



**ERZURUM (OLTU) UMUTBACA KÖMÜRÜNÜN
KATALİTİK PİROLİZİNİN TERMAL ANALİZ
YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ**

Elvan KÜÇÜK

Doç. Dr. Jale NAKTİYOK
Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı
2023

(Her hakkı saklıdır.)

T.C
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**ERZURUM (OLTU) UMUTBACA KÖMÜRÜNÜN KATALİTİK PİROLİZİNİN
TERMAL ANALİZ YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ**

(Investigation of the Catalytic Pyrolysis of Erzurum (Oltu) Umutbaca Coal by Thermal
Analysis Method)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Elvan KÜÇÜK

Danışman: Doç. Dr. Jale NAKTİYOK

Erzurum
Eylül, 2023



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Graduate School of Natural and
Applied Sciences

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü
TEZ KABUL VE ONAY TUTANAĞI

**ERZURUM (OLTU) UMUTBACA KÖMÜRÜNÜN KATALİTİK PİROLİZİNİN TERMAL
ANALİZ YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ**

Doç. Dr. Jale NAKTİYOK danışmanlığında, Elvan KÜÇÜK tarafından hazırlanan bu çalışma, 15/09/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. A. Kadir ÖZER <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Danışman:	Doç. Dr. Jale NAKTİYOK <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Dr. Öğr. Üyesi Eda KELEŞ GÜNER <i>Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır

Enstitü Yönetim Kurulunun
....../....../.... tarih ve sayılı
kararı.

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN

Enstitü Müdürü

Aslı Islak İmzalıdır

Bu çalışma BAP projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: FYL-2021-10117

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek Lisans Tezi olarak *Doç. Dr. Jale Naktiyok* danışmanlığında sunulan “ERZURUM (OLTU) UMUTBACA KÖMÜRÜNÜN KATALİTİK PİROLİZİNİN TERMAL ANALİZ YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	14	30
Kuramsal Temeller	22	30
Materyal ve Yöntem	20	35
Bulgular	13	20
Tartışma	6	20
Tezin Geneli	14	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Elvan KÜÇÜK	DOÇ. DR. JALE NAKTİYOK
15.9.2023	15.9.2023
İmza: Aslı Islak İmzalıdır	İmza: Aslı Islak İmzalıdır

* Tez ile ilgili YÖKTEZ’de yayımlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

☐ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun .../.../.... tarih vesayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

☐ Enstitü Yönetim Kurulunun .../.../.... tarih vesayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının oluşum, araştırma ve planlama sürecinde bilgisini, yardımını, tecrübesini ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, olumlu tavrıyla beni cesaretlendiren, her türlü yol gösterici olan ve her zaman öğrencisi olmaktan gurur duyduğum değerli tez danışmanım Doç. Dr. Jale NAKTİYOK' a şükranlarımı sunuyorum. Bana olan inancını hiçbir zaman yitirmeyen, her zaman arkamda olan bugünlere gelmemi sağlayan canım anneme, aileme ve iyi günde, kötü günde hep yanımda olan, hayatımdaki her şeyi iyiliğe, güzelliğe çeviren hayat arkadaşım Kimya Yüksek Mühendisi İsmail ÇULHA'ya çok teşekkür ederim.

Elvan KÜÇÜK

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ERZURUM (OLTU) UMUTBACA KÖMÜRÜNÜN KATALİTİK PİROLİZİNİN TERMAL ANALİZ YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ

Elvan KÜÇÜK

Danışman: Doç. Dr. Jale NAKTİYOK

Amaç: Ülkemizin yerli linyit kaynaklarının temiz kömür teknolojileri (gazlaştırma, sıvılaştırma, piroliz, verimli yanma vb.) ile potansiyellerinin belirlenmesi ve özellikle kömür proseslerinin temelini oluşturan pirolizin ayrıntılı olarak araştırılması ve incelenmesi gerekmektedir. Piroliz işleminde yüksek sıcaklıklarda düşük karbon dönüşümü ve istenmeyen ürünler de elde edilebilmektedir. Bu durumun önüne geçebilmek için katalitik piroliz işlemi yaygınlaşmaktadır. Bu amaçla çalışmamızda Erzurum (Oltu) Umutbaca kömürünün katalitik pirolizinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bunun için katalitik etkisi olacağını düşündüğümüz Na_2O ve CaO kömüre ilave edilmiştir. Piroliz boyunca oluşan gaz ürünler ve karbonlaşmış katının (char) yapısal özellikleri araştırılmıştır.

Yöntem: Ham kömür ve farklı oranlarda (%1, 2.5, 5) Na_2O ve CaO ilave edilmiş olan kömür örnekleri termal analiz cihazında $10^\circ\text{C}/\text{dak'lık}$ ısıtma hızında azot atmosferinde piroliz edilmiştir. Bozunma boyunca açığa çıkan gazların analizleri TG-FTIR cihazında yapılmıştır. Karbonlaşmış katının (char) analizleri ise FTIR, SEM ve BET cihazlarında gerçekleştirilmiştir.

Bulgular: Umutbaca kömürü daha yüksek sıcaklıklarda yanabilen linyit kömürüdür. Piroliz sonucunda 800°C 'de elde edilen charın gözenekliliği başlangıçtaki kömürün yüzey alanına göre yaklaşık olarak 100 kat artmış ve daha da çok aromatik yapıların yoğunlaştığı karbonlaşmış bir katı haline dönüşmüştür. Na_2O ve CaO ilavesi ham kömürün yapısına yakın bir gözeneklilik kazandırmıştır. %1, 2.5 Na_2O ve CaO ilavesinde pirolitik davranışın ham kömürün davranışı ile aynı olduğu görülmektedir. Ancak %5 Na_2O ve CaO katkılı Umutbaca kömürünün TG-DTG profilindeki sıcaklık değerlerini düşürmüştür. Tüm örneklerin pirolizinde TG-DTG grafikleri iki bölgeye ayrılmaktadır. Birinci bölge kömürdeki su kaybını gösterirken ikinci bölge ana piroliz bölgesidir. Ana piroliz bölgesi için gerekli aktivasyon enerjileri TG-DTG verilerinden faydalanarak Ortega ve KAS metoduna göre hesaplanmıştır. Tüm örneklerde yürütücü mekanizma ise $\text{F}_2:(1-\alpha)^{-1}-1$ yani 2. dereceden kimyasal reaksiyondur. Ham kömürün pirolizi için 70.67 kJ/mol aktivasyon enerjisi gerekli iken %5 Na_2O 'te 62.81 kJ/mol , %5 CaO ' te ise 60.84 kJ/mol 'e düşmüştür.

Sonuç: % 5 Na_2O ve % 5 CaO oranındaki ilaveleri kömrürn pirolitik davranışını oldukça değiştirmiştir. Daha düşük aktivasyon enerjisi ile daha düşük sıcaklıklarda yüksek dönüşümler elde edilmiştir. Üstelik 800°C sonunda oldukça gözenekli charlar elde edilmiştir. Bununla beraber Umutbaca kömürü gaz ürünlerden metan gazı üretimini artırmış, sera gazı etkisiyle bilinen CO_2 gazı üretimini de azaltmıştır. Umutbaca kömürünün gazlaştırmasında %5 CaO ve %5 Na_2O ilavesi ile olumlu sonuçların elde edilmesinin yanında oldukça gözenekli karbonlaşmış bir katı olarak değerlendirilmesinin daha uygun olacağı çalışmamızda görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Linyit, Katalitik Piroliz, TG-DTG/DSC, TG-FTIR, Kinetik Analiz

2023 Eylül, 76 sayfa

ABSTRACT

MASTER'S THESIS

INVESTIGATION OF THE CATALYTIC PYROLYSIS OF ERZURUM (OLTU) UMUTBACA COAL BY THERMAL ANALYSIS METHOD

Elvan KÜÇÜK

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Jale NAKTİYOK

Purpose: It is necessary to determine the potential of our country's domestic lignite resources by using clean coal technologies (gasification, liquefaction, pyrolysis, efficient combustion, etc.). In particular, the pyrolysis process, which forms the basis of coal gasification and liquefaction, needs to be investigated and examined in detail. In the pyrolysis process, undesirable products can be obtained with low carbon conversion and low efficiency. In order to prevent this situation, the catalytic pyrolysis process is becoming widespread. For this purpose, our study aimed to investigate the catalytic pyrolysis of Erzurum (Oltu) Umutbaca coal. For this, Na_2O and CaO , which we think will have a catalytic effect, were added to the coal. The gas products formed during the pyrolysis and the structural properties of the carbonized solid (char) were investigated.

Method: Raw coal and coal samples to which $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ was added at different rates (1, 2.5, 5%) were pyrolyzed in a thermal analyzer at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ in nitrogen atmosphere. The analyzes of the gases released during the decomposition were made in the TG-FTIR device. The carbonized solid (char) were carried out in FTIR, SEM and BET devices.

Findings: Umutbaca coal is lignite coal that can burn at higher temperatures. The porosity of the char pyrolyzed at 800°C increased 100 times, compared to the surface area of the original coal and turned into a carbonized solid with more aromatic structures. The addition of Na_2O and CaO gave a porosity close to the structure of the raw coal. In addition of 1, 2.5% Na_2O and CaO , it is seen that the pyrolytic behaviour is the same as the behaviour of raw coal. However, 5% Na_2O and CaO added to coal decreased the temperature values in the TG-DTG profile of Umutbaca coal. In the pyrolysis of all samples, the TG-DTG graphs are divided into two regions. The first region shows the water loss in the coal, while the second region is the main pyrolysis region. The activation energies required for the main pyrolysis zone were calculated using the TG-DTG data according to the Ortega and KAS method. In all examples, the driving mechanism is $F_2:(1-\alpha)^{-1}-1$, that is, a second-order chemical reaction. While 70.67 kJ/mol activation energy was required for the pyrolysis of raw coal, it decreased to 62.81 kJ/mol in 5% Na_2O and 60.84 kJ/mol in 5% CaO .

Results: It is seen that the pyrolysis behaviour of Na_2O and CaO added coals occurs with higher conversion at lower temperatures, especially in samples with 5% CaO . In other words, char production can be realized with high efficiency at lower temperatures. However, gas product yield of Umutbaca coal is quite low compared to solid product yield. As a result of our study, it has been understood that it would be appropriate to evaluate our regional coal, Umutbaca coal, as a porous carbonized solid instead of the gasification process.

Keywords: Lignite, Catalytic Pyrolysis, TG-DTG/DSC, TG-FTIR, Kinetic Analysis

2023 September, 76 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TABLolar DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	5
Kömürün Yapısı ve Oluşumu	5
Kömür bileşenleri.....	7
Dünya’da kömür.....	8
Türkiye’de kömür.....	9
Piroliz	10
Pirolizi etkileyen faktörler.....	13
Termogravimetrik analiz	16
Kinetik teori	18
Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) metodu	19
Flynn–Wall–Ozawa (FWO) metodu	19
Ortega metodu	19
MATERYAL VE YÖNTEM	20
Materyallerin Temini ve Hazırlanması	20
Na ₂ O ve CaO ’li Kömür Örneklerinin Hazırlanması	20
Na ₂ O ve CaO’ li Kömürün Termal Analiz Cihazında Katalitik Pirolizi.....	21
TG-FTIR analizi.....	21
Çalışmada Kullanılan Cihazlar	22
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	22
SEM’ in Genel Dizaynı.....	22
Kullanım Alanları.....	23
Fourier transform infrared spektrometresi (FT-IR).....	24

Premsipler ve Enstrümantal Teknikler	25
Termal Analiz Cihazı (TGA)	26
TG-FTIR (EGA) analizi	27
BET (Yüzey alanı ölçüm cihazı)	28
ARAŞTIRMA BULGULARI	30
TG-DTG/DSC Analizleri	30
Umutbaca kömürünün yanma davranışı	30
Umutbaca Kömürünün piroliz davranışı	32
Umutbaca Kömürünün katalitik pirolizi	34
CaO katkılı kömürün pirolizi	34
Na ₂ O katkılı kömürün pirolizi	37
TG-FTIR Analizleri	38
Piroliz işlemi boyunca yayılan gazların analizi	38
FTIR analizi	44
BET analizi	45
SEM analizleri	48
Ham Kömürün Kinetik Analizi	49
CaO Katkılı Kömürün Kinetik Analizi	51
Na ₂ O Katkılı Kömürün Kinetik Analizi	55
SONUÇLAR ve ÖNERİLER	56
KAYNAKLAR	58
EKLER	61
Ek 1. 600°C’de Piroliz Edilen %1 CaO’li Charın FT-IR Spektrumu	61
Ek 2. 600°C’de Piroliz Edilen %1 Na ₂ O’li Charın FT-IR Spektrumu	61
Ek 3. 600°C’de Piroliz Edilen %5 CaO’li Charın FT-IR Spektrumu	62
Ek 4. 600°C’de Piroliz Edilen %5 Na ₂ O’li Charın FT-IR Spektrumu	62
ÖZGEÇMİŞ	63

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Umutbaca Kömürünün Elementel ve Kaba Analizi	20
Tablo 2. Kömür Örneklerinin Yüzey Alanları ve Por Hacimleri	46
Tablo 3. Katkısız Kömürünün Ana Piroliz Bölgesi İçin Elde Edilen Aktivasyon Enerjileri	49
Tablo 4. Farklı CaO Konsantrasyonlu Kömürlerin Ana Piroliz Bölgesi İçin Elde Edilen Aktivasyon Enerjileri	52
Tablo 5. %5 CaO Katkılı Kömürün Ana Piroliz Bölgesi İçin Elde Edilen Aktivasyon Enerjileri	52
Tablo 6. Farklı Na ₂ O Konsantrasyonlu Kömürlerin Ana Piroliz Bölgesi İçin Elde Edilen Aktivasyon Enerjileri	55

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Kömürün oluşumu.....	5
Şekil 2. Kömürleşme aşamaları.....	6
Şekil 3. Kömürün yapısı.....	7
Şekil 4. Ükelere göre 2017 yılı kömür üretimleri... ..	8
Şekil 5. Dünyada linyit üretimi	9
Şekil 6. Türkiye’de enerji tüketimine göre kaynakların kullanımı	10
Şekil 7. Kömür pirolizinin oluşum basamakları.....	11
Şekil 8. Kömürün pirolizi ve oluşan ürünler	12
Şekil 9. SEM cihazı şematik gösterimi	22
Şekil 10. Bir taramalı elektron mikroskopunun ana bileşenleri	23
Şekil 11. Taramalı elektron mikroskobu	24
Şekil 12. Bir FTIR cihazının şematik gösterimi.....	25
Şekil 13. Top-loading bir sistem için termogravimetrik analizin gösterimi	27
Şekil 14. NETZSCH STA 409 PC Luxx termogravimetrik analiz cihazı.....	27
Şekil 15. TG-FTIR	28
Şekil 16. BET Yüzey alanı ölçüm cihazı	29
Şekil 17. Umutbaca kömürünün yanmasına ait TG eğrisi.....	30
Şekil 18. Umutbaca kömürünün yanmasına ait DTG eğrisi.....	30
Şekil 19. Umutbaca kömürünün yanmasına ait DSC eğrisi	31
Şekil 20. Umutbaca kömürünün N ₂ atmosferinde farklı ısıtma hızlarında TG eğrileri.....	32
Şekil 21. Umutbaca kömürünün N ₂ atmosferinde farklı ısıtma hızlarında DTG eğrileri.....	33
Şekil 22. Umutbaca kömürünün N ₂ atmosferinde farklı ısıtma hızlarında DSC eğrileri.....	33
Şekil 23. %5 CaO katkılı Umutbaca kömürünün TG eğrileri	34
Şekil 24. %5 CaO katkılı Umutbaca kömürünün farklı ısıtma hızlarında DTG eğrileri.....	35
Şekil 25. Farklı konsantrasyonlardaki CaO katkılı Umutbaca kömürünün N ₂ atmosferinde TG eğrileri	36
Şekil 26. Farklı konsantrasyonlardaki CaO katkılı Umutbaca kömürünün N ₂ atmosferinde DTG eğrileri	36
Şekil 27. 10°C/dak ısıtma hızında farklı konsantrasyonlardaki Na ₂ O katkılı Umutbaca kömürünün N ₂ atmosferinde TG eğrileri.....	37

Şekil 28. Farklı konsantrasyonlardaki Na_2O katkılı Umutbaca kömürünün N_2 atmosferinde DTG eğrileri	38
Şekil 29. Umutbaca kömürünün $10^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızında N_2 ortamında Piroliz boyunca belirli sıcaklıklarda oluşan gazların TG-FTIR analiz sonuçları	39
Şekil 30. %1 CaO + Umutbaca kömürünün $10^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızında N_2 ortamında Piroliz boyunca belirli sıcaklıklarda oluşan gazların TG-FTIR analiz sonuçları.....	40
Şekil 31. %5 CaO + Umutbaca kömürünün $10^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızında N_2 ortamında Piroliz boyunca belirli sıcaklıklarda oluşan gazların TG-FTIR analiz sonuçları.....	41
Şekil 32. %1 Na_2O + Umutbaca kömürünün $10^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızında N_2 ortamında Piroliz boyunca belirli sıcaklıklarda oluşan gazların TG-FTIR analiz sonuçları.....	42
Şekil 33. %5 Na_2O + Umutbaca kömürünün $10^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızında N_2 ortamında Piroliz boyunca belirli sıcaklıklarda oluşan gazların TG-FTIR analiz sonuçları.....	43
Şekil 34. 200°C Piroliz kömür	44
Şekil 35. 400°C Piroliz Kömür	44
Şekil 36. 600°C Piroliz Kömür	44
Şekil 37. 800°C Piroliz kömür	44
Şekil 38. 200°C 'de kömürün por dağılımı	47
Şekil 39. 400°C 'de kömürün por dağılımı	47
Şekil 40. 600°C 'de kömürün por dağılımı	47
Şekil 41. 800°C 'de kömürün por dağılımı	47
Şekil 42. Piroliz edilmiş Umutbaca kömürünün SEM görüntüleri	48
Şekil 43. Ana piroliz bölgesine ait dönüşüm kesirlerine (α) ve farklı ısıtma hızlarına göre sıcaklıklar a) KAS metodu için b) FWO metodu için	50
Şekil 44. KAS ve FWO metoduna göre aktivasyon enerjisinin dönüşüm oranına göre değişimi	51
Şekil 45. %5 CaO ' li kömürün ana piroliz bölgesine ait dönüşüm kesirlerine (α) ve farklı ısıtma hızlarına göre sıcaklıklar a) KAS metodu için b) FWO metodu için	54
Şekil 46. %5 CaO katkılı kömürün ve ham kömürün pirolizinin KAS ve FWO metoduna göre hesaplanan aktivasyon enerjileri	54

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

%	Yüzde
ASTM	American Society of Testing Materials
BET	Brunauer-Emmett-Teller Metoduyla Yüzey Alanı Tespiti
cm	Santimetre
dak	Dakika
DSC	Diferansiyel Termogravimetrik Analiz
DTG	Diferansiyel Termogravimetrik Analiz
FTIR	Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre
g	Gram
g	Yer çekimi ivmesi
kJ	Kilojoule
L	Litre
m	Metre
m ²	Metrekare
mg	Miligram
nm	Nanometre
nm ³	Nanometreküp
°C	Santigrat derece
s	Saniye
SEM	Scanning Electron Microskope (Taramalı elektron mikroskobu)
T	Sıcaklık (°C)
TGA	Termogravimetrik Analiz
XRD	X Işını Kırınım Yöntem

GİRİŞ

Kömür, dünyamızda 360 milyon yıllık bir geçmişe sahip olan organik yaşamın kalıntısıdır. İlk çağlarda hayvanlardan, bitkilerden ve topraktan gelen organik maddelerin birikmesi ve sıkışması ile taşlaşmış bir karbon matrisi oluşmuştur. Bu matris yüksek basınç ve yüksek sıcaklık gibi yoğun fiziksel işlemlere maruz kalmış, kimyasal yapısında önemli değişiklikler olmuş ve sonunda kömür olarak bilinen bir yapıya dönüşmüştür. Kömür, 1800’lü yılların sonunda el emeğine dayanan toplumlarda devrim yaratarak medeniyetin ve teknolojinin ilerlemesine öncülük etmiştir. Günümüzde kömür, artan enerji gereksinimlerini karşılayan ve küresel olarak ticareti yapılan en önemli yakıtlardan birisi olmuştur (Avila 2012).

