

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KÖMÜRLERİN TETRALİNDE
UV IŞINLARI VE MİKRODALGA ENERJİ İLE SIVILAŞMA
MEKANİZMALARININ KESİKLİ ZAMAN MODELLERİ
KULLANILARAK BELİRLENMESİ**

Hakan KAVUŞTU

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2012**

Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KÖMÜRLERİN TETRALİNDE UV IŞINLARI VE MİKRODALGA ENERJİ İLE SIVILAŞMA MEKANİZMALARININ KESİKLİ ZAMAN MODELLERİ KULLANILARAK BELİRLENMESİ

Hakan KAVUŞTU

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Emir Hüseyin ŞİMŞEK

Bu çalışmada UV ışınları ve mikrodalga enerji kullanılarak tetralinde sıvılaştırılmış 4/1, 8/1 çözücü/kömür oranında altı farklı Türk kömürünün ve 30, 60, 90, 120, 150, 180 Watt UV ışık kaynakları kullanılarak tetralinde sıvılaştırılmış 5/1 çözücü/kömür oranındaki bir Türk kömürünün sıvılaşması üzerine tersinir ve/veya tersinmez basamaklar içeren on farklı mekanizma önerilmiştir. Önerilen mekanizmaların birinci mertebeden lineer kesikli zaman modelleri oluşturularak deneysel verilere uygunluğu ve tepkime hız sabitleri Kalman filtresi kullanılarak MATLAB’da (ver 7.11, The MathWorks Inc. Natick, MA, USA) yazılmış programla belirlenmiştir. Önerilen modellerin en uygununa, deneysel veriler ile modelden hesaplanan değerlerin kareleri farklarının toplamına bakılarak karar verilmiştir. Tersinir basamaklar içeren modellerin deneysel verilere daha iyi uyum sağladığı görülmüştür. En iyi uyum sağlayan modellerde tepkime hız sabitlerinin büyüklüğüne bakılmıştır. Genellikle en büyük hız sabitine kömür→yağ ve yağ→kömür; en küçük hız sabitine ise kömür→asfalten ve kömür→preasfalten tepkime basamaklarının sahip olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlar yağın büyük bir kısmının tersinir olarak kömüre dönüştüğünü ve yağın büyük kısmının doğrudan kömürden oluştuğuna ek olarak kömürden asfalten ve preasfalten oluşumunun yavaş gerçekleştiğini göstermiştir.

Temmuz 2012, 192 sayfa

Anahtar Kelimeler: Kömür, Tetralin, Kinetik, Mikrodalga Enerji, UV Işınları, Sıvılaşma Mekanizması, Kesikli Zaman Modelleri

ABSTRACT

Master Thesis

DETERMINATION OF COAL LIQUEFACTION MECHANISMS TETRALIN WITH UV IRRADIATION AND MICROWAVE ENERGY USING DISCRETE TIME MODELS

Hakan KAVUŞTU

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

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Emir Hüseyin ŞİMŞEK

In this study, ten different mechanisms that contain reversible and irreversible steps on liquefaction of six different Turkish coals of 4/1, 8/1 solvent/coal ratio liquefied in tetralin with the use of UV Irradiation and Microwave Energy and a Turkish coal of 5/1 solvent/coal ratio liquefied in tetralin with the use of 30, 60, 90, 120, 150, 180 Watt of UV light sources are suggested. Compliance of the suggested mechanisms are determined by forming first order linear discrete time models with the experimental data and reaction rate constants are determined with the program written in MATLAB (ver 7.11, The MathWorks Inc. Natick, MA, USA) with the use of the Kalman Filter. The most appropriate suggested model is determined by looking at the sum of the experimental data and squared differences of the values calculated with the model. Models containing reversible steps are seen to provide better fit to the experimental data. The magnitude of the reaction rate constants are examined for the models that best fit. It is observed that generally coal→oil and oil→coal reaction steps have maximum rate constant; coal→asphaltene and coal→preasphaltene reaction steps have minimum rate constant. The obtained results show that a large portion of the oil is transformed to coal as reversible and in addition to the fact that majority of the oil is formed directly from coal, formation of asphaltene and preasphaltene from coal takes place slowly.

July 2012, 192 pages

Key Words: Coal, Tetralin, Kinetics, Microwave Energy, UV Irradiation, Liquefaction Mechanisms, Discrete Time Models

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Emir H. ŞİMŞEK'e (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı)

Kalman filtresinin sıvılaşma modellerine uygulanmasında büyük emeği geçen Sayın Prof. Dr. Fikri ÖZTÜRK'e (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi İstatistik Bölümü)

Hiçbir zaman maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen aileme

Hiçbir zaman desteğini esirgemeyen İhsan Emre BİLİCİ'ye

İçtenlikle teşekkür ederim.

Hakan KAVUŞTU

Ankara, Temmuz 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	24
2.1 Kömürün Oluşumu ve Yapısı	24
2.1.1 Turba oluşumu (Turbalaşma)	25
2.1.2 Kömürleşme	27
2.2 Kömür Petrografisi	31
2.2.1 Litotipler	32
2.2.2 Maseraller	32
2.2.3 Mikrolitotipler	34
2.2.4 Maserale yansıması	35
2.2.5 Mineraller	35
2.3 Kömür Rankı ve Sınıflandırılması	38
2.4 Kömürün Sıvılaştırılması	41
2.4.1 Piroliz.....	43
2.4.2 Dolaylı sıvılaştırma.....	44
2.4.3 Doğrudan sıvılaştırma.....	45
2.4.4 Çözücü, katalizör ve ön işlem etkisi.....	47
3. MATERYAL VE YÖNTEM	51
3.1 Materyal	51
3.2 Yöntem	57
3.2.1 Kalman Filtreleme yöntemi	57
3.2.2 Kömürlerin tepkime mekanizmaları	61
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	69
4.1 Tepkime Mekanizmalarına Çözücü/Kömür Etkisi.....	69
4.1.1 Tepkime mekanizmalarının 4/1 çözücü/kömür oranındaki kömürlere uyumu	69

4.1.2 Tepkime mekanizmalarının 8/1 çözücü/kömür oranındaki kömürlere uyumu	105
4.2 Tepkime Mekanizmalarına UV Işık Kaynağı Gücünün Etkisi	140
4.2.1 Tepkime mekanizmalarının 30 Watt UV ışık kaynağı gücünde sıvılaştırılan kömürlere uyumu	140
4.2.2 Tepkime mekanizmalarının 60 Watt UV ışık kaynağı gücünde sıvılaştırılan kömürlere uyumu	147
4.2.3 Tepkime mekanizmalarının 90 Watt UV ışık kaynağı gücünde sıvılaştırılan kömürlere uyumu	154
4.2.4 Tepkime mekanizmalarının 120 Watt UV ışık kaynağı gücünde sıvılaştırılan kömürlere uyumu	161
4.2.5 Tepkime mekanizmalarının 150 Watt UV ışık kaynağı gücünde sıvılaştırılan kömürlere uyumu	168
4.2.6 Tepkime mekanizmalarının 180 Watt UV ışık kaynağı gücünde sıvılaştırılan kömürlere uyumu	175
5. SONUÇ	182
KAYNAKLAR	185
EK 1 Kalman Filtresinin MATLAB İle Uygulaması	188
ÖZGEÇMİŞ	192

SİMGELER DİZİNİ

A	Durum geçiş matrisi
H_k	Ölçüm matrisi
I	Birim matrisi
$\bar{K}_k$	Kalman kazanç matrisi
$P_k(-)$	Kestirim hata kovaryansı
$P_k(+)$	Kestirim hata kovaryansı güncellemesi
R_k	Ölçüm gürültü ilinti matrisi
Q_k	k anındaki sistem gürültüsü ilinti matrisi
X_k	Sistem dinamik modeli
$\hat{X}_k(-)$	Sistem durum vektörü kestirimi güncellemesi
$\hat{X}_k(+)$	Sistem durum vektörü kestirimi
V_k	Ölçüm gürültü vektörü
W_k	Sistem modeline ait gürültü vektörü
Z_k	Ölçüm modeli
φ_k	Doğrusallaştırılmış durum geçiş matrisi

Kısaltmalar

AS	Asfalten
ASTM	Amerikan Test ve Malzemeler Derneği
EÜAŞ	Elektrik Üretim A.Ş.
F-T	Fischer-Tropsch
kkt	Kuru Külsüz Temel
MTA	Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü
NMP	N-Metil-2-Pirolidon
OPEC	Petrol İhraç Eden Ülkeler Örgütü
PAS	Preasfalten
THF	Tetrahidrofuran
TKİ	Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1	2009 yılı dünya birincil enerji arzı (Anonymous 2011a)	2
Şekil 1.2	2035 yılı dünya birincil enerji arzı referans senaryosu (Anonymous 2011a)	5
Şekil 2.1	Kömürün oluşumunda önemli olan biyopolimerlerin organik yapısı a) Kütin, b) Süberin, c) Lignin	24
Şekil 2.2	Kömürün oluşumunu gösteren Van Krevelen diyagramı (Van Krevelen 1961)	28
Şekil 2.3	Kömürleşme döngüsü (Speight 1983)	29
Şekil 2.4	Yüksek uçuculu taş kömürünün yapısal modeli (Shinn 1984)	30
Şekil 2.5	Taş kömürünün makromoleküler ağ modeli (Wiser 1978)	31
Şekil 2.6	Kömür rankına bağlı olarak oksijen fonksiyonel gruplarının çeşitliliği (Schobert 1990)	38
Şekil 2.7	Sıvılaştırma sırasında kömürün yapısındaki değişimler (Schlesinger 2003).....	41
Şekil 2.8	Kömürün pirolizinin akış şeması	44
Şekil 2.9	Kömürün dolaylı sıvılaştırmasının akış şeması	45
Şekil 2.10	Kömürün doğrudan sıvılaştırmasının akış şeması	46
Şekil 2.11	Hidrojenasyon ürünlerinin fraksiyonlara ayrılması (Li vd. 2007)	47
Şekil 3.1	Kesikli zaman Kalman filtresi akış şeması (Grewal ve Andrews 2001)	59
Şekil 3.2	Kalman filtresinin işleyişi (Welch ve Bishop 2006)	60
Şekil 4.1	4/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	73
Şekil 4.2	4/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	74
Şekil 4.3	4/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	74
Şekil 4.4	4/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	75
Şekil 4.5	4/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	75
Şekil 4.6	4/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	76

Şekil 4.7	4/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	77
Şekil 4.8	4/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	77
Şekil 4.9	4/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	78
Şekil 4.10	4/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	78
Şekil 4.11	4/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	79
Şekil 4.12	4/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	79
Şekil 4.13	4/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 3'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	80
Şekil 4.14	4/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 3'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	80
Şekil 4.15	4/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 3'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	81
Şekil 4.16	4/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 3'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	81
Şekil 4.17	4/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 3'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	82
Şekil 4.18	4/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 3'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	82
Şekil 4.19	4/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 4'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	83
Şekil 4.20	4/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 4'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	84
Şekil 4.21	4/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 4'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	84
Şekil 4.22	4/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 4'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	85
Şekil 4.23	4/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 4'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	85
Şekil 4.24	4/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 4'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	86

Şekil 4.25	4/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 5'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	86
Şekil 4.26	4/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 5'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	87
Şekil 4.27	4/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 5'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	87
Şekil 4.28	4/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 5'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	88
Şekil 4.29	4/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 5'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	88
Şekil 4.30	4/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 5'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	89
Şekil 4.31	4/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 6'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	90
Şekil 4.32	4/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 6'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	90
Şekil 4.33	4/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 6'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	91
Şekil 4.34	4/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 6'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	91
Şekil 4.35	4/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 6'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	92
Şekil 4.36	4/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 6'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	92
Şekil 4.37	4/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 7'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	93
Şekil 4.38	4/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 7'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	93
Şekil 4.39	4/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 7'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	94
Şekil 4.40	4/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 7'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	94
Şekil 4.41	4/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 7'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	95
Şekil 4.42	4/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 7'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	95

Şekil 4.43	4/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 8'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	96
Şekil 4.44	4/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 8'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	97
Şekil 4.45	4/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 8'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	97
Şekil 4.46	4/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 8'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	98
Şekil 4.47	4/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 8'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	98
Şekil 4.48	4/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 8'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	99
Şekil 4.49	4/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 9'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	99
Şekil 4.50	4/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 9'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	100
Şekil 4.51	4/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 9'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	100
Şekil 4.52	4/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 9'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	101
Şekil 4.53	4/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 9'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	101
Şekil 4.54	4/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 9'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	102
Şekil 4.55	4/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 10'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	102
Şekil 4.56	4/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 10'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	103
Şekil 4.57	4/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 10'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	103
Şekil 4.58	4/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 10'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	104
Şekil 4.59	4/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 10'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	104

Şekil 4.60	4/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 10'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	105
Şekil 4.61	8/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	110
Şekil 4.62	8/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	110
Şekil 4.63	8/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	111
Şekil 4.64	8/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	111
Şekil 4.65	8/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	112
Şekil 4.66	8/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	112
Şekil 4.67	8/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	113
Şekil 4.68	8/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	113
Şekil 4.69	8/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	114
Şekil 4.70	8/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	114
Şekil 4.71	8/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	115
Şekil 4.72	8/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	115
Şekil 4.73	8/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 3'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	116
Şekil 4.74	8/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 3'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	116
Şekil 4.75	8/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 3'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	117
Şekil 4.76	8/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 3'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	117

Şekil 4.77	8/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 3'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	118
Şekil 4.78	8/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 3'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	118
Şekil 4.79	8/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 4'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	119
Şekil 4.80	8/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 4'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	119
Şekil 4.81	8/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 4'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	120
Şekil 4.82	8/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 4'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	120
Şekil 4.83	8/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 4'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	121
Şekil 4.84	8/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 4'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	121
Şekil 4.85	8/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 5'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	122
Şekil 4.86	8/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 5'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	122
Şekil 4.87	8/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 5'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	123
Şekil 4.88	8/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 5'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	123
Şekil 4.89	8/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 5'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	124
Şekil 4.90	8/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 5'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	124
Şekil 4.91	8/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 6'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	125
Şekil 4.92	8/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 6'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	125
Şekil 4.93	8/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 6'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	126

Şekil 4.94	8/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 6'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	126
Şekil 4.95	8/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 6'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	127
Şekil 4.96	8/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 6'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	127
Şekil 4.97	8/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 7'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	128
Şekil 4.98	8/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 7'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	128
Şekil 4.99	8/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 7'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	129
Şekil 4.100	8/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 7'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	129
Şekil 4.101	8/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 7'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	130
Şekil 4.102	8/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 7'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	130
Şekil 4.103	8/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 8'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	131
Şekil 4.104	8/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 8'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	131
Şekil 4.105	8/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 8'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	132
Şekil 4.106	8/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 8'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	132
Şekil 4.107	8/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 8'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	133
Şekil 4.108	8/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 8'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	133
Şekil 4.109	8/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 9'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	134
Şekil 4.110	8/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 9'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	134

Şekil 4.111 8/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 9'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	135
Şekil 4.112 8/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 9'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	135
Şekil 4.113 8/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 9'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	136
Şekil 4.114 8/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 9'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	136
Şekil 4.115 8/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 10'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	137
Şekil 4.116 8/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 10'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	137
Şekil 4.117 8/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 10'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	138
Şekil 4.118 8/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 10'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	138
Şekil 4.119 8/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 10'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	139
Şekil 4.120 8/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 10'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	139
Şekil 4.121 30 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	142
Şekil 4.122 30 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	142
Şekil 4.123 30 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 3'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	143
Şekil 4.124 30 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 4'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	143
Şekil 4.125 30 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 5'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	144
Şekil 4.126 30 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 6'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	144
Şekil 4.127 30 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 7'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	145

Şekil 4.128 30 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 8’den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	145
Şekil 4.129 30 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 9’dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	146
Şekil 4.130 30 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 10’dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	146
Şekil 4.131 60 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 1’den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	149
Şekil 4.132 60 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 2’den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	149
Şekil 4.133 60 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 3’ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	150
Şekil 4.134 60 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 4’ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	150
Şekil 4.135 60 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 5’ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	151
Şekil 4.136 60 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 6’dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	151
Şekil 4.137 60 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 7’den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	152
Şekil 4.138 60 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 8’den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	152
Şekil 4.139 60 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 9’dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	153
Şekil 4.140 60 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 10’dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	153
Şekil 4.141 90 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 1’den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	156
Şekil 4.142 90 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 2’den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	156
Şekil 4.143 90 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 3’ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	157
Şekil 4.144 90 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 4’ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	157

Şekil 4.145 90 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 5’den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	158
Şekil 4.146 90 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 6’dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	158
Şekil 4.147 90 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 7’den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	159
Şekil 4.148 90 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 8’den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	159
Şekil 4.149 90 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 9’dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	160
Şekil 4.150 90 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 10’dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	160
Şekil 4.151 120 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 1’den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	163
Şekil 4.152 120 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 2’den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	163
Şekil 4.153 120 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 3’ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	164
Şekil 4.154 120 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 4’ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	164
Şekil 4.155 120 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 5’ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	165
Şekil 4.156 120 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 6’dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	165
Şekil 4.157 120 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 7’den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	166
Şekil 4.158 120 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 8’den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	166
Şekil 4.159 120 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 9’dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	167
Şekil 4.160 120 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 10’dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	167
Şekil 4.161 150 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 1’den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	170

Şekil 4.162 150 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 2’den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	170
Şekil 4.163 150 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 3’ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	171
Şekil 4.164 150 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 4’ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	171
Şekil 4.164 150 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 5’ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	172
Şekil 4.165 150 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 6’dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	172
Şekil 4.166 150 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 7’den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	173
Şekil 4.167 150 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 8’den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	173
Şekil 4.168 150 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 9’dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	174
Şekil 4.169 150 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 10’dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	174
Şekil 4.170 180 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 1’den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	177
Şekil 3.171 180 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 2’den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	177
Şekil 4.172 180 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 3’ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	178
Şekil 4.173 180 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 4’ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	178
Şekil 4.174 180 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 5’ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	179
Şekil 4.175 180 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 6’dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	179
Şekil 4.176 180 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 7’den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	180
Şekil 4.177 180 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 8’den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	180

Şekil 4.178 180 Watt ışıık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 9'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	181
Şekil 4.179 180 Watt ışıık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 10'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması	181

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 2010 yılı sonu dünya görünür kömür rezervinin ülkelere göre dağılımı ...	3
Çizelge 1.2 2009 yılı sonu itibariyle Türkiye linyit rezervleri.....	4
Çizelge 1.3 Model 3'ten elde edilen tepkime hız sabitleri ($saat^{-1}$) (Shalabi 1979)	12
Çizelge 1.4 Her iki modelden ve deneysel olarak elde edilen derişimlerin farklarının kareleri toplamı (Angelova vd. 1989)	14
Çizelge 1.5 Her iki modelden elde edilen verilerin ve deneysel verilerin farklarının kareleri toplamı (Şimşek vd. 2001).....	18
Çizelge 1.6 Model 1'den elde edilen tepkime hız sabitleri (dk^{-1})	19
Çizelge 1.7 Model 1'den elde edilen ürün verimleri (%)	19
Çizelge 1.8 Her iki modelden elde edilen verilerin ve deneysel verilerin farklarının kareleri toplamı	22
Çizelge 2.1 Maserale grupların kaynakları ve özellikleri (Petrakis ve Grandy 1980)	34
Çizelge 2.2 Kömür Mikrolitotip Bileşenleri (Stach vd. 1982)	35
Çizelge 2.3 Kömürde bulunan başlıca mineraller (Ward 2002)	37
Çizelge 2.4 ASTM kömür sınıflaması (Anonymous 1984)	40
Çizelge 2.5 Sıvı yakıtların ve hidrokarbonların içerikleri	42
Çizelge 3.1 4/1 çözücü/kömür oranına sahip Bolu-Göynük kömüründen elde edilen sıvı ürünlerin süreyle değişimi	51
Çizelge 3.2 4/1 çözücü/kömür oranına sahip Beypazarı kömüründen elde edilen sıvı ürünlerin süreyle değişimi	51
Çizelge 3.3 4/1 çözücü/kömür oranına sahip Muğla-Yatağan kömüründen elde edilen sıvı ürünlerin süreyle değişimi	52
Çizelge 3.4 4/1 çözücü/kömür oranına sahip Tunçbilek kömüründen elde edilen sıvı ürünlerin süreyle değişimi	52
Çizelge 3.5 4/1 çözücü/kömür oranına sahip Soma-Merkez kömüründen elde edilen sıvı ürünlerin süreyle değişimi	52
Çizelge 3.6 4/1 çözücü/kömür oranına Zonguldak kömüründen elde edilen sıvı ürünlerin süreyle değişimi	53
Çizelge 3.7 8/1 çözücü/kömür oranına sahip Bolu-Göynük kömüründen elde edilen sıvı ürünlerin süreyle değişimi	53

Çizelge 3.8	8/1 çözücü/kömür oranına sahip Beypazarı kömüründen elde edilen sıvı ürünlerin süreyle değişimi	53
Çizelge 3.9	8/1 çözücü/kömür oranına sahip Muğla-Yatağan kömüründen elde edilen sıvı ürünlerin süreyle değişimi	54
Çizelge 3.10	8/1 çözücü/kömür oranına sahip Tunçbilek kömüründen elde edilen sıvı ürünlerin süreyle değişimi	54
Çizelge 3.11	8/1 çözücü/kömür oranına sahip Soma-Merkez kömüründen elde edilen sıvı ürünlerin süreyle değişimi	54
Çizelge 3.12	8/1 çözücü/kömür oranına Zonguldak kömüründen elde edilen sıvı ürünlerin süreyle değişimi	55
Çizelge 3.13	Sıvı ürün ve fraksiyonlara dağılımının tepkime süresi ile değişimi (30 Watt)	55
Çizelge 3.14	Sıvı ürün ve fraksiyonlara dağılımının tepkime süresi ile değişimi (60 Watt)	56
Çizelge 3.15	Sıvı ürün ve fraksiyonlara dağılımının tepkime süresi ile değişimi (90 Watt)	56
Çizelge 3.16	Sıvı ürün ve fraksiyonlara dağılımının tepkime süresi ile değişimi (120 Watt)	56
Çizelge 3.17	Sıvı ürün ve fraksiyonlara dağılımının tepkime süresi ile değişimi (150 Watt)	57
Çizelge 3.18	Sıvı ürün ve fraksiyonlara dağılımının tepkime süresi ile değişimi (180 Watt)	57
Çizelge 4.1	4/1 çözücü/kömür oranındaki kömürlerin sıvılaştırılmasında elde edilen deneysel veriler ile modelden hesaplanan değerlerin kareleri farklarının toplamı	70
Çizelge 4.2	4/1 çözücü/kömür oranında modellerden elde edilen tepkime hız sabitleri (dk^{-1})	70
Çizelge 4.3	8/1 çözücü/kömür oranındaki kömürlerin sıvılaştırılmasından elde edilen deneysel veriler ile modelden hesaplanan değerlerin kareleri farklarının toplamı	106
Çizelge 4.4	8/1 çözücü/kömür oranında modellerden elde edilen tepkime hız sabitleri (dk^{-1})	106
Çizelge 4.5	30 Watt UV ışık kaynağı gücünde modellerden elde edilen tepkime hız sabitleri ($saat^{-1}$)	140

Çizelge 4.6	Beypazarı-Çayırhan linyitin 30 Watt UV ışık kaynağı gücünde sıvılaştırılmasından elde edilen deneysel veriler ile modellerden hesaplanan değerlerin kareleri farklarının toplamı	141
Çizelge 4.7	60 Watt UV ışık kaynağı gücünde modellerden elde edilen tepkime hız sabitleri (saat ⁻¹)	147
Çizelge 4.8	Beypazarı-Çayırhan linyitin 60 Watt UV ışık kaynağı gücünde sıvılaştırılmasından elde edilen deneysel veriler ile modellerden hesaplanan değerlerin kareleri farklarının toplamı	148
Çizelge 4.9	90 Watt UV ışık kaynağı gücünde modellerden elde edilen tepkime hız sabitleri (saat ⁻¹)	154
Çizelge 4.10	Beypazarı-Çayırhan linyitin 90 Watt UV ışık kaynağı gücünde sıvılaştırılmasından elde edilen deneysel veriler ile modellerden hesaplanan değerlerin kareleri farklarının toplamı	155
Çizelge 4.11	120 Watt UV ışık kaynağı gücünde modellerden elde edilen tepkime hız sabitleri (saat ⁻¹)	161
Çizelge 4.12	Beypazarı-Çayırhan linyitin 12 Watt UV ışık kaynağı gücünde sıvılaştırılmasından elde edilen deneysel veriler ile modellerden hesaplanan değerlerin kareleri farklarının toplamı	162
Çizelge 4.13	150 Watt UV ışık kaynağı gücünde modellerden elde edilen tepkime hız sabitleri (saat ⁻¹)	168
Çizelge 4.14	Beypazarı-Çayırhan linyitin 150 Watt UV ışık kaynağı gücünde sıvılaştırılmasından elde edilen deneysel veriler ile modellerden hesaplanan değerlerin kareleri farklarının toplamı	169
Çizelge 4.15	180 Watt UV ışık kaynağı gücünde modellerden elde edilen tepkime hız sabitleri (saat ⁻¹)	175
Çizelge 4.16	Beypazarı-Çayırhan linyitin 180 Watt UV ışık kaynağı gücünde sıvılaştırılmasından elde edilen deneysel veriler ile modellerden hesaplanan değerlerin kareleri farklarının toplamı	176

1. GİRİŞ

Kömür; eski jeolojik çağlarda kısmen çürümüş bitkilerin sıkışması ve birikmesiyle oluşan genellikle katmanlı yapıya sahip, yanıcı, siyah veya kahverengi-siyah sedimanter kayadır.

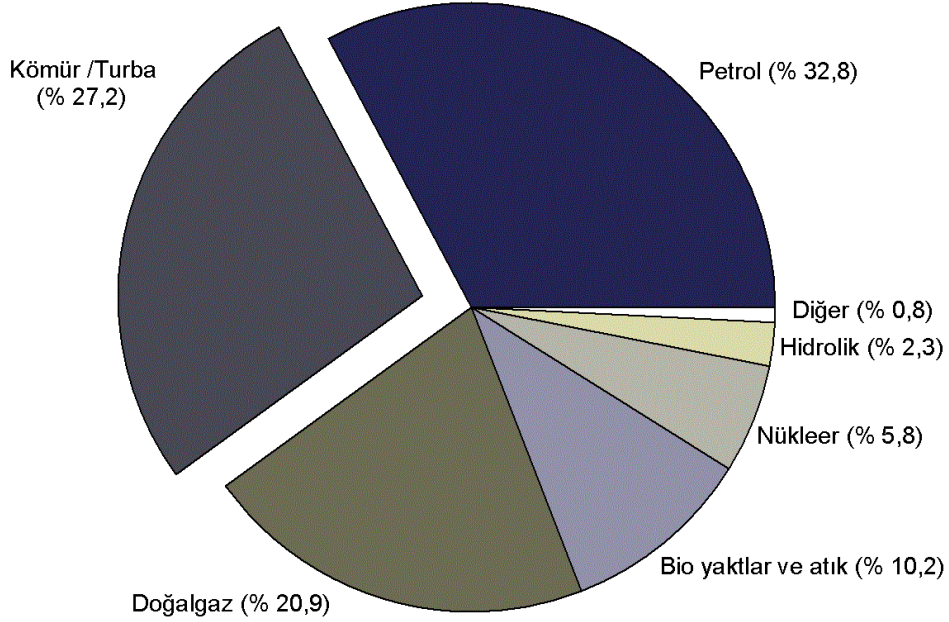
İlk olarak M.Ö. 1000 yıllarında Çinliler tarafından ısınma, bakırın eritilmesi ve döküm amacıyla kullanılan kömürün, doğrudan enerji kaynağı olarak kullanılması 1238'e dayanmaktadır. 18. yüzyılın ikinci yarısında Avrupa'da başlayan Sanayi Devrimi'nde, buhar gücüyle çalışan makinelerin kullanılmasıyla kömür kullanımı yoğunlaşmış ülkeler arasında üstünlük aracı haline gelmiştir.

Türkiye'de taş kömürü 8 Kasım 1829'da Bahriye Er Uzun Mehmet tarafından Karadeniz Ereğlisi Köseazgı mevkiinde bulunmuştur. Linyitin ise I. Dünya Savaşı'nda (1914-1918) Soma ocaklarında üretildiği bilinmektedir.

Cumhuriyet döneminin ilk zamanlarında madencilik, genellikle yabancı sermayeli özel sektör aracılığıyla yapılmıştır. Devletçi ekonomi politikası kapsamında yurdumuzun maden ve taş ocakları kaynaklarını aramak, bulmak ve işletmeye uygun olup olmadığını tespit amacıyla gerekli etütleri, kimyasal ve teknolojik analizleri yapmak ve sektöre mühendis, yardımcı personel ve kalifiye işçi yetiştirmek hedefiyle 1935'te Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü (MTA) kurulmuştur. Günümüzde taş kömürü rezervleri Türkiye Taşkömürü Kurumu (TTK), linyit rezervlerimiz ise Türkiye Kömür İşletmeleri (TKİ), Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA), Elektrik Üretim Anonim Şirketi (EÜAŞ) ve özel sektör tarafından işletilmektedir.

Kömür, dünyada en çok bulunan ve dünya geneline yayılmış fosil enerji kaynağıdır. Elektrik üretimi, ısınma, demir-çelik sanayi, çimento sanayinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kömür sadece enerji kaynağı olmayıp aktif karbon, tarımsal gübre, kimyasallar, solventler, boyalar, farmakoloji ve parfüm üretimini de içine alan geniş kullanım alanlarına sahiptir.

2009 yılında dünya toplam birincil enerji arzında petrol %32,8 kömür %27,2 doğalgaz ise %20,9'luk paya sahiptir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1 2009 yılı dünya birincil enerji arzı (Anonymous 2011a)

Kömür rezervlerinin dünya üzerindeki coğrafi dağılımı düzenli değildir. Kömür rezervleri Asya, Kuzey Amerika ve Avrupa ülkelerinde yoğunlaşmakta iken Güney Amerika, Afrika ve dünyanın en zengin petrol rezervlerine sahip Orta Doğu ülkelerinde az bulunmaktadır.

2010 yılı sonunda dünya görünür kömür rezervi 860 milyar ton olup en büyük görünür rezerve 23 milyar ton ile ABD sahiptir. ABD'yi Rusya Federasyonu (157 milyar ton) ve Çin (114 milyar ton) takip etmektedir (Çizelge 1.1).

Çizelge 1.1'de Türkiye için verilen değerler güncel değildir. Türkiye'nin 2009 yılı sonunda 1,3 milyar ton linyit, 535 milyon ton taş kömürü olmak üzere toplam yaklaşık 1,8 milyar ton görünür kömür rezervi bulunmaktadır (Çizelge 1.2).

Çizelge 1.1 2010 yılı sonu dünya görünür kömür rezervinin ülkelere göre dağılımı
(Anonymous 2011b)

Ülke	Milyon ton			
	Antrasit + Taş kömürü	Alt bitümlü kömür + Linyit	Toplam	Yüzde
ABD	108501	128794	237295	27,6
Kanada	3474	3108	6582	0,8
Meksika	860	351	1211	0,1
Kuzey Amerika (Toplam)	112835	132253	245088	28,5
Brezilya	-	4559	4559	0,5
Kolombiya	6366	380	6746	0,8
Venezüella	479	-	479	0,1
Güney ve Orta Amerika (Toplam)	6890	5618	12508	1,5
Bulgaristan	2	2364	2366	0,3
Çek Cumhuriyeti	192	908	1100	0,1
Almanya	99	40600	40699	4,7
Yunanistan	-	3020	3020	0,4
Macaristan	13	1647	1660	0,2
Kazakistan	21500	12100	33600	3,9
Polonya	4338	1371	5709	0,7
Romanya	10	281	291	*
Rusya Federasyonu	49088	107922	157010	18,2
İspanya	200	330	530	0,1
Türkiye	529	1814	2343	0,3
Ukrayna	15351	18522	33873	3,9
Birleşik Krallık	228	-	228	*
Avrasya ve Avrupa (Toplam)	92990	211614	304604	35,4
Güney Afrika	30156	-	30156	3,5
Zimbamya	502	-	502	0,1
Diğer Afrika ülkeleri	860	174	1034	0,1
Orta Doğu	1203	-	1203	0,1
Orta Doğu ve Afrika (Toplam)	32721	174	32895	3,8
Avustralya	37100	39300	76400	8,9
Çin	62200	52300	114500	13,3
Hindistan	56100	4500	60600	7
Endonezya	1520	4009	5529	0,6
Japonya	340	10	350	*
Yeni Zelanda	33	538	571	0,1
Kuzey Kore	300	300	600	0,1
Pakistan	-	2070	2070	0,2
Güney Kore	-	126	126	*
Tayland	-	1239	1239	0,1
Vietnam	150	-	150	*
Asya Pasifik (Toplam)	159326	106517	265843	30,9
Dünya (Toplam)	404762	456176	860938	100
OECD üyesi ülkeler	155926	222603	378529	44
OECD üyesi olmayan ülkeler	248836	233573	482409	56
Avrupa Birliği ülkeleri	5101	51047	56148	6,5
Eski Sovyetler Birliği	86725	141309	228034	26,5

* % 0,05'ten az

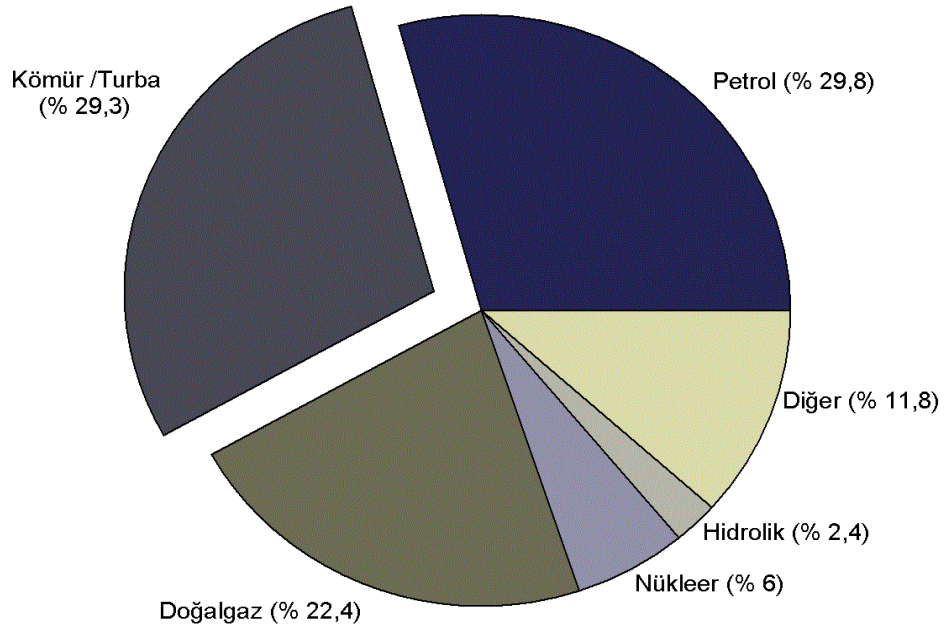
Çizelge 1.2 2009 yılı sonu itibariyle Türkiye linyit rezervleri (Anonim 2011)

Kurumlar	Milyon ton			
	Görünür	Muhtemel	Mümkün	Toplam
EÜAŞ	4.718	104	-	4.822
TKİ	2.239	218	1	2.458
MTA	1.803	685	123	2.611
Özel Sektör	1.077	337	138	1.554
Toplam	9.837	1.344	262	11.445

Ülkemiz kömür rezervlerinin büyük kısmını oluşturan ve ülke geneline yayılmış olan linyit sahalarından elde edilen linyit kömürünün genellikle ısı değeri düşük, kül ve nem içeriği yüksek olup düşük kalitelidir. Linyitin bu özelliğinden dolayı büyük kısmı elektrik üretimi amacıyla termik santrallerde kullanılmaktadır.

2035 yılında dünya birincil enerji arzının 18.048 milyar ton petrol eşdeğeri olması beklenmektedir. Bu kapsamda yapılan referans senaryoya göre petrol %29,8 kömür %29,3 ve doğalgazın %21,4'lik paya sahip olması beklenmektedir (Şekil 1.2).

Günümüzde, enerji güvenliği konusu küresel toplumun sürdürülebilir gelişmesi için önemlidir. 2030 yılında dünya nüfusunun 8 milyarı geçmesi ve nüfusun büyük çoğunluğunu Asya ülkelerinin oluşturması beklenmektedir (Anonymous 2011c). Hızlı ekonomik gelişme gösteren özellikle büyük nüfuslu Çin, Hindistan, Endonezya gibi Asya ülkelerinin büyük miktarda enerji ihtiyaçları vardır. Ulaşım yakıtlarına ihtiyaç arttığından yakın gelecekte sınırlı petrol kaynakları ile ihtiyaç arasında büyük uçurum oluşacaktır. Sanayileşmiş ülkelerde petrol ve doğalgaz arzı artmaya devam ettiği için, dünya petrol kaynaklarının yakın gelecekte güvenilir veya yetersiz olacağı tahmin edilmektedir. Özellikle Petrol İhraç Eden Ülkeler Örgütü'nün (OPEC) dünya petrol marketlerini yoğun şekilde etkilemeyi ilk kez başardığı 1973 yılında, petrolün dünyadaki yerel dağılımı birçok krize ve kaynak kesintilerine yol açmıştır.



Şekil 1.2 2035 yılı dünya birincil enerji arzı referans senaryosu (Anonymous 2011a)

Günümüzde, kömür değerli bir kaynaktır ve kömürün her geçen gün önemi artmaktadır. Dünyada belirlenen kömür yataklarının miktarı, diğer karbonlu kaynaklardan on kat daha fazla olup kömür yatakları petrol yataklarından daha geniş bir alana yayılmıştır. Bundan dolayı kömür gelecekte ham petrolden daha çok ulaşılabilir olacaktır.

Enerji kaynağı fosil yakıtlar çevre ve insan sağlığı için büyük sorun oluşturmaktadır. Tüketimleri sonucunda büyük sera gazı etkisi yapan CO₂ oluşur. Kömür kullanılırken azami enerji elde edilip asgari emisyon sağlanmalıdır. Gelecekteki enerji güvenliği açısından atık kömürün temiz sıvıya dönüştürülmesi için yeni yöntemler geliştirilmek zorunludur.

Tüm bu özellikler değerlendirildiğinde değişik kömür teknolojileri önem kazanmaktadır. Katı kömürün sıvı yakıtlara dönüştürülmesini kapsayan kömürün sıvılaştırılması, kömürün temiz ve etkili kullanımı adına avantajlı bir yaklaşımdır. Kömürün sıvılaştırılmasıyla sülfür, azot, oksijen gibi heteroatomlardan arındırılmış hidrokarbonlar içeren yüksek kalitede sıvı yakıt elde edilebilir.

Hidrojen veren çözücüde kömürlerin sıvılaştırılması çalışmaları 1862’de çözünme üzerine ilk otoklav deneyimlerine kadar uzanmaktadır (Shalabi vd. 1979). Yeteri kadar petrol kaynaklarına sahip olmayan bazı ülkeler 1920’lerin başlarında kömürü sıvı yakıtlara çevirmek için araştırmalar yapmışlardır. Almanya’da, kömürlerin gazlaştırılmasından elde edilen sentez gazları ile hidrokarbonların sentezini içeren Bergius hidrojen verici prosesi 1913’te, Fischer-Tropsch (F-T) prosesi 1925’te ve Pott-Broche çözücü ekstraksiyonu prosesini 1927’de bulunması ve geliştirilmesi için büyük yatırımlar yapılmıştır (Li 2004). II. Dünya Savaşı sırasında Almanya’daki petrol kıtlığı petrolün alternatifini elde etmek için kömürlerin sıvılaştırılmasını teşvik etmiştir.

II. Dünya Savaşı’ndan sonra Amerika’da artan petrol talebinin karşılanamaması üzerine kömürlerin sıvılaştırılması tekrar petrole alternatif hale gelmiştir. Ticari santraller kurulmuş ve birkaç yıl işletilmiştir. Orta Doğu’da büyük petrol yataklarının bulunmasıyla kömürlerin sıvılaştırılması ekonomikliğini kaybetmiştir. Ticari anlamda ilk kömür sıvılaştırılma tesisi Güney Afrika’da 1955’te SASOL I kurulmuş 1980’de SASOL II ve 1983’te SASOL III işleme geçmiştir.

OPEC’ in petrol fiyatlarını arttırmasıyla 1970’lerde yaşanan iki petrol krizinden sonra gelişmiş ülkeler petrolün enerji üretimindeki payını düşürmek için büyük çaba göstermişler ve kömür sıvılaştırma çalışmaları tekrar hız kazanmıştır.

Dünya petrol rezervlerinin sınırlı olması, politik güç haline gelmesi ve hızlı ekonomik gelişme gösteren özellikle büyük nüfuslu ülkelerde artan enerji ihtiyacını karşılayamayacak olması petrol alternatifi yakıtların önemini arttırmaktadır. Bu noktada dünyada en çok bulunduğu bilinen fosil yakıt olan kömürden, sıvı ürünlerin elde edilmesi ile ilgili çalışmalar yoğunluk kazanmaktadır. Kömürün sıvılaştırılması, kömürün temiz ve etkili kullanımı adına avantajlı olmasına rağmen petrole göre maliyetinin yüksek olmasından tercih edilmemektedir. Kömürlerin sıvılaştırılmasının ticari hale gelmesi, ekonomikliğiyle doğrudan alakalıdır. Kömürün sıvılaştırılması Orta Doğu’daki ve diğer petrol ihraç eden bölgelerdeki petrol ve doğal gaz kaynaklarının ekonomikliğine ve güvenilirliğine bağlı olsa da, gelecekteki yeni enerji kaynaklarını

sağlamak için bu teknolojiyi geliştirmek önemlidir.

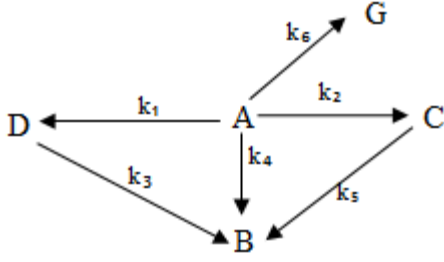
Kömürün doğrudan sıvılaştırmasında kömür, hidrojen verici bir çözücü içerisinde ısı veya değişik enerji kaynakları ile sıvı ürünlere dönüşür. Termal ısıtma ile otoklavda kömürlerin sıvılaşmasında önemli reaksiyonların meydana geldiği nispeten uzun ısınma ve soğuma periyotları bulunmaktadır. Bundan dolayı bu deneyimlerden elde edilen oranlar reaksiyon şartlarındaki gerçek reaksiyon sıvılaşma mekanizmalarını yansıtmamaktadır. Enerji kaynağı olarak mikrodalga ışınların kullanımı hızlı bir şekilde artmaktadır. Kısa çalıştırma ve iç ısıtma süreleri verimi arttırmakta, proses süresini kısaltmakta, bu da mikrodalgayı cazibeli hale getirmektedir (Ayappa vd. 1991). Mikrodalga ışınlar kömürün pirolizinde, desülfürizasyonunda ve çözünmesinde enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır.

Çözücü ile kömürlerin sıvılaştırılmasında çok sayıda kimyasal reaksiyon meydana gelir ve çeşitli aktif, inaktif türler oluşur. Kömürün sıvılaşma ürünlerinin karmaşık yapısından dolayı toplu parametrelili kinetik modeller, sıvılaşma prosesini tanımlamak için başarıyla kullanılmaktadır. En çok kullanılan toplu parametre metodu sıvılaşma ürünlerinin çeşitli çözücülerde çözünürlüğü üzerinedir. Sıvılaşma sonucu elde edilen sıvı ürünler preasfaltenler (PAS), asfaltenler (AS) ve yağlar olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır. Son yıllarda kömürün temel yapısını anlamak ve istenilen ürünün oluşumunu arttırmak amacıyla kömür sıvılaştırılması mekanizmaları üzerine geniş çalışmalar yapılmaktadır. Kömürün sıvılaşması mekanizmaları ve kinetik çalışmaları tepkime süresinin, istenilen ürünün, ekonomik koşulların belirlenmesi, meydana gelen tepkimeleri istenilen ürün yönünde yönlendirilmesi, proses optimizasyonu ve reaktör dizaynı açısından büyük önem taşımaktadır.

Cronauer vd. (1978), Belle Ayr alt bitümlü kömürünün sürekli karıştırılmalı tank reaktörde hidrojenize antrasen yağı ve fenantren çözücülerıyla termal sıvılaşmasının kinetik çalışmasını yapmışlardır. Bu kapsamda bir model önermişlerdir.

Bu model kömürün (A); asfaltenlere (B), preasfaltenlere (C), yağlara (D) ve gazlara (G) dönüşümüne ek olarak asfaltenlerin, preasfaltenlerden ve yağlardan oluştuğunu

öngörmektedir.



Burada bütün tepkimelerin birinci dereceden olduğu kabul edilmiş ve izotermal karıştırılmalı tank reaktörü için boyutsuzluk denklemi Eşitlik (1.1)'de belirtilmiştir.

$$1 - \frac{C_{co}}{C_{ci}} = \frac{K_r(1 - \frac{C_{eq}}{C_{ci}})}{1 + K_r} \quad (1.1)$$

Burada;

C_{ci} = Kömür bulamacının girişteki nemsiz ve külsüz ağırlık fraksiyonu

C_{co} = Kömür bulamacının çıkıştaki nemsiz ve külsüz ağırlık fraksiyonu

C_{eq} = Kömürün denge ağırlık fraksiyonu

K = AS, PAS, yağ ve gaz hız sabitlerinin toplamı

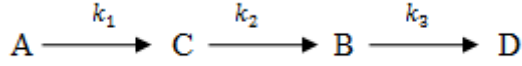
τ = Reaktörde kalma süresi

Eşitsizlik lineer olmayan regresyon ile çözülmüştür. Deneysel sonuçlar reaksiyon mekanizmasında bütün sıcaklık ve zaman aralıklarında varsayılan kinetik modelle uyum sağlamıştır. Hidrojenize fenantren kullanılarak elde edilen dönüşüme uğramamış kömürün denge konsantrasyonları, hidrojenize antrasen yağı kullanılarak elde edilen değerlerden küçüktür. Bu, kömür-hidrojenize antrasen sistemi durumunda bazı dönüştüremeyenlerin hidrojenize fenantren yağı varlığında dönüştürüldüğü anlamına gelir. Sonuç olarak iyi hidrojen verici çözücü kullanılması kömürden yağ üretimini arttırmaktadır.

Shalabi vd. (1979), yüksek uçuculu bitümlü bir kömürün tetralinde ekstraksiyonunda çözünme kinetiğini inceleyip, seri ve paralel tepkimeler içeren üç farklı mekanizma önermişlerdir.

Model 1:

Bu model, kömürün (A) seri tepkimelerle preasfaltenlere (C), asfaltenlere (B) ve yağ+gazlara (D) dönüştüğünü öngörmektedir.



Burada bütün ardışık tepkimelerin birinci dereceden ve tersinmez olduğu kabul edilmiş, tepkime hız ifadeleri aşağıdaki gibi yazılmıştır.

$$\frac{dA}{dt} = -k_1 A \quad (1.2)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_2 C - k_3 B \quad (1.3)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_1 A - k_2 C \quad (1.4)$$

$$\frac{dD}{dt} = k_3 B \quad (1.5)$$

Başlangıç koşulları;

$$t=0, \quad A=a(kkt), \quad B=0, \quad C=0, \quad D=0$$

Reaktörde herhangi bir t anı için artık kömür;

$$A' = 1 - a + A \quad (1.6)$$

şeklinde ifade dileyebilir.

(1.2), (1.3), (1.4), (1.5) denklemlerinin analitik çözümleri yapılırsa;

$$A' = 1 - a + ae^{-k_1 t} \quad (1.7)$$

$$B = \frac{ak_1 k_2}{k_2 - k_1} \left[\frac{(e^{-k_1 t} - e^{-k_3 t})}{k_3 - k_1} + \frac{(e^{-k_3 t} - e^{-k_2 t})}{k_3 - k_2} \right] \quad (1.8)$$

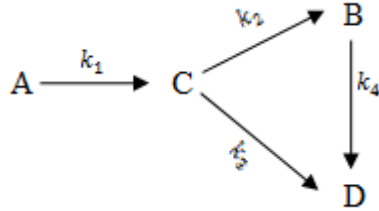
$$C = \frac{ak_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (1.9)$$

$$D = 1.0 - (A' + B + C) \quad (1.10)$$

ifadeleri elde edilir.

Model 2:

Bu model, birinci modele ek olarak preasfaltenlerin (C) gaz+yağlara (D) dönüşümünü içermektedir.



Bu modele göre tepkime hız ifadeleri (1.11), (1.12), (1.13) ve (1.14) denklemleri ile ifade edilebilir.

$$\frac{dA}{dt} = -k_1 A \quad (1.11)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_2 C - k_4 B \quad (1.12)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_1 A - (k_2 + k_3) C \quad (1.13)$$

$$\frac{dD}{dt} = k_3 C + k_4 B \quad (1.14)$$

(1.11), (1.12), (1.13), (1.14) denklemlerinin analitik çözümleri yapılırsa;

$$A' = 1 - a + a e^{-k_1 t} \quad (1.15)$$

$$C = \frac{a k_1}{k_2 + k_3 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-(k_2 + k_3)t}] \quad (1.16)$$

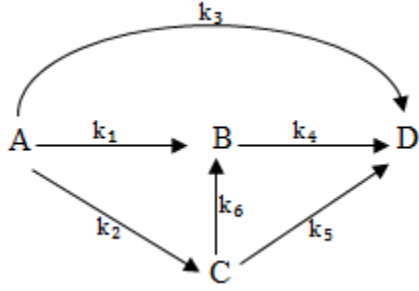
$$B = \frac{k_1 k_2 a}{k_2 + k_3 - k_1} \left[\frac{(e^{-k_1 t} - e^{-k_4 t})}{(k_4 - k_1)} + \frac{(e^{-k_4 t} - e^{-(k_2 + k_3)t})}{(k_4 - k_2 - k_3)} \right] \quad (1.17)$$

$$D = 1.0 - (A' + B + C) \quad (1.18)$$

ifadeleri elde edilir.

Model 3:

Bu model, diğer iki modele ek olarak kömürden (A) yağ+gazların (D) ve preasfaltenlerin (C) oluşumunu öngörmektedir.



Bu modele göre tepkime hız ifadeleri (1.19), (1.20), (1.21) ve (1.22) denklemleri ile ifade edilebilir.

$$\frac{dA}{dt} = -(k_1 + k_2 + k_3)(A) \quad (1.19)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1A + k_6C - k_4B \quad (1.20)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_2A - (k_5 + k_6)C \quad (1.21)$$

$$\frac{dD}{dt} = k_3A + k_4B + k_5C \quad (1.22)$$

Bu denklemler analitik olarak çözülürse;

$$A' = 1 - a + ae^{-\beta t} \quad (1.23)$$

$$C = \frac{k_2a}{\gamma - \beta} (e^{-\beta t} - e^{-\gamma t}) \quad (1.24)$$

$$B = \frac{a}{k_4 - \beta} \left(k_1 + \frac{k_2k_6}{\gamma - \beta} \right) (e^{-\beta t} - e^{-k_4 t}) + \frac{ak_2k_6}{(\beta - \gamma) - (k_4 - \gamma)} (e^{-\gamma t} - e^{-k_4 t}) \quad (1.25)$$

$$D = 1.0 - (A' + B + C) \quad (1.26)$$

ile ifade edilebilir. Burada;

$$\beta = k_1 + k_2 + k_3 \quad (1.27)$$

$$\gamma = k_5 + k_6 \quad (1.28)$$

Her mekanizma için matematiksel model (diferansiyel denklem) tam olarak bilindiği için parametreler (hız sabiti) lineer olmayan regresyon ile hesaplanmıştır. Bard (1977), tarafından lineer olmayan parametre tahmini için yazılan bilgisayar programı her modeldeki hız sabitlerinin hesaplanması için kullanılmıştır. Her model için analitik çözüm bilindiğinden, hesaplanan parametreler analitik çözüme entegre edilip

modellerden elde edilen sonuçlar ile analitik sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Model 1’den elde edilen sonuçların deneysel verilerle uyum sağlamaması, seri tepkimelerin sıvılaşma prosesinin modellenmesi için yeterli olmadığını göstermiştir. Model 2’de eklenen seri basamak da tepkimeyi ifade etmek için yeterli olmamıştır. Sonuç olarak Model 3’ün diğer iki modele göre daha iyi uyum sağladığı görülmüştür. Model 3 için hesaplanan hız sabitleri çizelge 1.3’te verilmiştir.

Çizelge 1.3 Model 3’ten elde edilen tepkime hız sabitleri (saat⁻¹) (Shalabi 1979)

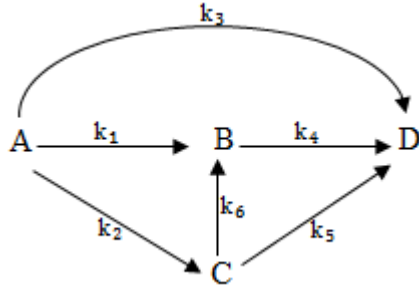
	k₁	k₂	k₃	k₄	k₅	k₆
400 °C	0,04546	0,07150	0,02646	0,00279	0,00284	0,00385
375 °C	0,02697	0,05202	0,01870	0	0,00183	0,00225
350 °C	0,00789	0,01214	0,01214	0,00081	0,00269	0

Çizelge 1.3’te görüldüğü gibi k_1 , k_2 , k_3 hız sabitleri Arrhenius tipi sıcaklık davranışına uyarken k_4 , k_5 ve k_6 hız sabitleri Arrhenius yasasına uymamaktadır. Sonuç olarak bütün bozulma işleminden başka adımlarda tersinirliği içine alan modeller, uzun reaksiyon sürelerinde gözlenmiş sınırlı PAS ve AS konsantrasyonunu açıklamak için incelenmesi gereğine varılmıştır.

Angelova vd. (1989), yüksek uçuculu Bulgaristan kahverengi kömürünün bomba tipi reaktörde çözücü olarak %99,8 saflıkta tetralin kullanarak sıvılaşma kinetiğini incelemişlerdir. Bu kapsamda iki kinetik model öngörmüşlerdir.

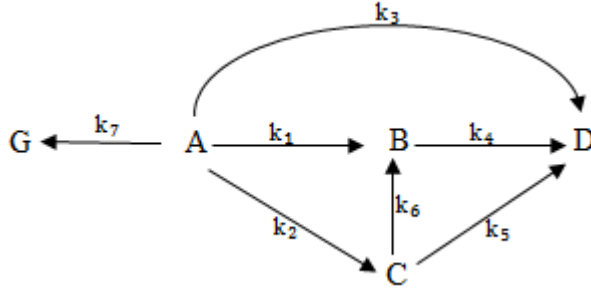
Model 1:

Bu model Shalabi’nin (1979) önerdiği Model 3’ün aynısıdır.



Model 2:

Bu model, Model 1'e ek olarak kömürden (A), doğrudan gaz (G) oluşumunu içermektedir.



Burada bütün ardışık tepkimelerin birinci dereceden olduğu kabul edilmiş ve tepkime hız ifadeleri aşağıdaki gibi yazılmıştır.

$$\frac{dA}{dt} = -(k_1 + k_2 + k_3 + k_7)A \quad (1.29)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1A + k_6C - k_4B \quad (1.30)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_2A - (k_5 + k_6)C \quad (1.31)$$

$$\frac{dD}{dt} = k_3A + k_4B + k_5C \quad (1.32)$$

$$\frac{dG}{dt} = k_7A \quad (1.33)$$

Diferansiyel eşitlik Kutta-Merson algoritması kullanılarak çözülmüştür. Parametre tahminleri Nelder-Mead lineer olmayan program metodu uygulanan deneysel verilerden elde edilmiştir. Her iki modelden elde edilen verilerin ve deneysel verilerin farklarının kareleri toplamı çizelge 1.4'te verilmiştir.

Çizelge 1.4 Her iki modelden ve deneysel olarak elde edilen derişimlerin farklarının kareleri toplamı (Angelova vd. 1989)

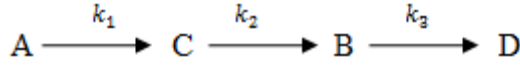
	350 °C	375 °C	400 °C	425 °C	450 °C
Model 1	0,43701	0,32045	0,10389	0,18323	0,16277
Model 2	0,25309	0,12599	0,04676	0,02171	0,01417

Çizelge 1.4'ten görüldüğü üzere Model 2'deki değerler Model 1'den küçüktür. Dolayısıyla Model 2 deneysel verilerle daha iyi uyum sağlamaktadır.

Şimşek vd. (2001), 8/1 çözücü/kömür oranına sahip altı Türk kömürünün mikrodalga enerji kullanarak tetralinde sıvılaşma mekanizması için beş farklı model önermişlerdir.

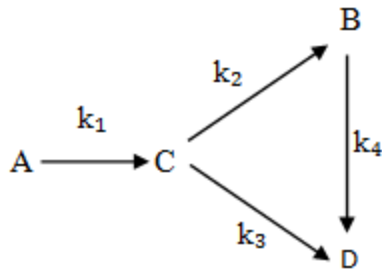
Model 1:

Bu model Shalabi'nin (1979) önerdiği Model 1'in aynısıdır. Bu model, kömürün (A) seri tepkimelerle preasfaltenlere (C), asfaltenlere (B) ve yağlara (D) dönüştüğünü öngörmektedir.



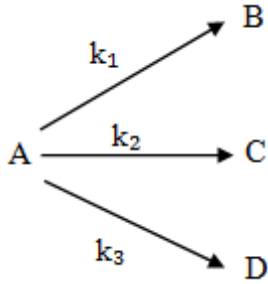
Model 2:

Bu model Shalabi'nin (1979) önerdiği Model 2'nin aynısıdır. Bu model, birinci modele ek olarak preasfaltenlerden (C) yağların oluşumunu içermektedir.



Model 3:

Bu model, kömürden (A) paralel reaksiyonlarla asfaltinlerin (B), preasfaltinlerin (C) ve yağların (D) oluşumunu öngörmektedir.



Bu modele göre tepkime hız ifadeleri (1.34), (1.35), (1.36) ve (1.37) denklemleri ile ifade edilebilir.

$$\frac{dA}{dt} = -\theta A \quad (1.34)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_2 A \quad (1.35)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_1 A - k_4 C \quad (1.36)$$

$$\frac{dD}{dt} = k_3 A - k_4 C \quad (1.37)$$

Bu denklemler analitik olarak çözülürse;

$$A = 100e^{-\theta t} \quad (1.38)$$

$$B = \frac{100k_1}{k_4 - \theta} (e^{-\theta t} - e^{-k_4 t}) \quad (1.39)$$

$$C = \frac{100k_2}{\theta} (1 - e^{-\theta t}) \quad (1.40)$$

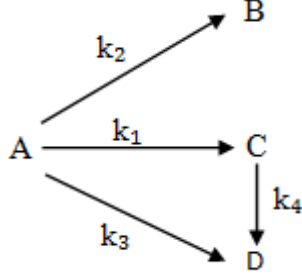
$$D = \frac{100k_1k_4}{k_4 - \theta} \left(\frac{1}{\theta} (1 - e^{-\theta t}) - \frac{1}{k_4} (1 - e^{-k_4 t}) \right) + \frac{100k_3}{\theta} (1 - e^{-\theta t}) \quad (1.41)$$

ile ifade edilebilir. Burada,

$$\theta = k_1 + k_2 + k_3 \quad (1.42)$$

Model 4:

Bu model Model 3'e ek olarak yağların (D), preasfaltenlerden (C) de oluşumunu kabul etmektedir.



Bu modele göre tepkime hız ifadeleri (1.43), (1.44), (1.45) ve (1.46) denklemleri ile ifade edilebilir.

$$\frac{dA}{dt} = -\theta A \quad (1.43)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_2 A \quad (1.44)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_1 A - k_4 C \quad (1.45)$$

$$\frac{dD}{dt} = k_3 A - k_4 C \quad (1.46)$$

Bu denklemler analitik olarak çözülürse;

$$A = 100e^{-\theta t} \quad (1.47)$$

$$B = \frac{100k_1}{k_4 - \theta} (e^{-\theta t} - e^{-k_4 t}) \quad (1.48)$$

$$C = \frac{100k_2}{\theta} (1 - e^{-\theta t}) \quad (1.49)$$

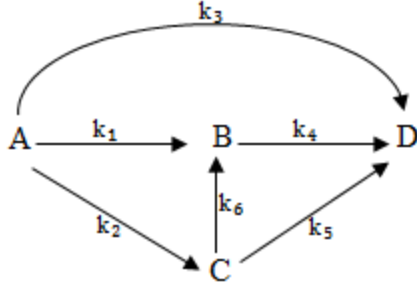
$$D = \frac{100k_1k_4}{k_4 - \theta} \left(\frac{1}{\theta} (1 - e^{-\theta t}) - \frac{1}{k_4} (1 - e^{-k_4 t}) \right) + \frac{100k_3}{\theta} (1 - e^{-\theta t}) \quad (1.50)$$

ile ifade edilebilir. Burada,

$$\theta = k_1 + k_2 + k_3 \quad (1.51)$$

Model 5:

Bu model Shalabi'nin (1979) önerdiği Model 3'ün aynısıdır. Bu model, Model 4'e ek olarak preasfaltenlerden (C) asfaltenlerin (B) ve asfaltenlerden yağların (D) oluşumunu öngörmektedir.



Her bir model için elde edilen analitik çözümler, 8/1 çözücü/kömür oranlarında elde edilen deneysel verilerle ayrı ayrı uydurularak tüm kömürler için tepkime hız sabitleri bulunmuştur.

Hız sabitleri SAS istatistik paket programında, çok değişkenli lineer olmayan modellerde parametre tahmin yöntemlerinden en küçük kareler yöntemi olarak bilinen Gauss-Newton algoritması kullanılarak bulunmuştur. Bu şekilde hesaplanan artık kareler toplamı (RSS) (Eşitlik (1.52)) çizelge 1.5'te verilmiştir.

$$C_R = \sum_{i=1}^n (C_{ij} - \bar{C}_{ij})^2 \quad (1.52)$$

Burada,

C_{ij} = Deneysel verilerden elde edilen AS, PAS ve yağ verimleri

$\bar{C}_{ij}$ = Modelden elde edilen AS, PAS ve yağ verimleri

i = Nokta sayısı

j = Bileşen indisi

Çizelge 1.5 Her iki modelden elde edilen verilerin ve deneysel verilerin farklarının kareleri toplamı (Şimşek vd. 2001)

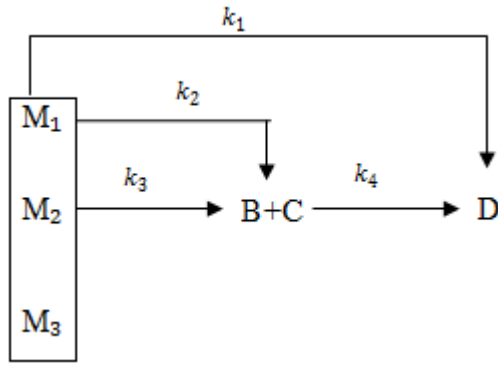
	Model 1	Model 2	Model 3	Model 4	Model 5
Muğla-Yatağan	>100	>100	31,5	26,1	26
Bolu-Göynük	>100	>100	27,2	28,6	19,1
Soma-Merkez	>100	>100	28,6	26,9	40,5
Zonguldak	>100	>100	14,6	16,15	14,8
Tunçbilek	>100	>100	28,9	25,8	28,12
Beypazarı	>100	>100	20,7	31,1	24,78

Çizelge 1.5’te görüldüğü gibi Model 3, Model 4 ve Model 5 deneysel sonuçlara iyi uyum sağlamışsa da en iyi uyumu Tunçbilek ve Zonguldak Model 3 ile Soma-Merkez Model 4 ve Bolu-Göynük, Beypazarı ve Muğla-Yatağan Model 5 ile sağlamıştır.

Hu vd. (2008), Çin’de kömür sıvılaştırılmasında ilk defa kullanılan ticari kömür olan Shenhua bitümlü kömürünün demir katalizörü ile otoklavda ısıtma ve izotermal aşamalarda tepkime hız sabitlerini hesaplamak için bir model önermişlerdir. Bu modelde kömür hafif reaktif bölüm (M_1), aşırı reaktif bölüm (M_2) ve reaktif olmayan bölüm (M_3) olmak üzere üçe ayrılmıştır.

Model 1:

Bu model, kömürün hafif reaktif bölümünün (M_1), asfalten+preasfaltenlere (B+C) ve yağlara (D) dönüştüğüne ek olarak aşırı reaktif bölümünün (M_2), asfalten+preasfaltenlere (B+C); asfalten+preasfaltenlerin (B+C), yağlara (D) dönüştüğünü öngörmektedir.



Burada tüm karbonlu katılar reaktif olmayan bölüm (M_3) olarak kabul edilmiştir. Geriye giden tepkimeler ihmal edilmiştir. Lineer olmayan regresyon ile ısıtma ve izotermal aşamalar için tepkime hız sabitleri (Çizelge 1.6) ve ürün verimleri (Çizelge 1.7) hesaplanmıştır.

Çizelge 1.6 Model 1’den elde edilen tepkime hız sabitleri (dk^{-1})

	k_1	k_2	k_3	k_4
Isıtma	0,579	0,198	0,254	0,050
İzotermal	0,005	0,006	0,142	0,011

Çizelge 1.6’dan görüldüğü gibi her reaksiyon için ısıtma aşamasındaki hız sabitleri izotermal şartlardaki hız sabitlerinden büyüktür. Isıtma aşamasında küçük molekül ve yüksek reaktiviteli uçucular kolay parçalanır ve hidrojenize olurlar. Bundan dolayı yüksek reaksiyon hızlarına sahiptirler.

Çizelge 1.7 Model 1’den elde edilen ürün verimleri (%)

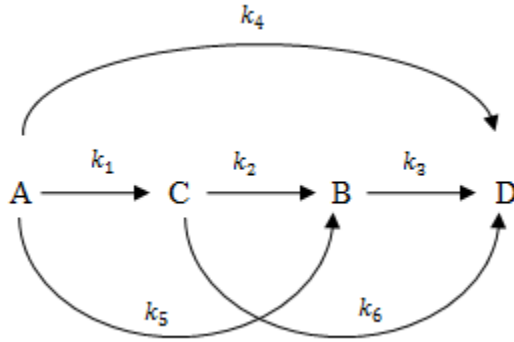
	M_1	M_2	M_3
Isıtma	17,00	38,72	44,28
İzotermal	16,14	21,04	7,10

Çizelge 1.7’de görüldüğü gibi M_2 doğrudan kömür sıvılaştırmasında ilk başta ana reaktif kısımdır ve reaksiyonun ilerlemesiyle M_2 oranı azalmaktadır.

Shui vd. (2010), kolay ayrılabilme ve korozyona yol açmama özelliklerine sahip SO_4^{2-}/ZrO_2 (sülfatlanmış zirkonyum oksit) katı asidi (Baygın 2006) ile katalizlenen Shenhua kömürünün bomba tipi reaktörde THF (tetrahidrofuran), n-heksan ve toluen ile fraksiyonlarına ayırarak sıvılaştırma kinetiğini incelemişlerdir. Bu kapsamda üç model önermişlerdir. SO_4^{2-}/ZrO_2 iki farklı işlevi vardır. Piroliz ve hidrojenasyon asit özelliğinden, kömür→asfalten ve preasfalten→asfalten oluşumunda piroliz aktivasyon enerjisini düşürür. Hidrojenasyon aktifliği sayesinde yüksek yağ verimi ve dönüşüm sağlar.

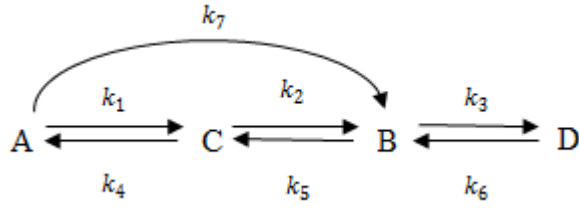
Model 1:

Bu model, Ramdoss ve Tarrer (1997) tarafından önerilen modelin aynısıdır. Kömürün (A) doğrudan preasfaltenlere (C), asfaltenlere (B) ve yağ + gazlara (D); preasfaltenlerin asfaltenlere ve yağ + gazlara; asfaltenlerin ise yağ + gazlara dönüştüğü öngörülmüştür.



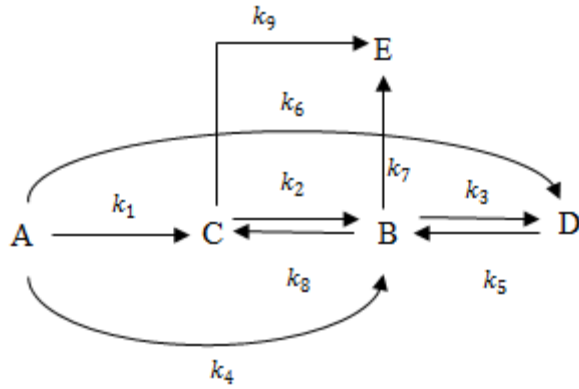
Model 2:

Bu model, Gertenbach vd. (1982) tarafından önerilen modelin aynısıdır. Kömürün (A), preasfaltenlere (C); preasfaltenlerin asfaltenlere (B); asfaltenlerin, yağ+gazlara (D) tersinir dönüşmesine ek olarak kömürden preasfaltenlerin oluşumunu öngörmektedir.



Model 3:

Bu model; kömürün preasfaltenlere (C), asfaltenlere (B), gaz + yağlara (D) ek olarak çarın (E) asfaltenlerden ve preasfaltenlerden oluştuğunu öngörmektedir.



Burada bütün tepkimelerin birinci mertebeden olduğu ve hız sabitlerinin Arrhenius yasasına uyduğu kabul edilmiş, tepkime hız ifadeleri aşağıdaki gibi yazılmıştır.

$$\frac{dA}{dt} = -(k_1 + k_4 + k_6)A \quad (1.53)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1A + k_8B - (k_2 + k_9)C \quad (1.54)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_2C + k_4A + k_5D - (k_3 + k_7 + k_8)B \quad (1.55)$$

$$\frac{dD}{dt} = k_6A + k_3B - k_5D \quad (1.56)$$

İntegraller dördüncü dereceden Runge-Kutta yöntemi ile hız, konsantrasyon, zaman vb. veriler ile integre edilerek hesaplanmıştır. Bilgisayarın hesaplamaya başlaması için tepkime hız sabitlerine değerler verilmiştir. Bu değerler sadece hesaplama sürelerinin etkilemektedir. Eşitlik (1.57)'deki model sapma hesaplaması modelin uygulanabilirliği açısından hesaplanmıştır Gaz+yağ ürünleri kömürün dönüşümü ile asfaltenler,

preasfaltenlerin toplam ürünleri arasındaki farktan oluştuğu varsayılmıştır. Bu varsayım önemli hatalar içermektedir. Her iki modelden elde edilen verilerin ve deneysel verilerin farklarının kareleri toplamı çizelge 1.8’de verilmiştir.

$$\sum_i (y_{m_i} - y_{e_i})^2 = (Un_m - Un_e)^2 + (Pa_m - Pa_e)^2 + (As_m - As_e)^2 \quad (1.57)$$

Burada,

y_{m_i} ve y_{e_i} = Modelden ve deneysel verilerden hesaplanan değerler

Un_m ve Un_e = Modelden ve deneysel verilerden hesaplanan reaksiyona girmemiş kömür konsantrasyonu

MPa_m ve Pa_e = Modelden ve deneysel verilerden hesaplanan preasfalten konsantrasyonu

As_m ve As_e = Modelden ve deneysel verilerden hesaplanan asfalten konsantrasyonu

Çizelge 1.8 Her iki modelden elde edilen verilerin ve deneysel verilerin farklarının kareleri toplamı

	375 °C	400 °C	425 °C	450 °C
Model 1	0,2951	0,9124	0,4503	1,3132
Model 2	0,7707	4,0969	20,363	44,221
Model 3	0,4873	0,9661	0,779	1,405

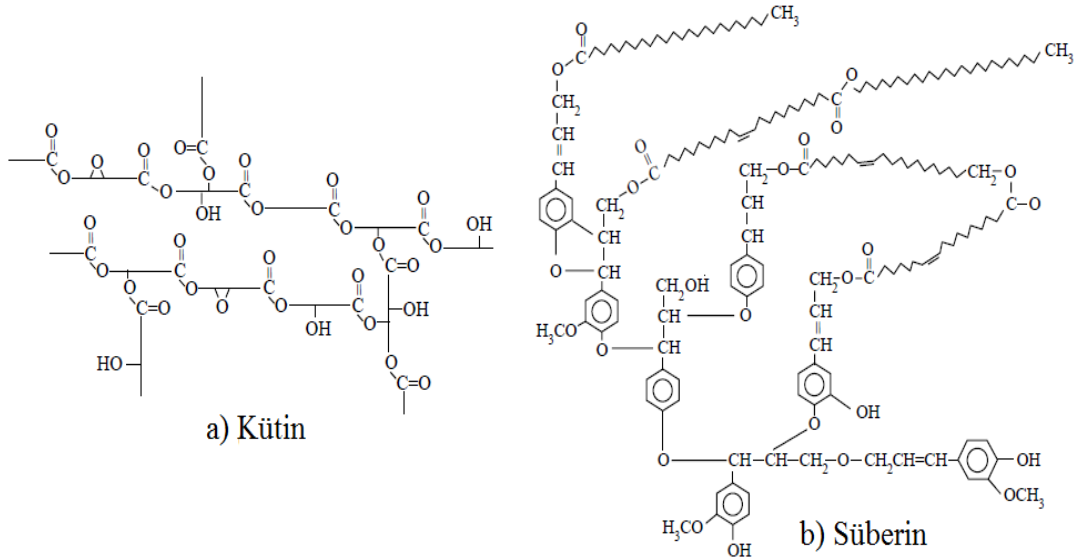
Çizelge 1.8’de görüldüğü gibi seri ve paralel tepkimeler sıvılaşmayı tanımlamak için yeterli olmamıştır. Modelden hesaplanan kinetik parametreler, yüksek sıvılaşma sıcaklıklarında geriye dönük reaksiyonların olduğunu göstermektedir. Yağ+gazların geriye dönük asfaltene dönüşümünün yanı sıra 450°C’den daha yüksek sıcaklıklarda preasfalten ve asfaltenler kömüre dönüşmektedir. Özellikle yüksek sıcaklıklarla geriye dönük tepkimeler dikkate alınmalıdır. Model 1 ve 2 deneysel sonuçlara daha az uyum sağlamaktadır. Model 3 modeller arasında minimum sapmayı vermekte ve en iyi verimi sağlamaktadır.

Bu alışmada UV ve Mikrodalga enerji kaynağı kullanılarak tetralinde sıvılaştırılmış farklı Türk kmrlерinin, mevcut deneysel veriler kullanılarak sıvılaşma mekanizmaları belirlenmiştir. Bu amaçla tersinir ve/veya tersinmez basamaklar içeren farklı mekanizmalar önerilmiştir. Önerilen mekanizmaların birinci mertebeden lineer kesikli zaman modelleri oluşturularak deneysel verilere uygunluğu ve tepkime hız sabitleri Kalman filtresi kullanılarak MATLAB’da (ver 7.11, The MathWorks Inc. Natick, MA, USA) yazılmış program ile belirlenmiştir. Önerilen modellerin en uygununa, deneysel veriler ile modelden hesaplanan değerlerin kareleri farklarının toplamına bakılarak karar verilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

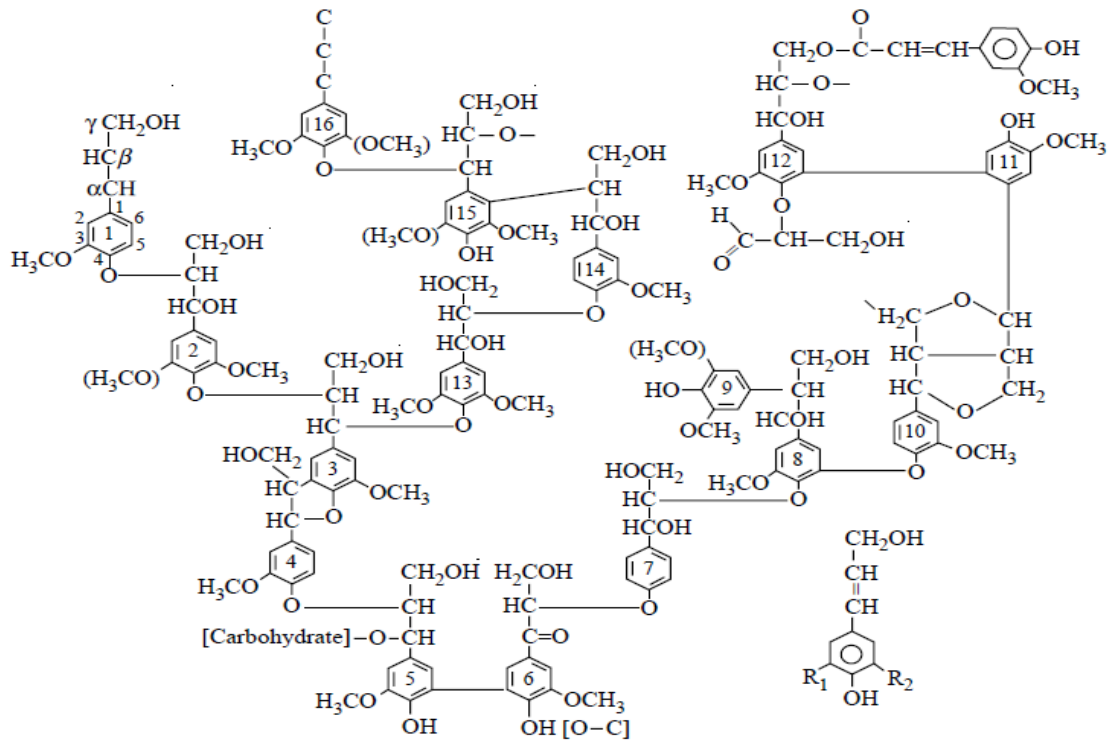
2.1 Kömürün Oluşumu ve Yapısı

Kömür; bitki biyopolimerlerinin erken diyajenez, turbalaşma evrelerinde biyolojik bozunmaya uğraması ve kömürleşme evresini izleyen uzun zaman sürecindeki sıcaklık ve basınç etkisi ile kimyasal ve fiziksel dönüşümle oluşan organik kayadır. Bundan dolayı kömür hem biyolojik hem de jeolojik sürece sahiptir. Damarlı bitkilerdeki biyopolimerler kömürün oluşumunu başlatan en önemli maddelerdir (Şekil 2.1). Kömürün temel aromatik iskeletini oluşturan lignoselüloz, biyopolimerler arasında önemli yere sahiptir (Hatcher 1990). Yaprakların üst zarının, kömürün alifatik yapısının parçasını oluşturan dayanıklı biyopolimerler içerdiği bilinir. Uzun boylu bitkilerin reçinelerinin fosil kalıntıları olan rezinitler de kömürün alifatik yapısına katkıda bulunur (Langenheim 1969). Mikrobiyal biyopolimerlerin kömür yataklarını oluşturan maddelerin çok az bir parçasını oluşturduğu düşünülür. Fakat son zamanlarda yapılan çalışmalar bakteriyel biyopolimerlerin yanı sıra alglerdeki biyopolimerlerin de kömürdeki organik bileşenlerin ve kerojenin oluşmasına katkıda bulunduğu öne sürülmektedir (Hatcher ve Clifford 1997).



Şekil 2.1 Kömürün oluşumunda önemli olan biyopolimerlerin organik yapısı

a. Kütin, b. Süberin, c. Lignin



c) Lignin

Şekil 2.1 Kömürün oluşumunda önemli olan biyopolimerlerin organik yapısı (devam)
a. Kütin, b. Süberin, c. Lignin

Günümüzdeki kömürlerin oluşumu, onbinlerce yıldan yüzmilyonlarca yıl öncesine uzanan çoğunlukla büyük ve küçük boy ağaçların bulunduğu bataklıklarda başlamıştır. Bilinen en eski kömür olan antrasit ABD Michigan'da 2,3 milyar yaşında bir antrasittir. Bu kömür muhtemelen fungi ve bakteri kaynaklı olup çok nadirdir (Taylor vd. 1998).

Kömürün oluşumu turba oluşu ve kömürleşme evreleri şeklinde incelenebilir.

2.1.1 Turba oluşumu (Turbalaşma)

Bitki biyopolimerlerinin kömüre dönüşmesinin ilk aşaması turbalaşmadır. Turba, bitki biyopolimerlerinin fungi ve bakteriyel olarak bozunması sonucu oluşan kömürleşmemiş organik çökeltidir. Turbalaşma, cansız bitkilerin birikip kısmen aerobik ve anerobik bakteriler tarafından bozundurulması sürecini kapsar.

Yaşlanmış biyokütlelerin birikim hızının, bu organik maddelerin mikrobiyal bozunma

hızından fazla olduğu durumlarda turbalaşma hızlanır. Bu durum genellikle fen, bog, swamp ve marsh olarak adlandırılan bataklıklarda mevcuttur. Bu bataklıklarda suyla doymuş yapısından dolayı oksijen varlığı sınırlıdır ve aneorobik mikrobiyaller baskındır. Atmosferden oksijen yayılımı sınırlıdır. Böylece sedimanter kayacın tabanında oksijensiz ortam oluşur (Wieder 1985). Bu da biyolojik bozunma için uygun şartları sağlamaktadır. Organik maddelerin bozunmasında, anerobik mikrobiyal metabolik süreçler (fermantasyon, sülfat, nitrit demir ve mangan azalması) aerobik süreçlere göre daha az etkilidir. Oksijenin mevcut olduğu turbalıkların yakın bölümlerinde fungi biyolojik bozunma genellikle sınırlıdır. Ortamda oksidasyon olması durumunda bitkisel atıklar havadaki serbest oksijen ile parçalanır, karbondioksit ve suya dönüşerek yok olurlar. Böyle durumlarda turba yerine toprak oluşur. Toprak turbaya göre daha az organik madde içerir.

Turba oluşumu için iklim ve jeolojinin uygun şartlara sahip olması gerekir. Örneğin su akışını sınırlayan jeolojik özelliklere sahip suya doymuş ortamlarda turba birikimi hızlıdır. Bitki üretimi ve organik maddelerinin bozunması soğuk ve kurak iklim bölgelerinde yavaş iken sıcak ve nemli iklim bölgelerinde hızlıdır (Ünalan 2010).

Biyokimyasal olarak turba tortularının birikmesi için başlıca etkenler büyüyen bitkilerin doğası ve oksijen yokluğudur. Bitkilerin doğası turba oluşumunda büyük öneme sahiptir. Çünkü farklı bitki tipleri farklı biyolojik bozunma hızlarına sahiptir. Örneğin, odunun biyolojik bozunmaya karşı diğer bitki dokularından daha dayanıklıdır. Odunsu bitkiler odunsu olmayan bitkilere göre turbalıkta daha iyi muhafaza olurlar.

Turba oluşumunda gerçekleşen en önemli kimyasal süreç organik maddeden hümik asidin meydana gelmesidir. Oksijenli su akıntıları, yeraltı su düzeyinin azalması gibi nedenlerle oksijen miktarının artmasıyla hümik asitler oluşur. Biyokimyasal kömürleşmenin ilerlemesiyle hümik asitler asidik özelliklerini kaybederler ve hüminler oluşur.

