 ve 3. fraksiyonların %95 oranında vitrinit içerdiğini göstermiştir. Ayrıca her bir fraksiyonun ekstraksiyon verimlerinin farklı olması bu çalışmada belirli maseral gruplarının birbirinden ayrılabilmesini göstermektedir. Aksi takdirde tüm fraksiyonlar için aynı ekstraksiyon ve çözücü ile şişme davranışları gözlenecekti. Ana kömürün maseral kompozisyonuna incelendiğinde kömürün %12 liptinit, %80 vitrinit, % 8 inertinitten oluştuğu görülmüştür.

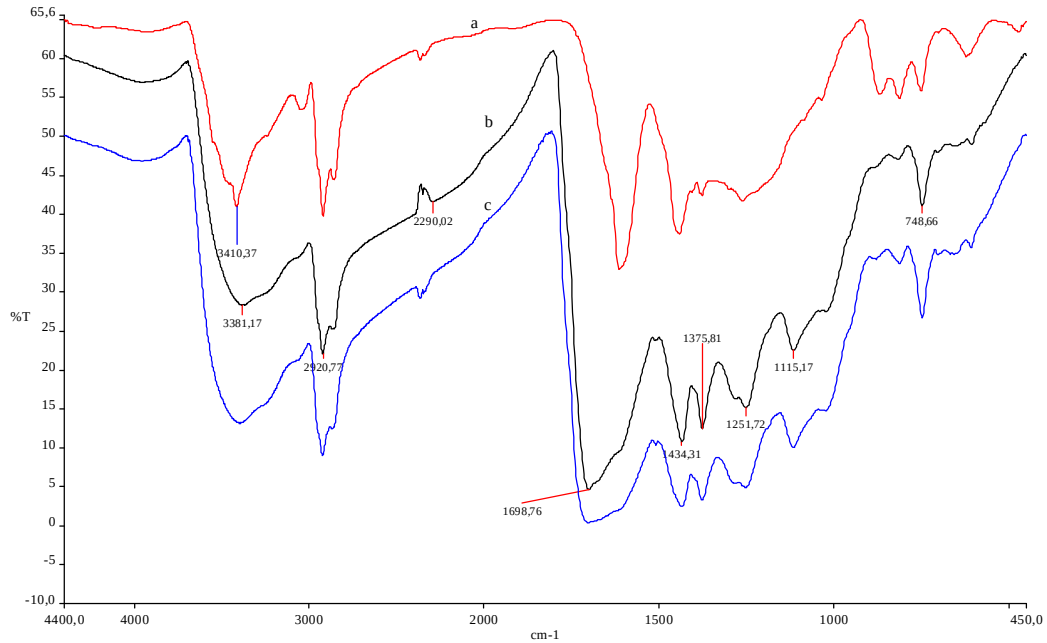
NMP/CS₂ ekstraksiyon verimlerinin, NSF 1.30 > NSF 1.32 > NSF 1.28 ≥ DMNSF > NSF > NSF 1.40 şeklinde değiştiği ve sırayla, % 33.3, 31.1, 30.5, 30.6, 29.9 ve 23.4 olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlar vitrinitçe zengin olduğu düşünülen 2. fraksiyonun en yüksek ekstraksiyon verimine sahip olduğunu göstermektedir. İntertinitçe zengin olduğu düşünülen ve yoğunluğu en yüksek olan 4. fraksiyonun (NSF 1.40) ekstraksiyon veriminin ise orijinal kömürden az olduğu belirlenmiştir.

Aynı kömürden izole edilen maseral gruplarının aromatikliği, inertinit > vitrinit > liptinit şeklinde değişir (Choi, 1989; Vayisoğlu, 1996). İntertinit grubu maseraller, sıvılaşma gibi kimyasal reaksiyonlara karşı inerttir ve düşük çözünürlüğe ve uçucu madde oranına sahiptir. Ekstraksiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar, liptinit ve vitrinit grubu maserallerin sıvılaştırma prosesleri sırasında reaktif olduğunu göstermektedir (Parkash, 1984; Vayisoğlu, 1993; Cloke, 1994). 2 ve 3. fraksiyonlar vitrinitçe zengin fraksiyonlar olmakla beraber, NMP/CS₂ ekstraksiyon verimlerinin farklı olması, bu grup içinde farklı vitrinit grubu maserallerinin olabileceğini göstermektedir. Ayrıca bu sonuçlar Dyrkacz' ın sonuçları ile uyumludur (Dyrkacz,2000). Ekstraksiyon verimlerindeki bu azalma, maseral grupları arasında hidrojen dağılımında farklı olduğunu göstermektedir. Bunun yanı sıra yapılan çalışmada inertinitçe zengin olan (NSF 1.40) 4. fraksiyonun ekstraksiyon veriminin orijinal kömürün verimine yakın olması NMP ile kömür molekülleri arasında gerçekleşen çözücü-kömür ilişkileriyle de açıklanabilir. NMP kömür ile H-bağı yapan ve aromatik çekirdeğe karşı ilgisi olan bir çözücüdür (Pande, 2002) ve özelliklede pirolidin halkası polikondanse aromatik bileşikler ile güçlü etkileşimlere

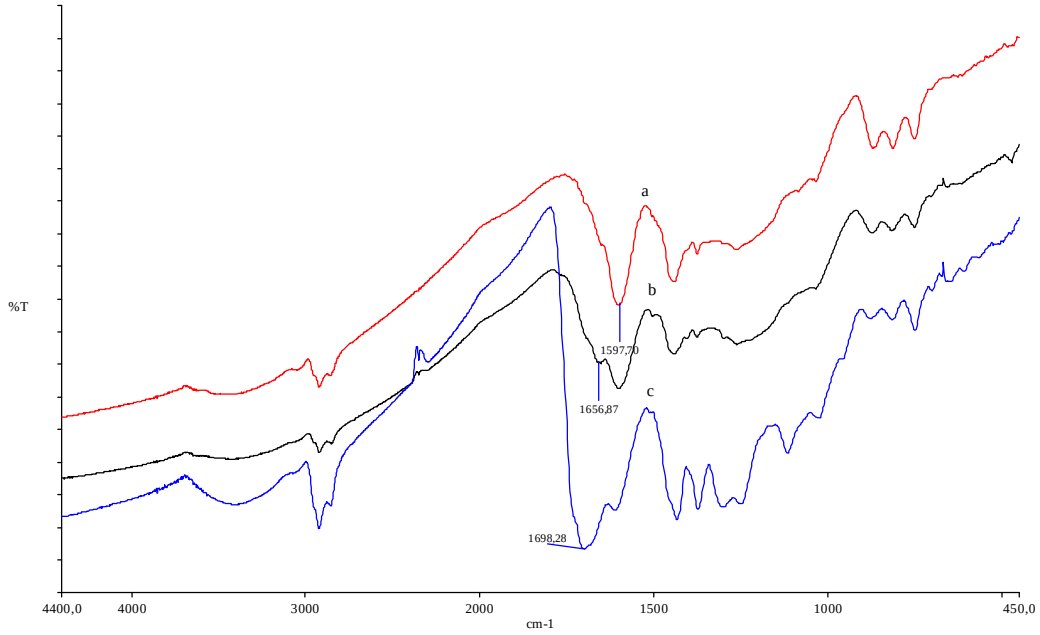
girmektedir (Shui, 2006). Bu nedenle NMP/CS₂ ekstraksiyonu düşük ranklı, özellikle linyitlerde etkili değilken, bitümlü kömürlerde etkili olmaktadır (Iino,1988).

Aynı şekilde, çeşitli sıvılaştırma proseslerinde reaktivitesi düşük olarak belirlenen inertinitçe zengin fraksiyonun %23.4 oranında sıvılaştırması bu fraksiyondaki zengin aromatik birimler ile NMP arasında gerçekleşen etkileşimler ile açıklamak mümkündür

Kömürlerin, ekstraksiyon sonrası çözünmeden kalan artık ve çözünen kısım olan ekstraktların FTIR spektrumları Şekil 4.6 ve 4.7 de verilmiştir. Şekil 4.6 ve 4.7 1650–1690 cm⁻¹ civarında ekstrakt ve artık da gözlenen fakat orijinal kömürde gözlenmeyen belirgin pik, NMP’ nin karbonil grubundan kaynaklanmaktadır (Iino, 1988). Bu, ekstraksiyondan sonra, artık ve ekstrakta bir miktar NMP nin kaldığını göstermektedir.



Şekil 4.6 NSF 1.30’ un NMP/CS₂ Ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: Orijinal kömür, b: ekstrakt, c: artık



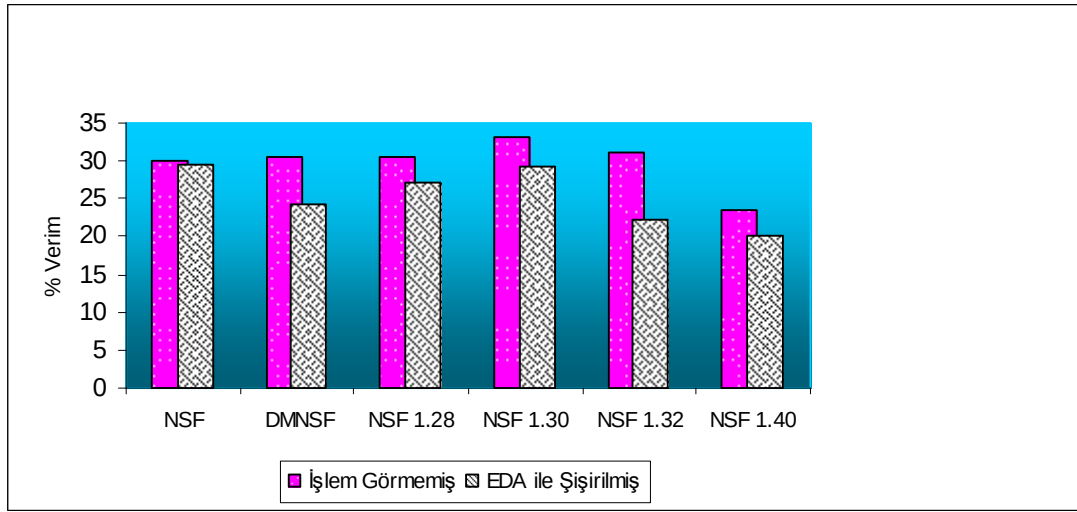
Şekil 4.7 NSF 1.32' nin NMP/CS₂ Ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: Orijinal kömür, b: ekstrakt, c: artık

4.4.3. Çözücü ile Ön Şişirmenin NMP/CS₂ Ekstraksiyonuna Etkisi

Kömürün çözücü ile şişmesi ve ekstraksiyonu birlikte gerçekleşen bir işlemdir. Ekstraksiyon daima kömürün şişmesi ile başlar ve bu iki işlemde kömür-çözücü etkileşimleri gibi ortak temel özellikleri vardır (Iino 1988). Ekstraksiyon sırasında çözücünün mutlaka kömür matriksi içine girmesi gerekir. Bu sırada matriks şişer ve ekstrakte edilebilir kömür bileşenleri ile birlikte çözücü gözenekten çıkar.

Çözücü ile şişirme deneylerinde en yüksek şişme oranı, EDA kullanıldığında elde edilmiştir. Bundan dolayı ekstraksiyon deneylerinde ön şişirme aracı olarak EDA kullanıldı. Ön şişirme işleminden sonra kömür örneklerinin FTIR spektrumları alınarak kömürde meydana gelecek olası yapısal değişiklikler incelendi (Ek B). Bu spektrumlar incelendiğinde, orijinal kömür ile ön işlem görmüş kömür örneklerinin benzer absorpsiyon bantları vermesi, EDA ile ön şişirmenin kömürün fonksiyonel grupları üzerinde bir değişikliğe neden olmadığını göstermektedir. Şekil 4.8 de çözücü ile şişirmenin kömürün ekstraksiyon verimi üzerine etkisi verilmiştir. Şekil 4.6 incelendiğinde, EDA ile ön şişirmenin NMP/CS₂ ekstraksiyon verimlerinde

belirgin bir azalmaya neden olduğu görülmektedir. Bunu şişme işleminden sonra çözücünün uzaklaştırılmasıyla birlikte kömür de meydana gelen yeniden düzenlemelerle açıklamak mümkündür. EDA kömürden uzaklaştırıldığında, kömür yeniden düzenlenmekte; yeni, kovalent olmayan kömür-kömür etkileşimleri oluşmakta ve bunun sonucunda da kömürün kovalent olmayan çapraz bağ yoğunluğu artmaktadır (Pande, 2002; Nishioka, 1990; Takanohashi, 1991). Özellikle DMNSF ve yüzdürme-çöktürme yöntemi ile elde edilen maseral konsantrelerinin organik madde miktarı orijinal kömüre kıyasla daha fazla olduğundan, yeniden düzenlenmeler bu örneklerde daha fazla olmaktadır. Bunun sonucunda çapraz bağ yoğunluğu daha fazla artmaktadır. Kömürdeki çapraz bağ yoğunluğunun artması, kömür ile çözücü arasındaki etkileşimleri azaltacağından, ekstraksiyon veriminin düşük olmasına neden olur.