Gelişen teknolojiler sayesinde alternatif enerji kaynaklarına olan ilgi giderek artmaktadır. Fakat kömürün mevcut miktarı, üretim maliyeti, kullanım alanı, taşınabilirliği gibi diğer enerji kaynaklarına göre üstünlükleri göz önünde bulundurulursa gelecekte de vazgeçilemeyecek bir enerji kaynağı olacağı ortadadır. Dünyanın hemen hemen her bölgesinde geniş kömür rezervleri mevcuttur. Bu da kömürün çekiciliğini artırmakta, ülkelerin ekonomik açıdan büyümesine ve enerji bağımsızlığına önemli ölçüde katkıda bulunmaktadır. Petrol rezervlerine 60 yıldan az, kömür rezervlerine ise 240 yıldan fazla ömür biçilmektedir. Kömür kaynaklarının çok çeşitli ve büyük rezervlere sahip olmasının yanında diğer yakıtlara oranla daha ucuz olması nedeniyle uzun vadede önemli üstünlüklere sahiptir (Çift ve Okutan, 2013).

Dünyada ve ülkemizde kömür birincil enerji kaynağıdır, çünkü üretilen elektrik enerjisinin % 90’ından fazlası kömürle çalışan elektrik santrallerinde sağlanmaktadır. Yaklaşık olarak 826 milyar ton kanıtlanmış rezervi ile kömürün önümüzdeki elli yıl boyunca da enerji üretimine hakim olması beklenmektedir. Petrol ve doğal gazın yüksek fiyatları ve düşük rezervlerinden dolayı kömür zengini ülkeler için kömüre dayalı elektrik enerjisi üretimi ekonomik olarak daha cazip görülmektedir (Kömür Sektör Raporu, 2020). Ancak kömürle çalışan termik santrallerin çevre ve insan sağlığı üzerinde çok büyük olumsuz etkileri vardır. Kömürün doğrudan kullanımı ile atmosfere büyük oranlarda karbondioksit salınımı gerçekleşmektedir. İklim değişikliği ve küresel ısınmanın en büyük sebebi fosil yakıtların doğrudan kullanımı ile salınan CO₂’dir. Enerji ihtiyacının karşılanması, yurt dışından alınan petrole bağımlılığın azaltılması, yakıt çeşitliliğinin sağlanması için ülkelerin kendi enerji kaynaklarını değerlendirmeleri, enerji politikalarını belirlemeleri enerji güvenirliliği açısından son derece önemlidir.

Ülkeler (hatta ülkemiz) için yüksek fiyatlı ve düşük rezervli petrol/doğal gaz yerine bol ve geniş rezervlere sahip kömüre dayalı elektrik enerjisi üretimi ekonomik olarak daha cazip görünmektedir. Ekonomik olarak yerli linyitlerimizin elektrik üretiminde, ısınma ve sanayide kullanımı enerji güvenliği için önemlidir. Bununla beraber geleneksel kömür teknolojileri ile çalışan termik santrallerinin doğrudan kömür kullanımı, çevresel açıdan büyük bir endişeye sebep olmaktadır.

Bununla beraber kömürdeki sülfürlü ve azotlu bileşikler de atmosfere gaz bileşikler olarak salınmaktadır, bunlar ise asit yağmuru ve duman gibi sorunlara neden olmaktadır. Karbondioksit gazının dönüşümü ve kullanımı, çözülmesi gereken güncel sorunlardan birisi olmuştur. Karbondioksit (CO_2)'in yanında su buharı (H_2O), kükürt dioksit (SO_2), azot oksitler (NO_x) ve eser miktarda HCl , NO_2 , CO ve SO_3 gibi diğer gazlarda oluşmaktadır. Kömürün tam ve verimli yanmaması ile birlikte karbonlu tanecikler ya gazlar ile beraber havaya taşınmakta ya da kül olarak atıl konuma geçmektedir. Bu ise ekonomik açıdan büyük bir kayıptır.

Ülkemiz, linyit kaynakları bakımından oldukça zengin bir potansiyele sahiptir. Dünya ölçeğinde Türkiye, linyit rezerv ve üretim miktarına göre orta düzeyde bulunmaktadır. Linyit kömür kaynaklarımızın yaklaşık 19 milyar ton olduğu belirtilmektedir. Genel olarak linyitlerimiz oldukça düşük karbon, yüksek kül ve nem içeriğine sahiptir. % 89'unun 1000-3000 kcal/kg'lık ısı değeri, yarıya yakınında ise toplam kükürt oranının %2'nin üstünde olduğu belirtilmektedir. Linyit kaynaklarımız ağırlıklı olarak enerji santrallerinde buhar/elektrik üretimi için kullanılmaktadır (Kömür Sektör Raporu, 2020).

Linyit gibi düşük karbon içerikli kömürler üzerinde uçucu maddelerin emisyonunu azaltmak ve diğer katma değerli ürünlere dönüştürme verimliliğini artırmak için teknik ilerleme yapılmalıdır. Linyitlerimizin çevreye duyarlı teknolojiler ile kullanımı ülkemiz açısından büyük önem arz etmektedir. Çevremizin korunarak temiz yakıtların üretimi ve tüketimi ile enerji ihtiyacının karşılanması, yurt dışından satın alınan petrol bağımlılığın azalması ve yakıt çeşitliliğinin sağlanması için temiz kömür teknolojilerinin kullanılması son derece önemli olmaktadır (Dinçer, 2018). Piroliz prosesi, günümüzde oldukça çok tercih edilen işlemlerdendir. Piroliz, kömür kullanımlarından karbonizasyon, gazlaştırma, yanma, sıvılaştırma gibi proseslerin temelini oluşturmaktadır. Sadece kömür için değil karbon esaslı tüm maddeler içinde uygulanabilmektedir (Odeh, 2017).

Yukarıda da belirttiğimiz gibi kömür pirolizi, kok yapımı, hidrojenasyon, yanma ve gazlaştırma gibi esaslı kömür proseslerinin temelini oluşturmaktadır. Gazlaştırma işleminde kömürden gaz ürünler özellikle sentez gaz vermek üzere yani H_2 ve CO oluşumu hedeflenmektedir. Ama piroliz işleminde hedef katı ürün (char), sıvı ürün (katran) ve gaz

ürünlerden (CO , H_2 , CH_4) birisi olabilmektedir. Bununla beraber piroliz, kömür yapısının aydınlatılmasında ve kömür reaktivitesinin değerlendirilmesinde yararlı bir yöntemdir. Özellikle, termal analiz cihazında (TG-DTG/DSC) sabit ısıtma hızında izotermal olmayan piroliz işlemi ile kömürün bozunması hakkında pek çok değerli verinin yanında kinetik verileri de sunmaktadır (Arenillas *et al.* 1999, Arenillas *et al.* 2001, Arenillas 2003)

Piroliz prosesi biyo-yağ, metanol, dimetil eter, etanol gibi kimyasalların üretimi için bir ara reaksiyondur. Gaz ürün hedefli piroliz işleminde (özellikle düşük sıcaklıklarda) tam verimli olarak karbon dönüşümü sağlanamamaktadır. Yani piroliz sonucu elde edilen katı atık adını verdiğimiz kül içinde belirli bir miktar karbon kalabilmektedir. Piroliz işlemi yüksek sıcaklıklara çıkmadan uygun bir katalizör ilavesi yapılarak yüksek karbon dönüşümü sağlamak yani verimi artırabilmek mümkün olabilmektedir. Katalizör kullanımı sadece karbon dönüşümünü artırmakla kalmayıp aynı zamanda HCN , NH_3 gibi zararlı gaz ürünler ve katran oluşumlarını azaltmaktadır ve katran veriminde önemli bir azalmaya neden olmaktadır. Kömür ve biyokütle örnekler genellikle alkali katalizörler (KCl , CaO , KOH , NH_4CO_3 ve Fe_2O_3), aktifleşmiş char ve metal katalizörler (K , Ca , Ni , Fe) kullanılarak piroliz edilebilmektedir. Bunun yanında tek bir katalizör yerine ikili, üçlü karışımlar halinde katalizörler hazırlanarak kömürün pirolizi yapılabilmektedir. Kömüre katalizör ilavesi genellikle iki şekilde gerçekleşmektedir. Birincisi kömürü katalizörle fiziksel olarak karıştırarak kuru metotla, ikincisi ise yaş yöntem adı verilen katalizörün sulu çözeltisi hazırlanarak yapılmaktadır. En yaygın yöntem, kömürün katalizör ile fiziksel olarak karıştırılmasıdır. Bu yöntemin avantajı oldukça basittir ve kısa uygulama sürelidir. Fiziksel karıştırma, özellikle alkali ve toprak alkali metallere dayalı katalizörler söz konusu olduğunda yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir.

Diğer yöntem ise kömür ve katalizör arasında iyi bir temas sağlayan ıslak emdirmeye yöntemidir (Porada vd. 2016). Katalitik aktivite, karbon yüzeyinde aktif sitelerin miktarını artırmaktadır. Böylece aktivasyon enerjisini düşürmektedir. Aktif yüzey alanındaki artış, karbon yüzeyi ile katalizörün etkileşimine ve yeni oluşan katalitik ara bileşenlere bağlıdır. Alkali metal tuzları ile kömürün katalitik pirolizi iyi bilinen bir işlem olmasına rağmen henüz katalitik mekanizması tam olarak anlaşılamamıştır. Bazı araştırmacılar, katalizörün kinetik yolu değiştirmek yerine yalnızca karbon yüzeyindeki aktif bölgelerin sayısını artırdığına inanırken, katalizörün yüzey ara ürünlerinin kimliğini ve reaktivitesini değiştirdiği de öne sürülmüştür (Karimi vd.2011; Nzihou vd. 2013). Ülkemizdeki kömür sahaları, potansiyel termik santralleri için vazgeçilmez bir enerji kaynağıdır. Düşük kaliteli kömür kaynakları bol olan ülkemizde, doğrudan yakma teknolojilerinin yerine kömür türüne ve özelliklerine uygun biçimde tasarlanacak olan termal dönüşüm prosesi ile gaz ürün elde edilmesini sağlayan piroliz ve

gazlaştırma yöntemi, verimli ve temiz enerji üretiminde önemli bir yöntem olarak görülmektedir (Durgut 2010).

Ülkemizin linyit kaynaklarını temiz kömür teknolojilerini (gazlaştırma, sıvılaştırma, piroliz, verimli yanma vb.) kullanarak potansiyellerini belirlemek gereklidir. Tez çalışmamızda yerli linyit kaynaklarımızdan olan Erzurum-Oltu (Umutbaca) kömürünün Na_2O ve CaO katalizörü ile 25-800°C aralığında N_2 atmosferinde katalitik piroliz prosesi TG-DTG/DSC analizi ile incelenmiştir. Ayrıca piroliz boyunca oluşan gaz ürünler TG-FTIR analiziyle izlenmiştir. Piroliz esnasında sadece gaz ürün eldesi değil aynı zamanda katı ürün (char) eldesinde kömür yapısının değişimi belirlenen sıcaklıklarda (200, 400, 600, 800°C) incelenmiştir. Bunun için SEM, FTIR ve BET analizleri kullanılmıştır. Bölgesel bir kömür olan Umutbaca kömürünün hem gaz ürün hem de katı ürün eldesine yönelik piroliz potansiyeli ve karakteri belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan kömürün bölgesel olması ve bu kömürün geleneksel ve katalitik piroliz prosesinin karşılaştırmalı olarak TGA yöntemiyle incelenmesi amaçlanmaktadır. Piroliz prosesinin termal analiz cihazından faydalanarak KAS ve Ortega metotlarıyla kinetik analizi gerçekleştirilmiştir.

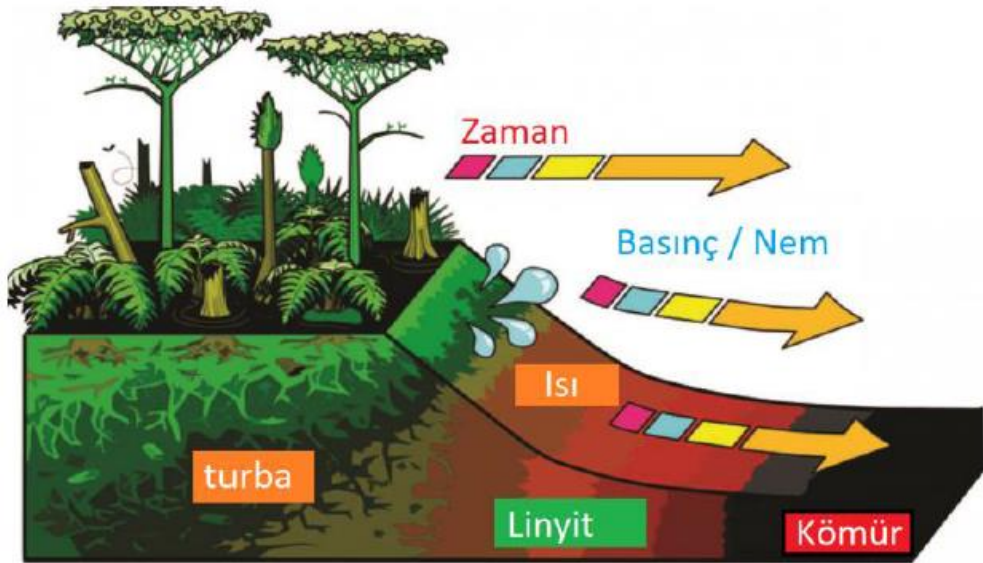
KURAMSAL TEMELLER

Kömürün Yapısı ve Oluşumu

Dünya üzerindeki ülkelerin gelişmişlik düzeylerinin en önemli göstergeleri arasında enerji üretimi yer almaktadır. Bir ülkede enerji üretiminin tüketiminden yüksek olması sanayinin gelişimi ve milli gelirin yükselmesine etki eden etmenlerdendir. Enerji üretimi, onu sağlayan referansların ortaya çıkarılmasına ve bu referanslardan yüksek seviyede faydalanılmasına bağlıdır.

Kömür, farklı fiziksel ve kimyasal nitelikleri yapısında barındıran, biyolojik ve jeolojik proseslerden geçen, lignoselülozik yapıya ve temel yapısında organik ve inorganik bileşenler bulunduran tortul bir kayaç olarak tanımlanabilir (Uzun 2002). Farklı farklı fiziksel ve kimyasal nitelikler barındıran kömür, heterojen muhtevalardan meydana gelmiş, yoğun bitki kalıntılarından oluşan, tabakalaşma gösteren, havanın oksijeni ile yanma reaksiyonu gösterebilen, içerisinde yüksek miktarda C, az oranda H-O-S ve N elementlerinin bulunduğu ama inorganik (kil, silt, iz elementleri vb) maddelerinde bulunduğu, kahverengiden siyah renge kadar değişiklik gösterebilen kayaç olarak ta tanımlayabiliriz (Sarı, E. 2019)

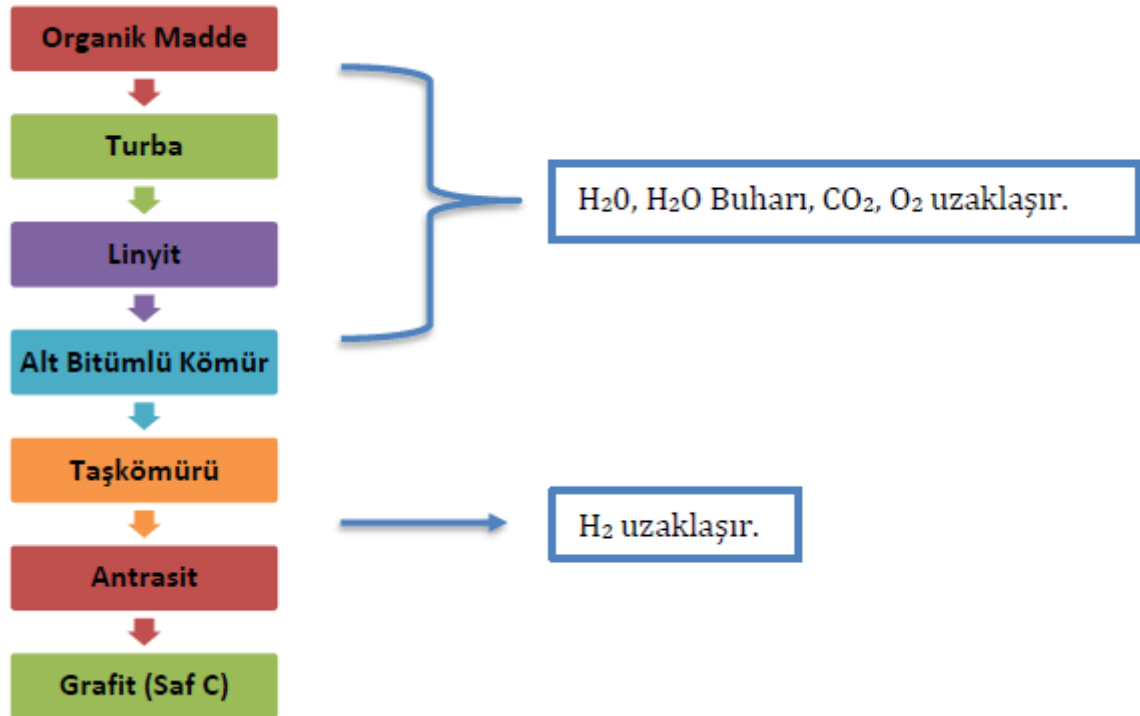
Milyonlarca yıl önce yerkabuğundaki sarsıntıların sonucunda bitki, tortul ve benzeri maddeler bataklıklarda birikmiş ve turba bataklıklarını oluşturmuşlardır.



Şekil 1. Kömürün oluşumu (Kömür Sektör Raporu, 2020)

Bu birikintiler yeryüzünün oldukça derinliklerinde yüksek sıcaklıklara ve basınçlara maruz kalmış; sayısızca fiziksel ve kimyasal değişimlere uğramış; önce turba sonra da kömüre dönüşen bir yolculuğa sürüklenmişlerdir (WCI, 2005).