2.1.2 Kömürleşme

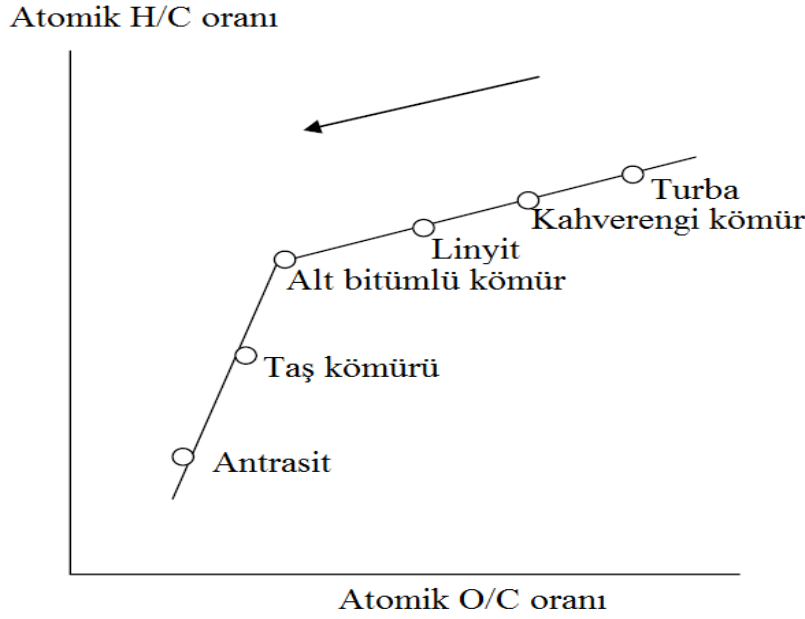
Turbadaki bitkisel maddenin artan sıcaklık, basınç ve jeolojik zamanlar boyunca gömülmesi etkisiyle kömüre dönüşmesini sağlayan kimyasal ve fiziksel değişimlerin bütününe kömürleşme denir. Kömürleşme diyajenez, katajenez ve metajenez olmak üzere üç evreden oluşmaktadır.

Diyajenez evresi erken diyajenez ve geç diyajenez olmak üzere iki bölümden oluşmaktadır. Erken diyajenezde cansız organik maddeler hümüse, turbaya ya da sapropele dönüşürken, geç diyajenezde ise turba, linyit ve alt bitümlü kömüre dönüşür (Ünalın 2010). Diyajenez evresinde ilk olarak organik maddeler bozunur ve hümik asit, reçine, hidrokarbon gibi küçük moleküllerin oluşturduğu karışım meydana gelir. Karışımın bu bileşenleri birbiriyle tepkimeye girer ve kerojen denilen yüksek molekül ağırlığına sahip bileşik oluşur. Kerojenler kaynak maddelerine göre üç tipe ayrılır.

- a) I. Tip kerojen, alg kökenli olup liptinit bakımından zengindir.
- b) II. Tip kerojen, plankton ve bazı alglerden meydana gelmiştir. Liptinit ve kükürt bakımından zengindir.
- c) III. Tip kerojen, temel olarak hümik malzemeden oluşur. Vitrit bakımından zengindir.

Bu üç tip kerojenin farklı kimyasal bileşimleri vardır. I. ve II. Tip kerojenler yüksek miktarda hidrojen ve alifatik hidrokarbon içerirken III. Tip kerojen oksijence zengin olup yüksek miktarda aromatik bileşik içerir.

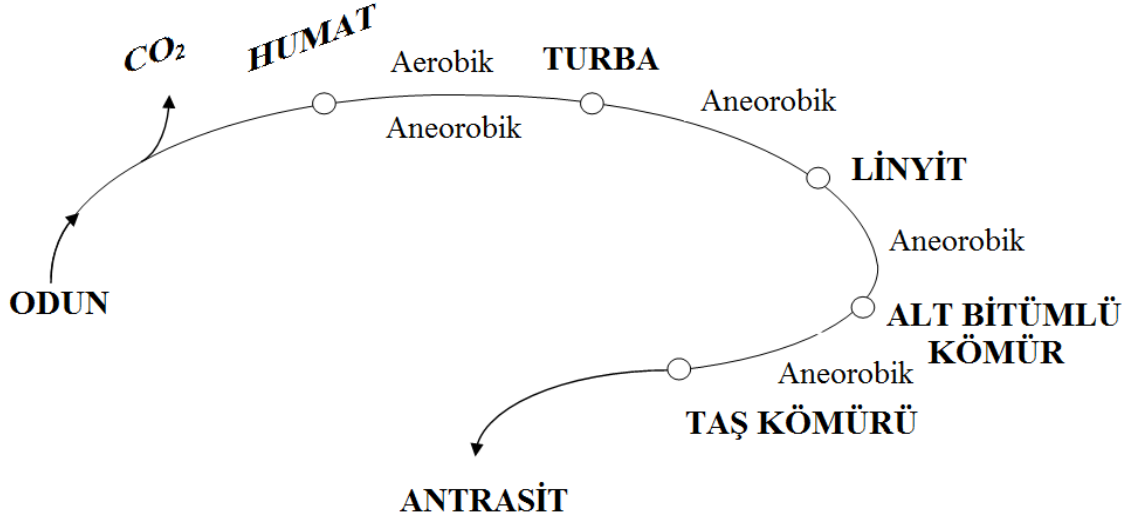
Kerojen, aneorobik şartlarda yüksek sıcaklık ve basınç altında katajenez evresinden geçer. Katajenez evresi dehidrasyon, dekarboksilasyon, hidrojenin tekrar dağıtılması gibi kompleks reaksiyonlar gerçekleşir. Katajenez evresi geçiren I. ve II. Tip kerojenler metan, doğal gaz, petrol yağı oluşumuna neden olurken III. Tip kerojen kömüre dönüşür. Katajenez evresindeki kömür oluşumunu gösteren Van Krevelen (1961) tipi diyagramda atomik H/C ve O/C oranları gösterilmiştir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Kömürün oluşumunu gösteren Van Krevelen diyagramı (Van Krevelen 1961)

Katajenez evresinin ilk aşamasında atomik H/C ve O/C oranları sırasıyla 0,1 ve 0,6'dır. Evre ilerledikçe oksijenin ve hidrojenin kaybolmasına bağlı olarak atomik H/C ve O/C oranları azalmaya başlar. Katajenez evresi ilerledikçe ilk olarak %55 C, %6 H, %35 O içeren turba oluşur. İlerleyen sıkışma ve bozunmalar neticesinde %72 C, %6 H, %20 O içeren linyit oluşur. Linyit oluşumundan sonra karboksil ve metoksil gruplar kaybolur. Atomik H/C ve O/C oranı azaldıkça, %75 C, %5 H, %15 O içeren alt bitümlü kömür oluşur.

Katajenez evresinin sonraki aşaması %80 C içeren taş kömürü ile başlar. Bu aşamada atomik H/C oranında hızlı düşüşe neden olan aromatik halkaların dealkilasyonu gibi hidrojenin tekrar dağıtılması şeklinde büyük kimyasal reaksiyonlar gerçekleşir. Metajenez evresinde %90'dan fazla karbon içeren antrasit oluşur. Eğer içeriğinde hiç hidrojen kalmazsa grafit meydana gelir. Kömürleşme süreci şekil 2.3'te gösterilmiştir.

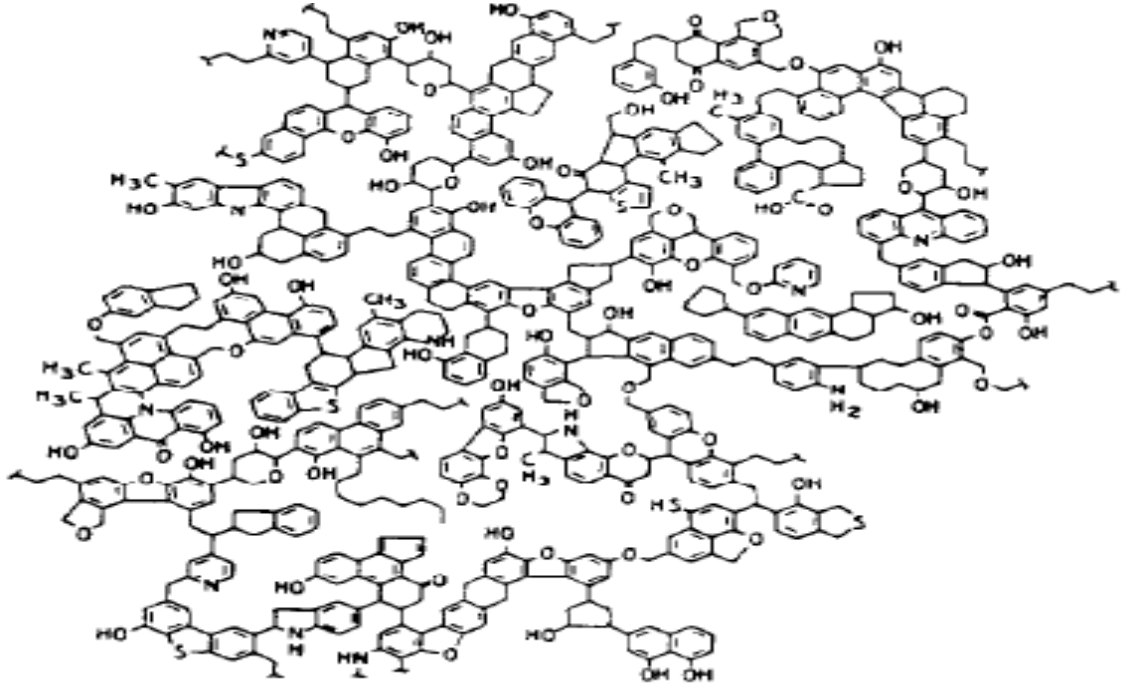


Şekil 2.3 Kömürleşme döngüsü (Speight 1983)

Kömür hemen hemen uçucu olmayan, çözünmez, kristal olmayan ve çeşitli yapıda ve boyutta organik moleküllerin oldukça kompleks karışımıdır. Kömür analiz edilmesi ve anlaşılması en zor olan en karmaşık yapıya sahip doğal maddelerden biridir. Her kömürün kendine özgü yapısı vardır. Her biri farklı jeolojik ve ısı süreçlere maruz kalmıştır. Bu farklılık kömürün jeokimyası ile kimyasal bileşimi arasında bağ kurulmasını zorlaştırmaktadır. Kömür başlıca karbon, hidrojen, oksijen, kükürt olmak üzere altmışa yakın element içerir ve çok sayıda farklı moleküllerin birleşmesinden oluşur. Kömürün bu bileşimini açıklayan kesin bir model bulunmamaktadır.

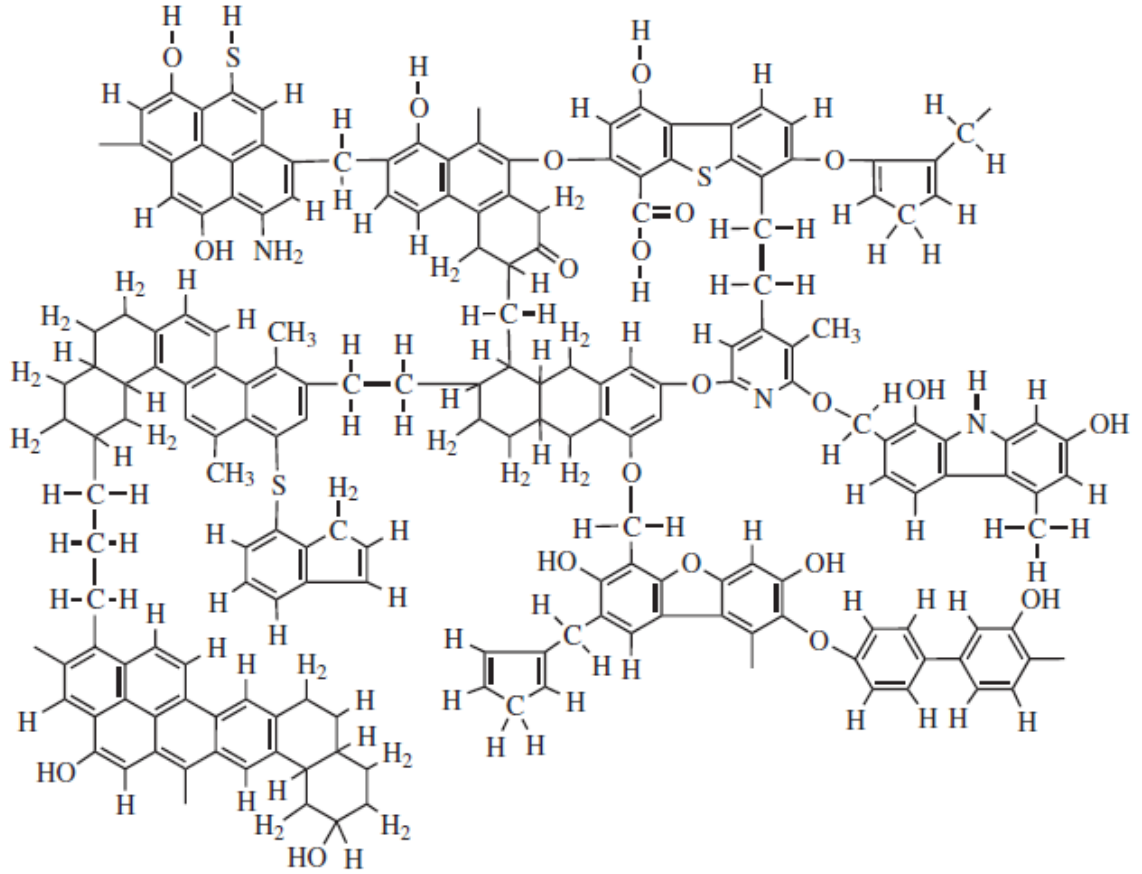
Belirli bir ranktaki kömürün kuramsal bir ortalama molekül karakteristiğini göstermesi gereken yapısal modellerdeki önceden bilinen düzenlerde yeni buluşları birleştirmek için girişimlerde bulunuldu. Shinn (1984), önerdiği kömür modeli ortalama 3-5 halkanın aromatik ve hidroaromatik yapısal birimlerinin makromolekülleri birleştirmek için kısa alifatik ve eter köprüleriyle çapraz bağlandıklarını varsaymaktadır (Şekil 2.4). Sadece boşlukların ve gözeneklerin içine yerleşmiş daha küçük moleküller ve fazla güçlü olmayan çapraz bağlı kömür bileşenleri, kömür parçaları açığa çıkarmak için çözücüler tarafından çözülürler. Aromatik yapıda bağlı bulunan karbon atomlarının oranı sıvılaşmayla artar ve eş zamanlı şekilde oksijen ve hidrojen içeriği azalır. Eş zamanlı olarak aromatik yapıların ortalama boyutunu düşük-uçuculu taş kömürü bölgesine kadar

yavaşça artar ve bu bölgeden sonra antrasitik kömür çeşitleriyle hızlı şekilde artar. Bu tür kömür modelleri epeyce tartışılmış ve ortalama molekülün kömürün moleküler ve yapısal çeşitliliğini temsil etmede tamamen uygunsuz olduğu kanısına varılmıştır (Berkowitz ve Ebert 1988).



Şekil 2.4 Yüksek uçuculu taş kömürünün yapısal modeli (Shinn 1984)

Hemen hemen evrensel nitelikte kabul gören kömür modeli üç boyutlu çapraz bağlanmış makromoleküllerin güçlü bağ yapısına sahip polinükleer aromatik ağlar topluluğudur. Bu model taşkömürü için Wiser modelinde (Şekil 2.5) temsil edilmiş ve geniş kabul görmüştür. Bu modelde kömürde büyük polimer yapısına benzer karbonlu moleküller örneklendirilmiştir.



Şekil 2.5 Taş kömürünün makromoleküler ağ modeli (Wiser 1978)

2.2 Kömür Petrografisi

Kömür organik bileşenlerin ve minerallerin karışmasıyla oluşan çok kompleks heterojen yapıya sahiptir. Organik gruplar, petrograflar tarafından analiz edilir ve tanımlanır. Kömür petrografisi kömür bileşenlerinin morfolojik ve optik özelliklerinin diğer kömür karakteristikleri ile olan ilişkilerini inceler. Kömür petrografisi kömürün kalitesini belirlemede kimyasal özellikler temel alınarak yapılan kömür sınıflandırılmalarına ek olarak jeolojik özelliklere sahiptir. Petrografi kömürlerin sınıflandırılmasında kullanılabilir.

Kömür çıplak gözle ya da mikroskop altında detaylı incelendiğinde farklı kütleler, agregatlar ve değişik organik madde katmanları görülür. Kömür rankı arttıkça kömür içerisindeki bitki parçalarını tanımlamak zorlaşır. Turbalarda ve düşük ranklı kömürlerde ana bitki parçalarının bileşenleri net bir şekilde tespit edilebilir. Yüksek

ranklı kömürler sıkışma ve diğer süreçlerde büyük yapısal değişime uğramalarına rağmen bitkisel yapıların kalıntıları mikroskop altında görülebilir.

2.2.1 Litotipler

Litotipler, kömür damarlarının çoğu bitki parçalarının küçük ve büyük kısımlarının heterojen olarak yığılmasıyla oluşur. Bu bitki parçaları gömülmeden önce atmosferdeki oksijen ile etkileşim göstererek bozunur. Hümik asit olarak bilinen organik bileşik sınıfı bu bozunmanın karakteristik ürünüdür. Bu şekilde turbadan hümik kömür denilen kömür meydana gelir.

Bazı kömürler alg, bitki sporları ve ince taneli organik parçaların homojen yığılmasıyla oluşur. Bu tip maddeler genellikle aneorobik veya oksijence fakir ortamda çöker. Daha sonra fermentasyona veya çürümeye uğrayıp farklı sınıfta organik ürünler oluşur. Bu tür kömürlere sapropelik kömür denir. Sapropelik kömürler doğada sınırlıdır. Homojen birikmeyle oluşan bu kömürlerin doğada çok yaygın bulunan hümik kömürlerden farklı kimyasal ve fiziksel özellikleri vardır.

Taş kömürleri çıplak gözle incelendiğinde litotip denilen farklı bantlardan oluştuğu görülür. Taş kömürleri el örnekleri üzerinde incelenirse dört sınıf madde gözlenir (Dinçer vd. 1998).

- a) Vitren : İnce, homojen, siyah bant olup camsı yapıda ve 3-10 mm kalınlığındadır.
- b) Füzen : Yumuşak, ince bant olup tozlaşabilir ve odun kömürüne benzer.
- c) Düren : Siyah, homojen, çok sert kömür bandıdır.
- d) Klaren : Genellikle çok ince vitren bantları içerir ve ipek parlaklığındadır.

2.2.2 Maseraller

Kömürler mikroskopta incelendiğinde maseral denilen küçük organik grupların yığını görülmektedir. Maseraller, kayalardaki minerallere benzerler ama minerallerin aksine

sabit kimyasal bileşimi veya belirli kristal yapıları yoktur. Maseraller kaynak maddelerine, morfolojilerine, oluşum niteliğine, kimyasal bileşim benzerliğine, iç yapısına, oksijen içeriğine, renklerine, ışığı yansıtma yeteneklerine, kömürleşme derecelerine göre nitelendirilir (Hessley vd. 1986).

Yaygın olarak kullanılan maseral sınıflandırılması Stopes-Heerlen sistemidir. Bu sistem maseralleri başlıca optik özellikleri ve kimyasal reaktivitelerini temel alarak, üç gruba ayırmaktadır.

Vitrinit grubu maseraller odun, ağaç gövdesi ve diğer bitki damarlarının kömürleşmesi sonucu oluşur. Kömürleşme derecelerine göre renkleri değişmektedir. Yansıyan ışıktaki renkleri taş kömüründe açık gri iken antrasit de beyaz renktedir.

En yaygın maseral grubu olan liptinit (eksinit) grubu, bitkilerdeki reçine, spor, polen, akrilik reçine gibi maddelerden oluşur. Uçucu madde oranı yüksek olup karbon oranı düşüktür. Diğer iki maseral gruba göre hidrojen içeriği daha fazla iken ışık yansıtma derecesi daha düşüktür. Diğer maseral grup inertinit grubudur. Hidrojen oranı az, karbon oranı yüksektir. Işığı yansıtma derecesi diğer iki maseral gruptan yüksektir (Özpeker ve Kural 1988). Yansıyan ışıktaki beyaz renkte olup üç maseral grup arasında en az hidrojen oranına ve en çok karbon oranına sahiptir. Vitrinit grubunu oluşturan benzer dokulardan meydana gelir. Gömülmeden önce turba bataklıklarında oksitlenmiş veya bitki dokularının yanması sonucu oluşmuştur (Karayığit ve Kural 1988).

Bu üç maseral grubun ayrıntılı maseral adları, kaynakları ve önemli özellikleri çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Maserale grupların kaynakları ve özellikleri (Petrakis ve Grandy 1980)

Maserale Grup	Maserale	Kaynak	Grup Özellikleri
Vitrinit	Telinit	Odun	Kömürün en önemli bileşenidir. Hızlı hidrojenize olur, kolay oksidasyona uğrar. Nispeten oksijenle zengindir.
	Kollinit		
Liptinit (eksinit)	Resinit	Bitki Reçinesi	Karbonize edildiğinde azami miktarda yan ürün verir.
	Kütinit	Yaprak Kütikülleri	
	Sporinit	Spor ve Polenler	%25'ten fazla uçucu olan kömürlerde hızlıca hidrojenize olur.
	Alginit	Algler	
İnertinit	Sklerotinit	Fungi Kalıntıları	
	Mirinit Makrinit	Protoplazmadaki Tanecikli Maddeler	Nispeten inerttir. Kolayca hidrojenize ve okside olmaz.
	Semifüsinit	Gömülmeden önce oksidasyona uğramış odun	Kokta önemli katkıdır.

2.2.3 Mikrolitotipler

Kömürdeki mineraller mikroskobik ölçekte incelendiğinde bantlardan ve katmanlardan oluştuğu gözlenir. Her katman ya tek maserale gruptan ya da değişik maserale grupların karışmasından oluşmaktadır. Bu katmanları oluşturan maserallerin doğal bağına mikrolitotipler denir. Mikrolitotiplerin sınıflandırılmasının minimum mikrolitotip kalınlığı 50 mikron ve minimum maserale oranı %5'tir.

Üç maserale grubun yedi kombinasyonu çizelge 2.2'de gösterilmiştir. Bu kombinasyon ana mikrolitotip gruplarını ifade etmektedir.

Çizelge 2.2 Kömür Mikrolitotip Bileşenleri (Stach vd. 1982)

Mikrolitotip	Mikrolitotip Grubu	Bileşenler (%)
Tek Maseralli Mikrolitotipler	Vitrit	Vitrinit> %95
	Liptit	Liptinit> %95
	İnertit	İnertinit> %95
İki Maseralli Mikrolitotipler	Klarit	Vitrinit+Liptinit> %95
	Dürit	İnertinit+Liptinit> %95
	Vitrinertit	Vitrinit+İnertinit> %95
Üç Maseralli Mikrolitotipler	Düroklarit	Vitrinit> İnertinit+Liptinit
	Klarodürit	İnertinit> Vitrinit+Liptinit
	Vitrinertoliptit	Liptinit> Vitrinit+İnertinit

2.2.4 Maserall yansıması

Yansıma değeri, gelen ışığın yansıyan ışığa oranı olarak ifade edilir. Bu oran arttıkça kömürleşme derecesi artar. Yansıma değeri kömürleşme derecesinin ve ana kayanın petrol-gaz üretiminin belirlenmesinde uygulanır (Ünalın 2010). Yansıma değeri yağ imersiyon şartlarında monokromatik ışık kullanılarak hassas fotometrede ölçülür. Her maseralin yansıma değeri ölçülebilse de yansıma çalışmalarının büyük kısmı büyük ve homojen vitrinit bileşenler üzerine yoğunlaşmaktadır.

2.2.5 Mineraller

Kömür çeşitli amaçlar doğrultusunda iki sınıf maddeden oluştuğu kabul edilir. Bunlardan ilki organik bileşenler veya maseraller, diğeri ise çeşitli mineraller ve diğeri inorganik bileşenlerdir. Kömürdeki inorganik maddelere mineral madde olarak bahsedilir. Kömürlerin değerlendirilmesinde oluşan problemlerin çoğu maseral gruplardan ziyade mineral maddelerden kaynaklanır. Mineral, kömür yandığında uçucu

bileşenlerin ve kül oluşumuna neden olan kömürdeki inorganik maddedir. Bir maddenin kömür olarak sınıflandırılması için prensip olarak mineral madde oranının %50'den az olması gerekmektedir. Kömürdeki mineral oranı arttıkça kömürün kalitesi azalır. Mineral madde temel olarak üç farklı bileşen türünden oluşmaktadır.

- a) Kömür gözeneklerindeki su içerisindeki çözünmüş tuzlar ve diğer inorganik maddeler
- b) Kömür maserallerindeki organik bileşenlerle beraber bulunan inorganik elementler
- c) Ayrı inorganik parçacıklar (kristal veya kristal olmayan)

Kömürden en yaygın bulunan mineraller kuvars, kil mineraller (özellikle kaolinit, illit, montmorillonit) feldspatlar, siderit, kalsit, dolomit gibi karbonatlar ve pirit gibi sülfid mineralleridir. Bu ve diğer mineraller çizelge 2.3'te verilmiştir. Bunlar çeşitli yollarla meydana gelirler. Bazıları doğrudan turba bataklığına yıkanıp sürüklenirler, bazıları orijinal organik kalıntının yanı sıra bitki dokuları içinde kristal kütleler (pitolitler) olarak oluşurlar. Bazıları ise sünger spikülleri gibi bataklık organizmalarından türeyen iskelet bileşenler olarak oluşurlar. Mineraller ya organik madde biriktiğinde ya da gömüldükten kısa süre sonra turba gözeneklerindeki sulardaki reaksiyonlarla veya çökme işlemleriyle de oluşabilirler. Bu durumdan farklı olarak kömürleşme derecesinin ilerlemesi esnasında veya sonrasında suyu kömürdeki çatlaklar ve yarıkların içinden süzerek ortaya çıkabilirler.

Karbonatlar, killer ve sülfidler gibi kömürdeki çoğu mineraller; organik madde gibi kömür yakıldığında parçalanırlar. Mineral parçanın bazı bileşenleri kısa analizde uçucu madde ile kaçarlar ve küldeki bu minerallerin bir kalıntısını bırakırlar. Organik maddede bulunan birkaç element karbonattaki karbon ve oksijen, piritteki kükürt, kil minerallerdeki hidrojen ve oksijen gibi bazı mineralleri de içerir. Doğru yöntemler uygulanmazsa (Örneğin, piritik kükürt ve sülfat kükürdü içeriği ayrı belirlenirse) elementel analizler kömürdeki organik maddenin bileşimini her zaman yansıtmayabilir.

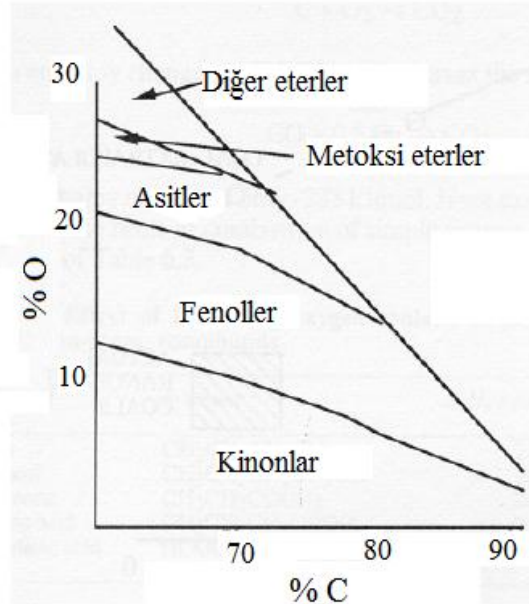
Çizelge 2.3 Kömürde bulunan başlıca mineraller (Ward 2002)

Mineraller	Kimyasal Bileşim	Mineraller	Kimyasal Bileşim
Silikatlar		Karbonatlar	
Kuvars	SiO ₂	Kalsit	CaCO ₃
Kalsedon	SiO ₂	Aragonit	CaCO ₃
Kil mineralleri		Dolomit	CaMg(CO ₃) ₂
Kaolinit	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Ankerit	(Fe,Ca,Mg)CO ₃
İllit	K _{1.5} Al ₄ (Si _{6.5} Al _{1.5})O ₂₀ (OH) ₄	Siderit	FeCO ₃
Klorit	(MgFeAl) ₆ (AlSi) ₄ O ₁₀ (OH) ₈	Sülfatlar	
Simekitit	Na _{0.33} (Al _{1.67} Mg _{0.33})Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	Jips	CaSO ₄ .2H ₂ O
Feldispat	KAlSi ₃ O ₈ NaAlSi ₃ O ₈ CaAl ₂ Si ₂ O ₈	Anhidrit	CaSO ₄
		Barit	BaSO ₄
Turmalin	Na(MgFeMn)3Al6B3Si6O27(OH) ₄	Fosfatlar	
Analsim	NaAlSi ₂ O ₆ .H ₂ O	Apatit	Ca ₅ F(PO ₄) ₃
kliniptolit	(NaK) ₆ (SiAl) ₃₆ O ₇₂ .20H ₂ O	Krandalit	CaAl ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₅ .H ₂ O
Höylandit	CaAl ₂ Si ₇ O ₁₈ .6H ₂ O	Monazit	(Ce,La,Th,Nd)PO ₄
Sülfidler		Zenotim	(Y,Er)PO ₄
Pirit	FeS ₂	Diğerleri	
Markasit	FeS ₂	Rutil	TiO ₂
Galen	PbS	Zirkon	ZrSiO ₄
		Kromit	(Fe,Mg)Cr ₂ O ₄
		Götit	Fe(OH) ₃

2.3 Kömür Rankı ve Sınıflandırılması

Kömür, başlangıçtaki organik maddelerin kömüre dönüşüm derecesi olan rank ile sınıflandırılır. Kömür rankı arttıkça dönüşüm derecesi de artar. Kömürün endüstriyel karakteristiriğiyle bağıntısı olan rank önemli bir parametredir. Örneğin, kömürün kalorifik değeri rankla bağlantılıdır. Yüksek ranklı kömürlerin kalorifik gücü de (ısı gücü) yüksektir. Kömürleşme arttıkça kömür yapısındaki aromatiklerin oranı artarken alifatiklerin oranı azalır. Aromatiklik artışı ile hidrojen ve oksijen içeriği azalır. Antrasit bir sonraki kömürleşmeye uğrarsa grafit olarak sınıflandırılır. Saf grafit, karbonun en aromatik halidir ve hidrojen içermez. Rank, aynı zamanda kömür yataklarından petrol ve doğal gaz üretimi için belirleyici role sahiptir. Rank, fiziksel ve kimyasal özellikleri farklı olan kömürlerin sınıflandırılmasında kullanılır.

Elementel bileşim de rank ile değişir. Düşük ranklı kömürün (%80'den az C içeren) hidrojen içeriği karbon içeriğinin artmasıyla ya sabit kalır ya da çok az miktarda azalır. %80'den fazla karbon içeren kömürlerde ise karbon içeriğinin artmasıyla oksijen içeriği önemli ölçüde azalır. Değişim oranının etkisi ile oksijen içeren fonksiyonel yan gruplar da kömür rankına göre değişir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 Kömür rankına bağlı olarak oksijen fonksiyonel gruplarının çeşitliliği (Schobert 1990)

Oksijen; düşük ranklı kömürlerde karboksil asit, eter ve fenolden kinonlara kadar sınıflandırılan çeşitli fonksiyonel yan gruplar olarak bulunur. Rank artmasıyla eter ve karboksil asit grubu azalır ve fenolün baskın olmasıyla orta ranklı kömür oluşur. Sonuçta yüksek ranklı kömürde oksijen, fenol ve kinon formlarında mevcuttur.

Bitki biyopolimerlerinin turba ve kömüre dönüşmesinde mikroorganizmalar rol oynasa da basınç ve sıcaklık kömürleşme derecesini kontrol eden başlıca etkenlerdir. Kömür rankı ile kömürün yaşı arasında tutarlı şekilde ilişki kurulamaz. Tersiyer kömürlerden daha az yaşa sahip karbonifer kömürler vardır. Kömür yaşı ile rank arasında bağ kurulamaması farklı kömürlerin gömülme derinliği, ısı maruziyeti ve ısı maruziyeti süresi gibi farklı özelliklere sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Gömülme derinliği kömür rankıyla ilişkilidir ve bölgesel jeotermal gradiyent etkilerini yansıtır.

Kömürleşme derecesini tanımlamak için nem ve uçucu madde içeriği, yansıtma, kalorifik değer, organik karbon, hidrojen, oksijen içeriği gibi birçok parametre kullanılır. Tüm kömürleşme sınıflarını tek bir parametre ile belirlemek mümkün değildir. Nem içeriği kömürleşmenin ilk aşamasında hızlı şekilde değişir ve çoğu zaman turba, linyit ve alt bitümlü kömürü birbirinden ayırmak için kullanılır. Yüksek ranklı kömürlerde nem içeriği değişimi daha azdır. Dolayısıyla bu parametre yüksek ranklı kömürleri sınıflandırmada kullanılamaz. Vitrit yansıtması, sert kömürlerin sınıflandırılmasında yaygın şekilde kullanılır. Yüksek ranklı kömürlerde vitrit yansıtması, aromatik yapının yoğunluğu nedeniyle yüksektir.

Kömür yapısındaki çeşitli kimyasal bileşenler ve bu bileşenlerin özellikleri çeşitli metotlarla sınıflandırılabilir. Ticari kömür sınıflandırılmasında en yaygın kullanılan, Amerikan Test ve Malzemeler Derneği (ASTM) sınıflandırmasıdır (Çizelge 2.4). Bu sınıflandırmada kömürün üst ısı değeri, uçucu madde, sabit karbon içeriği ile kekleşme özellikleri esas alınmıştır. Kömür linyit, alt bitümlü kömür, bitümlü kömürü ve antrasit olmak üzere dört sınıfa ayrılmıştır. ASTM sınıflandırılması dışında İngiliz NCB, Alman (Ruhr), SEYLER, ALPERN, ISO sınıflandırmaları mevcuttur.

Çizelge 2.4 ASTM kömür sınıflaması (Anonymous 1984)

Sınıf	Gruplar	Sabit karbon, % (dmmf)		Uçucu madde, % (dmmf)		Üst ısı değeri (dmmf, Btu/lb)		Kekleşme özelliği
		≥	<	>	≤	≥	<	
Antrasit	Meta-antrasit	98	-	-	2	-	-	Kekleşmez
	Antrasit	92	98	2	8	-	-	
	Semi- antrasit	86	92	8	14	-	-	
Bitümlü kömür	Düşük uçuculu	78	86	14	22	-	-	İyi kekleşir
	Orta uçuculu	69	78	22	31	-	-	
	Yüksek uçuculu-A	-	-	-	-	13000	14000	
	Yüksek uçuculu-B	-	-	-	-	13000	14000	
						11500	13000	
	Yüksek uçuculu-C	-	-	-	-	10500	11500	Kekleşir
Alt bitümlü kömür	Alt bitümlü-A	-	-	-	-	10500	11500	Kekleşmez
	Alt bitümlü-B	-	-	-	-	9500	10500	
	Alt bitümlü-C	-	-	-	-	8300	9500	
Linyit	Linyit-A	-	-	-	-	6300	8300	Kekleşmez
	Linyit-B	-	-	-	-	-	6300	

*(Eşitlikler bünye nemi içeren kömürdeki değerleri göstermektedir.)

Açıklamalar:

Kuru, mineral-maddesiz (dmmf) bazda sabit karbon = $100 (FC-0,15S) / (100-(M+1,08A+0,55S))$

Kuru, mineral-maddesiz (dmmf) bazda uçucu madde = $100- FC (dmmf)$

Nemli, mineral-maddesiz (dmmf) bazda üst ısı değeri = $100 (BTU-50S) / (100-1,08A+0,55S)$

Kısaltmalar:

Btu : Üst ısı değeri, Btu/lb

FC : Sabit karbon, %

VM : Uçucu madde, %

M : Nem, %

A : Kül, %

S : Kükürt, %

2.4 Kömürün Sıvılaştırılması

Kömürün sıvılaştırılması kömürden doğrudan veya dolaylı olarak sıvı yakıt ve kimyasal maddelerin üretilmesi işlemidir.

Birçok bilim adamı ve mühendis kömürün sıvılaştırılmasının gelecekte sıvı ulaşım yakıt arzını karşılamak zorunda olacağına inanmaktadır. Kömürün sıvılaştırılması makromoleküler grupların damıtılabilir küçük hidrokarbon moleküllere dönüşmesini içermektedir. Shinn (1984), kömürün sıvılaştırılmasının üç aşamasında makromoleküllerin yapısındaki değişiklikleri, şekil 2.7’deki gibi göstermiştir.



Şekil 2.7 Sıvılaştırma sırasında kömürün yapısındaki değişimler (Shinn 1984)

Bu model yapısı %11 oksijen içermekte ve toplam oksijenin %35'i eter-oksijen bağlarında bulunmaktadır.

Shinn modeli, önceki çalışmalara benzer olsa da sıvılaştırma ve analitik çalışmalarla elde edilen bulgulara uyumlu olup mevcut organik kısmı en gerçekçi temsil eden modeldir (Ross vd. 1987). Önceki modellere benzer olarak bu modelde kömürdeki organik yapılar sınırlı olup mineral maddeler ihmal edilmiştir. Shinn, kömürün yapısındaki heterojen yapıların kömürün yapısını ve davranışlarını tam anlamıyla anlaşılmasının önüne geçtiğini düşünmektedir.

Kömürün sıvılaştırılması genellikle sadece petrol kaynaklarının hazırda mevcut olmaması durumlarda uygulanabilir olarak görülmektedir. II. Dünya Savaşı öncesinde ve sırasında Almanya, İngiltere ve birçok ülkede yoğun şekilde kullanılmıştır. 1950'lerin başlarında Güney Afrika'da kömürden sıvı yakıt üretmek için büyük ölçekte işletme kurulmuştur. 1970'lerde yaşanan petrol krizleriyle petrol fiyatları artmış ve kömürün sıvılaştırılmasına yönelik çok sayıda araştırma yapıp pilot tesisler inşa edilmiştir.

Kömür, kimyasal olarak karbon bakımından zengindir. Hidrojen içeriği ham petrol ve sıvı petrol ürünlerine göre azdır (Çizelge 2.5).

Çizelge 2.5 Sıvı yakıtların ve hidrokarbonların içerikleri

Yakıt	Mineral maddesiz, külsüz (% ağırlıkça)				
	C	H	O	S	N
Tipik ham petrol	86	11	0,7	1,5	0,5
Fuel oil	86	13,4	0,2	0,3	0,1
Benzin	85	15	0	0,1	0
Taş kömürü	78	5,7	11,6	3,3	1
Alt bitümlü kömür	71,9	6,1	20,2	0,6	1
Benzen	92,3	7,7	0	0	0
Naftalin	93,7	6,3	0	0	0

Kömür, aynı zamanda çok sayıda istenilmeyen mineral madde de içerir. Kömürün

doğrudan sıvılaştırılmasında en pahalı kalemlerden biri hidrojen maliyetidir. Hidrojen üretimi ticari santrallerdeki tüm maliyetin % 15-40'lık kısmını oluşturmaktadır (Derbyshire 1988). Herhangi bir ticari proseste hidrojenin sağlanması gerekmektedir. Bu da ikinci bir gazlaştırma tesisinde fazladan kömürün kullanılmasını gerektirebilir. Artan hidrojen gereksinimi işletme maliyetlerini de arttırmaktadır. Mevcut fosil yakıt kaynakları arasında en düşük hidrojen ve damıtılmış sıvı içeriğine sahip olan kömürden benzin üretmek için yaklaşık %8 oranında hidrojen eklemek gerekmektedir. Kömürün sıvılaştırılması proseslerinde ağırlıkça yaklaşık %10-15 hidrojen içeren sıvı bileşimler oluşur (Wu ve Storch 1968).

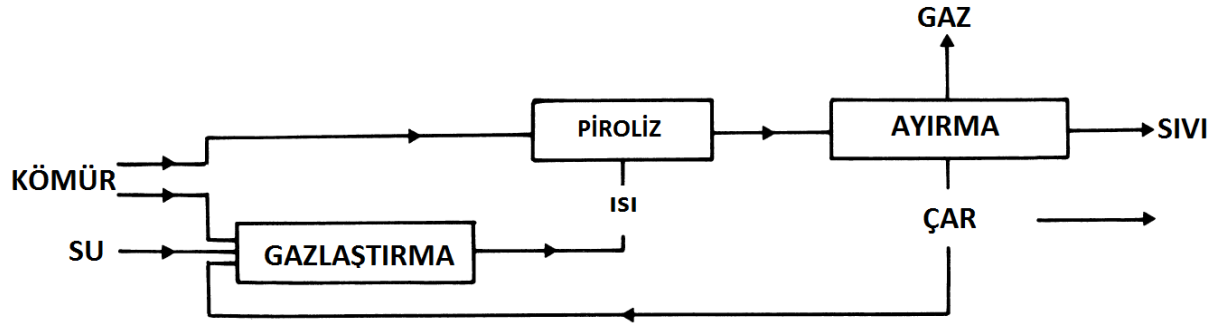
Kömürün H/C oranını arttırmak ve prostesten mineral maddeleri uzaklaştırmak için uygulanan üç yöntem vardır. Bunlar piroliz, doğrudan ve dolaylı sıvılaştırma.

2.4.1 Piroliz

Kömürün sıvılaştırılmasında kullanılan en eski yöntem olan piroliz yöntemi prensipte kok kömürü ve kok kömürü yan ürünlerini elde etmeye yarayan yöntemlere benzemektedir. Bu yöntemler; uçucu bileşenleri serbest bırakmak için kırılmış veya toz haline getirilmiş kömürün retortta, havasız ortamda, azot ve hidrojen atmosferinde sıcaklık etkisiyle parçalanmasını içerir (Şekil 2.8). İşlemin ana ürünleri; çıkarılan ve ayrıştırılan katran, gaz, buhar ve çardır. Gaz ve çar, proses veya diğer endüstriyel işlemler için ısı üretimi sağlamak için kullanılır. Katran genellikle ham petrol fraksiyonları üretimi için saflaştırılır.

Piroliz işlemi, basınç altında yapılan kriting prosesi olan hidropirolizi ve kömürün hidrojen basınçlı atmosferde piroliz edildiği flaş pirolizi içerir. Kömürün pirolizi genellikle yavaş ve hızlı ısıtma şeklinde yapılır. Yavaş ısıtma, sıvı hidrokarbon ürünlerin aşırı ayrışmasının artmasına neden olur. Bu yüzden kömür, kok kömür üretiminde kullanılan karbonizasyon işlemlerinden farklı olarak yüksek ısıya daha hızlı getirilir. İnce kömür taneciklerinin ani ısınmasını içeren flaş piroliz, piroliz bazlı sıvılaştırma yöntemleri arasında en iyi katran verimi sağlamasına rağmen bir ton kömürün sıvılaştırılmasından elde edilen sıvı ürün verimi diğer metotlardan azdır.

Su-gaz reaksiyon prosesi kullanılarak, pirolizden elde edilen çarın gazlaştırılmasından hidrojen elde edilebilir (Ward 2002).

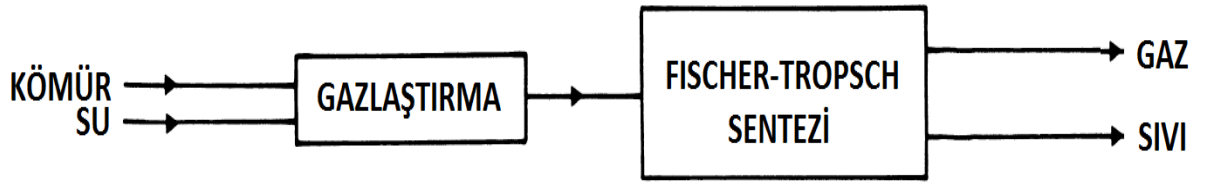


Şekil 2.8 Kömür pirolizinin akış şeması

2.4.2 Dolaylı sıvılaştırma

Kömürün dolaylı sıvılaştırılmasında kömür, 1300 K veya daha yüksek sıcaklıkta karbonmonoksit ve hidrojen içeren sentez gazı üretmek için buharın ve oksijenin varlığında gaz haline getirilir (Şekil 2.9). Bu sentez gazı yabancı maddelerden arındırılıp katalizör varlığında sıvı yakıtlara dönüştürülür. Kömürün dolaylı sıvılaştırılmasında değişik katalizör ve işlem şartları kombinasyonu ile araç yakıtları, metanol, oktan yükseltici ve kimyasalları kapsayan kükürt ve azot içermeyen ürünler ortaya çıkar. Sentez gazının araç yakıtlarına dönüştürülmesi Fischer-Tropsch Sentezi (F-T) olarak da bilinir. F-T olarak bilinen katalitik reaksiyonlar serisi kömürün gazlaştırılmasından elde edilen sentez gazının geniş çeşitlilikteki organik ürünlere dönüştürülmesi için kullanılır. Reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklık, basınç gibi faktörler ve kullanılan katalizörün yapısına bağlı olarak metanol, alkol, parafin mumu ve çeşitli hidrokarbon yakıtlar üretmek mümkündür. Güney Afrika Sasaolburg'taki sıvılaştırma tesisinin temelini F-T oluşturmaktadır.

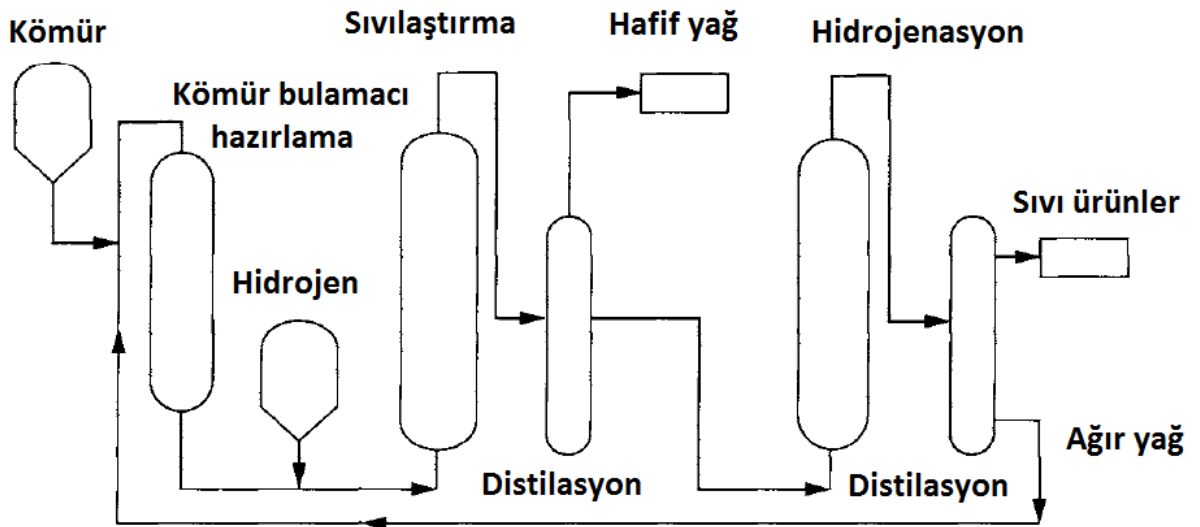
Güney Afrika'daki tesiste kömür geleneksel Lurgi basınçlı veya benzer gazlaştırıcılarda oksijen ve buhar kullanılarak ilk önce gazlaştırılır. Gaz; su, toz, hidrojen sülfür ve diğer atıklardan arındırılır. F-T reaksiyonlarına dayanan iki farklı dönüşüm proseslerinden birine gönderilir. Dizel yakıt ve ağır akaryakıt prosesleri için uygun ürünlere dönüştürülür.



Şekil 2.9 Kömürün dolaylı sıvılaştırmasının akış şeması

2.4.3 Doğrudan sıvılaştırma

Kömürün doğrudan sıvılaştırılması sentez gazı ($\text{CO} + \text{H}_2$) üretilmeden katı kömürün sıvı ürünlere dönüştürülmesini içerir. Kömürün doğrudan sıvılaştırılmasının akış şemasında (Şekil 2.10) gösterildiği gibi kömür, kömürün kurutulduğu ve çöktürüldüğü kömür bulamacı hazırlama prosesine nakledilir. Kömür bulamacı oluşturmak için hidrojen verici çözücü kömürden elde edilen devir yağı ile karışır. Kömür bulamacı kömürün hidrojenle yüksek ısı ve basınçta (katalizör de kullanılabilir) bir veya birçok yüksek basınçlı reaktörde sıvılaştırıldığı prosese pompalanır. Sıvılaştırma ürünü distilasyon işlemiyle ayrılır. Ağır yağ (kalıntı) ve bir bölüm hafif gaz yağı, çözücü hidrojenasyona uğrar ve hidrojen verici çözücüye aktarılır (Kabe vd. 2004).



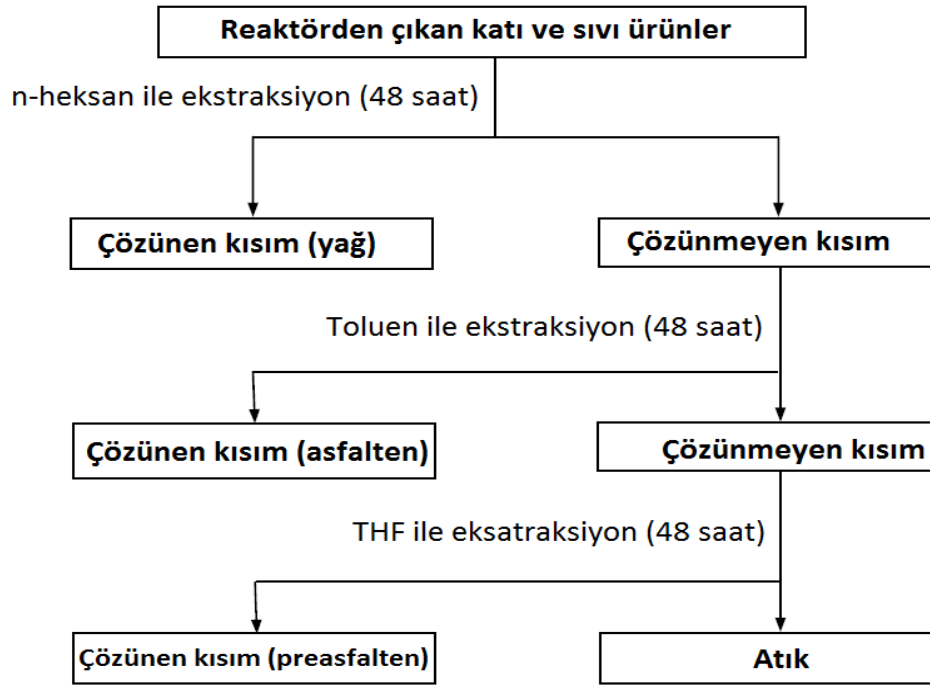
Şekil 2.10 Kömürün doğrudan sıvılaştırılmasının akış şeması

Hidrojenasyon, H/C oranını artırmayı ve sisteme hidrojen ekleyerek kömürü sıvı yakıtlara dönüştürmeyi içerir. İşlemdeki ilk adım, kömürün organik maddesinin, en azından bir parçasını sıcak kömür katran yağı gibi uygun bir çözücünde çözünmesidir. Çözücü kömüre hidrojenini verir ya da hidrojen gazı kullanılarak sisteme doğrudan hidrojen eklenebilir. Hidrojen, katalizör varlığında yüksek sıcaklık ve basınçta kömür ile çözücü karışımına eklenir. Tepkimeye girmeyen katı tanecikler ve mineral kalıntılar çıkarılır ve çözücünden yarı-katı veya sıvı hidrokarbon ürün ayrıştırılarak çözücü yeniden kullanılabilir.

Kuru-külsüz temel olarak kömürden elde edilen sıvı ürün oranı diğer sıvılaştırma yöntemlerinden elde edilen oranlardan fazladır. Doğrudan sıvılaştırma da bir ton yüksek oranda reaktif maseral (vitrinit ve liptinit) içeren kömür başına en iyi verim elde edilir. Fakat oksijen, azot, klor ve kükürt gibi elementler hidrojenle birleşme eğilimine girerler ve sıvılaştırma işleminin etkinliğini düşürürler.

Hidrojenasyon sonucu elde edilen sıvı ürünlerin fraksiyonlara ayrılması için kullanılan değişik yöntemler vardır.

Hu vd. (2008), taş kömürünün direk sıvılaştırılması işleminde reaktörden çıkan katı ve sıvı ürünler art arda Soxhlet ekstraksiyonu ile yağ, AS ve PAS olarak fraksiyonlara ayırmıştır (Şekil 2.11). Reaktörden alınan katı ve sıvı ürünler ilk olarak n-heksan ile Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutularak çözünen kısım yağ olarak alınmıştır. Çözünmeyen kısım toluen ile Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutularak çözünen kısım asfalten olarak alınmış, çözünmeyen kısım THF ile Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutularak çözünen kısım preasfalten olarak alınmış, çözünmeyen kısım ise atığı oluşturmuştur.



Şekil 2.11 Hidrojenasyon ürünlerinin fraksiyonlara ayrılması (Hu vd. 2008)

Çözücü ekstraksiyonu; kömürün istenilen bölümünün, istenilmeyen bölümünden ayrılmasını sağlar. Çözücü ekstraksiyonu ile piritin yapısında bulunan kükürdün de dahil olduğu inorganik maddelerin neredeyse tamamı giderilir. Aynı zamanda kömürün yapısındaki bazı ağır metaller de giderilir. Çözücü ekstraksiyonu sonucu elde edilen ürün katı karbonlu madde neredeyse hiç kül içermez. Bu madde karbon fiber, karbon köpük, karbon yakıt hücreleri, yakıt katkıları, nükleer santraller için gerekli grafit, zift katkıları gibi maddelerin hammaddesidir. Çözücü ekstraksiyonu maliyeti düşürülebilirse daha az etkili olan ağır ortam ayırma ve köpük flotasyon gibi geleneksel temiz kömür metotlarıyla rekabet edebilir.

2.4.4 Çözücü, katalizör ve ön işlem etkisi

Çözücüler, hidrojen verici özelliğinden ve kömürü çözmesinden dolayı kömürün sıvılaştırılmasında çok önemlidir. Katı kömür genellikle kömür bulamacı olarak taşındığından kömürün sıvılaştırılmasında çözücü gereklidir. Sıvılaştırmanın ekonomikliğini arttırmak için, kullanılan çözücü miktarının azaltılması gerekir. Çözücü/kömür oranı ne kadar az olursa reaktör hacim etkinliği daha yüksek olacaktır.

Bu da kömür bulamacı viskozitesi arttırıp taşımayı zorlaştıracaktır. Çözücü/kömür oranı kömür bulamacı viskozitesini ve reaktörlerin verimini dengede tutacak şekilde optimize edilmelidir. Çözücü karakteristiği reaksiyon hızını ve ürün seçiciliğini etkilemektedir. Hidrojen verici çözücü uygulanmıyorsa radikaller kondenzasyon reaksiyonu ile kararlı hale getirilir. Bileşenlerin aromatikliği azalır. Hidroaromatikler olmadığında hidrojen verici olarak fenol gibi zayıf çözücüler türer. Bu bileşenler hidrojenini kaybeder ve düşük çözünürlükte istenmeyen geriye dönük yapıya yatkındır. Sıvılaşma proseslerinde genellikle hidrojen kaynağı olarak hidrojen gazı, çözücü, kömür ve ağır asfalt, preasfalt, atıklar gibi kömür türevi maddeler kullanılır.

Tetralin gibi naften halkalı çözücüler çoğunlukla donör çözücü olarak görev yaparlar halbuki metilnaftalin gibi iki veya daha fazla aromatik halkalı, alifatik yapılara sahip olanlardan daha fazla miktarda kömür çözerler. Çünkü kömür çoğunlukla yoğunlaştırılmış aromatik yapı içerir. Dekalin gibi naftenik çözücüler tetralinden ve metilnaftalinden daha az hidrojen verir ve kömürü çözerler. Tetralin hidrojen verici olup elde edilen sıvı ürünlerden kolay ayrılabilir. Bu özelliklerinden dolayı tetralin, laboratuvar çalışmalarında kullanılan çeşitli çözücüler arasında en çok tercih edilen çözücüdür (Angelova vd. 1989).

Sakata vd. (1990), kömürün doğrudan sıvılaştırılmasında piren ve floranten donör olmayan saf çözücüler ile elde edilen yağ verimi, donör çözücü olan tetrahydroflorantenden elde edilenden azdır. Tetrahydrofloranten ve piren karışımında yüksek yağ verimi elde edilmiştir. Donör olmayan çözücülerin kömür taneciklerini şişirip hidrojen verici çözücülerin kömürde dağılımını kolaylaştırdığına inanılmaktadır.

Sakanishi (1998), yaptığı çalışmada donör olmayan antrasen veya kreozot yağları çözücülerin Mo katalizörü eşliğinde sıvılaştırılmasını incelemiş hidrojen verici çözücü olan tetralinden daha fazla dönüşüm sağlanmıştır.

Katalizörler, kömürlerin sıvılaştırılmasında kraking, hidrojenasyon gibi reaksiyon hızlarının arttırılması için sıkça kullanılır. Reaksiyonu istenilen ürün yönünde kaydırıp ürün verimini arttıracak ve daha ekonomik hale getirecektir. Katalizör kullanılması

hidrojen tüketimini azaltmaya yardımcı olmaktadır. Kömürlerin çoğu önemli miktarda pirit ve demir oksit gibi mineral içerirler. Bu mineraller bazı proseslerde katalizör görevi görürler. Düşük maliyetli, çevre dostu pirit (FeS_2), troilit (FeS), pirotin (Fe_{1-x}S), demir oksit, demir sülfat, demir hidroksit gibi demir içerikli katalizörler üzerine yaygın şekilde çalışmalar yapılmaktadır.

Mochida vd. (2000), geri dönüşüm ve tekrar kullanılma özellikli daha yüksek aktifliğe sahip katalizörler üzerine çalışmışlardır. Karbon siyahı nano partiküllerle desteklenen NiMo, FeMo tipi katalizörler yüksek distilasyon verimi sağlamıştır.

Liu vd. (1996), FeS katalizörünün kömüre emdirilmesi ile sıvılaşmayı incelemiştir. Bu kapsamda kömür Na_2S çözeltisiyle karıştırılıp FeCl_3 çözeltisi ilave edilmiştir. Daha sonra yıkama, süzme ve kurutma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde katalizör kömüre etkin şekilde yayılmış ve yüksek kömür dönüşümü sağlanmıştır.

Hulston vd. (1996), nikel asetat ve amonyum heptamolibdat sulu çözeltileri ile ıslatılan kahverengi kömürün sıvılaştırılmasından, çözücü kullanılmadan %92 gibi yüksek dönüşüm sağlandığını gözlemlemişlerdir.

Karacan (2004), yaptığı çalışmada çözücü olarak tetralinin kullanıldığı 4/1 çözücü/kömür oranına sahip Beypazarı ve Tunçbilek kömürlerini UV ışınları etkisi ile TiO_2 , ZnO ve ZnCl_2 katalizörleri eşliğinde sıvılaşmasını incelemiştir. TiO_2 ve ZnO katalizörleri her iki kömürde çözünürlüğü azaltıcı etki yaparken ZnCl_2 tuzunun kömüre emdirilmesi ile gerçekleştirilen sıvılaşmada Beypazarı linyitinden elde edilen sıvı verimi artmıştır.

Kömürlerin mineral madde içeriğinin düşürülmesi amacıyla bazı ön işlemlere tabi tutulurlar. Kömür içeriğindeki kül ve inorganik kükürt bileşenlerin giderilmesi için genellikle deminarilize edilirler.

Yağmur vd. (2003), Ca^{++} ve Mg^{++} gibi toprak alkali metallerinin giderilmesi için 1 N HCl ile önışlem görmüş Beypazarı, Tunçbilek ve Zonguldak taş kömürünün tetralinde

8/1 çözücü/kömür oranında mikrodalga enerjisi etkisi ile sıvılaştırılmasını incelemişlerdir. Tüm kömürlerde yağ, AS ve toplam sıvı verimi azalırken, Beypazarı ve Tunçbilek kömüründe PAS verimi artmıştır.

Kömürlerin şişirilmesinde kullanılan çözücüler zayıf bağları kırabilir ve büyük gözenekler oluşup porozite artabilir. Sıvılaşma ürünlerinin verimleri kömürün şişirilmesinde kullanılan çözücüye bağlıdır.

Shui vd. (2009), yaptığı çalışmada kömürün tetralin ve NMP (N-Metil-2-Pirolidon) ile şişirilmesinin sıvılaşmaya etkisini incelemiştir. NMP ile şişirilmiş kömürlerin sıvılaştırılmasında kömür dönüşümü ve yağ veriminde olumlu etkisi olmamıştır. Tetralin ile şişirilmiş kömürlerin sıvılaştırılmasında kömür dönüşümü ve yağ verimi artmıştır.

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Kömürlerin tetralinde mikrodalga enerji ve UV ışınları ile sıvılaştırma mekanizmalarının kesikli zaman modelleri kullanılarak belirlenmesinde Şimşek (1997) ve Söğüt (1997) yaptıkları çalışmalardan elde ettikleri deneysel veriler kullanılmıştır.

1) Şimşek (1997), yaptığı çalışmada çözücü olarak tetralinin kullanıldığı 4/1 ve 8/1 çözücü/kömür oranına sahip Beypazarı, Muğla-Yatağan, Bolu-Göynük, Tunçbilek, Soma-Merkez ve Zonguldak kömürlerinin %100 güçte çalışan 2,45 Ghz frekansı olan mikrodalga fırınında 10 dakika süreyle hidrojenasyonu inlemiştir. Elde edilen sıvı ürünler asfaltenler, preasfaltenler ve yağlar olmak üzere fraksiyonlara ayrılmıştır. Mikrodalga enerji etkisiyle elde edilen sıvı ürün verimleri çizelge 3.1-3.12’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 4/1 çözücü/kömür oranına sahip Bolu-Göynük kömüründen elde edilen sıvı ürünlerin süreyle değişimi

Süre (dk)	%Yağ (kkt)	%Asfalten (kkt)	%Preasfalten (kkt)	%Dönüşüm (kkt)
0	0	0	0	0
2	4,91	2,2	3,32	10,43
4	5,23	2,34	3,51	11,08
6	6,02	2,45	3,74	12,21
8	7,52	2,94	4,01	14,74
10	4,36	2,18	3,27	9,81

Çizelge 3.2 4/1 çözücü/kömür oranına sahip Beypazarı kömüründen elde edilen sıvı ürünlerin süreyle değişimi

Süre (dk)	%Yağ (kkt)	%Asfalten (kkt)	%Preasfalten (kkt)	%Dönüşüm (kkt)
0	0	0	0	0
2	4,27	3,07	2,66	10
4	6,45	4,21	3,71	14,37
6	7,42	4,92	3,92	16,26
8	9,54	4,445	3,45	17,44
10	7,03	3,37	3,21	13,61

Çizelge 3.3 4/1 çözücü/kömür oranına sahip Muğla-Yatağan kömüründen elde edilen sıvı ürünlerin süreyle değişimi

Süre (dk)	%Yağ (kkt)	%Asfalten (kkt)	%Preasfalten (kkt)	%Dönüşüm (kkt)
0	0	0	0	0
2	3,39	4,52	1,13	9,04
4	7,62	5,08	1,41	14,11
6	5,08	2,88	1,97	9,93
8	4,52	2,26	1,13	7,91
10	3,11	2,26	1,13	6,5

Çizelge 3.4 4/1 çözücü/kömür oranına sahip Tunçbilek kömüründen elde edilen sıvı ürünlerin süreyle değişimi

Süre (dk)	%Yağ (kkt)	%Asfalten (kkt)	%Preasfalten (kkt)	%Dönüşüm (kkt)
0	0	0	0	0
2	4,15	2,84	2,58	9,6
4	5,85	3,77	3,07	12,69
6	7,46	4,11	3,97	15,36
8	6,95	3,45	3,35	13,75
10	5,41	2,84	2,58	10,83

Çizelge 3.5 4/1 çözücü/kömür oranına sahip Soma-Merkez kömüründen elde edilen sıvı ürünlerin süreyle değişimi

Süre (dk)	%Yağ (kkt)	%Asfalten (kkt)	%Preasfalten (kkt)	%Dönüşüm (kkt)
0	0	0	0	0
2	5,08	2,66	2,42	10,16
4	5,67	3,15	2,66	12,48
6	4,11	1,94	2,18	8,23
8	3,63	1,45	1,69	6,77
10	1,69	1,42	1,69	4,80

Çizelge 3.6 4/1 çözücü/kömür oranına Zonguldak kömüründen elde edilen sıvı ürünlerin süreyle değişimi

Süre (dk)	%Yağ (kkt)	%Asfalten (kkt)	%Preasfalten (kkt)	%Dönüşüm (kkt)
0	0	0	0	0
2	4,45	1,64	1,87	7,96
4	4,92	1,87	3,28	10,07
6	6,33	2,34	4,69	13,36
8	7,21	2,81	4,22	14,24
10	1,88	1,64	2,23	5,75

Çizelge 3.7 8/1 çözücü/kömür oranına sahip Bolu-Göynük kömüründen elde edilen sıvı ürünlerin süreyle değişimi

Süre (dk)	%Yağ (kkt)	%Asfalten (kkt)	%Preasfalten (kkt)	%Dönüşüm (kkt)
0	0	0	0	0
2	4,99	2,55	3,48	11,02
4	5,32	2,6	3,58	11,5
6	6,12	2,75	3,75	12,62
8	7,72	2,98	4,1	14,8
10	8,35	3,14	4,31	15,8

Çizelge 3.8 8/1 çözücü/kömür oranına sahip Beypazarı kömüründen elde edilen sıvı ürünlerin süreyle değişimi

Süre (dk)	%Yağ (kkt)	%Asfalten (kkt)	%Preasfalten (kkt)	%Dönüşüm (kkt)
0	0	0	0	0
2	4,35	3,15	2,75	10,25
4	6,55	4,31	3,71	14,57
6	8,95	4,92	4,02	17,89
8	11,21	4,92	4,45	20,58
10	13,55	4,92	4,45	22,92

Çizelge 3.9 8/1 çözücü/kömür oranına sahip Muğla-Yatağan kömüründen elde edilen sıvı ürünlerin süreyle değişimi

Süre (dk)	%Yağ (kkt)	%Asfalten (kkt)	%Preasfalten (kkt)	%Dönüşüm (kkt)
0	0	0	0	0
2	3,44	4,49	1,13	9,06
4	7,67	5,11	1,44	14,22
6	8,21	6,15	1,53	15,89
8	10,95	6,25	2,47	19,67
10	11,3	6,25	2,57	20,12

Çizelge 3.10 8/1 çözücü/kömür oranına sahip Tunçbilek kömüründen elde edilen sıvı ürünlerin süreyle değişimi

Süre (dk)	%Yağ (kkt)	%Asfalten (kkt)	%Preasfalten (kkt)	%Dönüşüm (kkt)
0	0	0	0	0
2	4,21	2,95	2,58	9,74
4	5,92	3,77	3,15	12,84
6	7,95	4,25	3,95	16,15
8	9,87	4,38	4,21	18,46
10	11,35	4,38	4,21	19,94

Çizelge 3.11 8/1 çözücü/kömür oranına sahip Soma-Merkez kömüründen elde edilen sıvı ürünlerin süreyle değişimi

Süre (dk)	%Yağ (kkt)	%Asfalten (kkt)	%Preasfalten (kkt)	%Dönüşüm (kkt)
0	0	0	0	0
2	5,15	2,77	2,42	10,34
4	5,76	3,41	2,66	11,83
6	7,91	4,45	4,36	16,72
8	10,4	3,97	3,97	18,34
10	15,48	3,41	2,1	20,99

Çizelge 3.12 8/1 çözücü/kömür oranına Zonguldak kömüründen elde edilen sıvı ürünlerin süreyle değişimi

Süre (dk)	%Yağ (kkt)	%Asfalten (kkt)	%Preasfalten (kkt)	%Dönüşüm (kkt)
0	0	0	0	0
2	4,58	1,7	1,87	8,15
4	4,98	1,87	3,34	10,19
6	6,48	2,47	4,71	13,66
8	7,48	2,58	3,75	13,81
10	7,56	2,65	2,45	12,66

2) Söğüt (1997), yaptığı çalışmada 5/1 çözücü/kömür oranındaki Beypazarı-Çayırhan linyitinin oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta tetralinde mikrodalga fırınında 120 saat süreyle 30, 60, 90, 120, 150, 180 Watt UV ışık kaynağı gücünde hidrojenasyonunu inlemiştir. Elde edilen sıvı ürünler asfaltenler, preasfaltenler ve yağlar olmak üzere fraksiyonlara ayrılmıştır. 30, 60, 90, 120, 150, 180 Watt UV ışık kaynağı güçlerinde sıvı ürün ve fraksiyonlara dağılımının tepkime süresi ile değişimi Çizelge 3.13-3.18’de verilmiştir.

Çizelge 3.13 Sıvı ürün ve fraksiyonlara dağılımının tepkime süresi ile değişimi (30 Watt)

Tepkime süresi (saat)	% Sıvı ürün (kkt)	% Preasfalten (kkt)	% Asfalten (kkt)	% Yağ (kkt)
24	11,15	3,98	1,49	5,68
48	16,62	3,58	3,98	9,06
72	21,80	4,28	3,29	14,23
96	23,39	3,88	4,48	15,03
120	24,79	5,77	6,06	12,95

Çizelge 3.14 Sıvı ürün ve fraksiyonlara dağılımının tepkime süresi ile değişimi
(60 Watt)

Tepkime süresi (saat)	% Sıvı ürün (kkt)	% Preasfalten (kkt)	% Asfalten (kkt)	% Yağ (kkt)
24	13,04	3,78	1,30	7,96
48	17,02	5,47	2,79	8,76
72	18,57	5,97	3,04	9,56
96	19,91	4,48	3,88	11,55
120	24,59	6,47	5,38	12,74

Çizelge 3.15 Sıvı ürün ve fraksiyonlara dağılımının tepkime süresi ile değişimi
(90 Watt)

Tepkime süresi (saat)	% Sıvı ürün (kkt)	% Preasfalten (kkt)	% Asfalten (kkt)	% Yağ (kkt)
24	16,03	2,99	1,09	11,95
48	19,41	2,89	1,99	14,53
72	27,87	4,28	2,69	20,90
96	34,04	4,98	5,27	23,79
120	40,61	5,57	11,25	23,79

Çizelge 3.16 Sıvı ürün ve fraksiyonlara dağılımının tepkime süresi ile değişimi
(120 Watt)

Tepkime süresi (saat)	% Sıvı ürün (kkt)	% Preasfalten (kkt)	% Asfalten (kkt)	% Yağ (kkt)
24	18,02	4,18	3,88	9,96
48	23,39	5,67	6,67	11,05
72	28,75	5,38	5,85	17,52
96	32,55	5,47	6,57	20,51
120	35,04	5,97	3,48	25,51

Çizelge 3.17 Sıvı ürün ve fraksiyonlara dağılımının tepkime süresi ile değişimi
(150 Watt)

Tepkime süresi (saat)	% Sıvı ürün (kkt)	% Preasfalten (kkt)	% Asfalten (kkt)	% Yağ (kkt)
24	11,45	2,89	1,79	6,77
48	21,30	3,88	2,99	14,43
72	23,79	4,88	3,28	15,63
96	34,74	6,87	2,69	25,18
120	36,73	8,26	5,77	22,70

Çizelge 3.18 Sıvı ürün ve fraksiyonlara dağılımının tepkime süresi ile değişimi
(180 Watt)

Tepkime süresi (saat)	% Sıvı ürün (kkt)	% Preasfalten (kkt)	% Asfalten (kkt)	% Yağ (kkt)
24	11,75	3,39	2,59	5,77
48	16,13	4,18	3,88	8,07
72	20,90	5,17	4,68	11,05
96	34,04	6,37	7,37	20,30
120	37,83	7,76	9,26	20,81

3.2 Yöntem

3.2.1 Kalman Filtreleme yöntemi

Kalman filtresi Amerikan matematiksel sistem teoristi Rudolf Emil Kalman tarafından 1960 yılında ortaya konulmuştur.

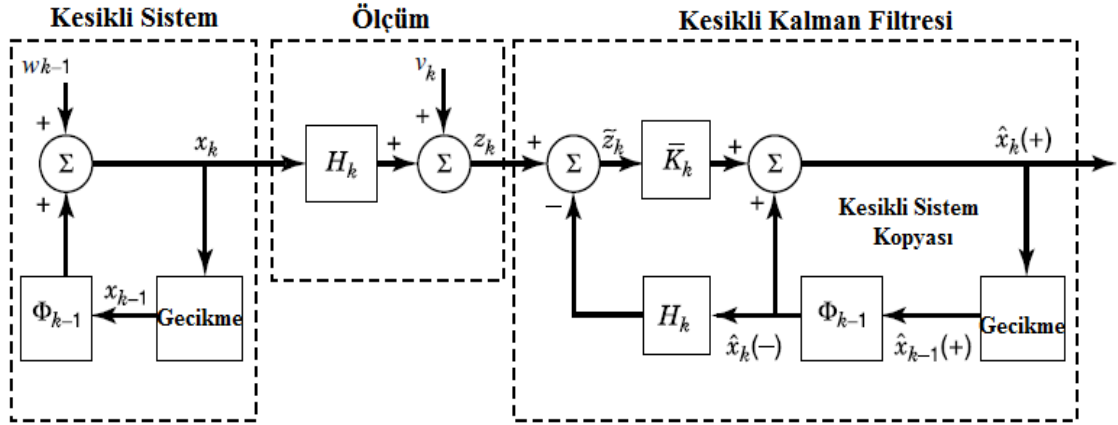
Teorik olarak Kalman filtresi, son olarak beyaz gürültü tarafından bozulan durumla lineer ilişkisi olan ölçümleri kullanarak beyaz gürültü tarafından bozulan lineer dinamik sistemin anlık durumunu tahmin etme problemi olan lineer-kuadratik tahminleyicisidir. Beyaz gürültü, frekans spektrumu içerisinde sabit güç seviyesine sahip gürültüdür.

Pratik olarak istatistiksel tahmin teori tarihindeki en büyük buluşlardan biridir. İnsanoğlunu çok sayıda uygulamayı bu buluş sayesinde gerçekleştirmiş ve elektronik sistemlerin oluşturulmasında silikon kadar kaçınılmaz hale gelmiştir. Sürekli üretim prosesleri, uçaklar, gemiler ve uzay araçları gibi kompleks dinamik sistemlerin kontrolü için en çok tercih edilen birincil uygulamadır. Dinamik bir sistemi kontrol etmek için öncelikle neler olduğu bilinmelidir. Bu tür uygulamalarda kontrol edilmesi istenilen her değişkenin ölçülmesi mümkün değildir. Kalman filtresi dolaylı ölçümlerden kaynaklanan eksik verilerden sonuç çıkarma imkanı sağlar. Kalman filtresi insanların sel esnasında nehirlerin akışı ve gök cisimlerinin yörüngeleri gibi insanların kontrol edemediği dinamik sistemlerin gelecekteki gidişatını tahmin etmede de kullanılır. Kalman filtreleme yönteminin yaygın olarak kullanıldığı alanlar;

- Kimyasal tesislerde proses kontrolünde basınç, sıcaklık, akış hızı, gaz analiz tahmininde
- Nehir sistemlerinde sel tahminlerinde su seviyesinin, yağmur ölçeğinin tahmininde
- Uzay araçlarında rota uygulamalarında radar ve görüntüleme sistemlerinde
- Navigasyon ölçmelerinde, GPS sistemlerinde, otomatik pilotlarda,
- 3 boyutlu modellemelerde
- Belirli makro ekonomi, zaman serilerinde
- Sismik verilerin analizinde, deprem tahminlerinde
- Hava raporlarının tahminleri vb. birçok alanda kullanılmaktadır.

Kalman filtresi üç ana aşamadan oluşmaktadır. Bunlar filtreleme (Filtering), düzgünleştirme (Smoothing) ve öngörme (Forecasting)'dir. Somut bir tanım veya incelenecek problem tipleri için, aşağıdaki durumu göz önünde bulundurulabilir. Elimizde sinyal $x_1(t)$ ve gürültü $x_2(t)$ var. Sadece $y(t) = x_1(t) + x_2(t)$ toplamı gözlemlenmektedir. $y(t_0), \dots, y(t)$ ' yi gözlemlediğimizi ve değerlerini tam olarak bildiğimizi varsayalım. $t_1 < t$ ise düzgünleştirme problemi, $t_1 = t$ ise filtreleme problemi, $t_1 > t$ ise öngörme problemi olarak ifade edilir.

Kalman filtresi bilinen periyod parametrelerinden bilinmeyen periyod parametrelerini az sayıda ölçme periyodu ile durum değişkenlerini minimum varyansla tahmin edebilir. Hesaplanan değerler geri besleme ile düzeltilir. Kesikli zaman Kalman tahminleyicisi şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Kesikli zaman Kalman filtresi akış şeması (Grewal ve Andrews 2001)

Burada;

$$X_k = \varphi_{k-1} X_{k-1} + W_{k-1}, \quad \text{Sistem Dinamik Modeli} \quad (3.1)$$

$$Z_k = H_k X_k + V_k, \quad \text{Ölçüm modeli} \quad (3.2)$$

$$\hat{X}_k(+) = [I - \bar{K}_k H_k] P_k(-), \quad \text{Sistem durum vektörü kestirimi} \quad (3.3)$$

$$\hat{X}_k(-) = \varphi_{k-1} \hat{X}_{k-1}(+) \quad \text{Sistem durum vektörü kestirimi} \quad (3.4)$$

güncellemesi

$$\bar{K}_k = [P_k(-) H_k^T [H_k P_k(-) H_k^T + R_k]^{-1}] \quad \text{Kalman kazanç matrisi} \quad (3.5)$$

$$P_k(-) = \varphi_{k-1} P_{k-1}(+) \varphi_{k-1}^T + Q_{k-1} \quad \text{Kestirim hata kovaryansı} \quad (3.6)$$

$$P_k(+) = [I - \bar{K}_k H_k] P_k(-) \quad \text{Kestirim hata kovaryansı} \quad (3.7)$$

güncellemesi

Kalman fitresi, işlemi bir çeşit geri-besleme kontrol ile tahmin eder. Bazı zamanlarda işlem durumu tahmin eder ve ölçü biçiminde geri-besleme edinir. Kalman filtre denklemleri zaman güncelleme ve ölçüm güncelleme olarak iki grupta toplanabilir. Zaman güncelleme denklemlerinde sistem ve hata kovaryans kestiriminin bir sonraki

durumu hesaplanır. Ölçüm güncelleme denklemlerinde ise hesaplanan değerler geri-besleme ile düzeltilir ve bir sonraki adım için sistem durum kestirimi yapar. Kalman filtresi denklemler Eşitlik (3.8-3.12)'de verilmiştir.

Zaman güncelleme denklemleri,

$$\hat{x}_k^- = A\hat{x}_{k-1} + Bu_{k-1} \quad (3.8)$$

$$P_k^- = AP_{k-1}A^T + Q \quad (3.9)$$

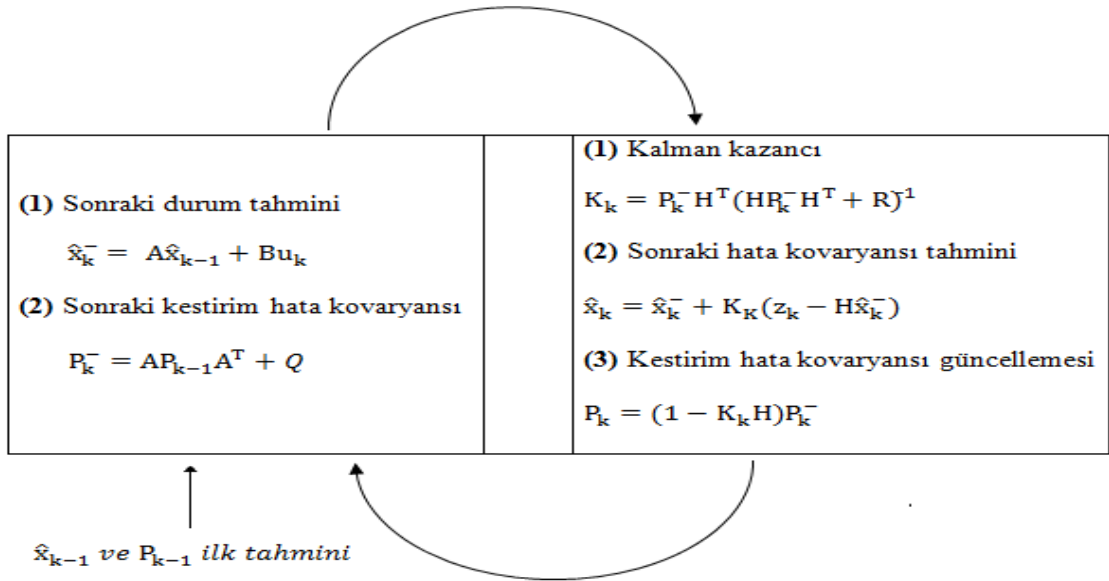
Ölçüm güncelleme denklemleri,

$$K_k = P_k^- H^T (HP_k^- H^T + R)^{-1} \quad (3.10)$$

$$\hat{x}_k = \hat{x}_k^- + K_k(z_k - H\hat{x}_k^-) \quad (3.11)$$

$$P_k = (1 - K_k H)P_k^- \quad (3.12)$$

Her zaman ve ölçüm güncellemesinden sonra işlem yeni P_k^- kestirimi tahmini veya tasarlanması için kullanılan önceki P_k kestirimi ile işlem tekrarlanır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Kalman filtresinin işleyişi (Welch ve Bishop 2006)

Önerilen mekanizmaların, deneysel verilere uygunluğu ve tepkime hız sabitlerinin hesaplanmasında, MATLAB'da (ver 7.11, The MathWorks Inc. Natick, MA, USA) kullanılan Kalman filtresi Ek 1'de verilmiştir.

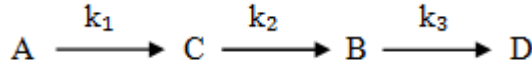
3.2.2 Kömürlerin tepkime mekanizmaları

Bu çalışmada farklı çözücü/kömür oranlarında UV ışık ve mikrodalga enerji kaynakları kullanılarak tetralinde sıvılaştırılan kömürler için 10 değişik tepkime modeli denenmiş ve bu modeller aşağıda verilmiştir. Kömürün sıvılaştırılması üzerine yapılan mekanizma çalışmaları için kullanılan deneysel verilerde (Şimşek (1997), Söğüt (1997)) sıvılaşma sonucu elde edilen ürünler preasfaltenler (PAS), asfaltenler (AS) ve yağlar olmak üzere üç gruba ayrılmıştır. Bundan dolayı önerilen mekanizmalar A (kömür), B (asfalten), C (preasfalten) ve D (yağ) tepkime basamaklarını içermektedir.

Önerilen ilk 5 model, Şimşek'in (1997) kömürlerin sıvılaşma mekanizmaları üzerine önerdiği modeller ile aynıdır.

Model 1:

Bu model, kömürün (A) seri tepkimelerle preasfaltenlere (C), asfaltenlere (B) ve yağlara (D) dönüştüğünü öngörmektedir.



Burada bütün ardışık tepkimelerin birinci dereceden ve tersinmez olduğu kabul edilmiştir. Bu modele göre tepkime hız ifadeleri (3.13), (3.14), (3.15) ve (3.16) denklemleri ile ifade edilebilir.

$$\frac{dA}{dt} = -k_1 A \quad (3.13)$$

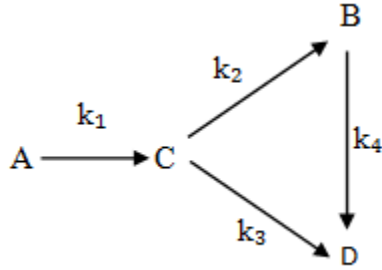
$$\frac{dB}{dt} = k_2 C - k_3 B \quad (3.14)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_1 A - k_2 C \quad (3.15)$$

$$\frac{dD}{dt} = k_3 B \quad (3.16)$$

Model 2:

Bu model, birinci modele ek olarak preasfaltenlerden (C), yağların oluşumunu içermektedir.