Şekil 4.8 Çözücü ile Şişirmenin Kömürün NMP/CS₂ Çözücü Karışımı ile Ekstraksiyon Verimi Üzerine Etkisi

Ayrıca kömürün şişirilmesi sırasında, şişme ile birlikte; güçlü kömür-çözücü etkileşimleri nedeniyle bir miktar da çözünmenin olması, şişmeden sonra ekstraksiyon veriminin düşük olmasına neden olan etkenlerden biri olarak düşünülmektedir.

Burada bir başka noktaya dikkat çekmek gerekmektedir. Şekil 4.6 incelendiğinde orijinal kömürün EDA ile şişirilmesinden önce ve sonra ekstraksiyon veriminde hemen hiçbir değişiklik olmamıştır. Bunu maserallerin bir arada iken oluşturdukları sinerjik etki ile açıklamak mümkün olabilir. Hem demineralize edilmiş kömürün hem de yoğunluklarına göre ayrılan maseral gruplarının EDA ile şişirildikten sonra ekstraksiyon veriminin azalması, çapraz bağ yoğunluklarındaki değişimlerin maseral grupların da daha fazla olduğunu göstermektedir.

4.5. Superkritik Toluen Ekstraksiyonu

Kömürün ekstraksiyonun da yaygın olarak kullanılan sokshlet ekstraksiyonu, uzun ekstraksiyon zamanı gerektirmesi ve kömürün polimerik yapısı içinde tutulan organik materyali alamaması bu yöntemi dezavantajlı kılmaktadır. Superkritik şartlardaki çözücü, kömür matriksi içine daha iyi nüfuz etmekte ve burada tutulan organik materyali ekstrakte edebilmektedir (Czechowski, 2002; Önal, 1997).

Bu çalışmada Nasifoğlu kömürü ve bu kömürden ayrılan maseral konsantrelerinin süperkritik gaz ekstraksiyonunda süperkritik akışkan olarak toluen kullanılmıştır. Toluenin kritik değerleri ve van der Waals sabitleri çizelge 4.5 de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Tolene ait Krtik değerler ve van der Waals Sabitleri

Çözücü	Kritik basınç (atm)	Kritik sıcaklık (K)	a (l ² .atm/(mol) ²)	b Litre/mol
Toluen	40,6	617,34	24,06	0,1463

Çalışma koşulları, 400 °C, 80 atm. ve 45 dakikadır. Termik hal denklemi van der Wals denklemine uyduğu varsayılan tolueinin kritik değerlerini kullanarak elde edilen sıkıştırılabilirlik faktöründen, çalışma koşullarındaki yoğunluk yaklaşık olarak 0,1335 g / ml bulunmuştur.

Orijinal kömür ve buradan elde edilen maseral konsantrelerin süperkritik toluen ekstraksiyonunda dönüşümleri ve ürün dağılımları Çizelge 4.5 de verilmiştir

Çizelge 4.6.Süperkritik Toluen Ekstraksiyonu Sonucu Elde Edilen Dönüşüm ve Ürün Dağılımları

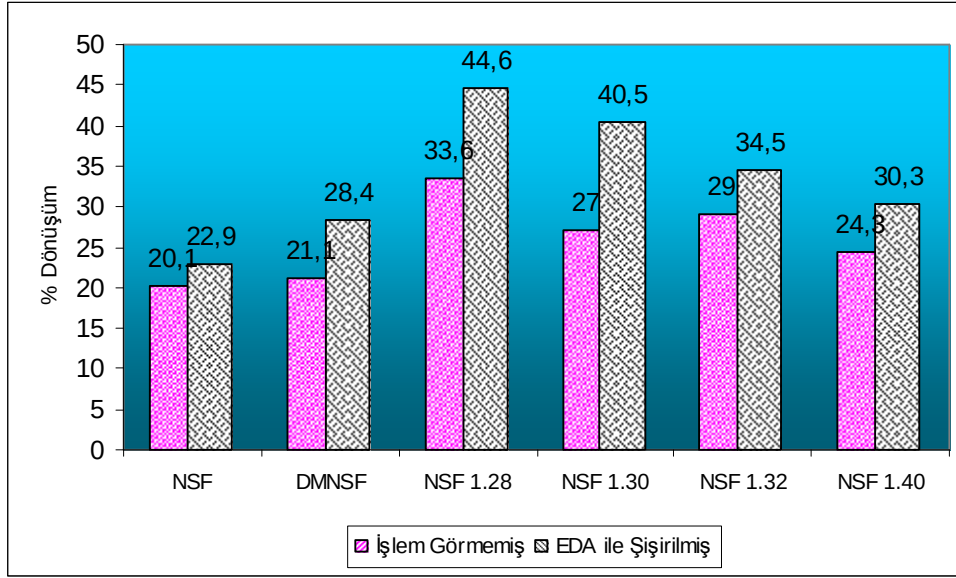
Örnek	% Dönüşüm	% Oil	%AS+PAS
NSF	20,1	14,5	25,2
DMNSF	21,1	10,1	17,4
NSF 1.28	33,6	8,5	16,1
NSF 1.30	27	13,6	20,1
NSF 1.32	29	12,7	26,8
NSF 1.40	24,3	9,2	20,1

Çizelge incelendiğinde da hazırlanan maseral konsantrelerinin dönüşüm miktarının orijinal kömürden yüksek olduğu görülmektedir. Bütün fraksiyonların içinde en fazla dönüşüm liptinitçe zengin olan NSF 1.28 de gözlenirken, en düşük dönüşüm, beklenildiği gibi inertinitçe zengin NSF 1.40 da elde edilmiştir. Nasifoğlu kömürü ile yapılan bir çalışmada yine maseral konsantrelerinin süperkritik toluen ekstraksiyonunda liptinitçe zengin grubun dönüşüm miktarının en yüksek, inertinitçe zengin grubun ise en düşük olduğu belirlenmiştir (Vayisoğlu, 1993). Keogh ve arkadaşları (1992), Kentucky kömüründen izole ettikleri üç maseral grubunu değişik sıcaklıklarda ekstrakte etmişlerdir ve en fazla dönüşümü liptinit grubu maseralarında elde ederken, inertinit grubu maseralarında ise en düşük dönüşüm oranını gözlemişlerdir. Ayrıca Joseph ve arkadaşları (1991), bir yüksek uçucu bitümlü kömürden izole ettikleri üç maseral grubunun piroliz ve sıvılaşma davranışlarını incelemişlerdir. Piroliz ve sıvılaşma veriminin liptinit > vitirnit > inertinit şeklinde değiştiğini belirtmişlerdir (Parkash, 1984; Cloke, 1994).

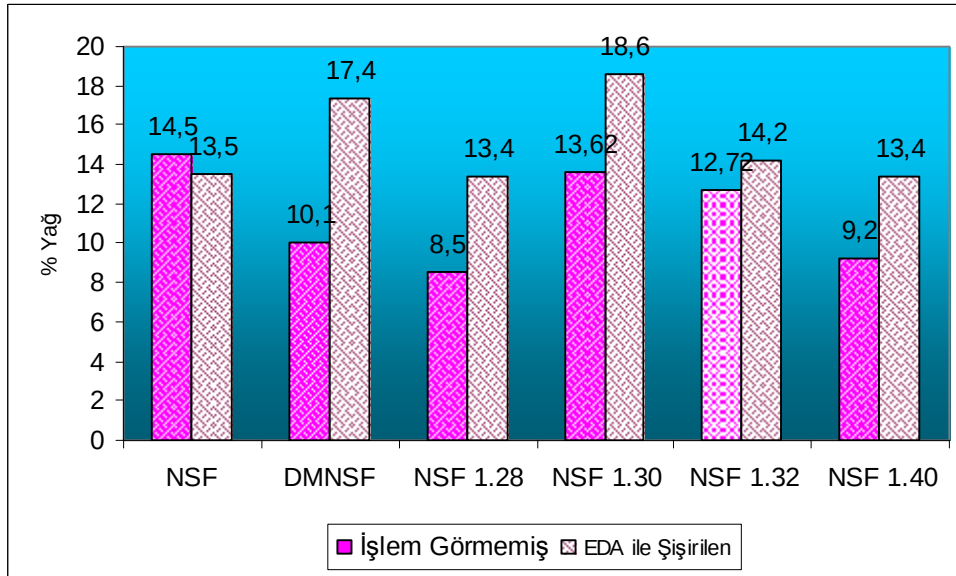
Genel olarak liptinit grubu maserallerinin dönüşümün ve ürün miktarının fazla olması, bu grup maserallerin yüksek hidrojen ve düşük aromatik içeriğinden kaynaklanmaktadır (Joseph, 1991). Ayrıca demineralize edilmiş kömür örneği ile orijinal kömürün aynı ekstraksiyon koşullarında hemen birbirine yakın dönüşüm göstermesi, demineralizasyonun bu koşullardaki ekstraksiyonda önemli bir etkisi olmadığını göstermektedir. Bu da demineralizasyon işlemi sırasında ile kömürün organik matriksinde bir değişiklik olmadığını göstermektedir (Taulbee, 1989).

4.5.1. Çözücü ile Şişmenin Süperkritik Toluen Ekstraksiyon Verimleri Üzerine Etkisi

Süperkritik çözücülerle yapılan ekstraksiyon işleminde, sıcaklık ve basınç çözücünün kritik koşullara ulaşmasını sağlarken aynı zamanda kömür matriksinde genişlemeye neden olur. Bu sayede Süperkritik akışkan kolayca matrikse girer ve ekstrakte edebilecek organik materyali matriks dışına çıkararak ekstraksiyonu gerçekleştirir. Çözücü ile şişirmenin de benzer mekanizma izlediği bilinmektedir. Çalışmanın bu kısmında çözücü ile ön şişirme işleminin Süperkritik toluen ekstraksiyon verimi ve ürün dağılımında bir etkisinin olup olmadığı incelenmiştir. Şekil 4.10 ve 4.11 da çözücü ile şişirme ön işleminin Süperkritik toluen ekstraksiyonu verimi ve yağ ürün miktarı üzerine etkileri gösterilmiştir. Şekiller incelendiğinde, EDA ile ön işlem görmüş kömürlerin dönüşümlerinin ve yağ verimlerinin, işlem görmemiş örneklerle göre fazla olduğu görülmektedir. Yapılan birçok çalışmada, kömürün şişirilmesinin, süperkritik şartlarda yapılan ekstraksiyonlara olumlu etki yaptığı belirlenmiştir (Şimşek, 2002; Önal, 2003; Tekeş, 2002). Joseph (1991), 3 farklı kömür örneğini TBAH ile şişirdikten sonra, meydana gelen fiziksel değişimleri elektron mikroskopuyla incelemiştir. Şişmeden önce kömürün iğneli yapı bir yapıya sahipken, şişmeden sonra yumuşak bulutlu bir yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu oluşum Pinto (1999) tarafından da gözlemlenmiştir. Şişme ile birlikte kömür gözenekleri genişlemekte ve çözücü kömür matriksi içine daha kolay difüze olarak dönüşüm oranını artırmaktadır.



Şekil 4.10 Çözücü ile Şişirmenin Kömürün Süperkritik Toluen Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi



Şekil 4.11 Çözücü ile Şişirmenin Kömürün Yağ Verimi Üzerine Etkisi

Arso ve arkadaşları (2004), Banko (Endenozya) kömürünü değişik amin bileşikleri ile şişirdikten sonra, tetralin ile sıvılaşmasını incelemişlerdir. Amin ile

şişirme sonunda, asfalten ve preasfalten miktarlarındaki artış ile birlikte, sıvılaşma prosesi sırasında dönüşümünde arttığını gözlemlemişlerdir.

Sıvılaşma sırasında oluşan kömür radikalleri, bir takım reaksiyonlar verir. Bunlar; daha hafif fraksiyonlara bozunma, hidrojen alarak stabilizasyon ve yeniden birleşme reaksiyonları ile daha ağır fraksiyonlara dönüşmedir. Radikallerin geri reaksiyonları, radikallerin kömürün ağ yapısındaki aromatik birimler ile kondensasyonu ile sonuçlanır. Bu da dönüşümün düşük olmasına sebep olur. Kömürün şişmesi, oluşan kömür radikallerinin kömürün ağ yapısından çözücü fazına difüze olmasını kolaylaştırarak, geri reaksiyonları minimize etmektedir. Bunun sonucunda da dönüşüm oranı artmaktadır.

Şişme ile birlikte, kömürün uçucu madde miktarı artmaktadır (Xie, 2000). Yaptığımız çalışmada, bütün örneklerin şişmeden sonra uçucu madde miktarları hesaplanmış ve şişme ile birlikte örneklerin uçucu madde miktarlarının yaklaşık olarak %2-4 oranında arttığı gözlenmiştir. Bu da şişmeden sonra yüzde dönüşüm ve yağ miktarlarının artmasına neden olan etkenlerden biri olarak düşünülmektedir.