Kömürün oluşumu, tahminen 360 milyon yıl öncesine uzanan ve ilk kömür çağı olarak bilinen Karbonifer Dönemi'nde başlamıştır. Kömür yataklarının kalitesi, basınç ve sıcaklık ile "organik olgunluk" olarak adlandırılan oluşum zamanının uzunluğu ile belirlenir. İlk olarak turba linyite veya 'linyit kömürüne' dönüşen kömürler düşük organik olgunluğa sahip kömür türleri olarak adlandırılır. Farklı kömür türlerine göre linyit oldukça yumuşak dokulu ve rengi koyu siyahtan kahverenginin çeşitli tonlarına kadar değişim gösterebilmektedir. Daha fazla kimyasal ve fiziksel değişim, kömürler daha sert ve daha siyah hale gelip bitümlü veya taş kömürlerini oluşturuncaya kadar gerçekleşir. Uygun şartlar altında, organik olgunluktaki kademeli artış devam edebilir ve sonunda antrasit oluşturabilir (WCI, 2005).



Şekil 2. Kömürleşme aşamaları (Kömür Sektör Raporu, 2020)

Kömürleri ısı değerine göre sınıflandırırsak aşağıdaki gibi gruplandırabiliriz (Anonim, 2009).

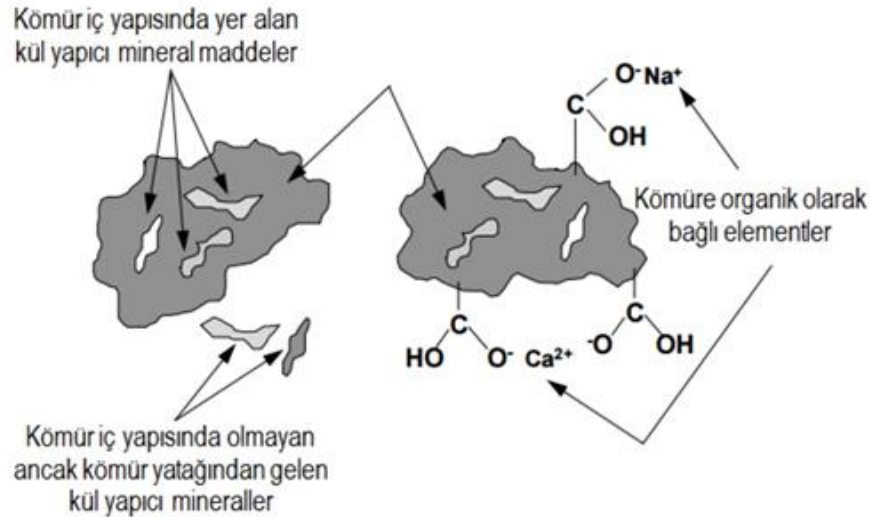
- Linyit <4610 kcal/kg
- Taşkömürü: 5390-7700 kcal/kg
- Antrasit: 7000 kcal/kg'ın üstünde

Turbalar en genç karbonlaşmış kalıntılardır. Turbaların ekonomik anlamda kömür rezervlerine dönüşebilmesi için çok uzun bir periyodun geçmesi gerekmektedir. Linyit, ısı değeri düşük, kül ve nem miktarı fazladır ve termik santrallerde yakıt olarak kullanılmaktadır. Fakat dünyada hemen hemen her ülkede bolca bulunduğu için iyi bir enerji kaynağıdır. Bununla beraber taşkömürü ise yüksek kalorili kömürler grubundadır. Kok yapımında ve demir çelik sanayisinde tercih edilmektedir.

Kömür bileşenleri

Kömür yapısı gereğiyle heterojen yapıya sahip olup organik ve inorganik kısımdan meydana gelen, yanabilen ve yandığında ısıveren bir kayadır (Ateşok, 2004). Kömürün organik yapısı karbon esastır ve bunlara maseral adı verilmektedir. Maseral maddeler; vitrinit (hüminit), liptinit (rezinit), inertit (füzinit) gibi farklı gruplardır. Bu maddelerde karbon (C), daha az miktarda hidrojen (H), oksijen (O), kükürt (S) ve azot (N) elementleri vardır.

Kömürün inorganik (mineral) yapısındaki maddelerin başlıcaları kil, kuvars, kalsit ve pirit vb. gibi maddelerden oluşmaktadır. Kömürün temel yapısı bitkisel kökenli olsa da kömürün oluşumu sırasında çevresel etkilene sonucunda kömürün bünyesine katılan mineral maddelerin de değeri büyüktür (Şekil 3). Kömürlerin yanma, piroliz gibi temel prosesleri hem karbonlu yapıdan hem de kömürün içinde bulunan mineral maddelerden oldukça etkilenmektedirler.



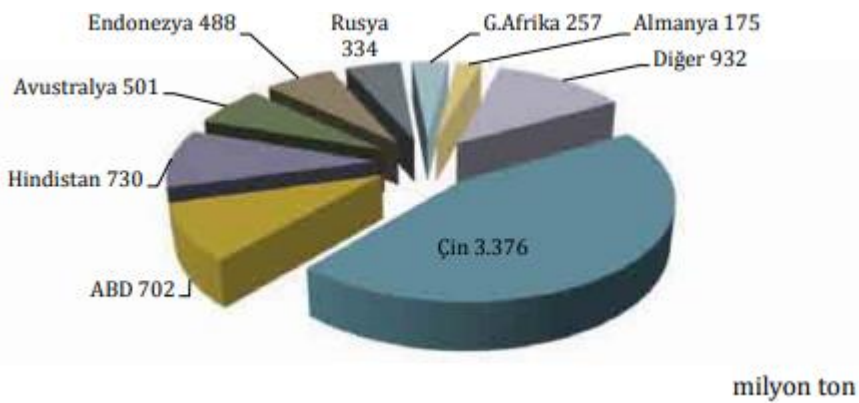
Şekil 3. Kömürün yapısı

Kömürler, kömürleşme derecelerine göre farklı oranlarda rutubet içerirler. Taşkömürü %1-3, sert linyitler %20- 30, yumuşak linyitler %40- 60, turbalar ise %60'ın üzerinde nem içerirler. Kömürleşme derecesi yükseldikçe kömürlerin rutubeti azalmaktadır. Kömürün yapısında yer alan nem kömürün kullanımı, kimyası ve fiziksel açıdan kömürü karakterize eden

parametreler (uçucu madde, kül, sabit kar bon ve nem) arasında bulunmaktadır. Kömürün nem oranı, sahip olduğu bünye neminin altına düşerse parçalanma artar ve buna bağlı olarak tozlaşma eğilimi gösterir. Tozlaşma eğilimi kömürün kalitesini gösteren önemli parametreler arasına dahil edilir (Akyüz,2005; Atakül, H. vd.).

Dünya’da kömür

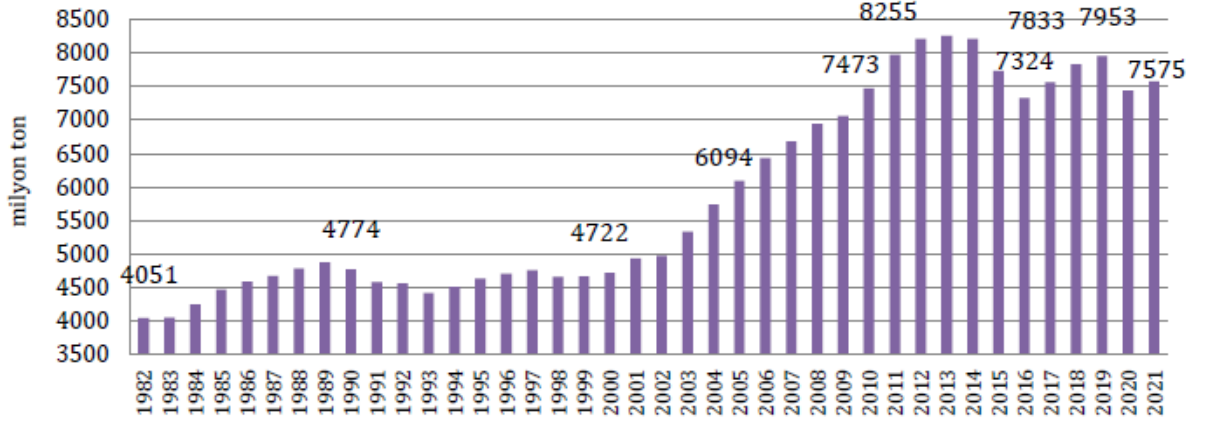
Dünya çapında kömür imalatı son otuz yıla bakıldığında zaman iki katına yakın arttığı görülmektedir. Kömür imalatındaki artışın en büyük sebebi olarak, en başta Çin olmak üzere Asya kıtasındaki elektrik enerjisine olan talebin artışından kaynaklanmaktadır. Son on yıl baz alınıp bakıldığında Asya-Pasifik Bölgesi’nin toplamındaki elektrik enerjisi üretim artışı önceki yıllara kıyasla yaklaşık 2 katına çıkmıştır. Elektrik enerjisi imalatında en fazla olarak kullanılan kaynak kömürdür. 1998 yılından başlayıp 2013 yılına kadar, kömür üretimi kesintisiz olarak artış göstermiştir. Dünya çapında kömür imalatı 2016 yılında bir önceki yıla göre %5,3 oranında düşüş göstererek 7.324 milyon ton düzeyine gerilemiştir. 2017 yılına gelindiğinde ise %3,07 oranında artarak 7.549 milyon ton düzeyine yükselmiştir. 2000-2014 yılları arasındaki üretimde yükseliş oranı %73 düzeyindedir. Aynı dönemler arasında buhar kömürü üretiminde %85,4 oranında artış göstermiş ve koklaşabilir kömür imalatı da buhar kömürüne yakın düzeyde %73 oranında artış göstermiştir. Bu 14 yıl içerisinde Linyit imalatı ise %4 oranında düşmüştür. 2012 yılından sonra hemen hemen her ülkede linyit üretimlerinin gerilediği görülmektedir. Ancak 2017 yılından sonra dünyada kömür üretiminde artışlar gözlenmektedir (Kömür Sektör Raporu 2020). 2018 yılı için linyit üretiminde %20.2’lik oranla Almanya birinci sırada ve %10.3’lük oranla Türkiye ikinci sırada yer almaktadır (2020 Kömür Sektör Raporu).



Şekil 4. Ülkelere göre 2017 yılı kömür üretimleri (2020 Kömür Sektör Raporu)

Uluslararası Enerji Ajansının kömür raporuna göre 2022 yılında yüksek doğal gaz fiyatları, Avrupa’da elektrik üretiminde yakıtın önemli ölçüde kömüre geçmesine yol açtığı belirtilmektedir. Kömür piyasaları 2022 yılında Avrupa’da yaşanan savaş geleneksel ticaret akışı bozdu ve bunun sonucu olarak fiyatlar yükselmiştir.

Dünya çapında 984 milyar tondan fazla kanıtlanmış kömür rezervi olduğu tahmin edilmektedir. Yani 200 yıl daha kömür enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Kömür dünya çapında ABD, Rusya, Çin ve Hindistan'daki en büyük rezervlerle birlikte her kıtada 70'den fazla ülkede bulunabilmektedir (WCI, 2005).

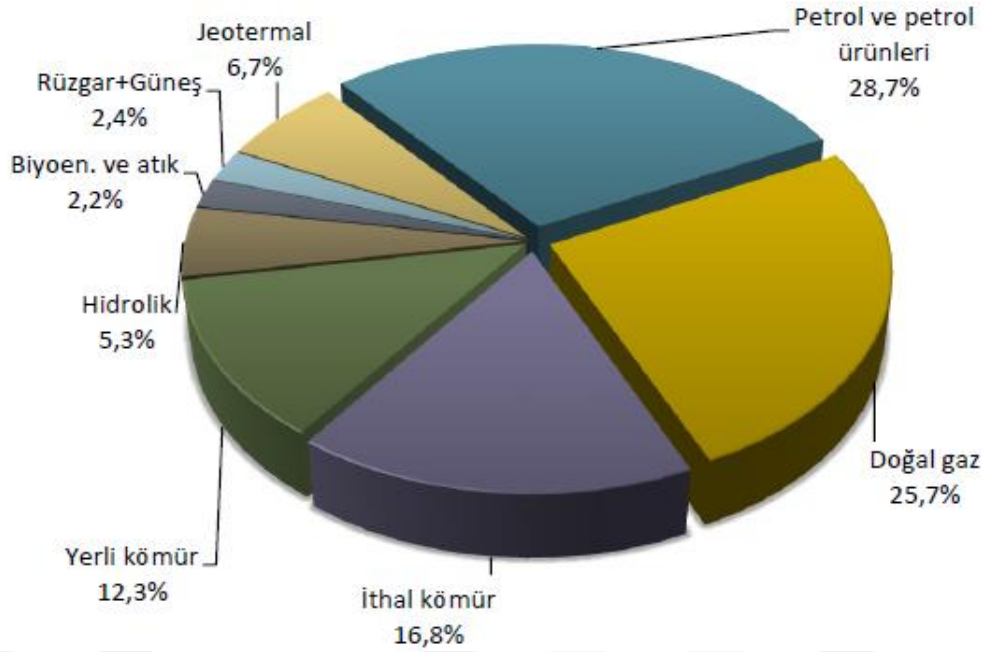


Şekil 5. Dünyada linyit üretimi (2020 Kömür Sektör Raporu)

Günümüzde küresel ısınma ve sera gazı etkisiyle beraber yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi artmaktadır. Bu sebepler fosil yakıtlara olan ilginin azaldığını gösterse de, ülkelerin enerji arzında güvenliği sağlamak için önemli bir kaynak olmasını sürdürmektedir. Özellikle kömür kaynaklı santrallere bakıldığında, Dünya genelinde üretimdeki % payı düşüyor olsa da Çin ve Hindistan örneklerinde görüldüğü gibi enerji arz güvenliği için en önemli yatırım kaynağı olmaya devam etmektedir.

Türkiye’de kömür

Türkiye enerji kaynakları bakımından fosil yakıtlardan mahrum bir yapıya sahiptir. Bu sebeple tüketilen petrol, doğal gaz ve kömür gibi enerji kaynaklarının büyük oranda ithal edilmektedir. Türkiye’nin dışa bağımlı enerji yapısı 1980’li yılların sonlarından günümüze ulaşmaya kadar incelendiği zaman enerji üretiminde doğal gazın payı giderek artış gösterirken petrolün ise zaman içerisinde düşüş göstermektedir. Kömür kullanım oranına bakıldığında ise ele aldığımız dönem itibarıyla genel olarak % 25-30 bandında kaldığı ve toplam enerji imalatı içerisindeki payının çok fazla değişiklik göstermediği görülmektedir. Buna dayanarak enerji üretimi anlamında Türkiye’nin önemini yitirmeyen enerji kaynaklarından biri kömürdür. Yani kömür, Türkiye’nin enerji üretim altyapısını oluşturan en önemli kaynaklar arasında yer almaktadır.

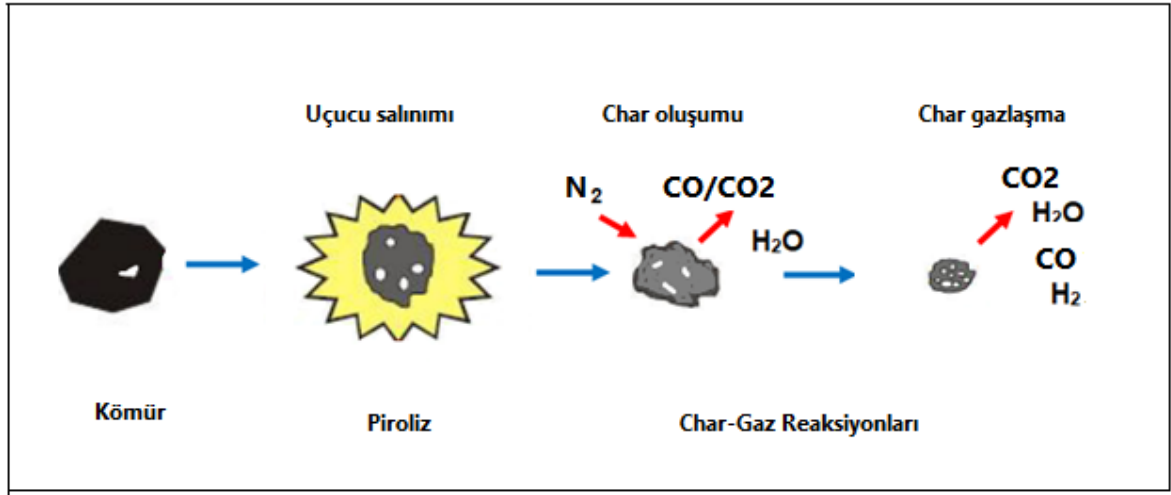


Şekil 6. Türkiye’de enerji tüketimine göre kaynakların kullanımı (2020 Kömür Sektör Raporu)

Türkiye’nin enerji tüketimi son on yılda %36.36, enerji üretimimiz ise %42 oranında artırılabilmiştir. 2015 yılında, enerji tüketimi ile üretimi arasındaki fark oldukça fazla olmasına rağmen özellikle 2019 yılından sonra bu fark azalmıştır. Yerli kömür kullanımı da 2019 yılında daha da artmıştır.

Piroliz

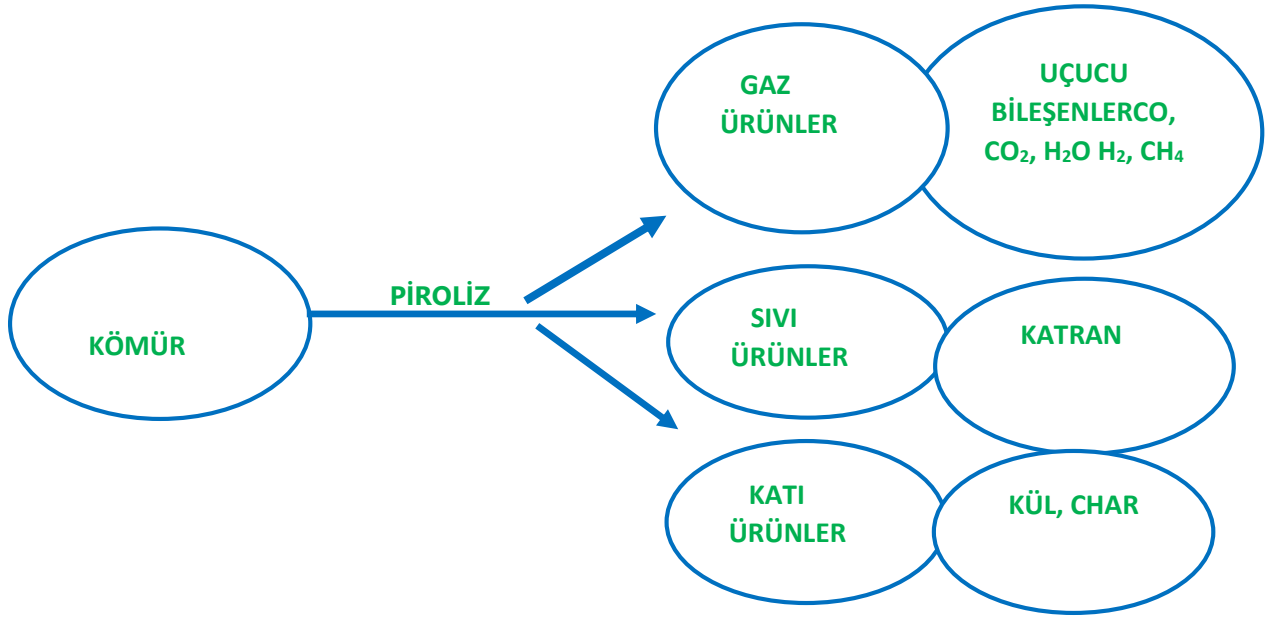
Termal parçalama, depolimerizasyon olarak ta tanımlanabilen piroliz; biyokütle, plastik, lastik, kömür vb. gibi karbonlu malzemelerin oksijen yokluğunda 200°C ve üzeri yüksek sıcaklıklarda termokimyasal bir bozunmasıdır. Maddenin kimyasal bileşiminin ve fiziksel fazının aynı anda değiştiği tersinmez bir kimyasal reaksiyondur. Piroliz prosesi, belirli bir sıcaklık artışında büyük moleküllerin daha küçük moleküllere parçalanmasıdır. nı içerir. Piroliz ayrıca olarak da adlandırılır. Kömür pirolizi, oksijenin yokluğunda kömürün 400-450°C ve daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebilmektedir. Fakat kömür hava ya da buhar ortamında yanacaktır. Bu iki ortamda gerçekleşen olaylara sırasıyla oksidasyon (yanma) ve gazlaştırma denilmektedir. Fakat hangi proses olursa olsun piroliz bu olayların başlangıcında yer almaktadır. Kömürün pirolizi ile elde edilen enerji, ürün verimliliği kömürün doğrudan kullanımı ile sağlanan verimlilikten çok daha fazladır.