Bu modele göre tepkime hız ifadeleri (3.17), (3.18), (3.19) ve (3.20) denklemleri ile ifade edilebilir.

$$\frac{dA}{dt} = -k_1 A \quad (3.17)$$

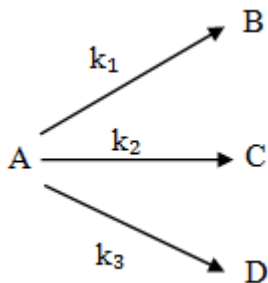
$$\frac{dB}{dt} = k_2 C - k_4 B \quad (3.18)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_1 A - (k_2 + k_3) C \quad (3.19)$$

$$\frac{dD}{dt} = k_3 C + k_4 B \quad (3.20)$$

Model 3:

Bu model, kömürden (A) paralel reaksiyonlarla asfaltenlerin (B), preasfaltenlerin (C) ve yağların (D) oluşumunu öngörmektedir.



Bu modele göre tepkime hız ifadeleri (3.21), (3.22), (3.23) ve (3.24) denklemleri ile

ifade edilebilir.

$$\frac{dA}{dt} = -\theta A \quad (3.21)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1 A \quad (3.22)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_2 A \quad (3.23)$$

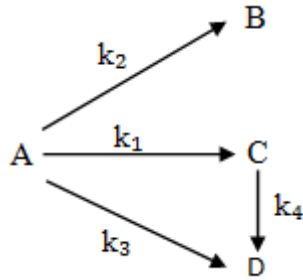
$$\frac{dD}{dt} = k_3 A \quad (3.24)$$

Burada,

$$\theta = k_1 + k_2 + k_3 \quad (3.25)$$

Model 4:

Bu model Model 3'e ek olarak preasfaltenlerden (C) yağların (D) oluşumunu içermektedir.



Bu modele göre tepkime hız ifadeleri (3.26), (3.27), (3.28) ve (3.29) denklemleri ile ifade edilebilir.

$$\frac{dA}{dt} = -\theta A \quad (3.26)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_2 A \quad (3.27)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_1 A - k_4 C \quad (3.28)$$

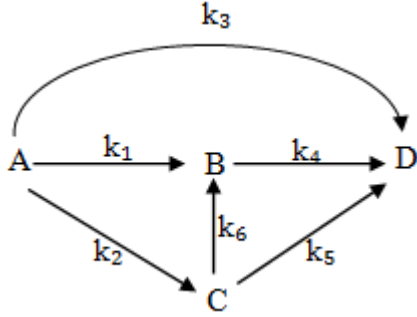
$$\frac{dD}{dt} = k_3 A + k_4 C \quad (3.29)$$

Burada,

$$\theta = k_1 + k_2 + k_3 \quad (3.30)$$

Model 5:

Bu model, Model 4'e ek olarak preasfaltenlerden (C) asfaltenlerin (B) ve asfaltenlerden yağların (D) oluşumunu öngörmektedir.



Bu modele göre tepkime hız ifadeleri (3.31), (3.32), (3.33) ve (3.34) denklemleri ile ifade edilebilir.

$$\frac{dA}{dt} = -\theta A \quad (3.31)$$

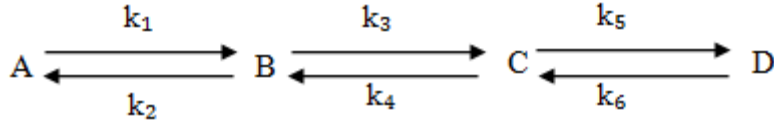
$$\frac{dB}{dt} = k_1 A + k_6 C - k_4 B \quad (3.32)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_2 A - (k_5 + k_6) C \quad (3.33)$$

$$\frac{dD}{dt} = k_3 A + k_4 B + k_5 C \quad (3.34)$$

Burada,

$$\theta = k_1 + k_2 + k_3 \quad (3.35)$$

Model 6:

Bu modelde, Shui vd. (2008) çalışmasında önerdiği modelden farklı olarak kömürden (A), asfaltin (B) oluşmamasına ek olarak yağın (D), preasfaltenden (C) oluşumunun gözlemlenmesi için asfaltin ve preasfaltin basamakları yer değiştirilmiştir.

Bu model kömürden (A) asfaltinlerin (B), asfaltinlerden preasfaltinlerin (C) ve preasfaltinlerden yağların (D) tersinir oluşumunu öngörmektedir.

Bu modele göre tepkime hız ifadeleri (3.36), (3.37), (3.38) ve (3.39) denklemleri ile ifade edilebilir.

$$\frac{dA}{dt} = k_2B - k_1A \quad (3.36)$$

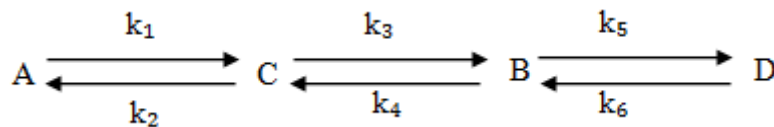
$$\frac{dB}{dt} = k_1A + k_4C - (k_2 + k_3)B \quad (3.37)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_3B - k_6D - (k_4 + k_5)C \quad (3.38)$$

$$\frac{dD}{dt} = k_5C - k_6D \quad (3.39)$$

Model 7:

Bu modelde, Shui vd. (2008) çalışmasında önerdiği modelden farklı olarak kömürden (A), asfaltin (B) oluşmamaktadır. Bu model kömürden (A) preasfaltinlerin (C), preasfaltinlerden asfaltinlerin (B), asfaltinlerden ise yağların (D) tersinir oluşumunu öngörmektedir.



Bu modele göre tepkime hız ifadeleri (3.40), (3.41), (3.42) ve (3.43) denklemleri ile ifade edilebilir.

$$\frac{dA}{dt} = k_1A + k_4B - (k_2 + k_3)C \quad (3.40)$$

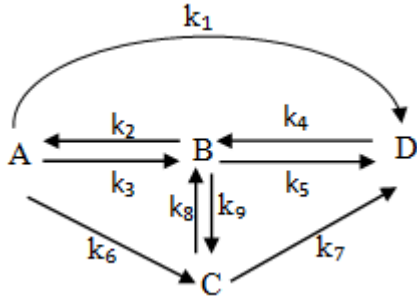
$$\frac{dB}{dt} = k_3C + k_6D - (k_4 + k_5)B \quad (3.41)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_1A + k_4B - (k_2 + k_3)C \quad (3.42)$$

$$\frac{dD}{dt} = k_5B - k_6D \quad (3.43)$$

Model 8:

Bu model 5. modelin tersinir basamaklar içeren halidir. Bu model kömürden (A) asfaltlenlerin (B), asfaltlenlerden preasfaltlenlerin (C) ve yağların (D) tersinir oluşumuna ek olarak kömürden yağların, preasfaltlenlerin ve preasfaltlenlerden yağların oluşumunu öngörmektedir.



Bu modele göre tepkime hız ifadeleri (3.44), (3.45), (3.46) ve (3.47) denklemleri ile ifade edilebilir.

$$\frac{dA}{dt} = k_2B - (k_1 + k_3 + k_6)A \quad (3.44)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_4D + k_8C + k_3A - (k_2 + k_5 + k_9)B \quad (3.45)$$

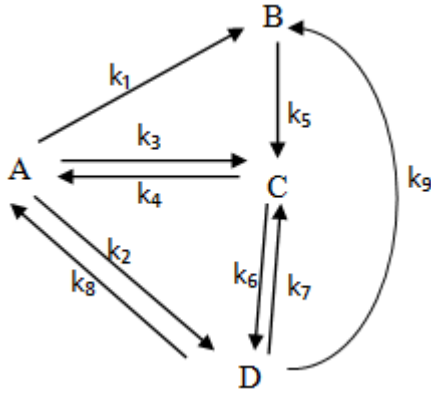
$$\frac{dC}{dt} = k_6A + k_9B - (k_7 + k_8)C \quad (3.46)$$

$$\frac{dD}{dt} = k_1A + k_5B + k_7C - k_4D \quad (3.47)$$

Model 9:

Şimşek (1997) ve Söğüt (1997) yaptığı çalışmalardan elde edilen deneysel veriler (Çizelge 3.1-3.18) incelendiğinde genel olarak yağ veriminde bir maksimumdan sonra azalma görülmektedir. Bundan dolayı model 9 ve 10'da yağın tersinir tepkimeler verdiği basamaklar bulunmaktadır.

Bu model kömürden (A) yağların (D) ve preasfaltenlerin (C); preasfaltenlerden yağların tersinir oluşumuna ek olarak kömürden asfaltenlerin (A), asfaltenlerden preasfaltenlerin ve yağlardan asfaltenlerin oluşumunu öngörmektedir.



Bu modele göre tepkime hız ifadeleri (3.48), (3.49), (3.50) ve (3.51) denklemleri ile ifade edilebilir.

$$\frac{dA}{dt} = k_4C + k_8D - (k_1 + k_2 + k_3)A \quad (3.48)$$

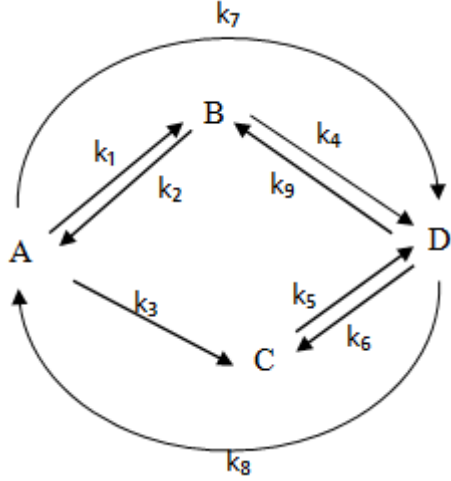
$$\frac{dB}{dt} = k_1A + k_9D - k_5B \quad (3.49)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_3A + k_5B + k_7D - (k_4 + k_6)C \quad (3.50)$$

$$\frac{dD}{dt} = k_2A + k_6C - (k_7 + k_8 + k_9)D \quad (3.51)$$

Model 10:

Bu model kömürden (A) asfaltlenlerin (B) ve yağların (D), asfaltlenlerden yağların, yağlardan preasfaltlenlerin (C) tersinir oluşumuna ek olarak kömürden preasfaltlenlerin oluşumunu öngörmektedir.



Bu modele göre tepkime hız ifadeleri (3.52), (3.53), (3.54) ve (3.55) denklemleri ile ifade edilebilir.

$$\frac{dA}{dt} = k_2B + k_8D - k_7A \quad (3.52)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1A + k_9D - (k_2 + k_4)B \quad (3.53)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_3A + k_6D - k_5C \quad (3.54)$$

$$\frac{dD}{dt} = k_7A + k_4B + k_5C - (k_6 + k_8 + k_9)D \quad (3.55)$$

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Tepkime Mekanizmalarına Çözücü/Kömür Etkisi

4.1.1 Tepkime mekanizmalarının 4/1 çözücü/kömür oranındaki kömürlere uyumu

Her bir model için elde edilen analitik çözümler, Şimşek (1997) 4/1 ve 8/1 çözücü/kömür oranına sahip altı Türk kömürünün hidrojenasyonundan elde ettiği deneysel verilere (Çizelge 3.1-3.6) ayrı ayrı uydurularak Kalman filtresi kullanılarak MATLAB (ver 7.11, The MathWorks Inc. Natick, MA, USA) bilgisayar programında 4/1 çözücü/kömür oranında tüm kömürler için tepkime hız sabitleri belirlenmiştir (Çizelge 4.2). 4/1 çözücü/kömür oranında kömürlerin sıvılaştırılmasında elde edilen deneysel veriler ile modellerden hesaplanan değerlerin kareleri farklarının toplamı Eşitlik (4.1)'de gösterildiği gibi hesaplanmış ve çizelge 4.1'de verilmiştir. 4/1 çözücü/kömür oranında altı Türk kömürünün modellerinden elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlar karşılaştırılmıştır (Şekil 4.1-4.60)

$$\sum_i (y_{m_i} - y_{e_i})^2 = (AS_m - AS_e)^2 + (PAS_m - PAS_e)^2 + (YA_m - YA_e)^2 \quad (4.1)$$

Burada,

y_{m_i} ve y_{e_i} = Modelden ve deneysel verilerden hesaplanan değerler

AS_m ve AS_e = Modelden ve deneysel verilerden hesaplanan asfaltten verimleri

PAS_m ve PAS_e = Modelden ve deneysel verilerden hesaplanan preasfaltten verimleri

YA_m ve YA_e = Modelden ve deneysel verilerden hesaplanan yağ verimleri

Çizelge 4.1 4/1 çözücü/kömür oranındaki kömürlerin sıvılaştırılmasında elde edilen deneysel veriler ile modelden hesaplanan değerlerin kareleri farklarının toplamı

Model	Kömür					
	Beyazarı	Bolu-Göynük	Muğla-Yatağan	Soma-Merkez	Tunçbilek	Zonguldak
1	252,6909	168,6965	200,3806	167,0796	203,8075	177,8862
2	243,0279	163,1538	198,7092	165,9206	197,6146	174,3639
3	106,3253	101,5042	168,7512	161,5657	113,2944	134,4502
4	106,4702	101,7448	169,0433	161,8755	113,4001	134,7894
5	106,7439	101,6799	169,4027	161,9881	113,6520	135,0754
6	241,4065	187,1616	188,1521	168,1705	200,4660	195,1435
7	254,6572	168,5849	200,8266	166,1997	204,4172	176,7124
8	24,9238	25,0706	36,2370	42,2089	24,8928	35,3893
9	24,1547	24,1956	35,5789	41,0966	24,0552	34,2767
10	24,0514	24,3345	43,8902	35,8570	24,0705	34,5640

Çizelge 4.2 4/1 çözücü/kömür oranında modellerden elde edilen tepkime hız sabitleri (dk^{-1})

Kömürler	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9
Beyazarı									
Model 1	0,0126	0,0137	0,0104						
Model 2	0,0129	0,0136	0,0148	0,0104					
Model 3	0,0055	0,0047	0,0100						
Model 4	0,0049	0,0055	0,0098	0,0101					
Model 5	0,0055	0,0051	0,0095	0,0101	0,0101	0,0100			
Model 6	0,0134	0,0118	0,0136	0,0092	0,0098	0,0100			
Model 7	0,0129	0,0116	0,0136	0,0090	0,0098	0,0100			
Model 8	0,0062	0,0110	0,0031	0,0099	0,0101	0,0029	0,0101	0,0100	0,0100
Model 9	0,0028	0,0074	0,0025	0,0108	0,0100	0,0102	0,0097	0,0114	0,0097
Model 10	0,0031	0,0110	0,0025	0,0102	0,0101	0,0097	0,0072	0,0114	0,0097

Çizelge 4.2 4/1 çözücü/kömür oranında modellerden elde edilen tepkime hız sabitleri (dk^{-1}) (devam)

Kömürler	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9
Bolu-Göynük									
Model 1	0,0102	0,0124	0,0102						
Model 2	0,0104	0,0124	0,0132	0,0102					
Model 3	0,0033	0,0047	0,0073						
Model 4	0,0049	0,0033	0,0070	0,0099					
Model 5	0,0032	0,0051	0,0069	0,0099	0,0098	0,0100			
Model 6	0,0097	0,0112	0,0125	0,0092	0,0100	0,0100			
Model 7	0,0105	0,0115	0,0124	0,0096	0,0098	0,0100			
Model 8	0,0036	0,0106	0,0015	0,0101	0,0100	0,0027	0,0100	0,0100	0,0100
Model 9	0,0015	0,0045	0,0024	0,0108	0,0100	0,0100	0,0100	0,0112	0,0100
Model 10	0,0016	0,0106	0,0023	0,0100	0,0100	0,0100	0,0044	0,0113	0,0101
Muğla-Yatağan									
Model 1	0,0065	0,0115	0,0102						
Model 2	0,0066	0,0115	0,0118	0,0102					
Model 3	0,0034	0,0017	0,0056						
Model 4	0,0018	0,0034	0,0055	0,0099					
Model 5	0,0035	0,0019	0,0053	0,0100	0,0097	0,0100			
Model 6	0,0079	0,0124	0,0119	0,0098	0,0098	0,0100			
Model 7	0,0067	0,0114	0,0115	0,0094	0,0100	0,0100			
Model 8	0,0014	0,0109	0,0008	0,0100	0,0100	0,0001	0,0100	0,0100	0,0102
Model 9	0,0003	0,0022	0,0002	0,0105	0,0102	0,0100	0,0101	0,0115	0,0099
Model 10	0,0013	0,0023	0,0012	0,0111	0,0101	0,0101	0,0024	0,0036	0,0109
Soma-Merkez									
Model 1	0,0059	0,0113	0,0100						
Model 2	0,0060	0,0113	0,0114	0,0100					
Model 3	0,0022	0,0024	0,0040						
Model 4	0,0025	0,0022	0,0039	0,0098					
Model 5	0,0022	0,0026	0,0037	0,0098	0,0098	0,0100			
Model 6	0,0060	0,0118	0,0115	0,0096	0,0100	0,0100			
Model 7	0,0061	0,0116	0,0113	0,0097	0,0100	0,0100			
Model 8	0,0009	0,0104	0,0010	0,0101	0,0100	0,0012	0,0100	0,0100	0,0100
Model 9	0,0009	0,0016	0,0011	0,0108	0,0100	0,0100	0,0100	0,0116	0,0100
Model 10	0,0022	0,0108	0,0001	0,0101	0,0100	0,0102	0,0003	0,0114	0,0099

Çizelge 4.2 4/1 çözücü/kömür oranında modellerden elde edilen tepkime hız sabitleri (dk^{-1}) (devam)

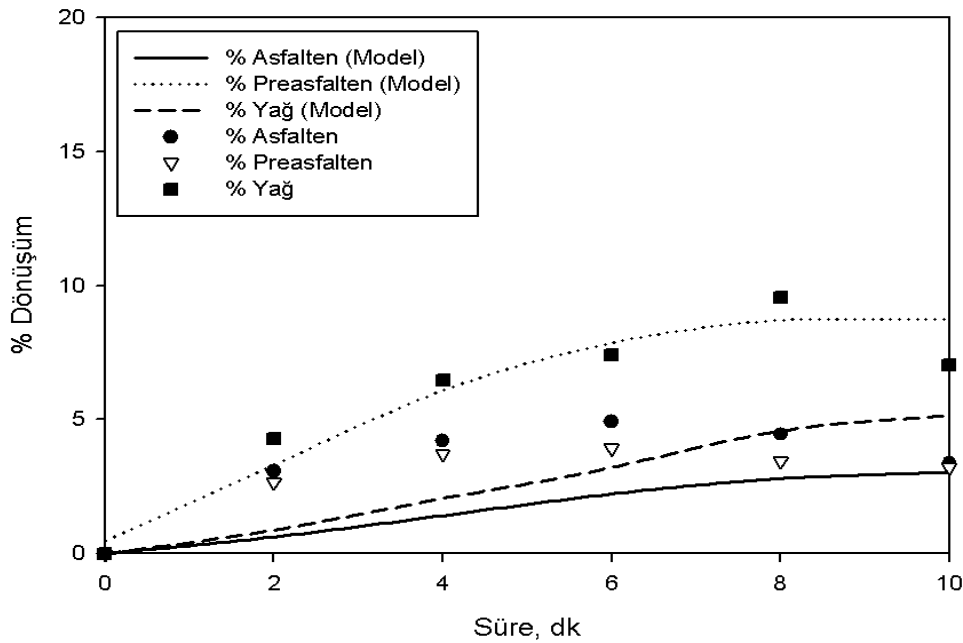
Kömürler	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9
Tunçbilek									
Model 1	0,0106	0,0128	0,0102						
Model 2	0,0109	0,0128	0,0136	0,0102					
Model 3	0,0044	0,0041	0,0080						
Model 4	0,0043	0,0044	0,0079	0,0100					
Model 5	0,0044	0,0045	0,0076	0,0100	0,0099	0,0100			
Model 6	0,0111	0,0118	0,0128	0,0094	0,0098	0,0100			
Model 7	0,0109	0,0116	0,0128	0,0092	0,0098	0,0100			
Model 8	0,0042	0,0108	0,0021	0,0100	0,0100	0,0020	0,0100	0,0100	0,0100
Model 9	0,0019	0,0053	0,0018	0,0108	0,0100	0,0101	0,0099	0,0113	0,0099
Model 10	0,0021	0,0108	0,0018	0,0101	0,0101	0,0099	0,0050	0,0113	0,0099
Zonguldak									
Model 1	0,0091	0,0120	0,0100						
Model 2	0,0093	0,0119	0,0122	0,0100					
Model 3	0,0027	0,0044	0,0059						
Model 4	0,0045	0,0027	0,0057	0,0098					
Model 5	0,0027	0,0047	0,0056	0,0098	0,0098	0,0100			
Model 6	0,0084	0,0113	0,0120	0,0094	0,0100	0,0100			
Model 7	0,0094	0,0116	0,0119	0,0096	0,0098	0,0100			
Model 8	0,0014	0,0106	0,0007	0,0103	0,0098	0,0017	0,0098	0,0100	0,0100
Model 9	0,0007	0,0023	0,0014	0,0110	0,0100	0,0099	0,0102	0,0115	0,0102
Model 10	0,0008	0,0106	0,0013	0,0099	0,0099	0,0102	0,0021	0,0115	0,0102

4/1 çözücü/kömür oranındaki kömürlerin sıvılaştırılmasından elde edilen deneysel sonuçlar ile modellerden hesaplanan sonuçların hata kareleri toplamına bakıldığında Beypazarı ve Soma-Merkez kömürleri en iyi uyumu Model 10 ile Bolu-Göynük, Muğla-Yatağan, Tunçbilek ve Zonguldak kömürleri en iyi uyumu Model 9 ile göstermektedir. 8. 9. ve 10. Modeller deneysel verilerle diğer modellere göre daha uyumludurlar. Bu modeller tersinir tepkimeler içermektedir.

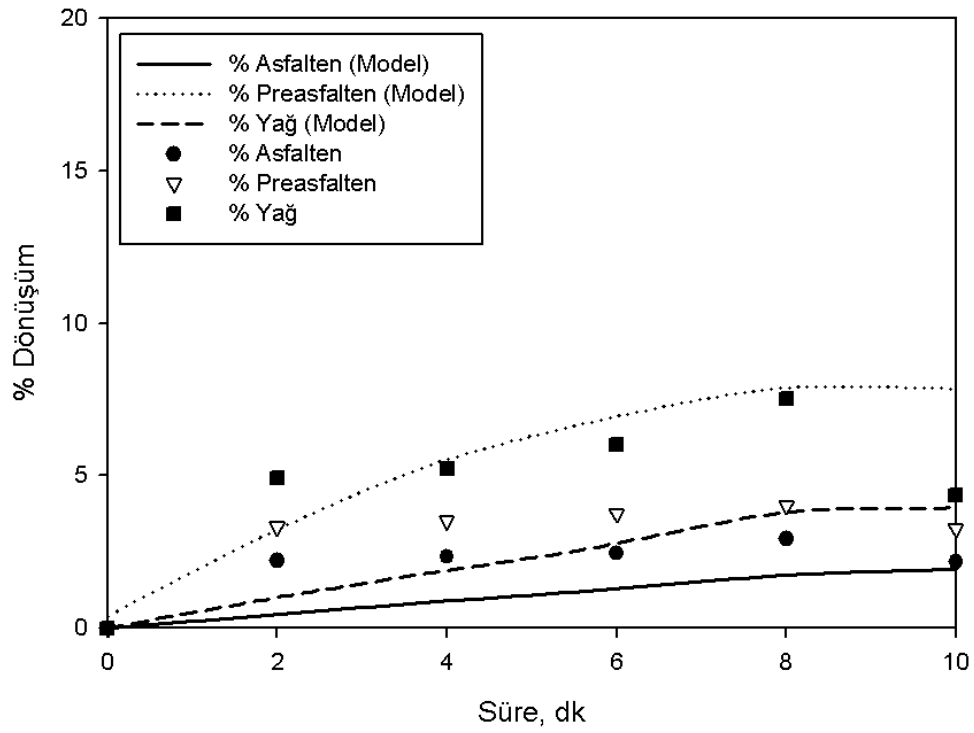
En iyi uyum sağlayan modellerde tepkime hız sabitlerinin büyüklüğüne bakıldığında altı

kömürde de en büyük hız sabitine yağ→kömür tepkime basamağı sahiptir. Bu, oluşan yağın büyük bir kısmının kömüre dönüştüğünü göstermektedir. En küçük hız sabitlerine ise Muğla-Yatağan, Beypazarı, Soma-Merkez, Tunçbilek kömürlerinde kömür→preasfalten; Bolu-Göynük ve Zonguldak kömürlerinde kömür→asfalten tepkime basamağı sahiptir. Bu da 4/1 çözücü/kömür oranındaki kömürlerde genel olarak kömürden asfalten ve preasfalten oluşumunun yavaş gerçekleştiğini göstermektedir. 4/1 çözücü/kömür oranına sahip altı kömürün sıvılaştırılmasından elde edilen deneysel veriler incelendiğinde sürenin artışıyla AS, PAS ve yağ verimi bir maksimumdan geçtikten sonra azalmaktadır.

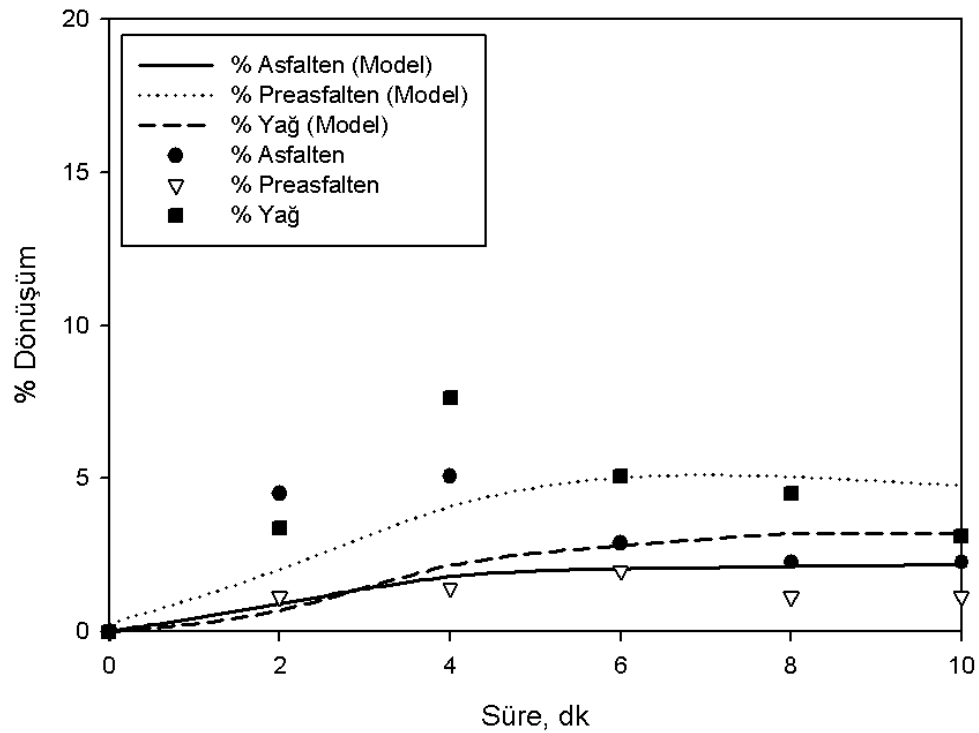
Şekil 4.1–4.6, Model 1’den elde edilen sonuçları göstermektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi Model 1’den hesaplanan sonuçlar deneysel sonuçlarla uyum içinde değildir. Model 1 Soma-Merkez ve Zonguldak kömürleri için yağ ve PAS, diğer kömürler ise PAS oluşumu için beklenen teorik gidişi sağlamıştır. Soma-Merkez ve Zonguldak kömürlerinde yağ ve PAS yüzdesi, diğer kömürlerde ise PAS yüzdesi 8. dakikadan itibaren azalmaya başlamıştır.



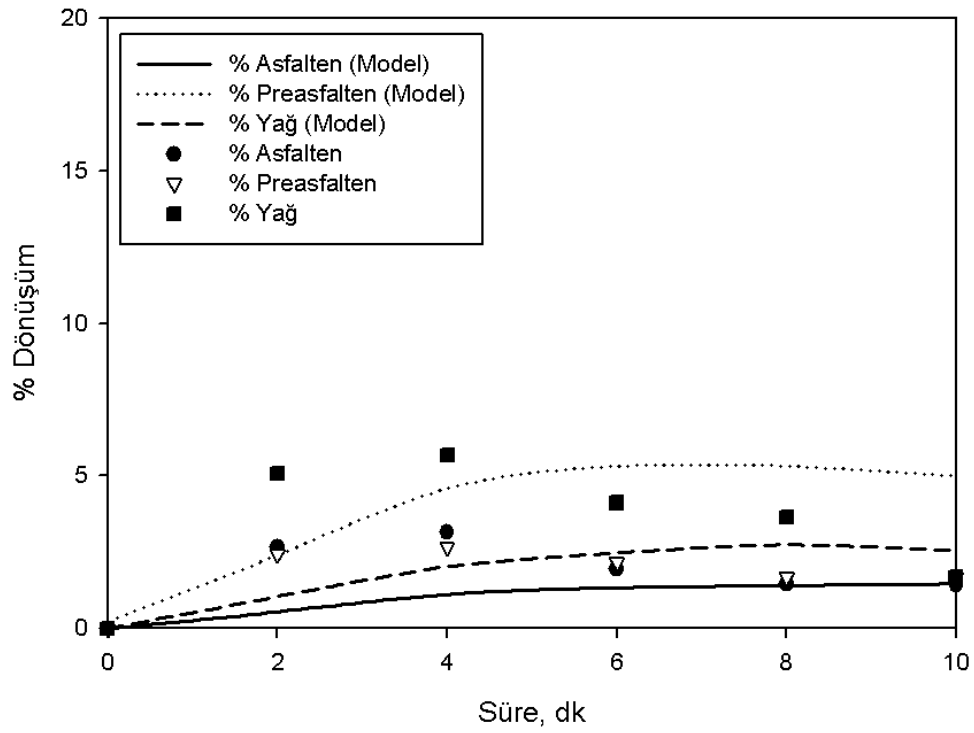
Şekil 4.1 4/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 1’den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



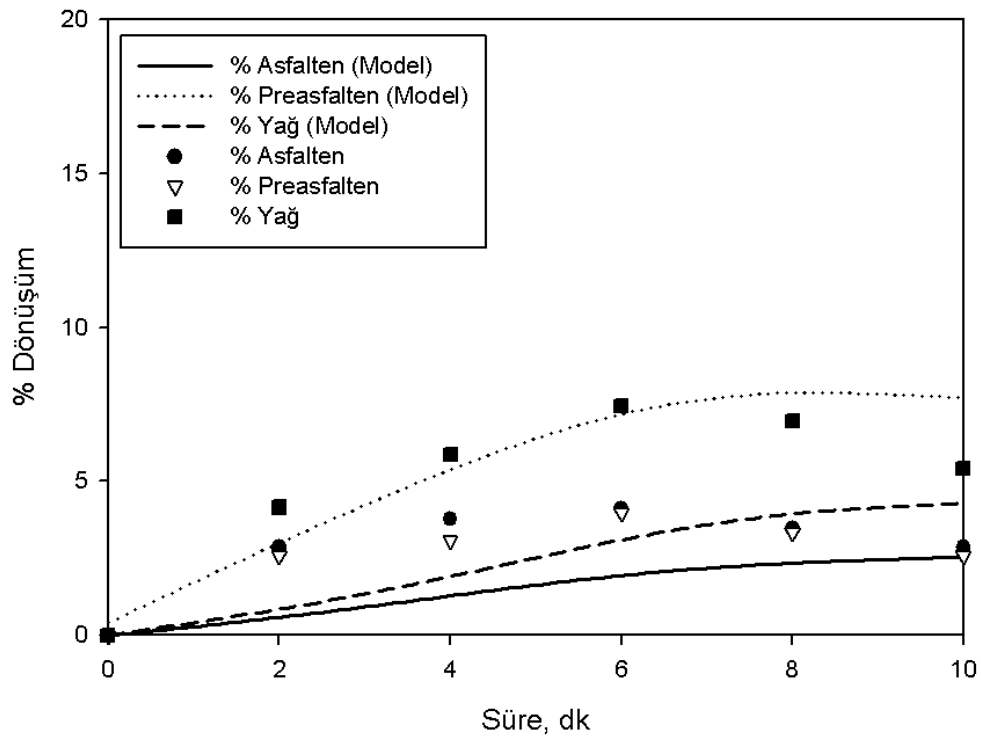
Şekil 4.2 4/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



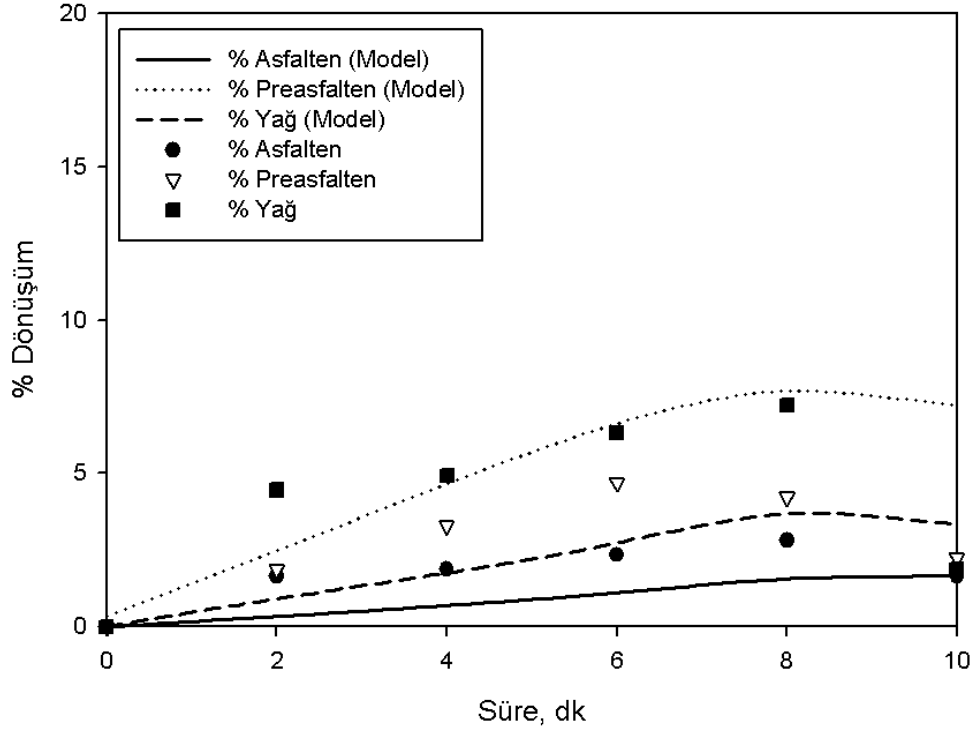
Şekil 4.3 4/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 4.4 4/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



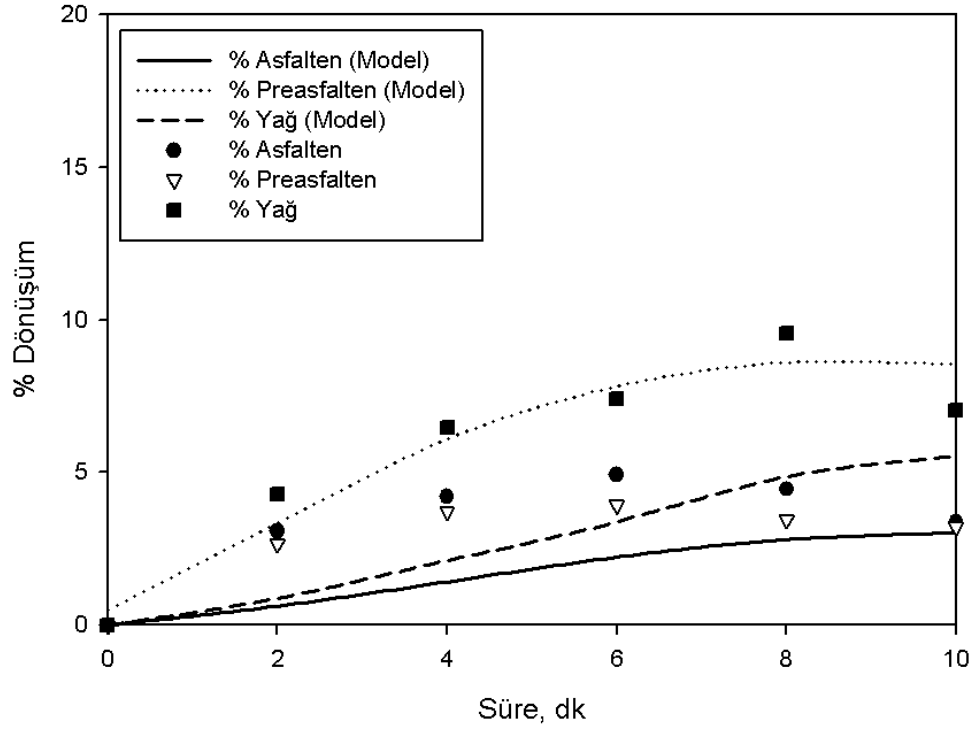
Şekil 4.5 4/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



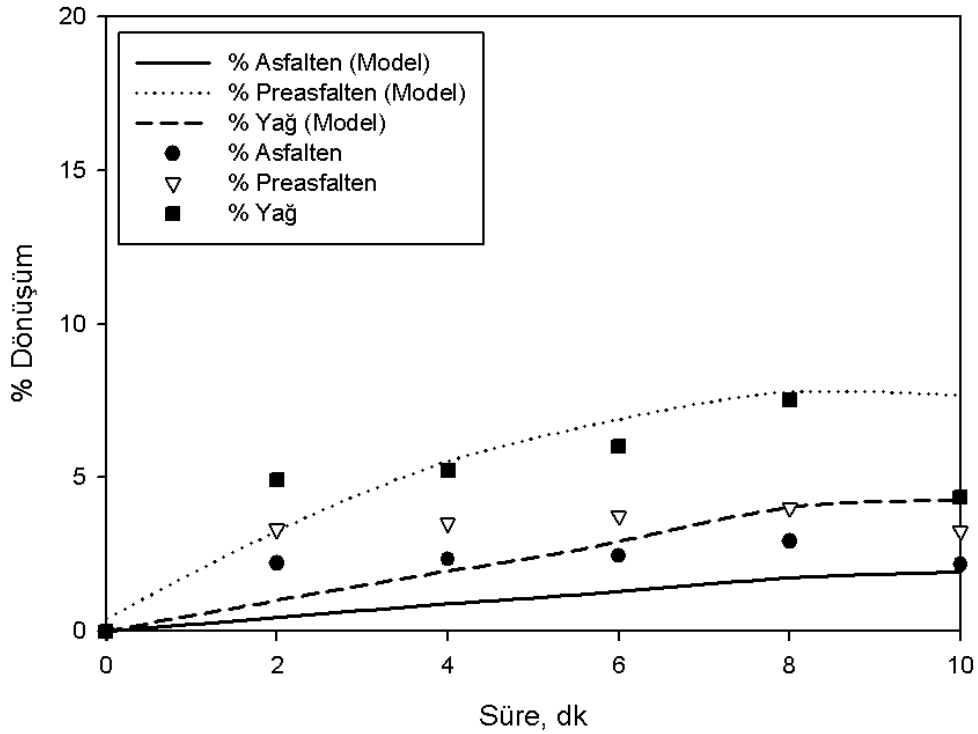
Şekil 4.6 4/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması

Şekil 4.7–4.12, Model 2'den elde edilen sonuçları göstermektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi Model 2'den hesaplanan sonuçlar deneysel sonuçlarla uyum içinde değildir. Model 1 Beypazarı, Bolu-Göynük, Tunçbilek kömürleri PAS; Muğla-Yatağan ve Zonguldak kömürleri PAS ve yağ; Soma-Merkez ise yağ oluşumu için beklenen teorik gidişatı sağlamaktadır.

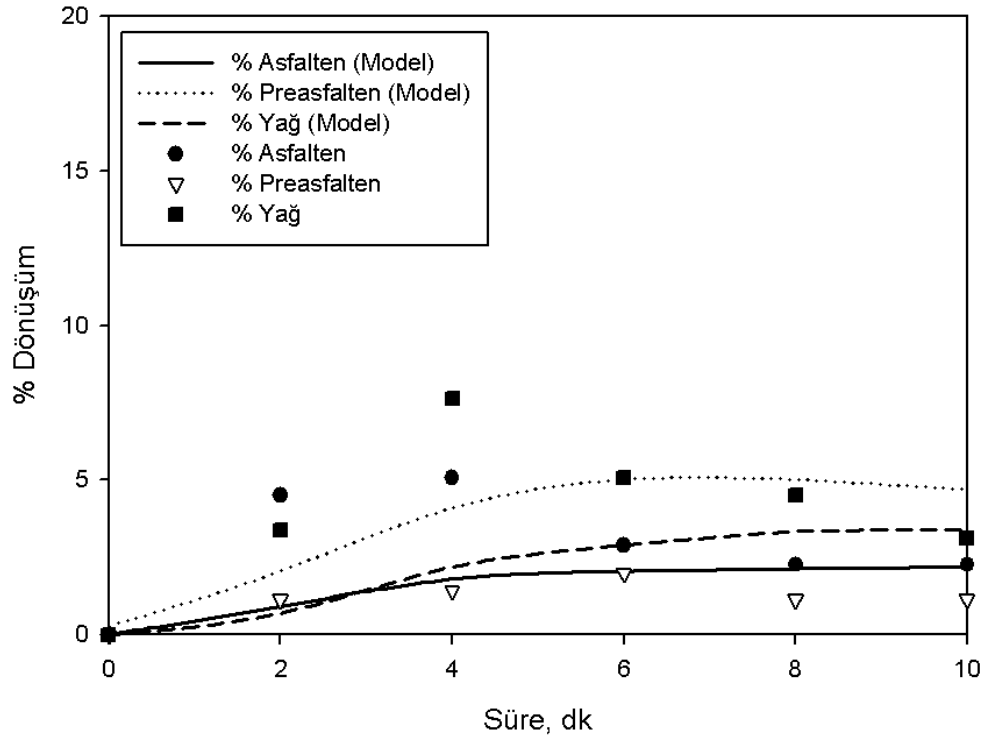
Şekil 4.13–4.18 Model 3'ten elde edilen sonuçları göstermektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi Model 3'ten hesaplanan sonuçlar deneysel sonuçlarla uyumlu değildir. Model 3 Muğla-Yatağan, Soma-Merkez ve Zonguldak kömürlerinde yağ, AS ve PAS; Beypazarı linyiti AS, Bolu-Göynük kömürü AS ve yağ, Tunçbilek linyiti PAS ve AS oluşumu için beklenen teorik gidişatı sağlamaktadır.



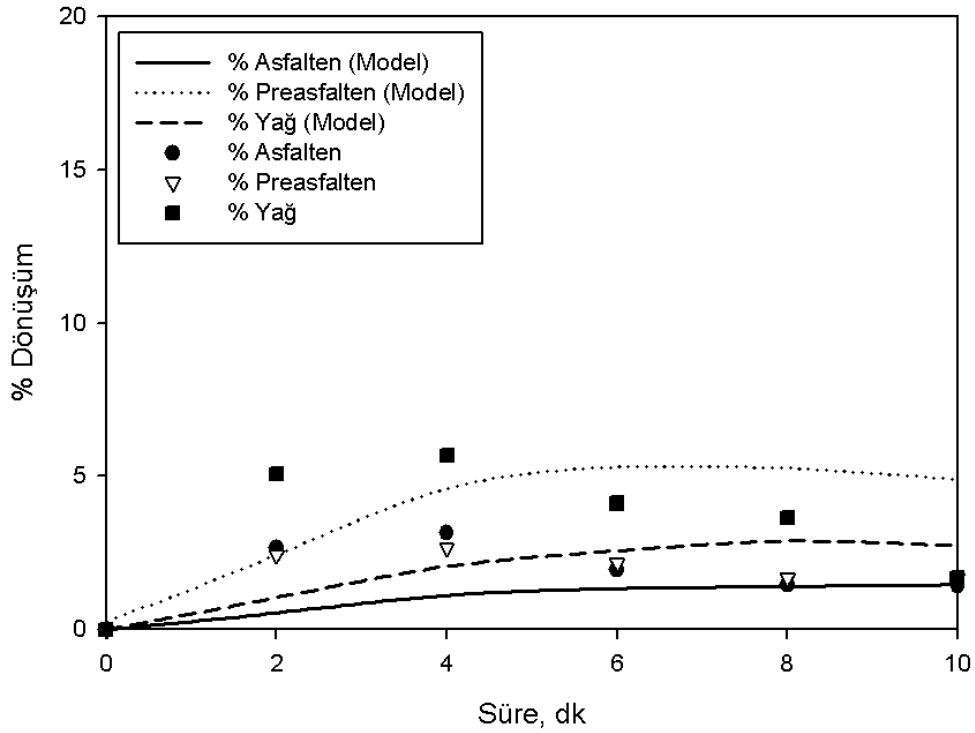
Şekil 4.7 4/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



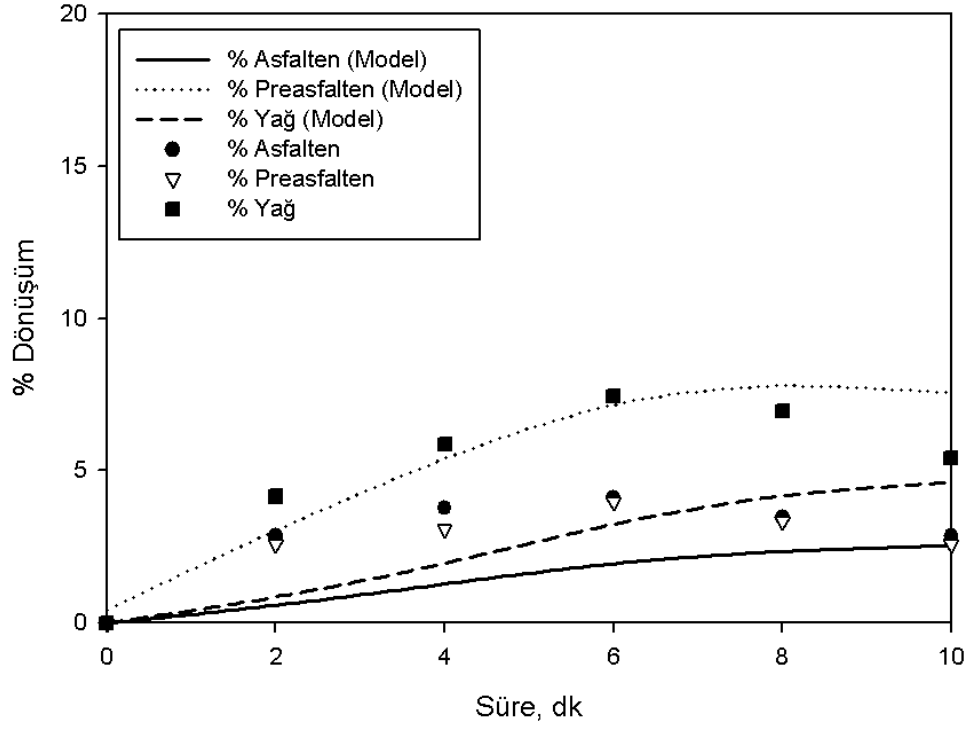
Şekil 4.8 4/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



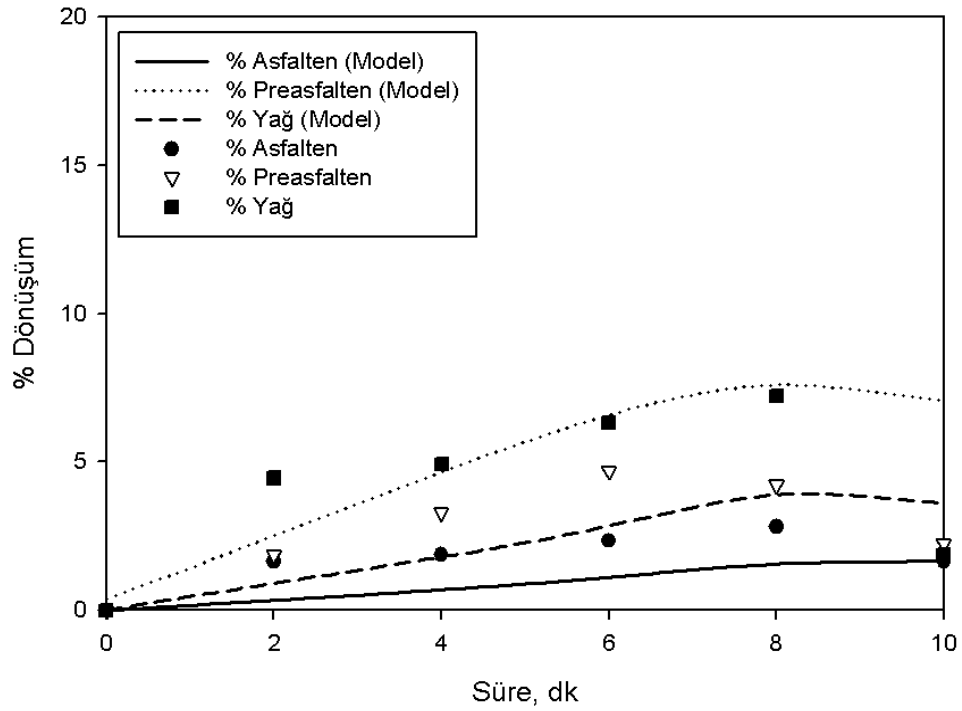
Şekil 4.9 4/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



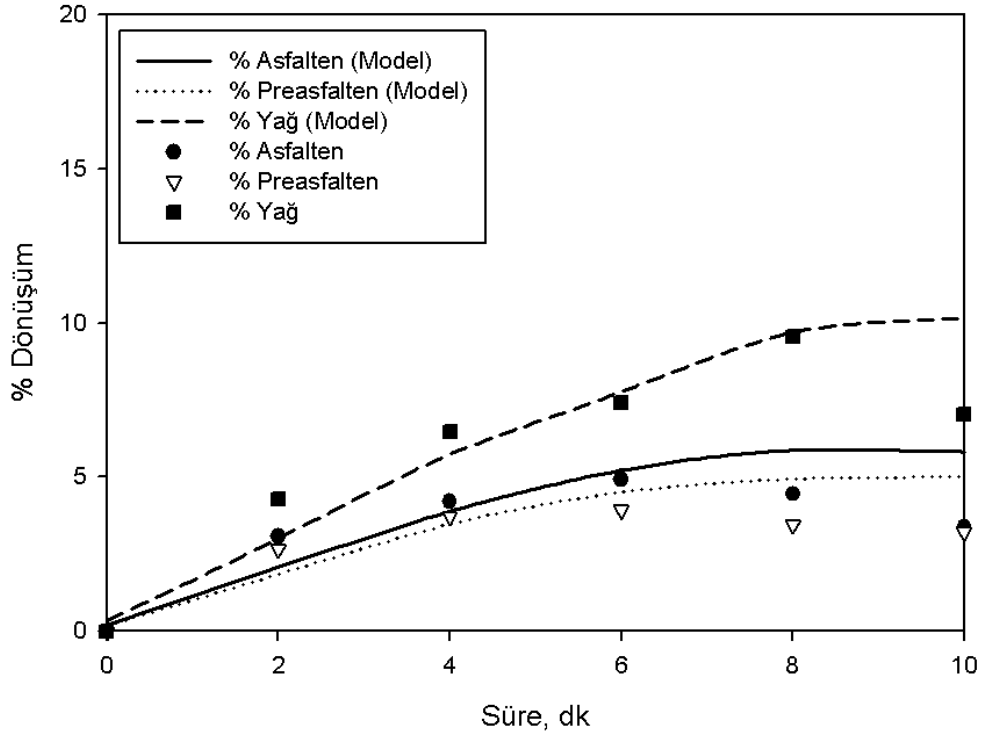
Şekil 4.10 4/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



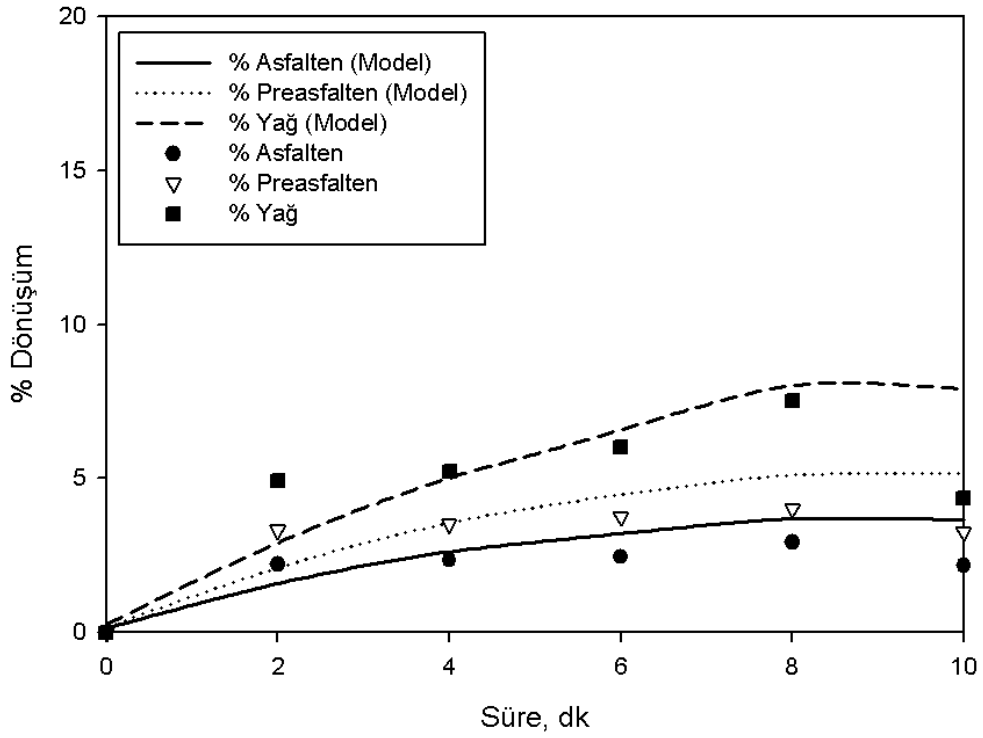
Şekil 4.11 4/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



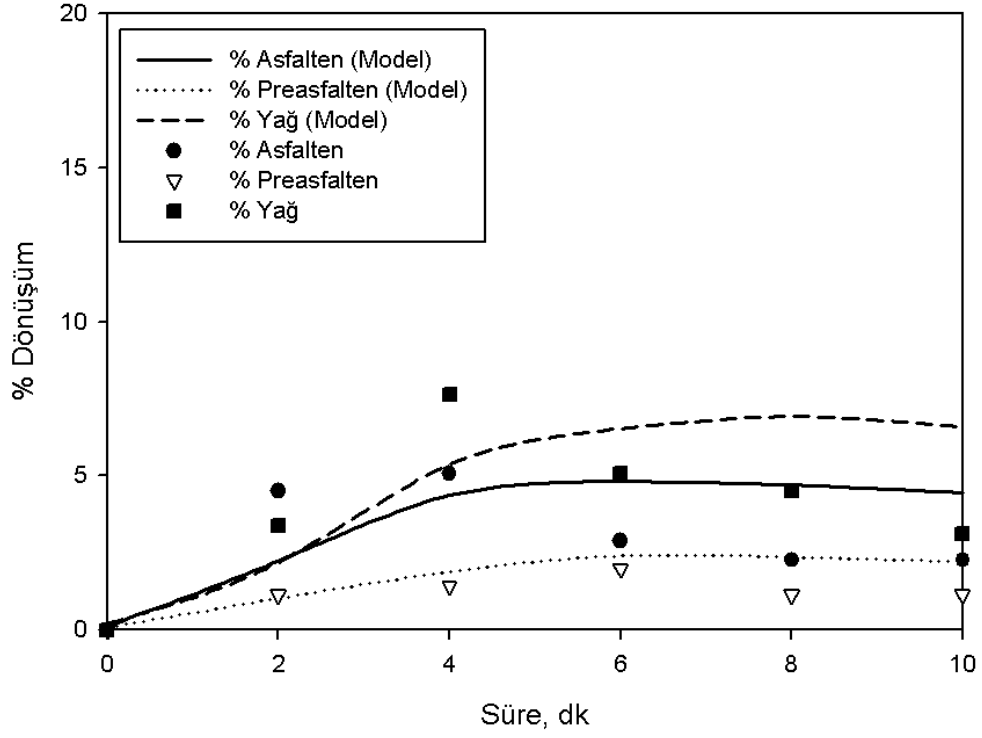
Şekil 4.12 4/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



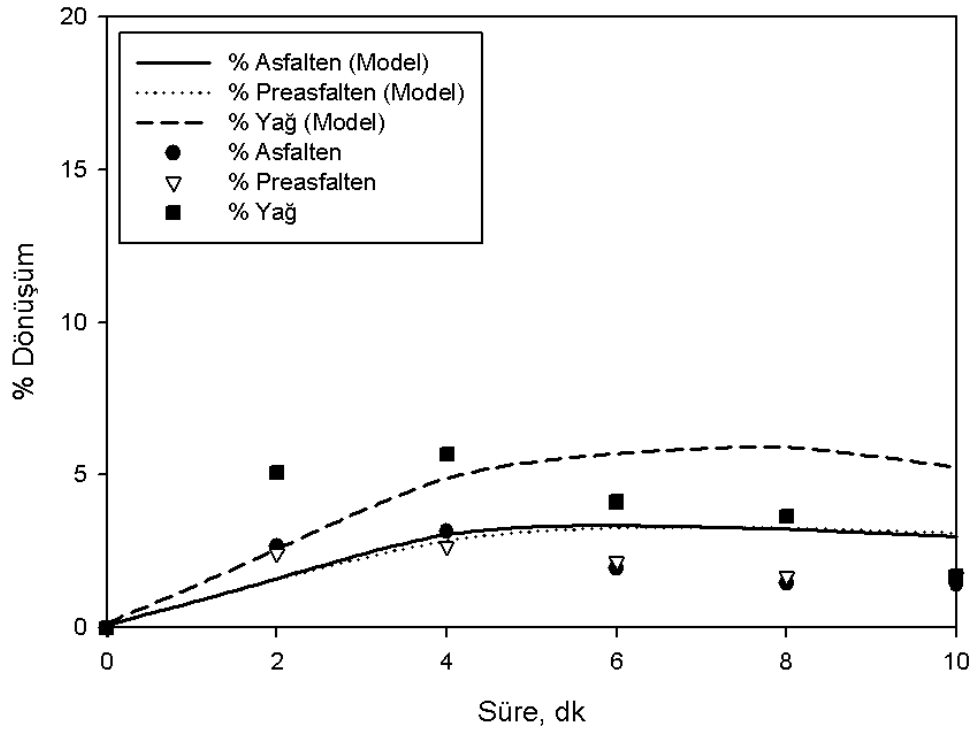
Şekil 4.13 4/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 3'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



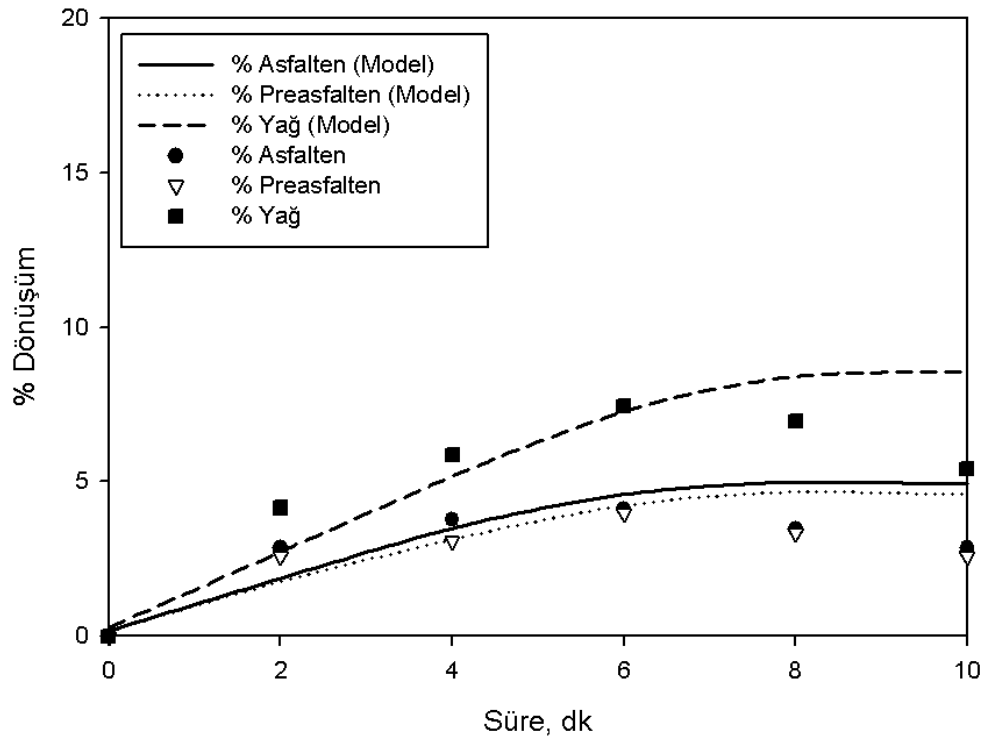
Şekil 4.14 4/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 3'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



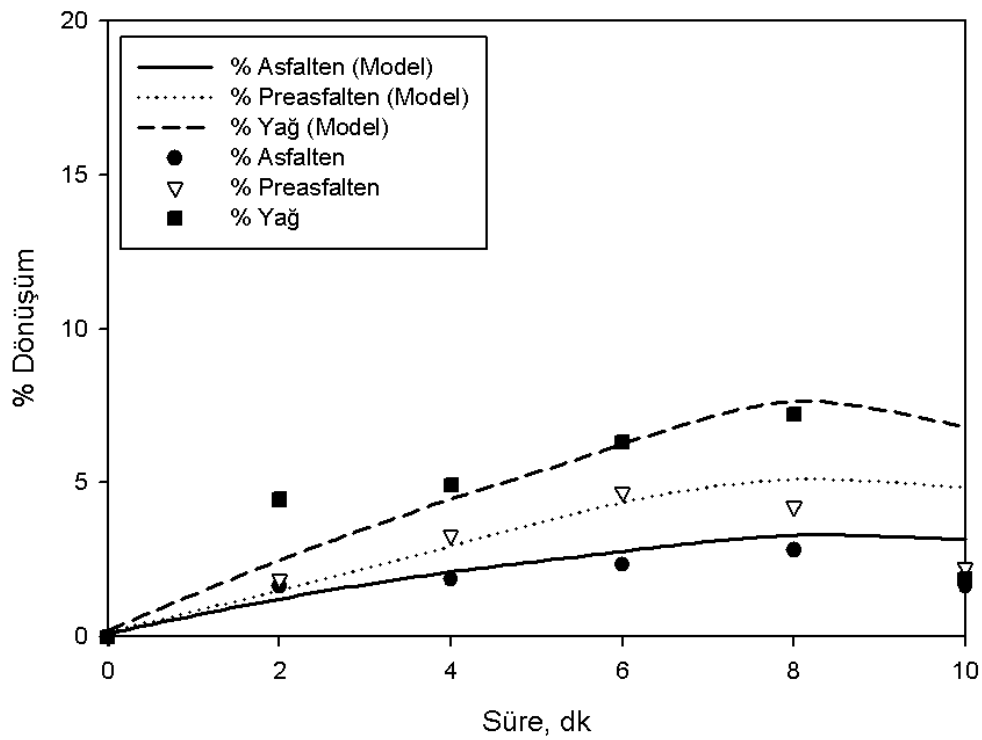
Şekil 4.15 4/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 3'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 4.16 4/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 3'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



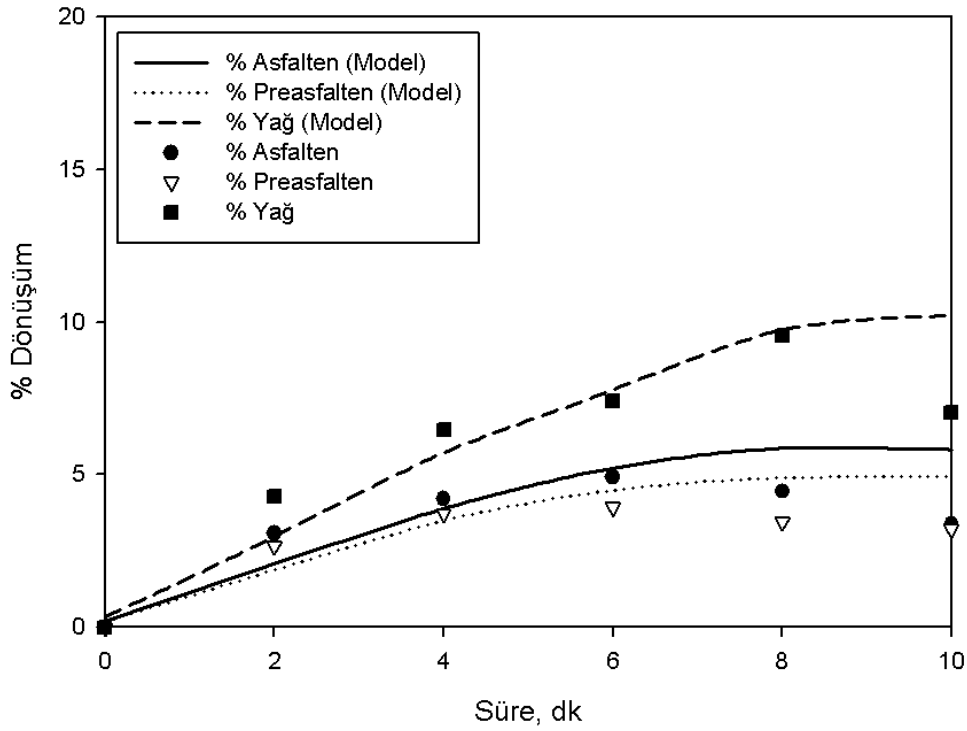
Şekil 4.17 4/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 3'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



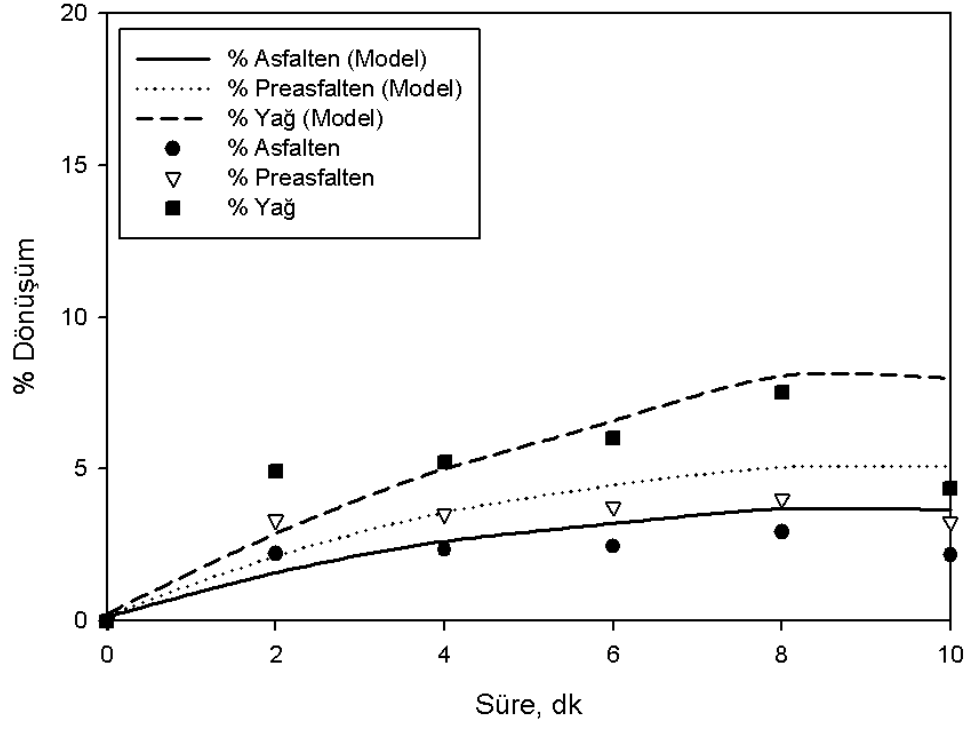
Şekil 4.18 4/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 3'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması

Şekil 4.19–4.24, Model 4’ten elde edilen sonuçları göstermektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi Model 4’ten hesaplanan sonuçlar deneysel sonuçlarla uyumlu değildir. Model 4 Muğla-Yatağan, Soma-Merkez, Tunçbilek ve Zonguldak kömürlerinde AS, PAS ve yağ; Bolu-Göynük kömüründe AS ve yağ; Beypazarı kömüründe ise AS oluşumu için beklenen teorik gidişatı sağlamaktadır.

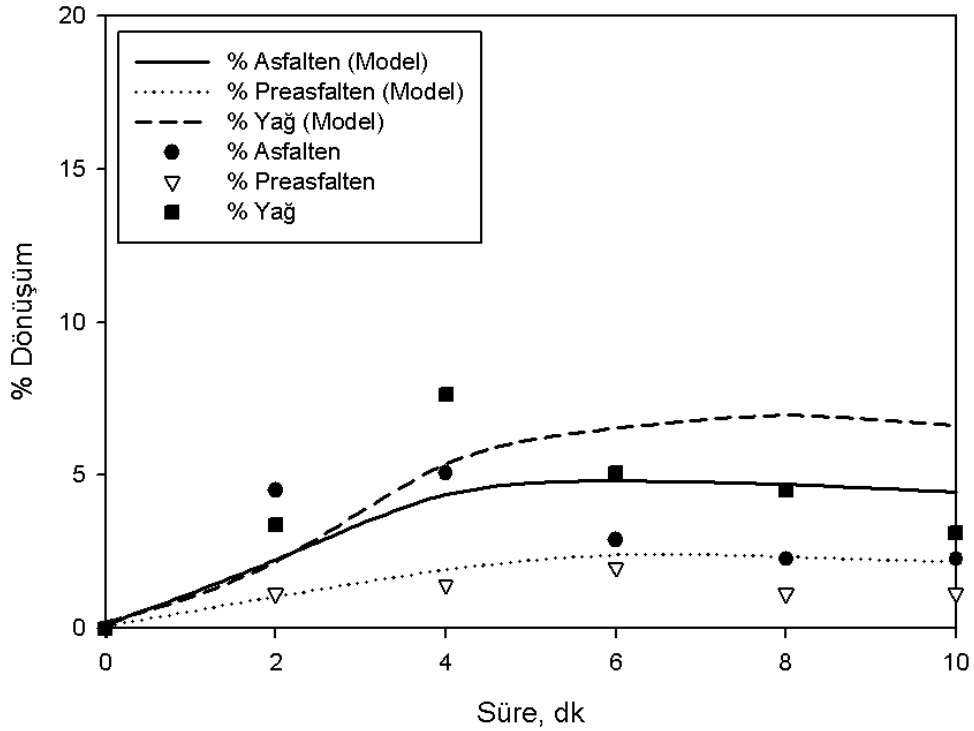
Şekil 4.25–4.30, Model 5’ten elde edilen sonuçları göstermektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi Model 5’ten hesaplanan sonuçlar deneysel sonuçlarla uyumlu değildir. Model 5 Muğla-Yatağan, Soma-Merkez ve Zonguldak kömürlerinde AS, PAS ve yağ; Bolu-Göynük kömüründe AS ve yağ; Beypazarı kömüründe AS, Tunçbilek kömüründe ise AS ve PAS oluşumu için beklenen teorik gidişatı sağlamaktadır.



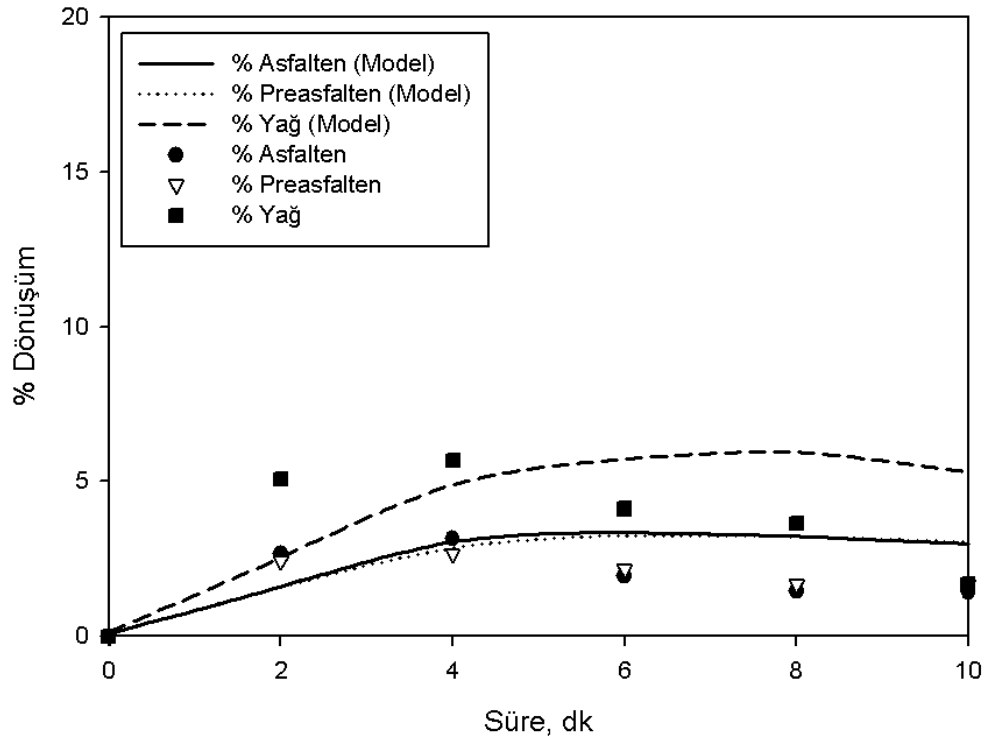
Şekil 4.19 4/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 4’ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



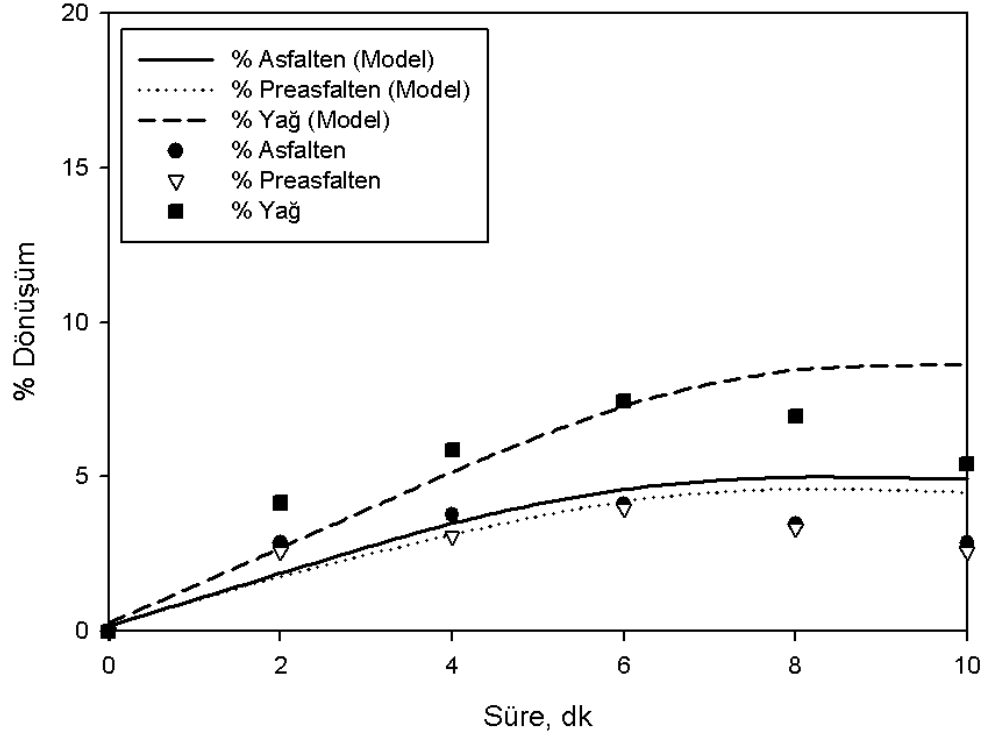
Şekil 4.20 4/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 4'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



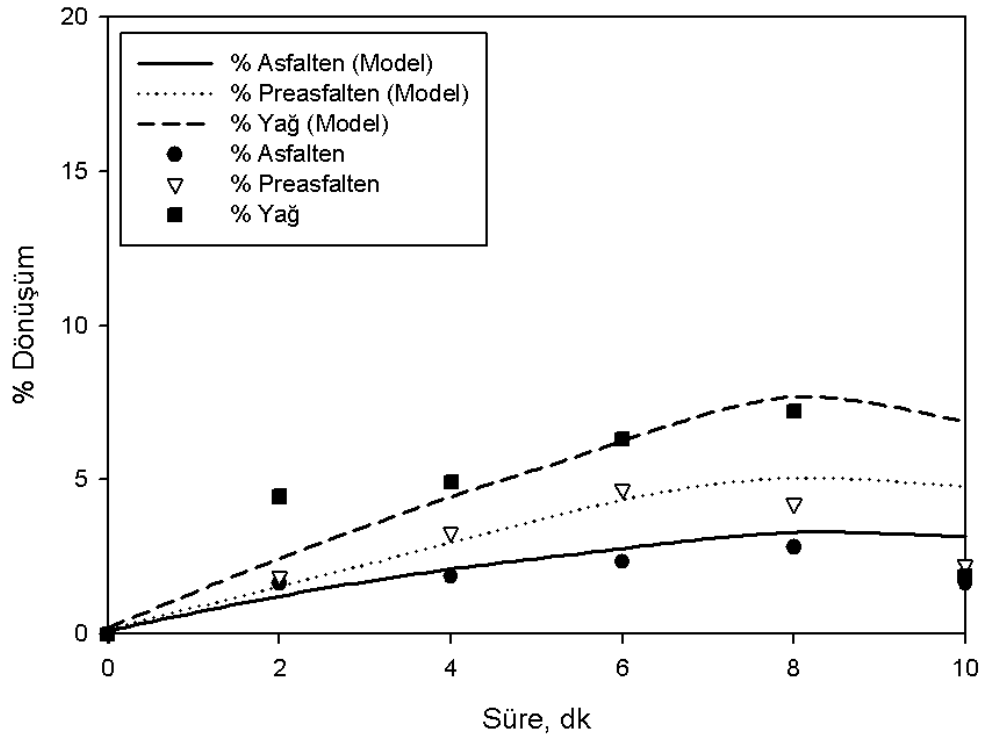
Şekil 4.21 4/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 4'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



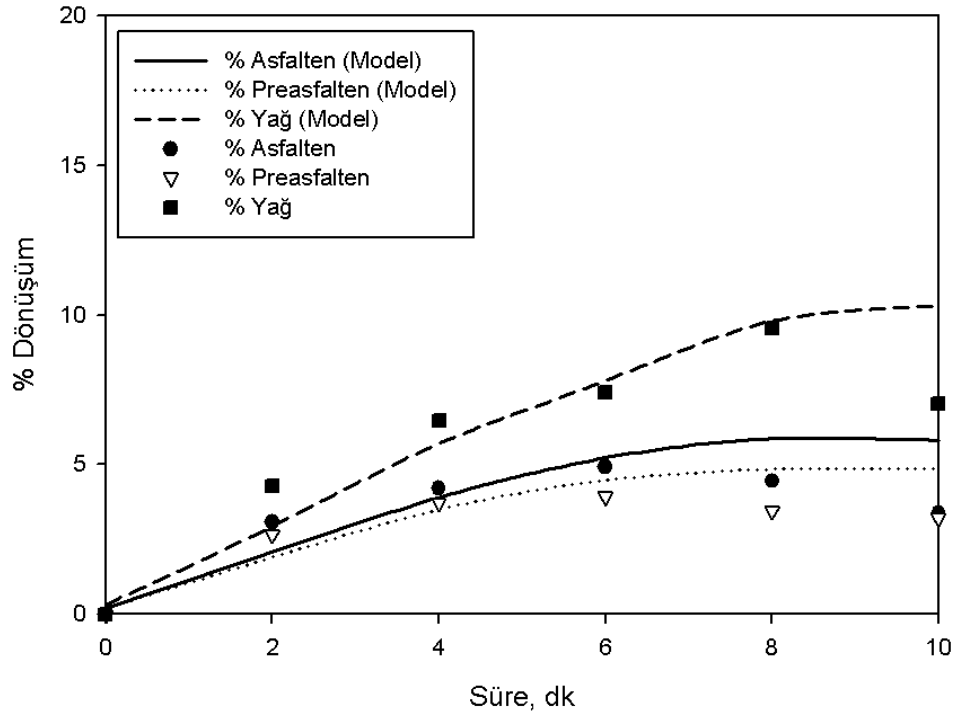
Şekil 4.22 4/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 4'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



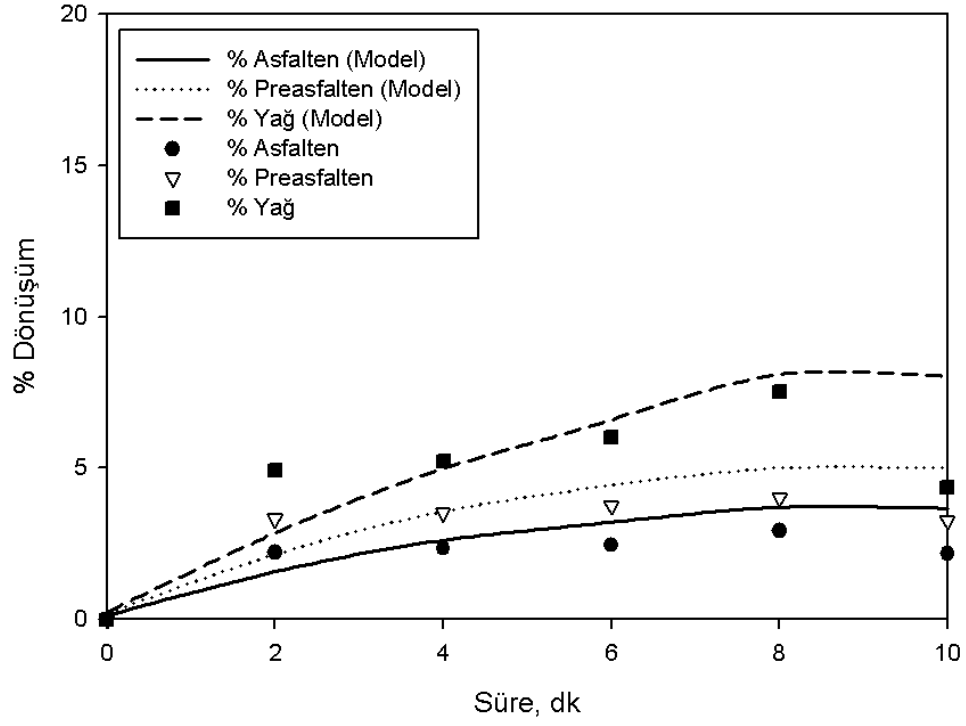
Şekil 4.23 4/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 4'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