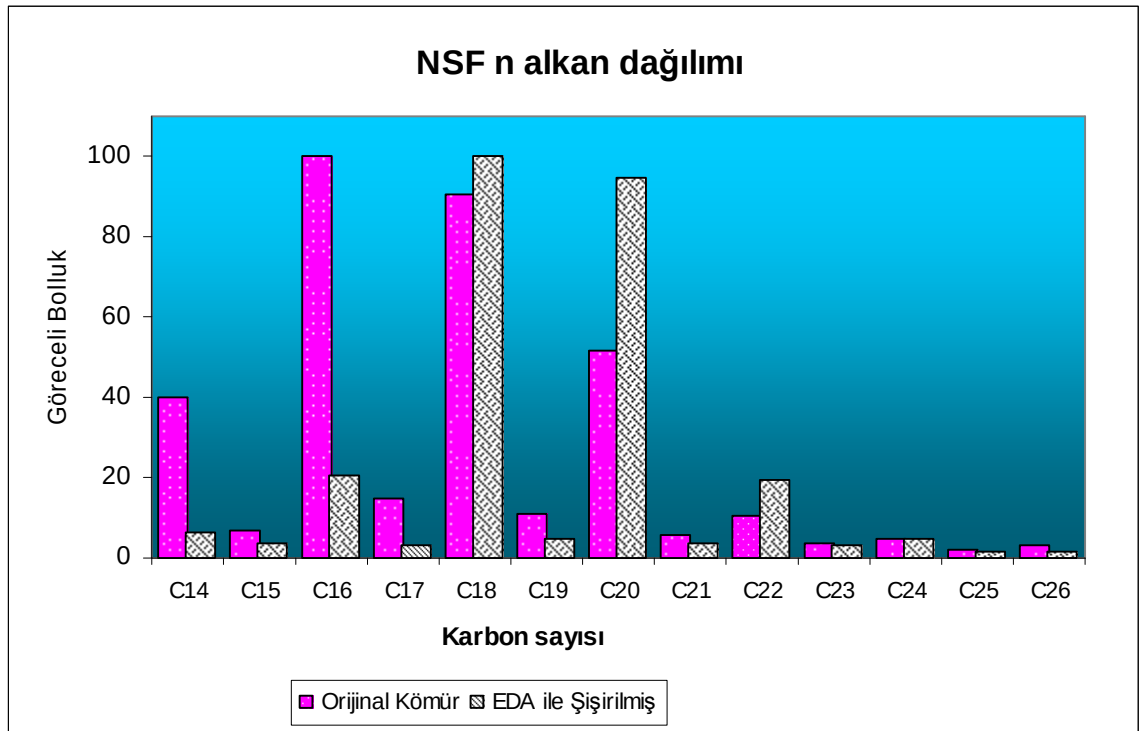
4.6. GC-MS ile Kömür Ekstraktların İncelenmesi

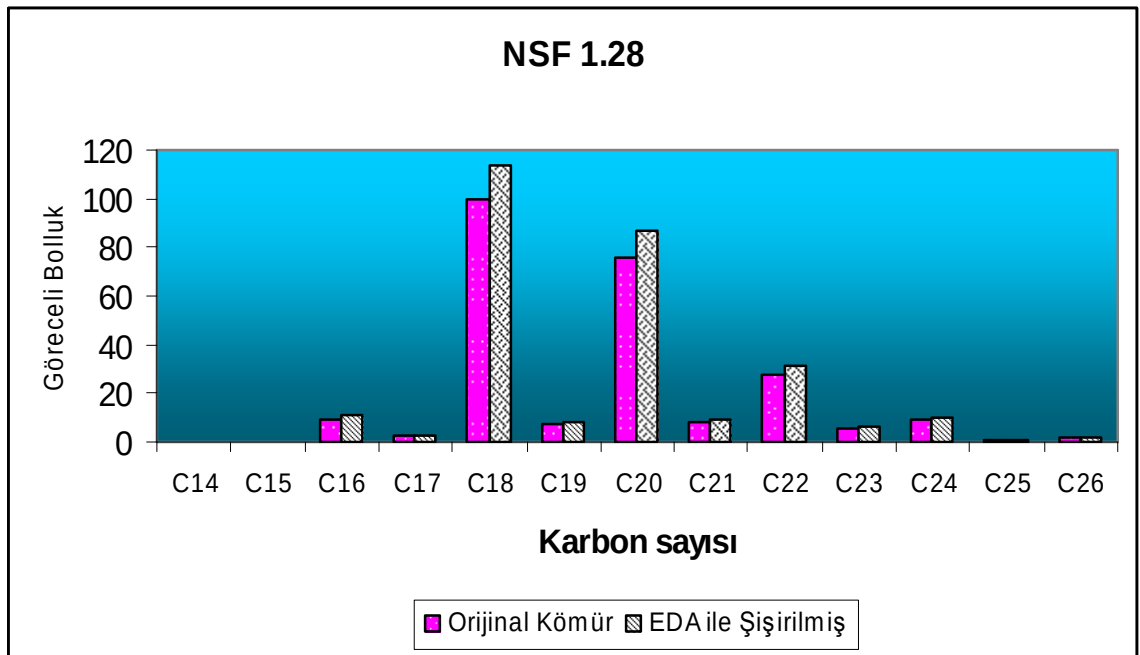
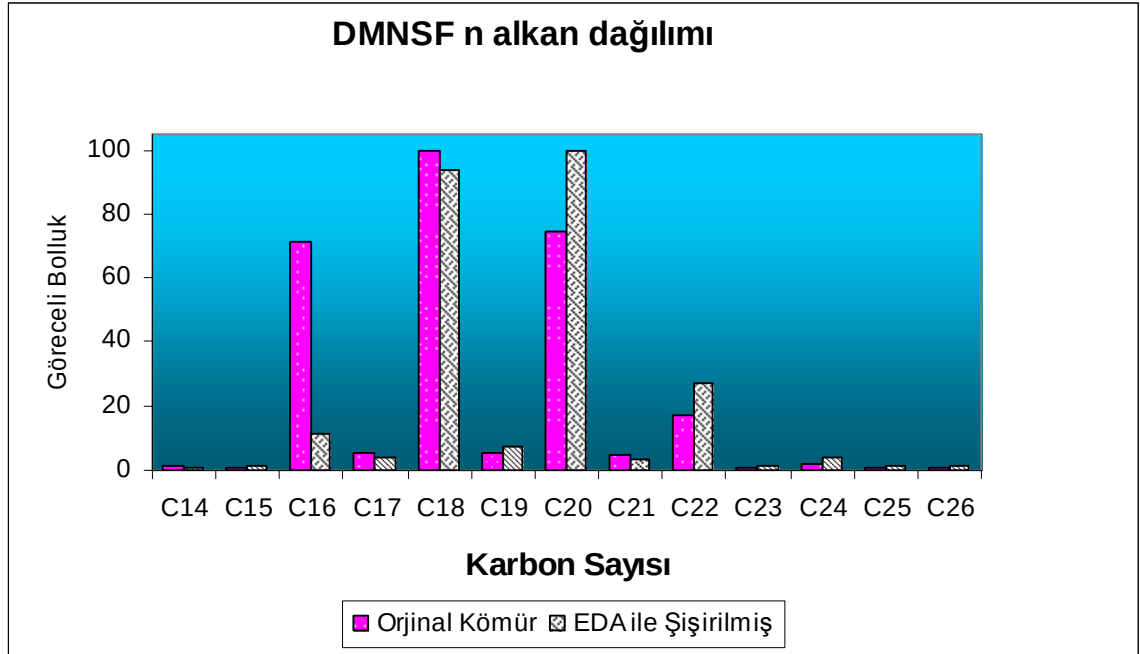
4.6.1. n-Alkan Dağılımı

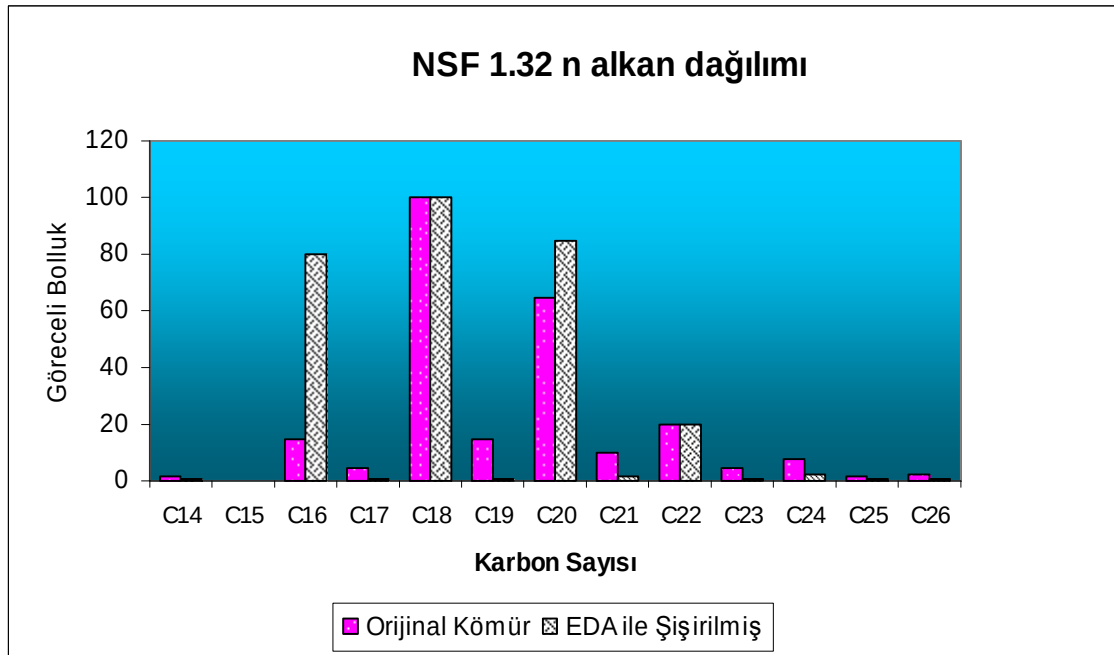
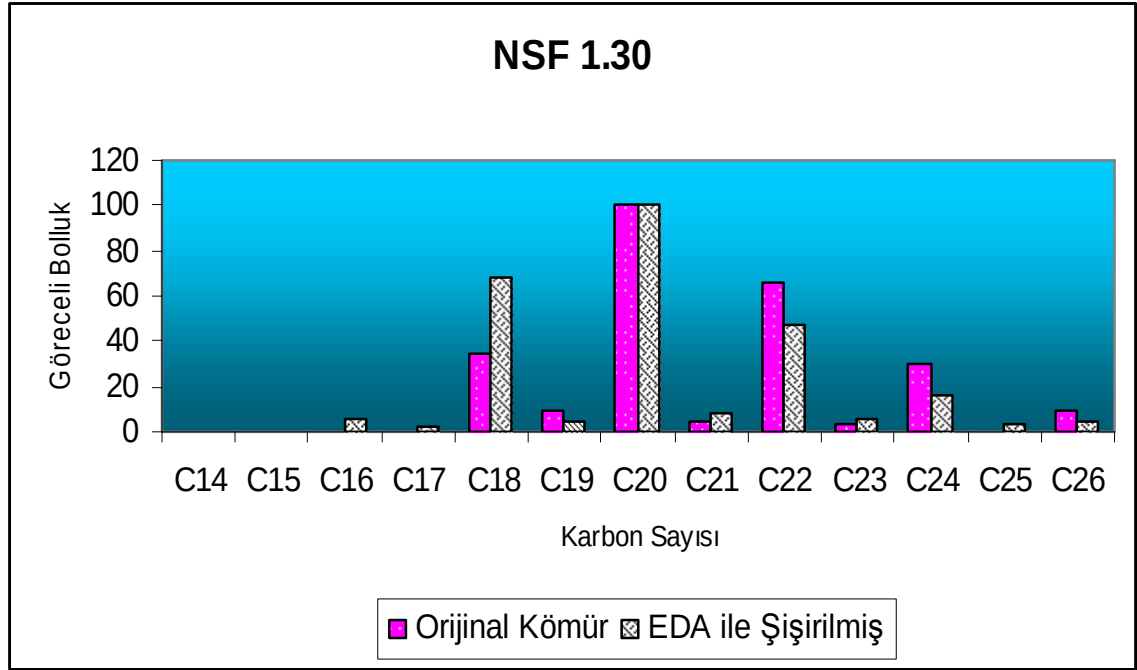
Kömürün ekstraksiyonu amacıyla kullanılan ekstraksiyon yöntemleri arasında süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile, diğer ekstraksiyon yöntemlerine göre daha fazla oranda n- alkan ekstrakte edilmektedir (Bartle, 1975). Süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile elde edilen bu n-alkanların kaynağı ile ilgili çeşitli görüşler ileri sürülmektedir. Uzun zincirli yağ asitlerin indirgenmesiyle n alkanlar oluşacağı gibi, kömürün ağ yapısı içinde fiziksel olarak tutunmuş olarak bulunan bileşiklerin ekstraksiyonu ile veya kömüre bağlı uzun zincirli yapıların bozunması ile kömürden ekstrakte edilmektedir (Snape, 1981; Mashimo, 1984). Fakat kömürün hidrejenasyonu ile uzun zincirli karboksilk asitlerin metil ve etil esterlerin indirgenmesiyle de n-alkanlar oluşmaktadır (Dong, 1987). Ancak Süperkritik akışkan ile hidrojenasyon söz konusu olmadığı için yağ ürünündeki alifatik fraksiyonlar kömür