Şekil 7. Kömür pirolizinin oluşum basamakları

Piroliz prosesi, kömür dönüşüm proseslerinin (yanma, sıvılaştırma, gazlaştırma, koklaştırma vb.) başlangıç ve ortak aşamasıdır. Kömür dönüşüm proseslerinin tasarımında, reaktörlerin tasarımında kullanılan kömürün özelliklerinin belirlenmesi özellikle de piroliz davranışının belirlenmesi oldukça önemlidir. Bu proseslerin daha iyi anlaşılması için de piroliz prosesin ayrıntılı olarak incelenmesi gerekir. Çünkü piroliz kömürü daha yüksek kaliteli yakıtı yükseltmenin doğru yaklaşımları olan bu proseslerde ve sonraki aşamalarında önemli bir etkiye sahiptir. Kömür bir fırına girdiği zaman önce fırında bulunan sıcak gazlar tarafından kurutulur. Bir dizi karmaşık fiziksel ve kimyasal prosesler yaklaşık olarak 350°C sıcaklıkta yavaş yavaş başlar ve sıcaklık 700°C'den sonra hızlanır. Pirolizden sonra oluşan ürünlerin bileşimi, piroliz sırasında sıcaklığa, basınca ve gaz bileşimine bağlıdır. Piroliz ile elde edilen ürünler ise şunlardır (Şekil 5):

- CO, CO₂, H₂, H₂O, CH₄ gibi hafif gazlar
- Ağır inorganik ve organik moleküllerden oluşan aşındırıcı ve viskoz bir sıvı olan katran
- Başlıca karbon esaslı katı ürün, char



Şekil 8. Kömürün pirolizi ve oluşan ürünler

Kömür pirolizinin kimyası, hafif gaz türleri üretmek için bireysel fonksiyonel grupların ayrışmasını ve katran olarak gelişebilen daha küçük parçalar üretmek için makromoleküler ağın ayrışmasını içerir. Bağların ayrışması, kırılması, çapraz bağlama, hidrojen transferi, ikame reaksiyonları, uyumlu reaksiyonlar vb.'nin karmaşık bir procestir. Üretilen hafif türlerin kütle taşıma süreçleri şunları içerir: ayrışan katı veya sıvı içinde difüzyon, buharlaşma ve gaz fazı difüzyonu ve basınç - tahrikli konvektif taşıma. Taşıma, gözenekler içinde, kabarcık hareketi veya her ikisinin kombinasyonu ile gerçekleşebilir. Sıcaklık, pirolizi etkileyen en önemli parametre olduğundan, kömür pirolizini üç ana sıcaklık bölgesine ayırmak faydalı olabilir.

Kömür pirolizi, kömürün yapısına bağlı olmakla beraber genellikle üç sıcaklık bölgesine ayrılarak incelenebilir. <300°C, 300–600°C ve 600–800°C olmak üzere üç sıcaklık aralığında gerçekleşen çeşitli kimyasal reaksiyonlarla ilişkili üç aşamalı bir süreçle tanımlanmaktadır. Piroliz işleminin bu aşamalarında farklı ürünler elde edilmektedir.

1. Aşama: Düşük sıcaklık bölgesi (<300°C); Kömür yapısında bulunan nemin uzaklaşması, birincil pirolizden önce hidrojen bağlarının bozulması ve bazı uçucu bileşenlerin kömürü terk etmesinden oluşur.

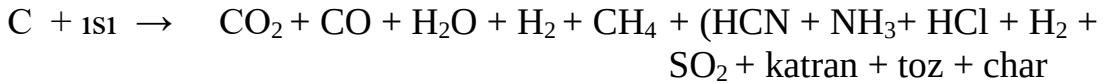
2. Aşama: Birincil piroliz bölgesi (300-600°C); Bu bölgenin sıcaklık aralıkları kömürün doğasına bağlı olmakla beraber 400-700°C arasında da gösterilebilir. Bu bölgeye birincil piroliz denilmektedir. Bu bölgede zayıf bağlar kırılarak moleküler bozunmalar oluşur. Bozunan yapılar, farklı yapılardan hidrojeni ele geçirerek böylece aromatik hidrojen konsantrasyonunu arttırabilmekte ve katran olarak char' dan ayrılabilir. Ayrıca

fonksiyonel gruplar başta CO₂, hafif alifatik yapılar, CH₄ ve H₂O olmak üzere diğer gazları salmak için bozunmaktadırlar.

3. Aşama: İkincil piroliz bölgesi (600-800°C); Bu sıcaklık bölgesi daha yüksek sıcaklıklara hatta 1000°C'ye kadar çıkabilmektedir. Bu bölgede gerçekleşen reaksiyonlar esas olarak CO ve H₂'nin oluşumunu ve karbon matrisinin yoğunlaşmasını göstermektedir.

Piroliz işlemi boyunca, kömürün yapısı gaz halindeki bileşikler, katran ve katı bir kalıntı (char) üretmek için sıcaklığın etkisiyle bozunmaktadır.

Piroliz boyunca oluşan temel reaksiyonlar aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Kömürden elde edilen ürünlerin bileşimleri ve konsantrasyonları kullanılan kömürlerin rankına ve uygulanan işlemlere göre değişiklik göstermektedir (Zhang vd. 2016). Linyitlerde katran oluşumu daha düşüktür ve gaz ürün oluşumu daha yüksektir. Bitümlü kömürlerde ise katran oluşumu linyitlere göre oldukça fazladır ve sıcaklık artışıyla (700°C'nin üzerinde) artmaktadır. Piroliz işlemiyle bitümlü kömürlerde kütle kaybının %50-80'ini katranın oluşturduğu geri kalanının ise hidrokarbon gazları, su ve reaksiyona girmemiş kömürden oluştuğu belirtilmektedir (Wu vd. 2015).

Pirolizi etkileyen faktörler

Kömürün pirolizini etkileyen faktörler çeşitli ve karmaşık olmasına rağmen, kömürün kendisinin bileşiminin yanında bu faktörler nihai ürünü ve uçuculaşma sürecini de etkilemektedir. Bu faktörler şu şekildedir:

Piroliz sıcaklığı: Piroliz prosesinde ürün oluşumu üzerinde sıcaklık en etkin faktördür. Sıcaklığın etken bir faktör olmasının yanında piroliz boyunca oluşan uçucuların bozunma reaksiyonları da prosesi etkileyecektir. Genel olarak, 400°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda organiklerin etkili bir şekilde parçalanması olmadan arzu edilen ürün verimine (özellikle sıvı ürünler için) ulaşamaz. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıklarda uçucuların ikincil reaksiyonlarını da teşvik edebilir. Birincil ve ikincil reaksiyonların sıcaklık üzerindeki rekabeti nedeniyle, uçucu madde miktarı ve bileşimi bu durumdan çok etkilenir (Wu vd, 2015).

Isıtma hızı ve tane boyutu: Mikrodalga destekli ısıtma dışında ısı, parçacığın dışından içine akmaktadır. Bu iki parametre beraber ısı transferinin verimi üzerinde etkindir. Buna göre yüksek ısıtma hızlarında ve sıcaklıklarda, kısa/orta sürelerde maksimum gaz ürün verimi elde edilirken düşük sıcaklıklarda maksimum sıvı ürün elde edilmektedir. Düşük ısıtma hızlarında ise düşük sıcaklıklarda ve uzun piroliz sürelerinde sıvı ve katı ürün verimleri birbirine

benzemektedir, gaz ürün verimi ise düşmektedir. Yüksek sıcaklıklarda ise gaz ürün verimi, katı ve sıvı ürüne göre biraz daha fazladır (Bridgwater vd. 2002).

Tane boyutunun artışı kömürün yüzeyinden merkezine doğru gerçekleşen ısı transferini zorlaştıracaktır. Bunun sonucu olarak ikincil reaksiyonların oluşma ihtimalini de artıracaktır. Bu nedenle, hızlı ısıtma için küçük parçacıklar tercih edilir, ancak küçük parçacıkların reaksiyon yatağında birikmesi muhtemelen basınç düşüşünü artıracak ve buharlaşmayı engelleyecektir (Nie et. al, 2017)

Atmosfer: Genel olarak N_2 , He ve Ar gibi inert bir ortam tercih edilir. Kullanılan atmosfer ortamının oluşacak ürün miktarı üzerinde çok etkileri vardır. Elde edilen gaz, katı ve hatta sıvı ürün bileşiminde ve veriminde H_2 , CO ve CH_4 gibi gazların kullanımının farklı sonuçları vardır. Özellikle H_2 atmosferi katran veriminin artırmakta ve N_2 'ye göre daha fazla doymuş madde oluştuğu tespit edilmiştir. Örneğin katran verimi üzerinde CO_2 ortamının etkin olduğu bilinmektedir. CH_4 atmosferindeki katranlar, diğer atmosferdekilere kıyasla nispeten daha düşük fenol içeriğine sahiptir. CO'nin piritik sülfürü COS olarak oluşturmaya teşvik ettiği; CH_4 ve CO_2 gibi ortamların $600^\circ C$ 'nin altındaki sıcaklıklarda kükürt içeren gazların oluşumunu engellediği; ancak daha yüksek sıcaklıklarda sırasıyla COS ve H_2S oluşumunu desteklediği ve H_2 'nin, özellikle H_2S olarak, gaz halindeki ürüne kükürt transferini teşvik ettiği anlaşılmıştır. Aktif gazın getirdiği etki mekanizmasına göre, aktif gaz yoğunlaşmadan kaynaklanan uçucu parçaları stabilize etmek için yeni radikaller üretmektedir ve bunun da sıvı ürünlerin verimini ve kalitesini artırdığını kabul edilmektedir (Nie et. Al, 2017).

Katalizör: Geleneksel kömür piroliz teknolojileri kullanımında düşük karbon dönüşümü, yüksek oksijen ve ağır bileşen içerikli (kaynama noktası $360^\circ C$ 'den yüksek) katran oluşumu, char partiküllerinin katrandan ayrılma zorlukları gibi problemlerle sıklıkla karşılaşmaktadır.

Günümüzde temiz kömür teknolojilerinin kömürden daha etkili bir şekilde faydalanılması amacıyla katalitik piroliz işlemi popülerlik kazanmıştır. Böylelikle yüksek karbon dönüşümlü piroliz ürünlerini iyileştirmek, özellikle uygun maliyetli ve çevre dostu bir katalizör geliştirmek için arzu edilen bir teknoloji haline gelmiştir. Katalitik piroliz, kömürün reaktivitesini artırabilir ve tam gazlaştırma için gerekli reaksiyon sıcaklığını azaltabilir. Bu nedenle, daha düşük üretim maliyetleri için katalitik piroliz prosesinin geliştirilmesi faydalı olacaktır. Son zamanlarda eklenen metalik katyonların kömürün katalitik pirolizi veya gazlaştırılması üzerindeki etkileri geniş çapta araştırılmıştır [Ding et al. 2015].

Kömürün pirolizinde kullanılan katalizörler genellikle alkali, toprak alkali metalik bileşikler, geçiş metalik bileşikler, doğal mineraller (zeolit vb.) ve kömürdeki mineral

maddeleri içermektedir. Na_2CO_3 ve K_2CO_3 gibi alkali metal karbonatların kömür pirolizi sırasında gaz verimini iyileştirebileceği, katran verimini ise azaltabileceği gösterilmiştir. Na_2CO_3 'ün kömür pirolizi ve gazlaştırma yoluyla kimyasallar üretmek için potansiyel olarak üstün bir katalizör olduğunu belirtilmektedir. Bu arada, demir bazlı katalizörler, düşük fiyatı, elverişli çevresel özellikleri ve hidrojenasyon reaksiyonları için daha iyi katalitik aktivitesi nedeniyle kömür pirolizinde ve gazlaştırmada yaygın olarak kullanılmaktadır. Çalışmalar, Fe_2CO_3 katalizörünün demir oksitlere ayrışabileceğini ve daha sonra kömür pirolizi sırasında 719°C 'nin üzerinde demir ve demir karbüre indirgenebileceğini göstermiştir. Bununla beraber Fe_2CO_3 , hidrokarbonların çoğunun 900°C 'de ayrışmasına yardımcı olmaktadır, fakat az miktarda CH_4 üretmektedir. Bu durum kömürden sıvı yakıt üretiminde ön planda tutulmaktadır (Xu vd. 2018, Zarnegar 2018).

Kompozit katalizörlerin kullanımının da reaksiyon hızlarını artırdığı ve arzu edilen ürünlerin üretim oranlarını iyileştirme potansiyeline sahip oldukları görülmektedir. Kompozit $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{CO}_3$ katalizörlerini kullanarak H_2/CO ve katran verimlerinin seçiciliğinde değişiklikler, artan dönüşüm oranı ile piroliz ve gazlaştırma verimliliğinde iyileştirmeler gibi bazı avantajlar beklenebilir. Bu amaçlarla, kompozit $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{CO}_3$ katalizörlerinin kullanımı ile kömürün piroliz kinetiği bilgisi dikkatleri çekmektedir. Son yıllarda, kömür gazlaştırma sıcaklığını düşürmeyi amaçlayan katalitik kömür gazlaştırma teknolojisi için çok sayıda araştırma yapılırken kömürün katalitik gazlaştırılması sırasında kömürün piroliz davranışı da değişmektedir. Öztaş ve Yürüm (2000), vitrinitçe zengin Zonguldak bitümlü kömürü ve asitle yıkanmış kömürlerin düşük sıcaklık pirolizinde ($300\text{-}500^\circ\text{C}$, ısıtma hızı $50^\circ\text{C}/\text{dk}$) organik madde dönüşümüne mineral maddenin etkilerini araştırmıştır. Demineralize ve ham kömürün karbon dönüşümlerinin sırasıyla %23,8 ve %36,5 olduğunu, bu da kalsiyum, demir ve magnezyum katyonlarının piroliz sırasında katalitik etkilere sahip olduğunu göstermiştir.

Liu vd. (2004) inorganik maddenin (CaO , K_2CO_3 ve Al_2O_3) kömür pirolizinin reaktivitesi ve kinetik özellikleri üzerindeki etkisini $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında $110\text{-}800^\circ\text{C}$ arasında $30\text{ mL}/\text{dk}$ N_2 akışı altında termogravimetrik analiz cihazında araştırmıştır. Liu vd. (2004) her üç inorganik malzemenin kömür pirolizinin reaktivitesi üzerinde katalitik etkilere sahip olduğu ve bu etkilerinin sıcaklık bölgesi ve kömür türleri ile yakından ilişkili olduğu sonucuna varmıştır.

Zonguldak bitümlü kömürü HCl ile muamele edilmiş kömür ve HCl-HF ile muamele edilmiş kömür numuneleri katalizör olarak ZnCl_2 , NiCl_2 , CoCl_2 , CuCl_2 ve $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_4$ inert bir atmosferde çeşitli sıcaklık ve zaman koşullarında piroliz edildi. Organik maddenin dönüşümü hesaplandı. FTIR tekniği ile alifatik hidrojendeki değişim ve aromatik yoğunlaşma derecesi

sıcaklık, zaman ve katalizör tipinin bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Farklı deney koşullarında elde edilen kömürlerin hacimsel şişme oranları piridin şişirme tekniği kullanılarak ölçülmüş ve kömürlerin makro moleküler ağındaki çapraz bağlanmanın boyutu incelenmiştir. Katalizörler ile çapraz bağlanmanın arttığı bulunmuştur (Öztaş ve Yürüm 2000).

Başka bir çalışmada AAEM (alkali ve toprak alkali) türlerinin piroliz sırasında mükemmel katalizörler olarak da görev yapabileceği belirtilmektedir [Quyn *et al.* 2003]. Na iyonunun kömürdeki katalitik aktivitesi, onun içindeki dağılımına ve kimyasal formlarına bağlı olacağı da ifade edilmektedir. Buna göre NaCl formunda yüklenen Na, Na₂CO₃ gibi diğer formlarda yüklenen Na kadar katalitik olarak etkili olmadığı da söylenmektedir.

Kömürlerin piroliz davranışı ve kinetiği hakkında kapsamlı bilgi, piroliz sisteminin uygun şekilde tasarlanması ve işletilmesi için gereklidir. Termogravimetrik (TG) analiz, kömürün pirolitik özelliklerini ve kinetiğini araştırmak için çok güçlü bir araçtır. Katı gazların buharlaştırılmasının her zaman temel bir adım olduğu göz önüne alındığında, ana piroliz işleminin kimyasal bileşimi, pirolitik ve kinetik özelliklerinin analizi, termokimyasal dönüşüm ünitelerinin etkili tasarımı ve çalışması için çok önemlidir. Temel piroliz işleminin kimyasal bileşimi, pirolitik ve kinetik özelliklerinin analizi, termokimyasal dönüşüm ünitelerinin etkili tasarımı ve çalışmasında termogravimetrik analizden sıklıkla faydalanılmaktadır.

Termogravimetrik analiz

Termogravimetrik analiz veya termal gravimetrik analiz (TGA), bir numunenin kütlesinin sıcaklık değiştikçe zamanla ölçüldüğü bir termal analiz yöntemidir.

Bu ölçüm ile faz geçişleri, absorpsiyon ve desorpsiyon gibi fiziksel olayların yanı sıra kemisorpsiyon, termal bozunma ve katı-gaz reaksiyonları (örn. oksidasyon veya indirgeme) dahil olmak üzere kimyasal olaylar hakkında da bilgi sağlar.

Üç tip termogravimetrik ölçüm vardır. Bunlar:

1. İzotermal veya statik termogravimetri: Bu teknikte numune ağırlığı, sabit sıcaklıkta zamanın fonksiyonu olarak kaydedilir.