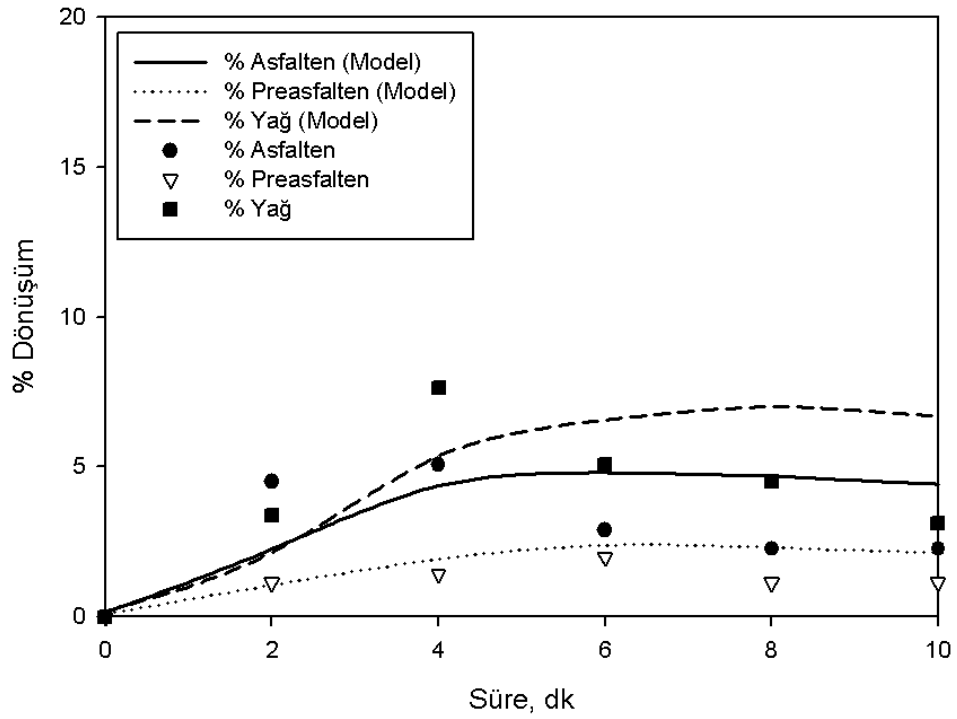
Şekil 4.24 4/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 4'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



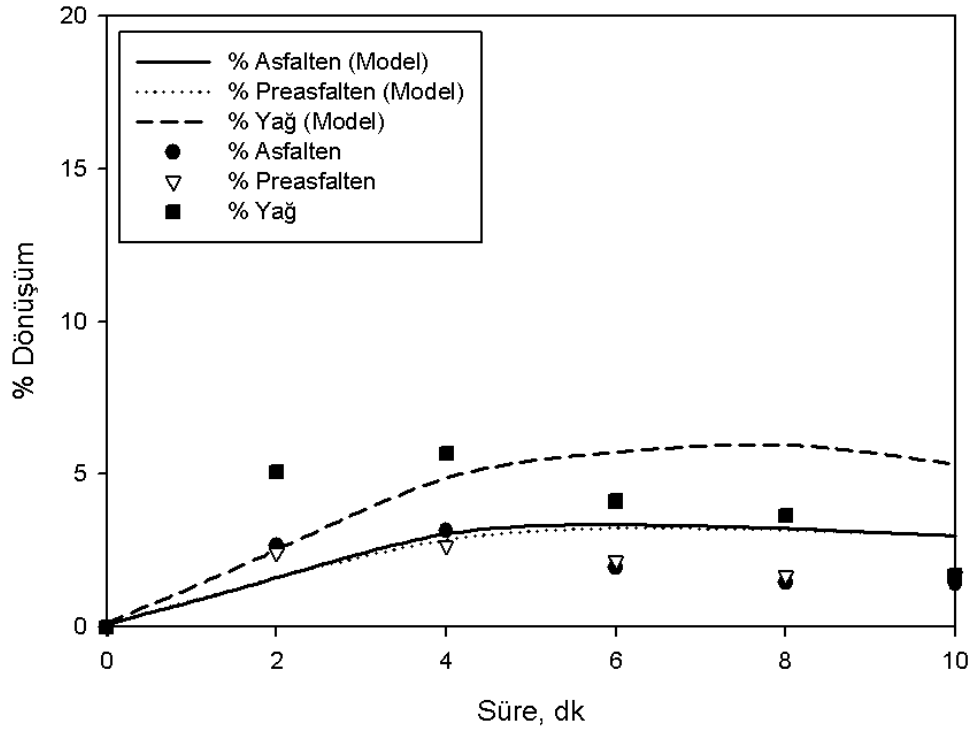
Şekil 4.25 4/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 5'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



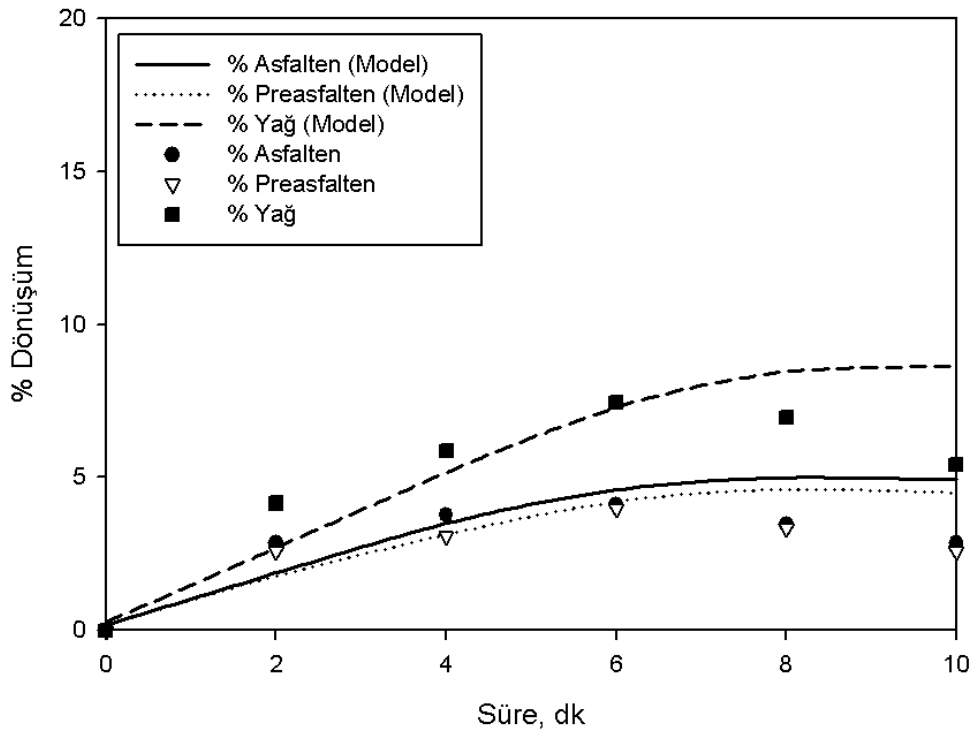
Şekil 4.26 4/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 5'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



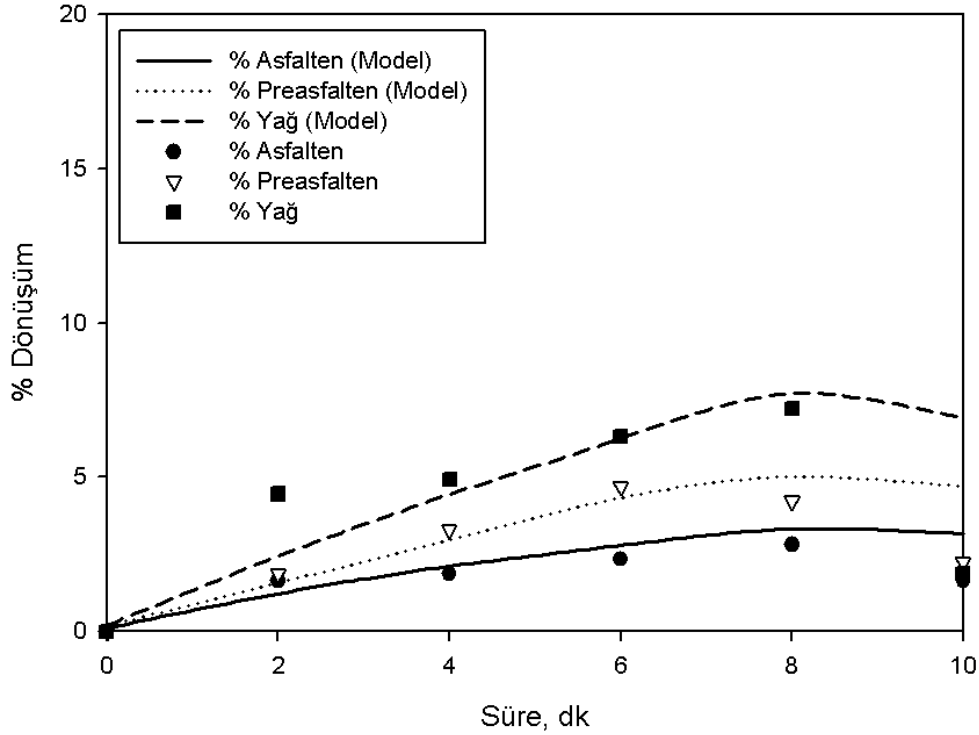
Şekil 4.27 4/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 5'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 4.28 4/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 5'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



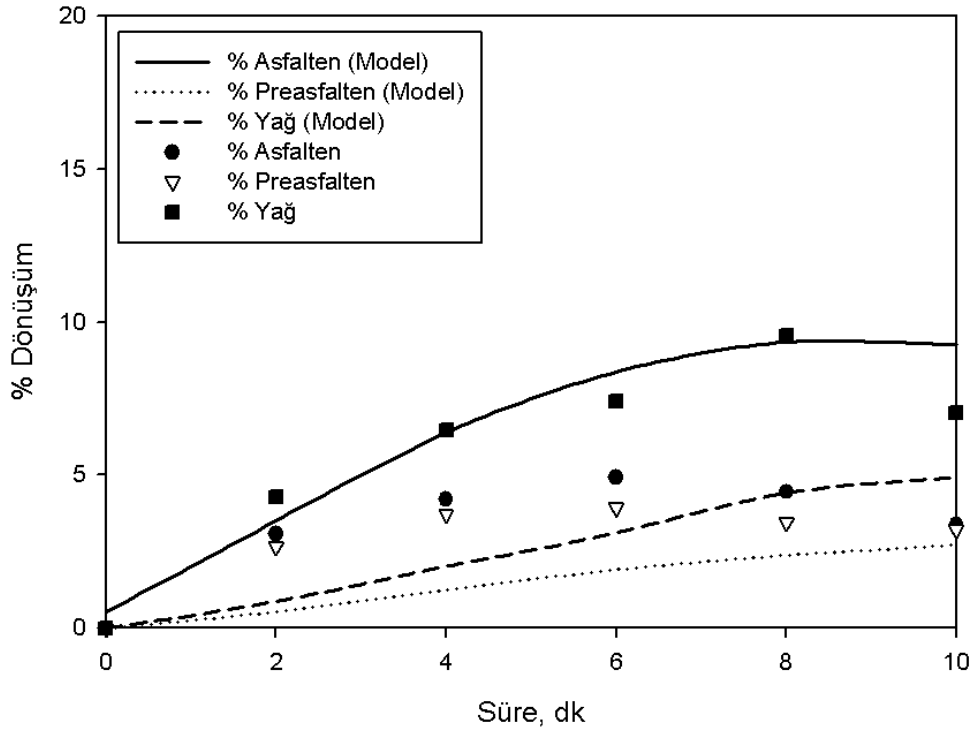
Şekil 4.29 4/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 5'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



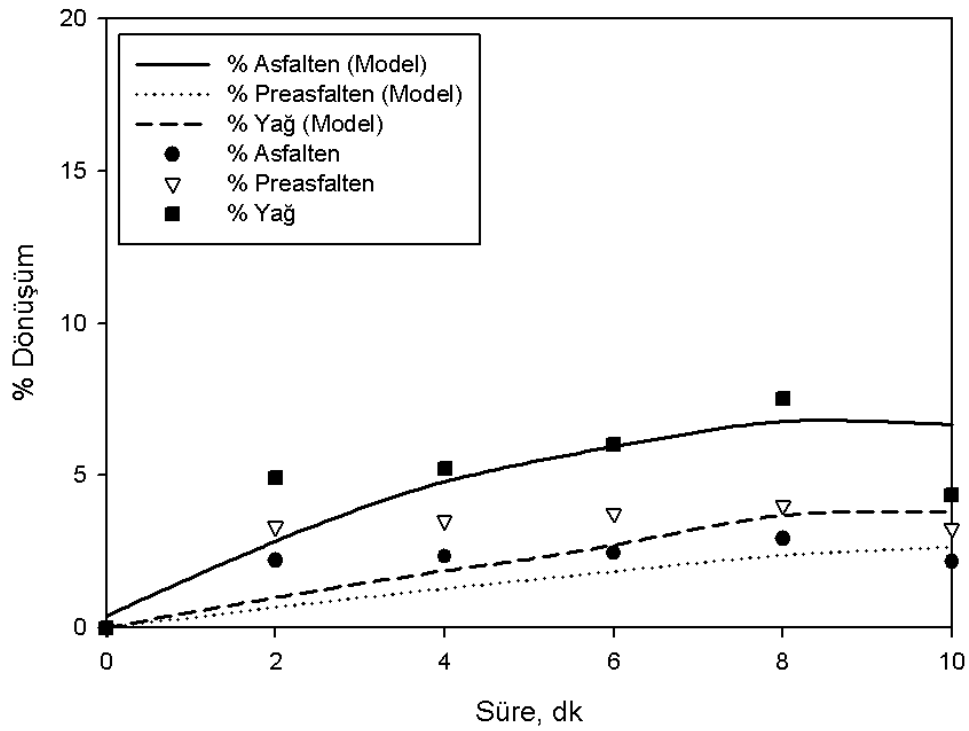
Şekil 4.30 4/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 5'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması

Şekil 4.31–4.36, Model 6'dan elde edilen sonuçları göstermektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi Model 6'dan hesaplanan sonuçlar deneysel sonuçlarla uyumlu değildir. Model 6 Beypazarı, Bolu-Göynük, Tunçbilek kömürleri AS; Muğla-Yatağan, Soma-Merkez ve Zonguldak kömürleri ise AS ve yağ oluşumu için beklenen teorik gidişatı sağlamaktadır.

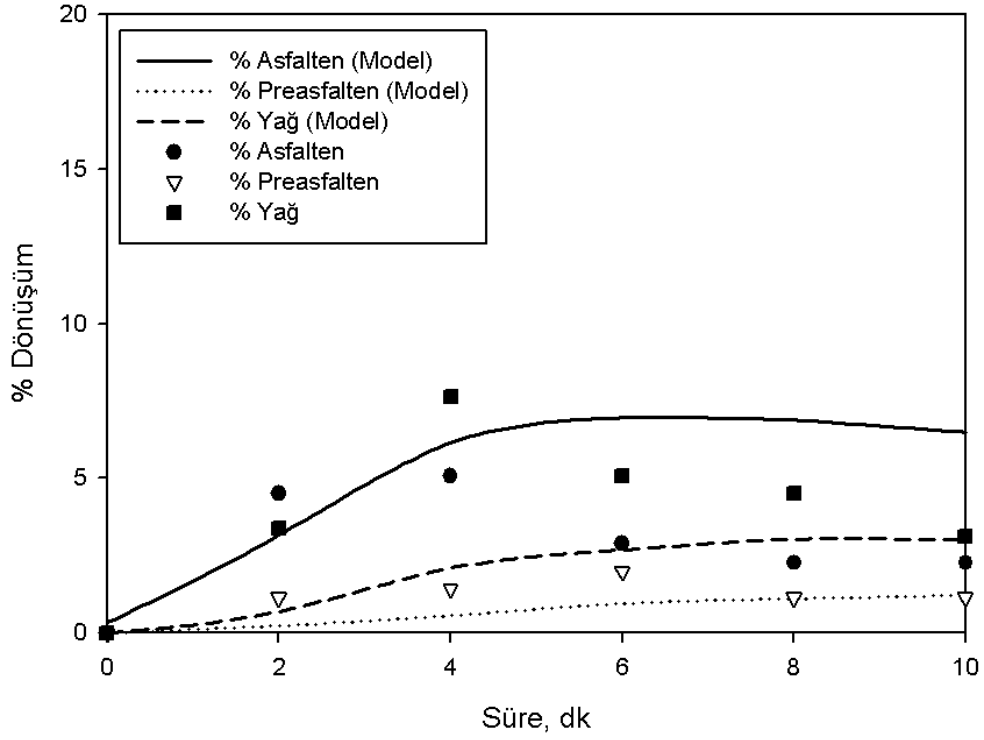
Şekil 4.37–4.42, Model 7'den elde edilen sonuçları göstermektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi Model 7'den hesaplanan sonuçlar deneysel sonuçlarla uyumlu değildir. Model 7 Bolu-Göynük, Tunçbilek kömürleri PAS; Muğla-Yatağan, Soma-Merkez ve Zonguldak kömürleri ise PAS ve yağ oluşumu için beklenen teorik gidişatı sağlamaktadır.



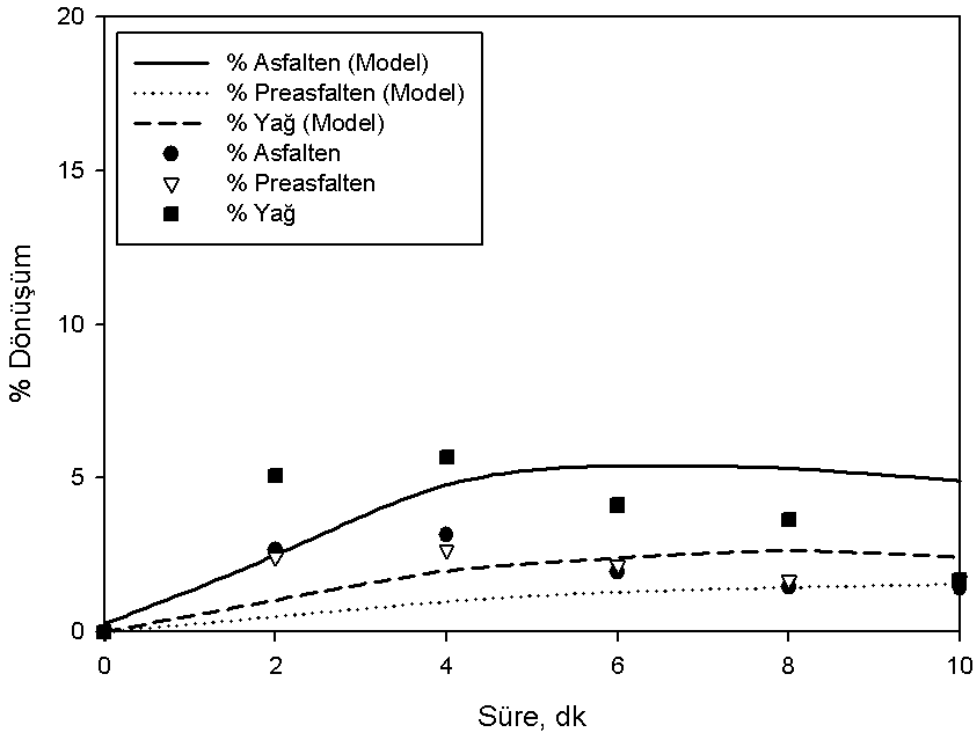
Şekil 4.31 4/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 6'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



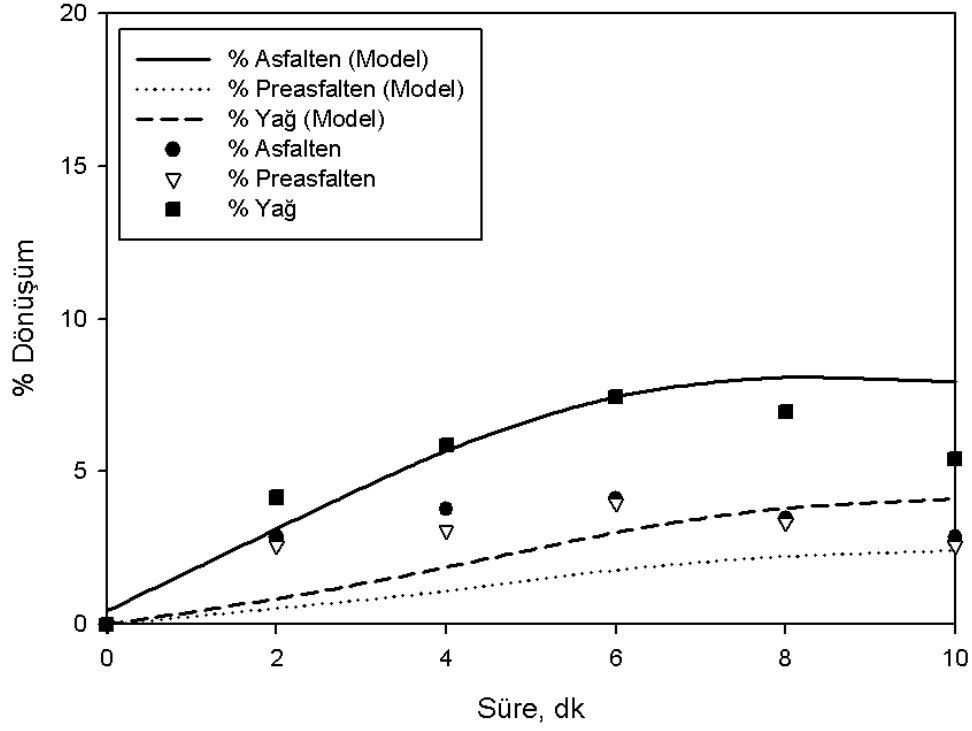
Şekil 4.32 4/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 6'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



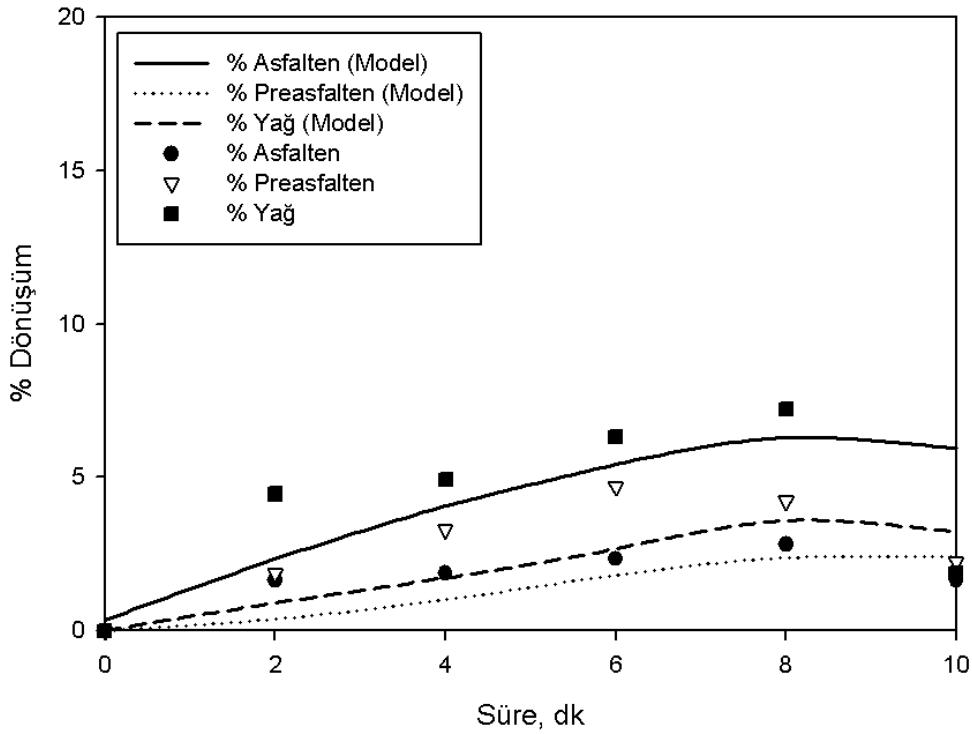
Şekil 4.33 4/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 6'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



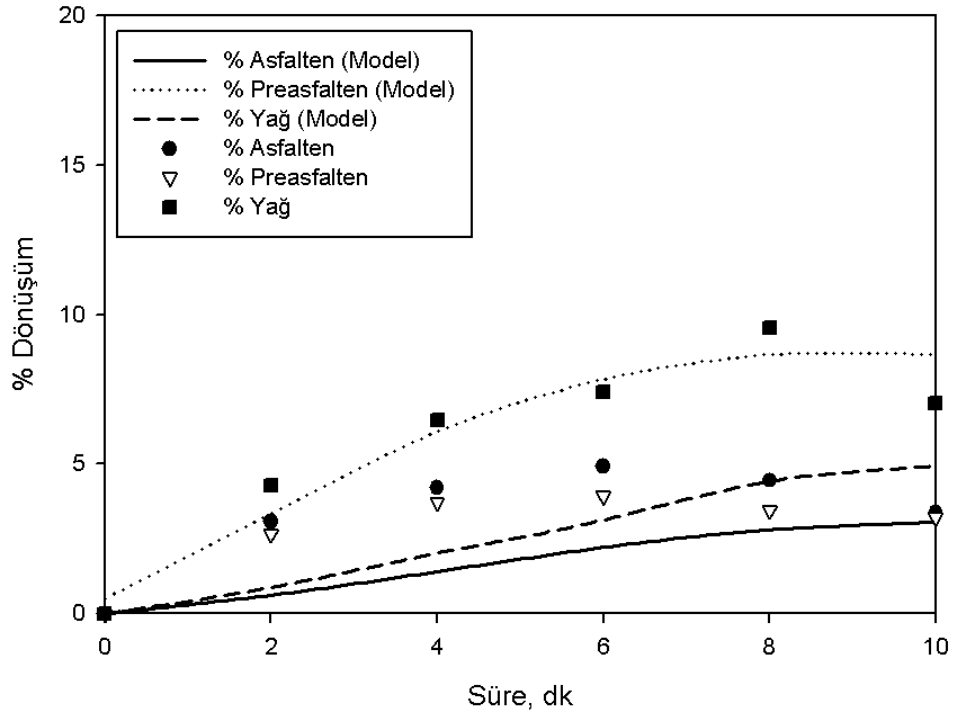
Şekil 4.34 4/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 6'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



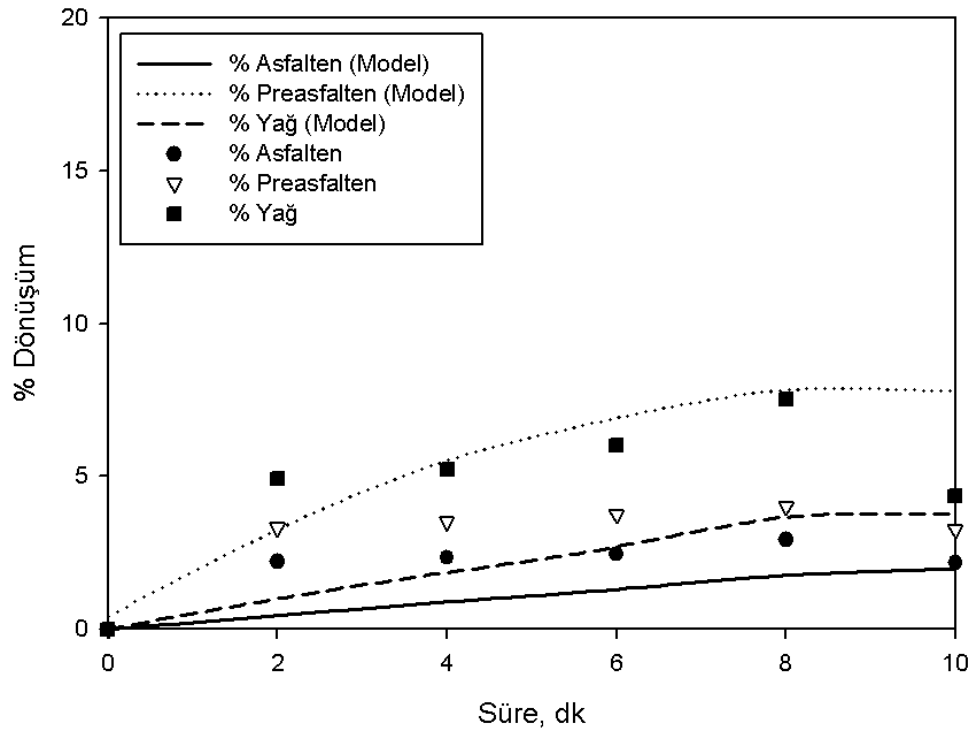
Şekil 4.35 4/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 6'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



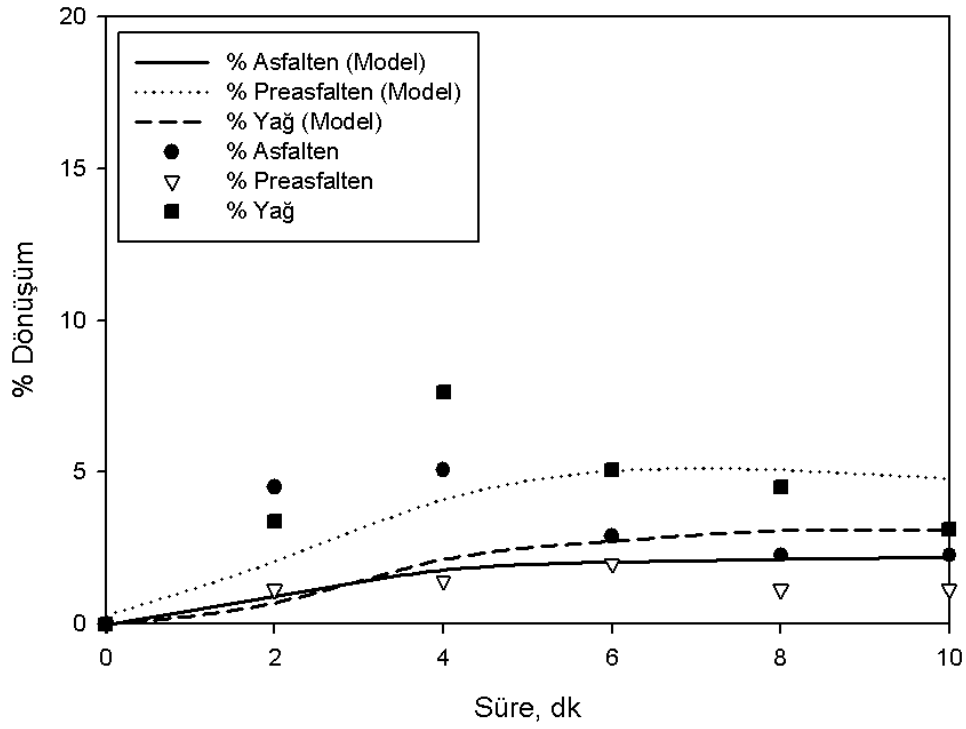
Şekil 4.36 4/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 6'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



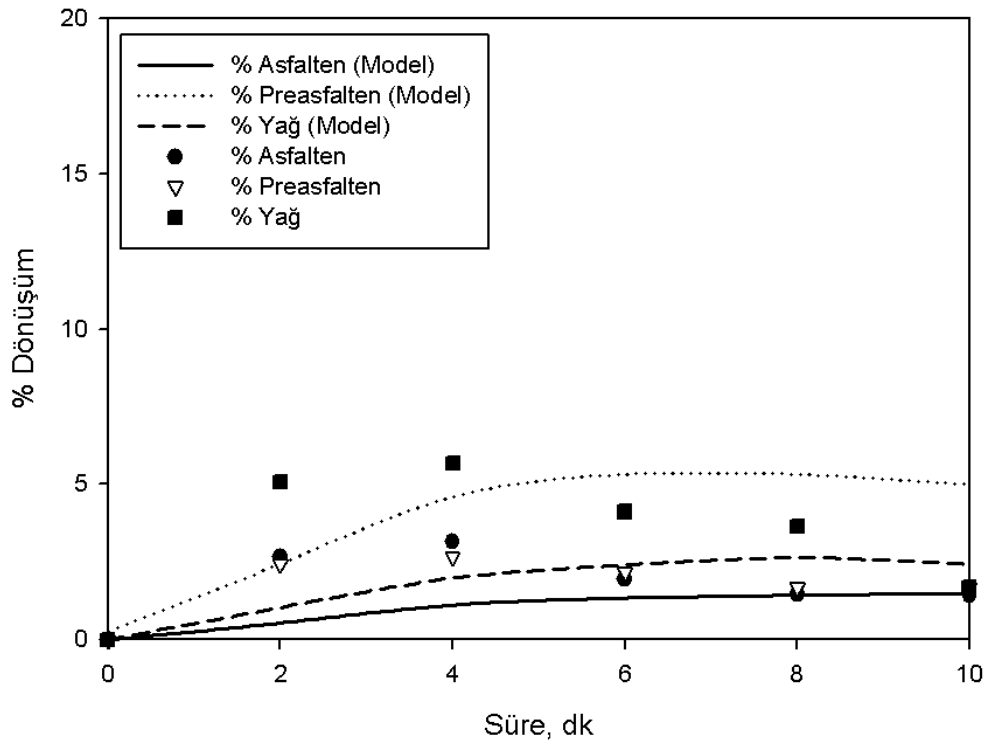
Şekil 4.37 4/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 7'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



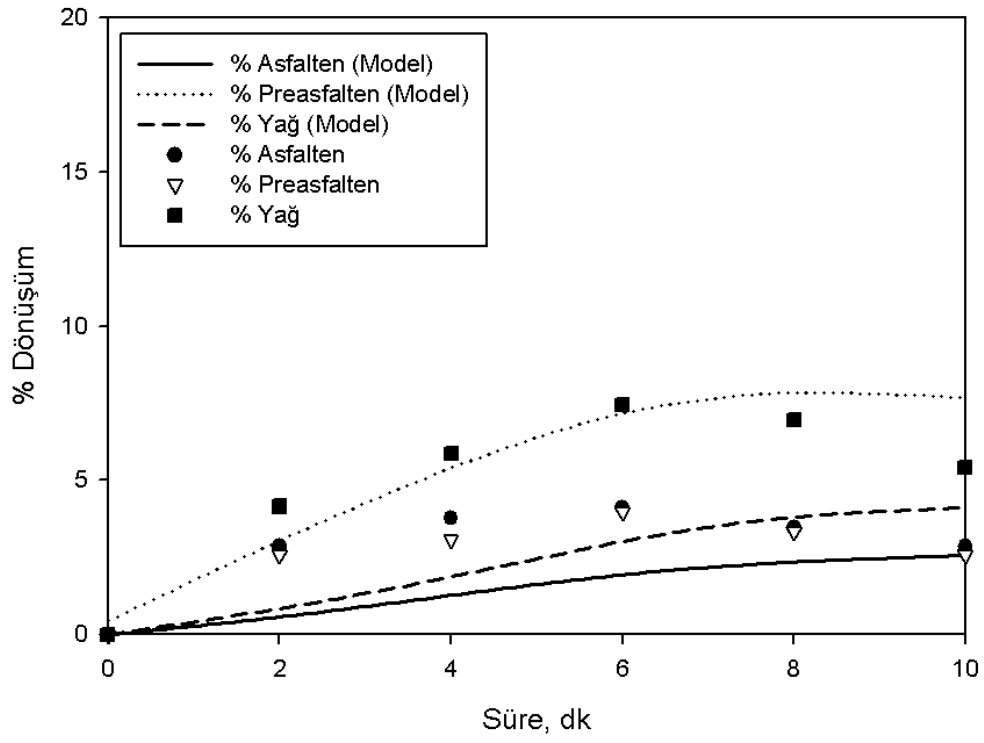
Şekil 4.38 4/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 7'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



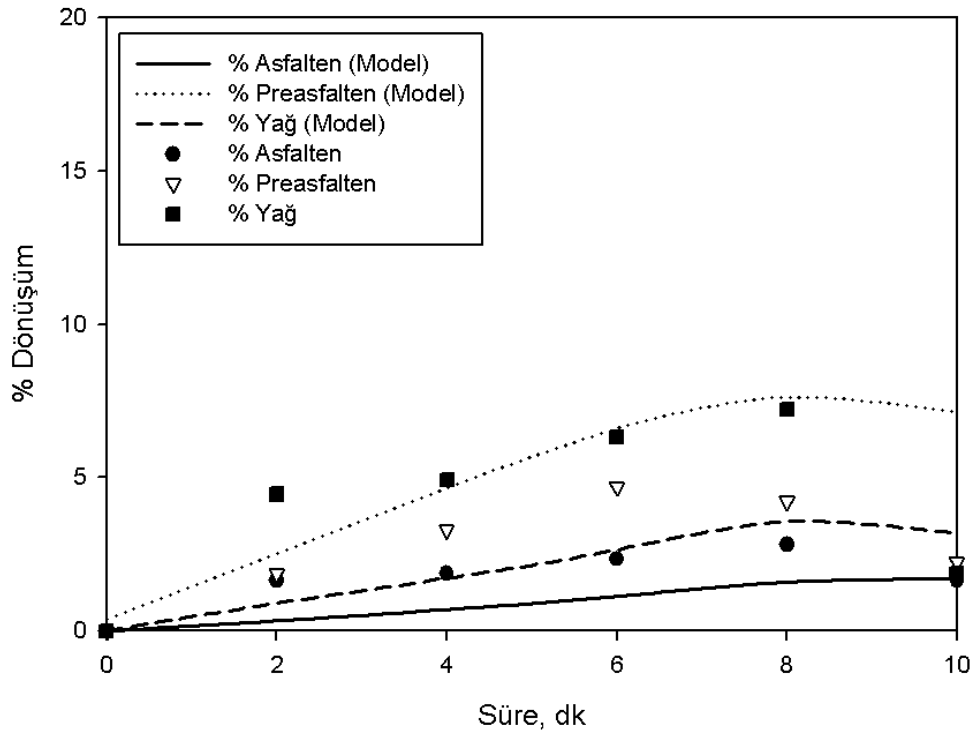
Şekil 4.39 4/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 7'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 4.40 4/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 7'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması

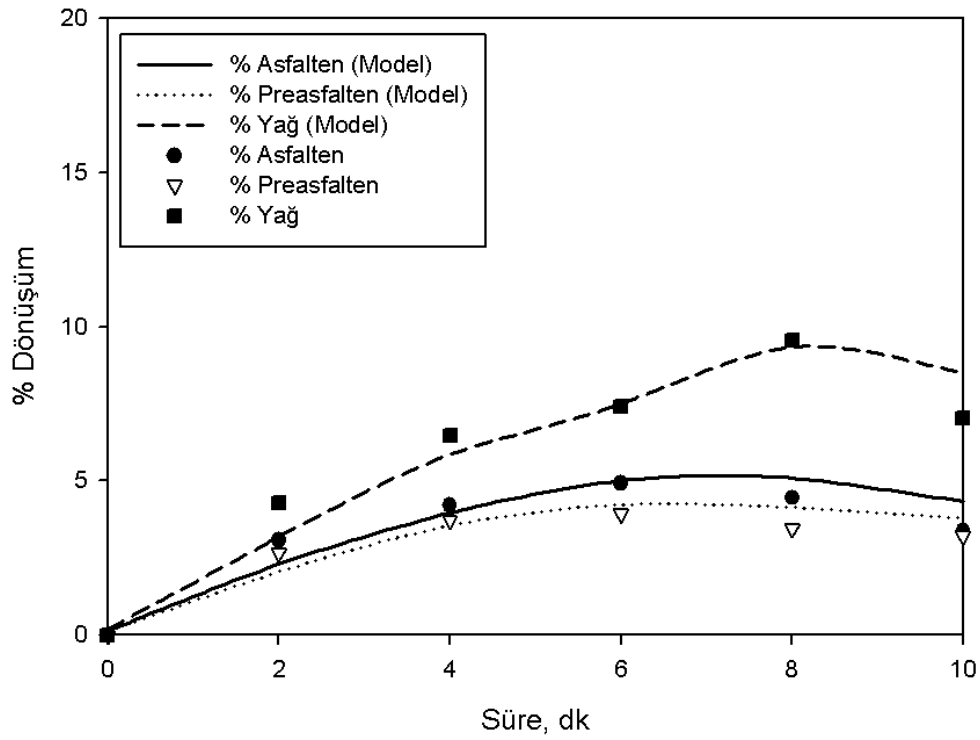


Şekil 4.41 4/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 7'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması

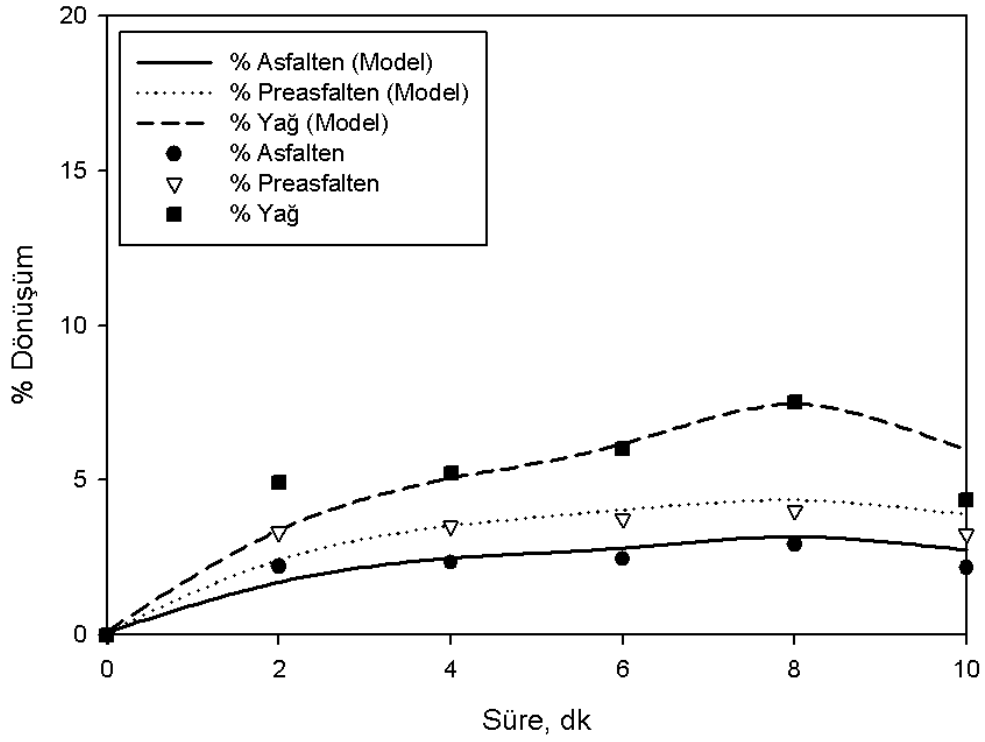


Şekil 4.42 4/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 7'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması

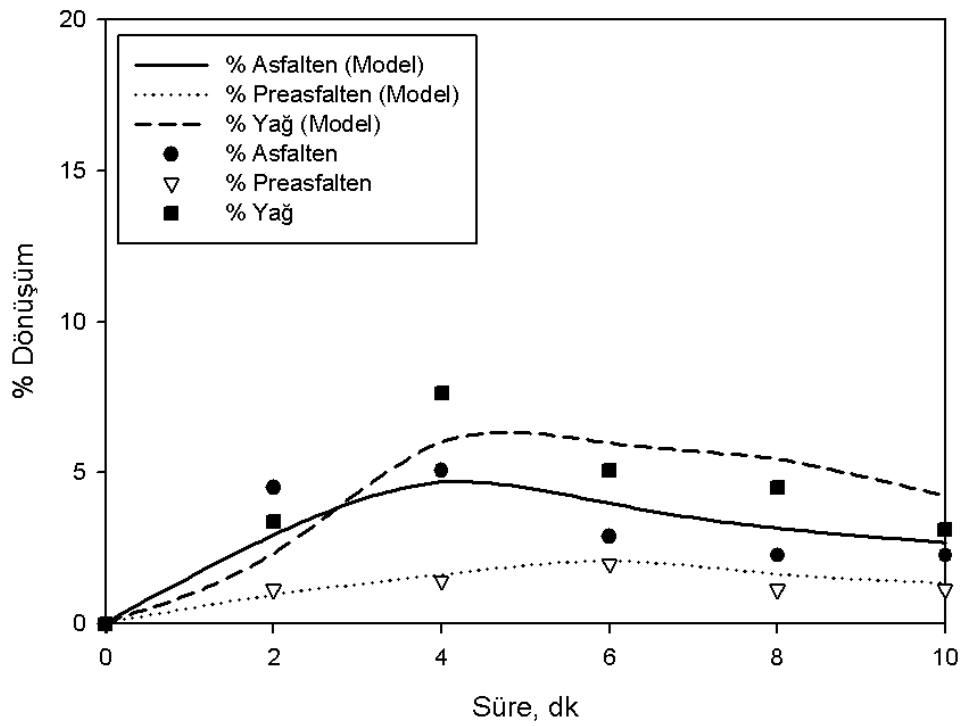
Şekil 4.43–4.60, Model 8, 9 ve 10’dan elde edilen sonuçları göstermektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi Model 8’den hesaplanan sonuçlar deneysel sonuçlarla uyumludur. Model 8, 9 ve 10 tüm kömürlerden PAS, AS ve yağ oluşumu için beklenen teorik gidişatı sağlamaktadır. AS, PAS ve yağ verimi bir maksimumdan geçtikten sonra azalmaktadır.



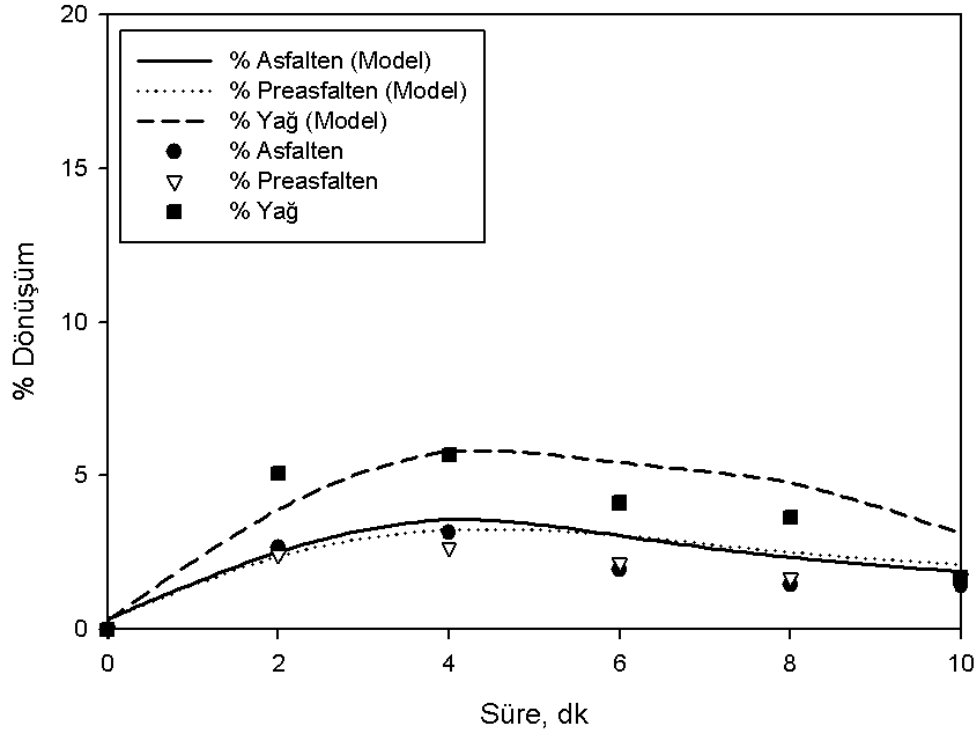
Şekil 4.43 4/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 8’den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



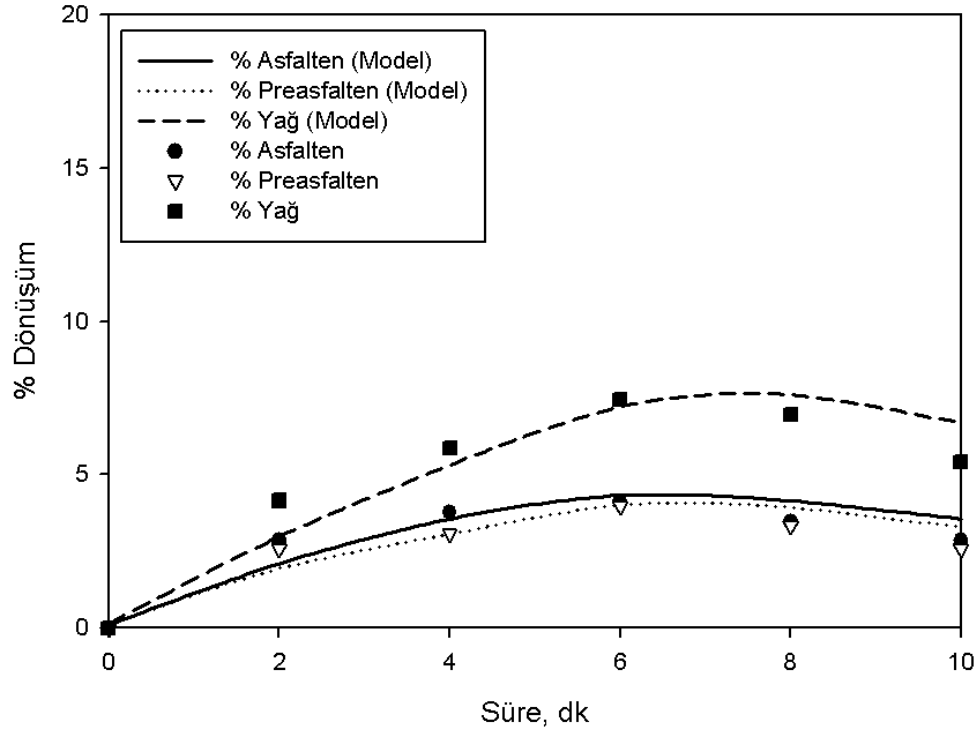
Şekil 4.44 4/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 8'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



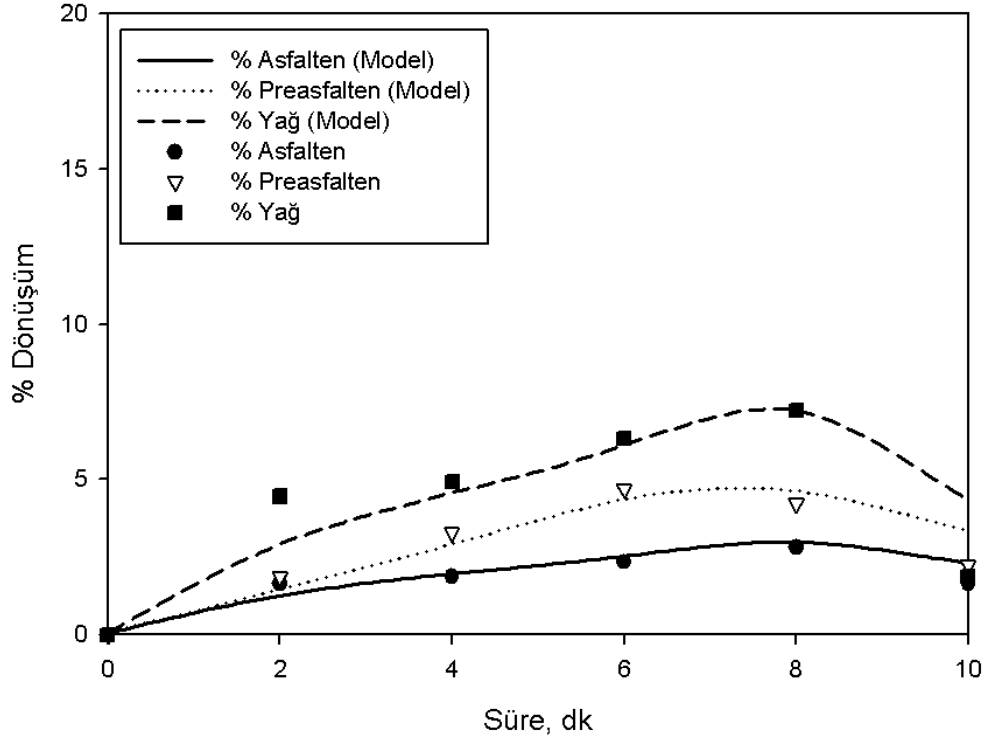
Şekil 4.45 4/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 8'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



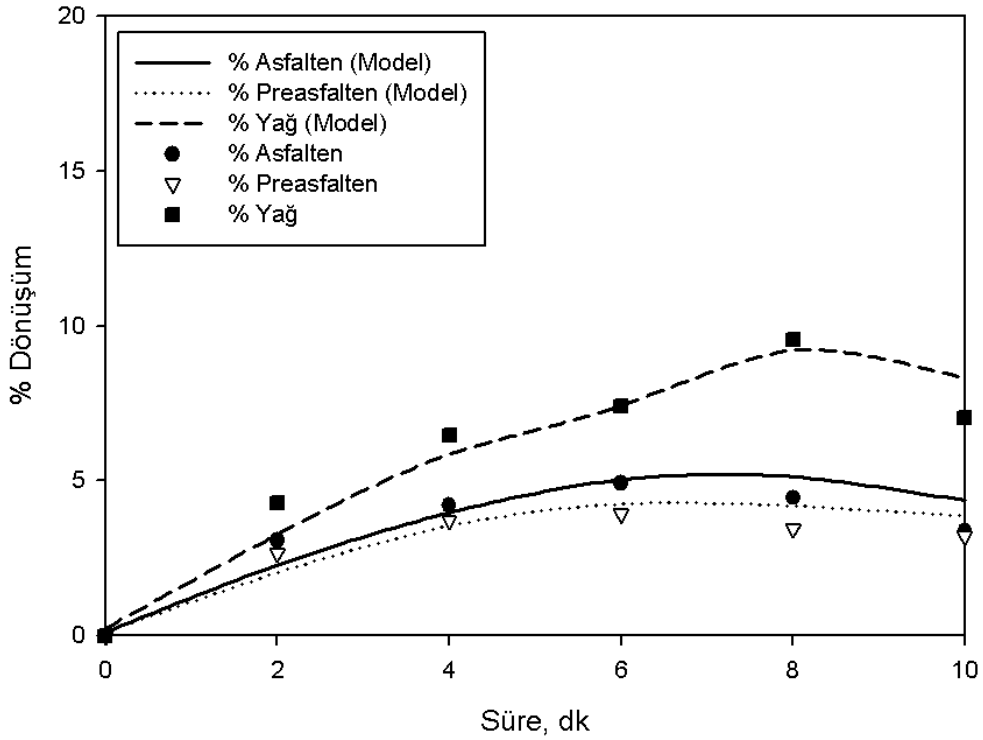
Şekil 4.46 4/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 8'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



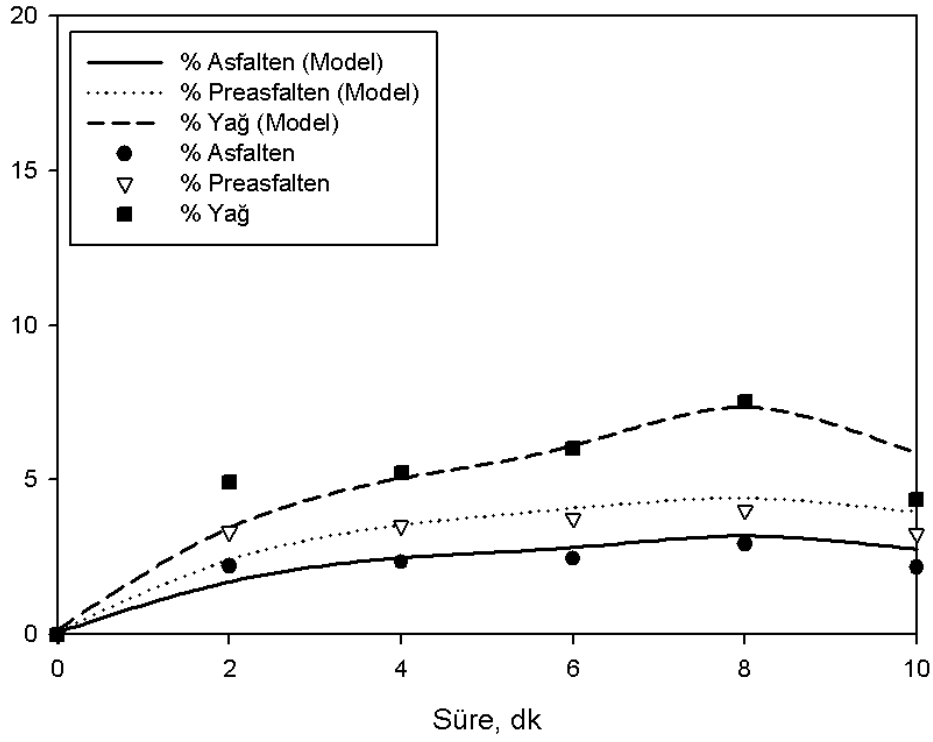
Şekil 4.47 4/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 8'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



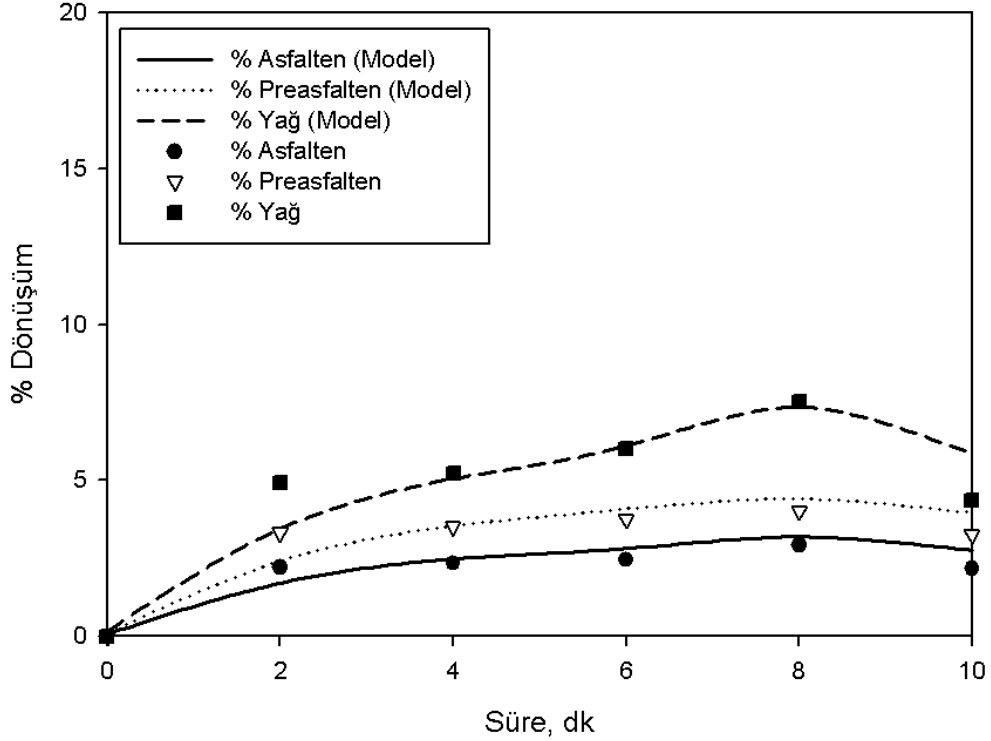
Şekil 4.48 4/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 8'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



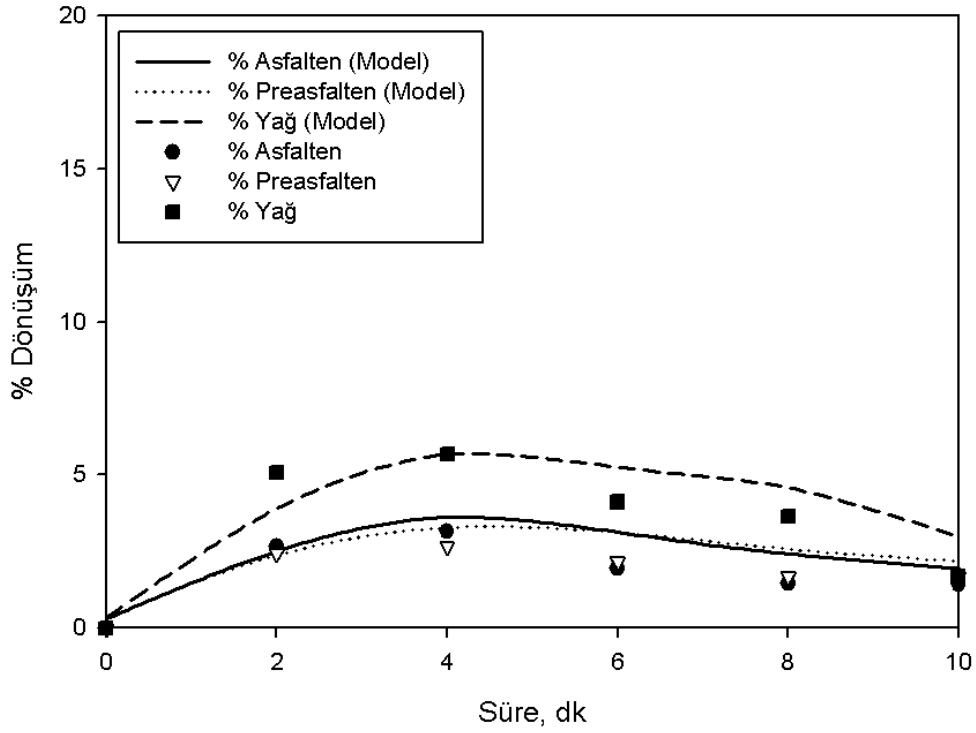
Şekil 4.49 4/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 9'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



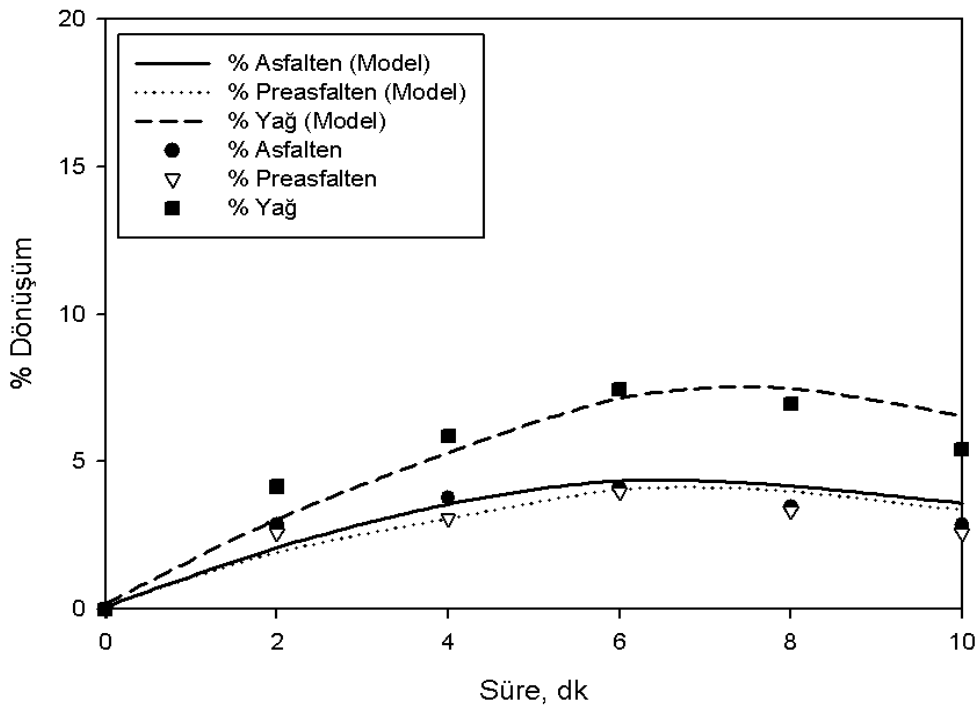
Şekil 4.50 4/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 9'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



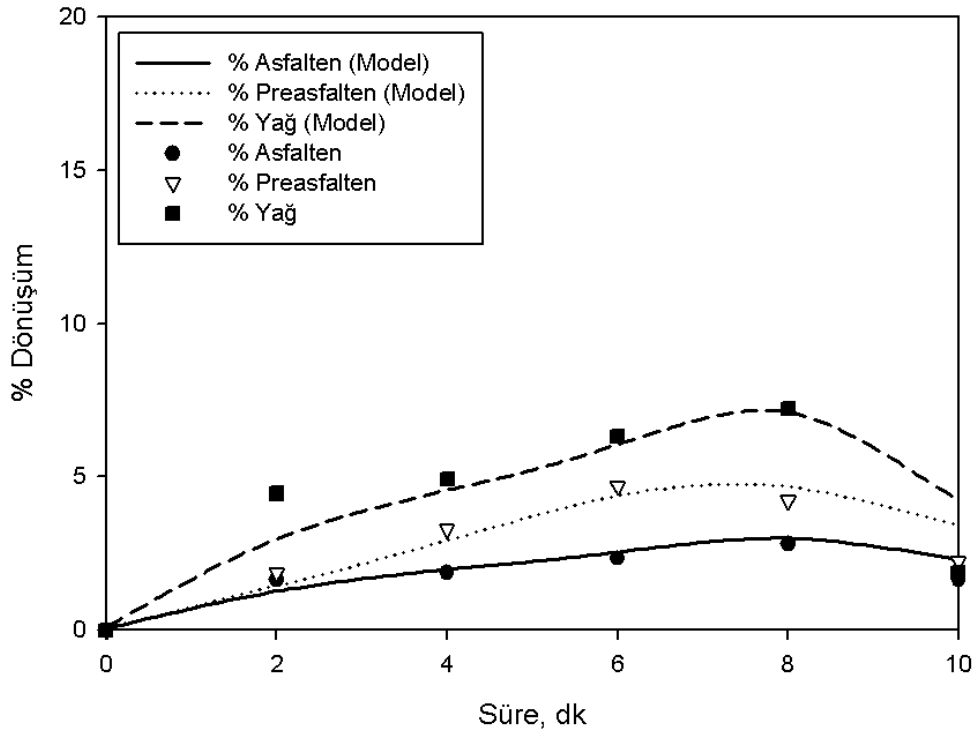
Şekil 4.51 4/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 9'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



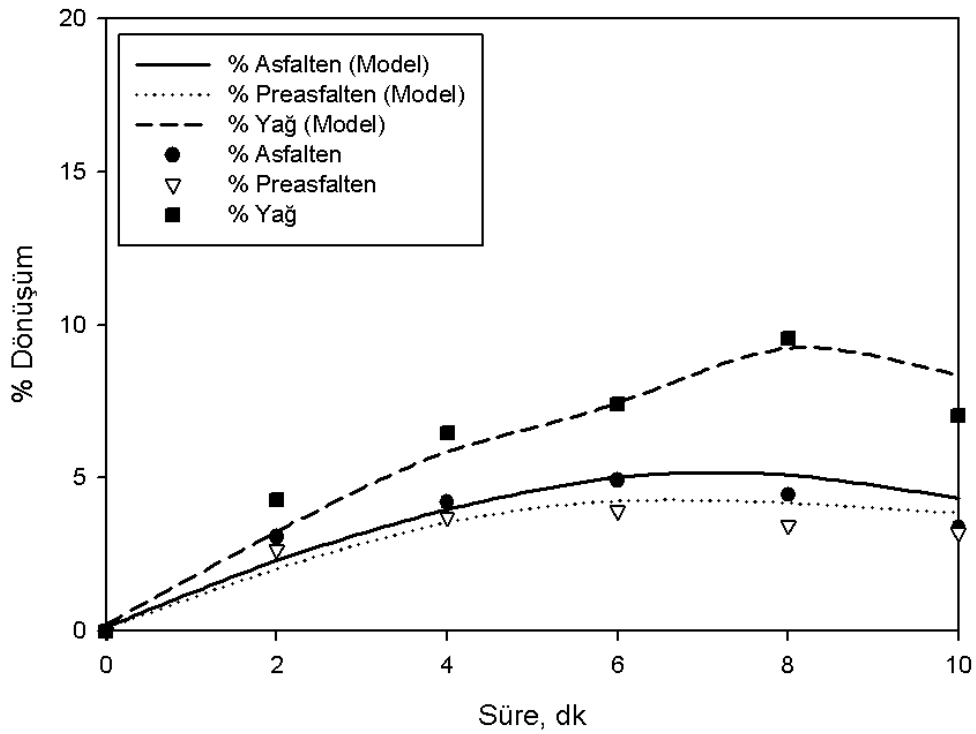
Şekil 4.52 4/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 9'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



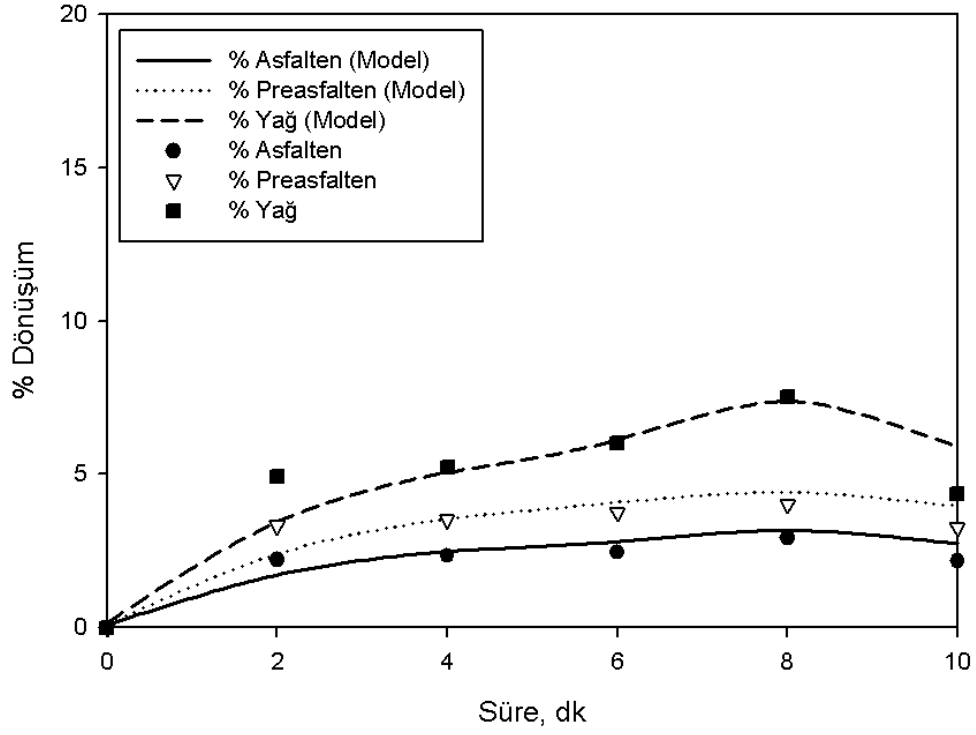
Şekil 4.53 4/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 9'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



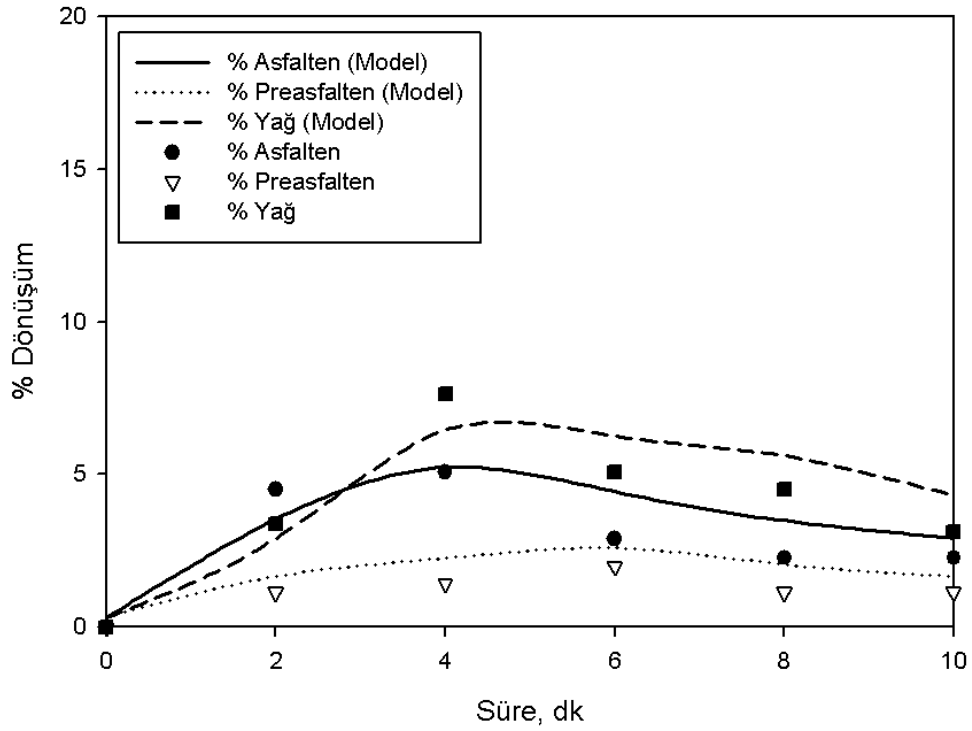
Şekil 4.54 4/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 9'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



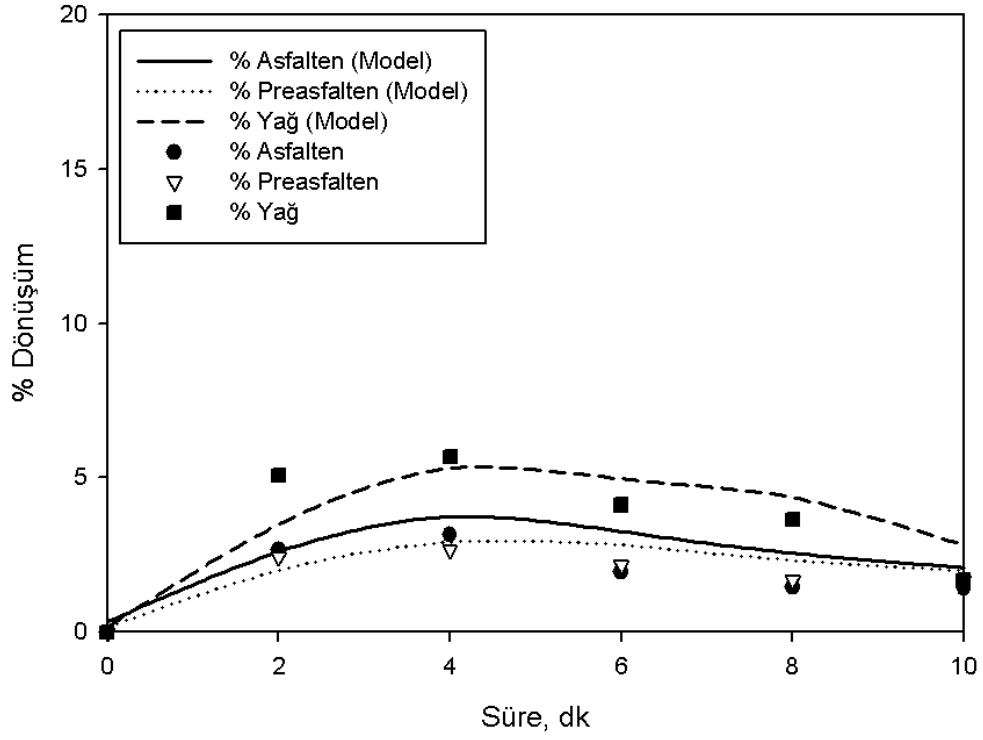
Şekil 4.55 4/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 10'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



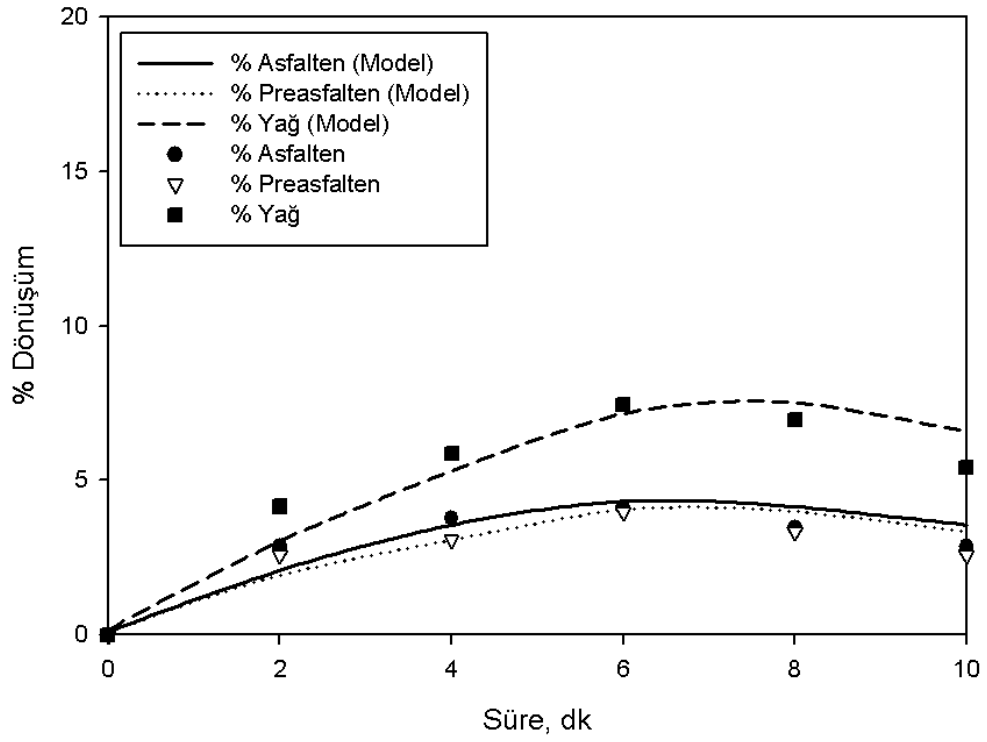
Şekil 4.56 4/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 10'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



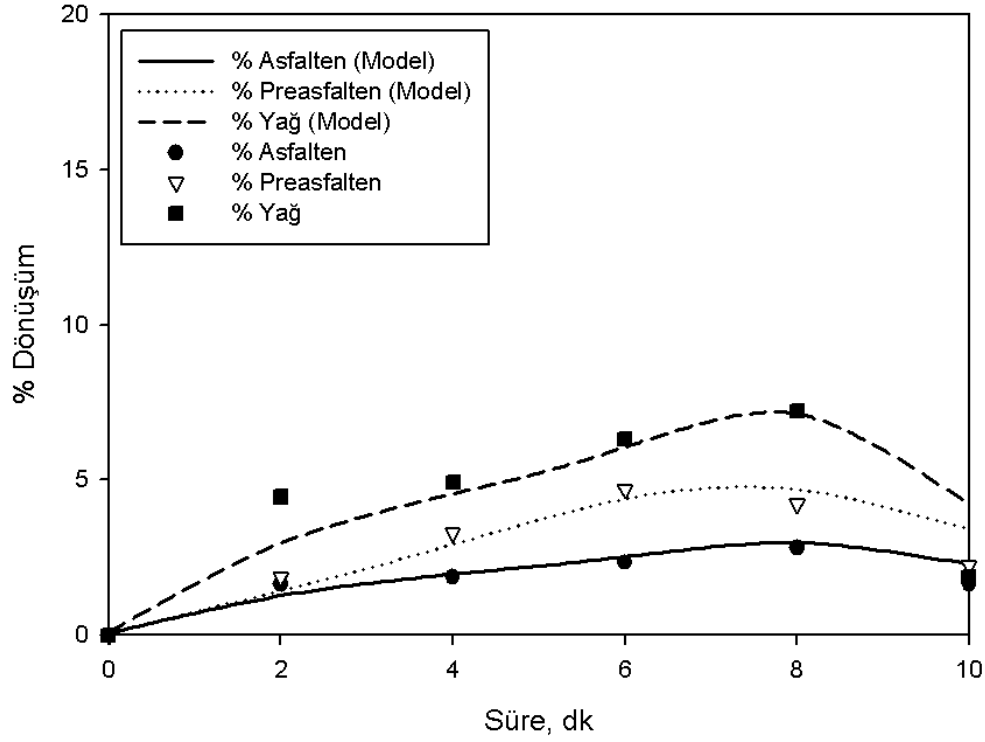
Şekil 4.57 4/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 10'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 4.58 4/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 10'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 4.59 4/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 10'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 4.60 4/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 10'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması

4.1.2 Tepkime mekanizmalarının 8/1 çözücü/kömür oranındaki kömürlere uyumu

Her bir model için elde edilen analitik çözümler, Şimşek (1997), 8/1 çözücü/kömür oranına sahip altı Türk kömürünün hidrojenasyonunda elde ettiği deneysel verilere (Çizelge 3.7-3.12) ayrı ayrı uydurularak Kalman filtresi kullanılarak MATLAB (ver 7.11, The MathWorks Inc. Natick, MA, USA) bilgisayar programında 8/1 çözücü/kömür oranında tüm kömürler için tepkime hız sabitleri belirlenmiştir (Çizelge 4.4). 8/1 çözücü/kömür oranında kömürlerin sıvılaştırılmasından elde edilen deneysel veriler ile modellerden hesaplanan değerlerin kareleri farklarının toplamı Eşitlik (4.1)'de gösterildiği gibi hesaplanmış ve çizelge 4.3'te verilmiştir. 8/1 çözücü/kömür oranında altı Türk kömürünün modellerinden elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlar karşılaştırılmıştır (Şekil 4.61- 4.120)

Çizelge 4.3 8/1 çözücü/kömür oranındaki kömürlerin sıvılaştırılmasından elde edilen deneysel veriler ile modelden hesaplanan değerlerin kareleri farklarının toplamı

Model	Kömür					
	Beyazarı	Bolu-Göynük	Muğla-Yatağan	Soma-Merkez	Tunçbilek	Zonguldak
1	328,8518	174,5216	331,3236	323,3714	253,1739	154,0608
2	308,8968	165,7750	320,7702	305,9568	239,0210	146,6941
3	32,0221	56,1679	37,8602	39,9067	31,6310	71,7765
4	31,7033	56,1644	38,0385	39,3818	31,5058	50,0534
5	31,4227	56,1937	37,9468	38,7698	31,3912	49,9682
6	320,5913	198,9268	239,5544	316,7943	252,6749	170,9011
7	336,6755	176,7547	364,7062	331,2424	258,7786	155,6564
8	8,5624	14,3875	10,5305	12,4716	8,2153	12,2149
9	8,7777	13,9191	10,5816	13,0870	8,1831	14,1958
10	8,5791	14,0042	10,2093	12,8921	8,0348	11,8457

Çizelge 4.4 8/1 çözücü/kömür oranında modellerden elde edilen tepkime hız sabitleri (dk^{-1})

Kömürler	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9
Beyazarı									
Model 1	0,0163	0,0150	0,0108						
Model 2	0,0167	0,0148	0,0175	0,0108					
Model 3	0,0067	0,0060	0,0142						
Model 4	0,0062	0,0067	0,0140	0,0105					
Model 5	0,0067	0,0064	0,0137	0,0106	0,0104	0,0100			
Model 6	0,0171	0,0107	0,0148	0,0090	0,0094	0,0100			
Model 7	0,0166	0,0106	0,0148	0,0088	0,0096	0,0100			
Model 8	0,0125	0,0105	0,0056	0,0092	0,0105	0,0053	0,0103	0,0100	0,0100
Model 9	0,0054	0,0137	0,0049	0,0105	0,0100	0,0105	0,0090	0,0101	0,0090
Model 10	0,0056	0,0105	0,0050	0,0105	0,0105	0,0090	0,0135	0,0101	0,0091

Çizelge 4.4 8/1 çözücü/kömür oranında modellerden elde edilen tepkime hız sabitleri
(dk^{-1}) (devam)

Kömürler	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9
Bolu-Göynük									
Model 1	0,0121	0,0131	0,0104						
Model 2	0,0123	0,0129	0,0137	0,0102					
Model 3	0,0040	0,0053	0,0093						
Model 4	0,0055	0,0040	0,0091	0,0101					
Model 5	0,0039	0,0058	0,0089	0,0101	0,0100	0,0100			
Model 6	0,0116	0,0109	0,0131	0,0092	0,0098	0,0100			
Model 7	0,0124	0,0111	0,0129	0,0094	0,0096	0,0100			
Model 8	0,0072	0,0105	0,0030	0,0098	0,0101	0,0042	0,0101	0,0100	0,0100
Model 9	0,0029	0,0082	0,0039	0,0106	0,0100	0,0102	0,0097	0,0107	0,0097
Model 10	0,0031	0,0105	0,0038	0,0101	0,0102	0,0097	0,0080	0,0107	0,0097
Muğla-Yatağan									
Model 1	0,0136	0,0141	0,0106						
Model 2	0,0138	0,0141	0,0155	0,0106					
Model 3	0,0081	0,0032	0,0130						
Model 4	0,0033	0,0081	0,0129	0,0102					
Model 5	0,0083	0,0035	0,0125	0,0104	0,0102	0,0100			
Model 6	0,0167	0,0109	0,0137	0,0096	0,0090	0,0100			
Model 7	0,0119	0,0100	0,0131	0,0085	0,0098	0,0100			
Model 8	0,0106	0,0107	0,0066	0,0095	0,0103	0,0032	0,0101	0,0100	0,0100
Model 9	0,0061	0,0119	0,0028	0,0103	0,0100	0,0102	0,0094	0,0104	0,0093
Model 10	0,0065	0,0107	0,0031	0,0105	0,0101	0,0094	0,0116	0,0105	0,0095
Soma-Merkez									
Model 1	0,0142	0,0141	0,0108						
Model 2	0,0145	0,0133	0,0172	0,0108					
Model 3	0,0052	0,0045	0,0142						
Model 4	0,0048	0,0052	0,0140	0,0107					
Model 5	0,0053	0,0049	0,0137	0,0107	0,0106	0,0100			
Model 6	0,0149	0,0107	0,0137	0,0092	0,0092	0,0100			
Model 7	0,0144	0,0106	0,0140	0,0090	0,0093	0,0096			
Model 8	0,0134	0,0105	0,0041	0,0089	0,0105	0,0034	0,0105	0,0100	0,0100
Model 9	0,0040	0,0146	0,0031	0,0106	0,0100	0,0106	0,0087	0,0098	0,0088
Model 10	0,0042	0,0105	0,0031	0,0106	0,0106	0,0087	0,0143	0,0098	0,0088

Çizelge 4.4 8/1 çözücü/kömür oranında modellerden elde edilen tepkime hız sabitleri (dk^{-1}) (devam)

Kömürler	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9
Tunçbilek									
Model 1	0,0145	0,0140	0,0106						
Model 2	0,0148	0,0139	0,0160	0,0106					
Model 3	0,0058	0,0055	0,0122						
Model 4	0,0057	0,0058	0,0120	0,0103					
Model 5	0,0058	0,0059	0,0117	0,0104	0,0102	0,0110			
Model 6	0,0150	0,0107	0,0141	0,0092	0,0096	0,0100			
Model 7	0,0147	0,0106	0,0139	0,0090	0,0096	0,0100			
Model 8	0,0103	0,0105	0,0047	0,0095	0,0103	0,0048	0,0103	0,0100	0,0100
Model 9	0,0045	0,0115	0,0044	0,0105	0,0100	0,0103	0,0094	0,0103	0,0093
Model 10	0,0048	0,0105	0,0044	0,0103	0,0103	0,0094	0,0113	0,0104	0,0094
Zonguldak									
Model 1	0,0107	0,0126	0,0102						
Model 2	0,0109	0,0125	0,0138	0,0102					
Model 3	0,0040	0,0049	0,0083						
Model 4	0,0047	0,0033	0,0085	0,0101					
Model 5	0,0032	0,0049	0,0084	0,0101	0,0102	0,0100			
Model 6	0,0102	0,0108	0,0124	0,0094	0,0098	0,0100			
Model 7	0,0110	0,0111	0,0125	0,0096	0,0096	0,0100			
Model 8	0,0063	0,0104	0,0023	0,0099	0,0100	0,0027	0,0101	0,0100	0,0100
Model 9	0,0001	0,0094	0,0024	0,0107	0,0100	0,0103	0,0095	0,0105	0,0976
Model 10	0,0024	0,0104	0,0023	0,0101	0,0102	0,0097	0,0071	0,0108	0,0099

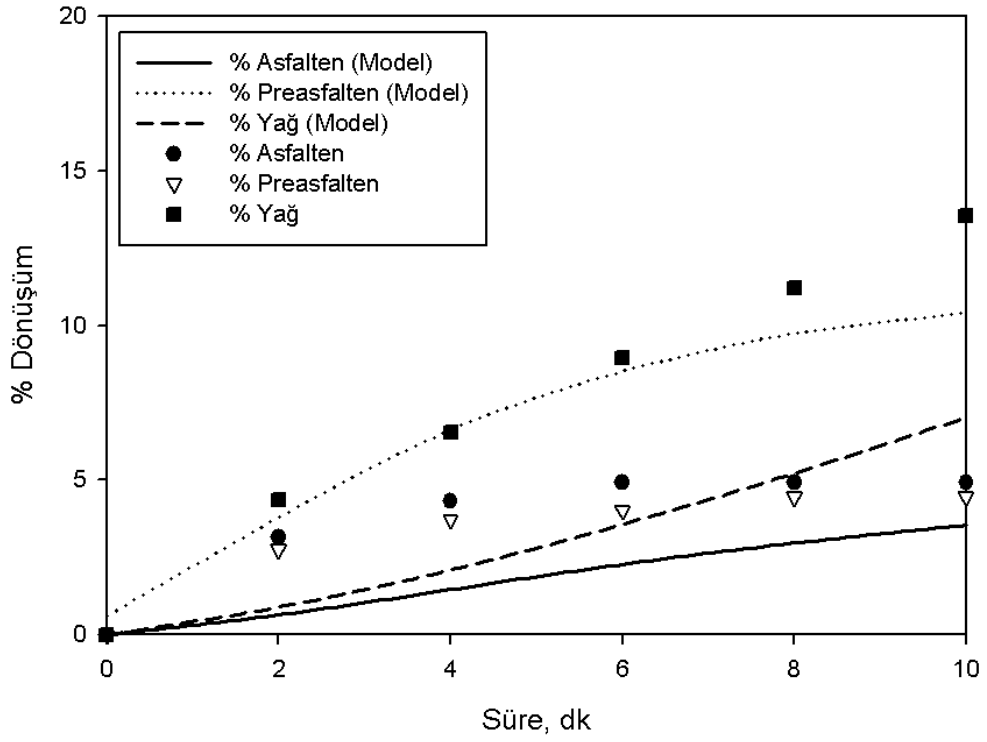
8/1 çözücü/kömür oranında kömürlerin sıvılaştırılmasından elde edilen deneysel sonuçlar ile modellerden hesaplanan sonuçların hata kareleri toplamına bakıldığında Beypazarı ve Soma-Merkez kömürleri en iyi uyumu Model 8 ile Bolu-Göynük kömürü Model 9 ile Muğla-Yatağan, Tunçbilek ve Zonguldak kömürleri ise en iyi uyumu Model 10 ile göstermektedir. 8. 9. ve 10. modeller deneysel verilerle diğer modellere göre daha uyumludurlar. Bu modeller tersinir tepkimeler içermektedir.