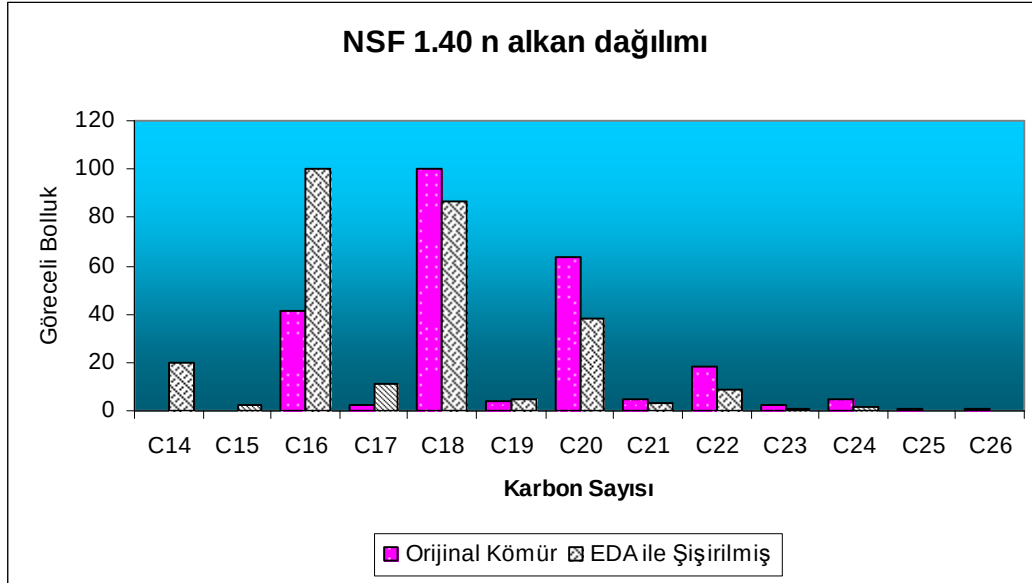
matriksinde fiziksel olarak tutulan bileşenlerden kaynaklanıyor olabilir. Aynı zamanda yüksek sıcaklık ve basıncın etkisiyle aromatik birimlerden kopmalar ile de n-alkanlar oluşabilirler. Nasifoğlu kömürü ve buradan hazırlanan maseral konsantrelerin Süperkritik ekstraksiyon ile elde edilen yağ ürünlerin n-alkan bileşenlerinin GC kromatogramlarının çubuk diyagramları Şekil 4.12 de verilmiştir.

n-alkan dağılımları orijinal ve demineralize edilmiş örnekte C_{14} - C_{26} arasında değişirken, NSF 1.28, NSF 1.32 ve NSF 1.40 da C_{16} - C_{26} , NSF 1.30 da C_{18} - C_{26} arasında değişmektedir. Bütün örneklerde çift sayılı n alkan homologlarının dominant olduğu görülmüştür. DMNSF, NSF 1.28, NSF 1.32 ve NSF 1.40 da C_{18} en çok bulunan bileşik olarak belirlenirken, NSF de C_{16} , NSF 1.30 da ise C_{20} en çok bulunan n-alkan bileşeni olarak gözlenmiştir.









Şekil 4.12 Nasifoğlu Kömürü ve Maserale Konsantrelerinin n-alkan Dağılımları

Ayrıca EDA ile ön şişirme, kömür örneklerinin n-alkan dağılımlarını da etkilemektedir. Örneğin işlem görmemiş NSF 1.30 da C₁₆-C₁₇ ve NSF 1.40 da C₁₄-C₁₅ alkanlar görünmez iken, EDA ile şişirme sonucunda bu alkanlar kömür ekstraktı içinde GC-MS analizleri sonucunda tespit edilmiştir. Çözücü ile şişirme ile birlikte kömürün gözeneklerinin genişlemesi sonucunda, yüksek basınç ve sıcaklığın etkisiyle çözücü kömürün içine hızlı bir şekilde difüze olur. Şişmeden önce ekstrakte edilemeyen materyaller, bu şekilde ekstrakte edilir. Hem kömürün dönüşüm oranının hemde yağ verimin artması bunun bir göstergesidir.

Kömürün ekstraksiyonu sonucunda elde edilen sıvı ürün içindeki n alkanların dağılımından, kömürün oluşumu sırasında depolanma alanının özelliklerini belirlemek mümkündür. Eğer n-alkanların dağılımında çift sayılı alkanlar dominant ise, depolanma alanı uçucu ve indirgen bir ortam olduğunu göstermekte. Ayrıca n alkanlar, çift sayılı yağ asitlerin dekarboksilasyonu ile değil de indirgenme oluşmaktadır (Vila, 1995).

Nasifoğlu kömürünün n-alkan dağılımlarında çift sayılı n-alkanların dominant olması bu kömürün depolanma alanının indirgeyici bir ortam olduğunu göstermektedir.

4.6.2. SKT ve NMP/CS₂ Ekstraksiyonu ile Elde Edilen Ekstraktların Aromatik ve Polar Fraksiyonlarının İncelenmesi

Kömürden elde edilen ekstraktlar genellikle, çeşitli hidroaromatik ve azot, kükürt içeren bileşenlerden oluşur. Bu bileşikler aynı zamanda ana kömürün temel kimyasal yapısı hakkında da bilgi verir.

Bu çalışmada, NSF kömürü ve maseral konsantrelerinin süperkritik toluen ekstraksiyonu ve NMP/CS₂ ekstraksiyonu yöntemleri ile elde edilen ekstraktların aromatik fraksiyonları GC-MS ile incelenmiştir. Genel olarak; orijinal kömür ve dolayısıyla maseral konsantrelerinin ekstraktlarında, bifenil, benzen, naftalin, floren, antrasen, fenantren gibi aromatik bileşikler ve bunların alkil türevlerinin bulunduğu ancak her iki ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen ekstraktlarda bileşenlerin dağılımında farklılıklar gözlenmiştir. Çizelge 4.7 da ekstraktlarda GC-MS ile belirlenen aromatik bileşikler verilmiştir.

Örneklerde naftalin, fenantren, antresen türevi bileşiklerin göreceli bolluklarının az olmasına rağmen bu bileşiklerin çeşitli alkil sübtitüe olmuş türevlerinin fazla sayıda olduğu belirlenmiştir. Orijinal kömür ve maseral konsantrelerinde göreceli olarak en fazla bulunan aromatik bileşikler **bibenzil ve stilben** olarak belirlenmiştir. Ayrıca maseral gruplarının yoğunlukları artıça antrasen, fenantren, krisen ve piren gibi kondanse aromatik bileşiklere rastlanmıştır. Uzun alkil sübtituent taşıyan benzen türevi bileşiklerde çok rastlanılan bileşenler olarak belirlenmiş ve bunlara NSF 1.40 dışındaki fraksiyonlarda daha fazla rastlanılmıştır. Bir başka ilginç sonuç ise floren ve türevi bileşiklerde gözlenmiştir. Çizelge 4.7 incelendiğinde, Floren ve türevi bileşiklerin yoğunluğu 1,40 dan daha az olan maseral konsantrelerinde hemen hiç bulunmadığı, sadece NSF1,40 örneğinde bulunduğu görülmektedir.

Tüm örneklerin polar fraksiyonları incelendiğinde, göreceli bolluğu en fazla olan bileşenlerin çeşitli alifatik asit esterleri ve fenol türevi bileşenler olduğu görülmüştür. Genel olarak en düşük yoğunluğa sahip fraksiyon olan NSF1,28 alifatik esterlerce zengin, bu bileşenlerin göreceli miktarları, maseral konsantrelerinin

yoğunluğu artıkça azalmıştır. Fenol türevi bileşiklerde ise tam tersi bir eğilim gözlenmiş ve fenollere en çok NSF1,32 ve NSF1,40 örneklerinde rastlanmıştır.

En düşük yoğunluğa sahip fraksiyon olan NSF1,28 de göreceli bolluğu en fazla olan aromatik bileşenler, iki aromatik çekirdek içeren bibenzil ve bifenil türevi bileşikler olarak belirlenmiştir. Bunun yanı sıra antrasen ve C1-fenantren bileşiklerine çok az miktarda rastlanmıştır. Bu fraksiyonun NMP/CS2 ekstraktında ise bibenzil ve bifenil bileşiklerinin yanı sıra çeşitli naftalin bileşiklerine de rastlanmıştır.

NSF1,28 örneğinin SKT ve NMP/CS2 ekstraktlarının polar fraksiyonları da GC-MS ile analiz edilmiştir. Alifatik asit esterine bol miktarda rastlanırken fenol türevi bileşenlerin en az olduğu belirlenmiştir.

NSF1,30 ve NSF 1,32 örneklerinin her iki yöntemle elde edilen ekstraktlarının aromatik bileşenleri incelendiğinde; alkil sübtitüe bifenil ve stilben göreceli bollukları en fazla olan bileşenler olarak belirlenmiştir. Bu örneklerde az miktarda 3-4 halkalı kondense aromatik bileşiklere çok az rastlanılmakla birlikte antrasen ve fenantren ve bunların alkillenmiş türevlerine özellikle NSF1,32 örneğinde çok daha fazla rastlanılmıştır. Polar bileşenleri incelendiğinde; yoğunluk arttıkça fenol bileşiklerinin göreceli bolluğu artamkla birlikte çeşitli alifatik esterlere de rastlanmıştır.

Yoğunluğu en yüksek olan fraksiyon NSF1.40'a ait aromatik ve polar bileşenler incelendiğinde, bu fraksiyonda kondanse aromatik birimlerin daha fazla olduğu, ayrıca polar bileşenler içinde esterlerin fenollere kıyasla çok az olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.7 Kömür ve Maseral Konsantrlerinin Süperkritik Toluen ve NMP/CS₂ Ekstraktlarında Belirlenen Bazı Aromatik Bileşikler

Aromatik Bileşik	NSF		NSF 1.28		NSF 1.30		NSF 1,32		NSF 1.40	
	SCT	NMP- CS ₂	SCT	NMP- CS ₂	SCT	NMP- CS ₂	SCT	NMP- CS ₂	SCT	NMP- CS ₂
Bibenzil	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
1,1'-bifenil-4,4-dimetil	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
1,1'-bifenil-3,3-dimetil	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
1,1'-bifenil-3,4-dimetil	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
1,1-bifenil-4-metil	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Fluoren	+	--	--	+	--	+	--	+	+	+
Xanthene	+	+	+	+	+	+	--	+	+	+
9-Hidroksi fluoren	+	--	--	--	--	--	--	--	+	--
1,2,3,4-tetrametil naftalin	+	+	--	+	+	+	+	--	+	--
E-Stilben	+	--	+	--	+	--	+	--	+	--
9H-Fluorene, 2-metil	+	+	--	+	+	+	-	+	--	--
Antrasen	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Fenantren	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
9,10-dihidro-2-metil antrasen	+	+	+	+	--	+	+	+	+	+
9,10- dihidro 2-metil fenantren	+	+	--	+	--	+	+	+	+	+
C1-Fennatren	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
C1- Antrasen	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
C2-Fenantren	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
C2-Antrasen	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
C3-Fenantren	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Benzo[b]fluorene	+	+	+	--	+	--	-	--	+	--
Metil pyrene	+	--	-	+	-	+	-	+	+	--
4,5- dihydro pyrene	-	--	-	--	-	--	-	--	+	+
Benzo [a] fluorene	--	+	--	--	--	--	-	--	+	--
5,6-dihydrochrysene	+	--	-	+	-	+	-	--	+	--
Naftalin-1-[fenilmetil]	+	+	+	+	-	+	-	+	+	+
Etil naftalin	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
C2- Naftalin	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2,3,6-trimetil Naftalin	+	+	+	+	+	+	+	--	+	+
Difenil metan	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Benzen,[1-propiloktil]	+	--	+	--	--	--	+	--	--	--
Benzen,[1-etil nonnil]	+	--	+	--	---	--	+	--	--	--

Çizelge 4.8 Kömür ve Maseral Konsantrelerinin Süperkritik Toluen Ekstraktlarında Belirlenen Bazı Polar Bileşikler

Polar Bileşik	NSF	NSF 1.28	NSF 1.30	NSF 1.32	NSF 1.40
2-metil fenol	+	-	-	-	+
N-formylmoppholine	+	+	-	-	+
2,3-dimetil fenol	+	+	-	-	-
2-etil-4-metil fenol	+	+	-	+	-
Nonnil Fenol	+	+	+	+	+
Hidrokinon	+	+	+	+	+
1H-indon-5-ol,2,3-dihidro	+	-	+	+	-
4-fenil-3-bütan-2-one	+	+	+	-	-
2-allyl-4-methylphenol	+	-	-	-	-
Crotyl phenol	+	+	+	-	-
Nitrazepam	+	+	+	+	+
9,10-antrasendion, 2,3-dimetil	+	+	+	+	+
4-amino-3-metil fenol	+	+	+	+	+
p-pentoksi fenol	+	+	+	+	+
2-etil 6 metil fenol	+	-	+	+	-

Şekil 4.9. Kömür ve Maserale Konsantrelerinin NMP/CS₂ ekstraktlarında Belirlenen Bazı Polar Bileşikler

Polar Bileşik	NSF	NSF 1.28	NSF 1.30	NSF 1.32	NSF 1.40
2,4-di ter butil fenol	+	+	+	--	+
Nonnil fenol	+	+	+	+	+
4[1,1,3,3-tetra metil butil] fenol	+	+	+	--	+
Benzenstrol	--	--	+	--	+
Pentadekanoik asit metil esteri	+	--	+	--	+
Hidrokinon	+	+	+	+	+
9-hekzadekonoik asit metil ester (metil palmitoleat)	+	+	+	+	-
Metil palmitat	+	+	+	+	+
2-hekza dekanol	+	-	+	+	+
14- metilhekza dekonok asit metil esteri	+	--	+	+	--
Oktadekonoik asit metil esteri	+	--	+	+	--
4-fenil-3-büten-2-on	--	--	--	--	+

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada, maseral konsantrelerinin hazırlanması için önce YGS yöntemi seçilmiş, fakat analiz sonuçları bu yöntemin mevcut laboratuvar koşullarında uygun olmadığını göstermiştir. Bundan dolayı; maseral ayırması için yüzdürme-çöktürme yöntemi tercih edilmiştir. İyi bir maseral ayırması yapmak için kömür örnekleri 10 µm. boyutunda öğütülmeli ve işlem birkaç kez tekrarlanmalıdır.