2. Quazistatik termogravimetri: Bu teknikte numune, artan sıcaklık serilerinin her birinde sabit ağırlığa kadar ısıtılır.

3. Dinamik termogravimetri: Bu teknikte numune sıcaklığı önceden belirlenmiş bir şekilde genellikle doğrusal bir hızla değişen bir ortamda ısıtılır. Genellikle bu tür daha çok kullanılır.

Termogravimetrik analizde, numune belirli bir ortamda (hava, N₂, CO₂, He, Ar, vb.) kontrollü oranda ısıtılır. Maddenin ağırlığındaki değişiklik, sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Sıcaklık bilinen bir süre boyunca sabit bir oranda artırılır. maddenin başlangıç ağırlığı ve ağırlıklardaki değişimler, farklı zaman aralıklarında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Bu ağırlık değişiminin sıcaklığa karşı grafiğine termogravimetrik eğri veya termogram denir. Sonuçlar, sıcaklık veya zamana karşı kütle değişimi grafiğiyle gösterilir.

Genellikle bir TGA ekipmanı, numunenin ağırlığının sürekli ölçümü için oldukça hassas bir terazi (bir mikro terazi), numune tutucuyu çevreleyen bir fırın ve gaz (gereksinime göre inert veya reaktif) sağlamak için bir arındırılmış gaz sistemi oluşturur. Fırın, aynı zamanda ölçüm verilerini (numune sıcaklığı v/s ağırlığı) toplayan bir bilgisayar tarafından kontrol edilir. Terazi, numunenin ağırlığındaki bir değişikliğin orantılı bir elektrik sinyali üreteceği şekilde kalibre edilir. Daha sonra bir veri işleme sistemi bu elektrik sinyalini toplar ve bunu ağırlık veya ağırlık kaybına dönüştürür ve ardından termal eğrinin y ekseninde çizilir.

Terazi ve fırının iki olası konfigürasyon modu bulunmaktadır. Bunlar dikey fırın ve yatay fırın konfigürasyonlarıdır. Her ikisi de sıcaklık artışıyla birlikte sapmadan muzdariptir. Dikey konfigürasyon, gazın yoğunluğundaki sıcaklığa bağlı değişim olan buoyancy (kaldırma kuvveti) etkisinden muzdariptir. Oysa bu kaldırma kuvveti etkilerini azaltmak için tasarlanan yatay konfigürasyonda ise numuneyi teraziye bağlayan çubuğun ağırlığındaki değişimi yansıtır.

Literatürde yanma, piroliz, gazlaştırma gibi kömür dönüşüm proseslerinin termal analiz yardımıyla incelenmesi oldukça popülerdir

Termogravimetri, katı malzemelerin termal değişimini ölçerken buradan elde edilen veriler ile kinetik analize geçilebilir. Kinetik analiz için iki tür model geliştirilmiştir;

- Modele dayanan (model-fitting)
- Modele dayanmayan (model-free)

Model-fitting yönteminde öncelikle bir reaksiyon mekanizması varsayılır ve TGA verilerine uygulanır. En uygun reaksiyon modeli daha sonra regresyon uyumuna göre seçilir. Oysa model-free yöntemlerinde herhangi bir reaksiyon modeli varsayılmaz ve formüle edilen matematiksel ilişkilerden kinetik bilgi çıkarılır ve bir reaksiyon mekanizması varsayılmadan kinetik parametreler hesaplanır.

Kinetik tahminler, kinetik analizin en önemli pratik uygulamasıdır. Kinetik analizin amacı, proses hızını, sıcaklık, dönüşüm derecesi vb. gibi değişkenlere göre parametrelendirmektedir. Parametreleştirme, değişkenlerin işlem hızı üzerindeki etkisini

tanımlayan denklemleri değerlendirerek başarılr. Örneğin, sıcaklık ve dönüşüm açısından parametrelendirme, herhangi bir istenen sıcaklıkta ve/veya dönüşüm derecesinde proses kinetiğini nicelleştirmek için yeterli olması gereken kinetik üçlünün belirlenmesi ile gerçekleştirilebilir. Teknik zorluklar, maliyetler ve/veya zaman kısıtlaması nedeniyle belirlemeyen ölçülemeyen sıcaklıklarda, kinetik ifadelerden yardım alınarak ihtiyaç duyulan parametrelere geçiş yapılabilir.

Termal analiz ile kinetik verilerin tayininde ICTAC-2000 (11th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry) protokolü temel alınarak basit ve yaygın yöntemler tercih edilmektedir (Maciejewski, 2000; Brown, 2000; Vyazovkin, 2000; Burnham, 2000).

Kinetik teori

Katı hal heterojen reaksiyonlar için dönüşüm hızı, $(d\alpha/dt)$ sıcaklıktan bağımsız dönüştürme fonksiyonu $f(\alpha)$ ve sıcaklığa bağılı sabit $k(T)$ ile doğrusal olarak değişir ve aşağıdaki gibi ifade edilir

Reaksiyon hızı;

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (1)$$

α ise t sürede reaksiyona girmiş maddenin dönüşüm oranıdır.

$$\alpha = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_\infty} \quad (2)$$

şeklindedir. Hız sabitinin sıcaklığa bağımlılığı genellikle Arrhenius denklemi ile açıklanır. Verilerin matematiksel olarak açıklanması üç kinetik parametre aracılığıyla gerçekleşir: Aktivasyon enerjisi (E), üstel faktör (A) ve dönüşüm fonksiyonundaki kinetik model cebirsel ifadesi $\alpha(f(\alpha))$ belirtilir. $f(\alpha)$ reaksiyon mekanizmasını gösteren bir fonksiyon, k ise Arrhenius ifadesindeki spesifik hız sabitidir. Buna göre Arrhenius hız eşitliği aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

Aynı zamanda ısıtma hızı (β) ise;

$$\frac{dT}{dt} = \beta \quad (4)$$

Eşitlik 1’de ifadeler yerine yazılırsa

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) \cdot \left(\frac{dT}{dt}\right) = kf(\alpha) \quad (5)$$

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot dT \quad (6)$$

Elde edilir. İfade integre edilirse:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (7)$$

$g(\alpha)$ sıcaklık integrali olarak adlandırılan yeni bir fonksiyondur ve analitik bir çözümü yoktur.

$x=E/RT$ yazılarak $\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT$ değeri $\frac{E}{R} \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \left(\frac{E}{R}\right) P(x)$ 'ye dönüştürülerek aşağıdaki eşitlik yazılır:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{EAP(x)}{R\beta} \quad (8)$$

Literatürde $P(x)$ değerlendirilmiş x 'in $20 \leq x \leq 60$ aralığında $P(x)$ 'in $\log(P(x)) = -2,315 - 0,4567x$ olabileceğini vurgulanmıştır (Doyle, 1962).

Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) metodu

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left[\frac{AR}{E} \right] - \frac{E}{RT} + \ln \frac{df(\alpha)}{d\alpha} \quad (9)$$

ifadesini kullanır. $\ln \beta/T^2 - 1/T$ grafiğinin eğiminden aktivasyon enerjisini hesaplamaktadır (Kissinger, 1956; Akahira, Sunose, 1971).

Flynn–Wall–Ozawa (FWO) metodu

$$\ln(\beta) = \ln \left(\frac{AE}{g(\alpha)R} \right) - 5,331 - 1,052 \left(\frac{E}{RT} \right) \quad (10)$$

denklemini kullanır. $\ln\beta - 1/T$ grafiklerinin eğimlerinden aktivasyon enerjileri hesaplanmaktadır (Flynn, J., Wall, L. 1966; Ozawa, T. 1965).

Ortega metodu

Reaksiyonun mekanizması, Ortega (1996) tarafından önerilen yöntemden tahmin edilebilir. Kinetik parametreleri (aktivasyon enerjisi) belirlemek için Eşitlik 11'i kullanır.

$$\ln(g(\alpha)) = \ln \left(\frac{AE}{\beta R} \right) - 5,331 - 1,052 \left(\frac{E}{RT} \right) \quad (11)$$

Tez çalışmamızda kömür örneklerinin pirolitik bozunmasının kinetik analizi için Ortega (model-fitting), KAS ve FWO (model-free) ifadeleri kullanılmıştır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışma Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarında, kimyasal analizler DAYTAM' da (Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi) ve Termal analiz deneylerinden TG-FTIR analizleri ise ODTÜ Merkez Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Kömür, Erzurum Oltu (Umutbaca)'dan temin edilmiştir. İri taneli örneklerimiz laboratuvar tipi çeneli kırıcıda kırılmıştır. Daha sonra bilyalı değirmende öğütülmüş ve ASTM standart elekleri ile tane boyutlarına göre sınıflandırılmıştır. Çalışmamızda 125-250 µm tane boyutundaki örneklerle çalışılmıştır. Bu Kömür örnekleri, havadaki nem ve oksijenden etkilenmemesi için uygun torbalarda ve vakumlu desikatörde tutulmaktadır. Kömürün elementel ve kaba analizleri ASTM 5142-04'ne uygun olarak yapılmıştır. Örneklerin elementel ve kaba analiz sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. Elementel analiz LECO CHNS 932 marka cihazda gerçekleştirilmiştir.

Tablo 1. Umutbaca Kömürünün Elementel ve Kaba Analizi

% Kütle	
<i>Kaba Analizler</i>	
Nem	4.84
Kül	17.33
Uçucu madde	37.39
Sabit Karbon	40.44
<i>Elementel Analizler</i>	
C	62.46
H	5.04
N	1.37
S	0.55
O	8.41

Na₂O ve CaO 'li Kömür Örneklerinin Hazırlanması

Kömürün katalitik pirolizini gerçekleştirmek için Na₂O ve CaO tuzları kullanılmıştır. Tuzlar kömüre doğrudan ilave edildi, iyice karıştırılmıştır. Aşağıda gösterilen kütlece farklı oranlarda hazırlanan Na₂O ve CaO'li örneklerle çalışılmıştır. Örnek hazırlamada kütlece %1,

%2.5 ve %5 tuz içerecek şekilde miktarlar ayarlanmıştır. Elde edilen kuru örnekler desikatörde bekletilmektedir. Örneklerimiz aşağıdaki şekilde gruplandırılmıştır.

Na₂O’li örnekler

1. Örnek: ham kömür
2. Örnek: %1 Na₂O’li Kömür
3. Örnek: % 2.5 Na₂O Kömür
4. Örnek: % 5 Na₂O’li Kömür

CaO’ li örnekler

5. Örnek: % 1 CaO’li Kömür
6. Örnek: % 2.5 CaO’li Kömür
7. Örnek: % 5 CaO’li Kömür

Na₂O ve CaO’ li Kömürün Termal Analiz Cihazında Katalitik Pirolizi

Umutbaca kömürünün termal analiz cihazında katalitik pirolizi için bölüm araştırma laboratuvarında bulunan NETZSCH STA 409 PC Luxx marka cihaz kullanılmıştır. Hazırlanan örnekler yani ham kömür (karşılaştırma için), Na₂O’li ve CaO’ li kömürler termogravimetrik analiz cihazında yaklaşık 20 mg kadar alınarak örnek kabı (pan) içerisine yerleştirilmiştir. TG-DTG/DSC analizi azot ortamında (90 ml/dak besleme hızı) ve oda sıcaklığından 800°C’ye kadar 2.5, 5, 10°C/dak gibi farklı hızlarda gerçekleştirilmiştir. Örneklerin piroliz davranışı için TG-DTG/DSC profillerinden gerekli olan ve kömürün pirolitik davranışı hakkında bilgi veren sıcaklıklar elde edilmiştir.

Bununla beraber Umutbaca kömürünün hem katkısız hem de Na₂O ve CaO’ li katalitik piroliz olayını daha ayrıntılı bir şekilde inceleyebilmek için örneklerin yapısal analizleri yapılmıştır. Bu amaçla belirli miktarlarda alınan örnekler (Na₂O, CaO katkılı kömürler ve ham kömür) 200, 400, 600 ve 800°C gibi farklı sıcaklıklarda inert (N₂) atmosferde 2 saat piroliz edilmiştir. Piroliz olmuş kömürlerin yapısal analizleri FTIR, SEM ve BET cihazlarında yapılmıştır.

TG-FTIR analizi

Termogravimetrik ölçümler Perkin Elmer STA 8000 Termogravimetrik Analiz & Spektrum 1 FT-IR Spektrometre cihazında yapıldı. TG-FTIR analizi, piroliz işlemi sırasında önemli ve dikkate değer gaz ürünlerini ve bunların salınma sıcaklıklarını belirlemek için gerçekleştirildi. Deneyler, oda sıcaklığından 1000°C’ye nitrojen atmosferi altında 10°Cmin⁻¹ ısıtma hızında yapıldı. Gazlar TG cihazından FTIR cihazına bir hat boyunca gönderilmiş ve

gazların FTIR spektrumları belirlenmiştir. Gazların spektrumları 4000 ila 500 cm^{-1} arasında kaydedilmiştir.

Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM; Scanning Electron Microscope), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), malzemelerin yüksek büyütme ve çözünürlüklerde yüzey ve yüzeye yakın analizlerinde yaygın olarak kullanılan hassas ve güçlü bir görüntüleme tekniğidir.

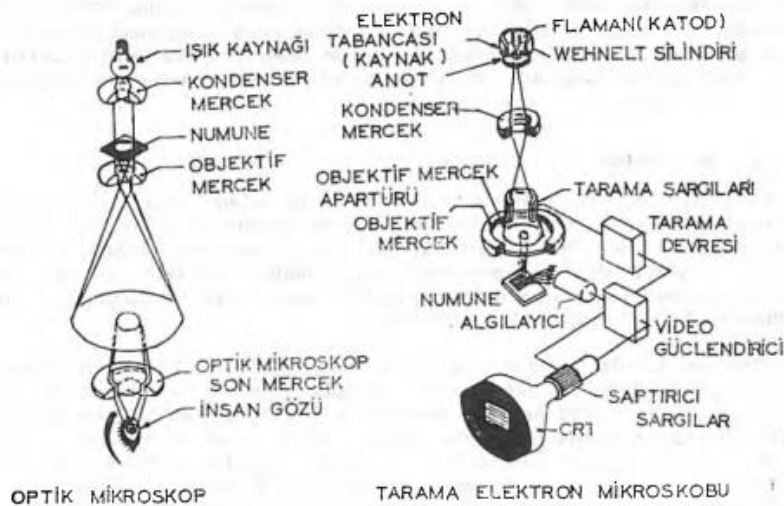
Pratik ve kullanışlı bir analiz olan SEM, çeşitli endüstrilerde ve sektörlerde geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir. Hem sentez hem de doğal malzemeleri analiz edebilir.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), numunenin yüksek çözünürlüklü büyütülmüş iki boyutlu görüntülerini oluşturmak için odaklanmış ve yüksek enerjili bir elektron ışını kullanır. Bu amaçla, elektron ışını katı numunenin yüzeyinin seçilen bir kısmına yönlendirilir. Işının elektronları ile numune arasındaki etkileşim çeşitli sinyallerin üretilmesine neden olur. Bu sinyaller kaydedilir ve dijital formatta görüntüler üretmek için daha fazla işlenir. Numunenin içyapısı, numunenin dış dokusu, maddelerin kimyasal bileşimi ve numuneyi oluşturan elementlerin yönü ve düzeni hakkında bilgi ortaya çıkarmak için kullanılabilir.

Bu analiz için Zeiss Sigma 300 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

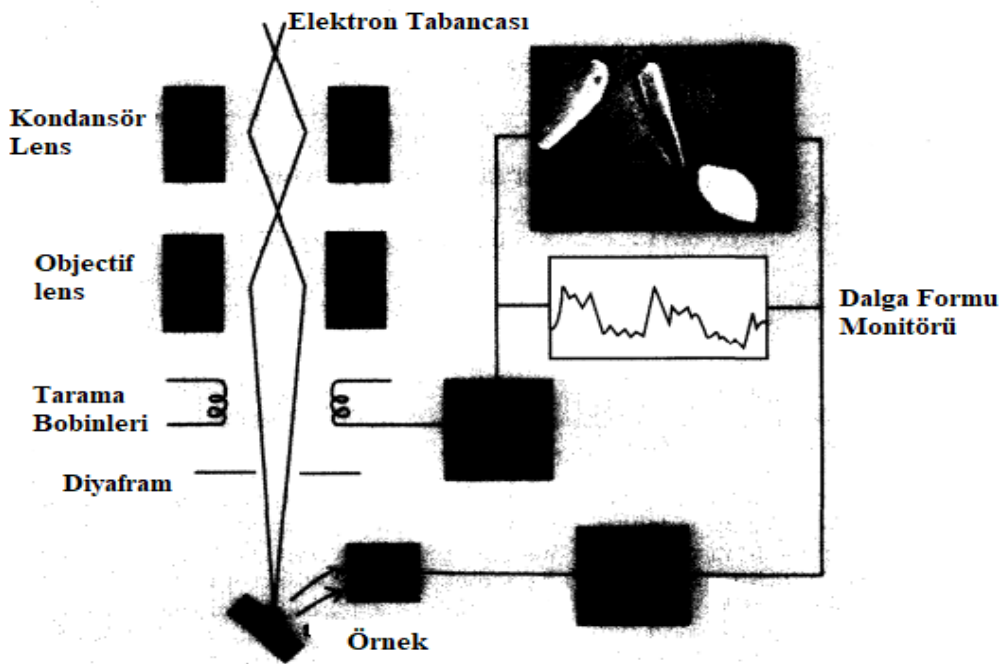
SEM' in Genel Dizaynı

Tarama elektron mikroskobunda ve optik mikroskopta görüntü oluşumu şekilde şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 9. SEM cihazı şematik gösterimi

Şekilde görüldüğü gibi taramalı elektron mikroskobu 3 ana bölümden oluşmaktadır. Bunlar; optik kolon, numune odacığı ve elektronik donanımdır. Mikroskopun optik kolonu içinde elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektron numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilim uygulandığı anot plakası, demeti toplamak ve yönlendirmek için kullanılan kondansör ve objektif mercekleri ve numunenin yüzeyini taramak için tarama bobinleri bulunmaktadır. Numune odacığı optik kolonun açıldığı kısım olup üç boyutla hareket eden numune kızıağı algılayıcılardan oluşur. Mikroskopun elektronik bölümü Flaman akımı, mercek akımı ve uyarma gerilimini kararlı tutarak demet ve numune etkileşimi arasındaki oluşan sinyalleri algılayan algılayıcılardan gelen sinyalleri işleyerek numunenin farklı özelliklerini yansıtan görüntünün oluşumunu sağlayan son kısımdır (Erdin 1987).



Şekil 10. Bir taramalı elektron mikroskopunun ana bileşenleri (Goodhew vd., 2000)

Kullanım Alanları

Medikal kullanım: Kan, doku örneklerini ya da hastalığa neden olan etkenleri belirlemede, ilaç verilen ve verilmeyen hastalar arasındaki farkı bulmaya ve etkilerin belirlenmesinde kullanılır.

Adli tip: Metal parçaları, boya ve mürekkep gibi malzemelerin kıyaslanmasında, saç, iplik gibi delillerin incelenmesinde kullanılabilir.

Bilimsel Araştırmalar: Biyologlar tarafından bitki ve hayvan dokularını incelemek, kimyagerler tarafından ise mikroskopik kristalleri incelemek, metal, plastik, seramik gibi malzemelerin yapısını incelemek amacıyla birçok bilimsel araştırmalarda kullanılır.