En iyi uyum sağlayan modellerde tepkime hız sabitlerinin büyüklüğüne bakıldığında

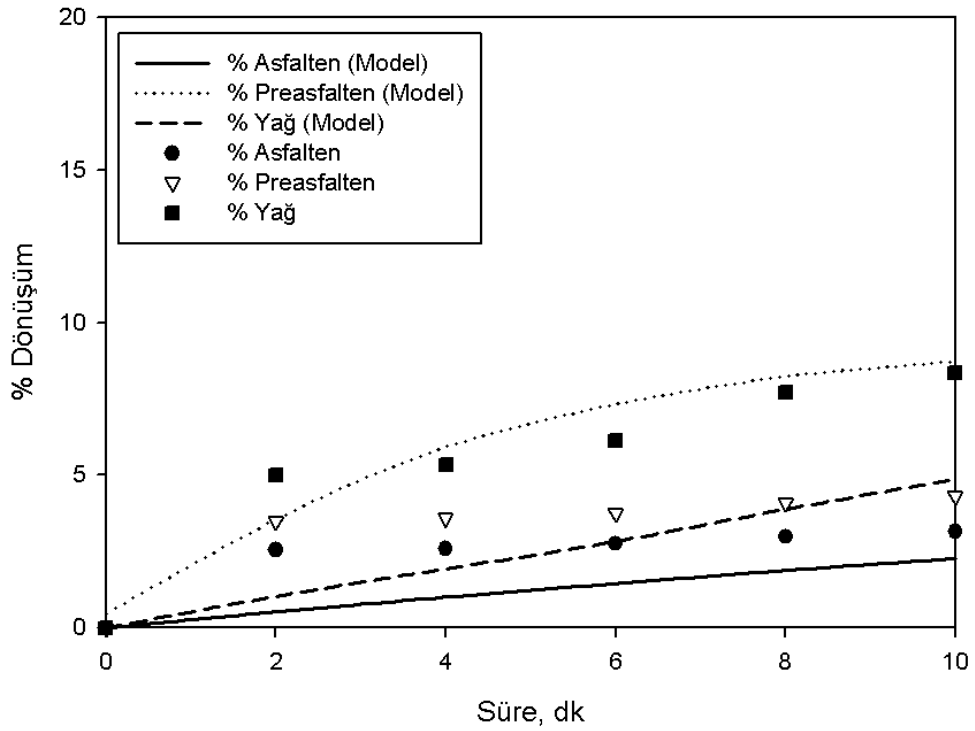
Beypazarı, Soma-Merkez, Muğla-Yatağan ve Tunçbilek kömürlerinde en büyük hız sabitine kömür→yağ; Bolu-Göynük ve Zonguldak kömürlerinde ise yağ→kömür tepkime basamağı sahiptir. Bu, oluşan yağın büyük bir kısmının tersinir olarak kömüre dönüştüğünü ve yağın büyük kısmının doğrudan kömürden oluştuğunu göstermektedir. En küçük hız sabitlerine ise Muğla-Yatağan Beypazarı, Soma-Merkez, Tunçbilek ve Zonguldak kömürlerinde kömür→preasfalten, Bolu-Göynük kömüründe kömür→asfalten tepkime basamağı sahiptir. Bu da 8/1 çözücü/kömür oranındaki kömürlerde genel olarak kömürden asfalten ve preasfalten oluşumun yavaş gerçekleştiğini göstermektedir. 8/1 çözücü/kömür oranına sahip Beypazarı, Bolu-Göynük, Muğla-Yatağan ve Tunçbilek kömürlerinin sıvılaştırılmasından elde edilen deneysel veriler incelendiğinde sürenin artışıyla AS, PAS ve yağ veriminin arttığı görülmektedir.

Şekil 4.61–4.78 ve 4.91-4.102; Model 1, 2, 3, 6 ve 7’den elde edilen sonuçları göstermektedir. Model 1, 2, 3, 6 ve 7 Beypazarı, Bolu-Göynük, Muğla-Yatağan, Tunçbilek ve Zonguldak kömürleri AS, PAS ve yağ; Soma-Merkez kömüründe ise sadece yağ oluşumu için beklenen teorik gidişatı sağlamaktadır. Şekil 4.79–4.102, Model 4 ve 5’ten elde edilen sonuçları göstermektedir. Model 4 ve 5 Beypazarı, Bolu-Göynük, Muğla-Yatağan, Tunçbilek ve Zonguldak kömürleri AS, PAS ve yağ; Soma-Merkez kömüründe ise PAS ve yağ oluşumu için beklenen teorik gidişatı sağlamaktadır. Şekil 4.103-4.120; Model 8, 9 ve 10’dan elde edilen sonuçları göstermektedir. Model 8, 9 ve 10 tüm kömürlerde AS, PAS ve yağ oluşumu için beklenen teorik gidişatı sağlamaktadır.

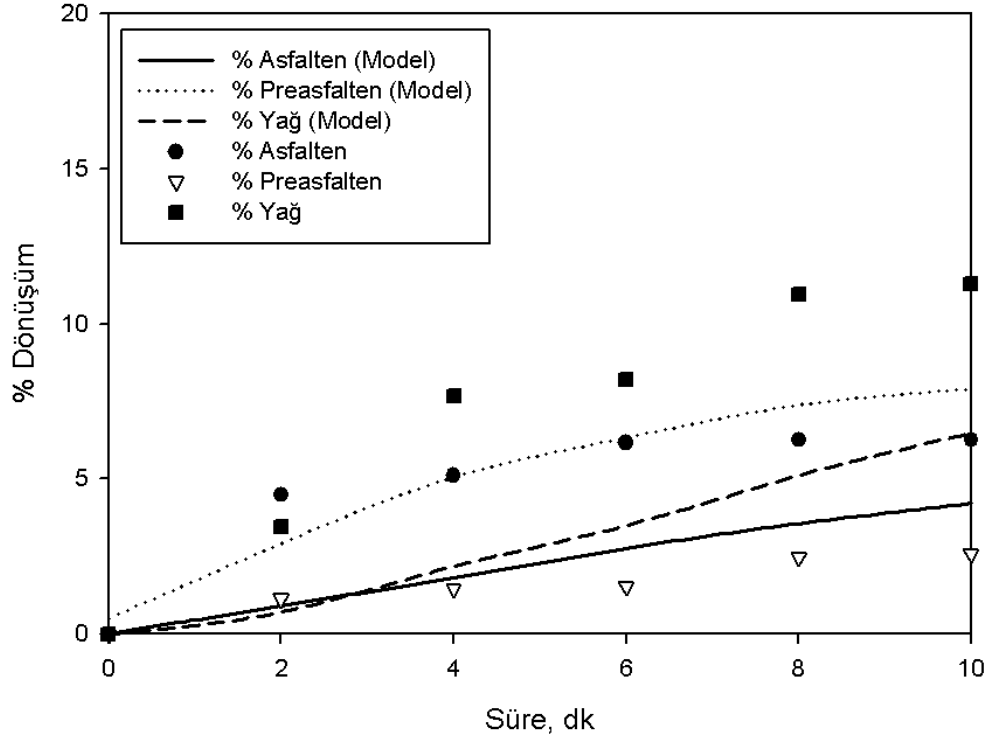
8/1 çözücü/kömür oranındaki kömürlerin sıvılaştırılmasından ilk 5 model için elde edilen deneysel veriler ile modelden hesaplanan değerlerin kareleri farklarının toplamı değerleri Şimşek vd. (2001) SAS istatistik paket programı çok değişkenli lineer olmayan modellerde Gauss-Newton algoritması ile elde ettikleri değerlerden büyüktür. 8, 9 ve 10. modeller için elde edilen deneysel veriler ile modelden hesaplanan değerlerin kareleri farklarının toplamı değerleri ise Şimşek vd. (2001) elde ettikleri değerlerden küçüktür.



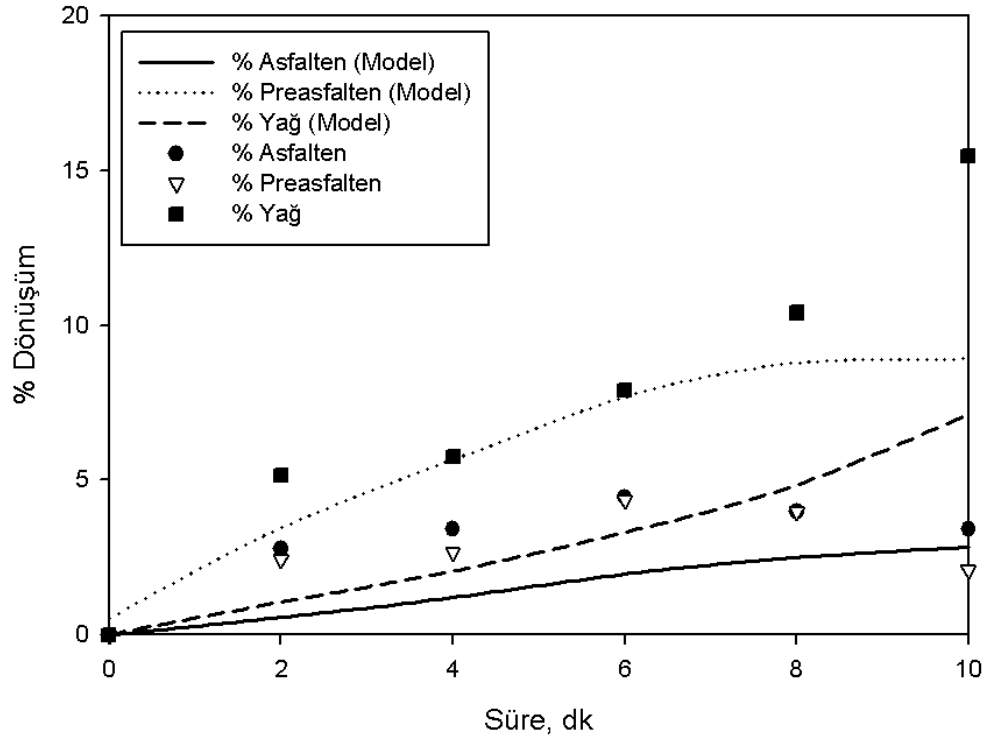
Şekil 4.61 8/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



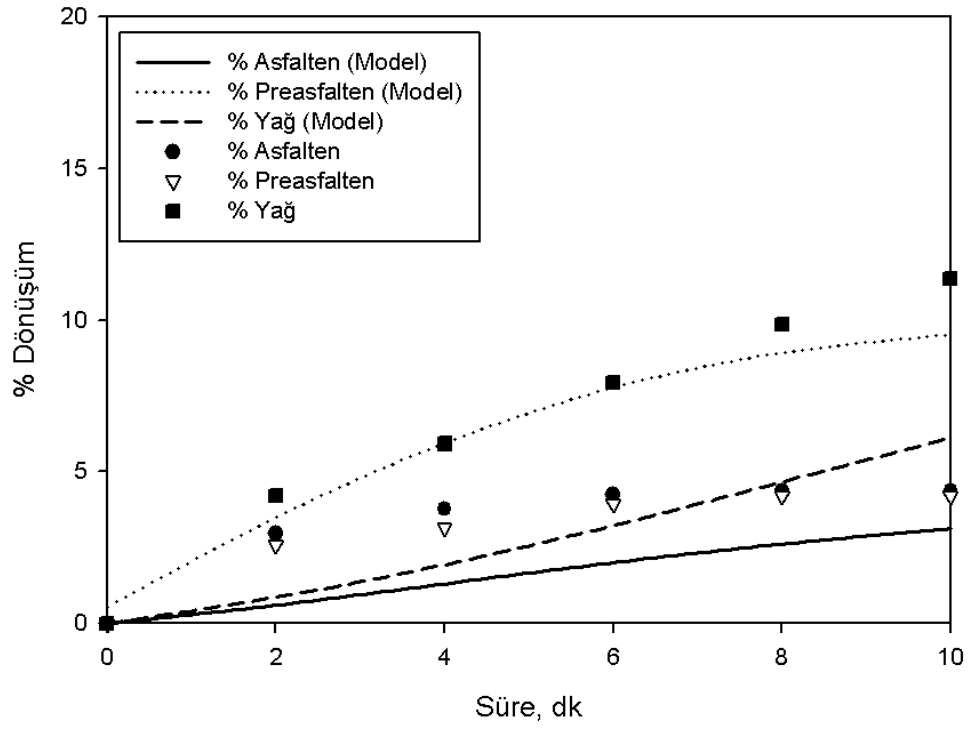
Şekil 4.62 8/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



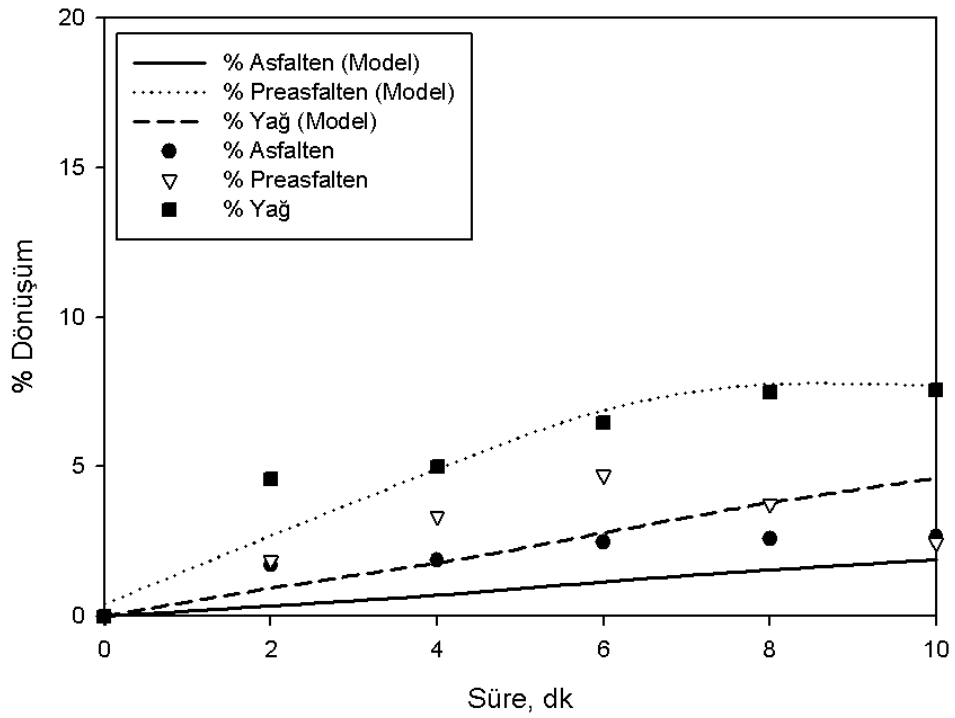
Şekil 4.63 8/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



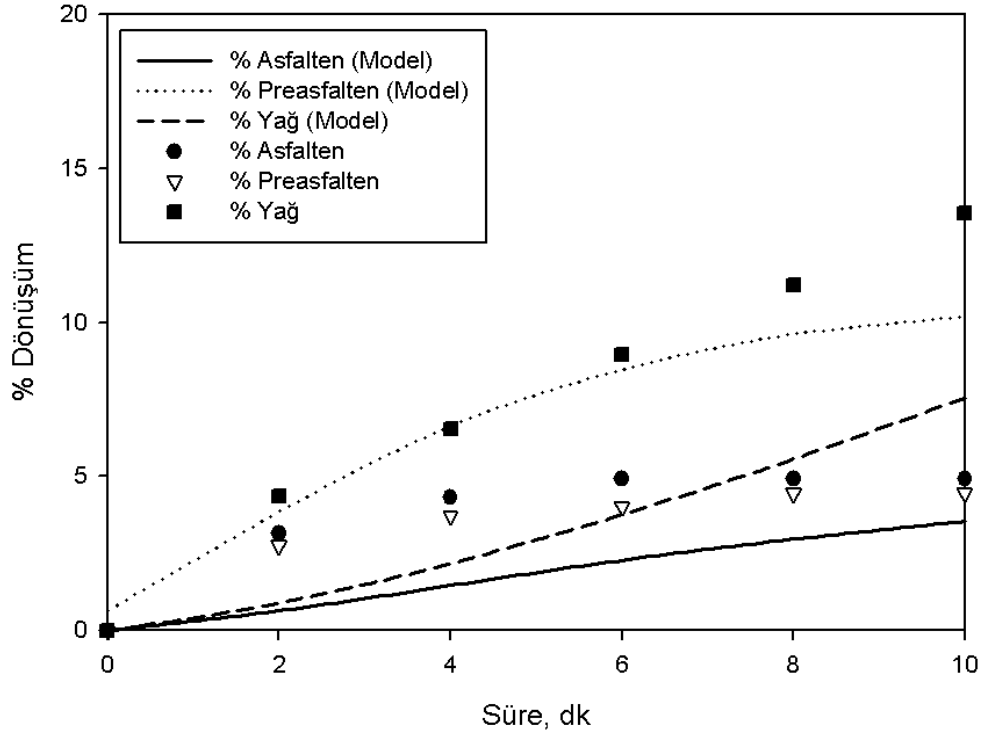
Şekil 4.64 8/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



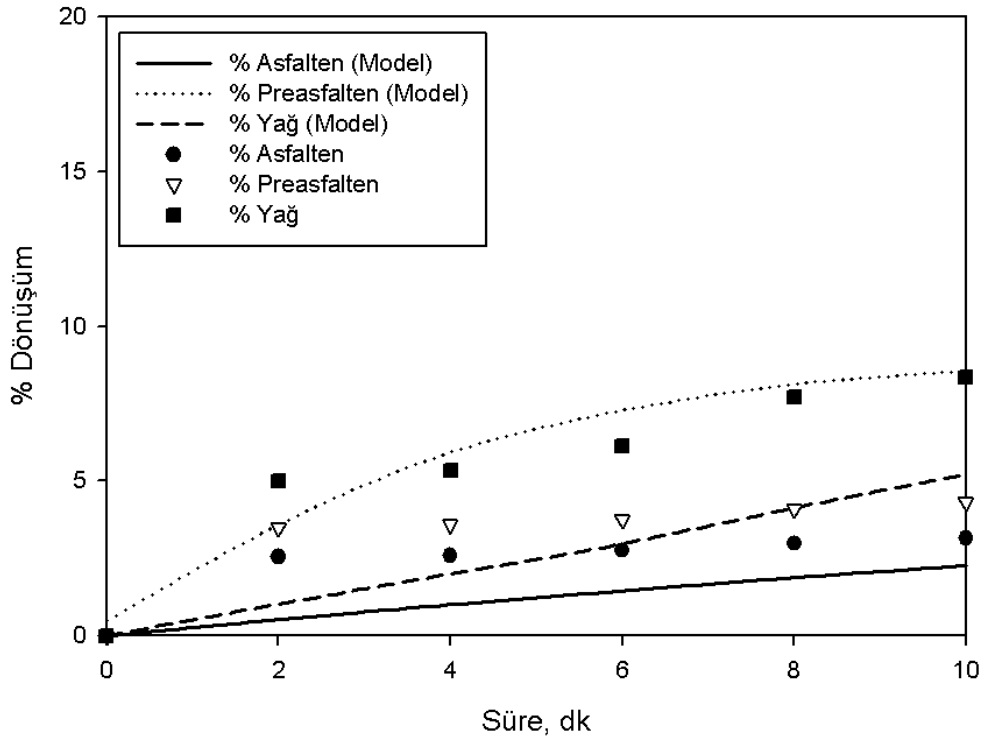
Şekil 4.65 8/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



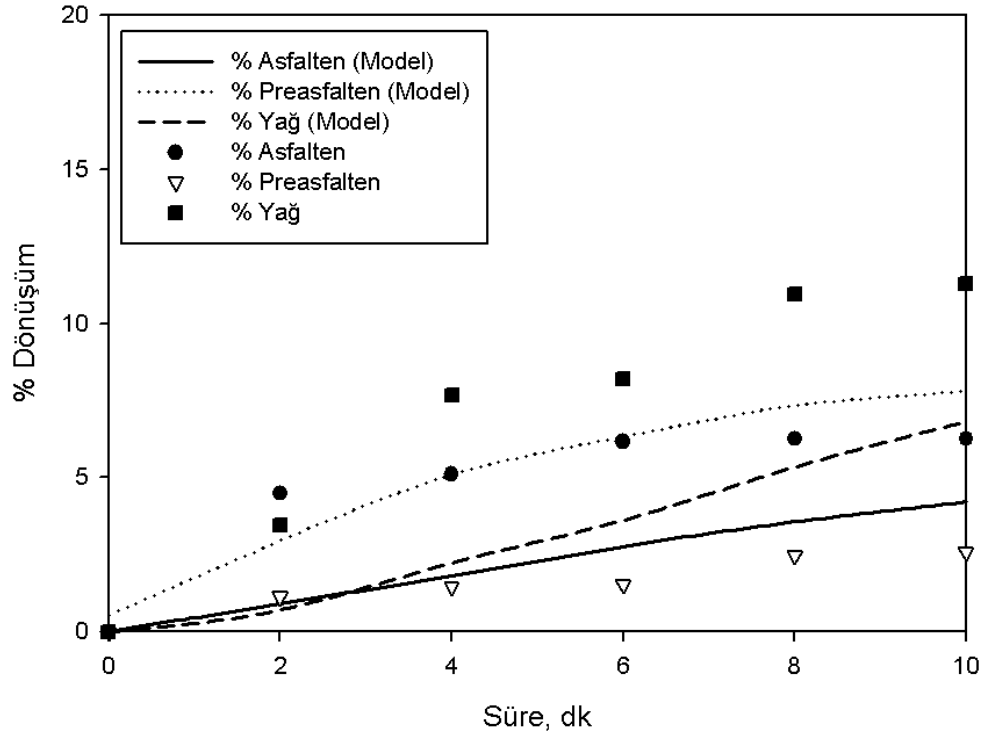
Şekil 4.66 8/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



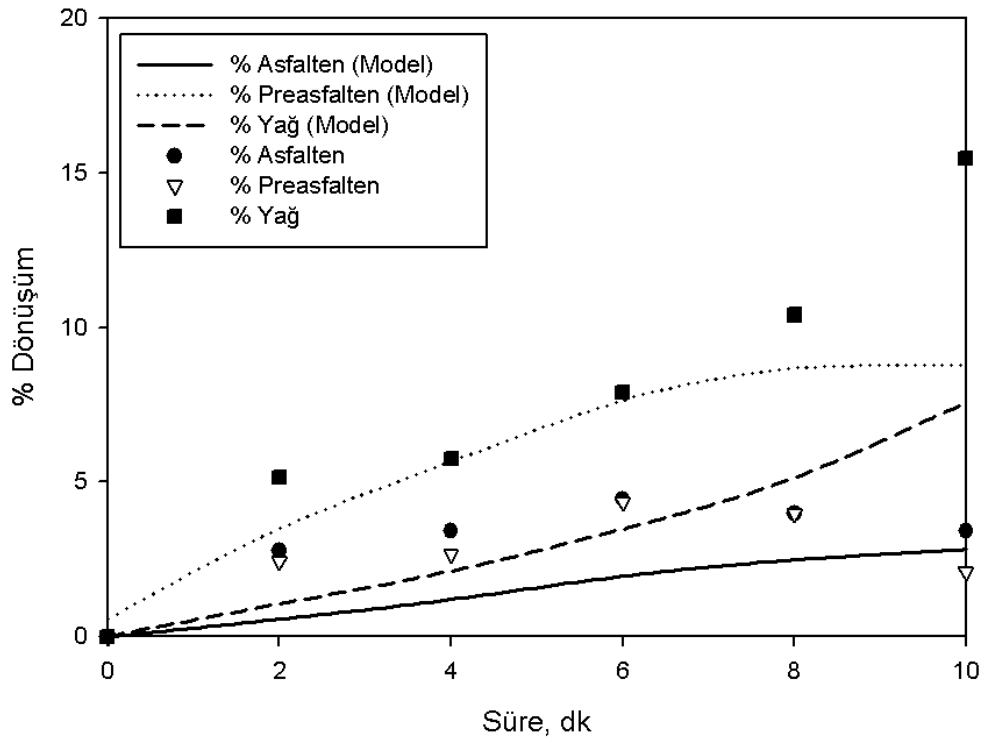
Şekil 4.67 8/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



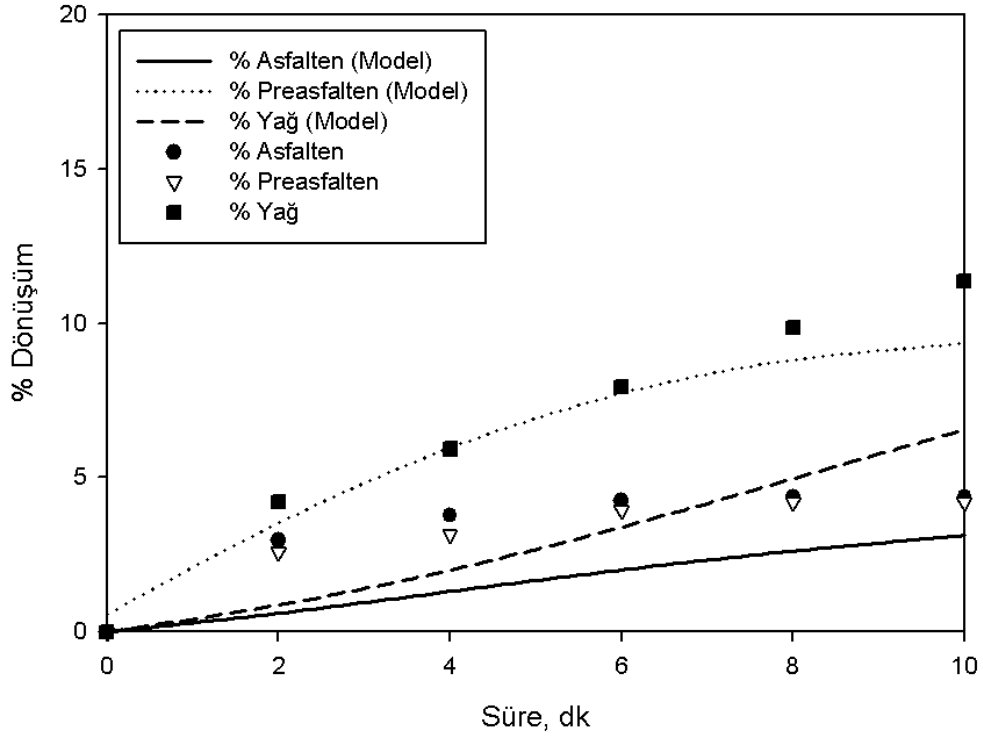
Şekil 4.68 8/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



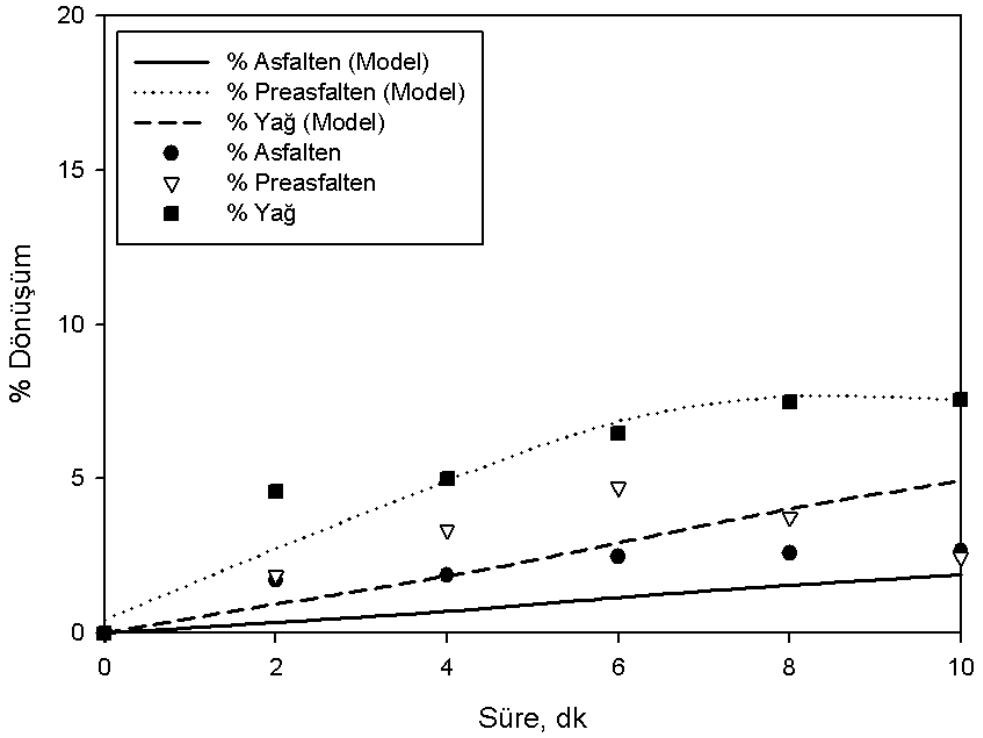
Şekil 4.69 8/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



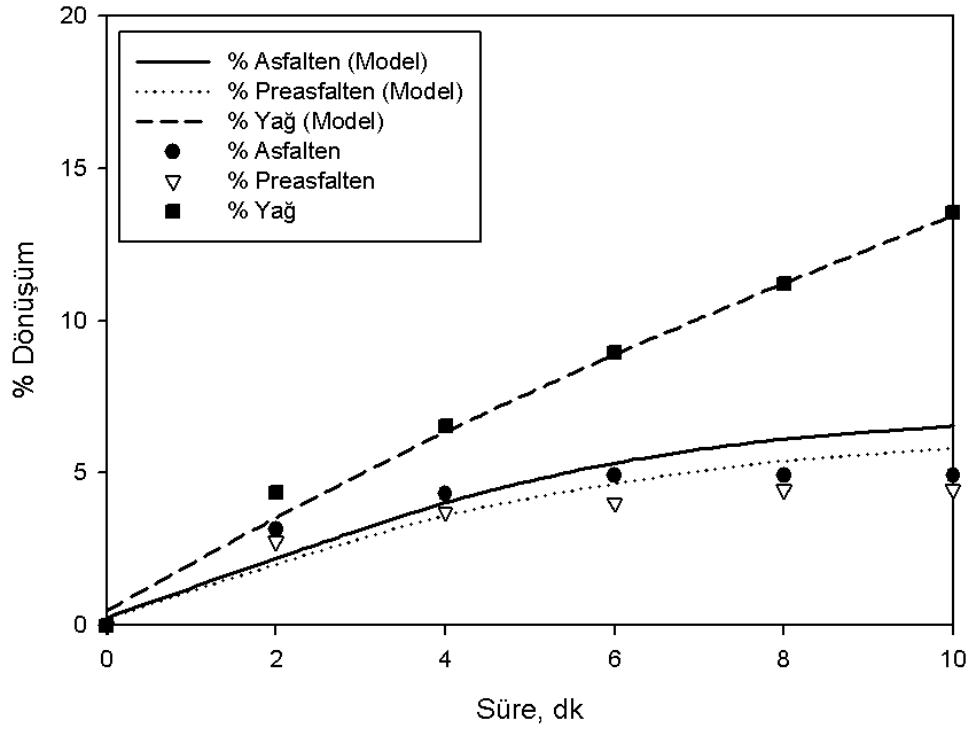
Şekil 4.70 8/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



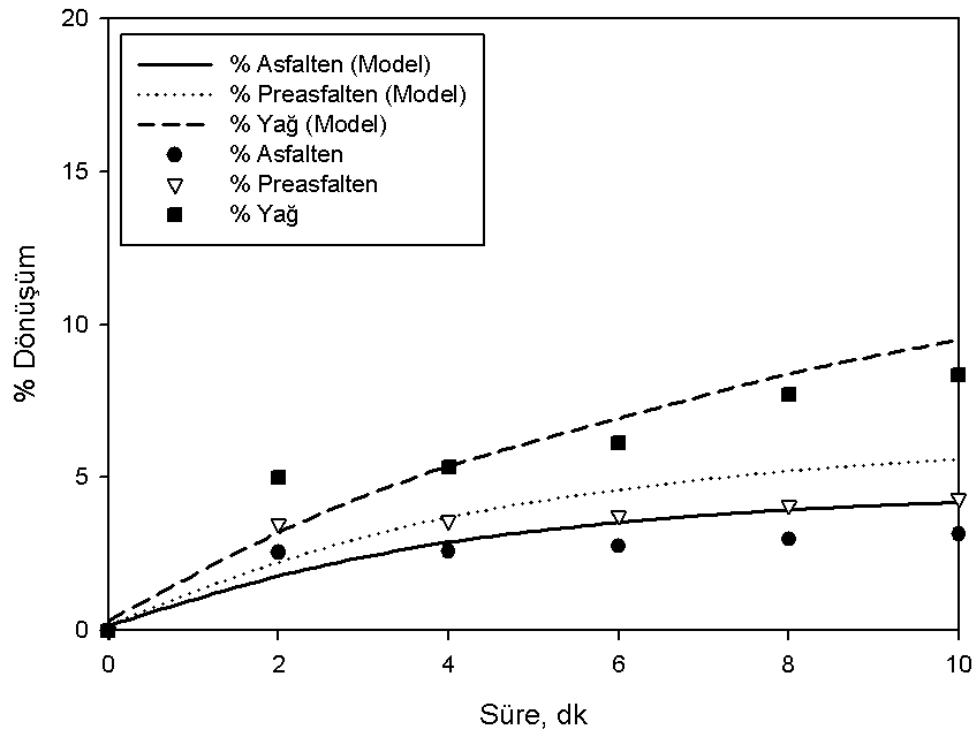
Şekil 4.71 8/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



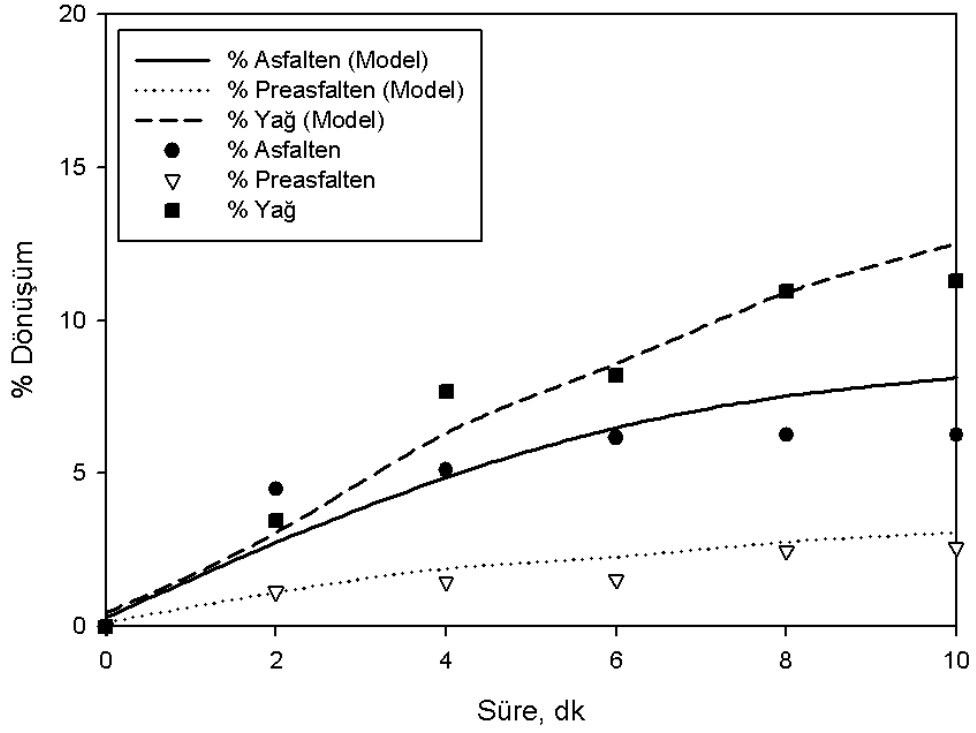
Şekil 4.72 8/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



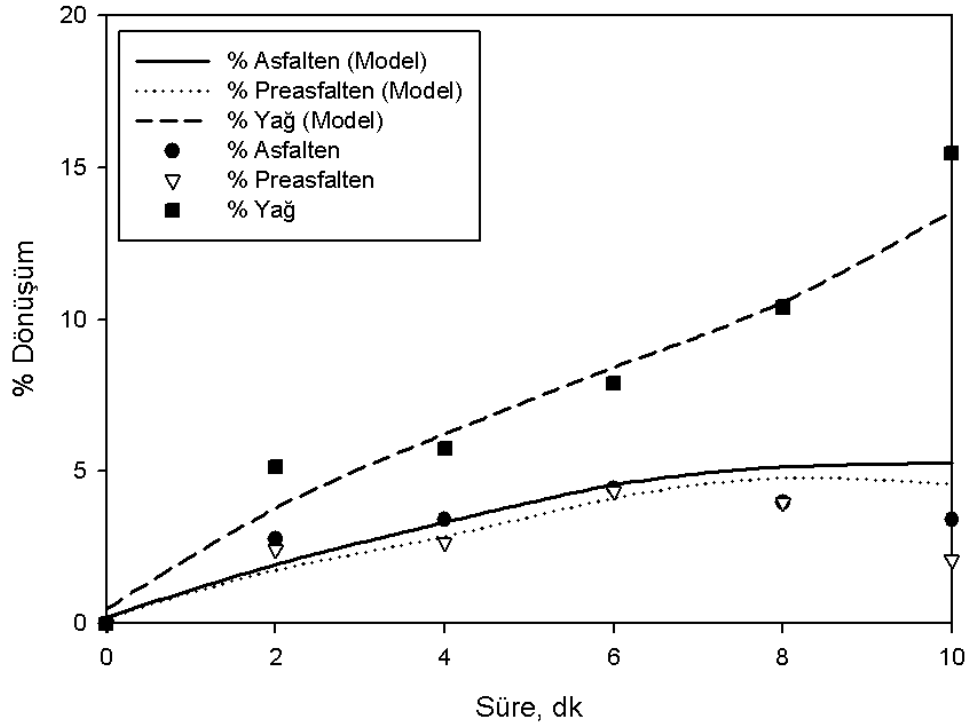
Şekil 34.73 8/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 3'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



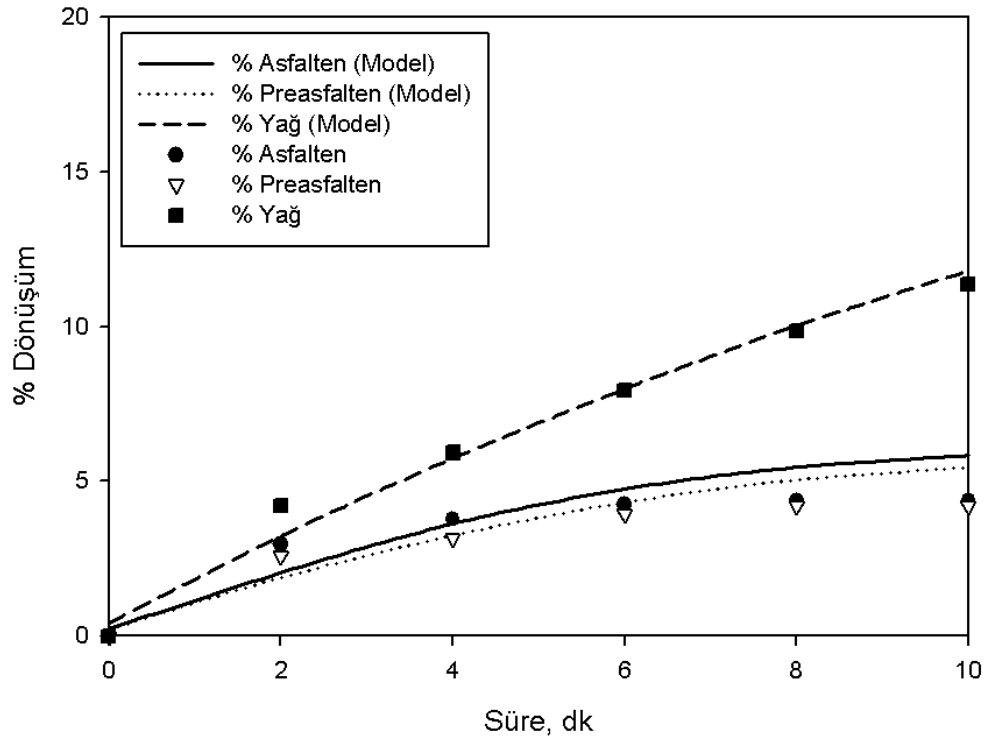
Şekil 4.74 8/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 3'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



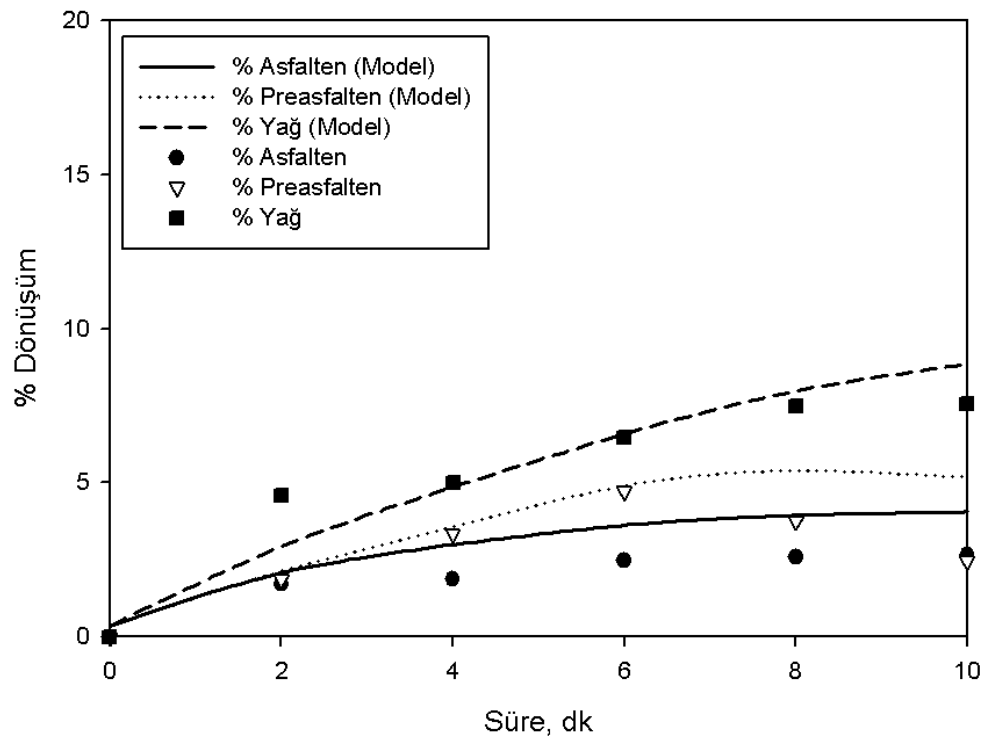
Şekil 4.75 8/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 3'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



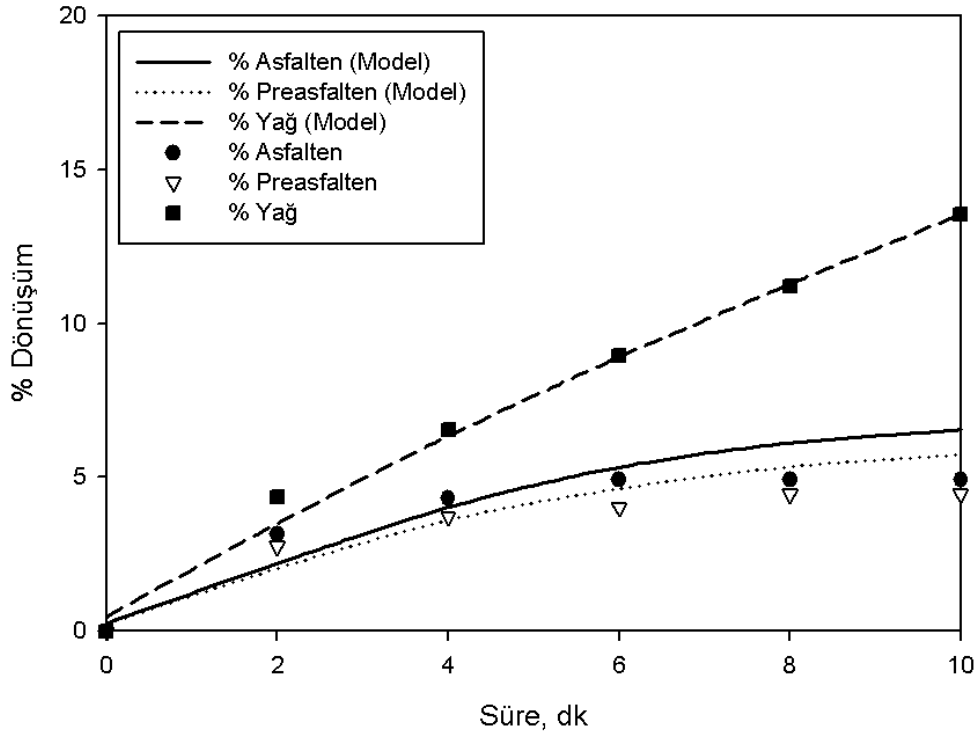
Şekil 4.76 8/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 3'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



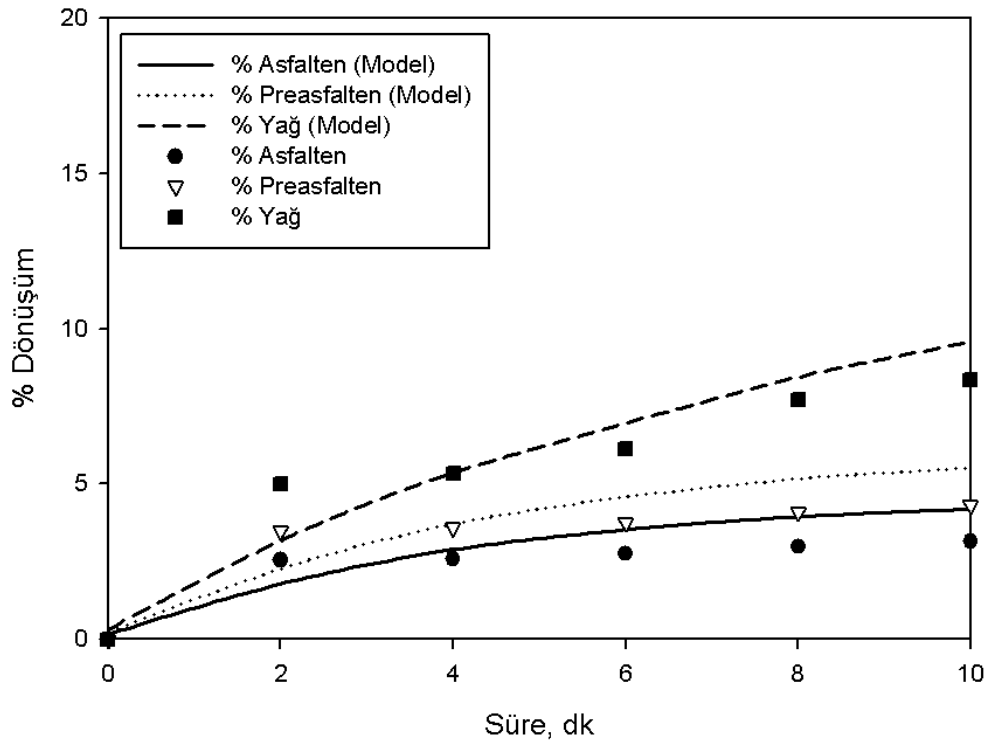
Şekil 4.77 8/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 3'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



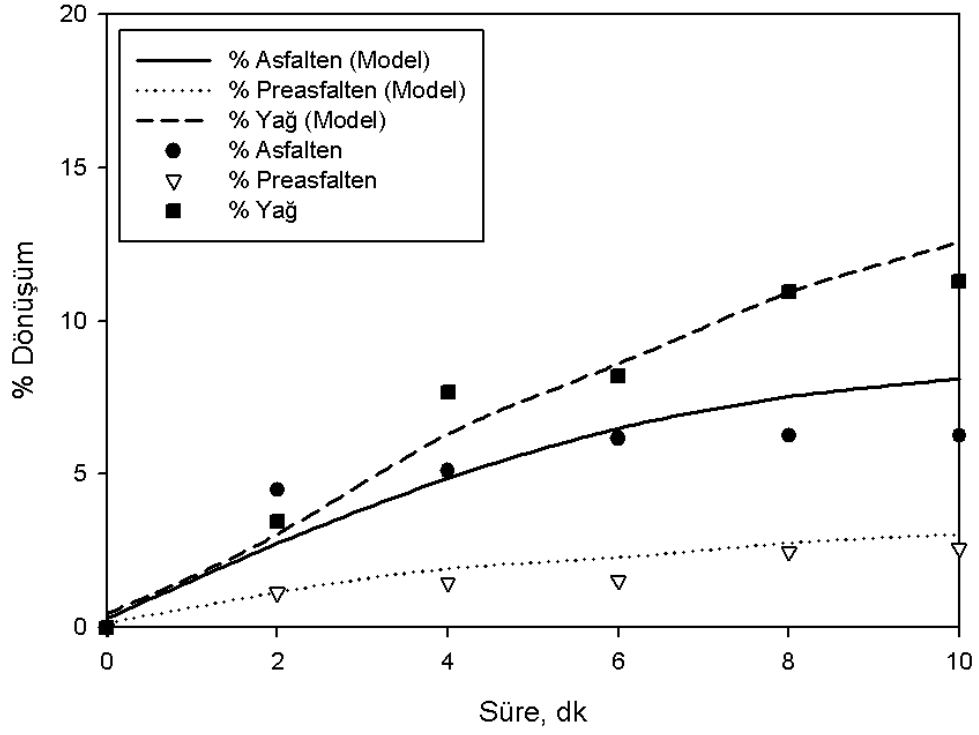
Şekil 4.78 8/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 3'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



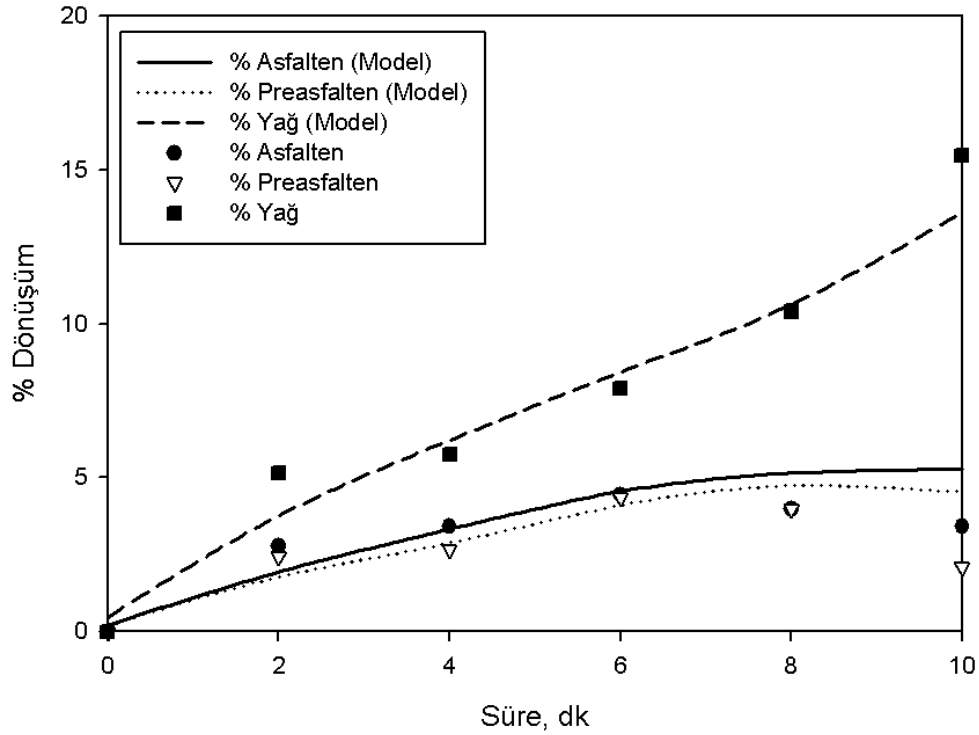
Şekil 4.79 8/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 4'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



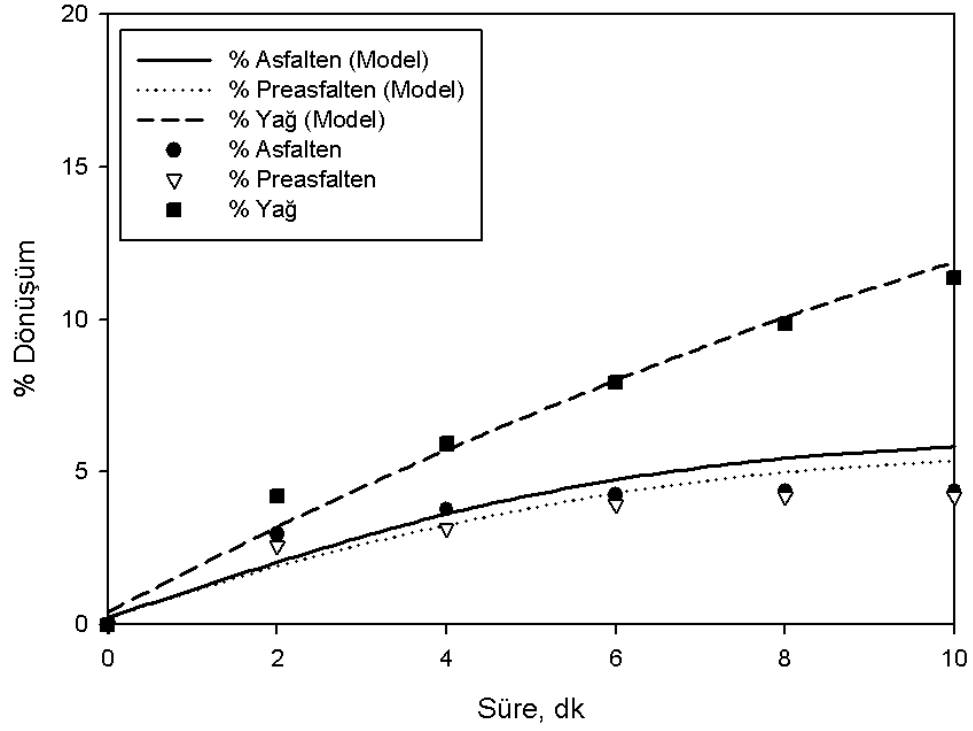
Şekil 4.80 8/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 4'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



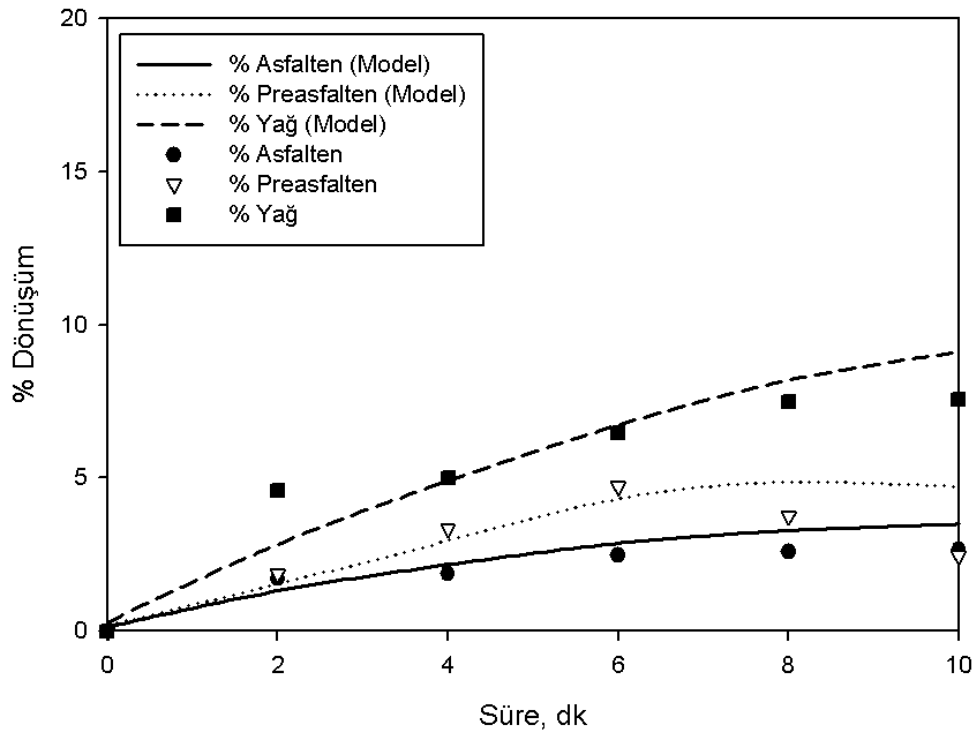
Şekil 4.81 8/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 4'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



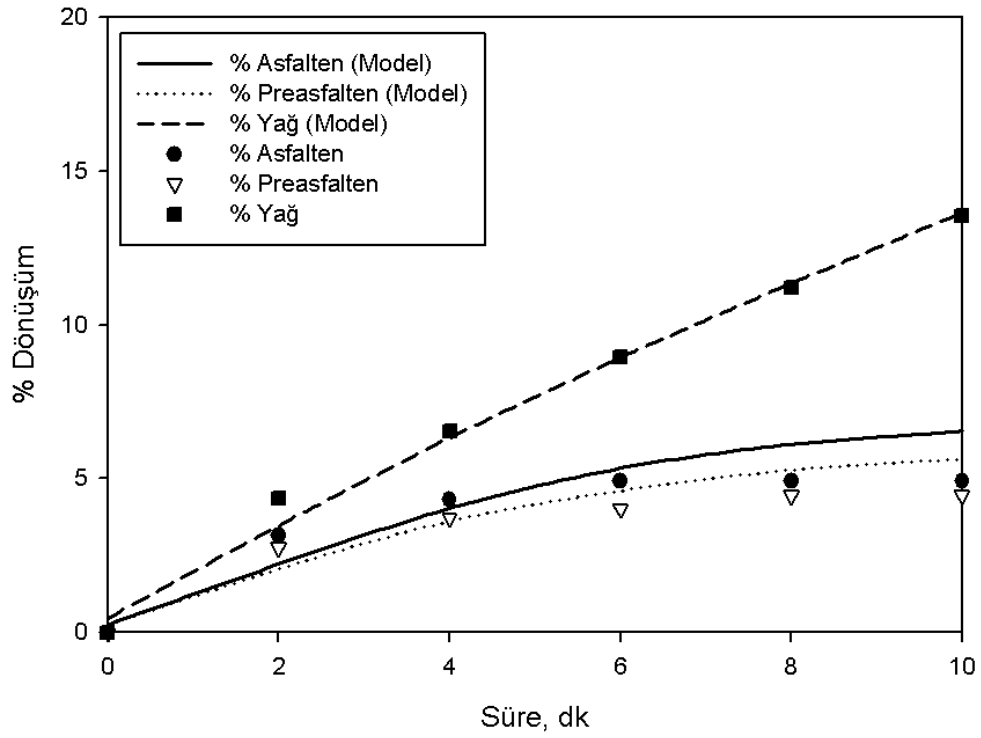
Şekil 4.82 8/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 4'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



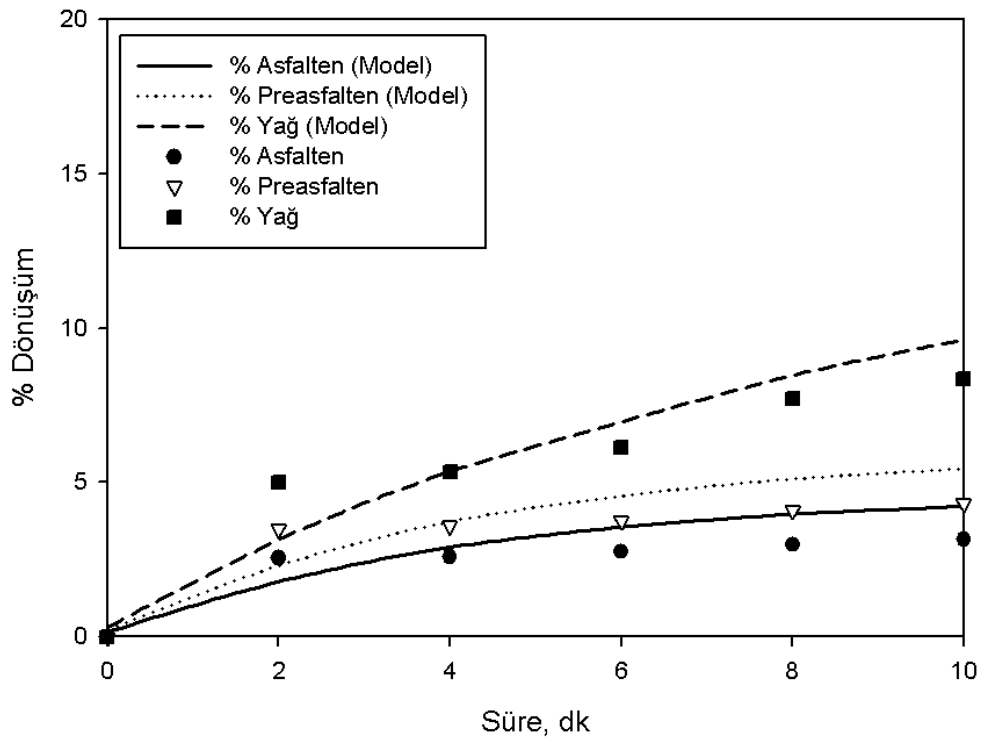
Şekil 4.83 8/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 4'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



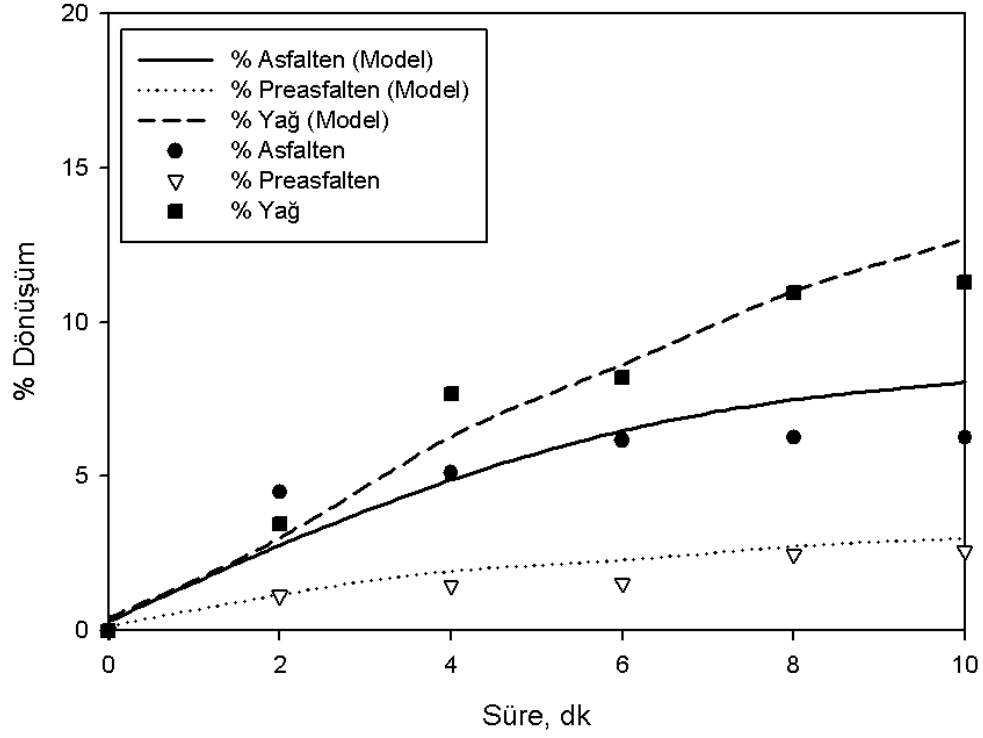
Şekil 4.84 8/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 4'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



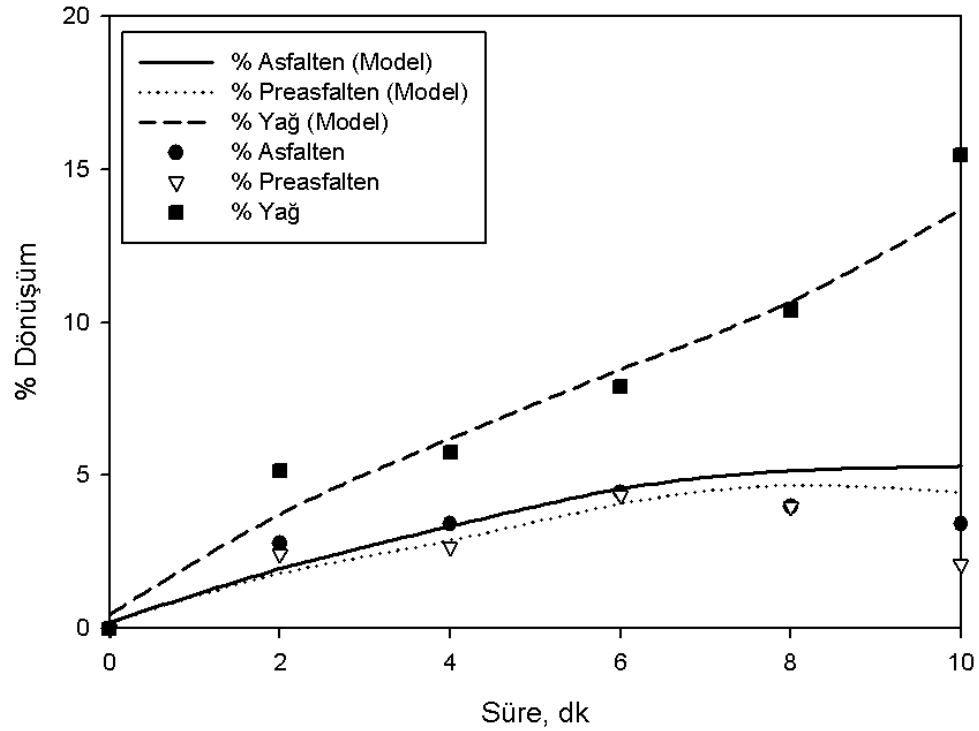
Şekil 4.85 8/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 5'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



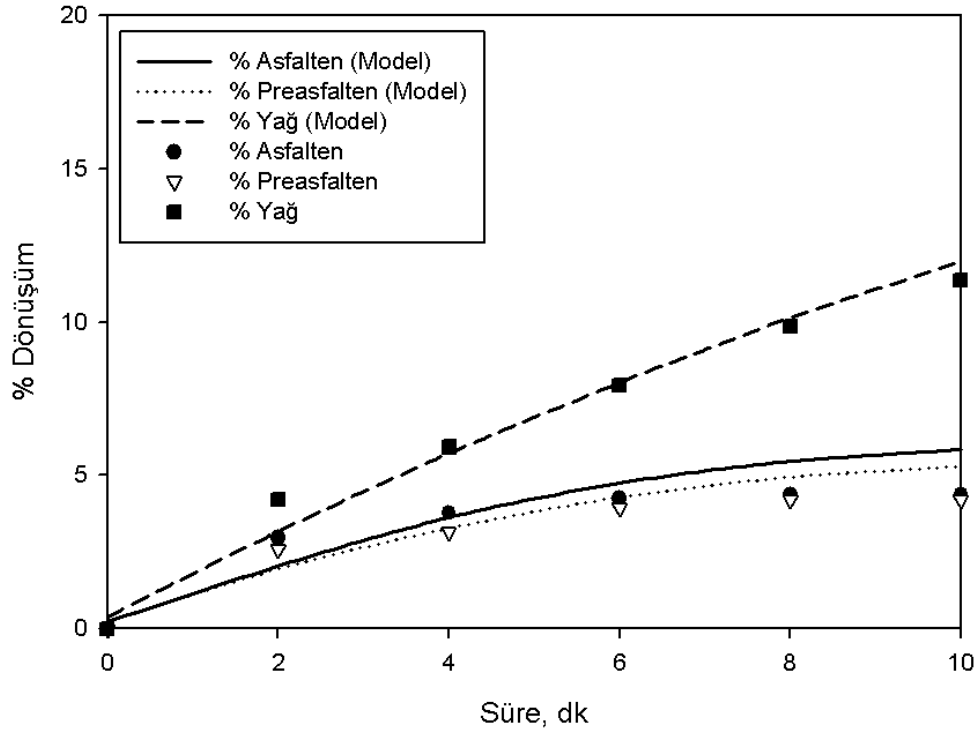
Şekil 4.86 8/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 5'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



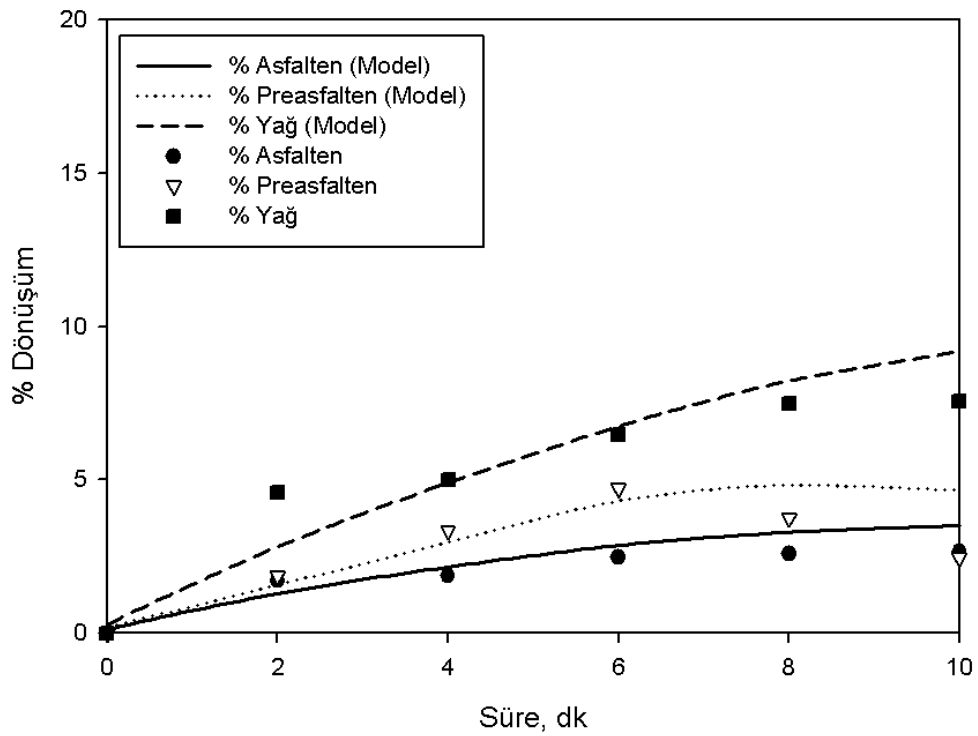
Şekil 4.87 8/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 5'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



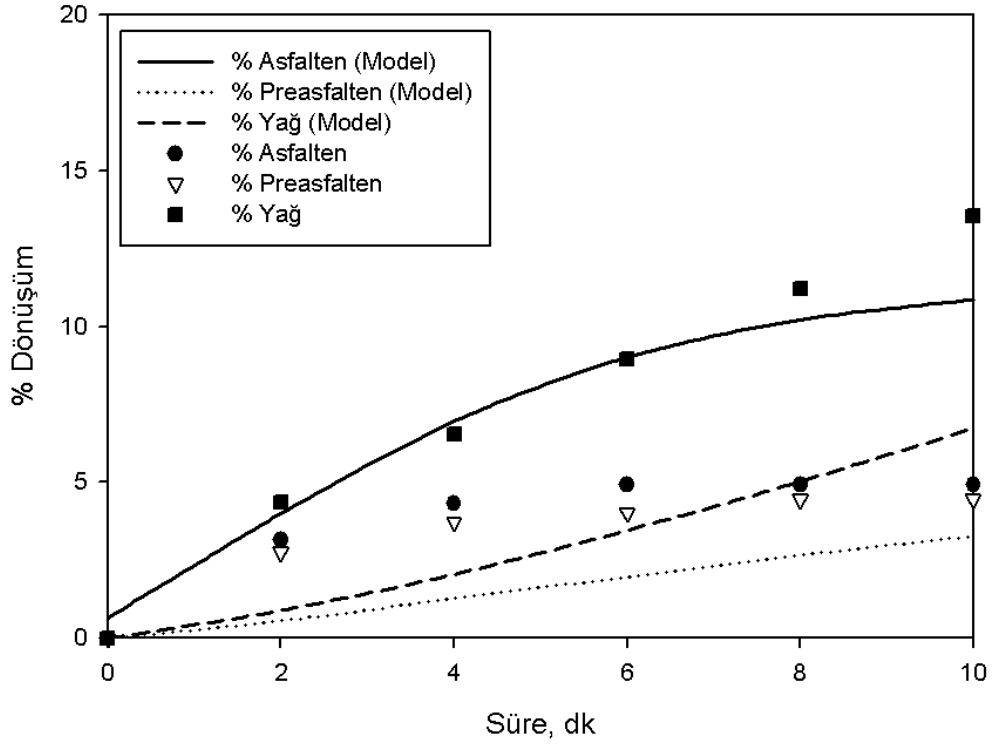
Şekil 4.88 8/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 5'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



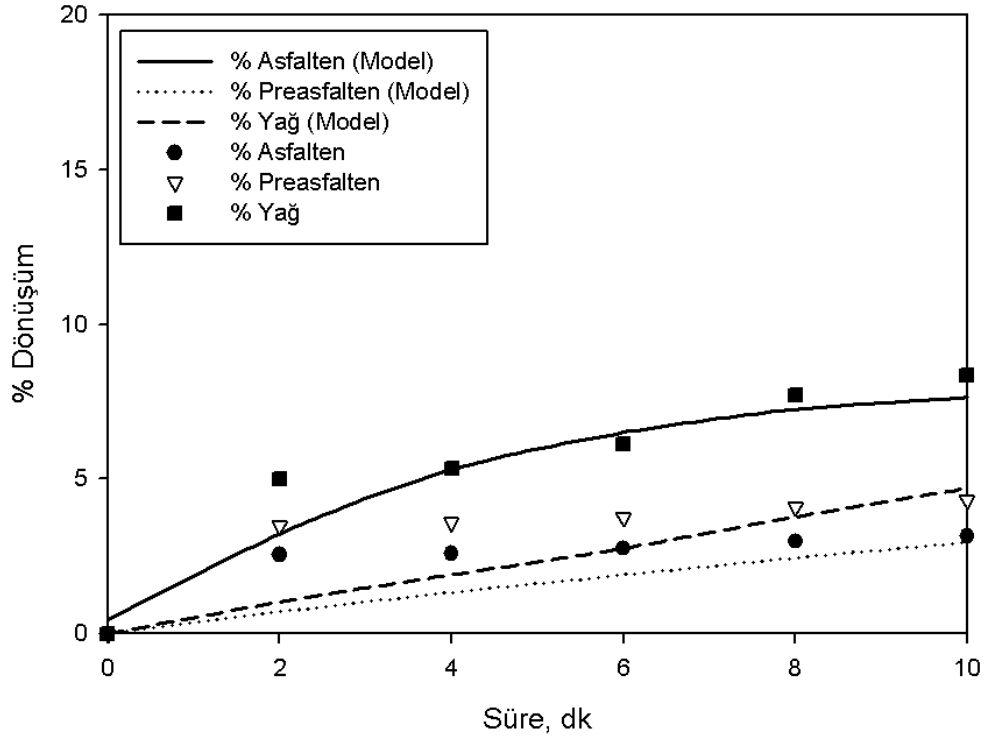
Şekil 4.89 8/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 5'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



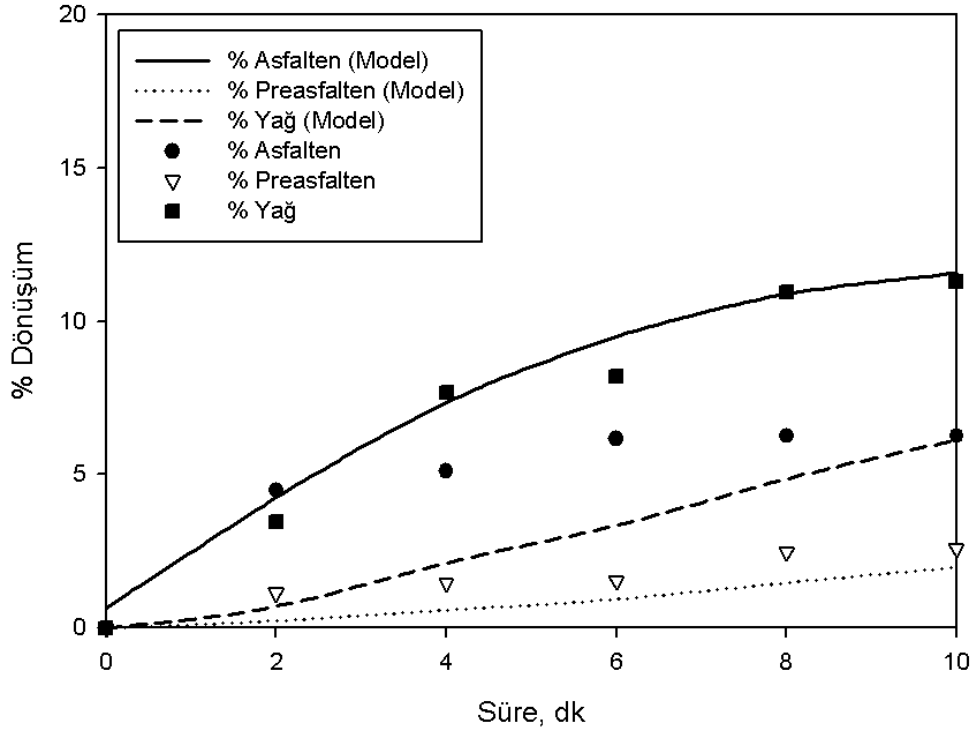
Şekil 4.90 8/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 5'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