Demineralizasyon için, kömürün organik yapısını bozmayan HF-BF₃ yöntemi tercih edilmiştir. Bu yöntem ile önemli oranda mineral uzaklaştırılması gerçekleştirilmiştir. Özellikle silikat içeriği fazla olan kömürlerin demineralizasyonu için bu yöntem tercih edilmelidir.

Bu çalışmada yapılan maseral ayırma işlemleri sonunda toplanan fraksiyonların petrografik incelemeleri, örneklerin çok küçük boyuta (3µ) öğütülmüş olmaları başarılı bir nedenle yapılamadı. Ancak yapılan ekstraksiyon çalışmaları, her bir fraksiyonun ekstraksiyon verimlerinin farklı olması bu çalışmada belirli maseral gruplarının birbirinden ayrılabilmesini göstermektedir. Aksi takdirde tüm fraksiyonlar için aynı ekstraksiyon ve çözücü ile şişme davranışları gözlenecekti.

5.1. Şişme Deneylerine ait Sonuçlar

En iyi şişme oranı, EDA kullanılarak elde edilmiştir. Nasifoğlu kömürü için şişme oranı 1.81 iken, Soma kömürü için bu oran 2.16 dır.Hidrojen bağı yapamayan çözücülerdeki şişme oranı, Nasifoğlu kömüründe daha fazladır. Bu sonuç, Nasifoğlu kömüründeki iyonik etkileşimlerin, Soma kömürüne göre daha az olduğunu göstermektedir.

Çözücülerin sterik özellikleri, kömürün şişme oranını etkilemektedir. Propil amin ile dietil amin benzer bazlığa sahip olmalarına rağmen, kömürlerin şişme davranışları her iki kömürde de farklılıklar göstermektedir. Dietil aminde, azot atomuna iki etil grubu bağlı olduğundan hacim olarak propil amine göre daha büyüktür. Bunun sonucunda da dietil aminde elde edilen şişme oranı, propil aminde elde edilene göre daha düşük olmaktadır

Mineral uzaklaştırılması kömürlerin şişme davranışlarına pozitif etki yapmaktadır. Asit ile yıkama, Ca^{2+} iyonlarını uzaklaştırmakta ve iyonik etkileşimleri kırmaktadır. Bunun sonucunda da çözücü ile şişme artmaktadır.

En yüksek şişme oranı NSF 1.28 de elde edilirken, en düşük şişme oranı NSF 1.32 de elde edilmiştir. bu sonuç, maseral grupları arasında liptinit grubunun diğerlerine kıyasla daha fazla iyonik etkileşimleri içerdiğini göstermektedir.

5.2. Ekstraksiyon Deneylerine ait Sonuçlar

Oda koşullarında NMP/CS₂ ekstraksiyonun da orijinal kömür örneğinde ekstraksiyon verimi %29,9 dur. Yoğunluğuna göre ayrılmış olan maseral konsantrelerinde vitrinitçe zengin olan NSF 1.30 da en yüksek ekstraksiyon verimi gözlenirken, en düşük ekstraksiyon verimi inertinitçe zengin olan NSF 1.40 olduğu bulunmuştur.

Süperkritik toluen ekstraksiyonun da yoğunluğuna göre ayrılmış olan maseral konsantrelerin dönüşüm miktarları orijinal kömürden yüksektir. En fazla dönüşüm liptinitçe zengin olan NSF 1.28 de gözlenirken, en düşük dönüşüm inertinitçe zengin olan NSF 1.40 da görülmüştür.

Kömürün demineralizasyonu, kömürün ekstraksiyon verimi üzerinde hem oda şartlarında hem de süperkritik şartlarda etkili olmamıştır.

Ön şişme aracı olarak EDA kullanıldığında, bütün örneklerde NMP/CS₂ ekstraksiyonunda ekstraksiyon verimi düşerken, süperkritik toluen ekstraksiyonun da hem yüzde dönüşüm hem de sıvı ürün miktarı artmıştır.

Örneklerin alifatik fraksiyonları içinde çift sayılı n-alkanlar dominanttır. Bu da Nasifoğlu kömürünün indirgen bir ortamda oluştuğunu göstermektedir.

Orijinal kömür ve maseral konsantrelerinde göreceli olarak en fazla bulunan aromatik bileşikler bibenzil ve stilben olarak belirlenmiştir. Maseral gruplarının yoğunlukları artıka antrasen, fenantren, krisen ve piren gibi kondense aromatik bileşiklere de rastlanmıştır.

Kömür ve yoğunluklarına göre ayrılmış olan maseral konsantreleri, EDA ile şişirildikten sonra oda şartlarında NMP/CS₂ ile ve süperkritik şartlarda toluen ile

ekstrakta edilmiştir. Ön şişirme ile birlikte oda şartlarında ekstraksiyon verimi düşerken, süperkritik şartlarda ise artmaktadır. Bu fark her iki ekstraksiyon yönteminin farklı mekanizmalar üzerinden gerçekleşmesi ile açıklamak mümkündür. NMP/CS₂ ekstraksiyonun da kovalent bağ kırılması gerçekleşmemekte, bunun yerine çözücü kömür makromoleküler yapısındaki kovalent olmayan etkileşimlerin bozulması sonucu kömürün ekstraksiyonu gerçekleşmektedir. Ön şişirme aracı olarak kullanılan EDA, kömürden uzaklaştırıldığında, yeni ve daha kuvvetli olan kovalent olmayan etkileşimler oluşmaktadır. Oluşan bu yeni ve kuvvetli etkileşimleri NMP/CS₂ ile kırmak daha güç olacağından, ekstraksiyon verimi de düşmektedir.

Süperkritik akışkan ekstraksiyonun da, süperkritik akışkan kömürün mikro gözeneklerine girerek, burada fiziksel olarak tutunmuş olan materyali ekstrakta eder. Sıcaklık, basınç ve çözücü-kömür oranı ekstraksiyonu etkileyen parametrelerdir. Yüksek sıcaklık ve basıncın etkisiyle kömür moleküllerini birbirine bağlayan metilen ve eter köprüleri de kırılmaktadır. Şişme ile birlikte kömürün gözenekleri genişlemekte ve uçucu madde miktarı artmaktadır. Bu da çözücünün kömürün gözeneklerine ulaşmasını kolaylaştırmakta ve ekstraksiyon verimini artırdığı düşünülmektedir. Ayrıca ön şişmenin, ekstraksiyon sırasında oluşan kömür radikallerinin geri reaksiyonlarla aromatik birimlerle kondensasyonunu engellediğine inanılmaktadır. Bu da ekstraksiyon veriminin artmasına neden olan etkilerden biridir.

Bu çalışmanın bir diğer amacı da, çalışmada kullanılan Nasifoğlu kömürü ve maseral grupları için uygun model yapı önerebilmektir. Böyle bir öneride bulunmak için birçok parametreye ihtiyaç vardır ve dolayısıyla farklı deneylerin yapılması gerekir. Buna rağmen NMP/CS₂ ekstraksiyonun da kovalent bağ kırılması yerine çözücünün sadece kovalent olmayan ikincil etkileşimleri bozarak ekstraksiyonun gerçekleşmesi, NMP/CS₂ nin sadece kömürün kovalent olmayan modellerle açıklanabilen kısmı ile etkileştiğini göstermektedir. Ancak kömür ve maseral konsantrelerinin NMP/CS₂ ekstraksiyon verimlerinin düşük olması, özellikle inertinitçe zengin grubun kovalent modele daha yakın olduğunu göstermiştir.

Bu sonuçlara rağmen, maseral grupları içinde liptinitçe zengin kısmın daha fazla iyonik etkileşimler içeren bir yapıya sahip olduğu, vitrinit ve inertinitçe zengin grupların ise kovalent ağ modele daha yakın etkileşimlerin bulunduğunu söylemek

mümkündür. Eğer aşağıda verilecek olan denemeler de gerçekleştirilecek olursa, daha doğru bir değerlendirme yapılmış olabilir. Bu öneriyi desteklemek için test edilmesi gereken parametreler şu şekilde sıralanabilir;

1.Çözücü ile şişmenin tersinir ve tersinmezliği: Bu işlemde kömür çözücü ile şişirilir ve ardından çözücü uzaklaştırıldıktan sonra tekrar şişirilir. Kovalent modelde, kömür çapraz bağlı polimerik materyal gibi olduğundan elastiktir ve çözücü ile şişmede tersinir özellik gösterir. Kovalent olmayan modelde ise; kömür çözücü ile şişmede tersinmez özellik gösterir, çünkü kömür çözücü ile şişilirken ve çözücü uzaklaştırılırken kömürün etkileşen kısımları sabit kalmamaktadır.

2. Kömür piridin veya NMP/CS₂ ile ekstrakta edildikten sonra çözünen ve çözünmeyen kısımların şişme oranlarına bakılır. Eğer çözünenlerin şişme oranı çözünmeyenlerden fazla ise kömür kovalent özellik gösterir, tersi yani çözünmeyenlerin şişme oranı çözünenlerden büyük ise kovalent olmayan modelin daha baskın olduğu söylenebilir.

3. Eğer n.m.r. spin-spin relaxation denemelerinde yapılabilirse bu yapılar hakkında daha fazla bilgiye ulaşılabilir.

KAYNAKLAR

- ARSO, A., IINO, M., 2004. Effect of the addition of n-alkylamines on liquefaction of Banko coal, *Fuel Processing Technology*, 85, 325-335
- BHOLE, M.R., 2002. The effect of solvents and processing conditions on the solvent extraction of coal. College of Engineering and Mineral Resources at West Virginia University, Master of Science Thesis.
- BUTTERFIELD, I.M., THOMAS, K.M., 1995. Some aspects of changes in the macromolecular structure of coals in relation to thermoplastic properties, *Fuel*, Vol.74, No 12, 1780-1785
- CHEN, C., GAO, J. and YAN, Y., 1998, Role of Noncovalent Bonding in Swelling of Coal, *Energy & Fuels*, 12, 1238-1234
- CHOI, CY., MUNTEAN, J.V., THOMPSON, A.R., BOTTO, R.E., 1989. Characterization of coal macerals using combined chemical and NMR spectroscopic methods, *Energy and Fuels*, 3 (4), 528-533
- CZECHOWSKI, F., STOLARSKI, M., SIMONEIT B. R. T, 2002. Supercritical fluid extracts from brown coal lithotypes and their group components—molecular composition of non-polar compounds, *Fuel* 81, 1933-1944
- CLOKE, M., GILFILLAN, A. AND LESTER, E., 1997. The Characterization of Coals and density separated coal fractions using FTIR and manual and automated petrographic analysis, *Fuel*, Volume 76, Number 13, 1289-1296
- DONG, J-Z., KATOH, T., ITOH, H., OUCHI, K., 1987. Origin of alkanes in coal extracts and liquefaction products, *Fuel*, 66, 1336-1346
- DRYDEN, I. G. C., 1951, Action of solvents on coal lower temperatures, *Fuel*, 30, 39-44
- DYRAKACZ, G.Y., BLOOMQUIST, C.A.A, 2001. Solvent extraction of separated macerals in carbon Disulfide / N-methylpyrrolidone, *Energy&Fuels*, 15, 1403-1408
- DYRAKACZ, G.Y., BLOOMQUIST, C.A.A., 2000. Changes in coal Extractability with Timed Addition of Tetracyanoethylene in Carbon Disulfide/ N-Methylpyrrolidone Extractions, *Energy&Fuels*, 14, 513-514