Şekil 11. Taramalı elektron mikroskobu

Fourier transform infrared spektrometresi (FT-IR)

FT-IR, titreşim spektroskopisi kategorisine ait bir tekniktir ve numunedeki kimyasal bağların veya fonksiyonel grupların varlığı hakkında değerli bilgiler sağlar. Yüksek hassasiyeti, çok yönlülüğü ve tahribatsız doğası nedeniyle organik ve inorganik bileşiklerin karakterizasyonu ve tanımlanmasında önemli bir araçtır. Katı, sıvı veya gaz halindeki maddelerin kızılötesi absorpsiyon veya emisyon spektrumları elde edilebilir. FT-IR ile organik bileşiklerin kalitatif ve kantitatif analizleri yapılabilir aynı zamanda moleküler yapı, kimyasal bağ ve moleküler ortam hakkında spesifik bilgiler sağlar. Ayrıca uçucu sıvıların analizleri de yapılabilmektedir. En çok 2.5-25 μm dalga sayısı 4000-400 cm^{-1} arasındaki kırmızı ötesi bölgesindeki spektrumlar daha çok tercih edilmektedir.

Tez çalışmamızda Bruker VERTEX 70v marka cihaz kullanılmıştır.

Çalışma prensibi

IR radyasyonunun herhangi bir numune ile etkileşimine dayanır. Bir IR ışık demeti bir malzemeden geçtiğinde veya bir malzeme ile etkileşime girdiğinde, kızılötesi radyasyonun belirli frekansları, numuneyi oluşturan atomların moleküler titreşimleri tarafından emilir. Bu titreşimler, atomlar arasındaki bağların dipol momentindeki değişiklikler nedeniyle oluşur. FTIR tekniğinde numune, orta kızılötesi bölgeyi (tipik olarak 4000 ila 400 cm^{-1}) kapsayan geniş bir kızılötesi frekans aralığına maruz bırakılır.

Kızılötesi ışık numuneden geçer ve her frekansta emilen ışık miktarı bir detektör tarafından kaydedilir. Kızılötesi absorpsiyon spektrumu olarak adlandırılan sonuçta ortaya çıkan spektrum, numunenin moleküler bileşiminin benzersiz bir parmak izini gösterir. FTIR cihazı, interferograma Fourier dönüşümü gibi matematiksel teknikleri uygulayarak, onu

geleneksel bir kızılötesi spektroma dönüştürür; bu daha sonra numunede bulunan fonksiyonel grupları ve kimyasal bağları tanımlamak için analiz edilir ve yorumlanır.

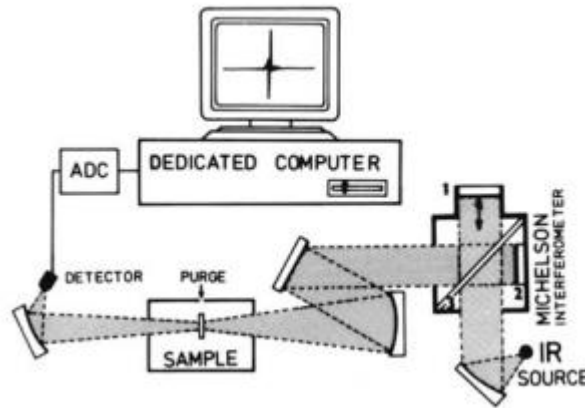
Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) katı, sıvı veya gazın kızılötesi absorpsiyon veya emisyon spektrumunu elde etmek için kullanılan bir tekniktir. FTIR spektrometresi, geniş bir spektral aralıkta aynı anda yüksek çözünürlüklü spektral verileri toplar. Bu, tek seferde dar bir dalga boyu aralığında yoğunluğu ölçen dağılım spektrometresine göre önemli bir avantaj sağlar. Fourier transform infrared (FTIR) spektroskopisi, organik bileşiklerin kalitatif ve kantitatif analizi için kullanılır ve moleküler yapı, kimyasal bağ ve moleküler ortam hakkında spesifik bilgiler sağlar. Dayanıklı, yüksek performanslı elmas ATR, yüksek kaliteli spektral veri toplama sağlar. Ayrıca uçucu sıvıların analizine de izin verir.

En çok 2.5-25 μm dalga sayısı 4000-400 cm^{-1} arasındaki kızılötesi bölgesindeki spektrumlar daha çok tercih edilmektedir. Bu analiz için Bruker VERTEX 70v marka cihaz kullanılmıştır.

Prensip ve Enstrümantal Teknikler

Önceden spektrumlar dispersif teknik olarak adlandırılan ızgara tipi veya prizma cihazları kullanılarak kaydedilmiştir. Son on yılda FT-IR ölçümleri laboratuvar çalışmaları için vazgeçilmez bir analiz haline gelmiştir.

FTIR spektroskopisi, yüksek hassasiyetin gerekli olduğu mikro analiz gibi özel alanlarda, özel yansıtma tekniklerinin kullanılmasını gerektiren sulu çözeltilerin veya karanlık, katı hal örneklerinin analizinde, nicel değerlendirmeye önem veren araştırmalarda ve analiz süresinin sınırlayıcı bir faktör olduğu deneylerde, örneğin proses veya kalite kontrol ölçümlerinde iyi bir şekilde uygulanabilir.



Şekil 12. Bir FTIR cihazının şematik gösterimi (Lin ve Dence, 1992)

Termal Analiz Cihazı (TGA)

Termogravimetrik analiz, termogravimetrik analizör olarak adlandırılan bir alet üzerinde gerçekleştirilir. Termogravimetrik analizde kütle, sıcaklık ve zaman temel ölçümlerdir, bu üç temele dayanarak analizde başka ölçümlerde gerçekleştirilir.

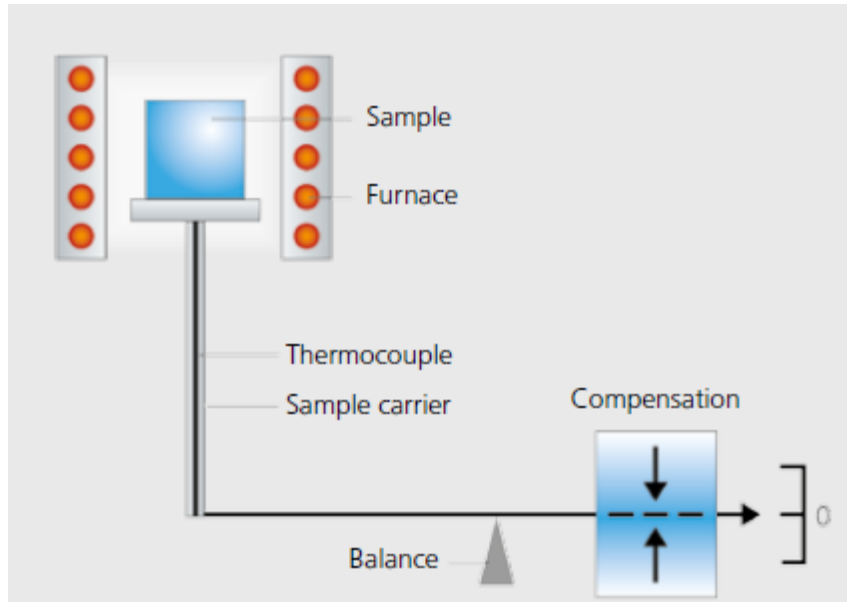
Termal analiz, bir maddenin kontrol edilen bir sıcaklık programına tabi tutulduğunda, maddenin fiziksel özelliklerinin sıcaklığa bağlı olarak nasıl değiştiğini inceleyen bir tekniktir. Bu analiz yöntemleri özellikle polimerler, alaşımlar, kil mineralleri, mineral kompleksleri, seramik malzemeler ve yakıtlar gibi çeşitli malzemelerin ürün kalitesini kontrol etmek amacıyla kullanılır (Kurt, 2014b).

TGA cihazı, izotermal ya da non-izotermal şartlara uygun bir fırının içine yerleştirilmiş bir numune kabı ve mikro ağırlık değişimini ölçen bir mikro-teraziden oluşur. Sıcaklık programı istenilen amaca uygun olarak düzenlenir; bunun için ya sabit bir hızda (non-izotermal) ya da sabit bir sıcaklıkta (izotermal) çalışılır.

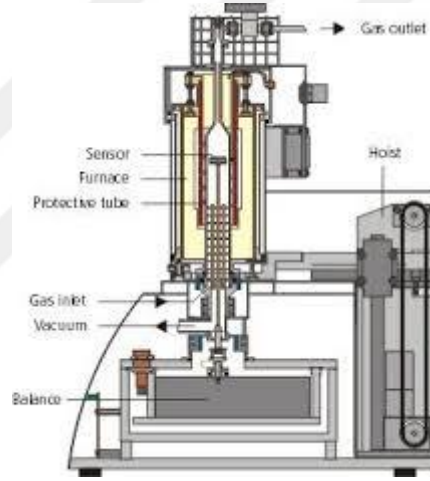
Termal reaksiyonlar, çeşitli atmosferler altında meydana gelebilir: bu yüzden TGA cihazında fırın içinde hava, vakum, inert gaz, oksitleyici/indirgeyici gazlar, aşındırıcı gazlar, sıvı buharları gönderilebilmekte aynı zamanda yüksek vakum, yüksek basınç, sabit basınç veya kontrollü basınç gibi çeşitli basınç ortamlarında çalışılabilmektedir.

Termal bir reaksiyondan toplanan termogravimetrik veriler, x ekseninde sıcaklık veya zamana karşı y ekseninde kütle veya kütle yüzdesine karşılık grafik edilir. Bu termogravimetrik eğrilere TGA eğrisi ya da termogram denir. TGA eğrisinin birinci türevi olan DTG eğrisi, (diferansiyel termal analiz) bozunma sıcaklıklarını daha iyi belirleyebilmek için çizilebilir.

Termoplastikler, termosetler, elastomerler, kompozitler, plastik filmler, lifler, kaplamalar, boyalar ve yakıtlar dahil olmak üzere polimerik malzemelerin incelenmesi için oldukça yararlı bir tekniktir. Bir TGA panında numune yüzey alanını maksimize etmek, sıcaklıkla ağırlık kaybının çözünürlüğünü ve tekrarlanabilirliğini artırır. Örnek ağırlığı, ağırlık kaybı ölçümlerinin doğruluğunu etkiler. Çoğu uygulamada genellikle 10-20 mg malzeme istenir ve uçucu malzemeler için 20-100 mg numune gerekir.



Şekil 13. Top-loading bir sistem için termogravimetrik analizin gösterimi



Şekil 14. NETZSCH STA 409 PC Luxx termogravimetrik analiz cihazı

TG-FTIR (EGA) analizi

Termal Analiz, katı veya sıvı organik ve inorganik maddelerin karakterizasyonu için uygun analizdir. Doğrudan numuneden veya termal işlem sırasında salınan gazların tanımlanması, yalnızca termal analizle gerçekleştirilemez, ancak Fourier – Transform - Infrared (FT-IR) spektroskopisi gibi bir spektroskopik yöntemin birleştirilmesi ile mümkün olabilir. IR spektroskopisi, yukarıda bahsettiğimiz çalışma prensibine göre çalışmaktadır. TG-FTIR kombinasyonunda termogravimetrik analizin sahip olduğu üstün yetenekler ve FT-IR spektroskopisinin tanımlama yetenekleri birleştirilerek oldukça güçlü bir analitik teknik elde edilir. FTIR analizi sayesinde maddenin termal bozunması sırasında belirli sıcaklıklarda açığa çıkan gazların ve uçucu bileşenlerin kalitatif ve kantitatif analizleri yapılarak daha geniş bilgiler elde edilir (Stuart, 2004).

Deneylerimiz Perkin Elmer Pyris 1 Termogravimetrik Analiz Cihazı' nda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 15. TG-FTIR

BET (Yüzey alanı ölçüm cihazı)

Brunauer–Emmett–Teller (BET) teorisi, malzemelerin yüzey alanını karakterize etmek için yüzey kimyası ve malzeme biliminde kullanılan temel bir tekniktir. BET yöntemi, gözenekli malzemelerin özelliklerini ve performansını anlamada çok önemli bir rol oynar ve yüzey alanı ve gözenekliliği hakkında değerli bilgiler sağlar.

Çalışma prensibi

BET analizi, gaz moleküllerinin katı bir yüzey üzerindeki fiziksel adsorpsiyonunu açıklamayı amaçlar. BET teorisi, spesifik yüzey alanını ölçmek için genellikle adsorbent (gazın bağlandığı malzeme) ile kimyasal olarak reaksiyona girmeyen adsorbat olarak adlandırılan bir gaz için geçerlidir. N₂ gazı, malzemenin yüzeyi belirlemede en çok kullanılan gazdır. Bu nedenle, standart BET analizi çoğunlukla N₂'un kaynama sıcaklığında (77 K) yapılır. Bununla beraber yüzey alanı ölçümleri ya da fiziksel adsorpsiyon deneyleri için argon, karbondioksit gibi gazlarda tercih edilebilmektedir. Adsorplanan gaz adsorbat, yüzey alanı ölçülen maddeye ise adsorbent denir. Adsorbentin ölçülen spesifik yüzey alanı, m²/g cinsinden verilir. BET analizi temel bilimler ve mühendislik alanlarında çoğunlukla maden, seramik, çimento ve beton, aktif karbonun adsorpsiyon kabiliyeti, katalizör karakterizasyonunu, gaz temizleyicilerin adsorpsiyon performansını analiz etmek ve nanomateryalleri incelemek için kullanılmaktadır.

Çalışmada BET Micrometrics 3 Flex marka cihaz kullanılmıştır.



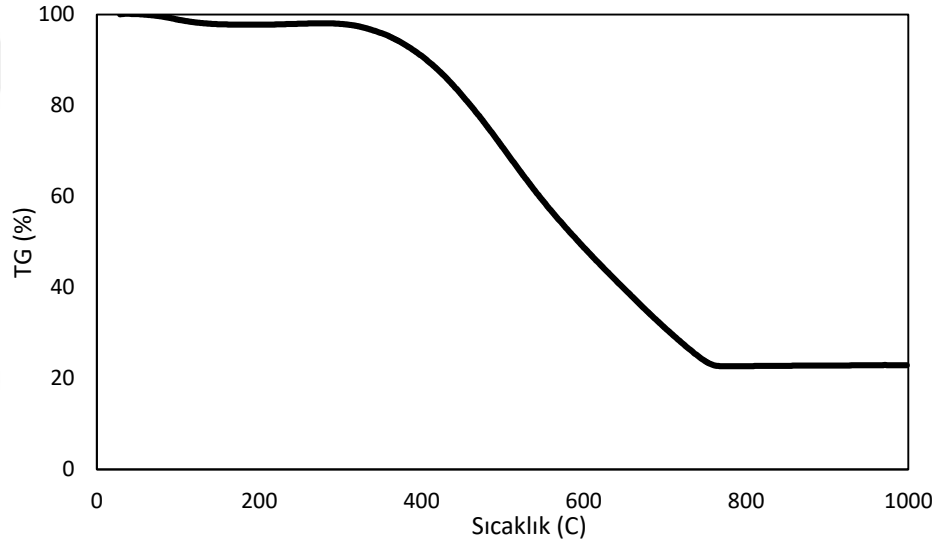
Şekil 16. BET Yüzey alanı ölçüm cihazı

ARAŞTIRMA BULGULARI

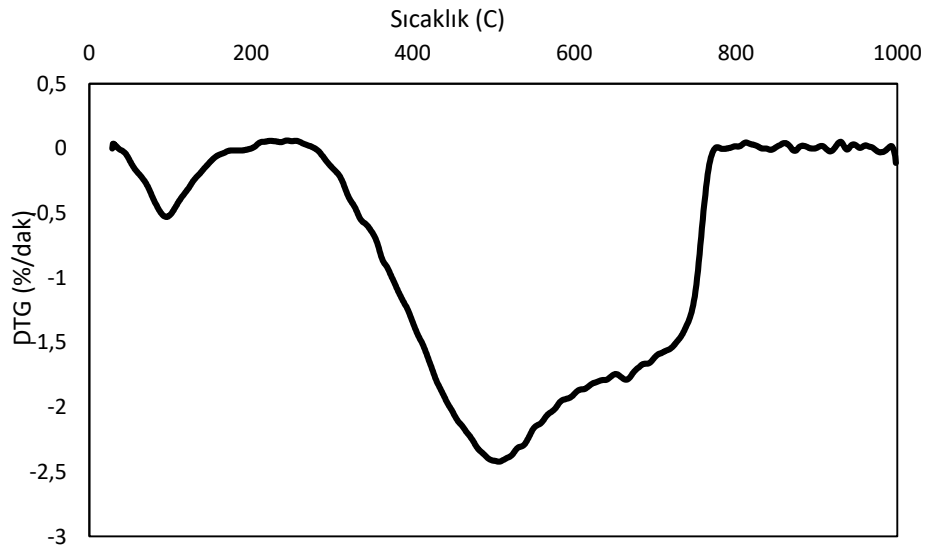
TG-DTG/DSC Analizleri

Umutbaca kömürünün yanma davranışı

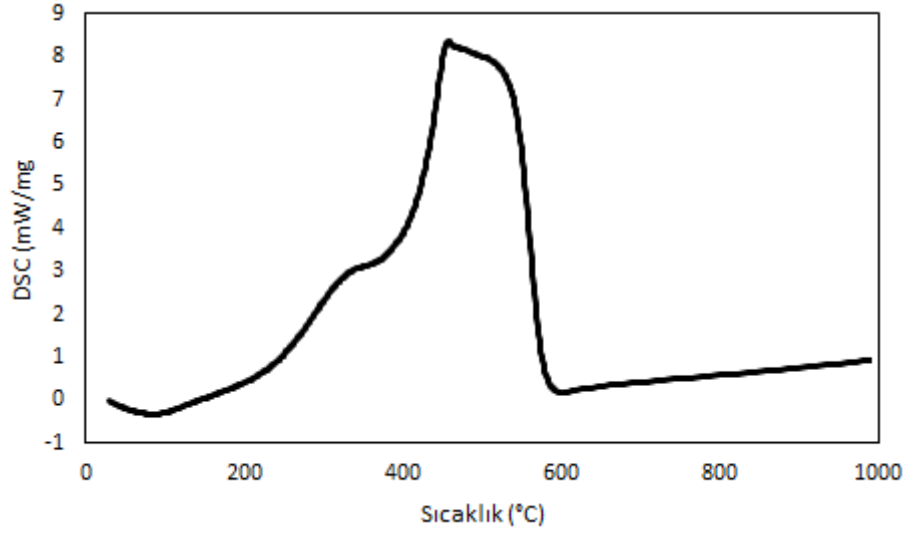
Umutbaca kömürünün yanma davranışını belirlemek için TG-DTG/DSC analizi yapılmıştır. Bunun için kömür hava atmosferinde oda sıcaklığından 1000°C'ye kadar 10°C/dak ısıtma hızında yakılmıştır. Buna göre elde edilen termogramlar sırasıyla Şekil 17, Şekil 18 ve Şekil 19'da verilmiştir.