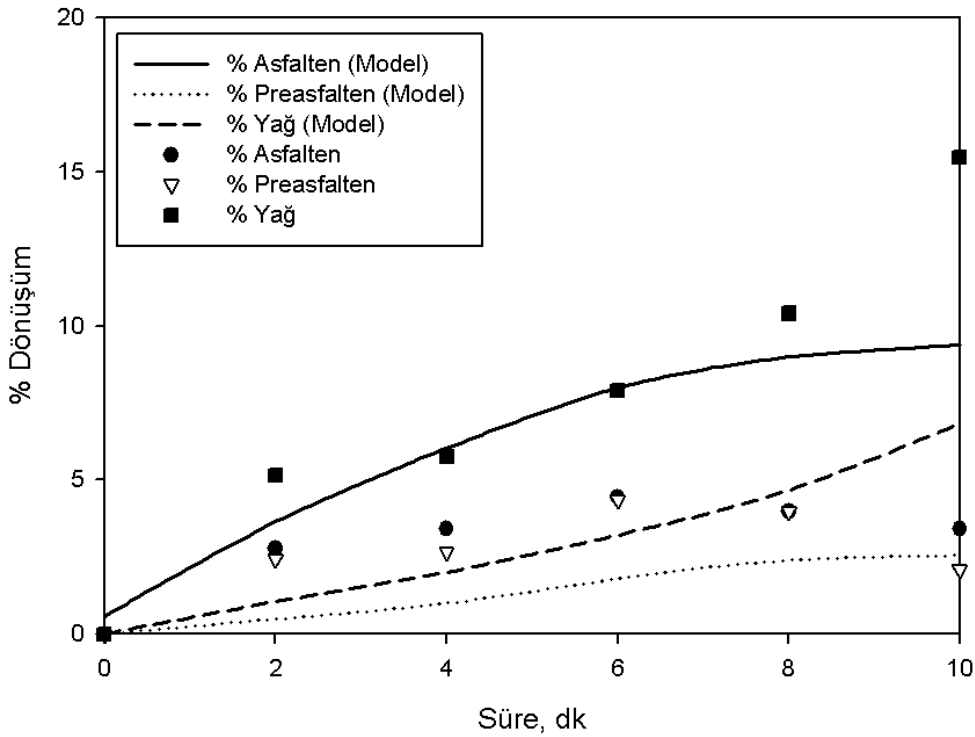
Şekil 4.91 8/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 6'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



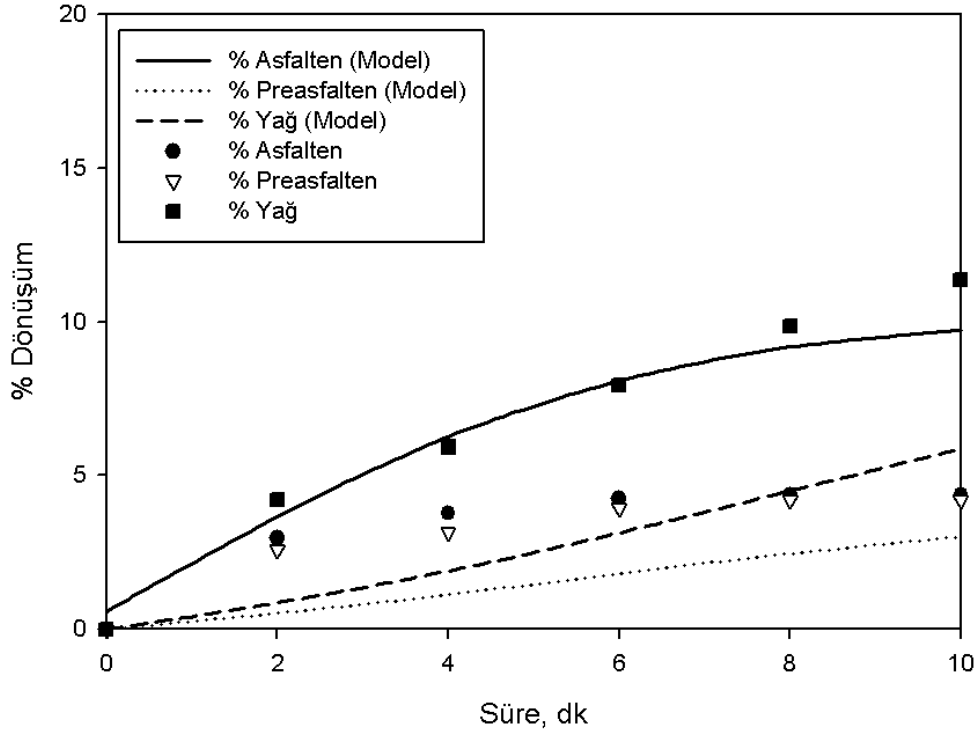
Şekil 4.92 8/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 6'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



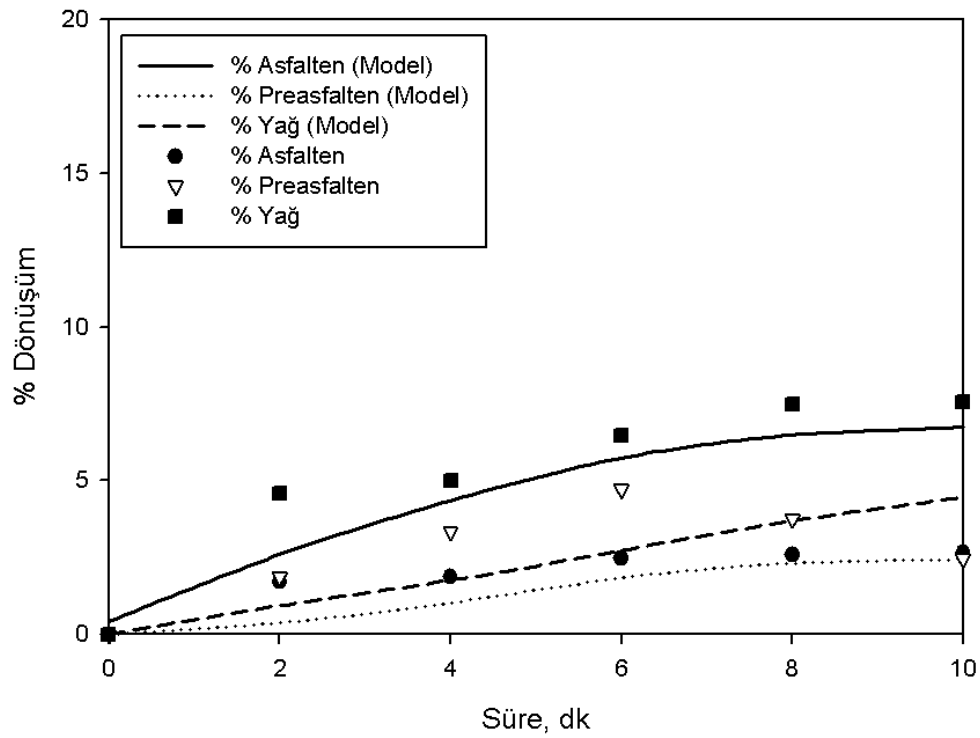
Şekil 4.93 8/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 6'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



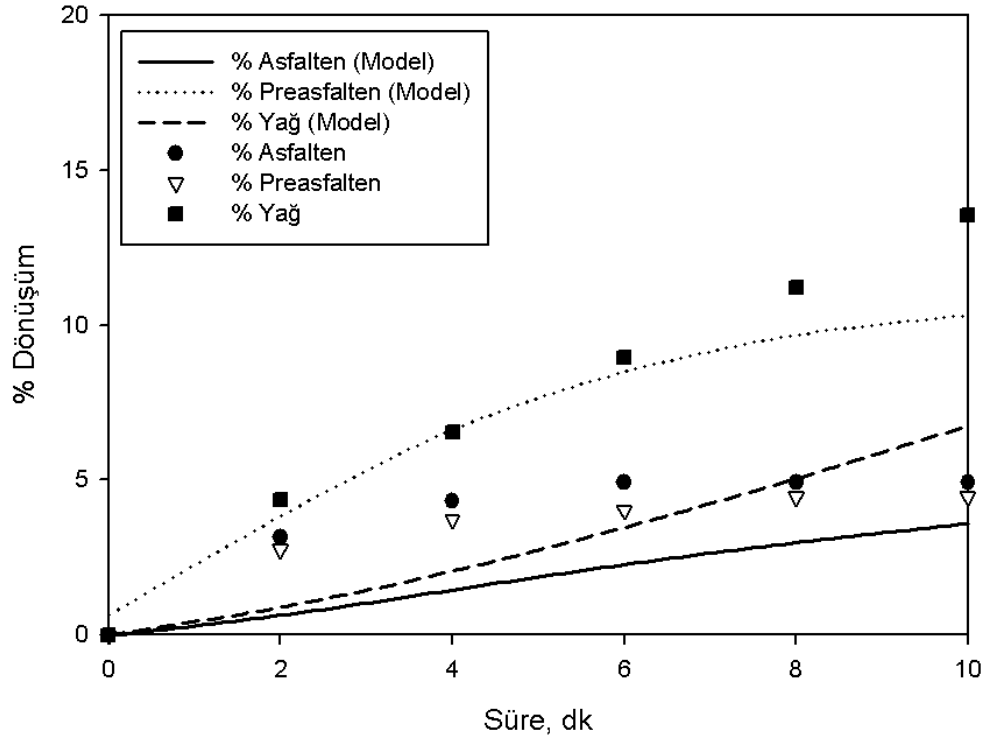
Şekil 4.94 8/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 6'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



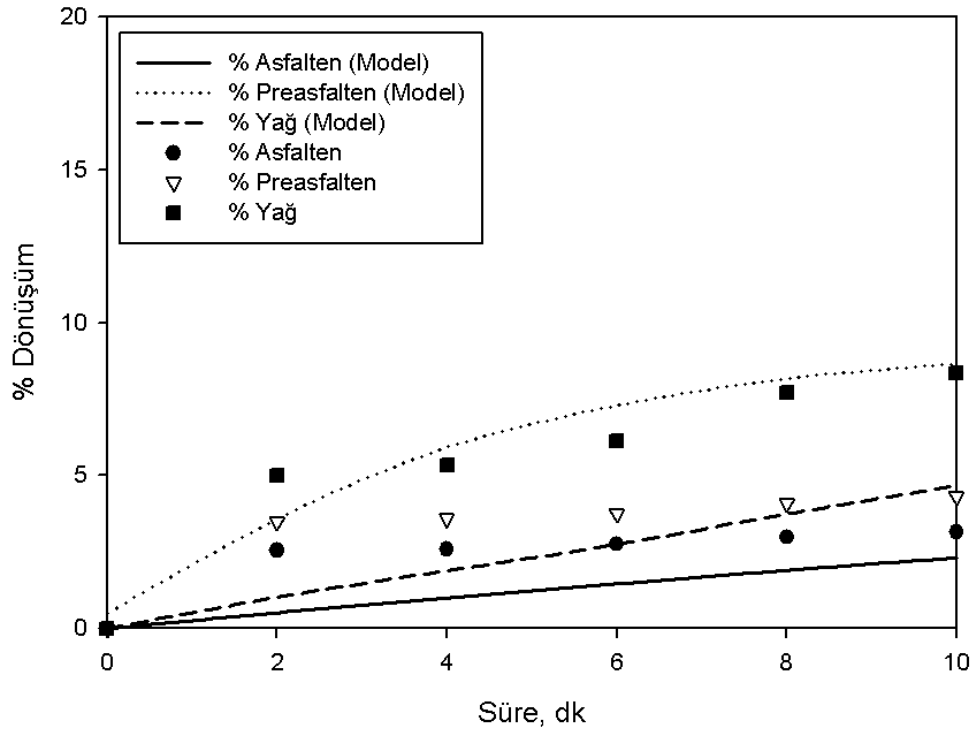
Şekil 4.95 8/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 6'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



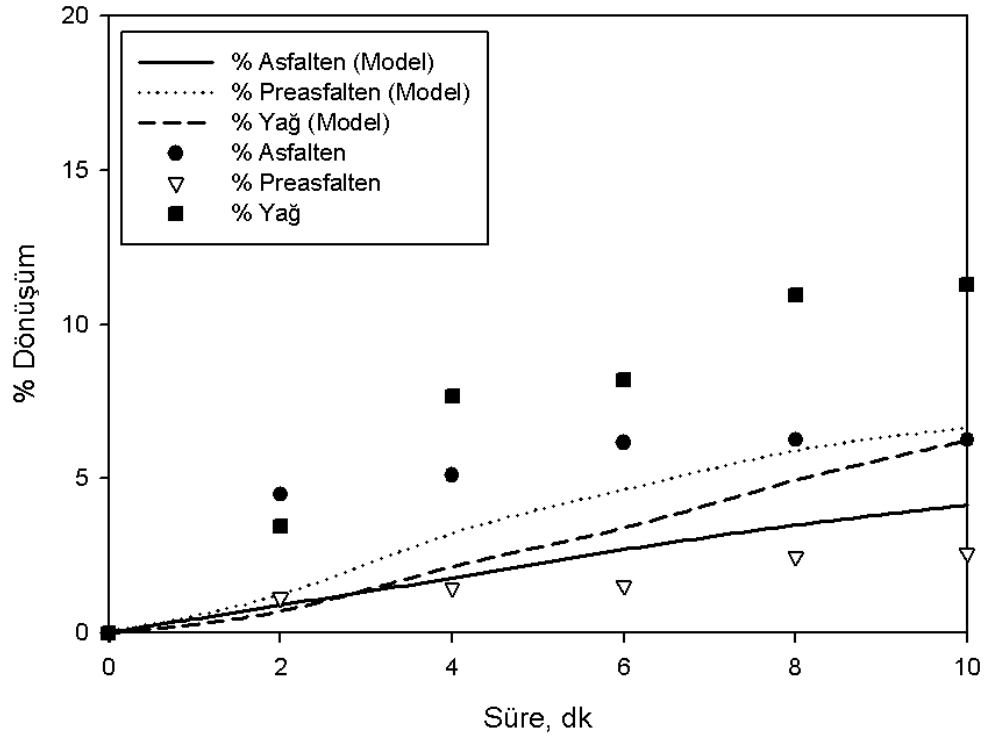
Şekil 4.96 8/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 6'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



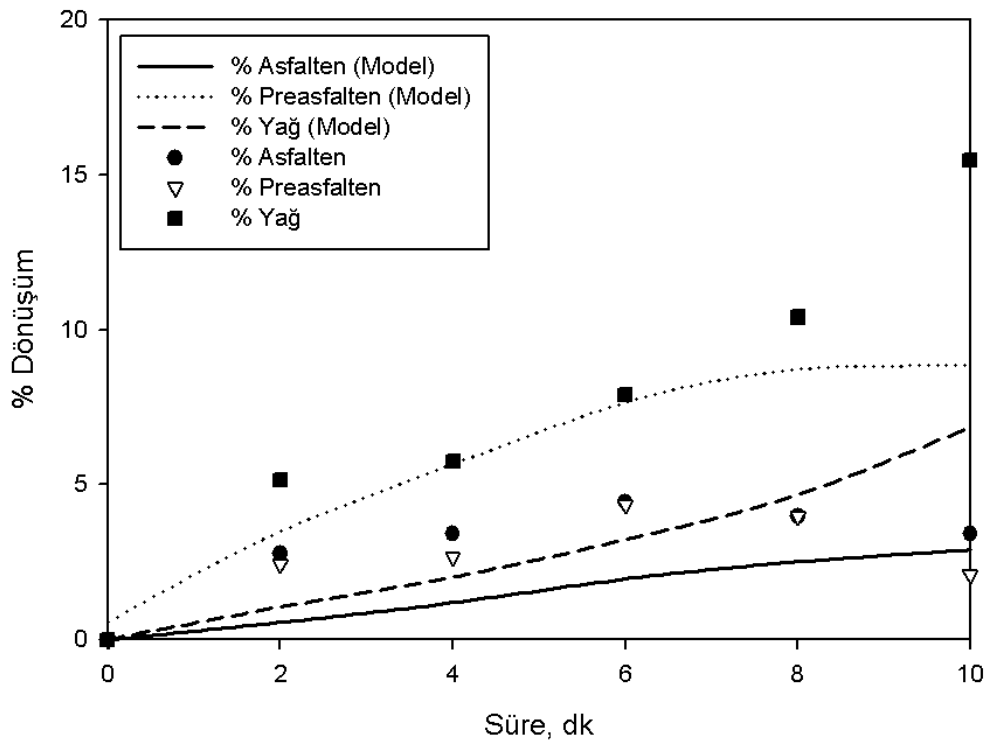
Şekil 4.97 8/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 7'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



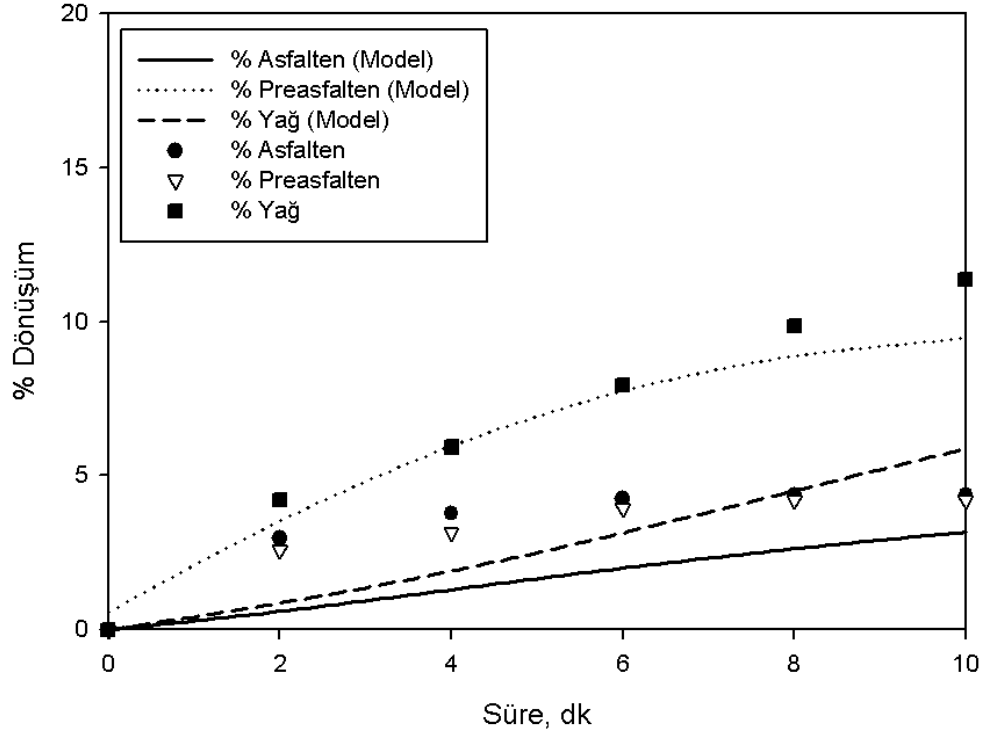
Şekil 4.98 8/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 7'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



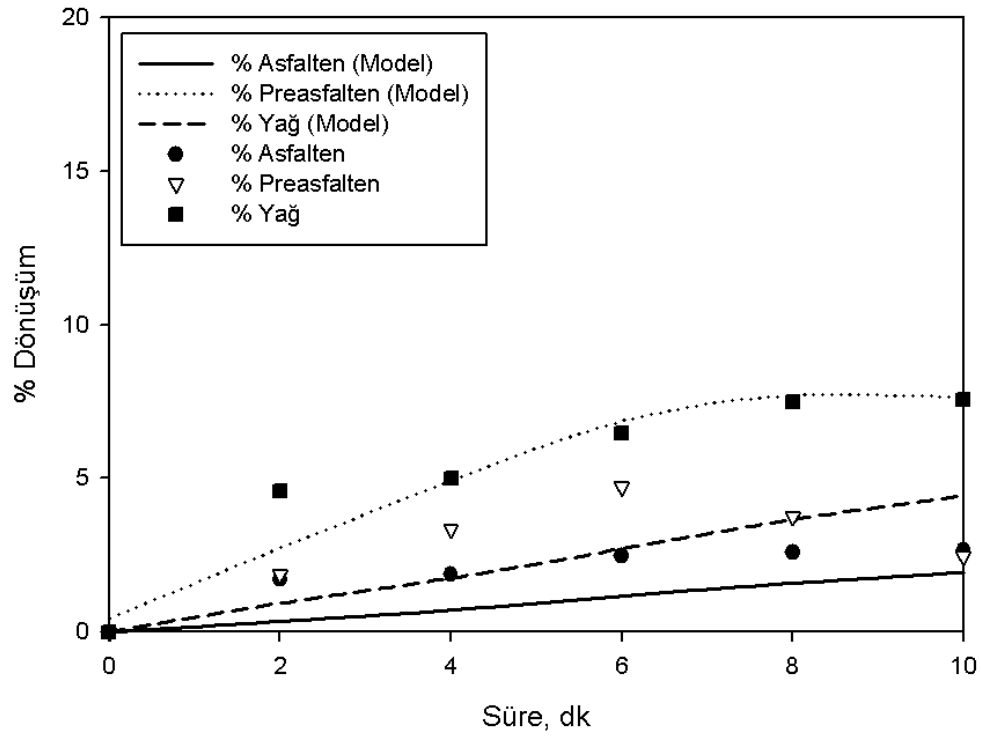
Şekil 4.99 8/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 7'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



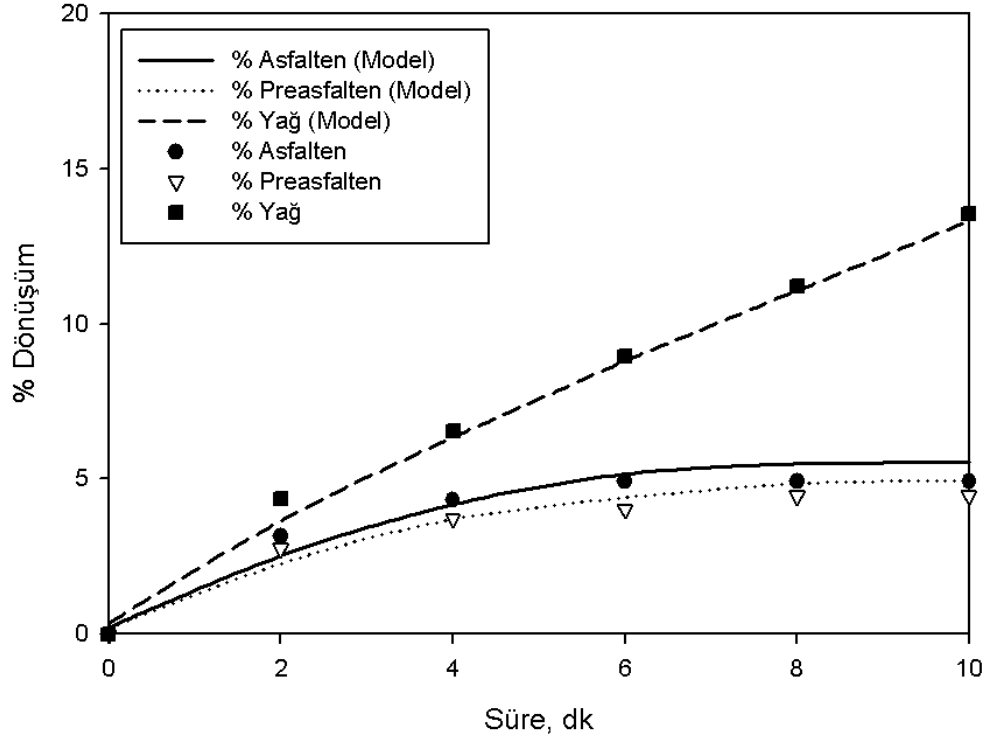
Şekil 4.100 8/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 7'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



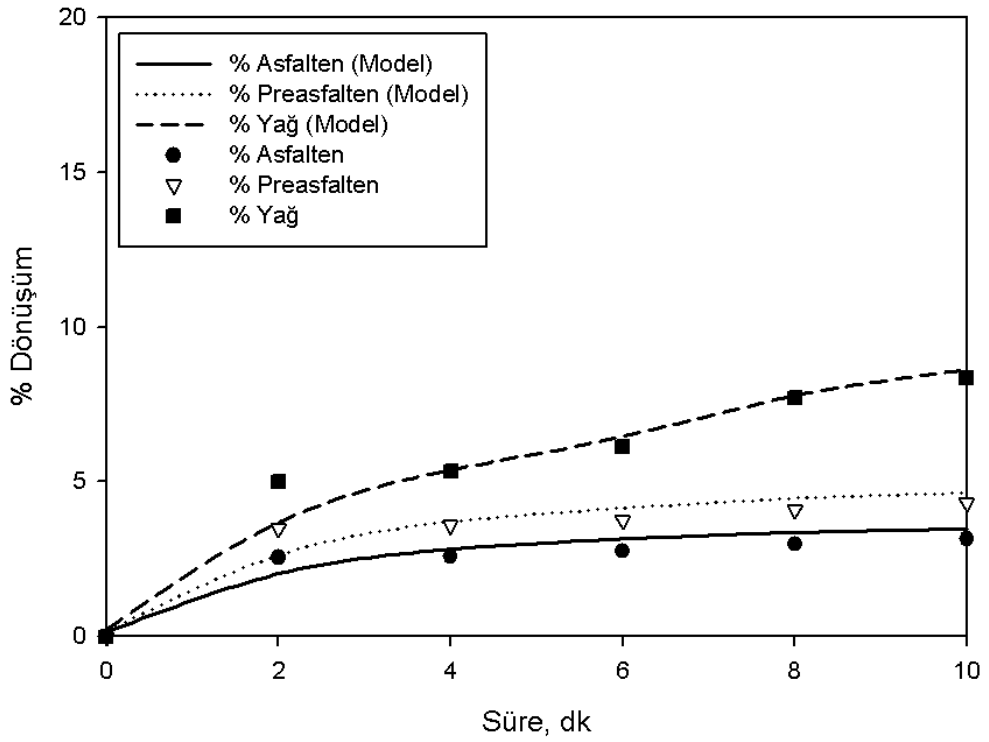
Şekil 4.101 8/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 7'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



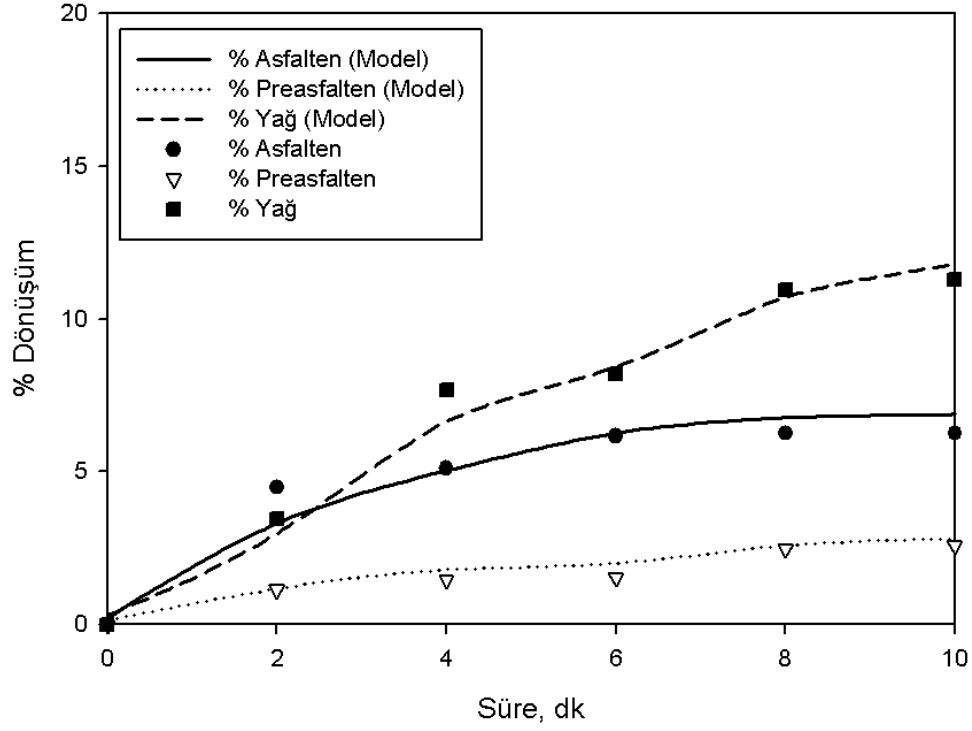
Şekil 4.102 8/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 7'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



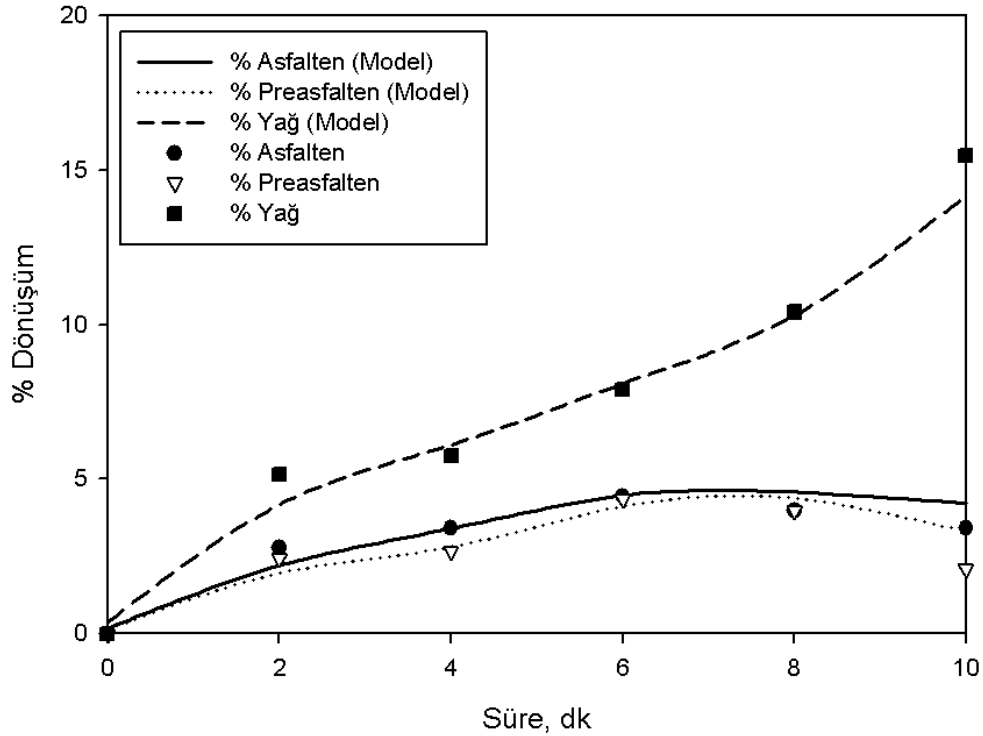
Şekil 4.103 8/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 8'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



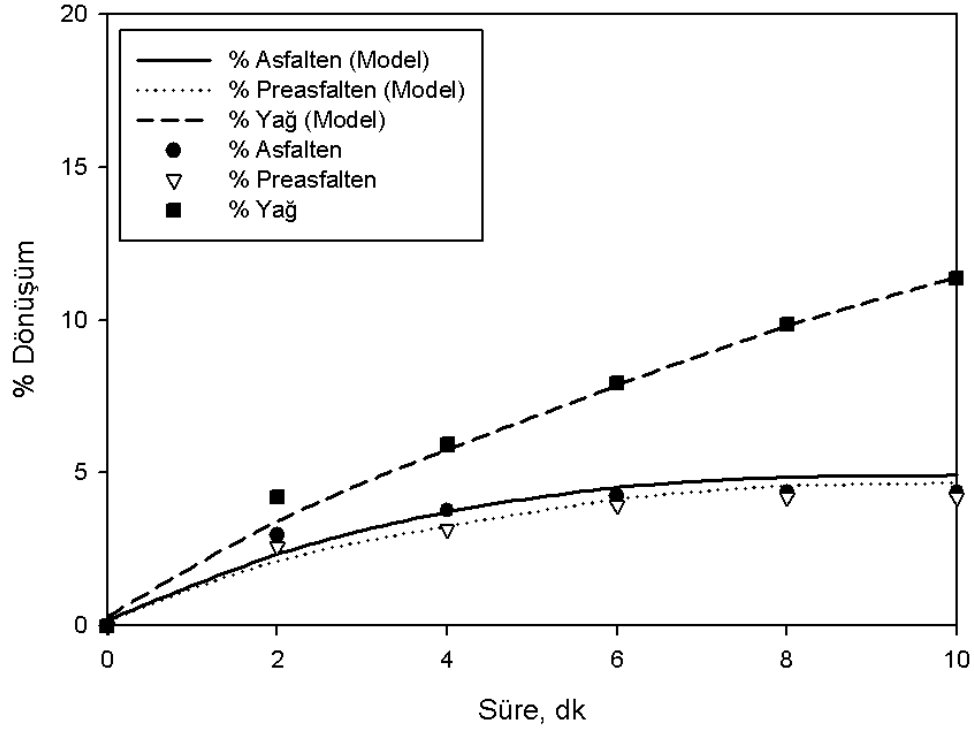
Şekil 4.104 8/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 8'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



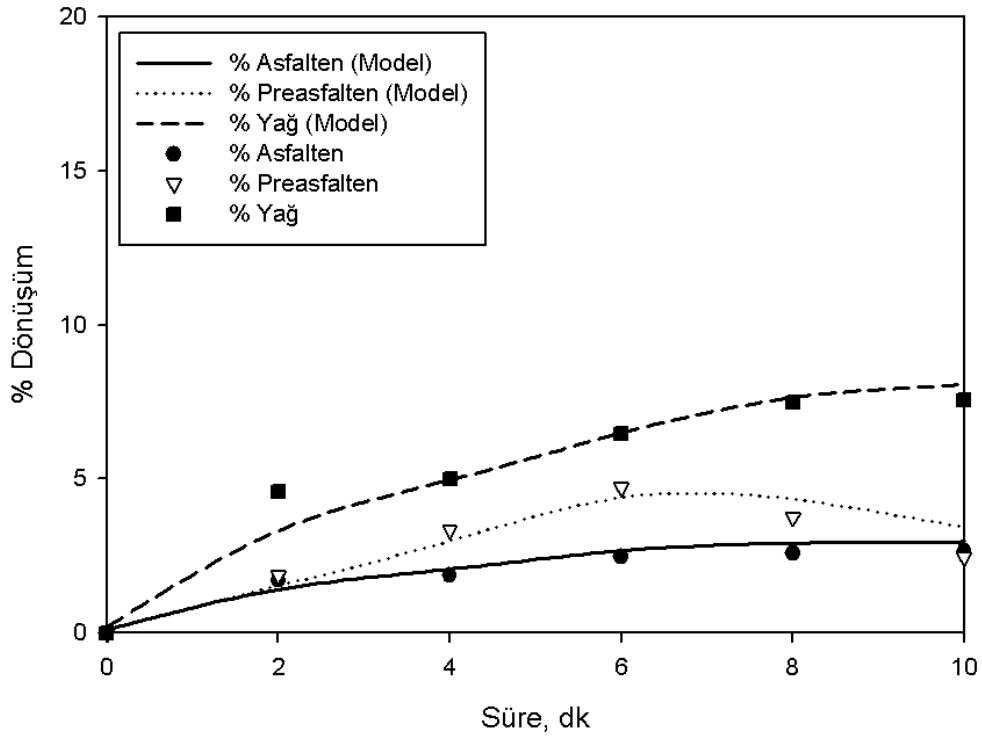
Şekil 4.105 8/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 8'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



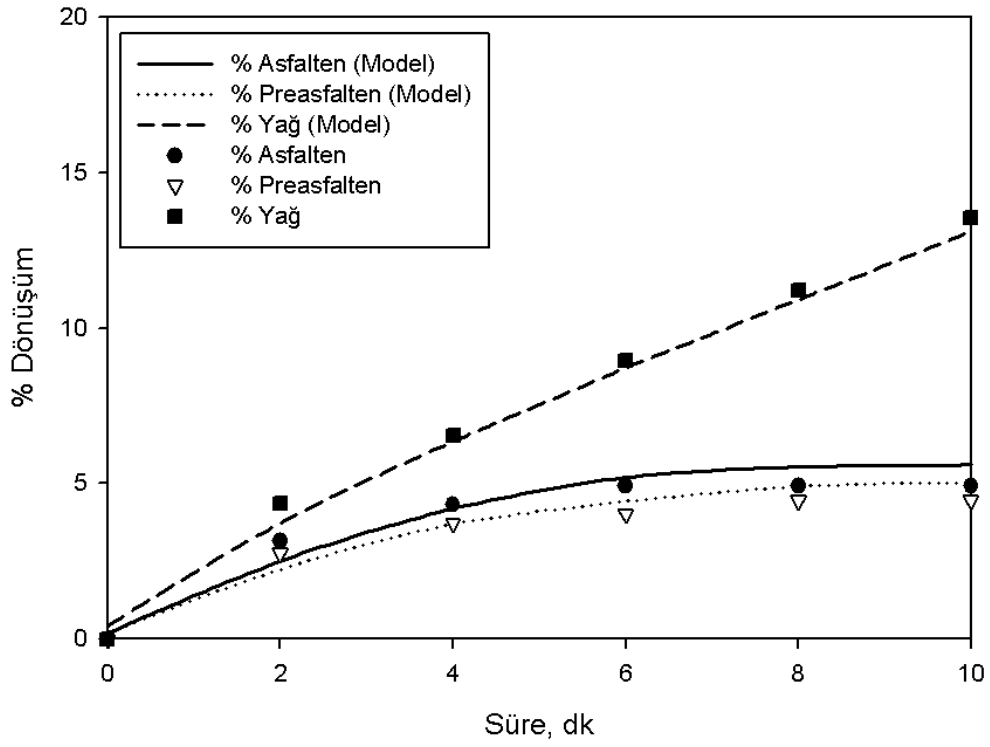
Şekil 4.106 8/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 8'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



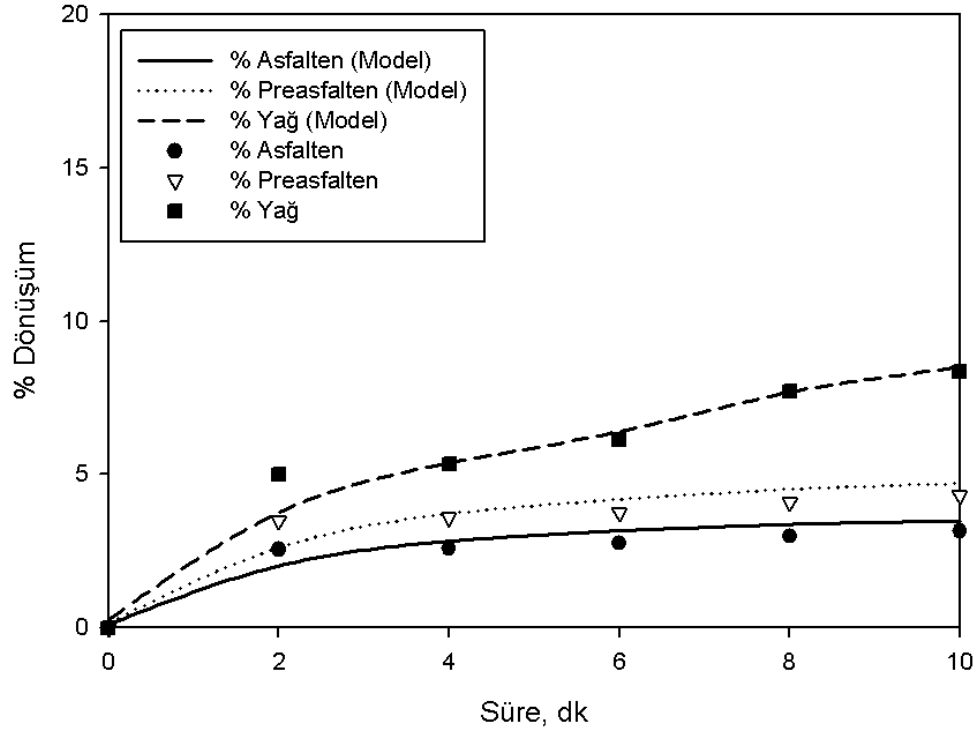
Şekil 4.107 8/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 8'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



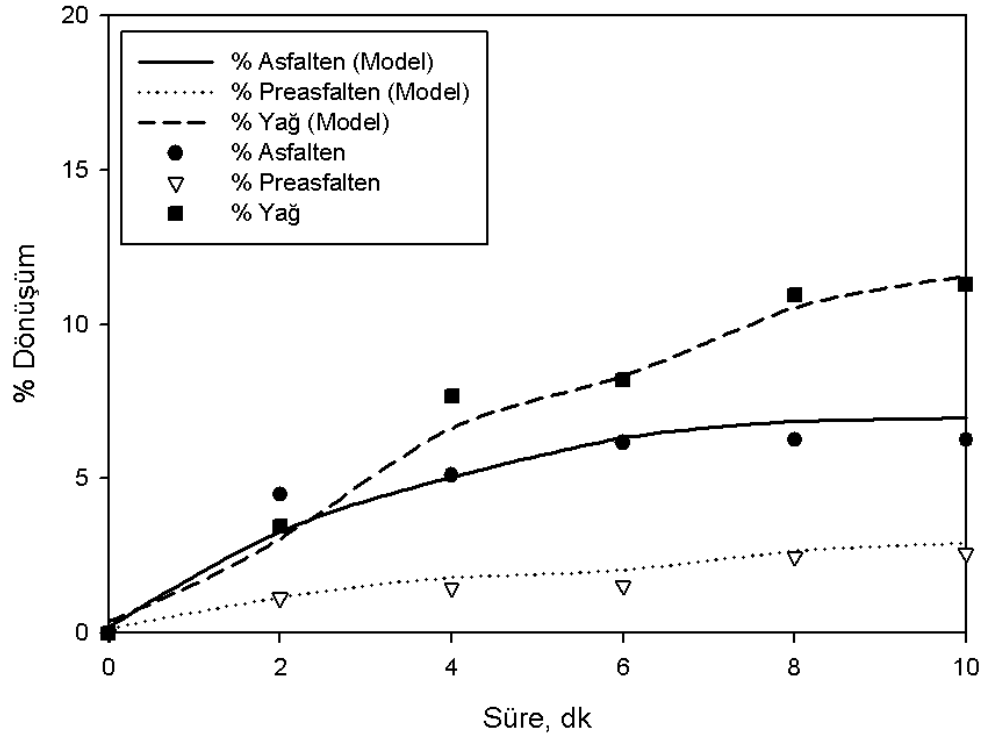
Şekil 4.108 8/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 8'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



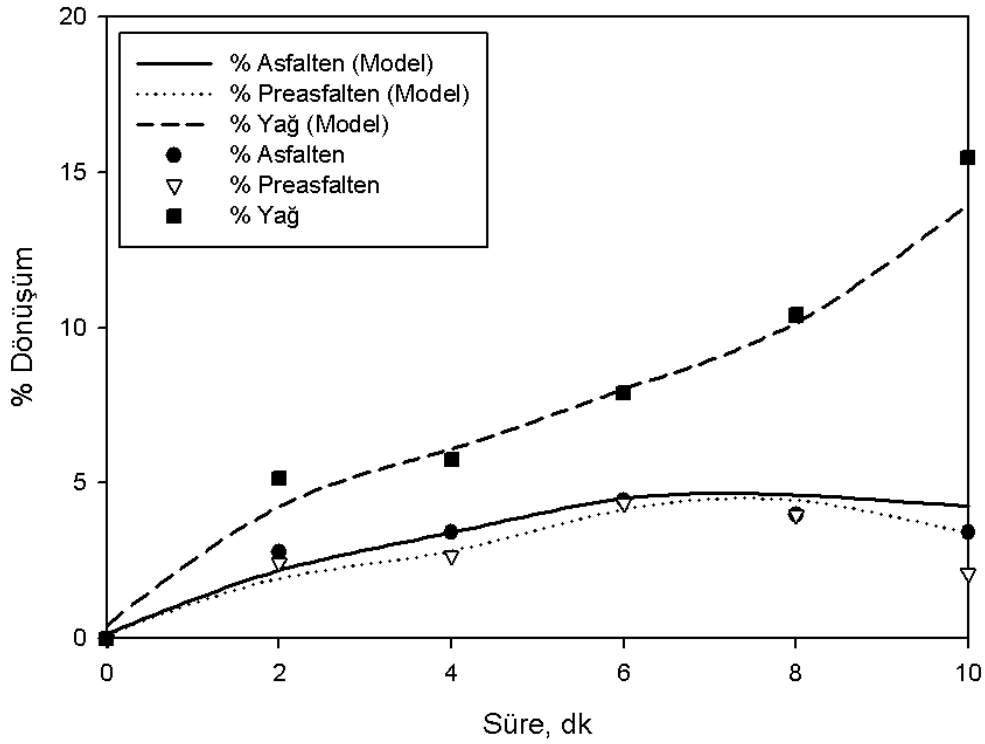
Şekil 4.109 8/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 9'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



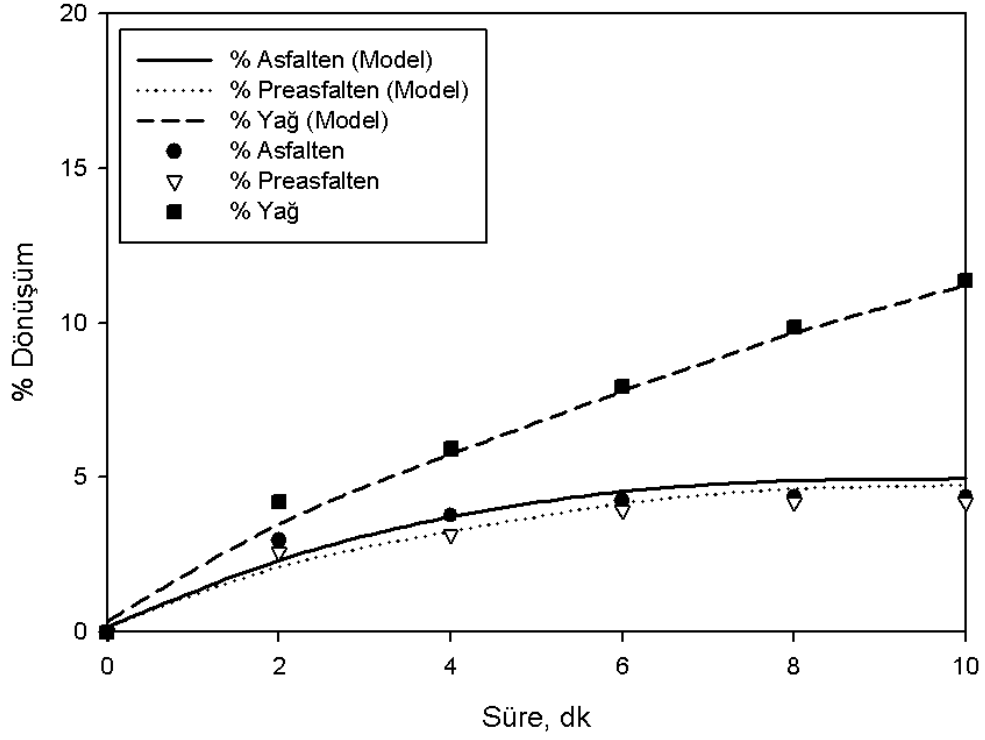
Şekil 4.110 8/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 9'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



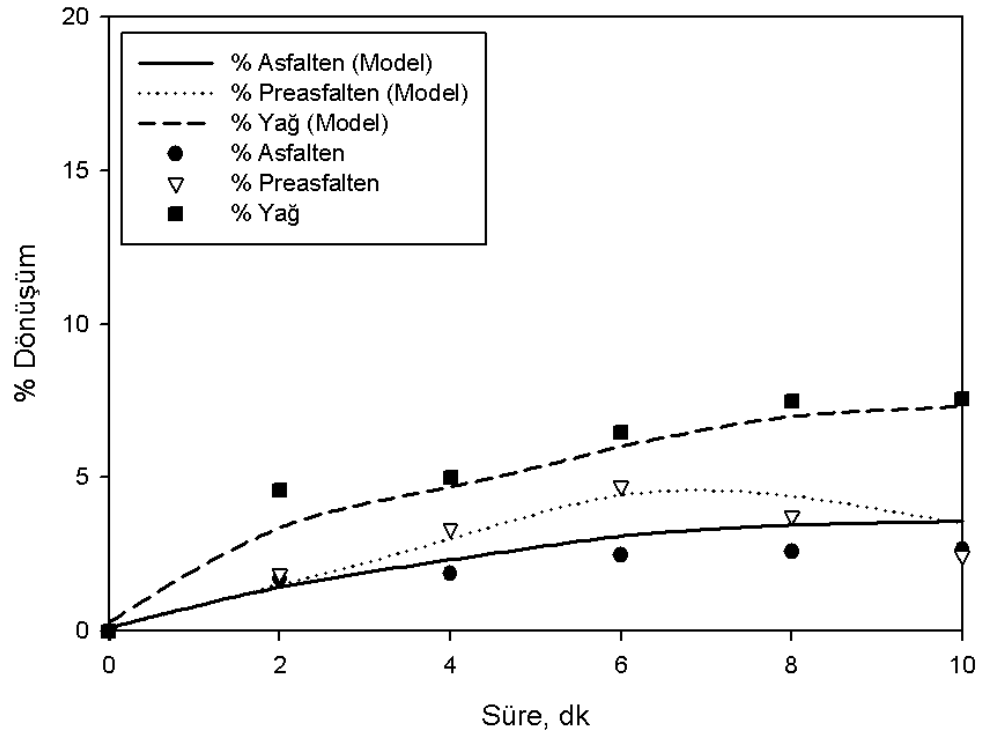
Şekil 4.111 8/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 9'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



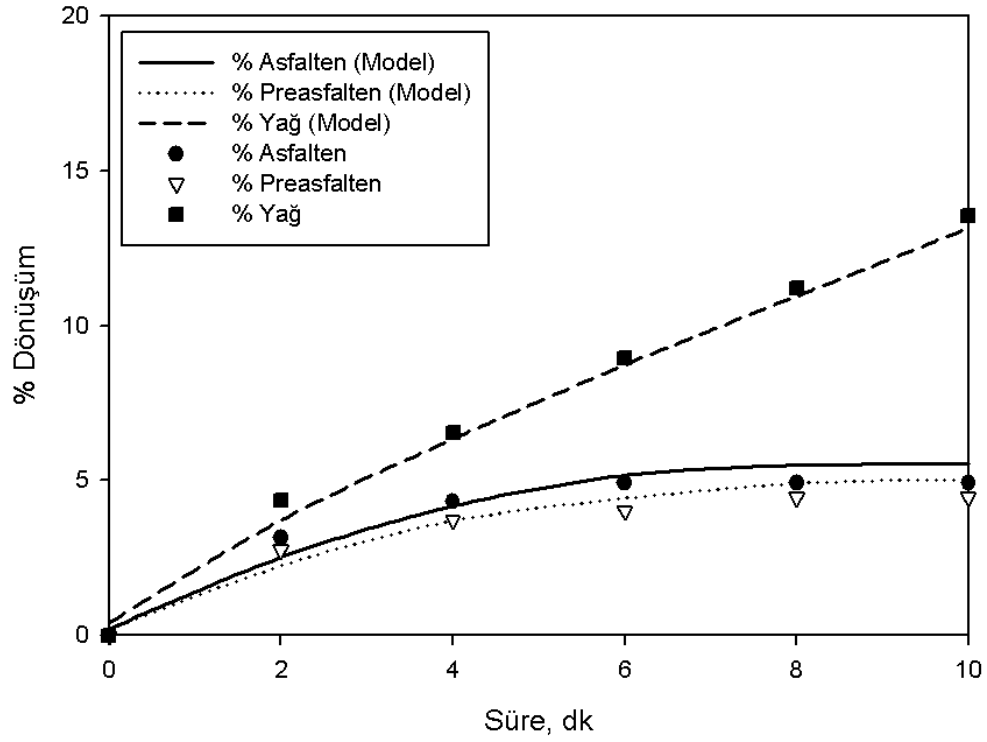
Şekil 4.112 8/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 9'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



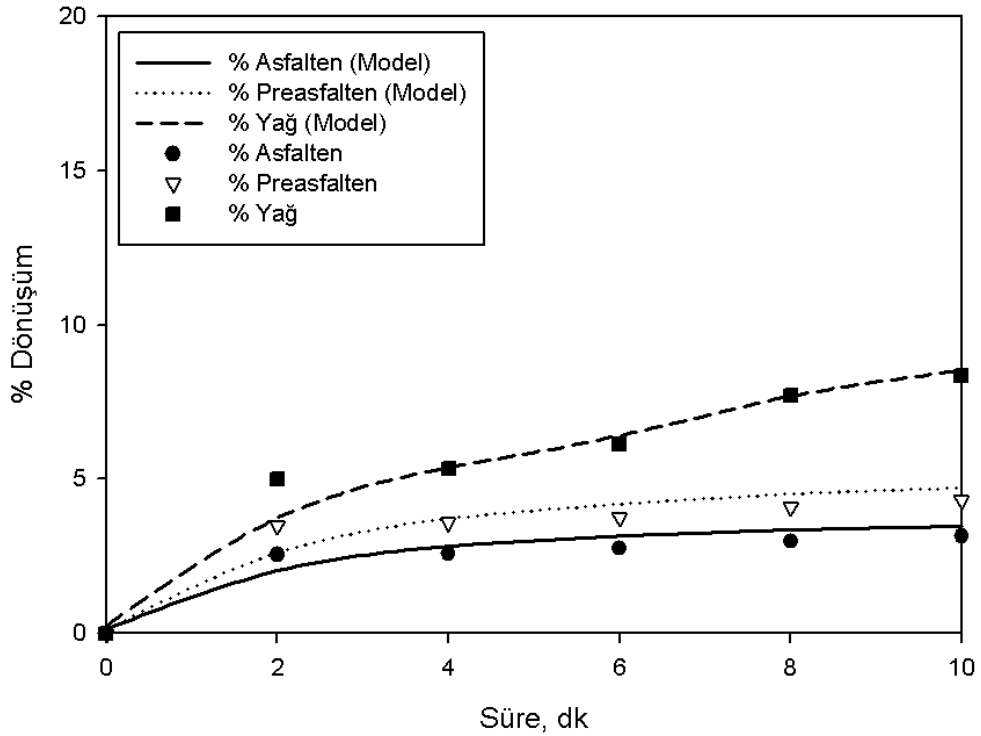
Şekil 4.113 8/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 9'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



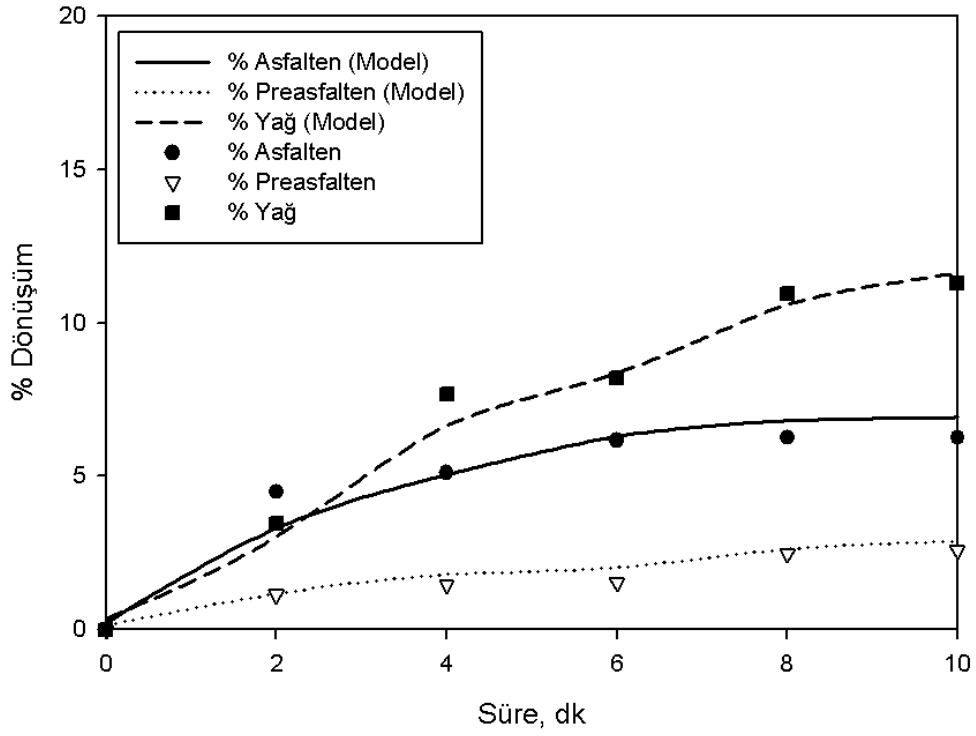
Şekil 4.114 8/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 9'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



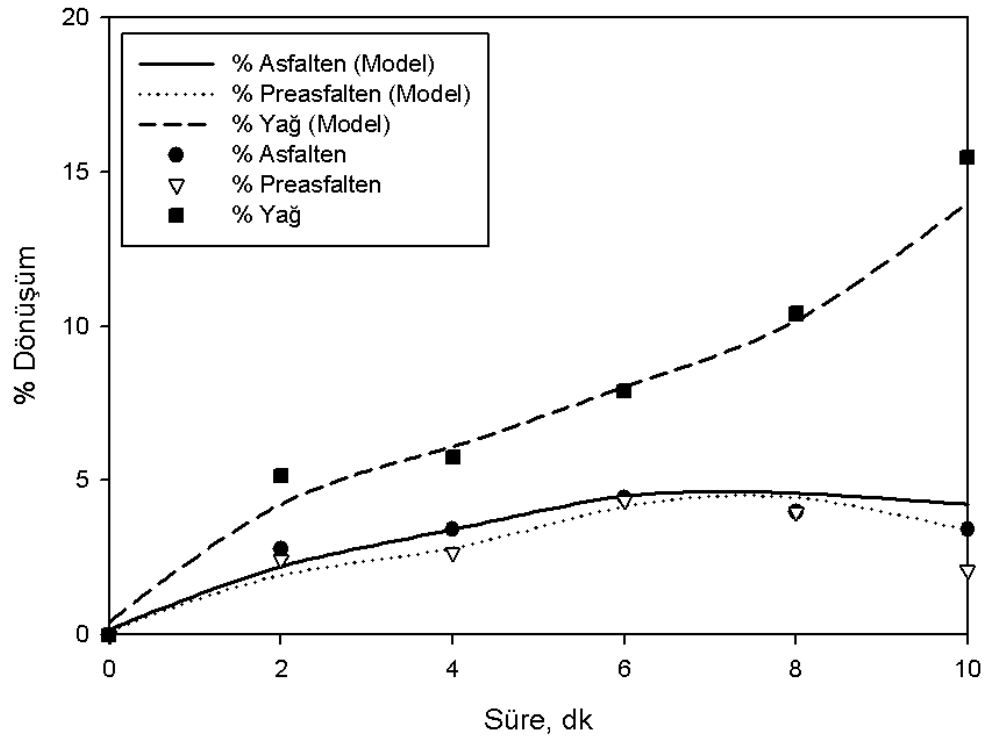
Şekil 4.115 8/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı kömürünün Model 10'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



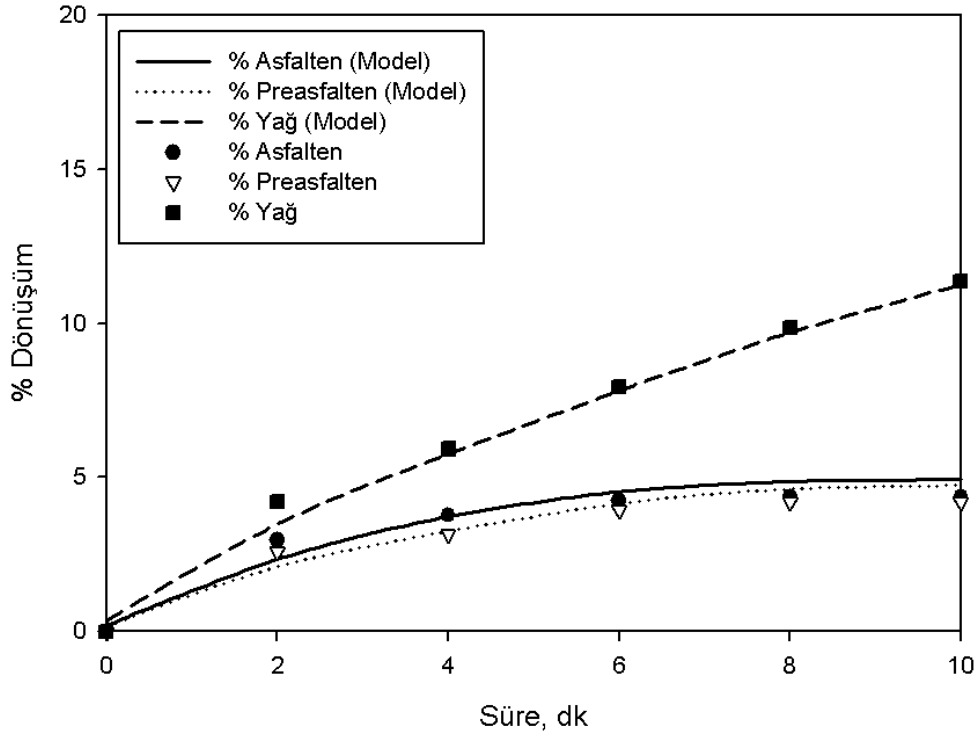
Şekil 4.116 8/1 çözücü/kömür oranında Bolu-Göynük kömürünün Model 10'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



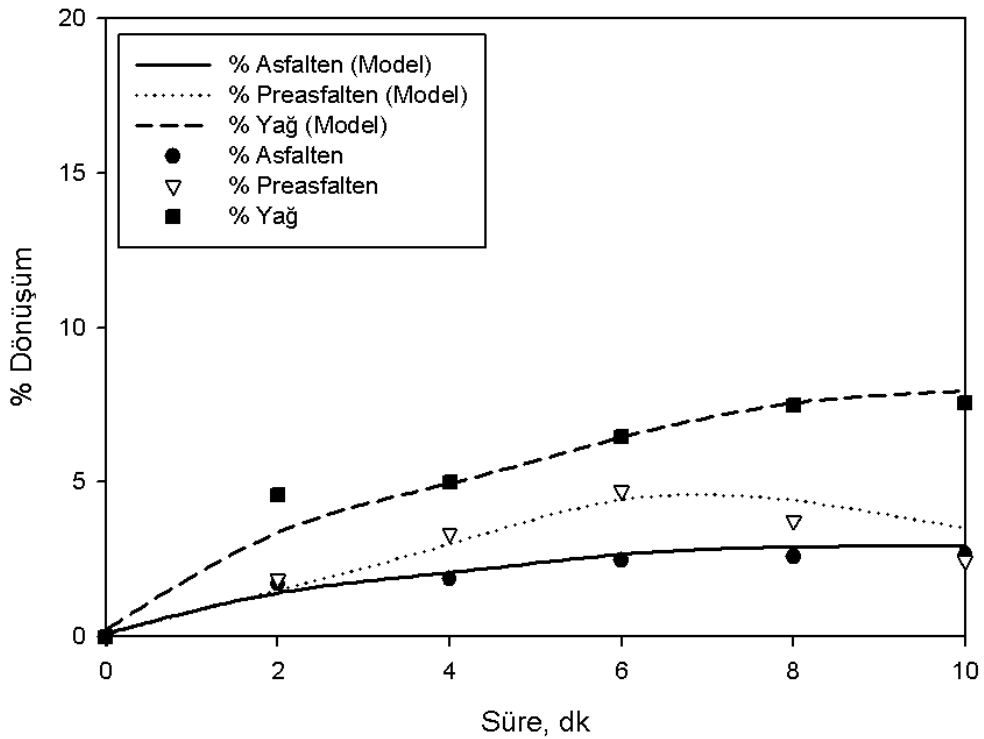
Şekil 4.117 8/1 çözücü/kömür oranında Muğla-Yatağan kömürünün Model 10'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 4.118 8/1 çözücü/kömür oranında Soma-Merkez kömürünün Model 10'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 4.119 8/1 çözücü/kömür oranında Tunçbilek kömürünün Model 10'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 4.120 8/1 çözücü/kömür oranında Zonguldak kömürünün Model 10'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması

4.2 Tepkime Mekanizmalarına UV Işık Kaynağı Gücünün Etkisi

4.2.1 Tepkime mekanizmalarının 30 Watt UV ışık kaynağı gücünde sıvılaştırılan kömürlere uyumu

Her bir model için elde edilen analitik çözümler, Söğüt (1997) ağırlıkça 5/1 çözücü/kömür oranındaki Beypazarı-Çayırhan linyitinin 30 Watt UV ışık kaynağı gücünde hidrojenasyonundan elde ettiği deneysel verilere (Çizelge 3.13) ayrı ayrı uydurularak Kalman filtresi kullanılarak MATLAB (ver 7.11, The MathWorks Inc. Natick, MA, USA) bilgisayar programında tepkime hız sabitleri belirlenmiştir (Çizelge 4.5). Ağırlıkça 5/1 çözücü/kömür oranına sahip Beypazarı-Çayırhan linyitinin 30 Watt UV ışık kaynağı gücünde sıvılaştırılmasından elde edilen deneysel veriler ile modellerden hesaplanan değerlerin kareleri farklarının toplamı Eşitlik (4.1)'de gösterildiği gibi hesaplanmış ve çizelge 4.6'da verilmiştir. 30 Watt UV ışık kaynağı gücünde sıvılaştırılan Beypazarı-Çayırhan kömürünün modellerinden elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlar karşılaştırılmıştır (Şekil 4.121-4.129).

Çizelge 4.5 30 Watt UV ışık kaynağı gücünde modellerden elde edilen tepkime hız sabitleri (saat⁻¹)

Güç	k ₁	k ₂	k ₃	k ₄	k ₅	k ₆	k ₇	k ₈	k ₉
30 Watt									
Model 1	0,0177	0,0147	0,0105						
Model 2	0,0181	0,0145	0,0167	0,0104					
Model 3	0,0070	0,0067	0,0165						
Model 4	0,0070	0,0070	0,0162	0,0102					
Model 5	0,0070	0,0072	0,0160	0,0102	0,0103	0,0100			
Model 6	0,0181	0,0109	0,0141	0,0090	0,0094	0,0100			
Model 7	0,0061	0,0116	0,0113	0,0097	0,0100	0,0100			
Model 8	0,0009	0,0104	0,0010	0,0101	0,0100	0,0012	0,0100	0,0100	0,0100
Model 9	0,0061	0,0134	0,0056	0,0106	0,0100	0,0103	0,0096	0,0110	0,0097
Model 10	0,0063	0,0107	0,0056	0,0102	0,0103	0,0096	0,0132	0,0110	0,0097

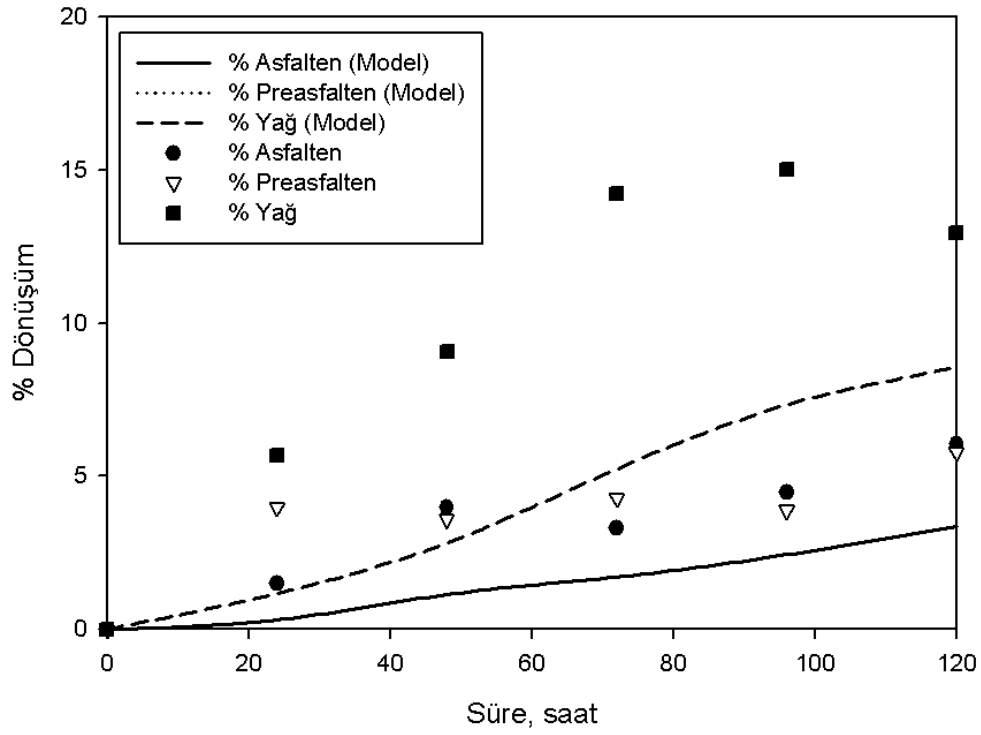
Çizelge 4.6 Beypazarı-Çayırhan linyitin 30 Watt UV ışık kaynağı gücünde sıvılaştırılmasından elde edilen deneysel veriler ile modellerden hesaplanan değerlerin kareleri farklarının toplamı

Model 1	Model 2	Model 3	Model 4	Model 5
465,0168	444,4308	71,4592	71,6888	72,0280
Model 6	Model 7	Model 8	Model 9	Model 10
471,0528	474,8269	26,1925	25,4389	25,5135

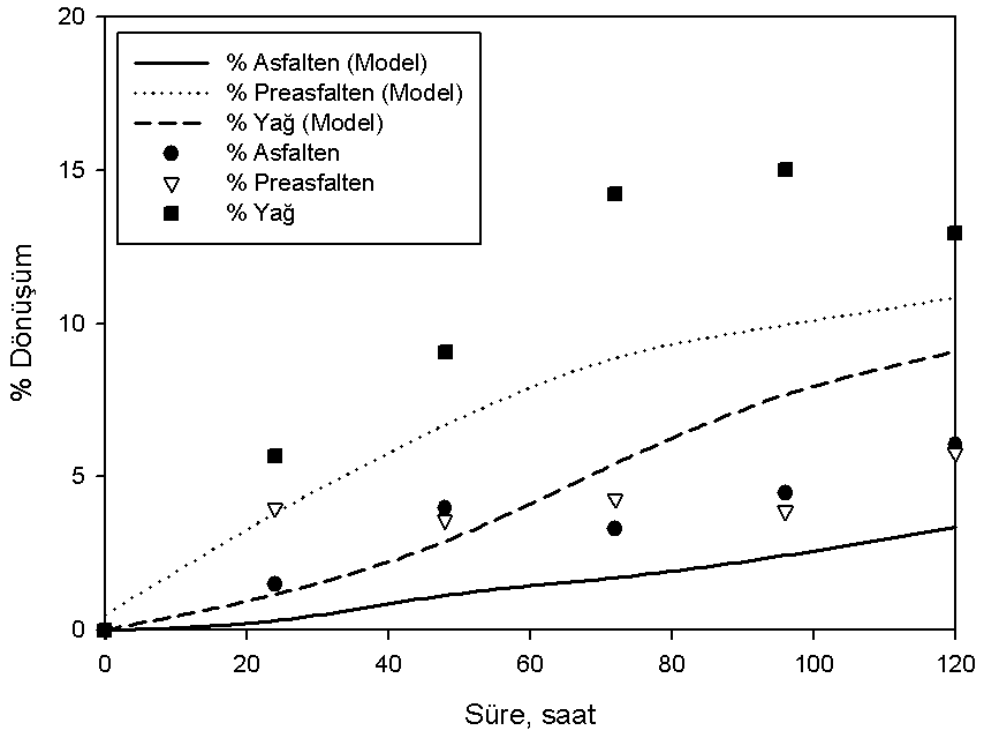
Beypazarı-Çayırhan linyitinin 30 Watt UV ışık kaynağında sıvılaştırılmasından elde edilen deneysel sonuçlar ile modellerden hesaplanan sonuçların hata kareleri toplamına bakıldığında Beypazarı-Çayırhan linyiti en iyi uyumu Model 9 ile göstermektedir. Model 8, 9 ve 10'daki değerler birbirine yakındır.

En iyi uyum sağlayan Model 9'daki tepkime hız sabitlerinin büyüklüğüne bakıldığında en büyük hız sabitlerine kömür→yağ ve yağ→kömür tepkime basamakları sahiptir. Bu, yağın büyük kısmının doğrudan kömürden oluştuğunu ve oluşan yağın tersinir olarak kömüre dönüştüğünü göstermektedir. En küçük hız sabitlerini ise kömür→preasfalten ve kömür→asfalten, tepkime basamakları sahiptir. Bu da 30 Watt UV ışık kaynağında sıvılaştırılan Beypazarı-Çayırhan linyitinden, asfalten ve preasfalten oluşumun yavaş gerçekleştiğini göstermektedir.

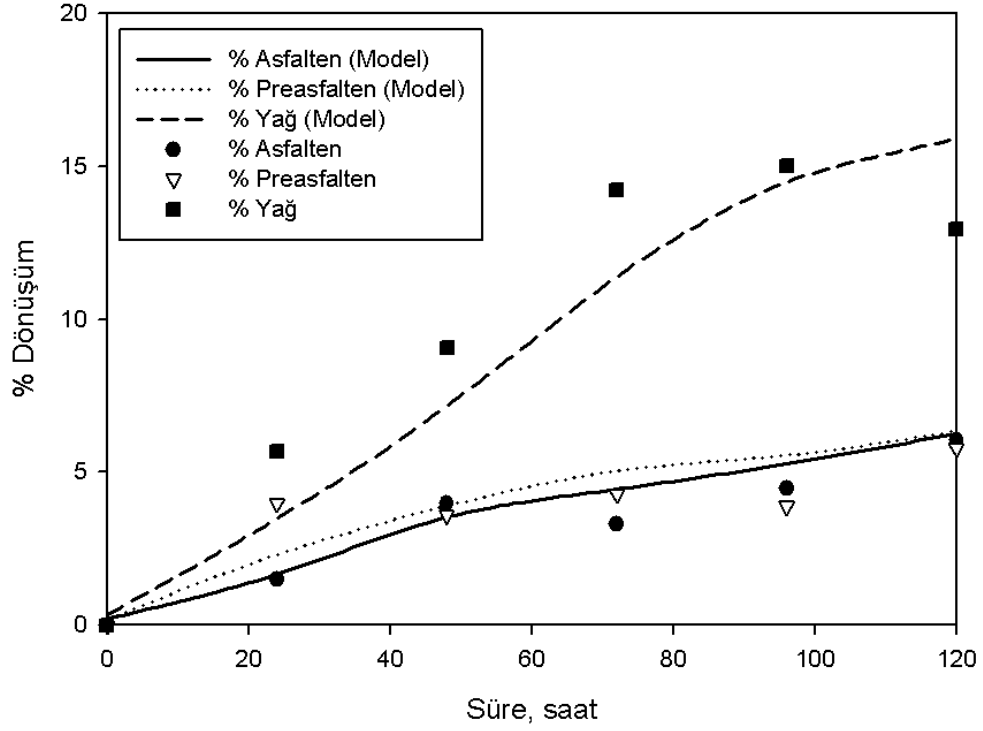
Şekil 4.121–4.130 tüm modellerden elde edilen sonuçları göstermektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi ilk yedi model AS oluşumu için beklenen teorik gidişatı sağlamaktadır. Model 8 AS, PAS ve yağ, Model 9 ve Model 10 AS ve yağ oluşumu için teorik gidişatı sağlamaktadır.