- ERBATUR, G., GAINES, A.F., HOŞÇAN, M.A., YÜRÜM. Y., İÇLİ, S., WIRTHLIN, T., 1979. Pyridine extracts of solid fuels, *Fuel*, Vol 58, February, 121-131
- ERBATUR, G., ERBATUR, O., COBAN, A., DAVİS, M.F. and MACIEL, G., 1986., Investigation of the chemical structures of cooking and non-cooking coals in original and reductively alkylated solid states via ^{13}C n.m.r. and i.r. spectroscopies, *Fuel*, Vol 65, September, 1273-1280
- ERBATUR, G., ERBATUR, O., DAVİS, M.F. and MACIEL, G., 1986., Investigation of pyridine extracts and residues of coals by solid-state ^{13}C n.m.r. spectroscopy, *Fuel*, Vol 65, September, 1265-1272
- GANGOLİ, N., THODOS, G., 1977. Liquid fuels and chemical feedstocks from coal by supercritical gas extraction, *Ind. Eng. Cgem., Res..Dev.*, Vol. 16, No:3, 208-216
- GILFILLAN, A., LESTER, E., CLOKE, M., SNAPE, C., 1999. The Structure and Reactivity of Density Separated Coal Fractions, *Fuel* 78, 1639-1644
- GİRAY, E.S.V., CHEN, C., TAKANOHASHİ, T., IINO, M., 2000. Increase of the extraction yields of coals by the addition of aromatic amines, *Fuel* 79 (12), pp. 1533-1538
- GIRI, C.C., SHARMA, D.K., 2000. Mass-transfer studies of solvent extraction of coals in N-methyl-2-pyrrolidone, *Fuel*, 79, 577-585
- GREEN, TK., KOVAC, L., LARSEN, JW, 1984. A Rapid and Convenient Method for Measuring the Swelling of Coals by Solvents, *Fuel*, 63, 935-938
- GIVEN, P.H., 1960. *Fuel*, 39, 147.
- GOUW, T. H., and JENTOF T R.E., 1972. *J. Chromatog.* 68, 303.
- GAFAROVA, P., ERBATUR, O., SCHOBERT, H.H., 2004. Co-cooking of heavy soluble fractions from coal liquefaction and petroleum vacuum resid: Gas, liquid and solid distribution, *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem*, 49 (3&4)

- GÖZMEN, B., ARTOK, L. ERBATUR, G., and ERBATUR, O., 2002. Direct liquefaction of high-sulfur coals: effect of the catalyst, the solvent and mineral matter, *Energy&Fuels*, 16, 1040-1047
- GÜL, Ö. ERBATUR, O., SCHOBERT, H.H., 2004. Catalytic direct liquefaction of high sulfur lignites: Temperature and solvent effect on product distributions, *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem*, 49 (3&4)
- HALL, P. J., MARSH, H., THOMAS, K.M., 1987., Solvent induced swelling of coals to study macromolecular structure, *Fuel* 67 (6), 863-866
- HESENOV, A., GÜL, Ö., GAFAROVA, P., SCHOBERT ,H.H., ERBATUR, O., 2004. Distribution of main product fractions in co-liquefaction of high-sulfur lignites blended with petroleum heavy bottms, *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem*, 49 (2)
- HU, H., SHA, G., CHEN, G., 2000. Effect of solvent swelling on liquefaction of Xinglong coal at less severe conditions, *Fuel Processing Technology* 68, 33-43
- IINO, M., MATSUDA, M. 1983. Carbon disulphide-pyridine mixture, a new efficient extraction solvent for coal *Fuel*, 62,744-746
- IINO, M., TAKANOHASHI, T., OHSUGE H. and TODA K.,1988. Extraction of coals with CS₂-N-methyl-2-pyrrolidinone mixed solvent at room temperature, *FUEL*, Vol.67, December, 1639-1647
- IINO, M., TAKONOHASHI, T., OBARA, S., TSUETA, H. and SANOKAWA, Y., 1989. Chararacterization of the extracts and residues from CS₂-N-methyl-2-pyrrolidinone mixed solvent extraction, *Fuel*, Volume 68, Issue 12, 1588-1593
- IINO, M. TAKANOHASHI, T and OKAWE, T.,1991. On the solvent soluble constituentsoriginally existing in Zao Zhuang coal, *Fuel*, Vol.70, 1236-1237
- IINO, M., 2000. Network Structure of Coals and Association Bheavior of Coal-derived Materials, *Fuel Processing Technology*, Volume 62, February 2000, 89-101

- IWAI, Y., MUROZONO, T., KOUJINA, Y., ARAI, Y. and SAKANISHI, K., 2000, Physical properties of Low Rank Coals Dried with Supercritical Carbon Dioxide, *Journal of Supercritical Fluids*, 18, 73-79
- JOSEPH, J.T., 1991. Liquefaction behaviour of solvent-swollen coals, *Fuel*, Vol.70, Issue 2, February, 139-144
- JOSEPH, J.T., FISCHER, R.B., MASIN, C.A., DYRKACZ, G.R., BLOOMQUIST, C.A., WINANS, R.E., 1991. Coal Maceral Chemistry. 1. Liquefaction Behavior, *Energy&Fuels*, 5, 724-729
- KARATEPE, N., KÜÇÜKBAYRAK, S., 1993, Proximate analysis of some Turkish lignites by thermogravimetry, *Thermochimica Acta*, Vol. 213, 147-150.
- KIDENA, K., KATSUYAMA, M., MURATA, S. and NOMURA, M., 2002, study on plasticity of maceral concentrates in terms of their structurel features, *Energy&Fuels*, 16, 1231-1238
- KEOGH, R.A., TAULBEE, J.C.H., CHAWLA, B., DAVIS, B.H., 1992. Liquefaction Characteristics of the three major maceral groups separated from a single coal, *Energy&Fuels*, 6, 614-618
- KERSHAW, J.R., 1997, Comments on the role of solvent in supercritical fluid extraction of coal, *Fuel*, Vol.76, Number 5, 453-454
- KÖKSAY, M., 1994, Origin of coal, *Coal*, Orhan Kural (Editör), İstanbul Technical University, Turkey, 39-45
- KURMAN, A., GİRAY, S., SÖNMEZ, Ö., 2005. The effect of solvent swelling further production of ashless coal, *Second International Conference on Clean Coal Technologies for our Fture*, Sardinia, Italy, 10-12
- KURAL, O., 1998. Kömür “ özellikleri, teknolojisi ve çevre ilişkileri, İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye
- LARSEN, J., and GUEVICH, I., 1996, A Method for Counting the Hydrogen-Bond Cross-Links in Coal *Energy & Fuels*, 10, 1269-1272
- LARSEN, K., SHAWVER, S., 1990., Solvent swelling studies of two low-rank coals, *Energy and Fuels* 4 (1), pp. 74-77
- MIURA, K., 2000, Mild Conversion of Coal for producing valuable Chemicals, *Fuel Processing Technology*, 62, 119-135

- MARZEC, A., SUZWA, M., BETLEJ, K., SOBKOWIAK, M., 1979., Bituminous coal extraction in terms of electron-donor and –acceptor interactions in the solvent/coal system, *Fuel Processing Technology* 2, 35-44
- MILLIGAN, J.B., THOMAS, K.M., Crelling, J.C.1997, Solvent Swelling of Maceral Concentrates, *Energy & Fuels* , 11, 364-371
- NDAJİ, F.E., THOMAS, K.M., 1995, Effects of solvent steric properties on the equilibrium swelling and kinetics of solvent swelling of coal, *Fuel*, Vol.74, Issue 2, January, 169–177
- NISHIOKA, M., LARSEN, J.W. 1990, Association of aromatic structures in coals, *Energy&Fuels*, 4, 100
- NISHIOKA, M., 1992, The associated molecular nature of bituminous coal, *Fuel* 71, 941.
- , 1993, Evidence for the associated structure of bituminous coal, *Fuel*, Vol. 72 Number 12, 1719-1724
- ÖNAL,Y., CEYALAN, K., 1995. Low temperature extractability and solvent swelling of Turkish lignites, *Fuel Processing Technology*, Volume 53, Issues 1-2, November, 81-97
- PAINTER, P.C., SNYDER, R.W., STARSINIĆ, M., COLEMAN, M.M., KUEHN, D.W., DAVIS, A., 1981., Concerning the application of ft-ir to the study of coal: a critical assessment of band assignments and the application of spectral analysis programs. *Applied Spectroscopy* 35 (5), 475-485
- PARKASH, S., LALI, K., HOLUSZKO, M., PLESSIS, M.P., 1984. Contrubition of vitrinite macerals to the liquefaction of subbituminous coals, *Fuel Processing Technology*, 9, 139-148
- PANDE, S., SHARMA, D.K., 2002. Ethylendiamine-assisted solvent extraction of coal in N-methyl-2-pyrrolidone: Synergistic effect of ethylenediamine on extraction of coal in N-methyl-2-pyrrolidone, *Energy&Fuels*, 16, 194-204
- PAUL, P.F.M., and WISE, W.S., 1971. The principles of gaz extraction, Mill&Boon Limited, London, 71 s.

- PAJAK, J., MARZEC, A., 1983. Influence of pre-swelling on extraction of coal, Fuel, 62 (8), 979-980
- PÍNTO, F., GULYURTLU, I., LOBO, L.S., CABRITA, I., 1999. Effect of coal pre-treatment with swelling solvents on coal liquefaction, Fuel, 78, 629-634
- PULLEN, J.R., 1981, Solvent extraction of coal, IEA Coal research, London
- ROBL, T. L. AND DAVÍS, H. B., 1993. Comprassion of the HF-HCl ve HF-BF₃ maceration techniques and chemistry of resultant organic concentrates, Org. Geochem. Vol. 20 No. 2, 249-255
- RENGANATHAN, K. ZONDLO, J. W.,1993. Non-destructive extraction machanism of bituminous coals using N-methyl-2-pyrrolidone, Fuel Science andTechnology International 11, 677-698
- ROCHA, S.R.P., OLÍVEIRA, J.V., AVILA, S.G., PEREIRA, D.M.and LANCAST, F.M., 1997, The effects of temperature and density on the characteristics of the extracts from SCFE of high-ash Brazillian coal, Fuel, Vol.76, Number 1, 93-96
- SHİBAOKA, M., HENG, S. and OKADA, K., 1985, Response of inertinites from some Australian coals to non-catalytic hydrogenation in tetralin, Fuel, 64, 600
- SCHOBERT, H.H., SONG, C., 2002. Chemicals and Materials from Coal in The 21st century, Fuel 81, 15-32
- SHINN,J.H., 1984. From coal to single-stage and two stage products: a reactive model of coal structure. Fuel 63, 1187.
- SHU, X., WANG, Z., XU, J., 2002. Separation and Preparation of Macerals in Shenfu Coals by flation, Fuel 81, 495-501
- SHUI, H., WANG, Z., GAO, J., 2006. Examination of the role of CS₂ in the NMP/CS₂ mixed solvents to coal extraction, Fuel Processing Technology, 87,185-190
- SNAPE, C., STOKES, B.J., BARTLE, K.D.,1981. Identification of straight-chain fatty acids in coal extracts and their geochemical relation with straight-chain alkanes, Fuel, 60 (10), 903-908
- SUN, Q., LÌ, W., CHEN, H., LÌ, B., 2003. The Variation of Structural Characteristics of Macerals during Pyrolysis, Fuel 82, 669-676

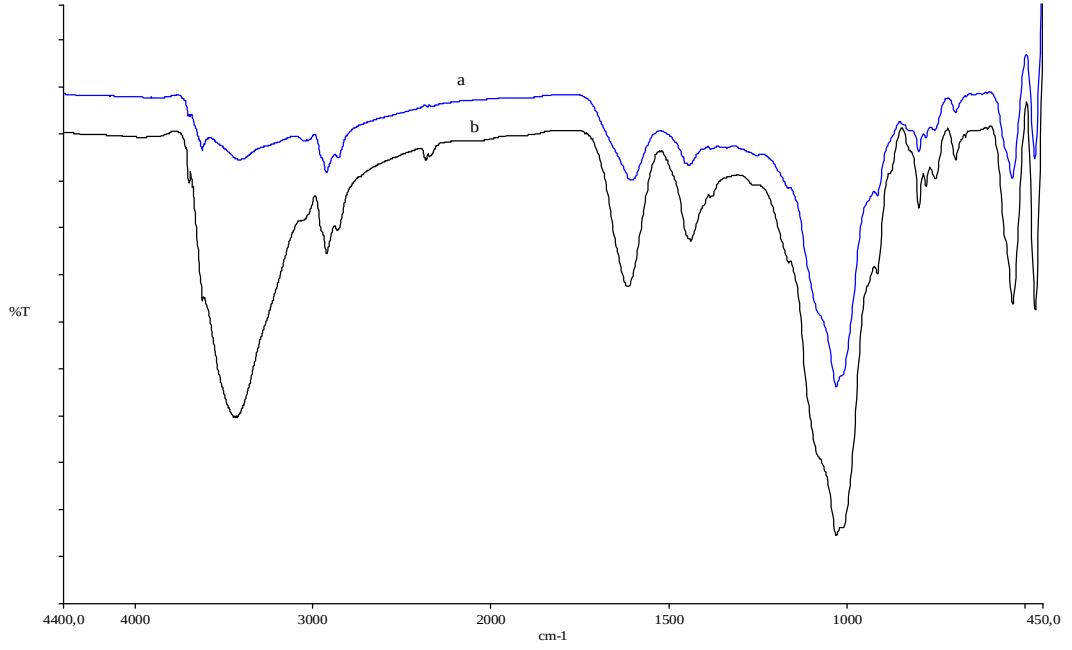
- ŞİMŞEK, E.H., KARADUMAN, A., ÇALIŞKAN, S., TOĞRUL, T., 2002. The effect of preswelling and/or pretreatment of some Turkish coals on the supercritical fluid extract yield, *Fuel* 81, 503-506
- SPEIGHT, J. G., 1983, *The chemistry and technology of coal*, first ed., Marcel Dekker, INC., New York (USA)
- STANSBERRY, P.G., 2004. Characterization of Coal Solvent Extraction Processes Using Petrographic, Chemical, and Physical Methods, Final Report, Department of Chemical Engineering College of Engineering and Mineral Resources, West Virginia University (USA)
- TAKONOHASHI, T., 1993, Ohkawa, T., Yanagida, T., Iino, M., Effect of maceral composition on the extraction of bituminous coals with carbon disulphide-*N*-methyl-2-pyrrolidinone mixed solvent at room temperature, *Fuel*, 72, 51-55.
- TAKONOHASHI, T., IINO, M., 1991, Insolubilization of Coal Soluble Constituents in Some Bituminous Coals by Refluxing with Pyridine, *Energy & Fuels*, 5, 708
- TAKONOHASHI, T., TAKAYUKI, Y., IINO, M. AND MAINWARING, D.E., 1996, Extraction and Swelling of Low-Rank Coals with Various Solvents at Room Temperature, *Energy & Fuels*, 10, 1128-1132
- TAKONOHASHI, T., XIAO, F., YOSHIDA, T., SAITO, I., 2003. Difference in Extraction Yields between CS₂/NMP and NMP for Upper Freeport Coal, *Energy & Fuels*, 17, 255-256
- TAULBEE, D., POE, S. H., ROBL, T., KEOGH, R., 1989. Density gradient centrifugation separation and characterization of maceral groups from a mixed maceral bituminous coal, *Energy Fuels*, 3, 662-670
- TEKEŞ, A.T., SINAĞ, A., MISIRLIOĞLU, Z., CANEL, M., 2002. Determination of swelling properties of Soma-Işıklar Lignite (Turkey), *Energy & Fuels*, 16, 1309-1313
- YAĞMUR, E., ÇİÇEK, B., OLCAY, A., 2000. Effect of *O*-Methylation on Solubility and Swelling of Coals *Fuel Processing Technology*, 67, 191-204