Şekil 17. Umutbaca kömürünün yanmasına ait TG eğrisi



Şekil 18. Umutbaca kömürünün yanmasına ait DTG eğrisi



Şekil 19. Umutbaca kömürünün yanmasına ait DSC eğrisi

DTG eğrilerinden bir yakıtın yanabilirliği ve reaktifliği hakkında önemli olan sıcaklıklar elde edilebilir [Naktiyok vd. 2017]. Bunlar tutuşma (T_t), pik-max ($T_{pik-max}$) ve sönme (T_s) sıcaklıklarıdır ve etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Özellikle tutuşma ve pik-max sıcaklığı en önemli sıcaklıklardır. Tutuşma sıcaklığı sabit karbonun yanmaya başladığı sıcaklıktır. $T_{pik-max}$ sıcaklığı daha düşük olan kömürler kolaylıkla tutuşabilir ve yanabilirler. $T_{pik-max}$ sıcaklığı maksimum kütle kaybı oranını gösterir ve DTG eğrisinde elde edilen pikin tepe noktasına karşılık gelmektedir. Bu sıcaklığın yüksek olması bu kömürün daha az reaktif olduğunu belirtmektedir. Sönme sıcaklığı, yakıtın yanma süresini ve oksidasyonun tamamlandığını gösterir. Bu sıcaklıklar kömürün cinsine göre değişiklik göstermektedir. Linyitler için bu sıcaklıklar daha düşük değerler alırken bitümlü bir kömür için ise daha yüksek değerlere doğru kaymaktadır.

TG-DTG eğrileri incelendiği zaman Umutbaca kömürünün iki aşamadan oluşan yanma davranışı görülmektedir.

- **İlk aşamada**, 200°C'ye kadar nem ve hafif uçucu bileşiklerin salınması meydana gelmektedir. Kütle kaybı ise yaklaşık olarak %2.2'dir. DSC eğrisinde aşağıya doğru olan endotermik pik bu duruma karşılık gelmektedir.
- **İkinci aşama** olan ana yanma bölgesi ise 200°C ile 478°C arasındadır. Sabit karbon (char) bu aşamada yanmaktadır ve ana kütle kaybı ise yaklaşık %75 oranındadır. Bu durum DSC eğrisinde yukarıya doğru büyük ekzotermik bir pik olarak görülmektedir.

Umutbaca kömürü 10C/dak ısıtma hızı için (T_t) 245°C'de tutuşmaya başlamış ve (T_s) 783°C'de sönmuştür. 507°C pik-max sıcaklığına sahiptir. Bu sıcaklıklara bakıldığında zaman Umutbaca kömürünün oldukça yüksek sıcaklıklarda yandığı ve söndüğü görülmektedir. Daha

önceden yapılan çalışmalarda (Fidan, 2020) özellikle Elbistan kömürü ile karşılaştırıldığı zaman Umutbaca kömürünün yanmaya karşı daha az reaktif olduğu yani kolaylıkla tutuşmadığı anlaşılmaktadır.

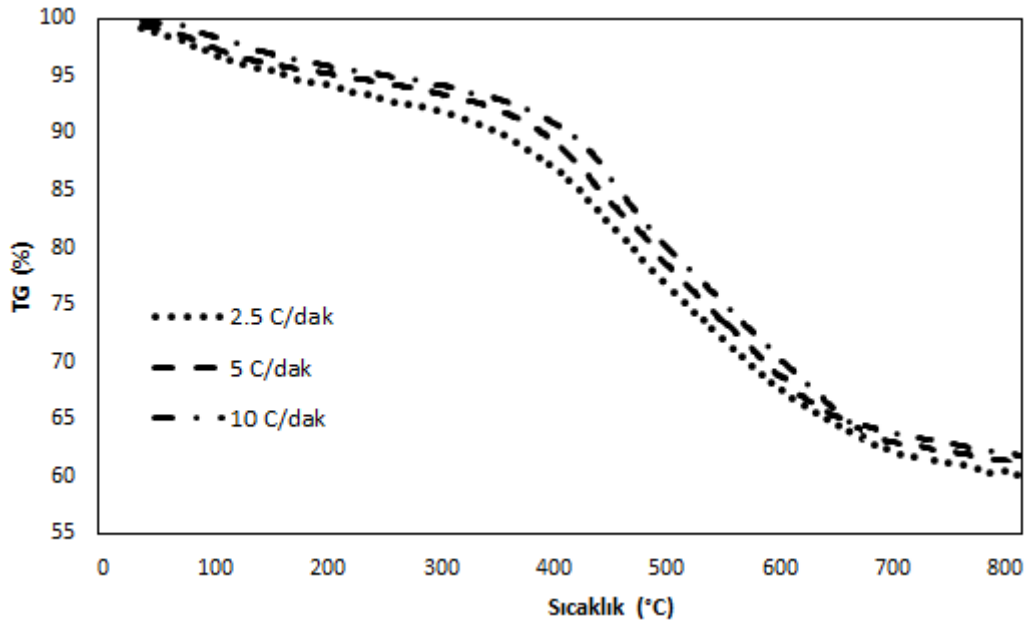
Umutbaca Kömürünün piroliz davranışı

Piroliz prosesi, kömürlerin gazlaştırılması, yanması, sıvılaştırılması gibi proseslerde temel teşkil ettiği için oldukça önemlidir. Pirolizin temel bir adım olduğu göz önüne alındığında, kömürlerin kimyasal bileşimleri, ana piroliz işleminin pirolitik ve kinetik incelenmesi, termokimyasal dönüştürme ünitelerinin etkin tasarımı ve çalışması için de gereklidir (Xu *et al.* 2018).

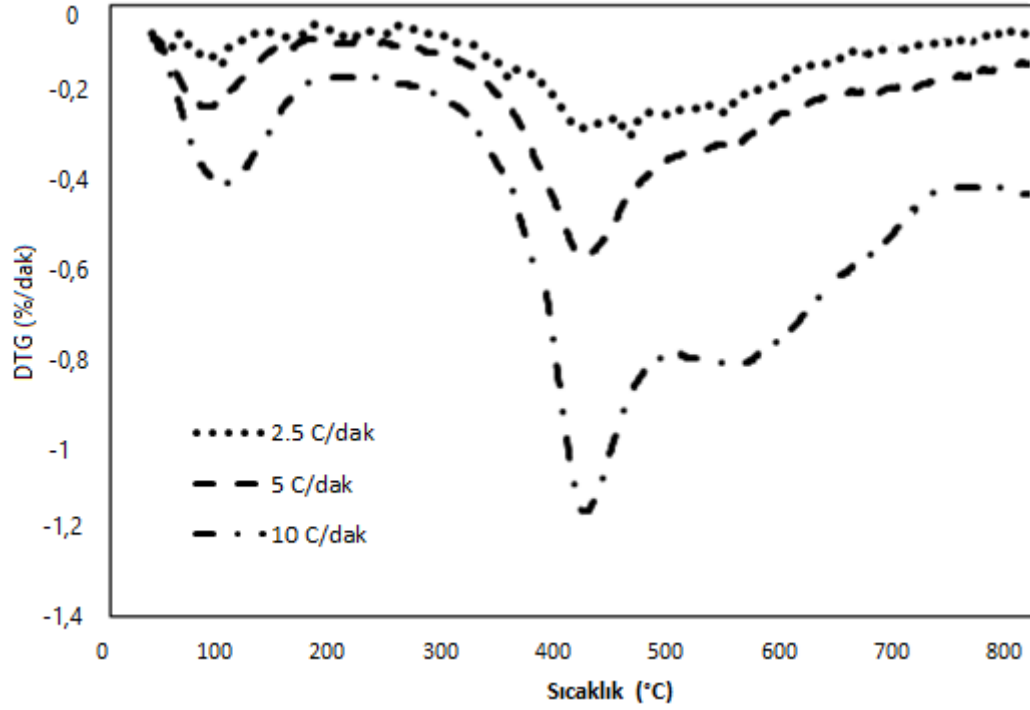
Umutbaca kömürünün, tüm piroliz deneyleri TG-DTG/DSC analizi ile 25-800°C aralığında farklı ısıtma hızlarında (2.5, 5 ve 10°C/dak) inert atmosferde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen grafikler sırasıyla Şekil 20, Şekil 21 ve Şekil 22’de gösterilmektedir.

TG-DTG/DSC eğrilerinden Umutbaca kömürünün pirolizinde iki bozunma adımının olduğu görülmektedir.

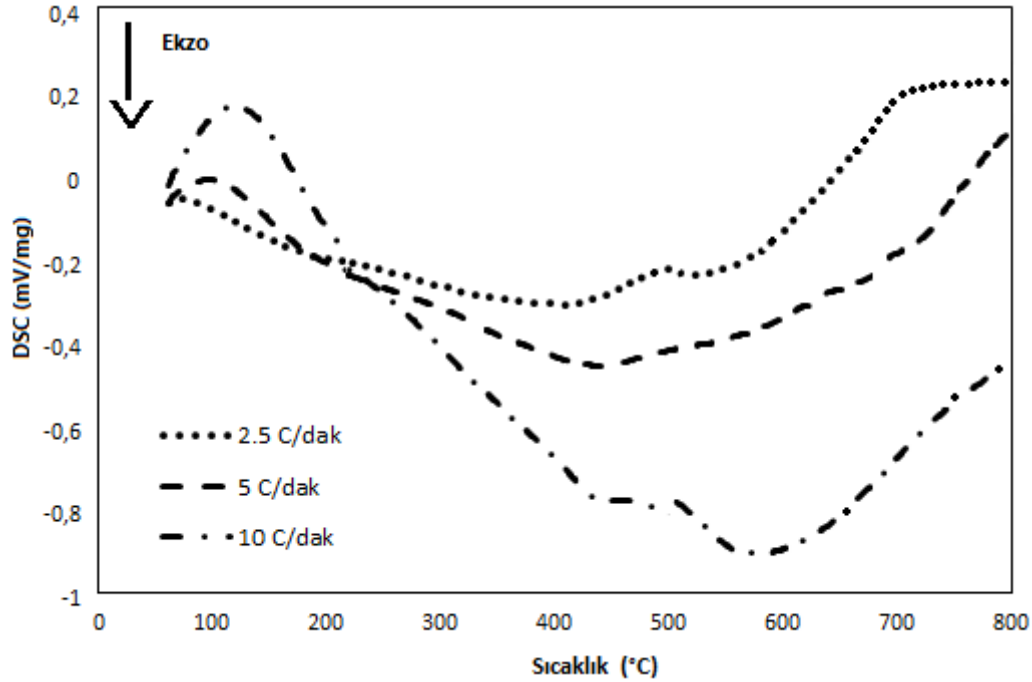
- **1. Aşama: (25-220°C):** Bu adımda % 6.4 oranında kütle kaybı görülmektedir. 10°C/dak ısıtma hızı için tepe noktası 108°C olan pik gözeneklerde adsorplanmış olan suyun uzaklaştığını göstermektedir. DSC eğrisinde ise bu yukarıya doğru endotermik pik şeklinde kendini gösterir.



Şekil 20. Umutbaca kömürünün N₂ atmosferinde farklı ısıtma hızlarında TG eğrileri



Şekil 21. Umutbaca kömürünün N₂ atmosferinde farklı ısıtma hızlarında DTG eğrileri



Şekil 22. Umutbaca kömürünün N₂ atmosferinde farklı ısıtma hızlarında DSC eğrileri

- **2. Bölge:** (220-700°C) Burası ana piroliz bölgesidir ve %33'lük bir kütle kaybı söz konusudur. Oldukça karmaşık kimyasal reaksiyonlar ve karbonlaşma meydana gelmektedir. Önceki çalışmalarla kıyaslandığında özellikle Elbistan kömürü ile kıyaslandığı zaman Umutbaca kömürünün güçlü bağ yapılarına sahip olduğu ve pirolitik bozunmaların yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği anlaşılmaktadır (Fidan, 2020). Şekil 22' deki DTG grafiğine göre oldukça baskın bir sıcaklık piki

mevcuttur. Bu pike karşılık gelen sıcaklık 10°C/dak ısıtma hızı için (Tpik-max) 450°C'dir. Bu bölge, DSC analizinde aşağıya doğru ekzotermik bir pik olarak görülmektedir. Bu ana pikin yanında ise oldukça geniş bir pik bulunmaktadır. Yani bir aralık söz konusudur. Bu aralık 538-700°C'dir. Bu aralık peş peşe gerçekleşen reaksiyonları göstermektedir. Kömürün bu sıcaklıklarda da pirolizi devam etmektedir (Iordanidis *et al.* 2001).

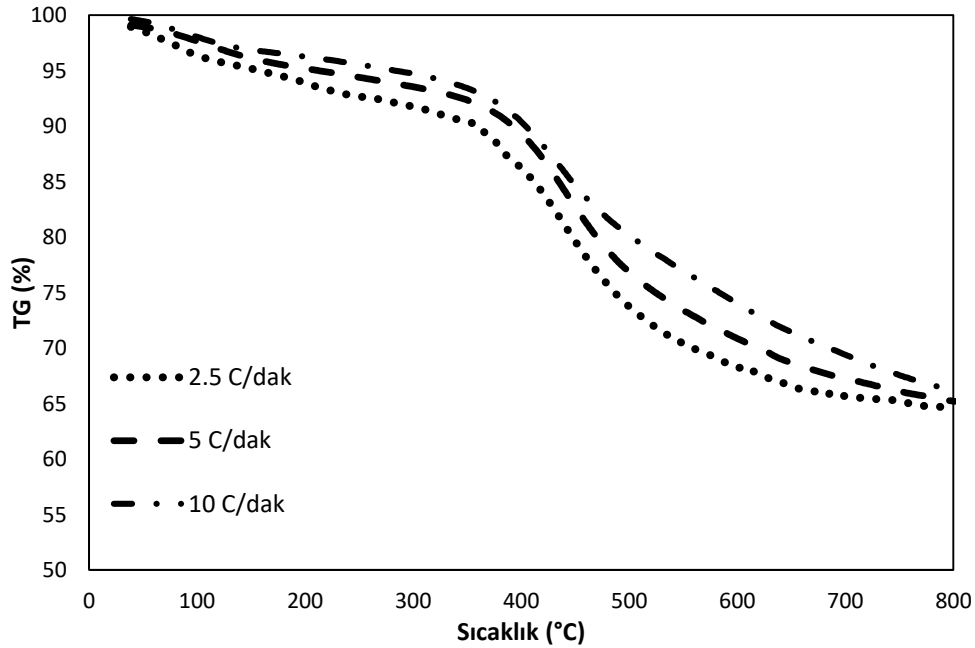
Ham kömürün pirolizinden elde edilen DTG grafiğine göre

- 2.5°C/dak için Tpik-max:427°C
- 5°C/dak için Tpik-max: 431°C
- 10°C/dak için Tpik-max:450°C
- Piroliz sonucunda elde edilen char miktarı: (10°C/dak ısıtma hızında) % 61.08'dir.

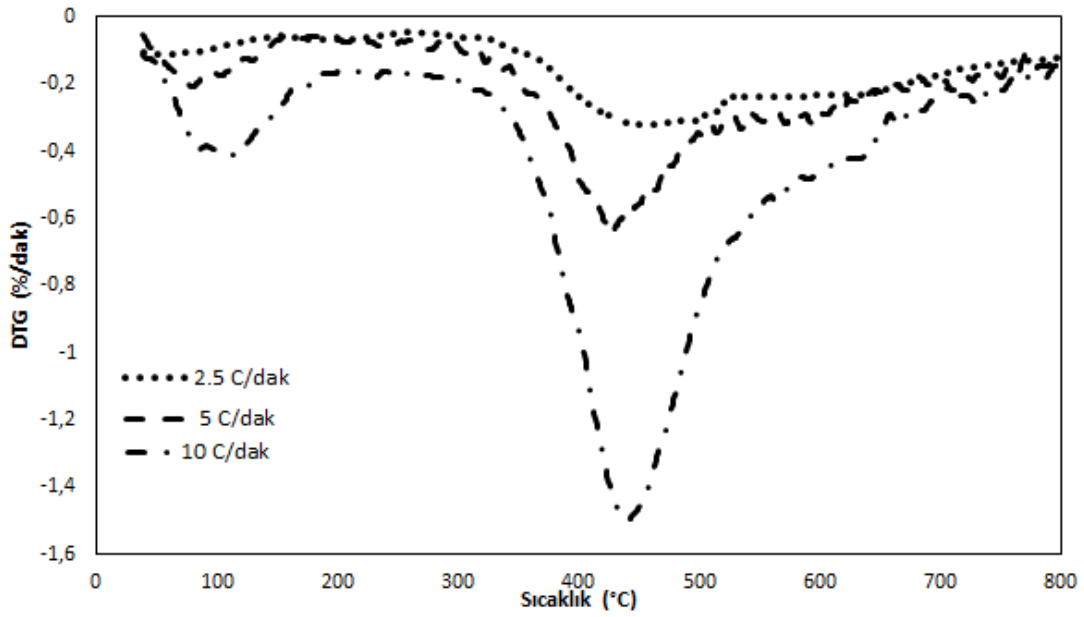
Umutbaca Kömürünün katalitik pirolizi

Umutbaca kömürüne %1, 2.5 ve 5 oranlarında Na₂O ve CaO ilave edilerek termal analiz cihazında TG-DTG grafikleri elde edilmiştir. Bu amaçla termal analiz cihazına yaklaşık olarak 20 mg örnek yerleştirilmiştir. Bununla beraber sadece %5 CaO' li kömür örnekleri için ısıtma hızının (2.5°C/dak, 5°C/dak ve 10°C/dak) piroliz bozunmasına etkisi incelenmiştir.

CaO katkılı kömürün pirolizi



Şekil 23. %5 CaO katkılı Umutbaca kömürünün TG eğrileri



Şekil 24. %5 CaO katkılı Umutbaca kömürünün farklı ısıtma hızlarında DTG eğrileri

%5 CaO içerikli kömür karışımlarının TG ve DTG eğrileri Şekil 23 ve Şekil 24’de gösterilmektedir. %5 CaO katkılı kömürün TG ve DTG eğrileri, ham kömürün piroliz prosesine benzer özellikte iki adımda gerçekleşmektedir.

- **1. Bölge: (25-210°C)** % 6.95 oranında kütle kaybı bulunmaktadır. 10°C/dak ısıtma hızı için $T_{pik-max}$ sıcaklığı 102.6°C’dir. Bu bölgede adsorplanmış olan su uzaklaşmaktadır.
- **2. Bölge: (220-700°C)** %29.76 oranında kütle kaybının gerçekleştiği ana piroliz bölgesidir.