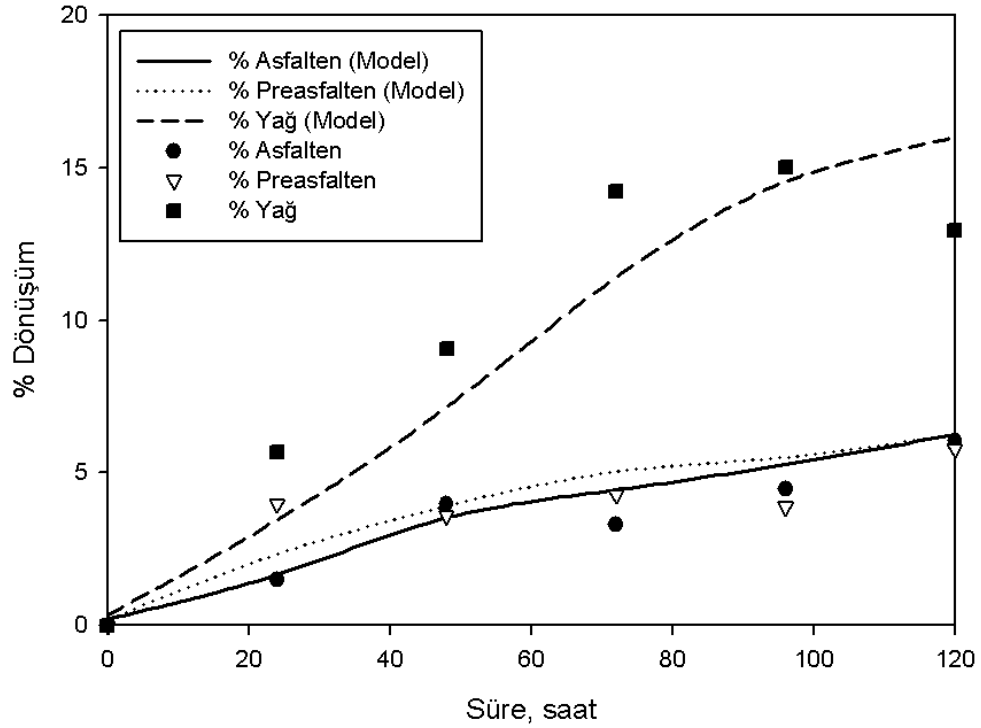
Şekil 4.121 30 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



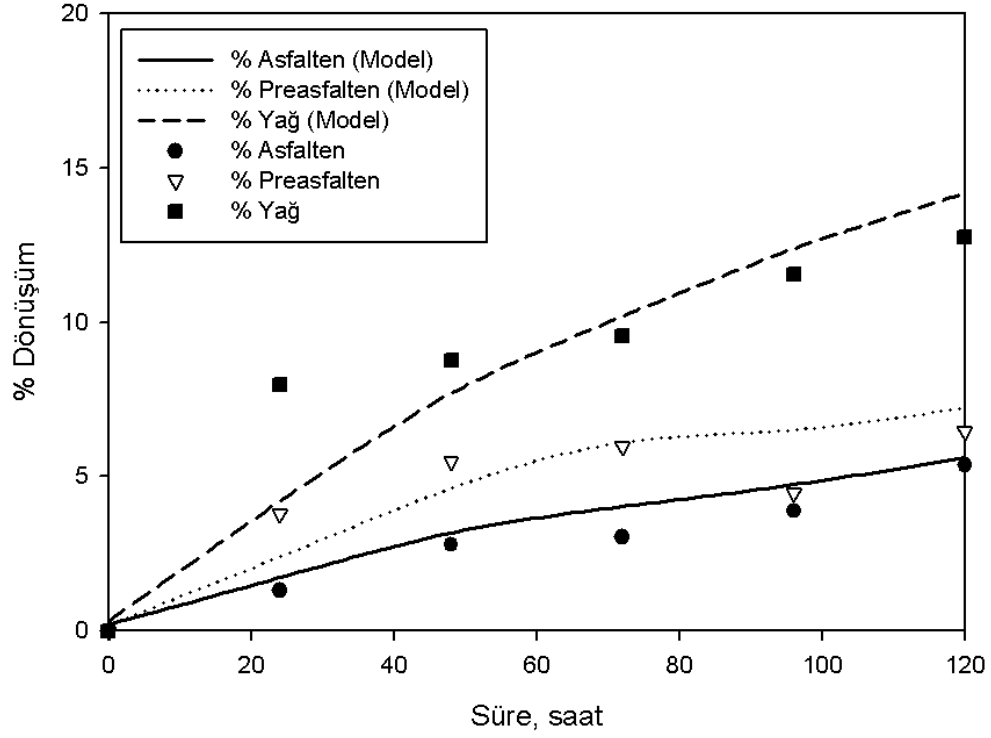
Şekil 4.122 30 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



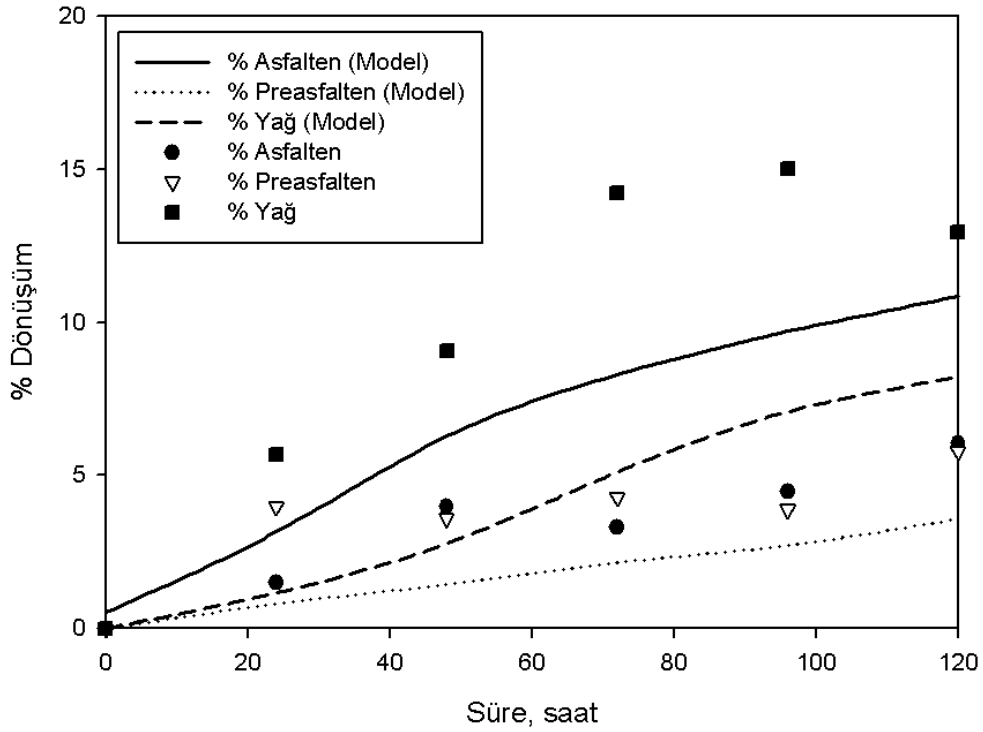
Şekil 4.123 30 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 3'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



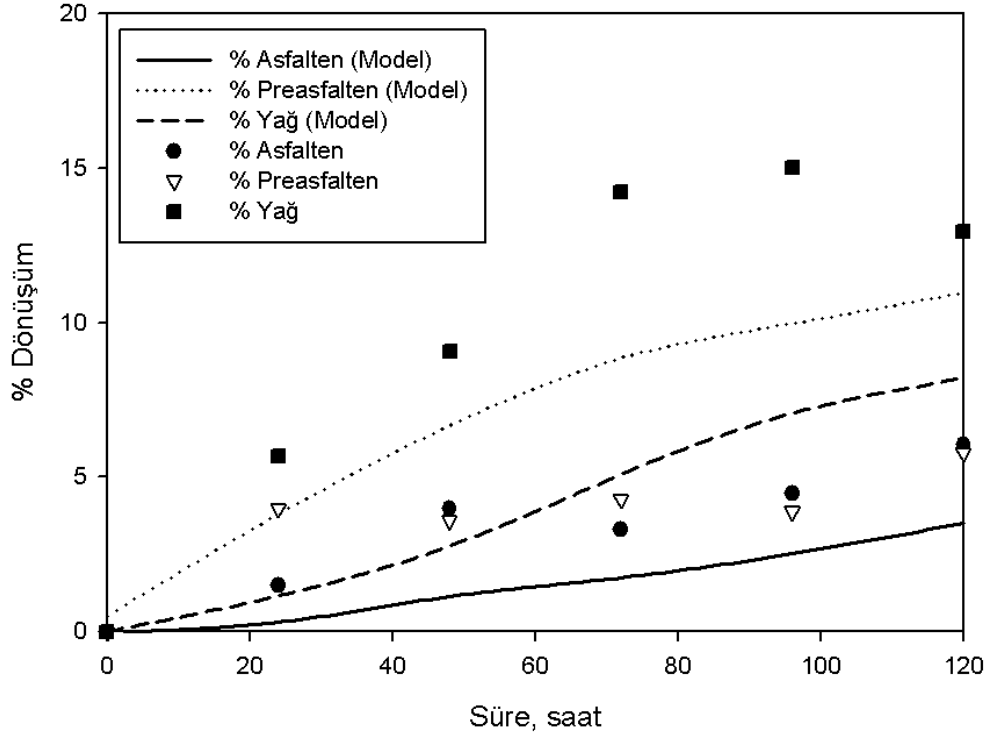
Şekil 4.124 30 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 4'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



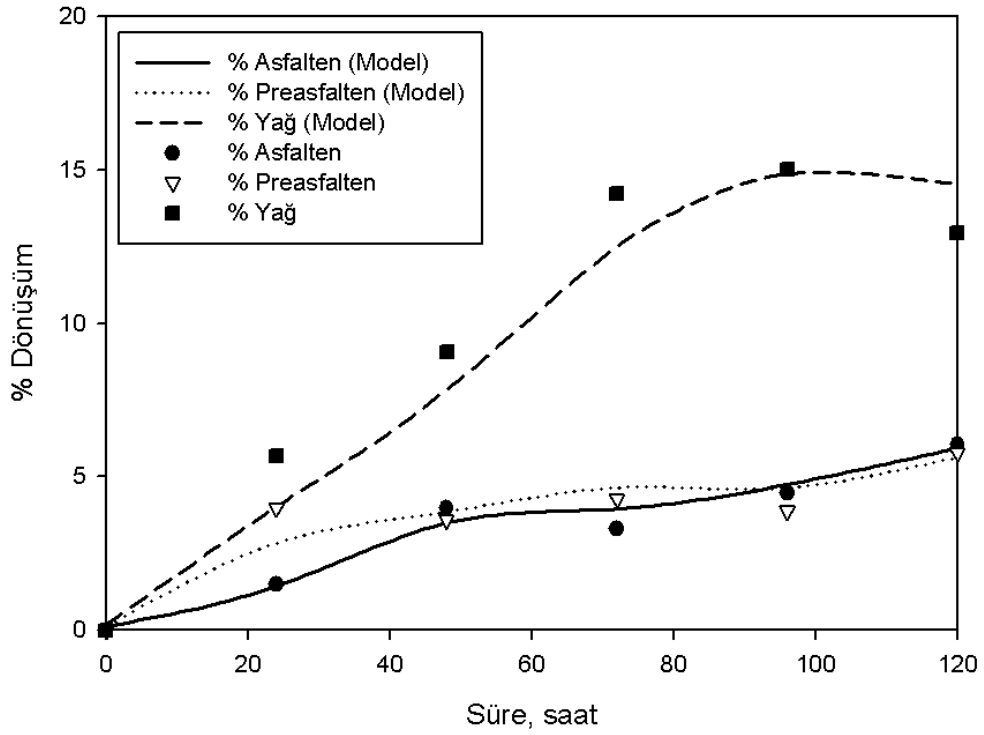
Şekil 4.125 30 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 5'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



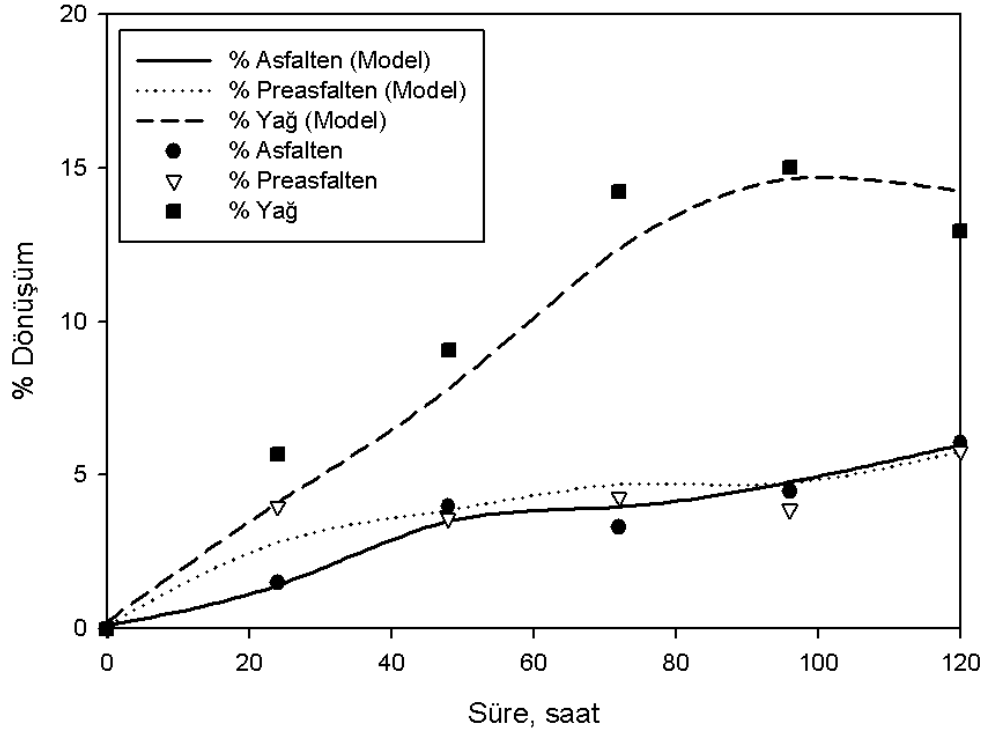
Şekil 4.126 30 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 6'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



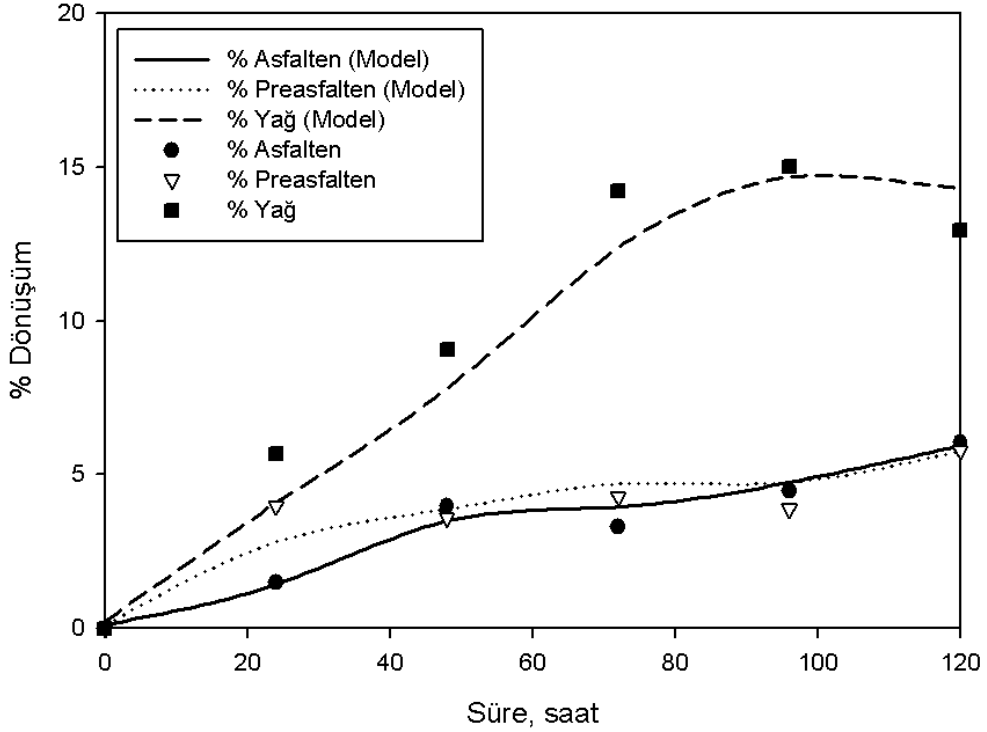
Şekil 4.127 30 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 7'den elde sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 4.128 30 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 8'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 4.129 30 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 9'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 4.130 30 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 10'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması

4.2.2 Tepkime mekanizmalarının 60 Watt UV ışık kaynağı gücünde sıvılaştırılan kömürlere uyumu

Her bir model için elde edilen analitik çözümler, Söğüt (1997) ağırlıkça 5/1 çözücü/kömür oranındaki Beypazarı-Çayırhan linyitinin 60 Watt UV ışık kaynağı gücünde hidrojenasyonundan elde ettiği deneysel verilere (Çizelge 3.14) ayrı ayrı uydurularak Kalman filtresi kullanılarak MATLAB (ver 7.11, The MathWorks Inc. Natick, MA, USA) bilgisayar programında tepkime hız sabitleri belirlenmiştir (Çizelge 4.7). Ağırlıkça 5/1 çözücü/kömür oranına sahip Beypazarı-Çayırhan linyitinin 60 Watt UV ışık kaynağı gücünde sıvılaştırılmasından elde edilen deneysel veriler ile modellerden hesaplanan değerlerin kareleri farklarının toplamı Eşitlik (4.1)'de gösterildiği gibi hesaplanmış ve çizelge 4.8'de verilmiştir. 60 Watt UV ışık kaynağı gücünde sıvılaştırılan Beypazarı-Çayırhan kömürünün modellerinden elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlar karşılaştırılmıştır (Şekil 4.131-4.140).

Çizelge 4.7 60 Watt UV ışık kaynağı gücünde modellerden elde edilen tepkime hız sabitleri (saat⁻¹)

Güç	k ₁	k ₂	k ₃	k ₄	k ₅	k ₆	k ₇	k ₈	k ₉
60 Watt									
Model 1	0,0174	0,0146	0,0104						
Model 2	0,0178	0,0144	0,0163	0,0104					
Model 3	0,0062	0,0076	0,0142						
Model 4	0,0079	0,0062	0,0139	0,0101					
Model 5	0,0061	0,0082	0,0137	0,0101	0,0102	0,0100			
Model 6	0,0166	0,0111	0,0141	0,0089	0,0096	0,0100			
Model 7	0,0177	0,0112	0,0144	0,0091	0,0094	0,0100			
Model 8	0,0107	0,0107	0,0055	0,0099	0,0101	0,0064	0,0102	0,0101	0,0100
Model 9	0,0056	0,0122	0,0060	0,0107	0,0100	0,0102	0,0096	0,0109	0,0097
Model 10	0,0057	0,0107	0,0059	0,0101	0,0102	0,0096	0,0119	0,0109	0,0097

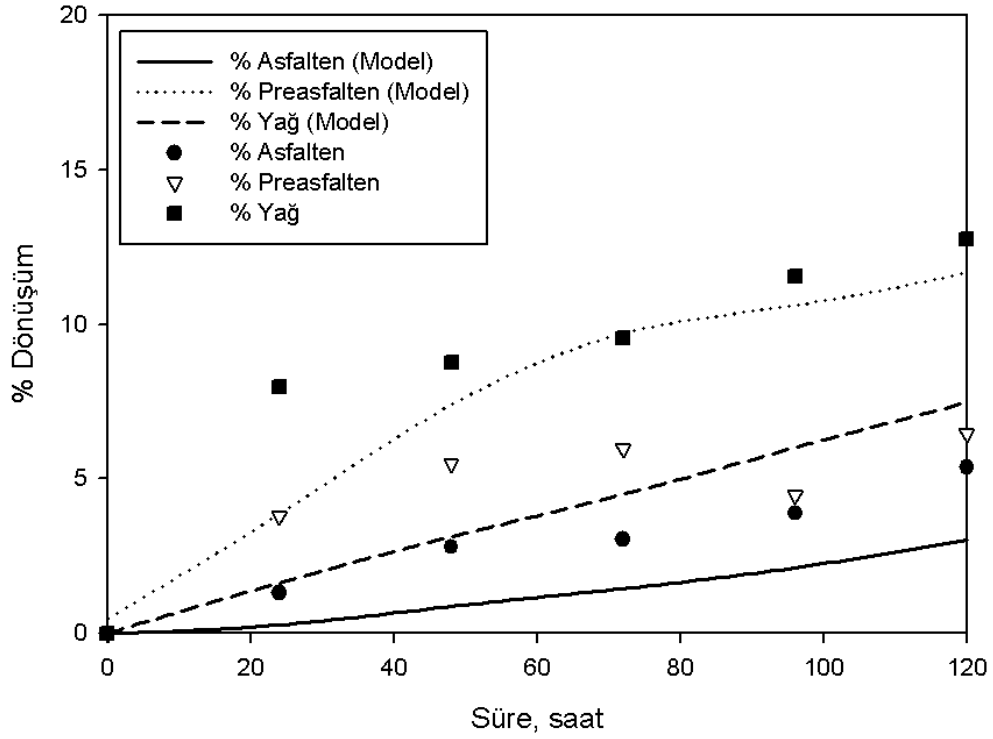
Çizelge 4.8 Beypazarı-Çayırhan linyitin 60 Watt UV ışık kaynağı gücünde sıvılaştırılmasından elde edilen deneysel veriler ile modellerden hesaplanan değerlerin kareleri farklarının toplamı

Model 1	Model 2	Model 3	Model 4	Model 5
356,8905	337,2303	76,3300	76,3842	76,5651
Model 6	Model 7	Model 8	Model 9	Model 10
406,3577	362,9327	25,8846	25,1374	25,3432

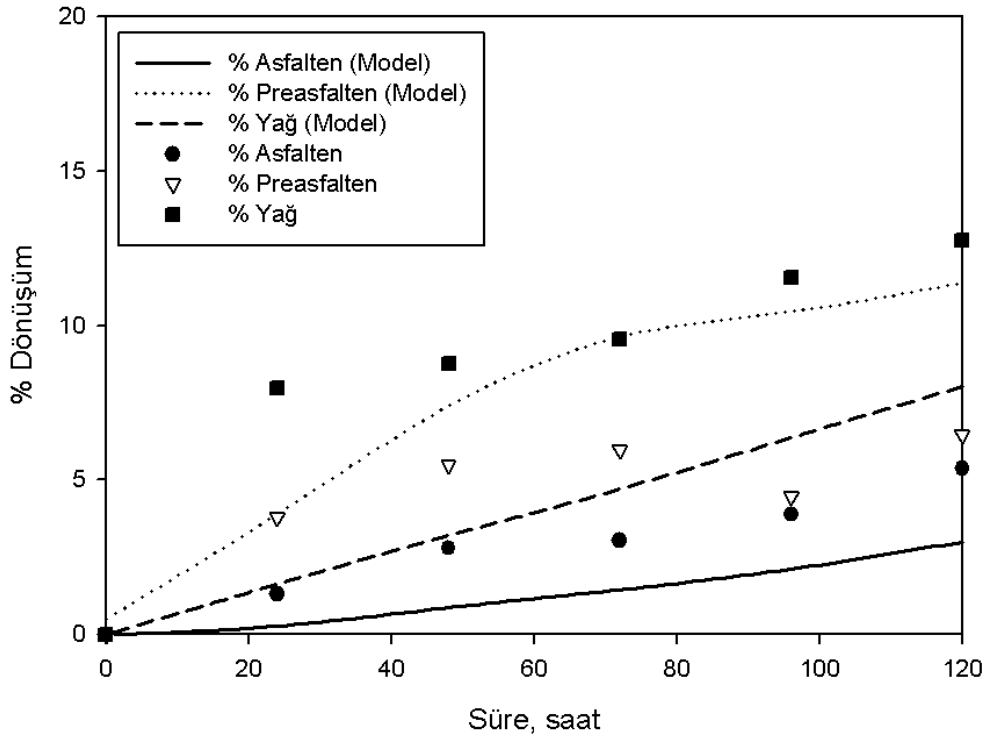
Beypazarı-Çayırhan linyitinin 60 Watt UV ışık kaynağında sıvılaştırılmasından elde edilen deneysel sonuçlar ile modellerden hesaplanan sonuçların hata kareleri toplamına bakıldığında Beypazarı-Çayırhan linyiti en iyi uyumu Model 9 ile göstermektedir. Model 8, 9 ve 10'daki değerler birbirine yakındır.

En iyi uyum sağlayan Model 9'daki tepkime hız sabitlerinin büyüklüğüne bakıldığında en büyük hız sabitlerine kömür→yağ ve yağ→kömür tepkime basamakları sahiptir. Bu, yağın büyük kısmının doğrudan kömürden oluştuğunu ve oluşan yağın tersinir olarak kömüre dönüştüğünü göstermektedir. En küçük hız sabitlerini ise kömür→asfalten ve kömür→preasfalten, tepkime basamakları sahiptir. Bu da 60 Watt UV ışık kaynağında sıvılaştırılan Beypazarı-Çayırhan linyitinden, asfalten ve preasfalten oluşumunun yavaş gerçekleştiğini göstermektedir.

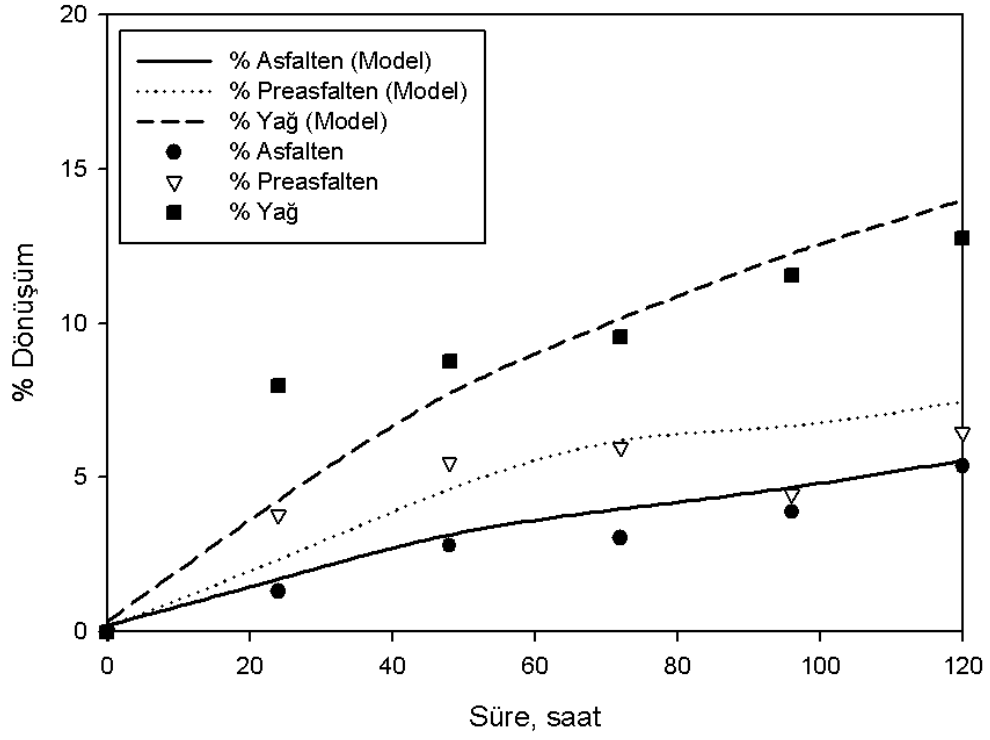
Şekil 4.131–4.140, tüm modellerden elde edilen sonuçları göstermektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi ilk yedi model PAS ve yağ oluşumu için beklenen teorik gidişatı sağlamaktadır. Model 8, 9 ve 10 AS, PAS ve yağ oluşumu için teorik gidişatı sağlamaktadır.



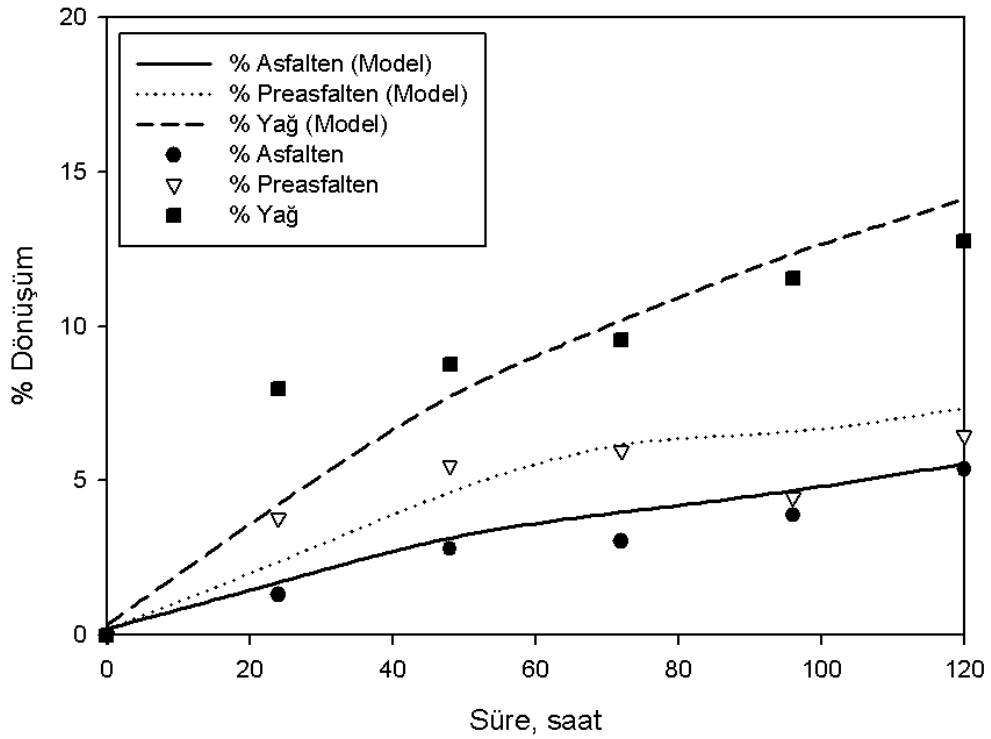
Şekil 4.131 60 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 1’den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



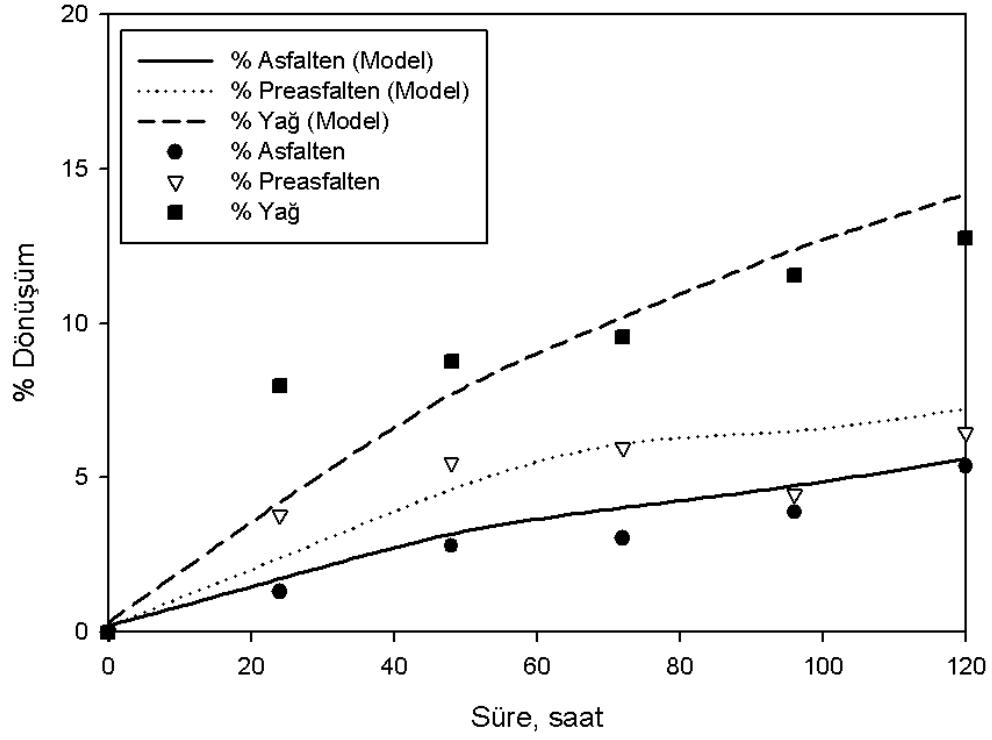
Şekil 4.132 60 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 2’den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



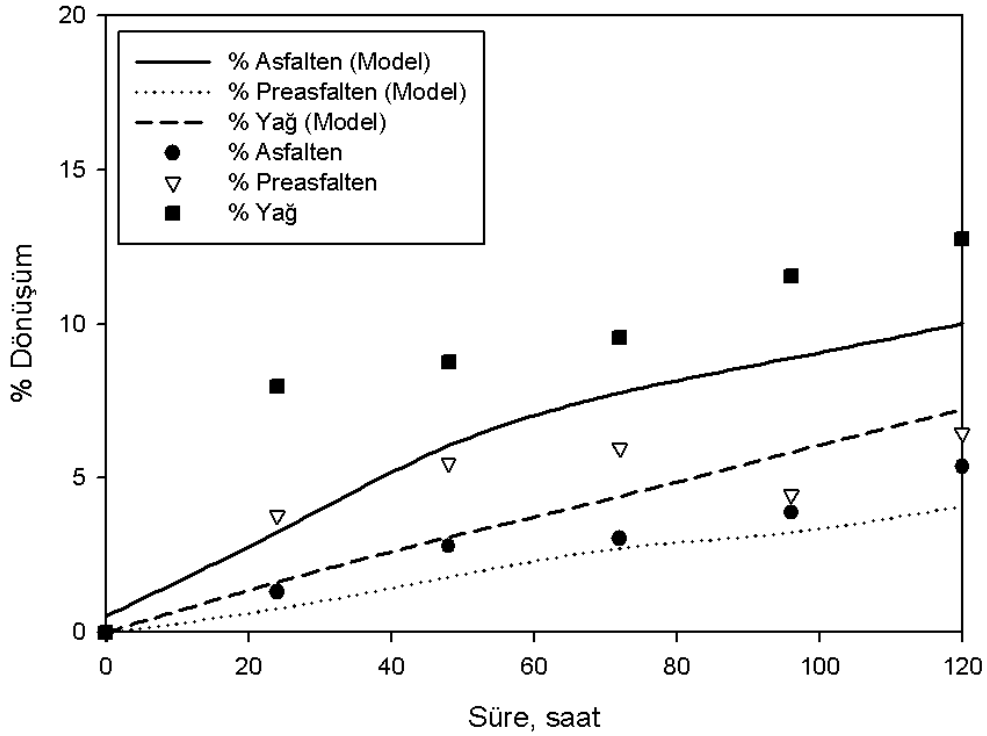
Şekil 4.133 60 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 3'ten elde sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



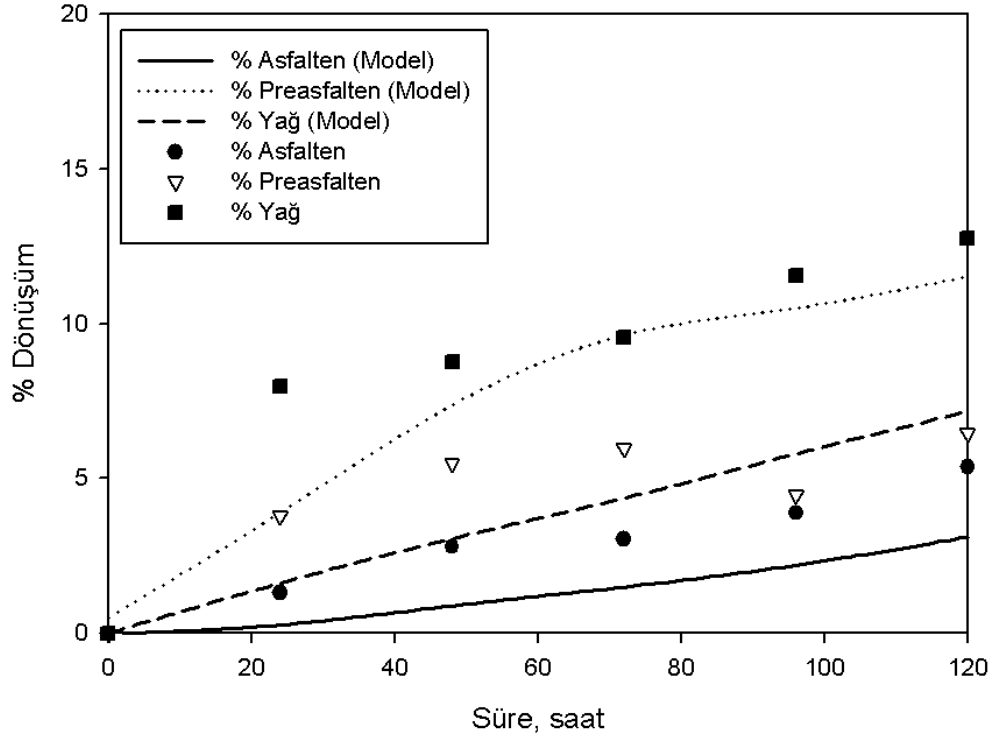
Şekil 4.134 60 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 4'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



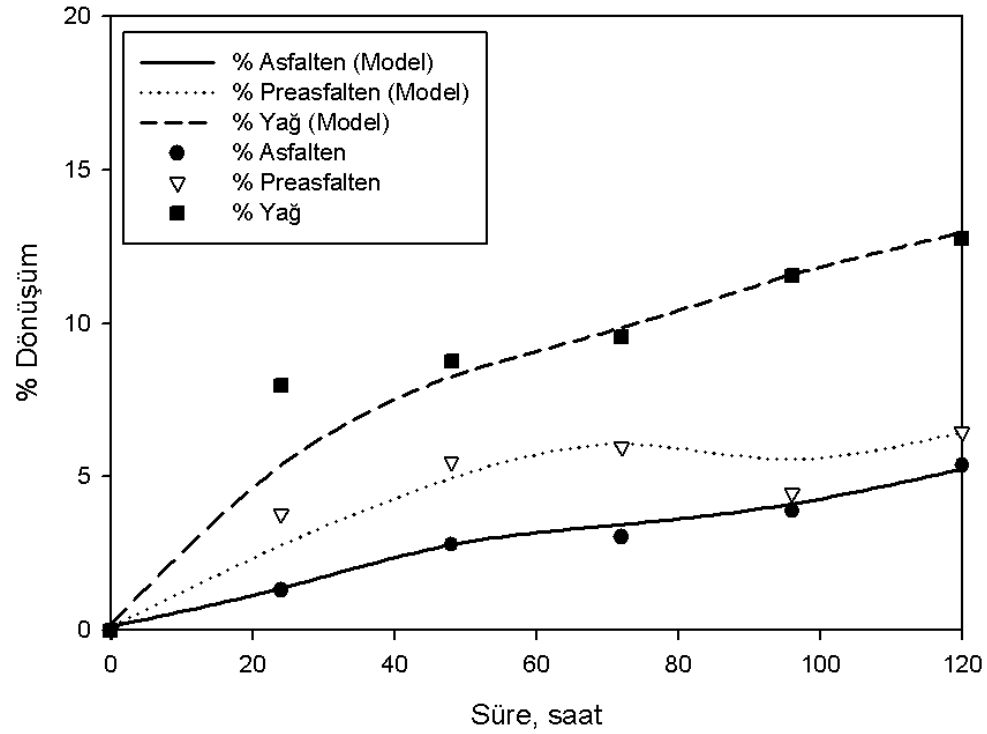
Şekil 4.135 60 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 5'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



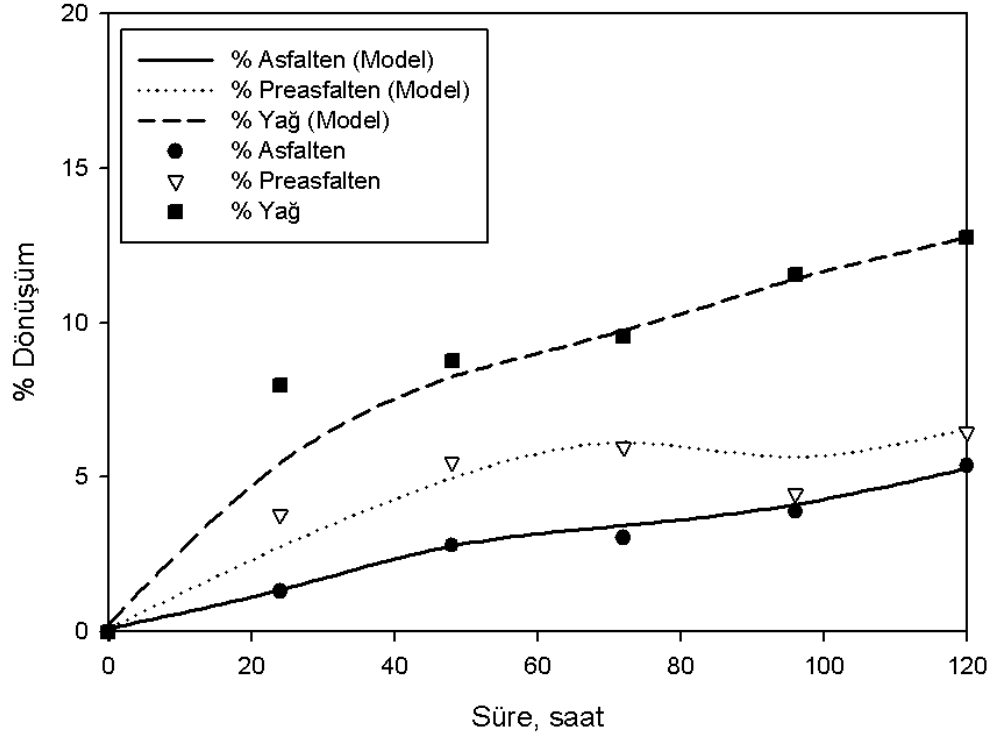
Şekil 4.136 60 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 6'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



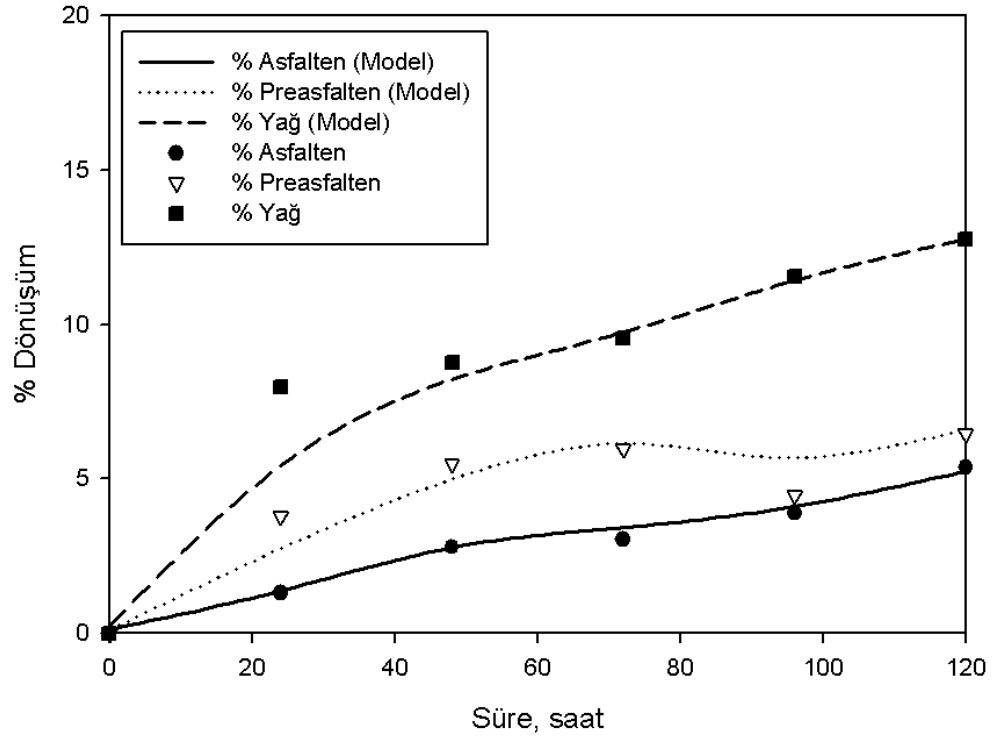
Şekil 4.137 60 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 7'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 4.138 60 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 8'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 4.139 60 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 9'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 4.140 60 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 10'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması

4.2.3 Tepkime mekanizmalarının 90 Watt UV ışık kaynağı gücünde sıvılaştırılan kömürlere uyumu

Her bir model için elde edilen analitik çözümler, Söğüt (1997) ağırlıkça 5/1 çözücü/kömür oranındaki Beypazarı-Çayırhan linyitinin 90 Watt UV ışık kaynağı gücünde hidrojenasyonundan elde ettiği deneysel verilere (Çizelge 3.15) ayrı ayrı uydurularak Kalman filtresi kullanılarak MATLAB (ver 7.11, The MathWorks Inc. Natick, MA, USA) bilgisayar programında tepkime hız sabitleri belirlenmiştir (Çizelge 4.9). Ağırlıkça 5/1 çözücü/kömür oranına sahip Beypazarı-Çayırhan linyitinin 90 Watt UV ışık kaynağı gücünde sıvılaştırılmasından elde edilen deneysel veriler ile modellerden hesaplanan değerlerin kareleri farklarının toplamı Eşitlik (4.1)'de gösterildiği gibi hesaplanmış ve çizelge 4.10'da verilmiştir. 90 Watt UV ışık kaynağı gücünde sıvılaştırılan Beypazarı-Çayırhan kömürünün modellerinden elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlar karşılaştırılmıştır (Şekil 4.141-4.150).

Çizelge 4.9 90 Watt UV ışık kaynağı gücünde modellerden elde edilen tepkime hız sabitleri (saat⁻¹)

Güç	k ₁	k ₂	k ₃	k ₄	k ₅	k ₆	k ₇	k ₈	k ₉
90 Watt									
Model 1	0,0244	0,0166	0,0105						
Model 2	0,0249	0,0164	0,0197	0,0105					
Model 3	0,0099	0,0083	0,0268						
Model 4	0,0086	0,0099	0,0265	0,0105					
Model 5	0,0099	0,0089	0,0263	0,0101	0,0108	0,0100			
Model 6	0,0254	0,0095	0,0145	0,0090	0,0075	0,0100			
Model 7	0,0246	0,0098	0,0163	0,0088	0,0078	0,0100			
Model 8	0,0210	0,0103	0,0111	0,0101	0,0100	0,0092	0,0103	0,0102	0,0098
Model 9	0,0112	0,0228	0,0087	0,0104	0,0097	0,0105	0,0084	0,0090	0,0096
Model 10	0,0114	0,0102	0,0086	0,0101	0,0105	0,0085	0,0226	0,0090	0,0097

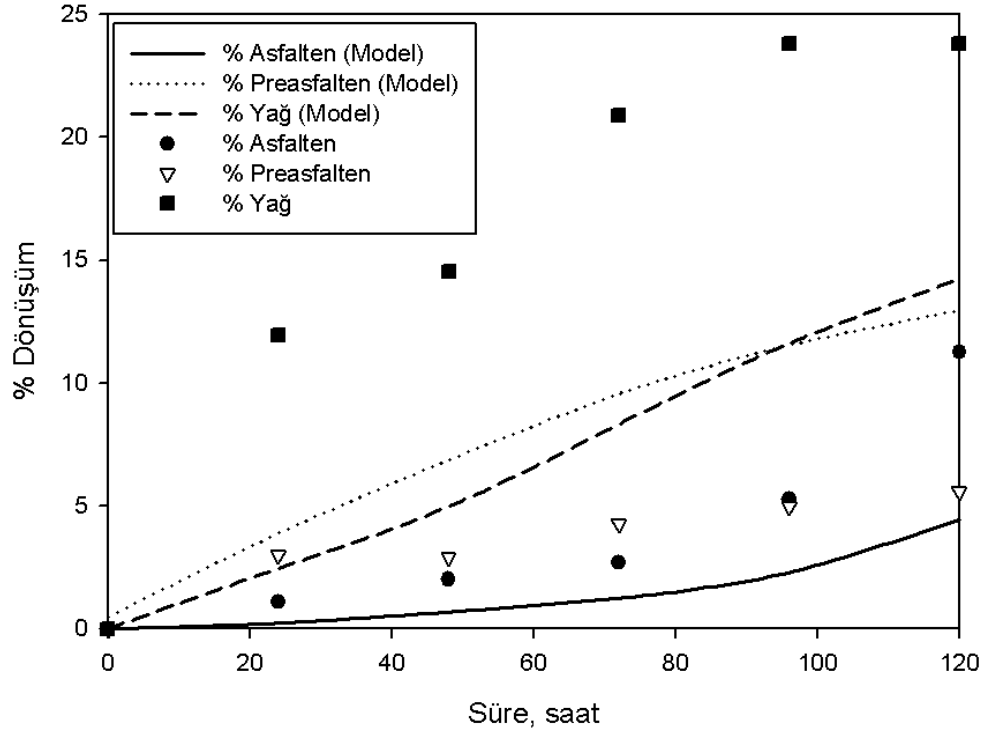
Çizelge 4.10 Beypazarı-Çayırhan linyitin 90 Watt UV ışık kaynağı gücünde sıvılaştırılmasından elde edilen deneysel veriler ile modellerden hesaplanan değerlerin kareleri farklarının toplamı

Model 1	Model 2	Model 3	Model 4	Model 5
1163,1	1122,1	145,8132	145,81	145,9306
Model 6	Model 7	Model 8	Model 9	Model 10
1126	1192,8	58,4039	60,0791	60,4888

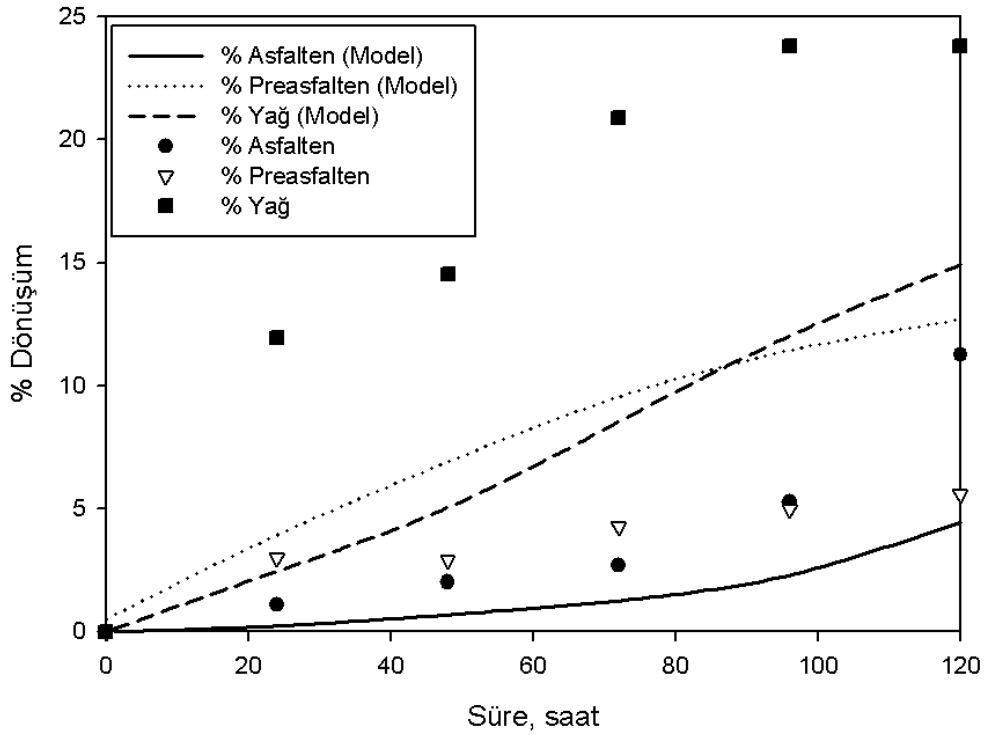
Beypazarı-Çayırhan linyitinin 90 Watt UV ışık kaynağında sıvılaştırılmasından elde edilen deneysel sonuçlar ile modellerden hesaplanan sonuçların hata kareleri toplamına bakıldığında Beypazarı-Çayırhan linyiti en iyi uyumu Model 8 ile göstermektedir. Model 8, 9 ve 10'daki değerler birbirine yakındır.

En iyi uyum sağlayan Model 8'deki tepkime hız sabitlerinin büyüklüğüne bakıldığında en büyük hız sabitlerine kömür→yağ ve kömür→asfalten tepkime basamakları sahiptir. Bu, yağın ve AS'ın büyük kısmının doğrudan kömürden oluştuğunu göstermektedir. En küçük hız sabitlerini ise kömür→preasfalten ve asfalten→preasfalten tepkime basamakları sahiptir. Bu da 90 Watt UV ışık kaynağında sıvılaştırılan Beypazarı-Çayırhan linyitinden, preasfalten oluşumun yavaş gerçekleştiğini göstermektedir.

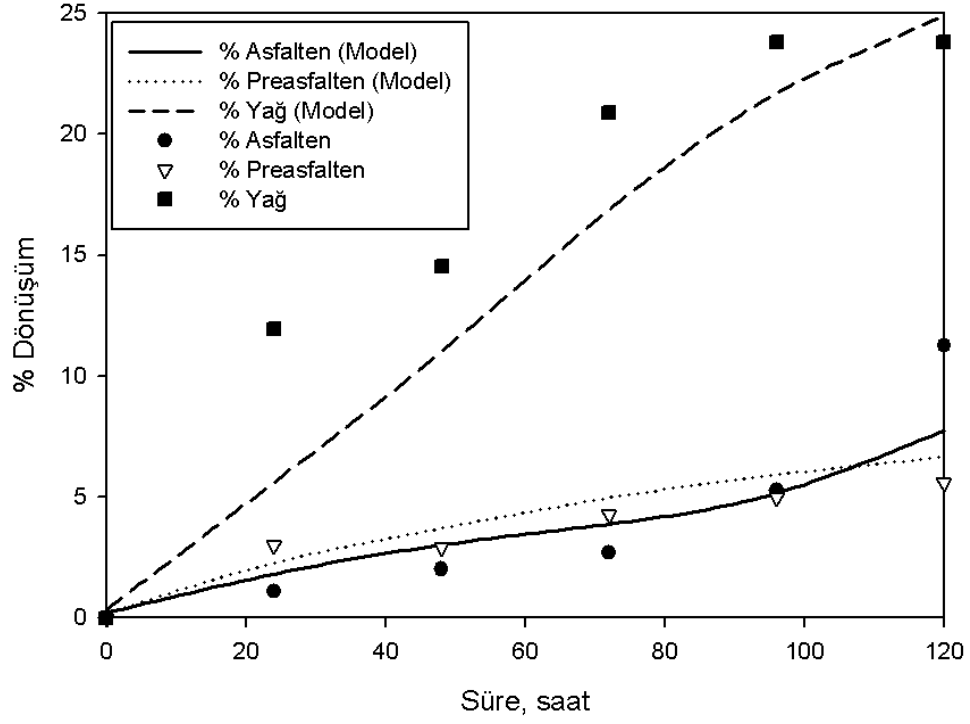
Şekil 4.141–4.150, tüm modellerden elde edilen sonuçları göstermektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi tüm modeller AS, PAS ve yağ oluşumu için beklenen teorik gidişatı sağlamaktadır. Sürenin ilerlemesiyle AS, PAS ve yağ verimi artmaktadır.



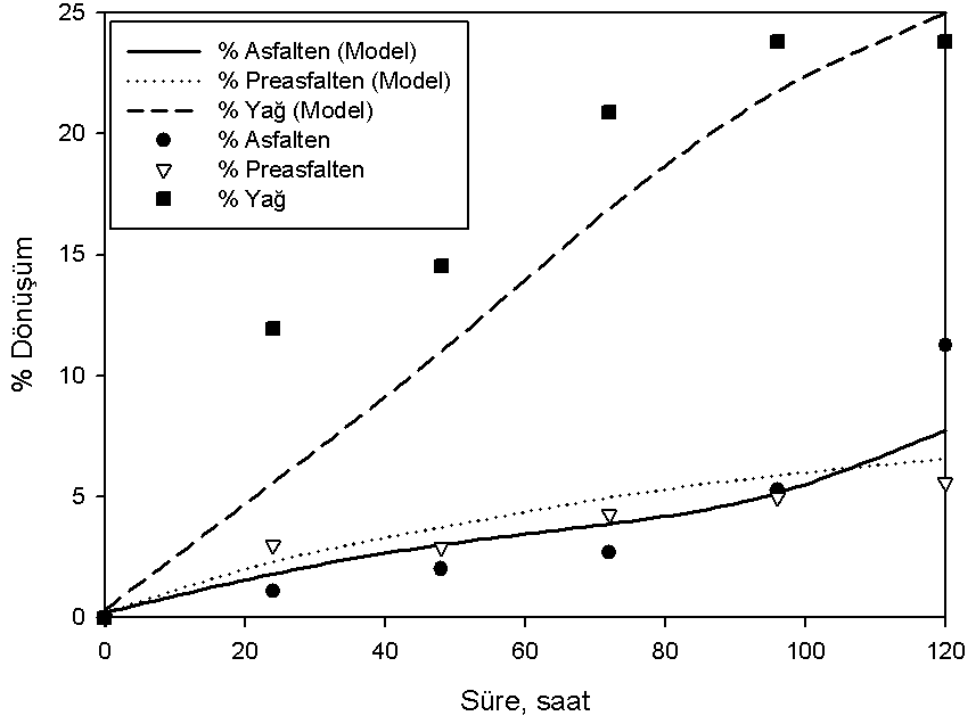
Şekil 4.141 90 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 1'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



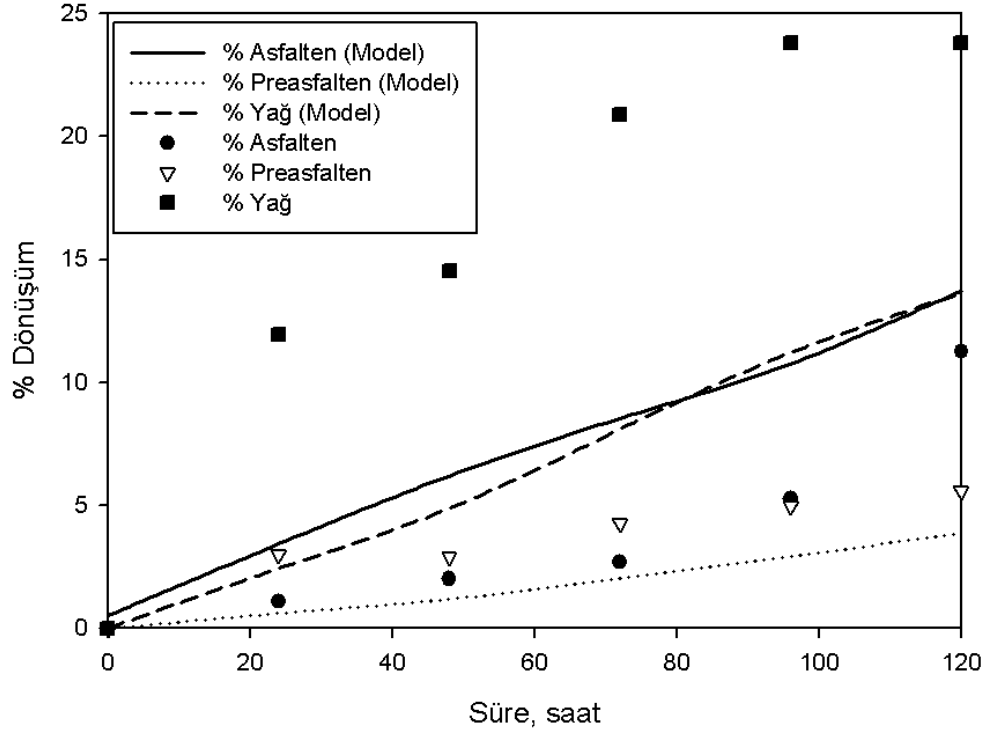
Şekil 4.142 90 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 2'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



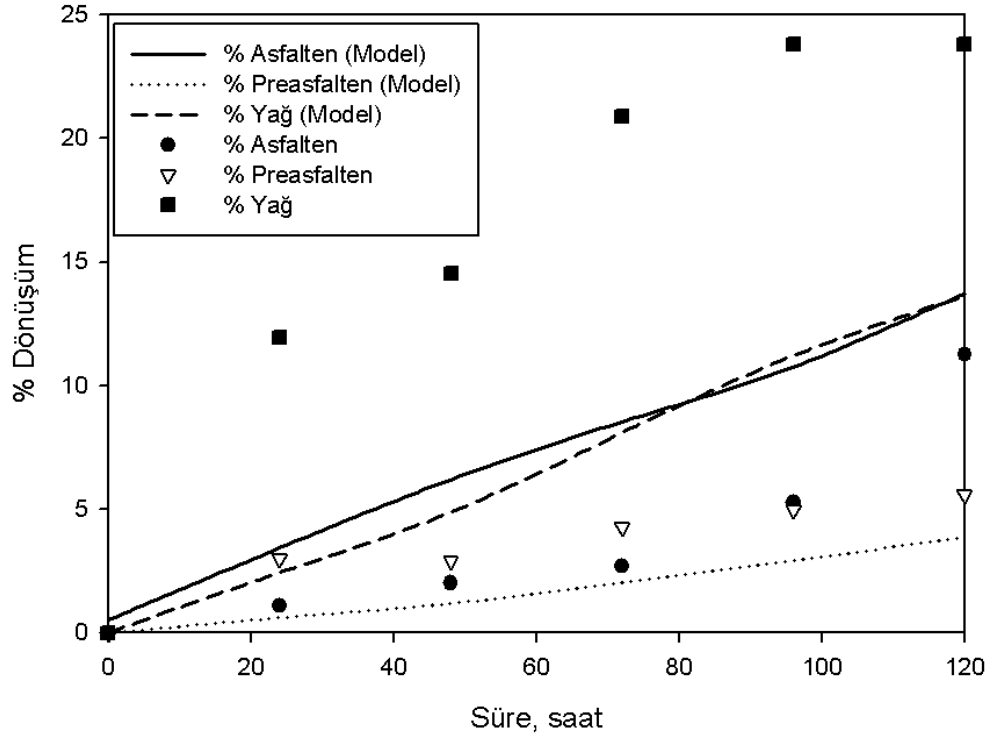
Şekil 4.143 90 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 3'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



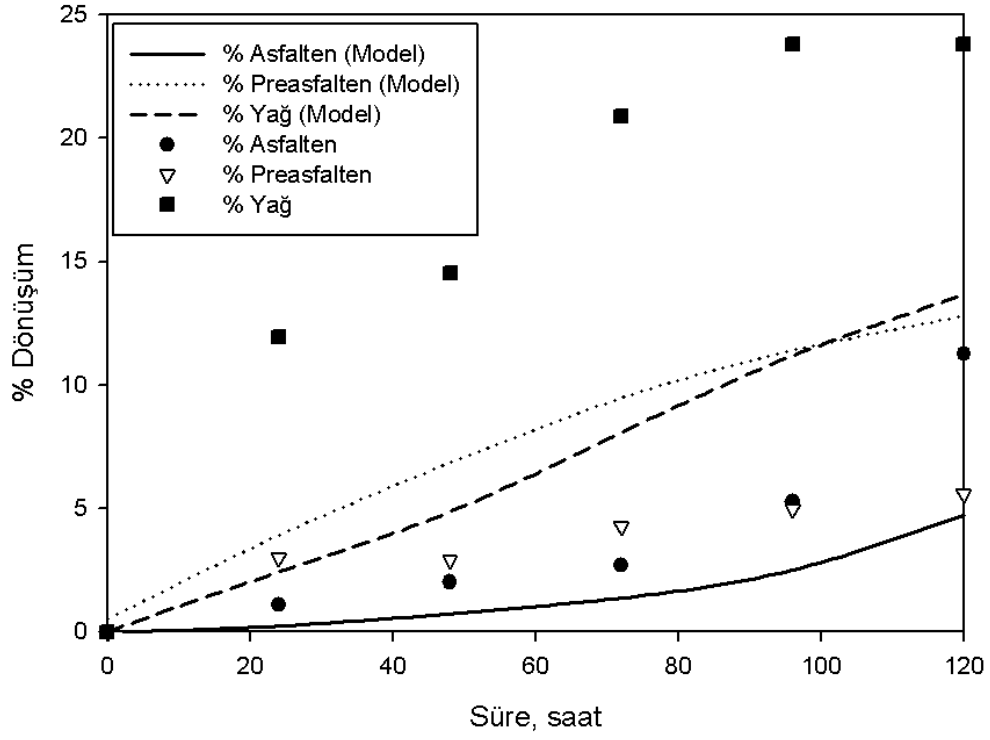
Şekil 4.144 90 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 4'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



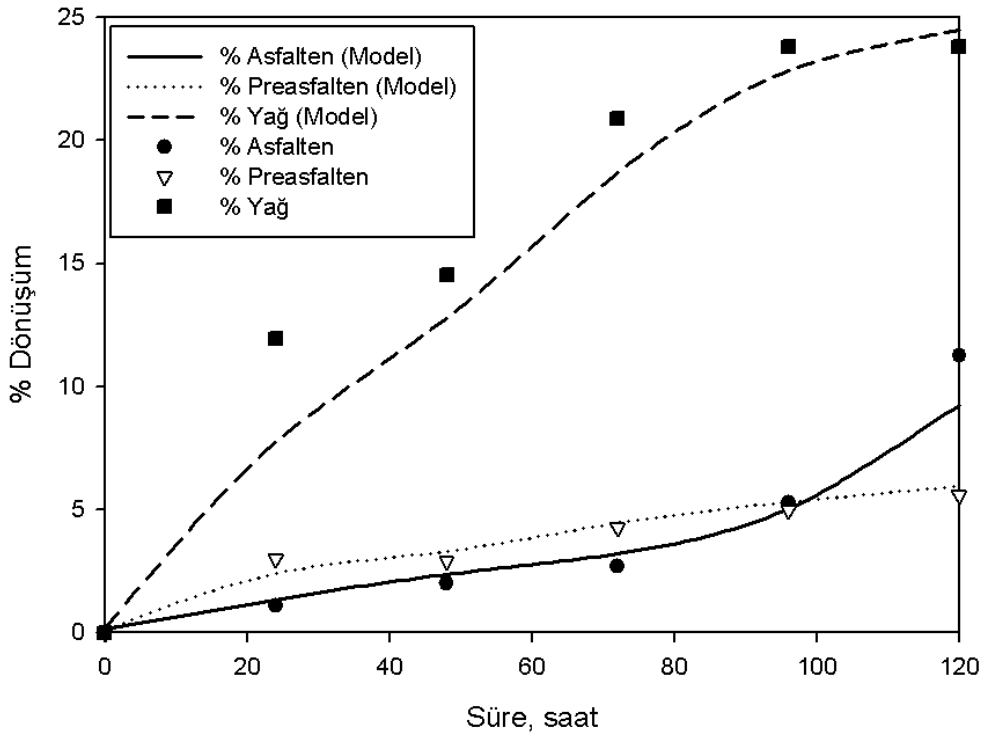
Şekil 4.145 90 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 5'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



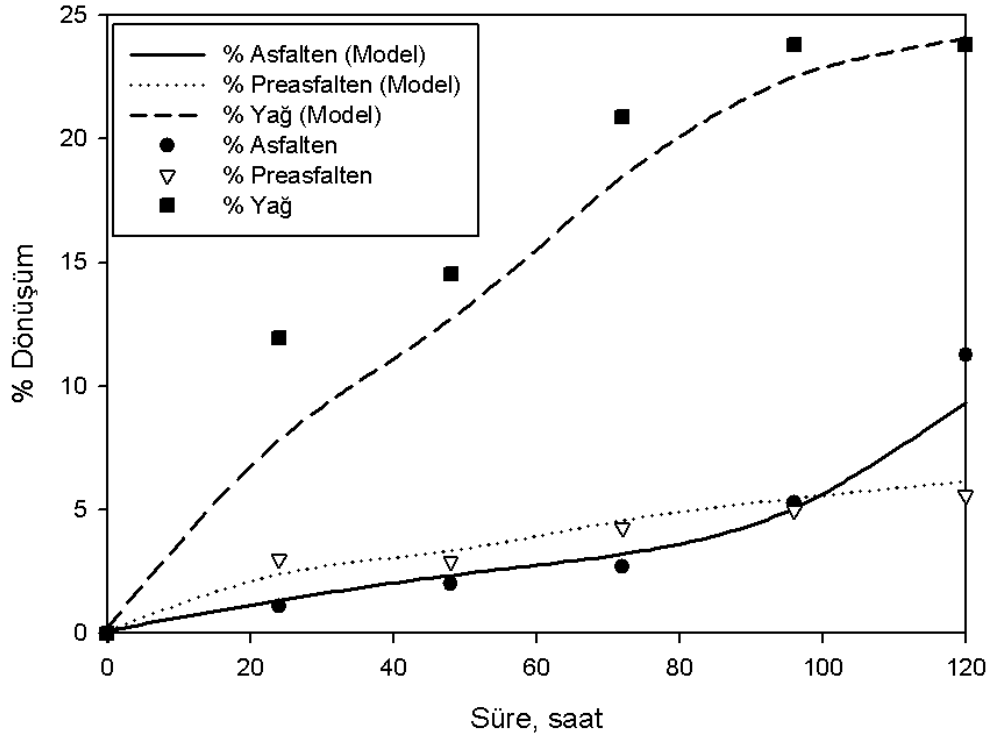
Şekil 4.146 90 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 6'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



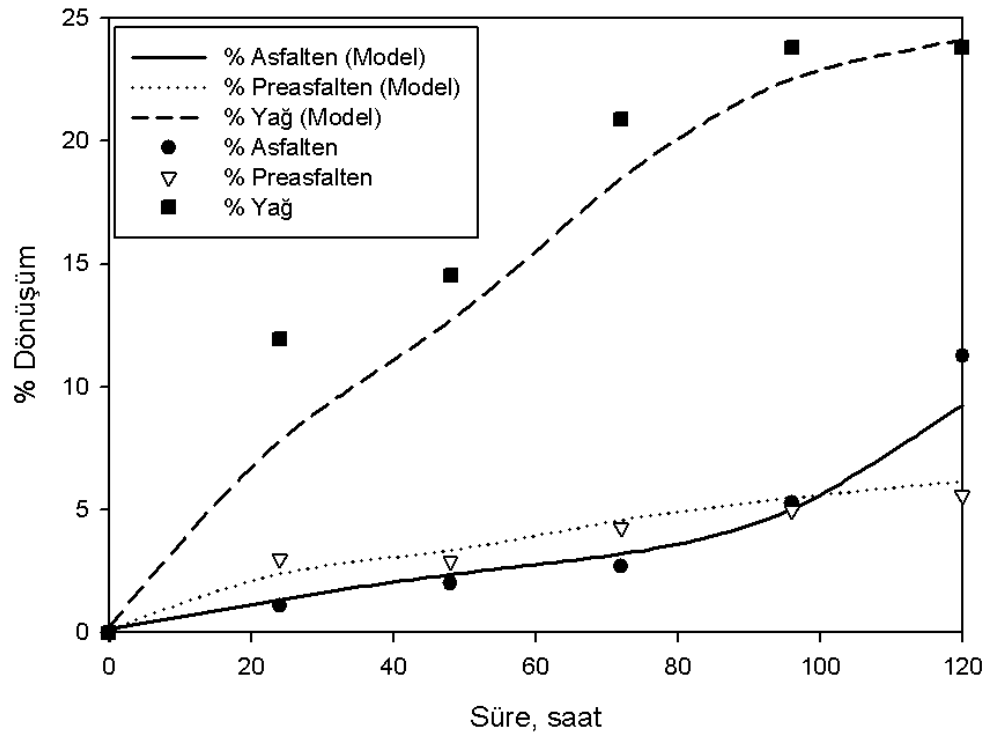
Şekil 4.147 90 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 7'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 4.148 90 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 8'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 4.149 90 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 9'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 4.150 90 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 10'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması

4.2.4 Tepkime mekanizmalarının 120 Watt UV ışık kaynağı gücünde sıvılaştırılan kömürlere uyumu

Her bir model için elde edilen analitik çözümler, Söğüt (1997) ağırlıkça 5/1 çözücü/kömür oranındaki Beypazarı-Çayırhan linyitinin 120 Watt UV ışık kaynağı gücünde hidrojenasyonundan elde ettiği deneysel verilere (Çizelge 3.16) ayrı ayrı uydurularak Kalman filtresi kullanılarak MATLAB (ver 7.11, The MathWorks Inc. Natick, MA, USA) bilgisayar programında tepkime hız sabitleri belirlenmiştir (Çizelge 4.11). Ağırlıkça 5/1 çözücü/kömür oranına sahip Beypazarı-Çayırhan linyitinin 120 Watt UV ışık kaynağı gücünde sıvılaştırılmasından elde edilen deneysel veriler ile modellerden hesaplanan değerlerin kareleri farklarının toplamı Eşitlik (4.1)'de gösterildiği gibi hesaplanmış ve çizelge 4.12'de verilmiştir. 120 Watt UV ışık kaynağı gücünde sıvılaştırılan Beypazarı-Çayırhan kömürünün modellerinden elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlar karşılaştırılmıştır (Şekil 4.151-4.160).

Çizelge 4.11 120 Watt UV ışık kaynağı gücünde modellerden elde edilen tepkime hız sabitleri (saat^{-1})

Güç	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9
120 Watt									
Model 1	0,0243	0,0160	0,0115						
Model 2	0,0249	0,0157	0,0209	0,0114					
Model 3	0,0091	0,0092	0,0250						
Model 4	0,0096	0,0091	0,0247	0,0110					
Model 5	0,0092	0,0098	0,0243	0,0112	0,0107	0,0100			
Model 6	0,0246	0,0112	0,0164	0,0085	0,0083	0,0100			
Model 7	0,0246	0,0108	0,0157	0,0085	0,0082	0,0100			
Model 8	0,0197	0,0110	0,0073	0,0078	0,0110	0,0082	0,0107	0,0099	0,0102
Model 9	0,0071	0,0215	0,0078	0,0107	0,0102	0,0109	0,0079	0,0096	0,0075
Model 10	0,0074	0,0110	0,0078	0,0110	0,0108	0,0079	0,0211	0,0096	0,0076

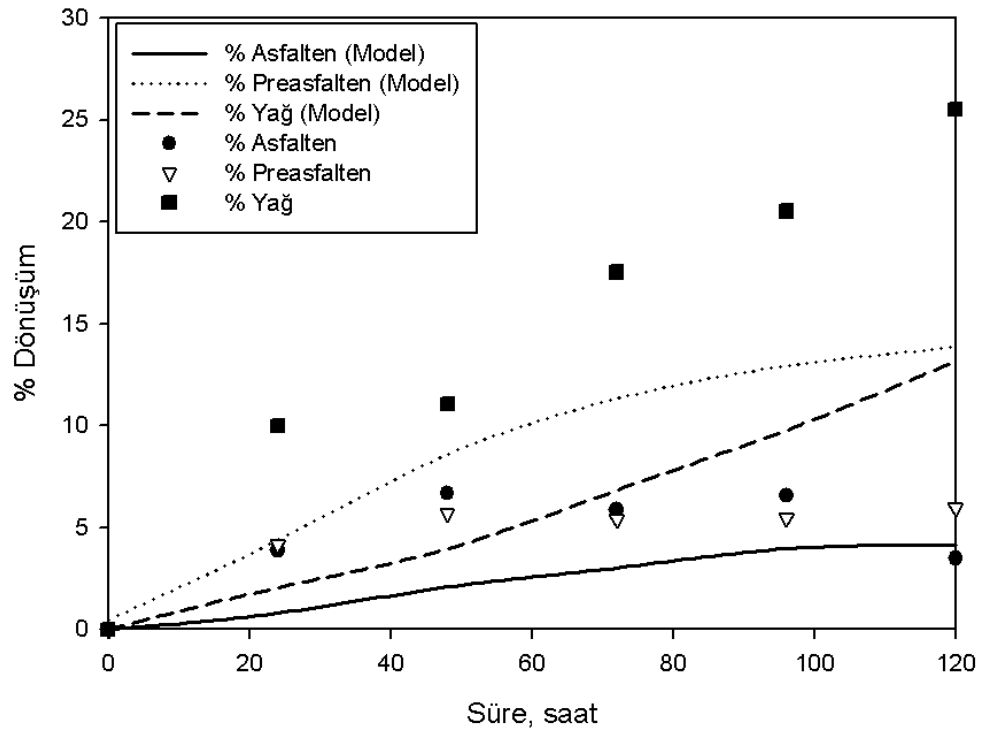
Çizelge 4.12 Beypazarı-Çayırhan linyitin 120 Watt UV ışık kaynağı gücünde sıvılaştırılmasından elde edilen deneysel veriler ile modellerden hesaplanan değerlerin kareleri farklarının toplamı

Model 1	Model 2	Model 3	Model 4	Model 5
1011,7	960,1431	164,7402	162,6917	160,6481
Model 6	Model 7	Model 8	Model 9	Model 10
1052,7	1040,6	60,5418	63,51	62,686

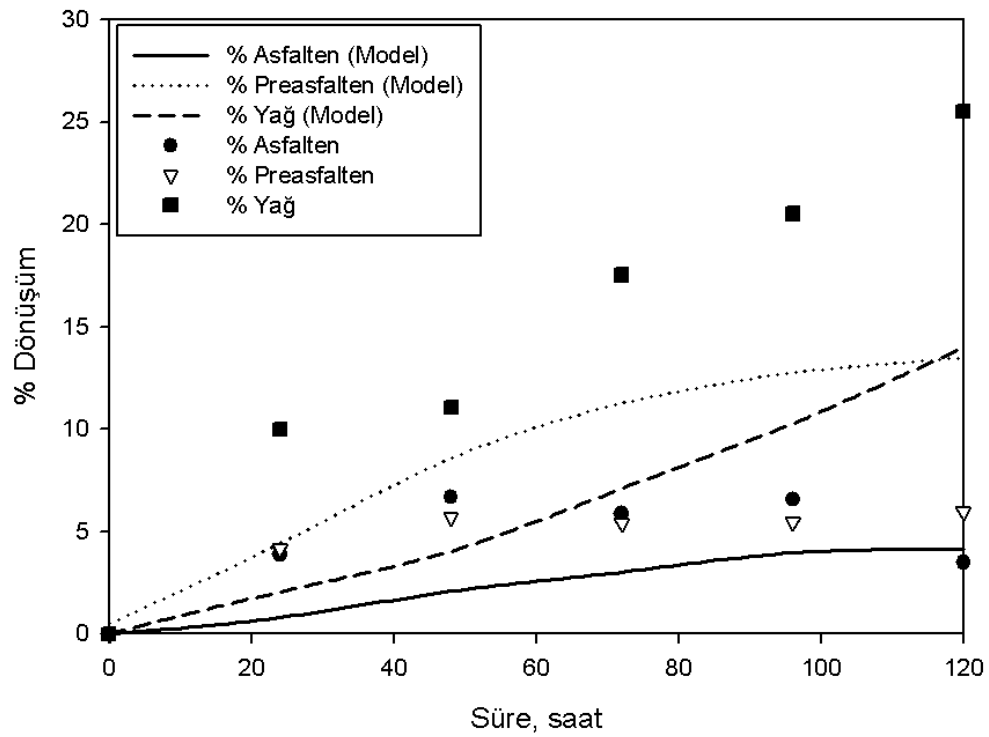
Beypazarı-Çayırhan linyitinin 120 Watt UV ışık kaynağında sıvılaştırılmasından elde edilen deneysel sonuçlar ile modellerden hesaplanan sonuçların hata kareleri toplamına bakıldığında Beypazarı-Çayırhan linyiti en iyi uyumu Model 8 ile göstermektedir. Model 8, 9 ve 10'daki değerler birbirine yakındır.

En iyi uyum sağlayan Model 8'deki tepkime hız sabitlerinin büyüklüğüne bakıldığında en büyük hız sabitlerine kömür→yağ ve preasfalten→kömür tepkime basamakları sahiptir. Bu, yağın büyük kısmının doğrudan kömürden oluştuğunu ve oluşan preasfaltenin tersinir olarak kömüre dönüştüğünü göstermektedir. En küçük hız sabitlerini ise kömür→asfalten ve yağ→safalten tepkime basamakları sahiptir. Bu da 120 Watt UV ışık kaynağında sıvılaştırılan Beypazarı-Çayırhan linyitinde, kömürden ve yağdan asfalten oluşumun yavaş gerçekleştiğini göstermektedir.

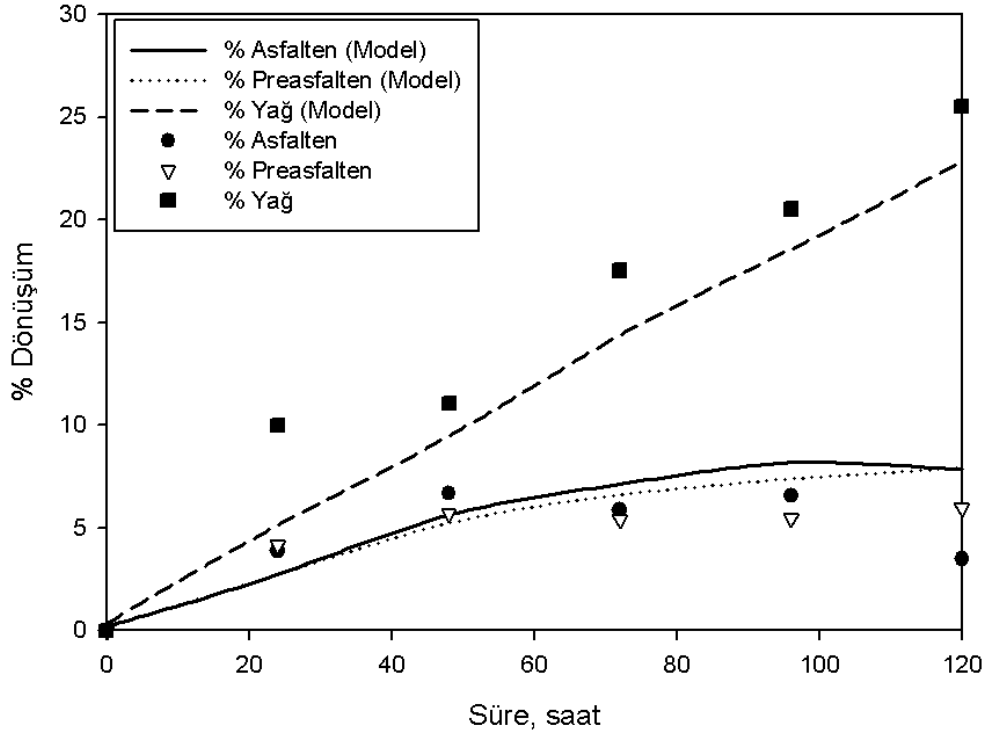
Şekil 4.151–4.160, tüm modellerden elde edilen sonuçları göstermektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi Model Model 1, 2, 5, 7 PAS ve yağ oluşumu için beklenen teorik gidişatı sağlamaktadır. Model 3, 4, 8, 9 ve 10 AS, PAS ve yağ oluşumu; Model 6 ise sadece yağ oluşumu için teorik gidişatı sağlamaktadır.



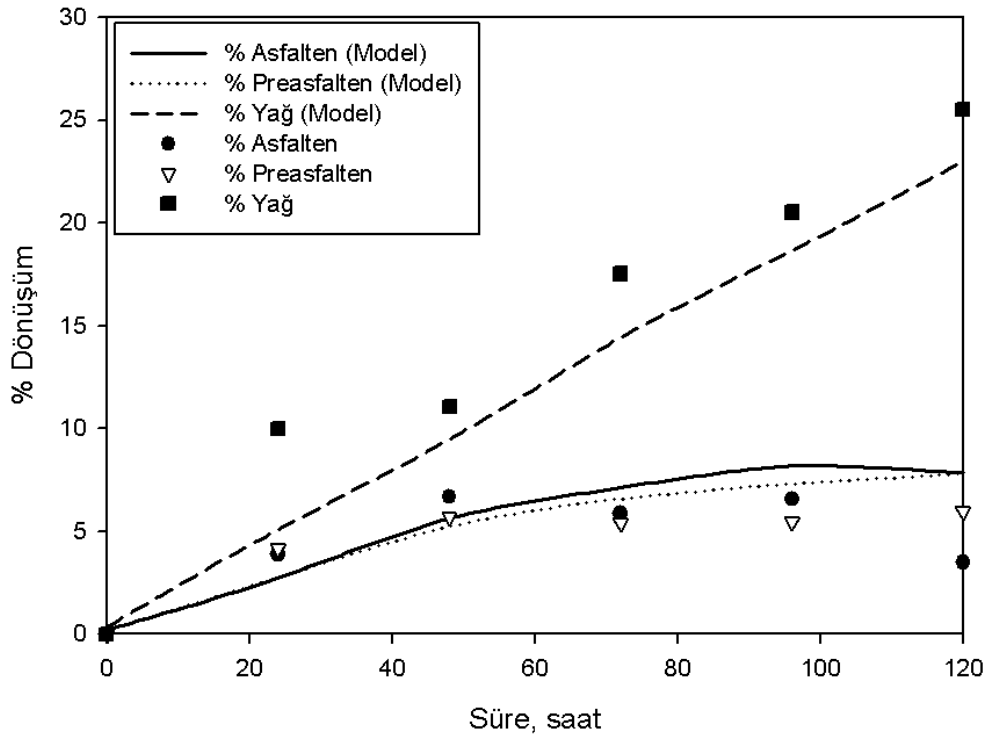
Şekil 4.151 120 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 1’den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



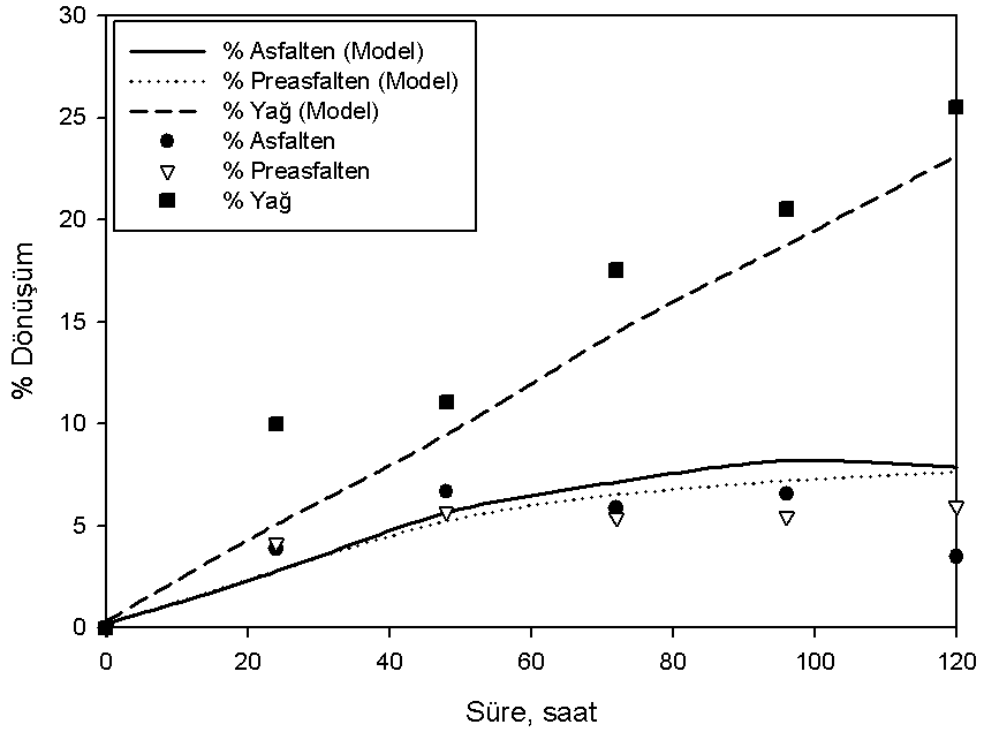
Şekil 4.152 120 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 2’den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



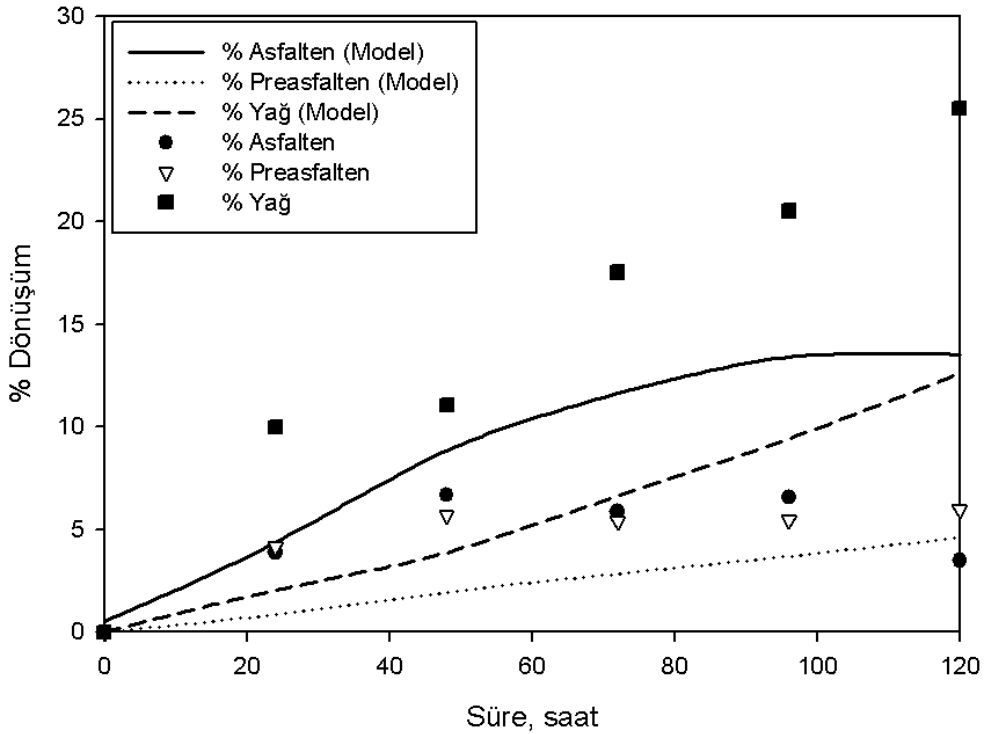
Şekil 4.153 120 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 3'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



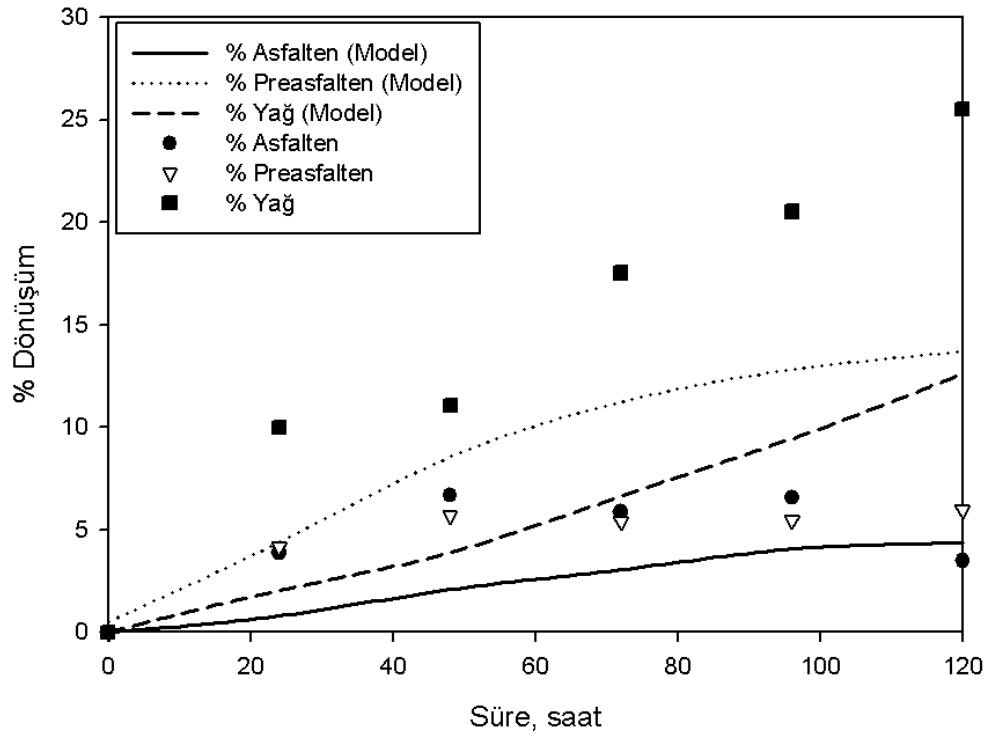
Şekil 4.154 120 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 4'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



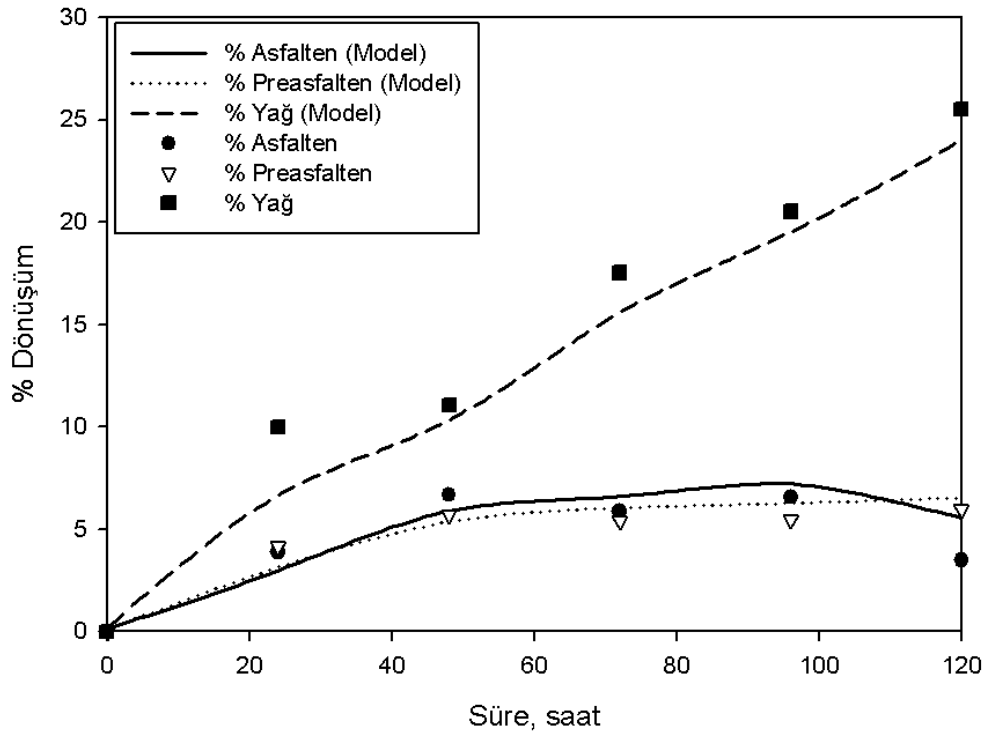
Şekil 4.155 120 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 5'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



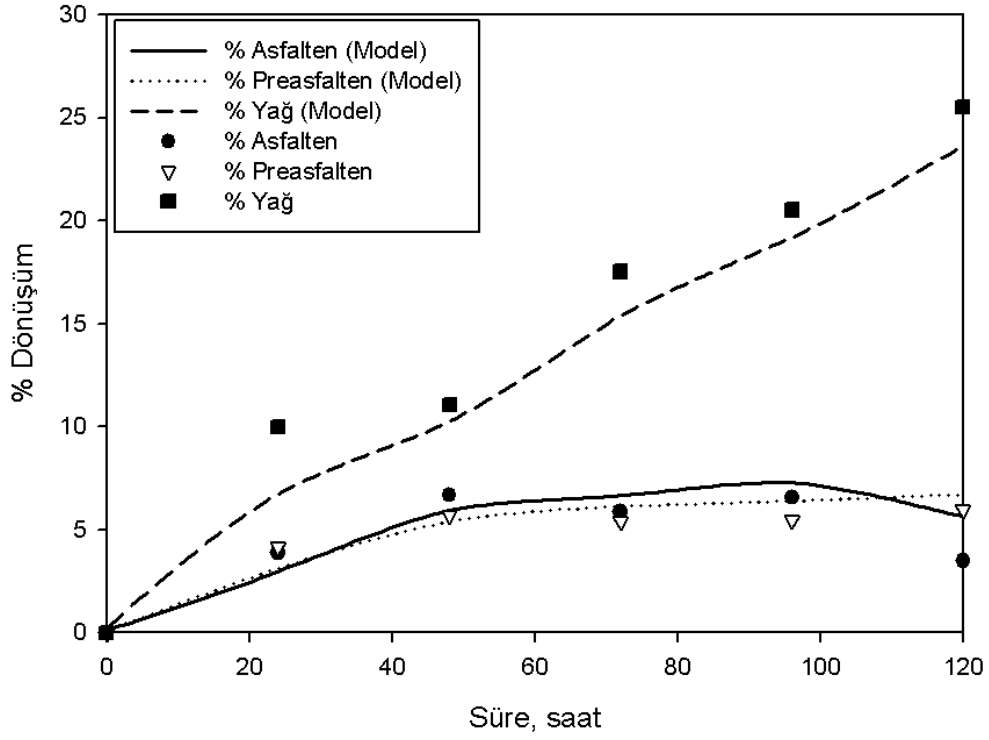
Şekil 4.156 120 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 6'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



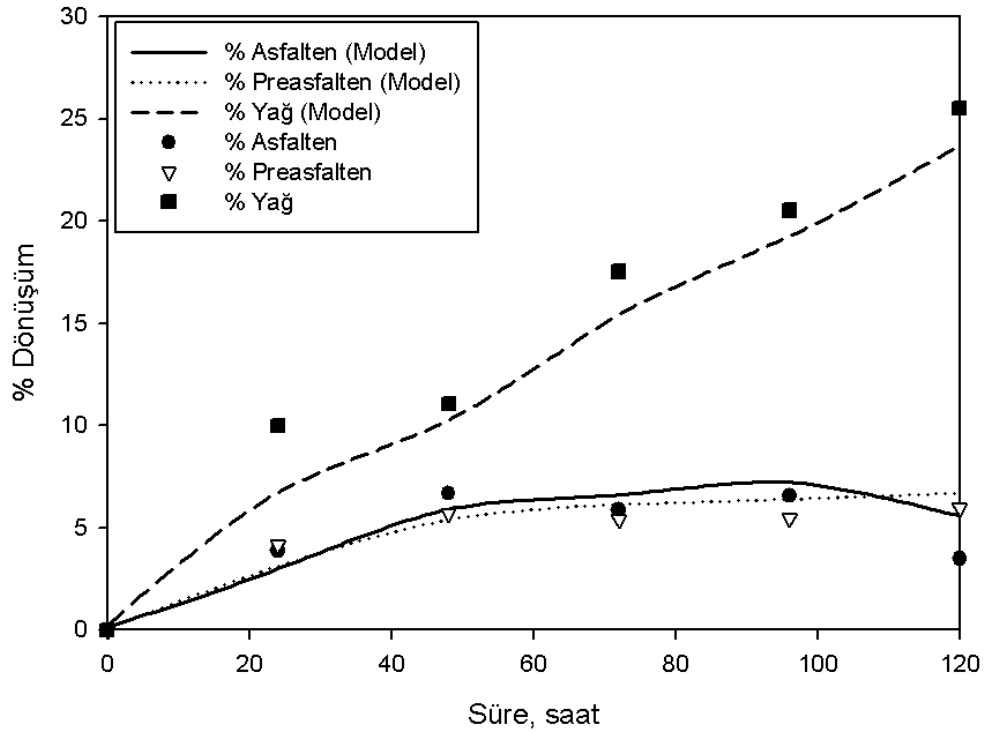
Şekil 4.157 120 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 7'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 4.158 120 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 8'den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 4.159 120 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 9'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 4.160 120 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 10'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması

4.2.5 Tepkime mekanizmalarının 150 Watt UV ışık kaynağı gücünde sıvılaştırılan kömürlere uyumu

Her bir model için elde edilen analitik çözümler, Söğüt (1997) ağırlıkça 5/1 çözücü/kömür oranındaki Beypazarı-Çayırhan linyitinin 150 Watt UV ışık kaynağı gücünde hidrojenasyonundan elde ettiği deneysel verilere (Çizelge 3.17) ayrı ayrı uydurularak Kalman filtresi kullanılarak MATLAB (ver 7.11, The MathWorks Inc. Natick, MA, USA) bilgisayar programında tepkime hız sabitleri belirlenmiştir (Çizelge 4.13). Ağırlıkça 5/1 çözücü/kömür oranına sahip Beypazarı-Çayırhan linyitinin 150 Watt UV ışık kaynağı gücünde sıvılaştırılmasından elde edilen deneysel veriler ile modellerden hesaplanan değerlerin kareleri farklarının toplamı Eşitlik (4.1)'de gösterildiği gibi hesaplanmış ve çizelge 4.14'te verilmiştir. 150 Watt UV ışık kaynağı gücünde sıvılaştırılan Beypazarı-Çayırhan kömürünün modellerinden elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlar karşılaştırılmıştır (Şekil 4.161-4.170).