- VAN KREVELEN, D.W., 1993. Coal Typology-Chemistry-Physics-Constitution, 3rd edition, Elsevier Science Publishers, Amsterdam.
- VASSALLO, A.M., LIU, Y.L., PANG, L.S.K., WILSON, M.A., 1991. Infrared spectroscopy of coal maceral concentrations at elevated temperatures, *Fuel* 70 (5), 635-639
- VAYISOĞLU, E.S., BARTLE, K.D., ERBATUR, N.G., FRERE, B., SNAPE, C.E. and ERBATUR, O., 1996. Chemical composition of SCG extracts obtained from coal and maceral concentrates, **Fuel Processing Technology 46 (2), pp. 99-115**
- VAYISOĞLU, E.S., ERBATUR, O., BARTLE, K.D., ERBATUR, N.G., HARPUT, B., SNAPE, C.E., GARCÍA, R., 1993. **Supercritical toluene extraction of maceral concentrates obtained from Turkish coals**, *Fuel processing technology* 36 (1-3), pp. 25-32
- VILA, F.J.G., 1995. Alkane Biomarkers. Geochemical significance and application in oil shale geochemistry, *Composition, Geochemistry and Conversion of Oil Shales*, Colin Snape (ed), Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 51-68
- VORRES, K.S., (1984), *Mineral matter and ash in coal*, American chemical society, Washington
- WALKER, R., MASTALERZ, M., 2004. Functional group and individual maceral chemistry of high volatile bituminous coals from southern Indiana: controls on coking, *International Journal of Coal Geology*, 58, 181-191
- WEN, C.Y., LEE, E.S., Editorler, 1979. *Coal Conversion Technology*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading
- WHITE, A., DAVIES, M.R. and JONES, S.D., 1989. Reactivity and characterization of coal maceral concentrates, *Fuel*, Vol. 68, April, 511-519
- WILLIAMS, D.F., 1981. Extraction with supercritical gases, *Chemical Engineering Science*, Vol 36, No.11, 1769-1981
- WISER, W., 1968. *Fuel* 47, 475.
- XIE, C., LI, F., FENG, J. AND LIU, J., 2000. Study on The Structure and Reactivity of Swollen Coal, *Fuel Processing Technology*, 64, 241-251

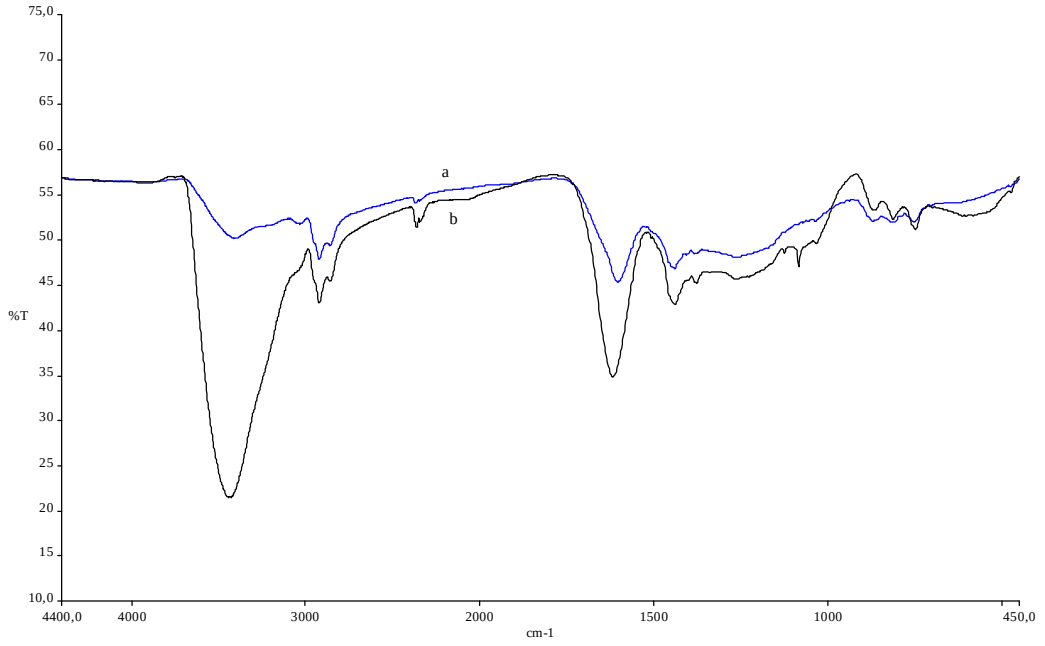
ÖZGEÇMİŞ

1974 Erzincan doğumluyum. 1991 yılında Edirne Lisesini bitirdim. 1996 yılında Akdeniz Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldum. 2000 yılında Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisansımı bitirdim ve aynı yıl içinde Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Kimya Anabilim Dalında doktora eğitimime başladım.

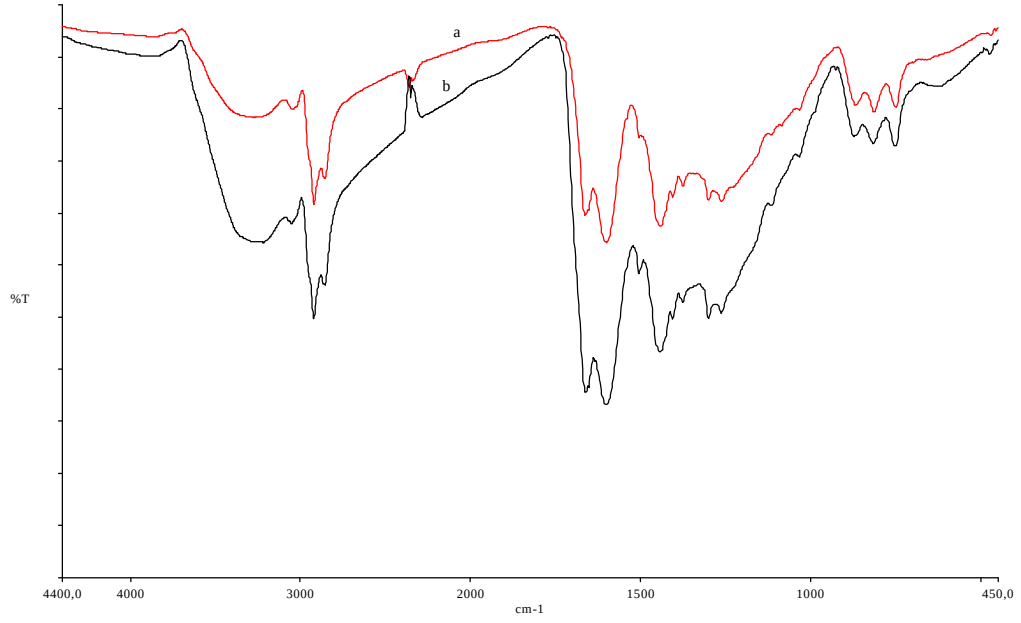
EK A



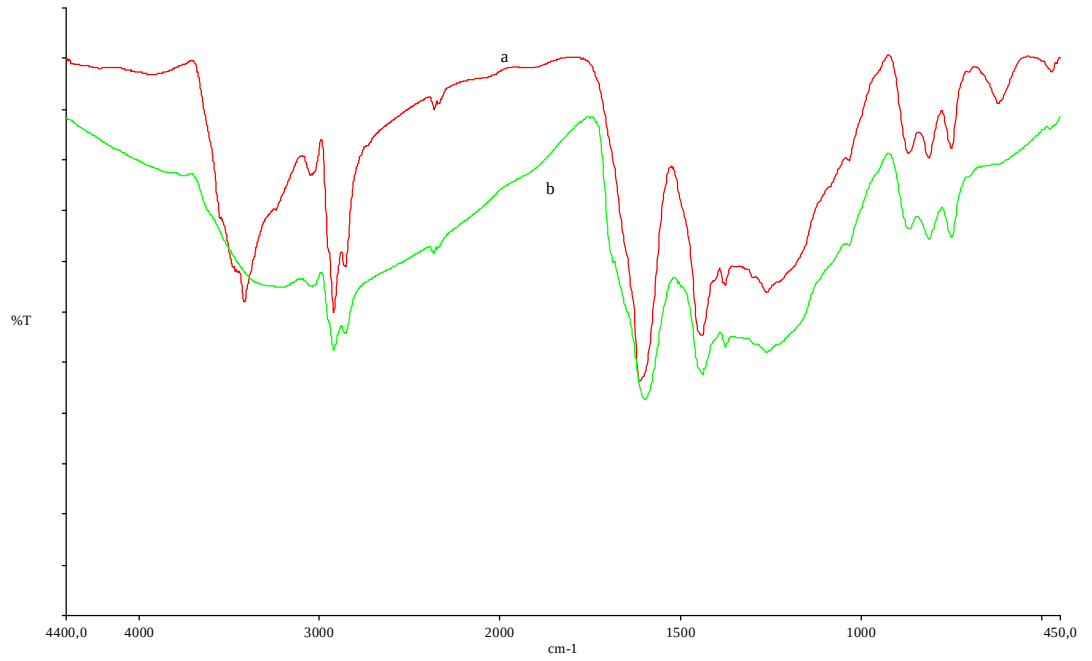
Spektrum 1- EDA ile ön şişmeye tabi tutulan NSF kömürü, a: EDA ile ön şişen NSF, b: Orijinal NSF



Spektrum 2- EDA ile ön şişmeye tabi tutulan DMNSF kömürü, a: EDA ile ön şişen DMNSF, b: Orijinal DMNSF

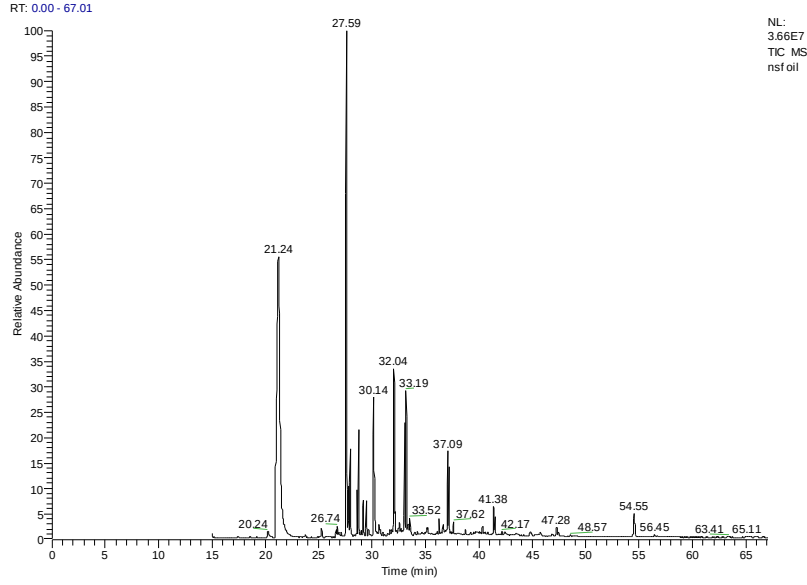


Spektrum 3- EDA ile ön şişmeye tabi tutulan NSF 1.28 kömürü, a: Orijinal NSF 1.28, b: EDA ile ön şişen NSF 1.28