Çizelge 4.13 150 Watt UV ışık kaynağı gücünde modellerden elde edilen tepkime hız sabitleri (saat^{-1})

Güç	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9
150 Watt									
Model 1	0,0241	0,0151	0,0108						
Model 2	0,0246	0,0148	0,0193	0,0108					
Model 3	0,0073	0,0097	0,0251						
Model 4	0,0100	0,0073	0,0248	0,0105					
Model 5	0,0073	0,0103	0,0246	0,0106	0,0103	0,0100			
Model 6	0,0229	0,0101	0,0156	0,0087	0,0084	0,0100			
Model 7	0,0244	0,0097	0,0148	0,0090	0,0079	0,0100			
Model 8	0,0202	0,0105	0,0079	0,0089	0,0104	0,0102	0,0103	0,0099	0,0101
Model 9	0,0080	0,0219	0,0097	0,0103	0,0101	0,0105	0,0088	0,0092	0,0086
Model 10	0,0082	0,0105	0,0096	0,0104	0,0105	0,0088	0,0217	0,0093	0,0086

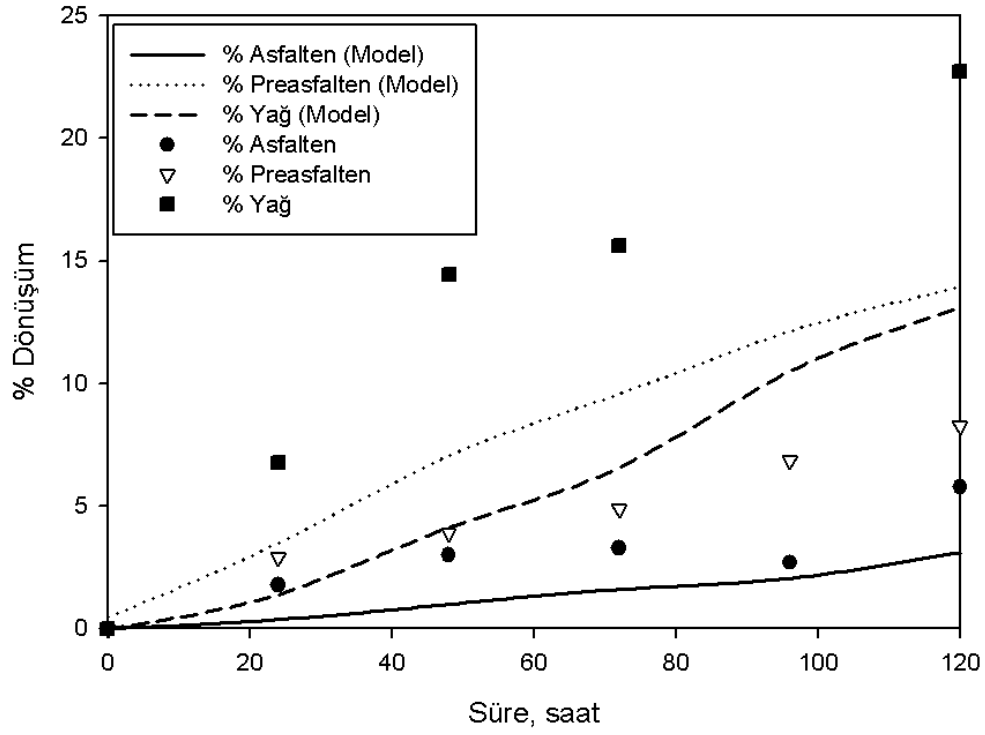
Çizelge 4.14 Beypazarı-Çayırhan linyitin 150 Watt UV ışık kaynağı gücünde sıvılaştırılmasından elde edilen deneysel veriler ile modellerden hesaplanan değerlerin kareleri farklarının toplamı

Model 1	Model 2	Model 3	Model 4	Model 5
949,1911	907,9803	118,6776	118,0775	118,3156
Model 6	Model 7	Model 8	Model 9	Model 10
1075,6	979,0963	49,8027	51,6915	51,5624

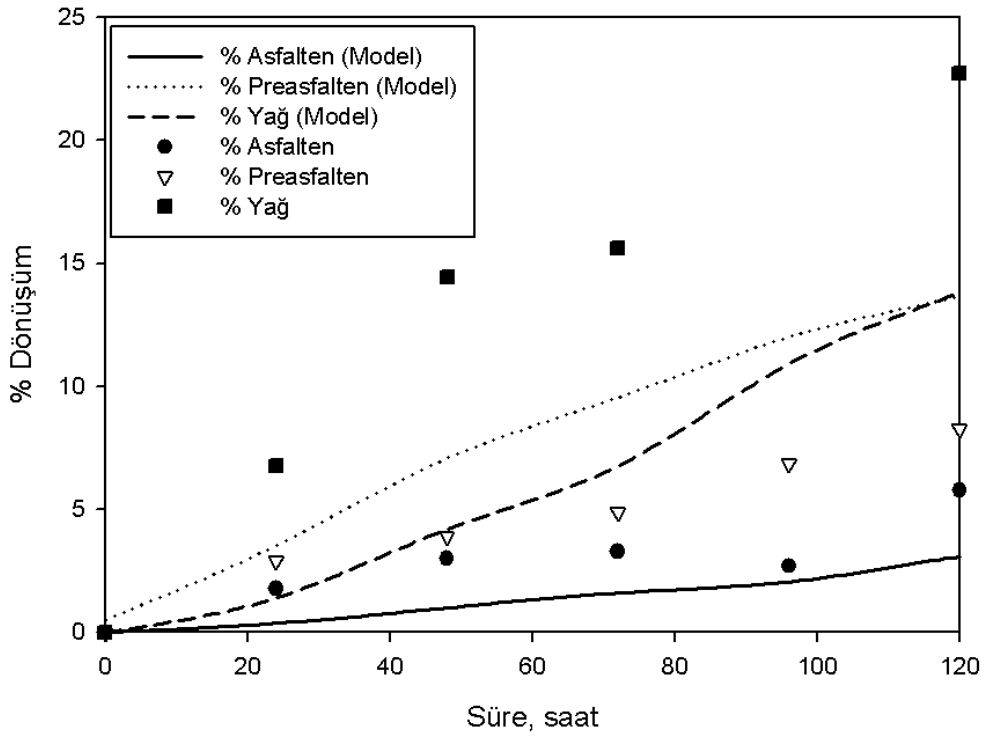
Beypazarı-Çayırhan linyitinin 150 Watt UV ışık kaynağında sıvılaştırılmasından elde edilen deneysel sonuçlar ile modellerden hesaplanan sonuçların hata kareleri toplamına bakıldığında Beypazarı-Çayırhan linyiti en iyi uyumu Model 8 ile göstermektedir. Model 8, 9 ve 10'daki değerler birbirine yakındır.

En iyi uyum sağlayan Model 8'deki tepkime hız sabitlerinin büyüklüğüne bakıldığında en büyük hız sabitlerine kömür→yağ ve asfaltan→kömür tepkime basamakları sahiptir. Bu, yağın büyük kısmının doğrudan kömürden oluştuğunu ve oluşan asfaltanın tersinir olarak kömüre dönüştüğünü göstermektedir. En küçük hız sabitlerini ise kömür→asfaltan ve yağ→asfaltan tepkime basamakları sahiptir. Bu da 150 Watt UV ışık kaynağında sıvılaştırılan Beypazarı-Çayırhan linyitinde, kömürden ve yağdan asfaltan oluşumun yavaş gerçekleştiğini göstermektedir.

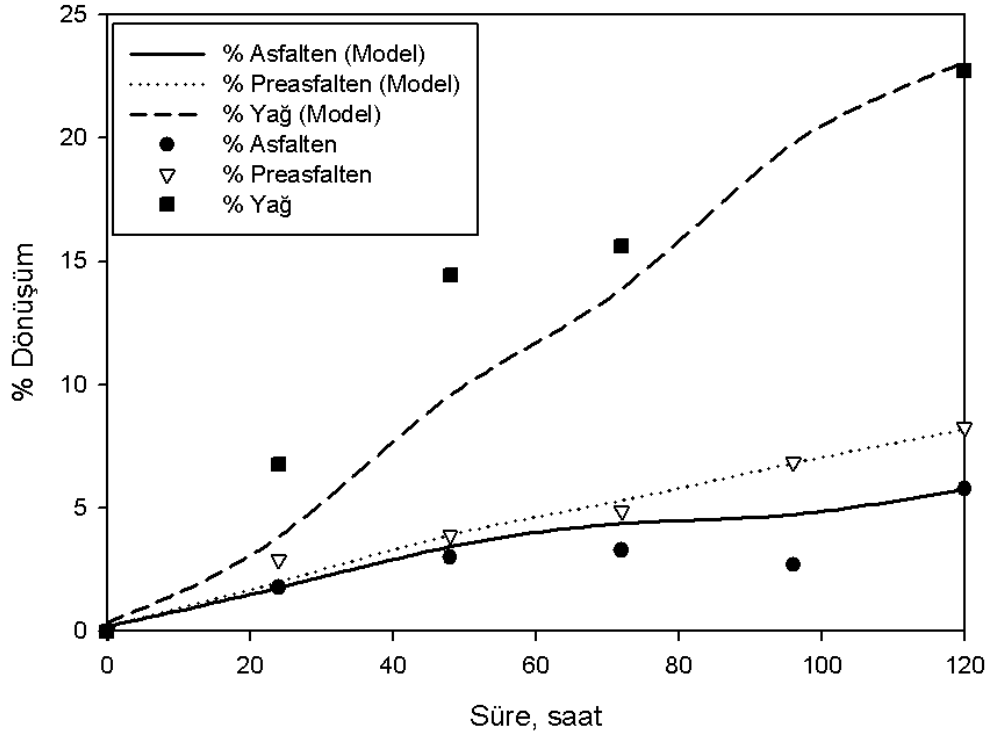
Şekil 4.160–4.169, tüm modellerden elde edilen sonuçları göstermektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi ilk yedi model PAS oluşumu için beklenen teorik gidişatı sağlamaktadır. Model 8, 9 ve 10 AS, PAS ve yağ oluşumu için teorik gidişatı sağlamaktadır.



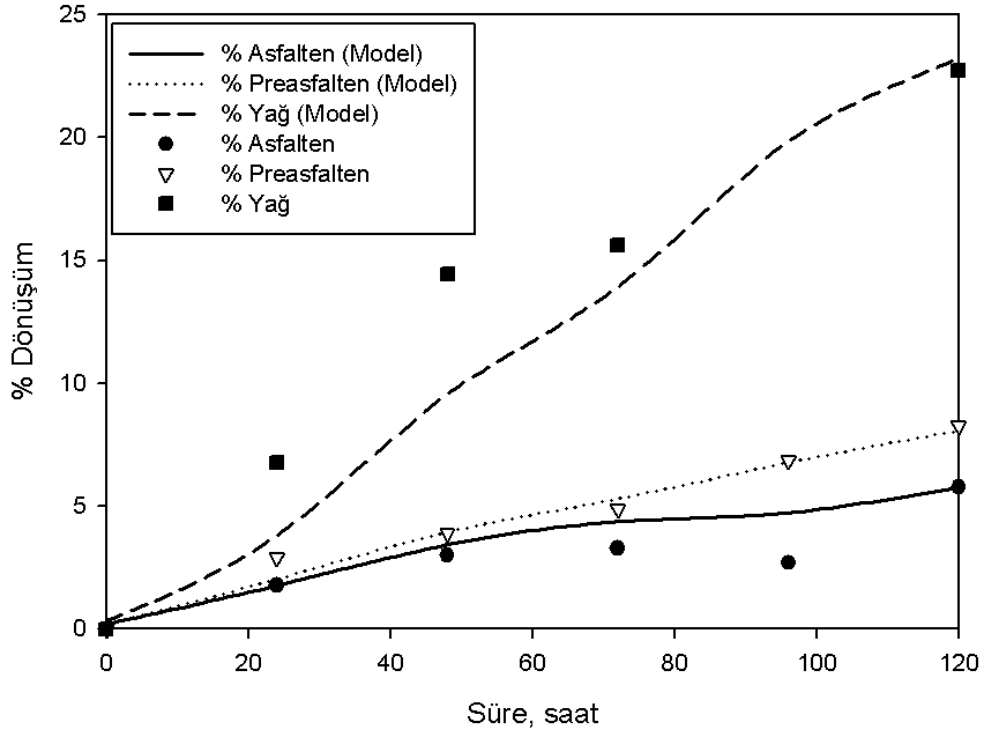
Şekil 4.161 150 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 1’den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



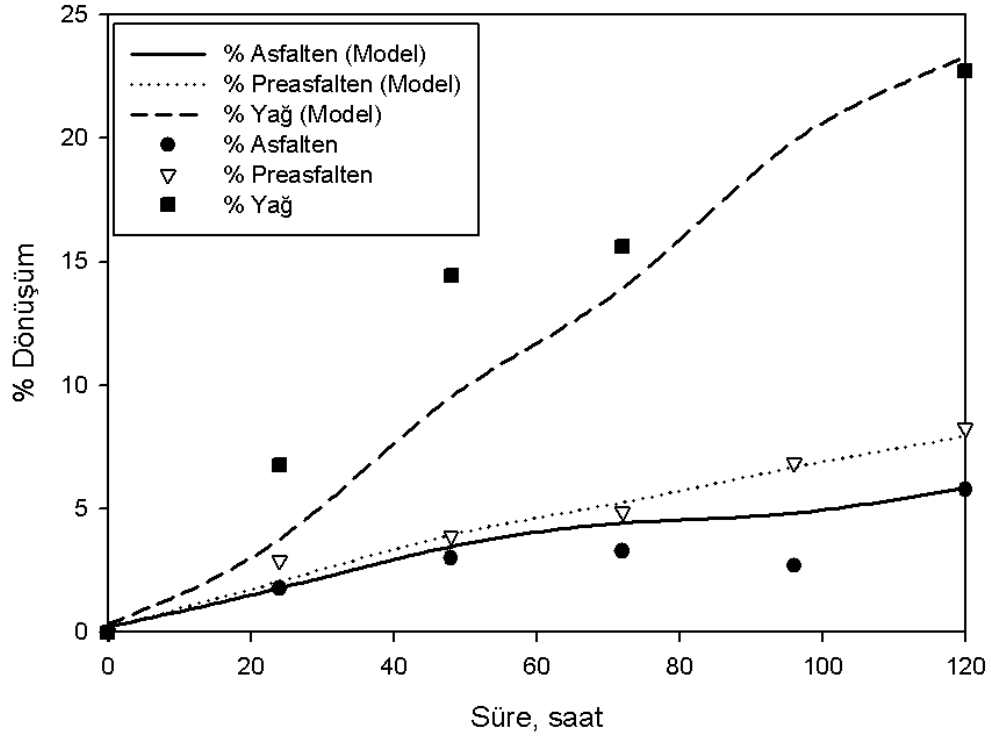
Şekil 4.162 150 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 2’den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



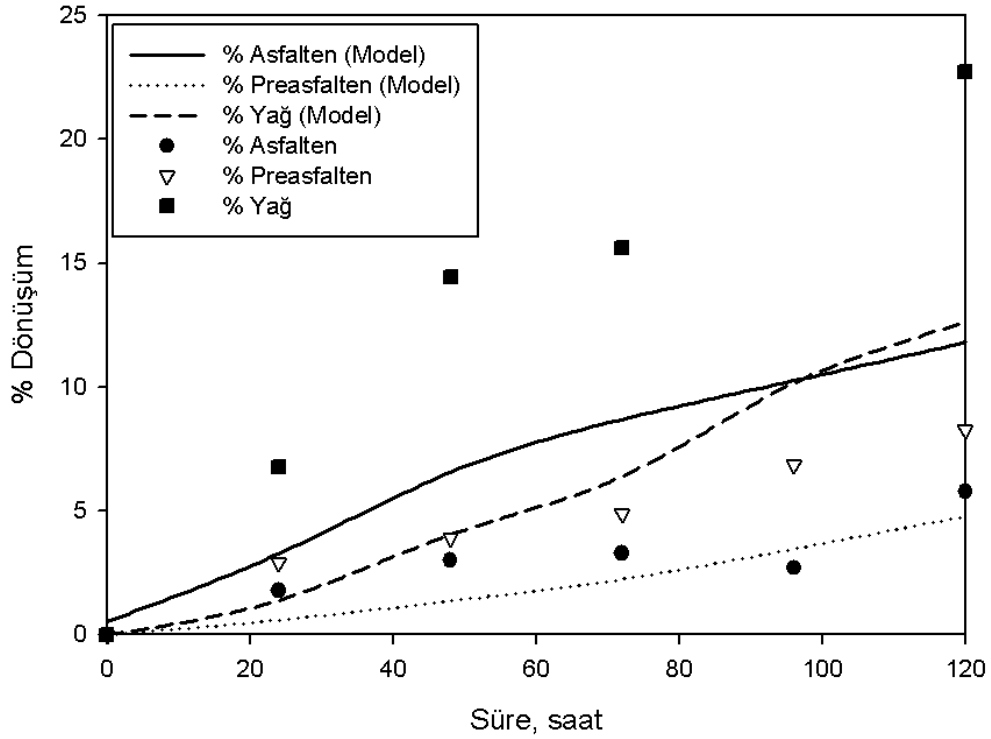
Şekil 4.163 150 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 3'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



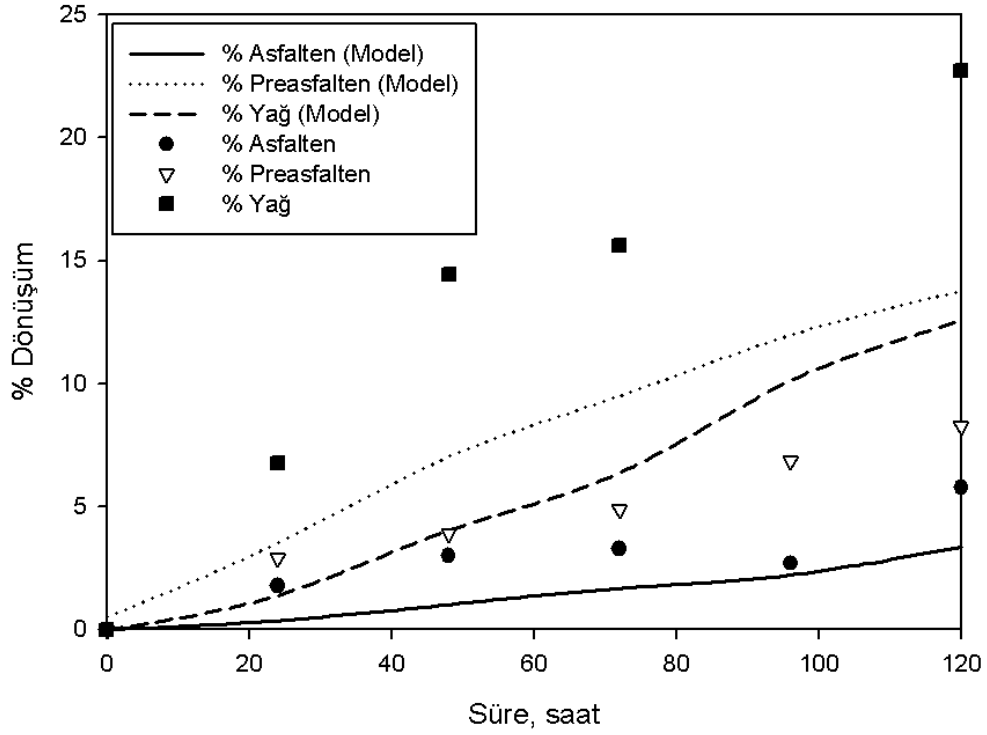
Şekil 4.164 150 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 4'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



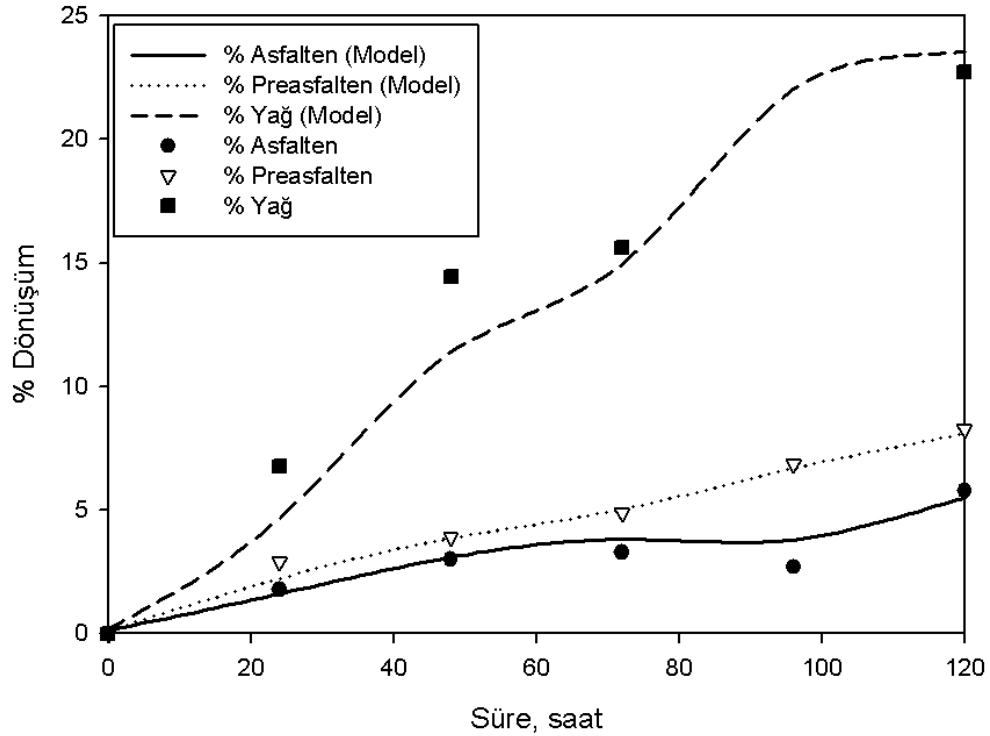
Şekil 4.164 150 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 5'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



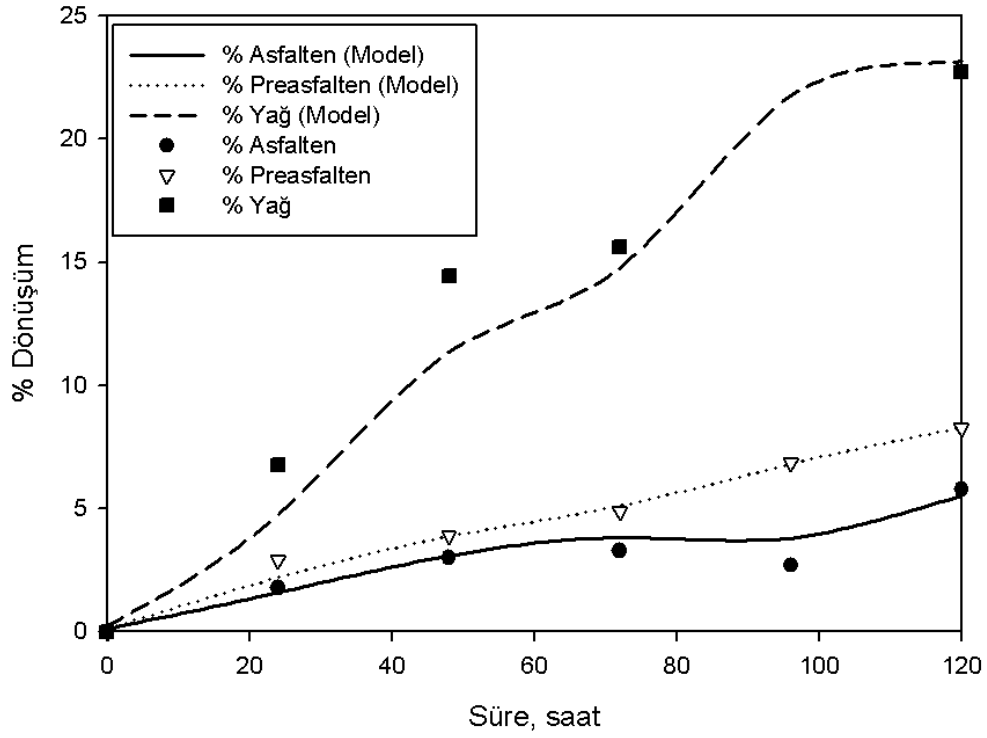
Şekil 4.165 150 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 6'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



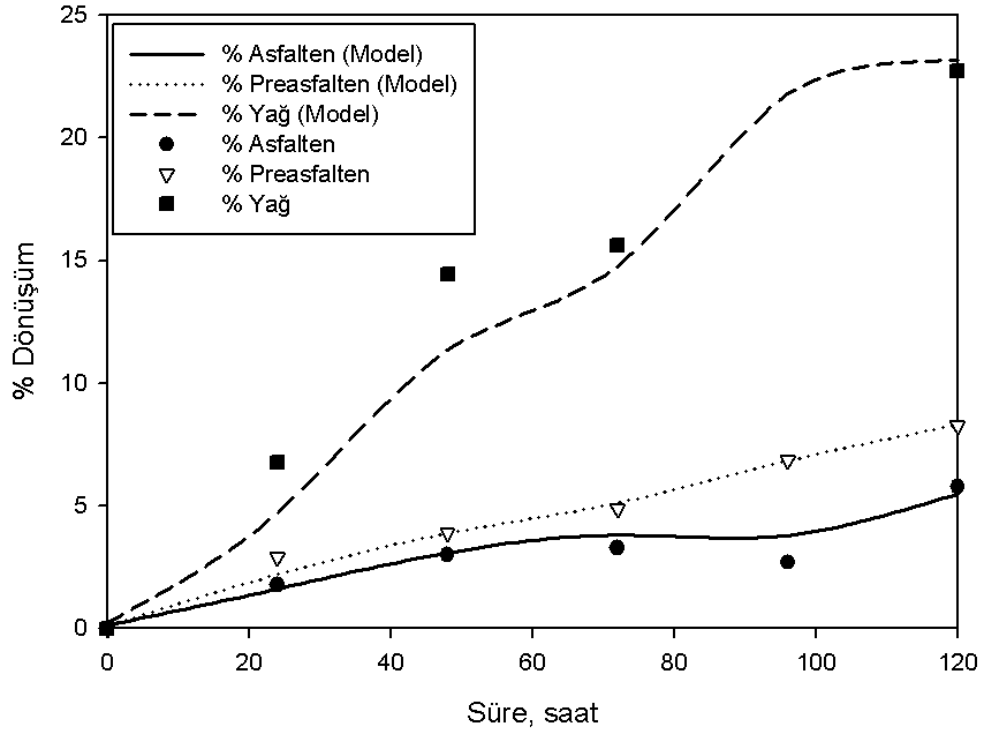
Şekil 4.166 150 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 7’den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 4.167 150 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 8’den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 4.168 150 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 9'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 4.169 150 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 10'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması

4.2.6 Tepkime mekanizmalarının 180 Watt UV ışık kaynağı gücünde sıvılaştırılan kömürlere uyumu

Her bir model için elde edilen analitik çözümler, Söğüt (1997) ağırlıkça 5/1 çözücü/kömür oranındaki Beypazarı-Çayırhan linyitinin 180 Watt UV ışık kaynağı gücünde hidrojenasyonundan elde ettiği deneysel verilere (Çizelge 3.18) ayrı ayrı uydurularak Kalman filtresi kullanılarak MATLAB (ver 7.11, The MathWorks Inc. Natick, MA, USA) bilgisayar programında tepkime hız sabitleri belirlenmiştir (Çizelge 4.15). Ağırlıkça 5/1 çözücü/kömür oranına sahip Beypazarı-Çayırhan linyitinin 180 Watt UV ışık kaynağı gücünde sıvılaştırılmasından elde edilen deneysel veriler ile modellerden hesaplanan değerlerin kareleri farklarının toplamı Eşitlik (4.1)'de gösterildiği gibi hesaplanmış ve çizelge 4.16'da verilmiştir. 180 Watt UV ışık kaynağı gücünde sıvılaştırılan Beypazarı-Çayırhan kömürünün modellerinden elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlar karşılaştırılmıştır (Şekil 4.170-4.179).

Çizelge 4.15 180 Watt UV ışık kaynağı gücünde modellerden elde edilen tepkime hız sabitleri (saat⁻¹)

Güç	k ₁	k ₂	k ₃	k ₄	k ₅	k ₆	k ₇	k ₈	k ₉
180 Watt									
Model 1	0,0232	0,0158	0,0108						
Model 2	0,0236	0,0156	0,0185	0,0107					
Model 3	0,0101	0,0093	0,0208						
Model 4	0,0096	0,0101	0,0205	0,0106					
Model 5	0,0101	0,0099	0,0202	0,0105	0,0107	0,0100			
Model 6	0,0238	0,0095	0,0150	0,0088	0,0092	0,0100			
Model 7	0,0234	0,0095	0,0156	0,0086	0,0092	0,0100			
Model 8	0,0189	0,0102	0,0108	0,0093	0,0104	0,0101	0,0105	0,0101	0,0099
Model 9	0,0107	0,0203	0,0097	0,0102	0,0099	0,0106	0,0088	0,0091	0,0090
Model 10	0,0109	0,0102	0,0097	0,0104	0,0106	0,0088	0,0200	0,0091	0,0091

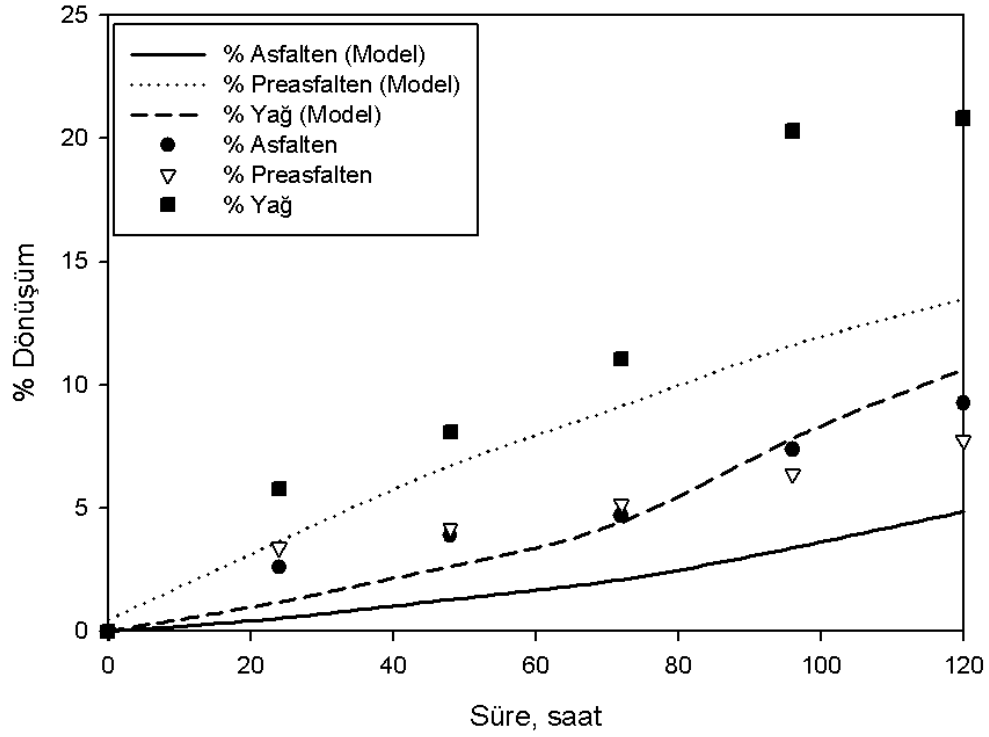
Çizelge 4.16 Beypazarı-Çayırhan linyitin 180 Watt UV ışık kaynağı gücünde sıvılaştırılmasından elde edilen deneysel veriler ile modellerden hesaplanan değerlerin kareleri farklarının toplamı

Model 1	Model 2	Model 3	Model 4	Model 5
803,0383	765,9360	97,1430	95,7326	94,1922
Model 6	Model 7	Model 8	Model 9	Model 10
796,7736	825,0807	38,6040	40,9436	40,6727

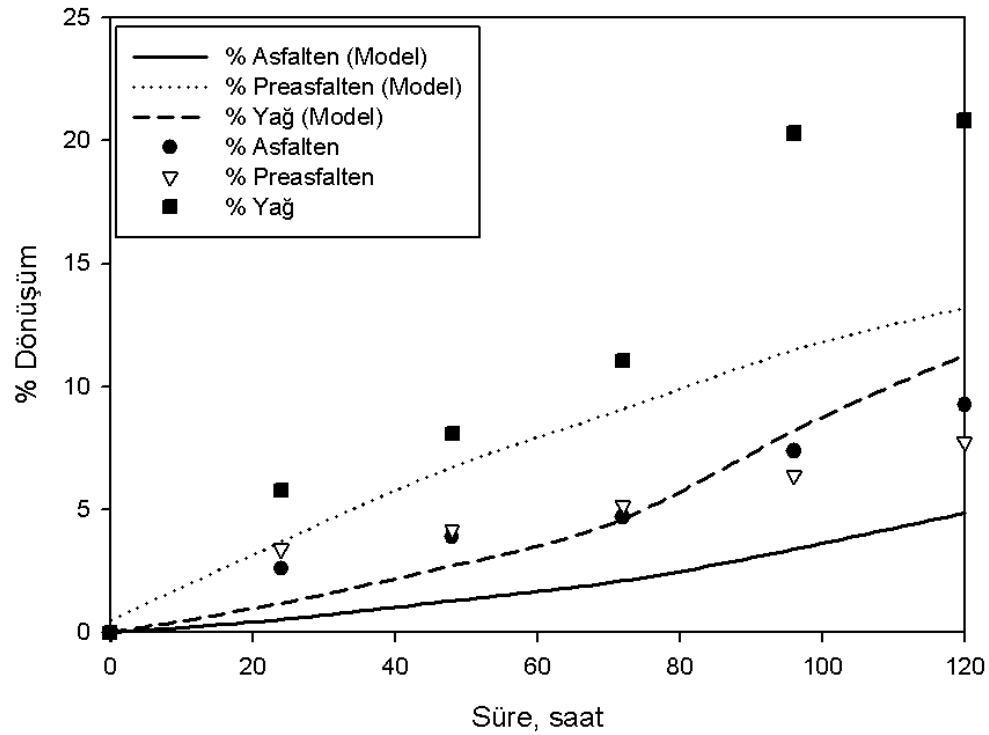
Beypazarı-Çayırhan linyitinin 180 Watt UV ışık kaynağında sıvılaştırılmasından elde edilen deneysel sonuçlar ile modellerden hesaplanan sonuçların hata kareleri toplamına bakıldığında Beypazarı-Çayırhan linyiti en iyi uyumu Model 8 ile göstermektedir. Model 8, 9 ve 10'daki değerler birbirine yakındır.

En iyi uyum sağlayan Model 8'deki tepkime hız sabitlerinin büyüklüğüne bakıldığında en büyük hız sabitlerine kömür→yağ ve kömür→asfalten tepkime basamakları sahiptir. Bu, yağın ve asfaltenin büyük kısmının doğrudan kömürden oluştuğunu göstermektedir. En küçük hız sabitlerini ise yağ→asfalten ve asfalten→preasfalten tepkime basamakları sahiptir. Bu da 180 Watt UV ışık kaynağında sıvılaştırılan Beypazarı-Çayırhan linyitinde, yağdan asfalten ve asfaltenden preasfalten oluşumunun yavaş gerçekleştiğini göstermektedir.

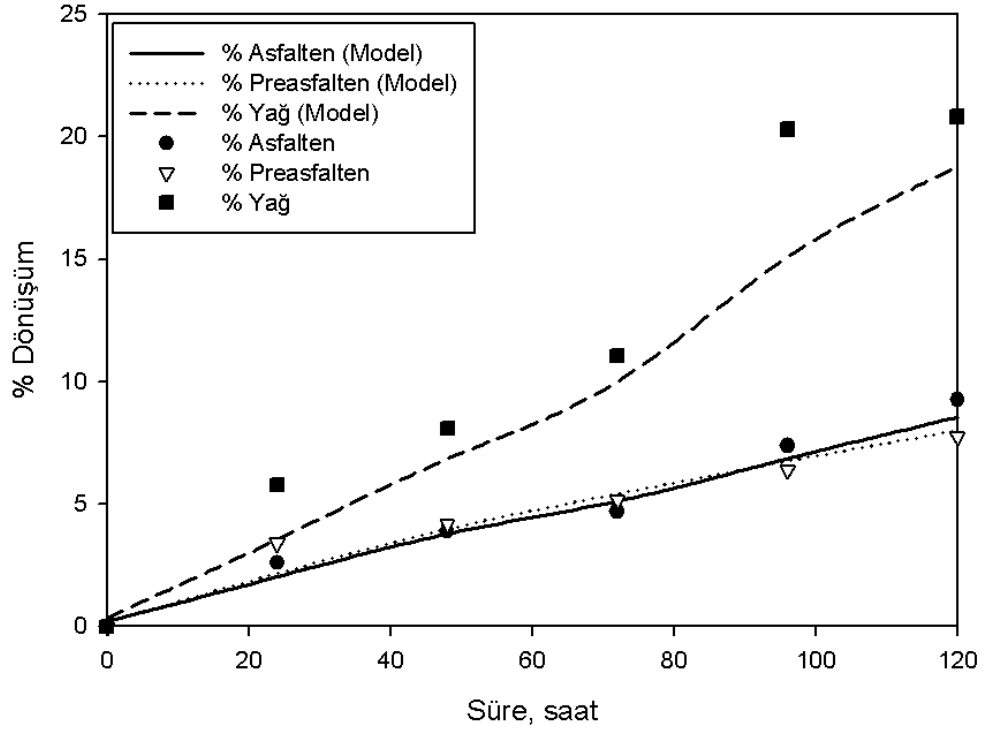
Şekil 4.170–4.179, tüm modellerden elde edilen sonuçları göstermektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi tüm modeller AS, PAS ve yağ oluşumu için beklenen teorik gidişatı sağlamaktadır. AS, PAS ve yağ verimi zamanla artmaktadır.



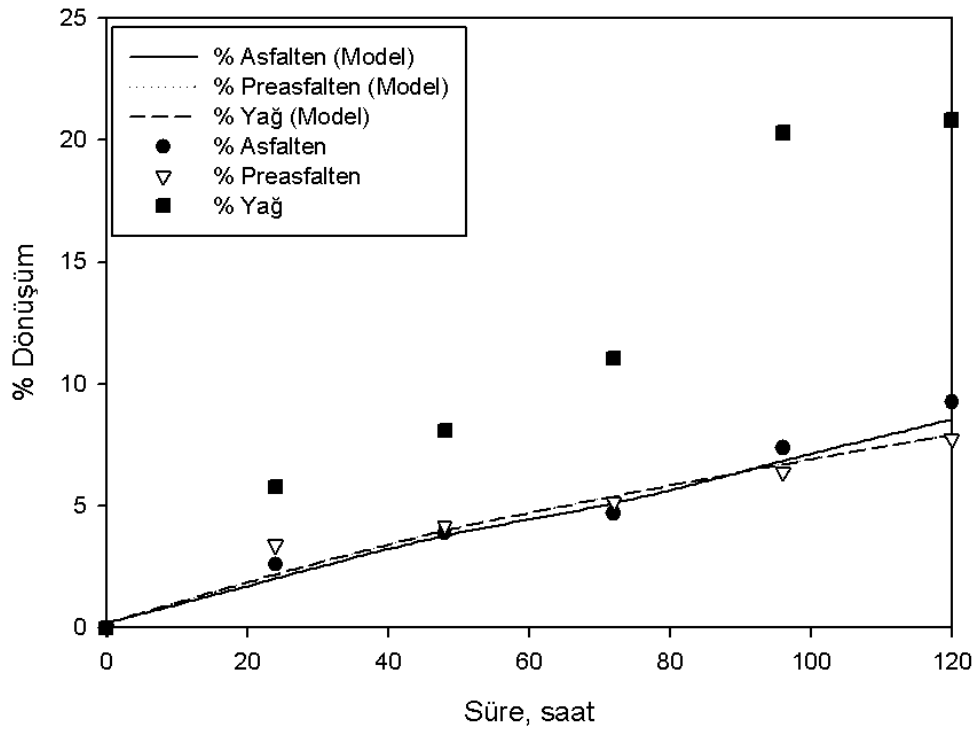
Şekil 4.170 180 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 1’den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



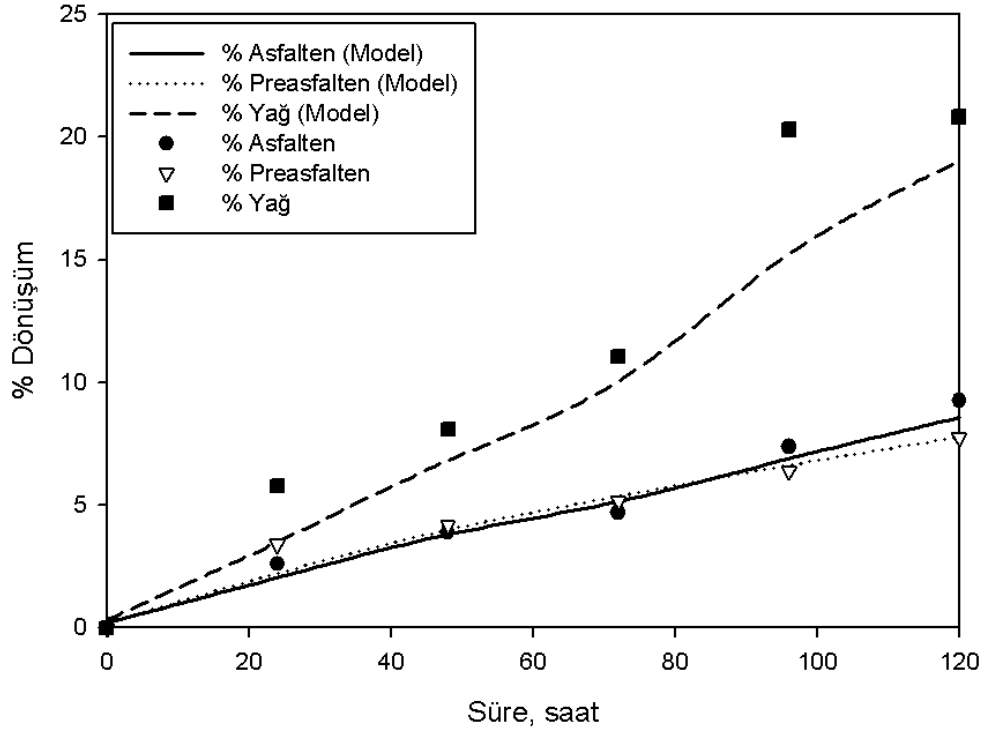
Şekil 3.171 180 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 2’den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



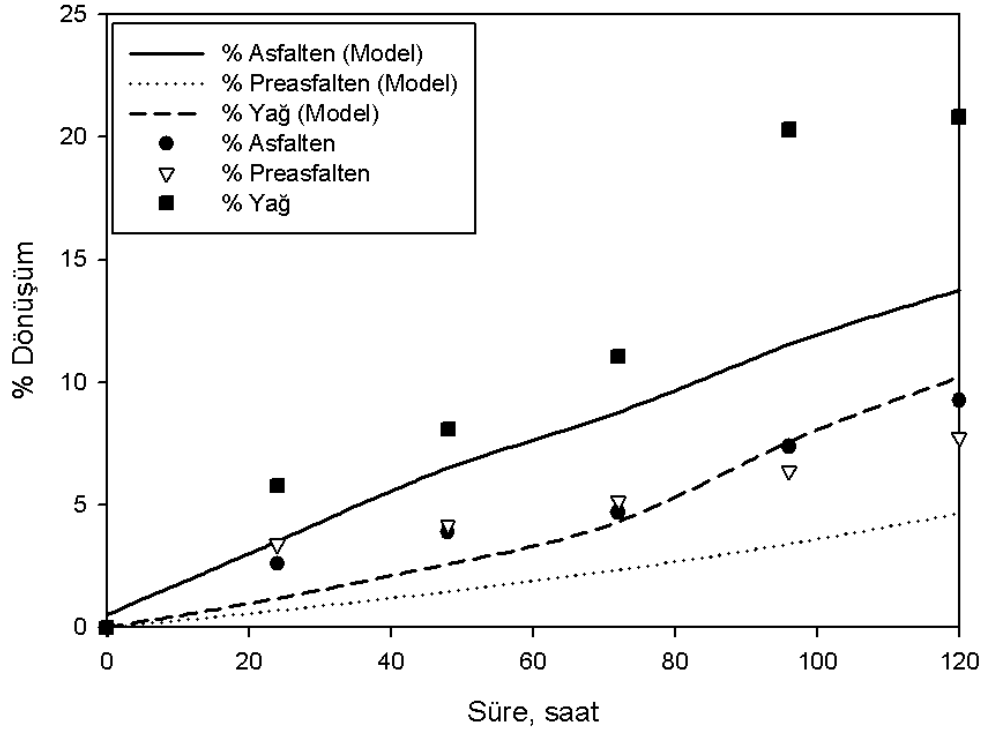
Şekil 4.172 180 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 3'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



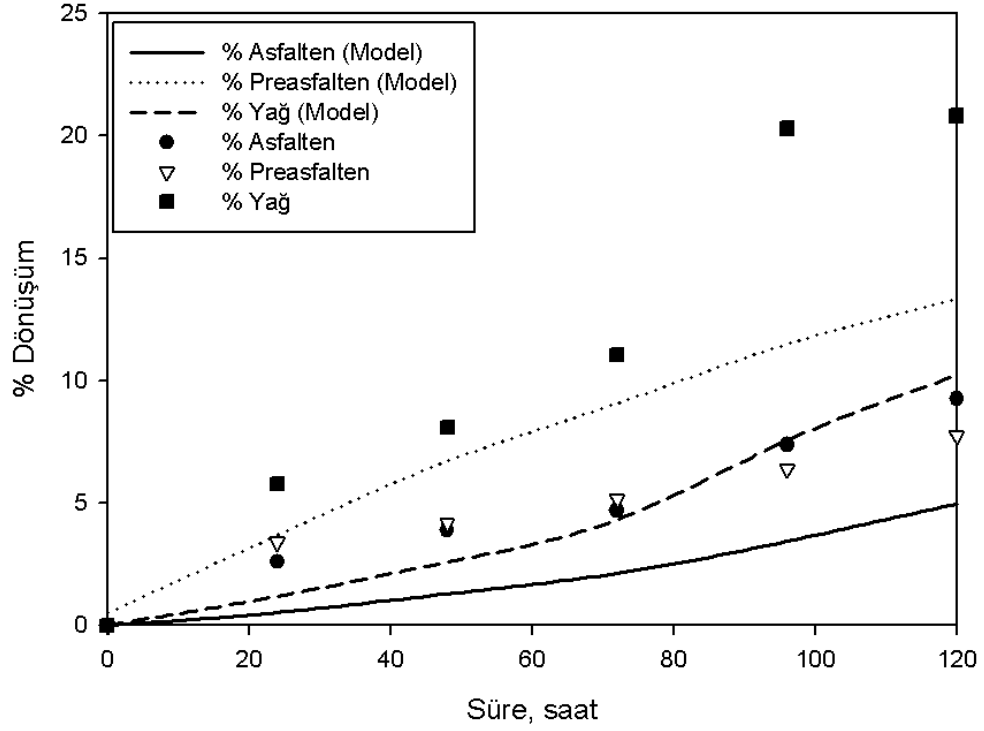
Şekil 4.173 180 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 4'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



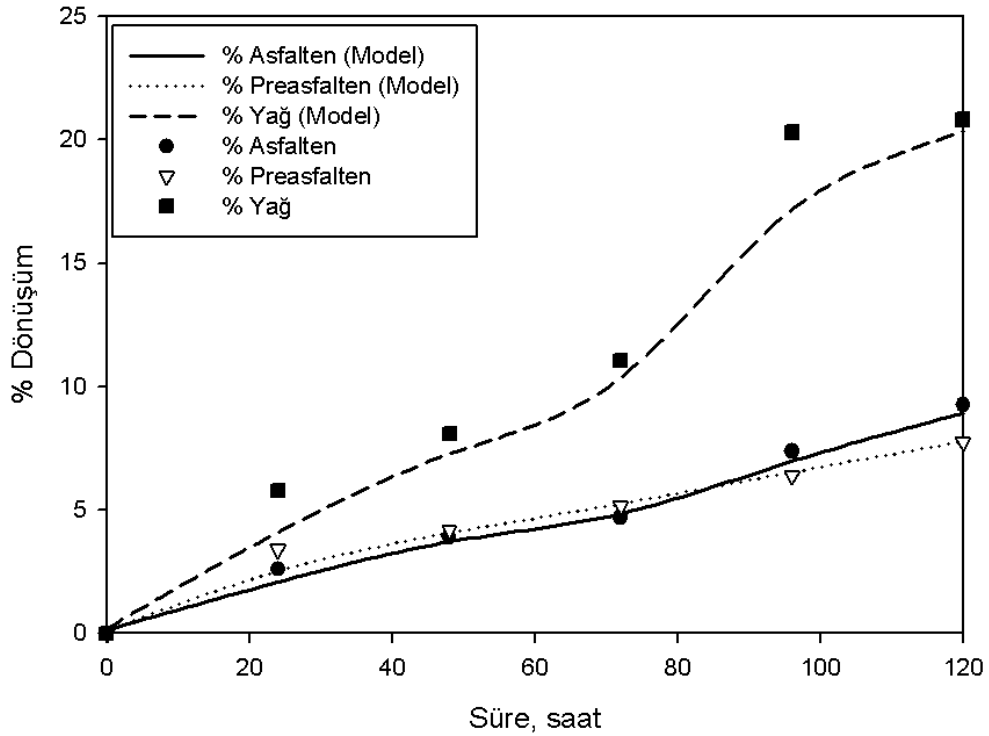
Şekil 4.174 180 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 5'ten elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



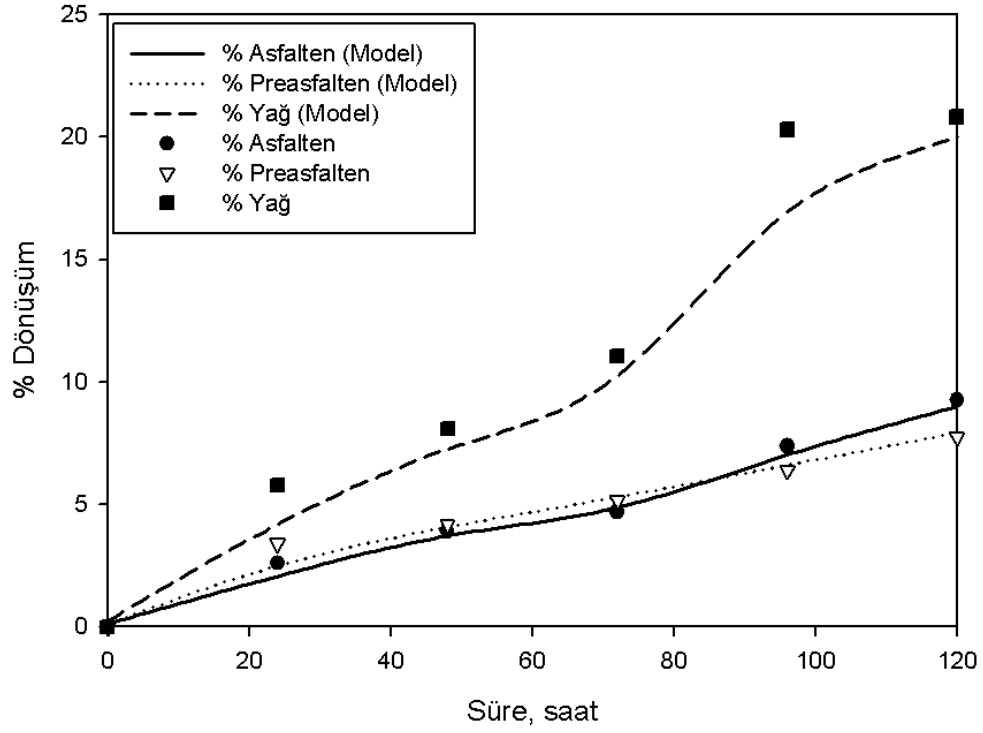
Şekil 4.175 180 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 6'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



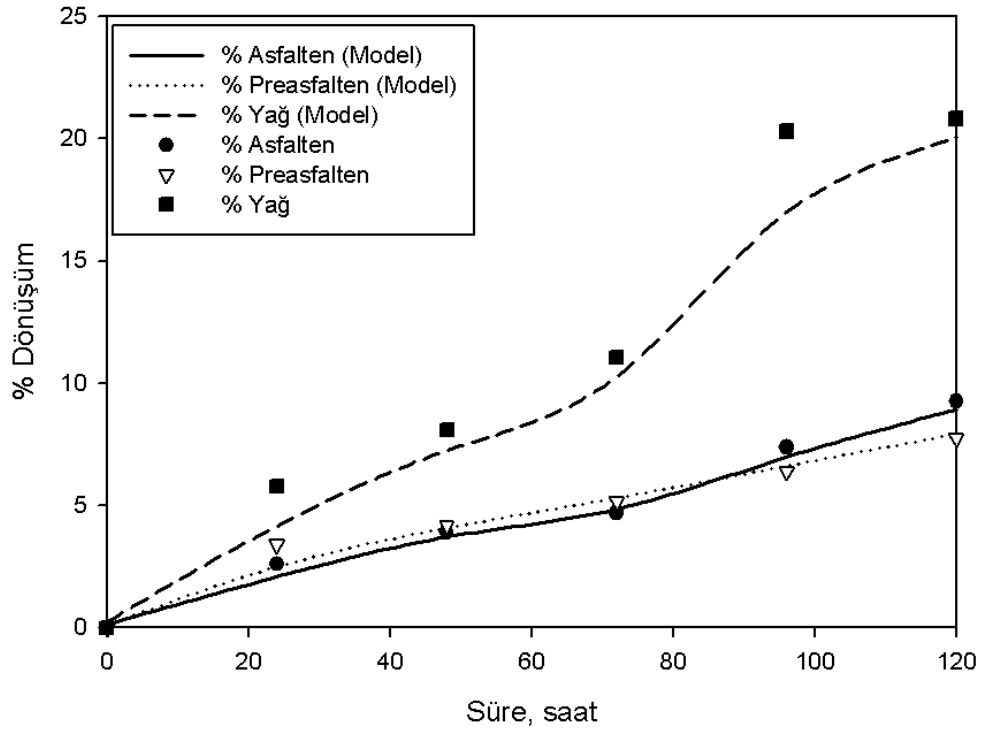
Şekil 4.176 180 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 7’den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 4.177 180 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 8’den elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 4.178 180 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 9'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması



Şekil 4.179 180 Watt ışık gücünde Beypazarı-Çayırhan kömürünün Model 10'dan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlarının karşılaştırılması

5. SONUÇ

1. Tersinir tepkimeler içeren 8. 9. ve 10. modellerden elde edilen veriler, deneysel verilere diğer modellerden daha iyi uyum sağlamıştır. En iyi uyum sağlayan modellerde tepkime hız sabitlerinin büyüklüğüne bakılmıştır. Genellikle en büyük hız sabitine kömür→yağ ve yağ→kömür; en küçük hız sabitine ise kömür→asfalten ve kömür→preasfalten tepkime basamaklarının sahip olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlar yağın büyük bir kısmının tersinir olarak kömüre dönüştüğünü ve yağın büyük kısmının doğrudan kömürden oluştuğuna ek olarak kömürden asfalten ve preasfalten oluşumunun yavaş gerçekleştiğini göstermiştir
2. Mikrodalga enerji ile sıvılaştıran kömürlerin mekanizması üzerine yapılan çalışmalar neticesine 4/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı ve Soma-Merkez kömürleri en iyi uyumu Model 10 ile Bolu-Göynük, Muğla-Yatağan, Tunçbilek ve Zonguldak kömürleri en iyi uyumu Model 9 ile göstermişlerdir.
3. Mikrodalga enerji ile sıvılaştıran kömürlerin mekanizması üzerine yapılan çalışmalar neticesinde 8/1 çözücü/kömür oranında Beypazarı ve Soma-Merkez kömürleri en iyi uyumu Model 8 ile Bolu-Göynük kömürü Model 9 ile Muğla-Yatağan, Tunçbilek ve Zonguldak kömürleri ise en iyi uyumu Model 10 ile göstermişlerdir.
4. Muğla-Yatağan, Tunçbilek ve Zonguldak kömürlerinin tetralinde 4/1 ve 8/1 çözücü/kömür oranında mikrodalga enerji ile sıvılaşması üzerine en iyi uyum sağlayan modeller farklıdır. Bu kömürler 4/1 çözücü/kömür oranında en iyi uyumu model 9 ile sağlarken 8/1 çözücü/kömür oranında model 10 ile sağlamaktadır. Bu kömürlerde çözücü/kömür oranı arttığında asfaltenden preasfalten, preasfaltenden ise kömür oluşmamakta; asfaltenden kömür ve yağ oluşmaktadır. Deneysel veriler incelendiğinde 8/1 çözücü/kömür oranında % yağ verimi daha yüksektir. Burada verimi arttıran etken asfaltendir. Oluşan asfalten kömür ve yağa dönüşmektedir. Bu kömür tekrar fraksiyonlarına ayrılıp

yağ verimini arttırmaktadır. Aynı zamanda asfaltenden preasfaltten oluşmamaktadır. Bu noktada sıvı ürün veriminin artmasında asfaltten büyük önem taşımaktadır. Buna ek olarak Tunçbilek kömüründe çözücü/kömür oranı arttığında kömürden yağ oluşumu hızlanmaktadır.

5. Bolu-Göynük kömürünün 4/1 ve 8/1 çözücü/kömür oranında tetralinde mikrodalga enerjide sıvılaşması üzerine en iyi uyum sağlayan modeller aynıdır. Buna ek olarak en büyük ve en küçük hız basamakları da aynıdır.
6. Soma-Merkez ve Beypazarı kömürlerinin 4/1 ve 8/1 çözücü/kömür oranında tetralinde mikrodalga enerjide sıvılaşması üzerine en iyi uyum sağlayan modeller farklıdır. Bu kömürler 4/1 çözücü/kömür oranında en iyi uyumu model 10 ile sağlarken 8/1 çözücü/kömür oranında model 8 ile sağlamaktadır. Çözücü/kömür oranı arttığında yağdan kömür ve preasfaltten oluşmayıp asfaltten tersinir olarak preasfaltlenlere dönüşmektedir. Tepkime hız basamaklarına bakıldığında hidrojen aktarımı arttıkça kömürden yağ oluşumu hızlanmaktadır. Yağ veriminin artmasındaki temel etken oluşan yağın tersinir tepkimeler vermesidir.
7. UV ışık enerji kaynağı ile tetralin ortamında sıvılaştırılan Beypazarı-Çayırhan linyitinin mekanizması üzerine yapılan çalışmalar neticesinde en iyi uyumu 30 ve 60 Watt UV ışık kaynağında Model 9; 90, 120, 150 ve 180 Watt UV ışık kaynağında Model 8 ile göstermiştir.
8. 60, 90, 120, 150 ve 180 Watt UV ışık kaynağında 30 ve 60 Watt UV ışık kaynağından farklı olarak yağdan kömür ve preasfaltten, preasfaltenden ise kömür oluşmamaktadır. Buna ek olarak preasfaltenden asfaltten, asfaltenden de kömür ve yağ oluşmaktadır. 60 Watt UV ışık kaynağından 90 Watt'a geçildiğinde deneysel verilerde % sıvı ürün ve % yağ veriminde belirgin artış görülmektedir. Bu artış aşağıda belirtilen nedenlerden kaynaklanmaktadır.
 - a) Oluşan yağ, kömür ve preasfaltlenlere dönüşmeyerek yağ verimi azalmamaktadır.

- b) Oluşan asfalten, kömür ve yağa dönüşmektedir. Oluşan kömür tekrar fraksiyonlarına ayrılıp sıvı ürün ve yağ verimi artmaktadır.

KAYNAKLAR

- Anonim. 2011. Kömür İşletmeleri Kurumu Linyit Raporu 2010, TKİ, 25 s., Ankara.
- Anonymous. 1984. American Society for Testing and Materials, ASTM Designation D 388-84, Philadelphia
- Anonymous. 2011a. Key World Energy Statics 2011, IEA, 82 p., Paris
- Anonymous. 2011b. BP Statistical Review of World Energy June 2011, BP, 45 p., Paris
- Anonymous. 2011c. BP Energy Outlook 2030, BP, 80 p., Paris
- Angelova, G., Kamenski, D. and Dimova, N. 1989. Kinetics of donor-solvent liquefaction of Bulgarian Brown coal, Fuel, 75, 1434.
- Anonymous. 1984. American Society for Testing and Materials, ASTM Designation D 388-84, Philadelphia
- Ayappa, K.G., Davis, H.T., Davis, E.A. and Gordon, J. 1991. AIChE Journal, Vol. 37(3), 313
- Bard, Y. 1977. Non-Linear parameter estimation and programming, Share Library No: 360D-136.003.
- Baygın, A. 2006. İyileştirici içeren nanoboyutlu sülfate zirkon tipi katalizörlerinin hazırlanması ve tanımlanması. Yüksek lisans tezi. İstanbul Üniversitesi, 58 s., İstanbul
- Berkowitz, N. and Ebert, L.B. 1988. Polynuclear Aromatic compounds, Advances in Chemistry Series 217, American Chemical Society, pp. 217, Washington
- Crounauer, D.C., Shah, Y.T. and Ruberto, R.G. 1978. Kinetics Of Thermal Liquefaction Of Belle Ayr Subbituminous Coal, Ind Eng Chem Process Des Dev, Vol. 17(3), pp. 281-288.
- Derbyshire FJ. 1988. Catalysis in Coal Liquefaction: New Directions for Research, IEA Coal Research, London.
- Dinçer, S.D., Kural, O., Öner M. ve Bolat., E. 1998. Kömürün Sıvılaştırılması, Kömür Özellikleri, Teknolojisi ve Çevre İlişkileri, Özgün Matbaacılık, s. 512-555, İstanbul
- Gertenbach, D. D., Baldwin, R. M. and Bain, R. L. 1982. Modeling of bench-scale coal liquefaction systems. Ind Eng Chem Process Des Dev Vol. 21, pp. 490–500.
- Grewal, M.S. and Andrews, A. P. 2001, Kalman filtering: Theory and practice using Matlab, John Wiley & Sons Inc., 401 p.
- Hatcher, P.G. 1990. Chemical structural models for coalified wood (vitrinite) in low rank coal, Org.Geochem, Vol. 16, 959–968.
- Hatcher, P. G. and Clifford D. J. 1997. The organic geochemistry of coal: From plant materials to coal, Org. Geochem, Vol. 27, pp. 251–274.
- Hessley, R.K., Reasoner, J.W. and Riley, J.T. 1986. An Introduction to Chemistry, Technology, and Utilization, Coal Science, 299 p., New York.
- Hu, H., Li, X., Zhu, S., Hu, S., Wu, B. and Meng, M. 2008. Kinetics of coal liquefaction during heating-up and isothermal stages, Fuel, Vol. 89, pp. 508-513.
- Hulston, C.K.J., Redlich, P.J., Jackson, W.R., Larkins, F.P., Marshall. 1996. Molybdate-catalysed hydrogenation of brown coal without solvent or added sulfur, Fuel, Vol. 75, pp. 1387-1392.

- Kabe, T., Ishihara, A., Sutrisna, E.W. and Kabe, Y. 2004. Coal and Coal-Related Compounds, 150 Structures, Reactivity and Catalytic Reactions, Elsevier, pp. 182-183.
- Kalman, R.E. 1960. A new approach to linear filtering and prediction problems, *Journal of Basic Engineering*, 83D, pp. 95-108.
- Karacan, F. 2004. Ultraviyole ışınların katalizörlü ortamda kömür sıvılaştırmasına etkisi. Doktora tezi. Ankara Üniversitesi, 110 s., Ankara.
- Karayigit, A. I. ve Kural, O. 1988. Kömür Kimyası ve Teknolojisi, İstanbul.
- Köseoglu, R.Ö. and Philips C.R. 1988. Kinetic models for the non-catalytic hydrocracking of athabasca bitumen, *Fuel*, Vol. 67, 906.
- Langenheim J. H. 1969. Amber: A botanical enquiry, *Science*, Vol. 163, pp. 1157–1169.
- Li CZ. 2004. Advances in the science of Victorian brown coal. Elsevier, 466 p., Oxford.
- Liu, Z., Yang, J., Zondlo, J.W., Stiller, A.H. and Dadyburjor, D.B. 1996. In situ impregnated iron-based catalysts for direct coal liquefaction, *Fuel*, Vol. 75, pp. 51-57
- Mitchell, G.D., Isabel, S. and Crelling, J.C. 2008. Applied coal petrology: The role of petrology in coal utilization, Elsevier, London.
- Mochida, I., Sakanishi, K., Nagamatsu, T. and Whitehurst, D.D. 2000. Hydrodesulfurization kinetics and mechanism of 4,6-dimethyldibenzothiophene over NiMo catalyst supported on carbon. Vol. 155, pp. 101-109.
- Özpeker, I. ve Kural, O. 1988. Kömürün oluşumu, petrografisi ve sınıflandırılması, Kömür Kimyası ve Teknolojisi, s. 24-40, İstanbul.
- Petrakis, L. and Grandy, D.W. 1980. Coal analysis, characterization, and petrography, *Journal of Chemical Edition*, Vol. 57, pp. 691-692.
- Pişkin, S. ve Kural, O. 1988. Kömürlerin sıvılaştırılması, Kömür Kimyası ve Teknolojisi, s. 411-455, İstanbul.
- Ramdoss, P.K. and Tarrer A.R. 1997. Kinetic model development for single-stage coal coprocessing with petroleum waste, *Fuel Processing Technology*, Vol. 51, pp. 83-100.
- Ross, D.S., Green, T.K., Mansani, R. and Hum, G.P. 1987. Coal conversion in CO/water. *Energy and Fuels*, Vol. 1, pp. 292-294.
- Sakanishi, K., Hasuo, H., Kishino, M. and Mochida, I. 1998. Solvent-free liquefaction of brown and subbituminous coals using NiMo sulfide catalysts supported on carbon nanoparticles. *Energ. Fuel*, Vol. 12, pp. 284-288.
- Sakata, R., Takayama, A., Sakanishi, K. and Mochida, I. 1990. Roles of non-donor solvent in the hydrogen-transferring liquefaction of Australian brown coal. *Energ. Fuel*, Vol. 4, pp. 585-588.
- Schlesinger, W.H. 2003. Biogeochemistry treatise on geochemistry, Elsevier, Vol. 10, pp. 191-222.
- Schobert, H. H. 1990. The chemistry of hydrocarbon fuels; Butterworth-Heinemann: Reference 5, Oxford.
- Shalabi, M.A., Baldwin, R.M., Bain, R.L., Gary, J.H. and Golden, J.O. 1979. Noncatalytic coal liquefaction in a donor solvent. Rate of formation of oil, asphaltenes and preasphaltenes. *Ind Eng Chem Process Des Dev*, Vol. 18(3), pp. 474-479
- Shinn, J.H. 1984. From coal to single stage and two stage products: A reactive model of coal structure. *Fuel*, Vol. 63, pp. 1187-1196

- Shui, H., Liu, J., Wang, Z., Cao, M. and Wei, X. 2009. Effect of pre-swelling of coal at mild temperatures on its hydro-liquefaction properties, *Fuel Proc. Technol.*, Vol.90, pp. 1047-1051.
- Shui, H., Chen, Z., Wang, Z. and Zhang, D. 2010. Kinetics of Shenhua coal liquefaction catalyzed by $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ solid acid, *Fuel*, Vol. 89, pp. 67-72.
- Söğüt, F. 1997. Kömürlerin tetralinde UV ışınları ile sıvılaştırılması. Doktora tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara.
- Speight, J.G. 1983. *The Chemistry and Technology of Coal*, Marcel Dekker Inc, New York.
- Stach, E., Teichmüller, M., Chandra, D. and Teichmüller, R. 1982. *Stach's textbook of coal petrology*, Gebrüder Borntraeger, 535 p., Stuttgart.
- Şimşek, E.H. 1997. Türk kömürlerinin mikrodalga enerji etkisiyle tetralindeki hidrojenasyonu. Doktora tezi. Ankara Üniversitesi, 128 s., Ankara.
- Şimşek, E.H., Karaduman, A. and Olcay, A. 2001. Investigation of dissolution mechanism of six Turkish coals in tetralin with microwave energy. *Fuel* Vol. 80 (15), pp. 2181-2188
- Taylor, G. H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C. F. K., Littke, R. and Robert P. 1998. *Organic Petrology*, Gebrüder Borntraeger, Berlin.
- Ünalın, G. 2010. Kömür Jeolojisi, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Eğitim Serisi-41, 556 s., Ankara.
- Van Krevelen, D. W. 1961. *Coal, Typology-Chemistry-Physics-Constitution*. Elsevier, Amsterdam.
- Ward, C.R. 2002. Analysis and significance of mineral matter in coal seams. *International Journal of Coal Geology*, Vol. 50, pp. 135-168.
- Welch, G. and Bishop, G. 2006. *An Introduction to the Kalman Filter*, University of North Carolina at Chapel Hill, 16 p., Chapel Hill.
- Wieder, R. K. 1985. Peat and water chemistry at Big Run Bog, a peatland in the Appalachian mountains of West Virginia, *Biogeochemistry* Vol. 1, pp. 277-302.
- Wiser, W. H. 1978. Schematic representation of structural groups and connecting bridges in bituminous coal.
- Wu, W.R. and Storch, H.H. 1968. Hydrogenation of coal and tar, U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, Washington.
- Yağmur, E., Zervent, R., Şimşek, E.H. and Toğrul, T. 2006. Önışlem görmüş Türk kömürlerinin mikrodalga enerji etkisi ile sıvılaştırılması, *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, Yıldız Teknik Üniversitesi.

EK 1 Kalman Filtresinin MATLAB İle Uygulaması

```
clear all
close all
dlt=2;

% z, Deneysel veriler (Çizelge 3.1-3.18'deki değerler kullanılmıştır.)

z=[100      0      0      0
    100-10.00 3.07  2.66  4.27
    100-14.37 4.21  3.71  6.45
    100-16.26 4.92  3.92  7.42
    100-17.44 4.45  3.45  9.54
    100-13.61 3.37  3.21  7.03];

z=z';
N=size(z,2);

k=1:6;
figure
subplot(4,1,1)
plot(k,z(1,:))
subplot(4,1,2)
plot(k,z(2,:))
subplot(4,1,3)
plot(k,z(3,:))
subplot(4,1,4)
plot(k,z(4,:))

% Başlangıç değerleri
x1: Kömür
x2: Asfalt
x3: Preasfalt
x4: Yağ
x5,x6,x7:  $k_1, k_2, k_3$  tepkime hız sabitleri (İlk değerler 0,1 olarak atanmış tekrarlanan
hesaplamalar sonucu başlangıç değerleri elde edilmiştir.)

x1=100;x2=0;x3=0;x4=0;x5=.0123;x6=.0118;x7=.0102;

H=[ 1 0 0 0 0 0
    0 1 0 0 0 0
    0 0 1 0 0 0
    0 0 0 1 0 0
    ];
```

EK 1 Kalman Filtresinin MATLAB İle Uygulaması (devam)

```
P=[ 1 0 0 0      0      0      0
    0 1 0 0      0      0      0
    0 0 1 0      0      0      0
    0 0 0 1      0      0      0
    0 0 0 0.000001 0      0      0
    0 0 0 0      0      0.000001 0
    0 0 0 0      0      0      0.000001]*4;
```

```
Q= [1 0 0 0      0      0      0
    0 1 0 0      0      0      0
    0 0 1 0      0      0      0
    0 0 0 1      0      0      0
    0 0 0 0 0.000001 0      0
    0 0 0 0      0      0.000001 0
    0 0 0 0      0      0      0.000001]*.1;
```

```
R=eye(4);
```

```
for k=1:N
```

```
% A, Modellerin tepkime hız ifadelerinin türevleri alınmış halleri (Her model için farklıdır)
```

```
A=[1-x5*dlt 0      0      0 -x1*dlt 0      0
    0      1-x7*dlt x6*dlt 0      0      x3*dlt -x2*dlt
    x5*dlt 0      1-x6*dlt 0      x1*dlt -x3*dlt 0
    0      x7*dlt 0      1      0      0      x2*dlt
    0      0      0      0      1      0      0
    0      0      0      0      0      1      0
    0      0      0      0      0      0      1];
```

```
P=A*P*A'+Q;
```

```
xk_1=[x1-x5*x1*dlt
      x2+x6*x3*dlt-x7*x2*dlt
      x3+x5*x1*dlt-x6*x3*dlt
      x4+x7*x2*dlt
      x5
      x6
      x7];
```

EK 1 Kalman Filtresinin MATLAB İle Uygulaması (devam)

```
M=inv(H*P*H'+R);

K=P*H'*M;
P=(eye(7)-K*H)*P;
xk=xk_1+K*(z(:,k)-H*xk_1);
P=(eye(7)-K*H)*P;
xt(:,k)=xk;
x1=xk(1);x2=xk(2);x3=xk(3);x4=xk(4);x5=xk(5);x6=xk(6);x7=xk(7);

end
N
xt(5,N)
xt(6,N)
xt(7,N)

% C, Deneysel veriler ile modellerden hesaplanan değerlerin kareleri farklarının
    Toplamı

CA=sum((z(1,:)-xt(1,:)).^2)
CB=sum((z(2,:)-xt(2,:)).^2)
CC=sum((z(3,:)-xt(3,:)).^2)
CD=sum((z(4,:)-xt(4,:)).^2)
C=CA+CB+CC+CD

k=1:N;
figure
subplot(4,1,1)
plot(k,xt(1,:), 'r')
subplot(4,1,2)
plot(k,xt(2,:), 'r')
subplot(4,1,3)
plot(k,xt(3,:), 'r')
subplot(4,1,4)
plot(k,xt(4,:), 'r')

%k1,k2,k3
figure
subplot(3,1,1)
plot(k,xt(5,:))
subplot(4,1,2
```

EK 1 Kalman Filtresinin MATLAB İle Uygulaması (devam)

```
plot(k,xt(6,:))  
subplot(4,1,3)  
plot(k,xt(7,:))
```

```
figure  
subplot(4,1,1)  
plot(k,z(1,:))  
hold on  
plot(k,xt(1,:), 'r')
```

```
subplot(4,1,2)  
plot(k,z(2,:))  
hold on  
plot(k,xt(2,:), 'r')
```

```
subplot(4,1,3)  
plot(k,z(3,:))  
hold on  
plot(k,xt(3,:), 'r')
```

```
subplot(4,1,4)  
plot(k,z(4,:))  
hold on  
plot(k,xt(4,:), 'r')
```

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hakan KAVUŞTU

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 26.07.1986

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Kalaba Anadolu Lisesi, 2001-2004.

Lisans : Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya
Mühendisliği Bölümü, 2004-2009.

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya
Mühendisliği Anabilim Dalı, Şubat 2010 - Temmuz 2012.

Çalıştığı Kurum ve Yıl

İş Sağlığı ve Güvenliği Enstitüsü : 2010 –