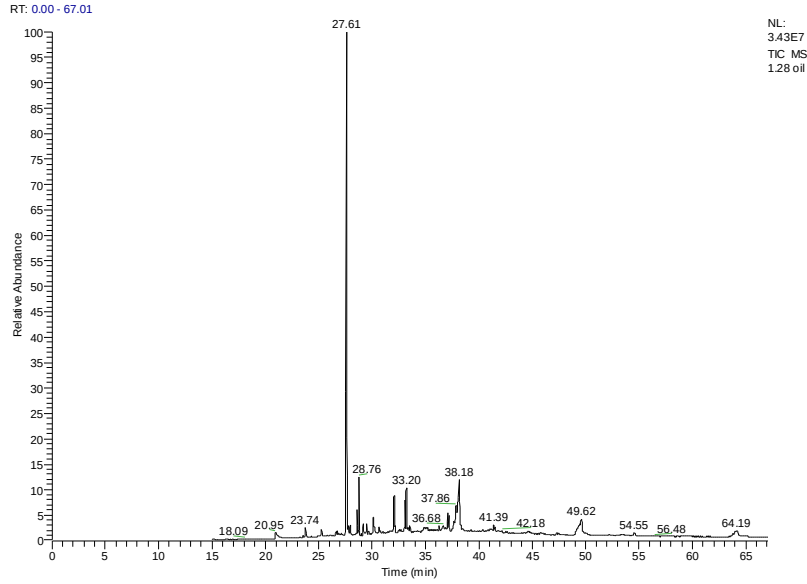


Spektrum 4- EDA ile ön şişmeye tabi tutulan NSF 1.30 kömürü, a: Orijinal NSF 1.30, b: EDA ile ön şişen NSF 1.30

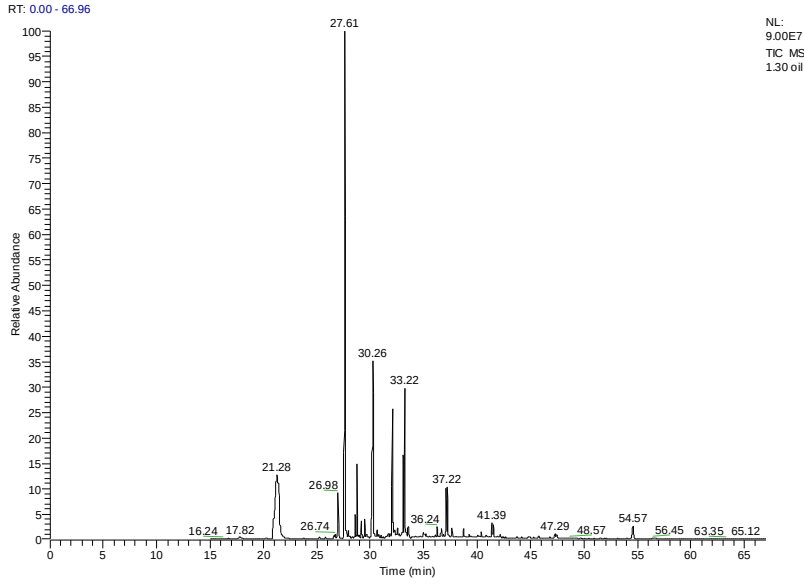
EK B



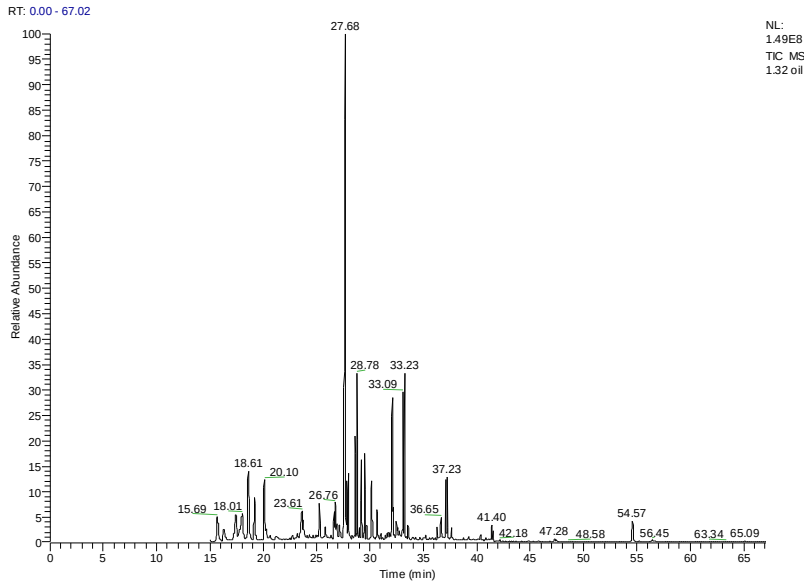
Spektrum 1. NSF Kömürün Süperkritik Toluen Ekstraksiyonundan Elde Edilen Yağ Ürünün Toplam İyon Kromatogramı (TIC)



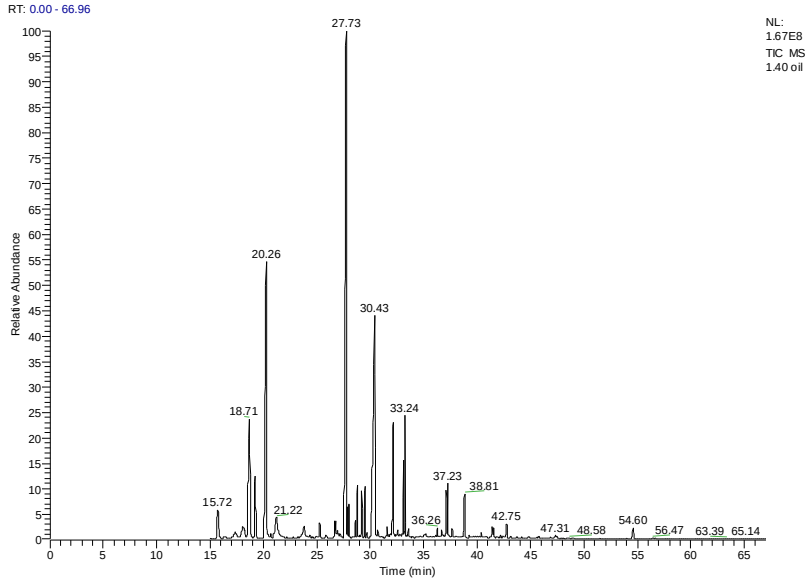
Spektrum 2. NSF 1.28'in Süperkritik Toluen Ekstraksiyonundan Elde Edilen Yağ Ürünün Toplam İyon Kromatogramı (TIC)



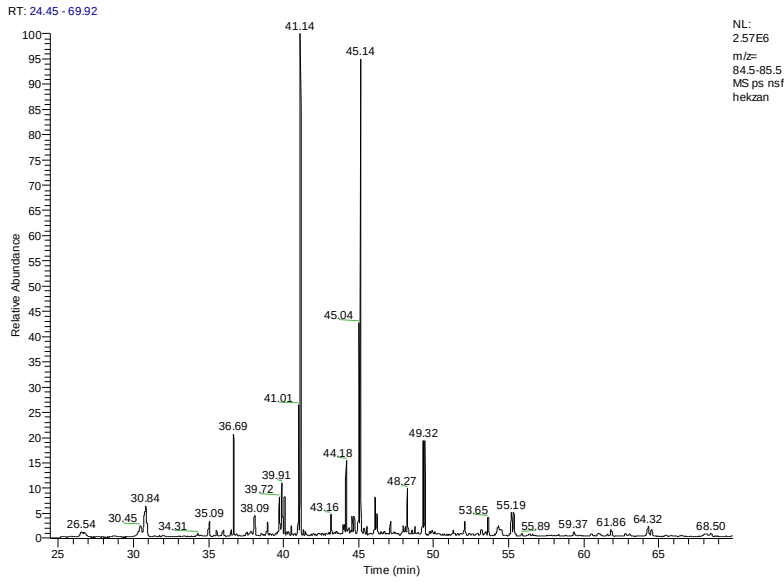
Spektrum 3. NSF 1.30'in Süperkritik Toluen Ekstraksiyonundan Elde Edilen Yağ Ürünün Toplam İyon Kromatogramı (TIC)



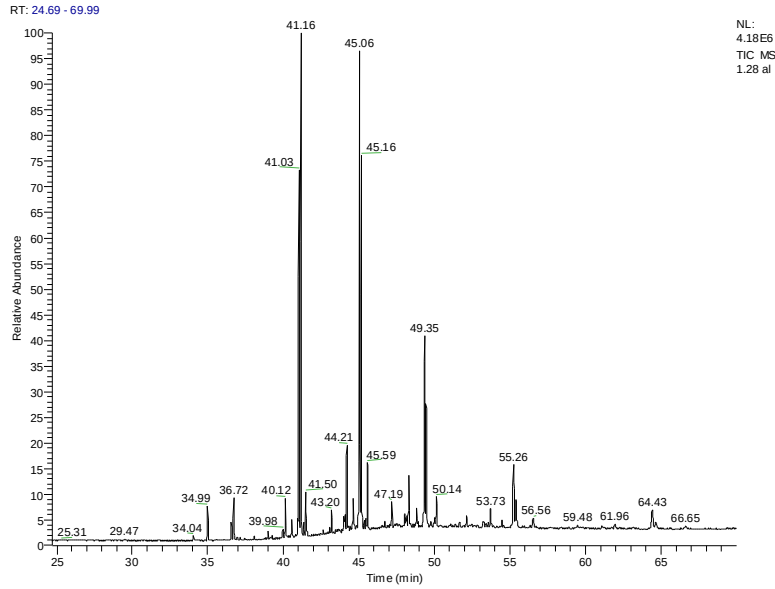
Spektrum 4. NSF 1.32'in Süperkritik Toluen Ekstraksiyonundan Elde Edilen Yağ Ürünün Toplam İyon Kromatogramı (TIC)



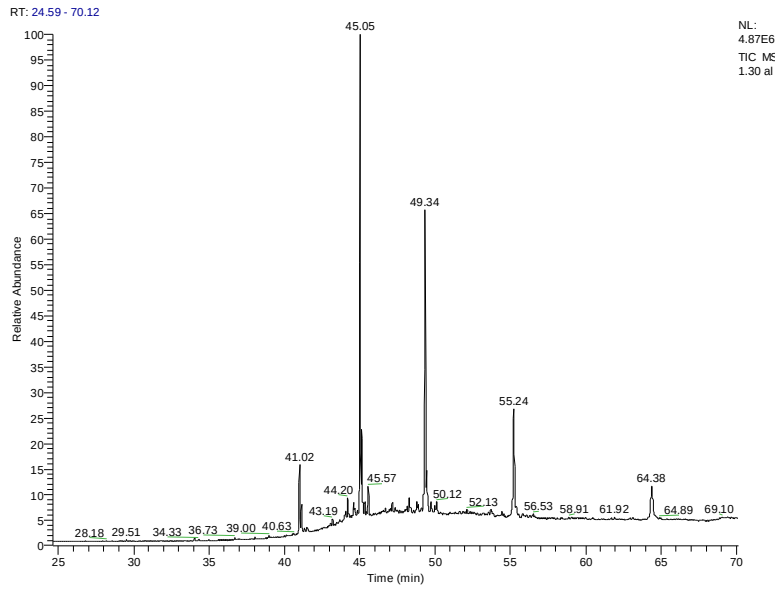
Spektrum 5. NSF 1.40'in Süperkritik Toluen Ekstraksiyonundan Elde Edilen Yağ Ürünün Toplam İyon Kromatogramı (TIC)



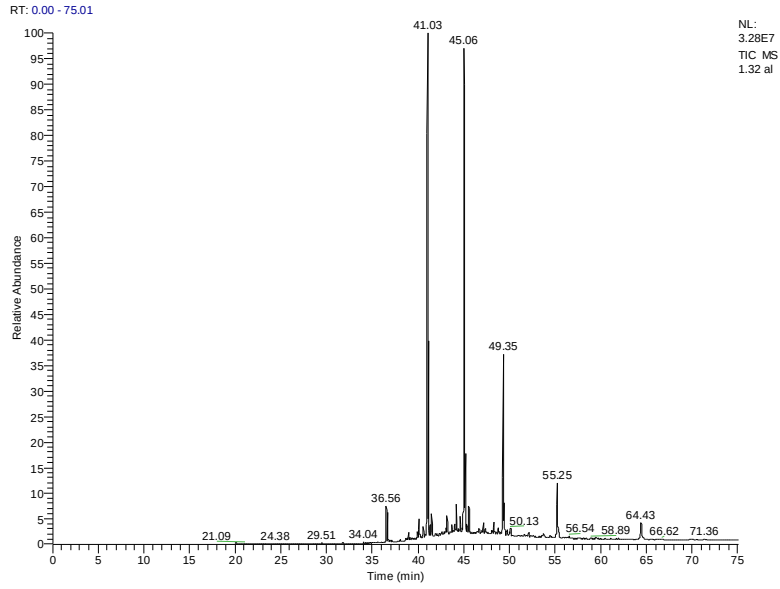
Spektrum 6. NSF ekstraktının alifatik fraksiyonuna ait Toplam İyon Kromatogramı



Spektrum 7 NSF 1.28 ekstraktının alifatik fraksiyonuna ait Toplam İyon Kromatogramı Kromotogramı



Spektrum 8 NSF 1.30 ekstraktının alifatik fraksiyonuna ait Toplam İyon Kromatogramı Kromotogramı



Spektrum 9 NSF 1.32 ekstraktının alifatik fraksiyonuna ait Toplam İyon Kromatogramı Kromotogramı