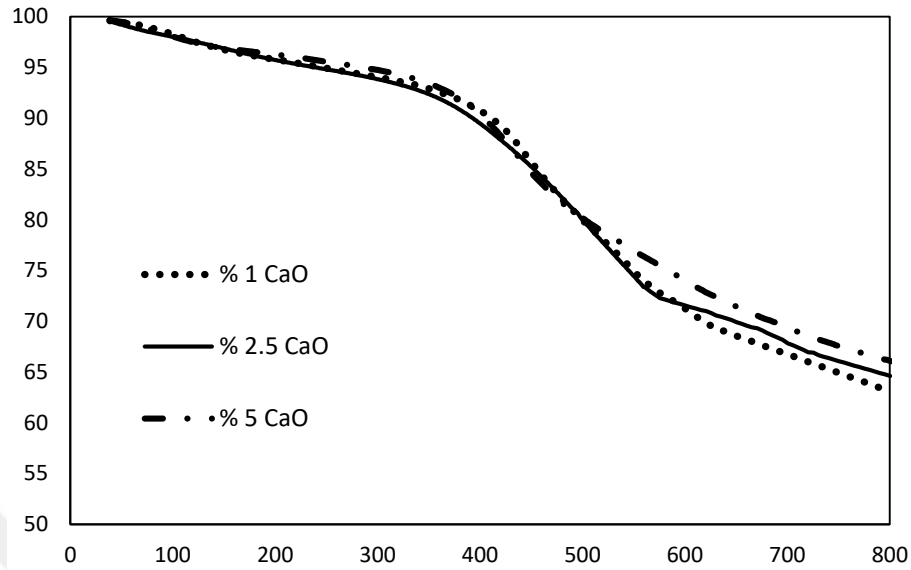
%5 CaO katkılı kömürde DTG grafiğine göre

- 2.5°C/dak için $T_{pik-max}$: 427°C
- 5°C/dak için $T_{pik-max}$: 428°C
- 10°C/dak için $T_{pik-max}$: 440°C
- Piroliz sonucunda elde edilen char miktarı: (10°C/dak ısıtma hızında) % 66.07’dir.

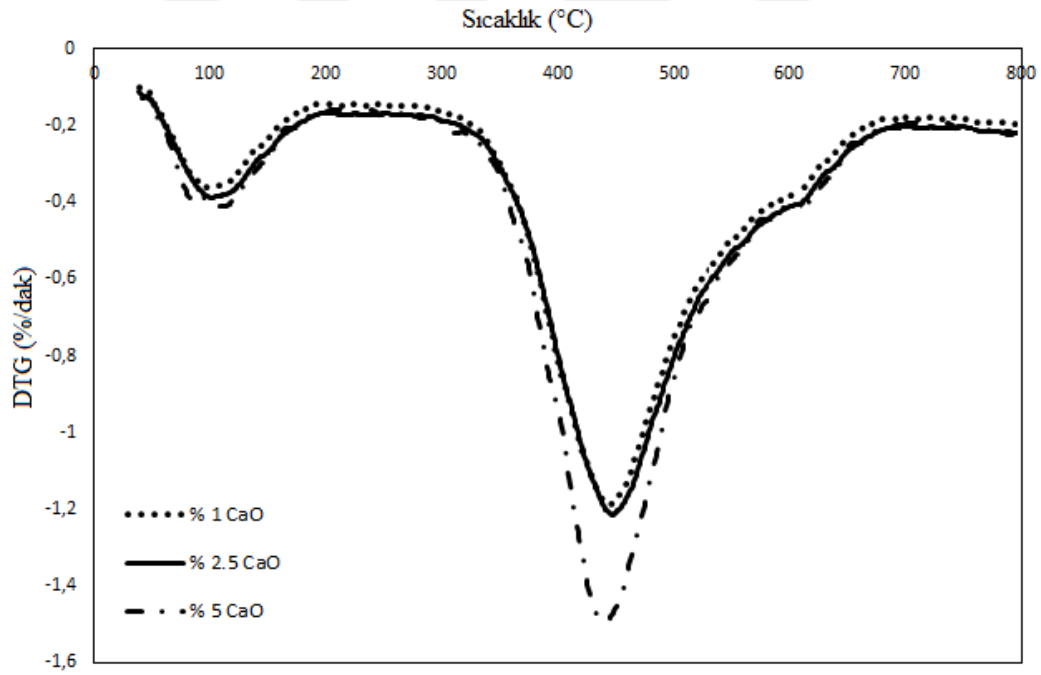
%5 oranında CaO ilave edilen kömürde % 66.07’lik bir kalıntı (char) beklenen bir orandır. CaO katkılı örnekler ile aynı ısıtma hızı için elde edilen $T_{pik-max}$ sıcaklıkları karşılaştırdığımızda CaO’ün $T_{pik-max}$ sıcaklıklarını düşürdüğü anlaşılmaktadır. Isıtma hızı arttıkça ham kömür ile CaO katkılı kömürün $T_{pik-max}$ sıcaklık değerleri arasındaki farklarda artmaktadır. Kömüre ilave edilen CaO $T_{pik-max}$ sıcaklıklarını düşürmüş yani piroliz prosesini daha da hızlandırmıştır

Isıtma hızındaki artış hem TG hem de DTG eğrilerini sağa doğru kaydırmıştır. Böylelikle kömürdeki $T_{pik-max}$ sıcaklığı daha yüksek sıcaklıklara doğru kaymıştır. Tüm TG,

DTG ve DSC grafiklerinde ısıtma hızının artışıyla beraber bozunma eğrilerinin sağa doğru yöneldiği bilinmektedir. Çünkü ısıtma hızı arttıkça numune ile fırın sıcaklığı arasındaki fark artacak yani termal bir gecikme gözlenecektir.



Şekil 25. Farklı konsantrasyonlardaki CaO katkılı Umutbaca kömürünün N₂ atmosferinde TG eğrileri

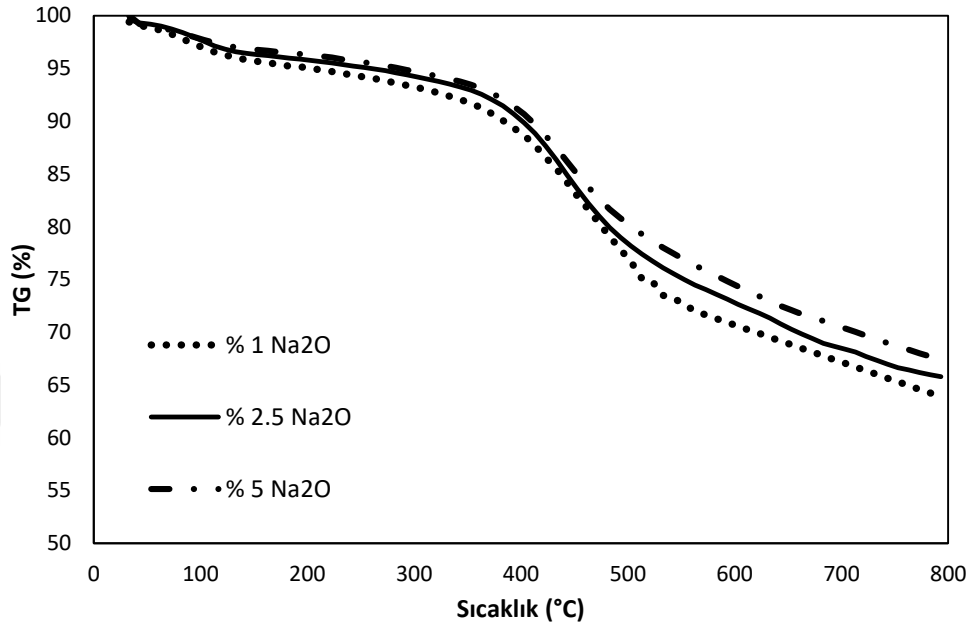


Şekil 26. Farklı konsantrasyonlardaki CaO katkılı Umutbaca kömürünün N₂ atmosferinde DTG eğrileri

CaO konsantrasyonunun Umutbaca kömürünün pirolitik davranışı üzerine etkisini anlayabilmek için tek bir ısıtma hızında (10°C/dak) % 1, % 2.5 ve % 5 oranında TG-DTG analizleri yapılmıştır. Şekil 25’de TG eğrileri Şekil 26’da ise DTG eğrileri görülmektedir. DTG değerlerini incelediğimiz zaman %1 ve %2.5 CaO içerikli kömürlerin T_{pik-max} sıcaklıklarının

450°C olduğunu görmekteyiz. %5 CaO' li kömürde ise $T_{pik-max}$ sıcaklığı 440°C'dir. Konsantrasyon artışı ile CaO'in katalitik etkisini daha belirginleşmektedir. %1 ve %2.5 oranındaki CaO'li örnekler ham kömür gibi davranmışlardır.

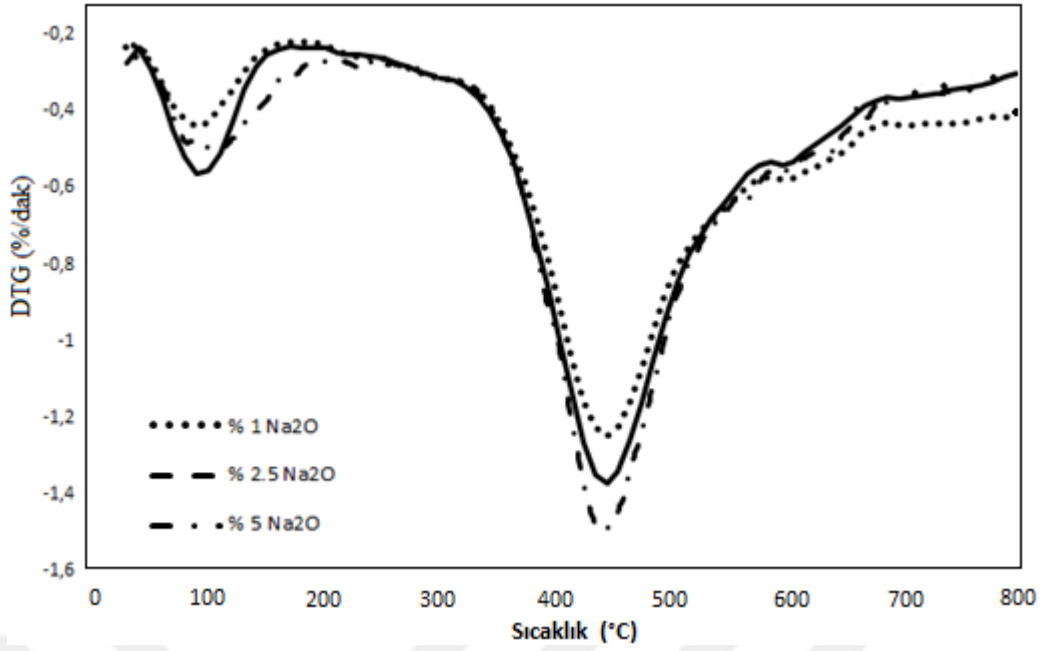
Na₂O katkılı kömürün pirolizi



Şekil 27. 10°C/dak ısıtma hızında farklı konsantrasyonlardaki Na₂O katkılı Umutbaca kömürünün N₂ atmosferinde TG eğrileri

Na₂O'in Umutbaca kömürünün piroliz davranışına etkisini anlayabilmek için tek (10°C/dak) ısıtma hızında (% 1, % 2.5 ve % 5 oranında) TG-DTG analizleri yapılmıştır. Şekil 27'de TG eğrileri Şekil 28'de ise DTG eğrileri görülmektedir

Na₂O katkılı kömürlerin özellikle $T_{pik-max}$ sıcaklıkları karşılaştıracak olursak %1 ve %2.5 Na₂O' li örneklerin 448°C, %5 Na₂O için 440°C'dir. CaO'li kömürlerde olduğu gibi Na₂O oranındaki artış kömürün daha hızlı bir şekilde yanmasına sebep olmaktadır.



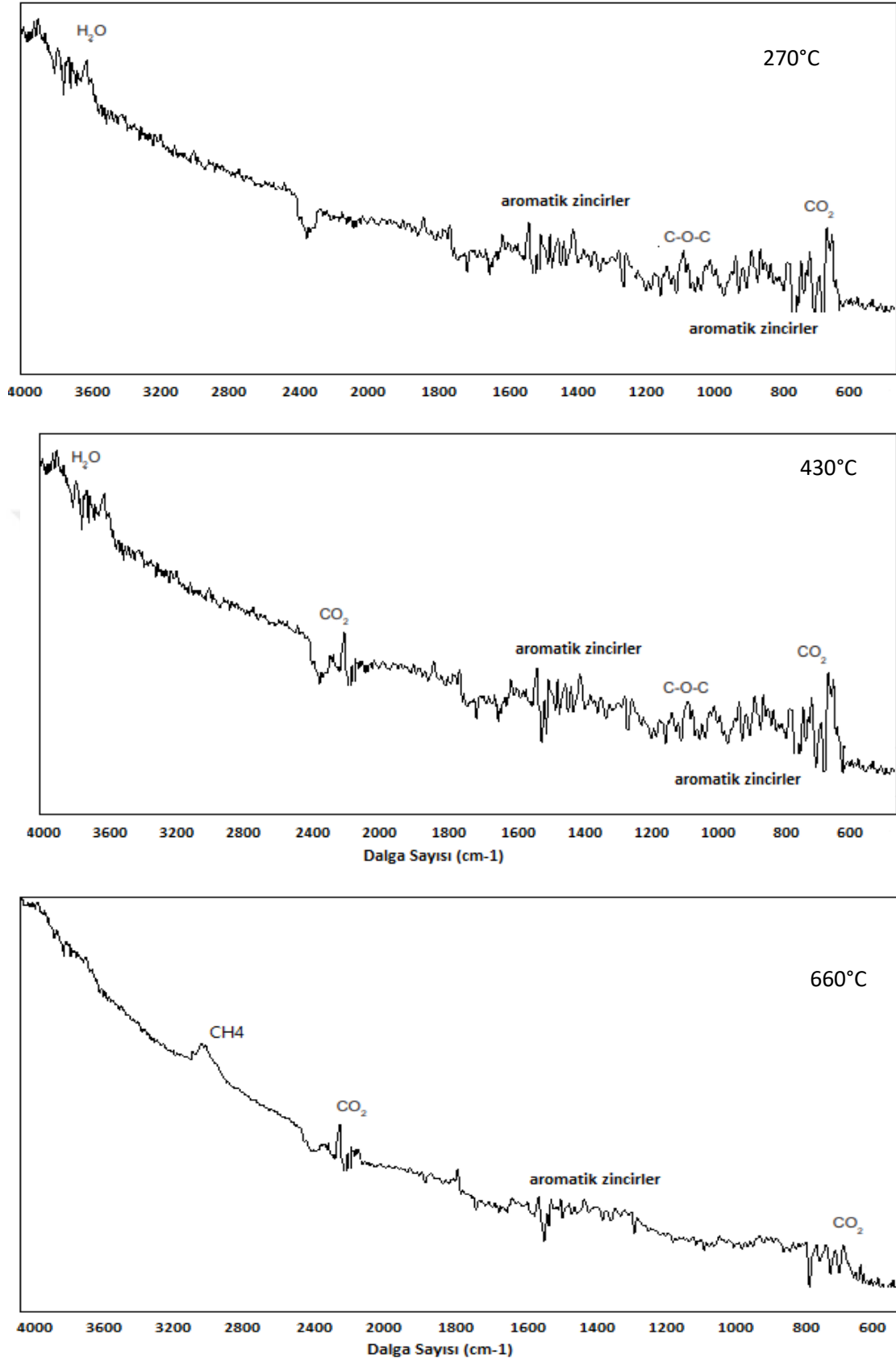
Şekil 28. Farklı konsantrasyonlardaki Na₂O katkılı Umutbaca kömürünün N₂ atmosferinde DTG eğrileri

DTG grafiklerine bakarak tüm kömür örnekleri için pirolizin bitiş sıcaklığına tam olarak sayısal bir değer vermek söylemek biraz zor olacaktır. Yaklaşık olarak 720°C'lere kadar uzanan geniş bir piroliz bölgesi söz konusudur.

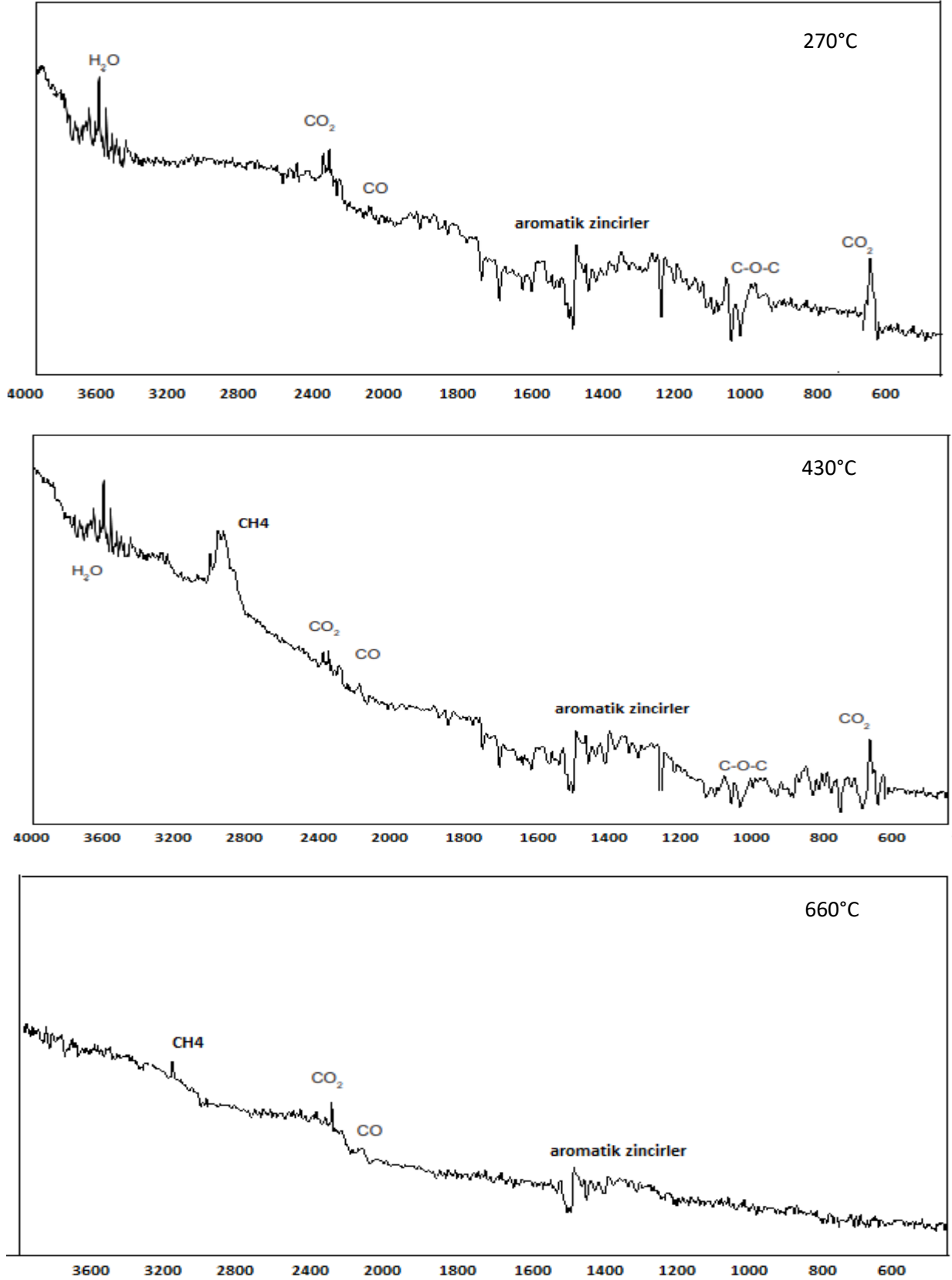
TG-FTIR Analizleri

Piroliz işlemi boyunca yayılan gazların analizi

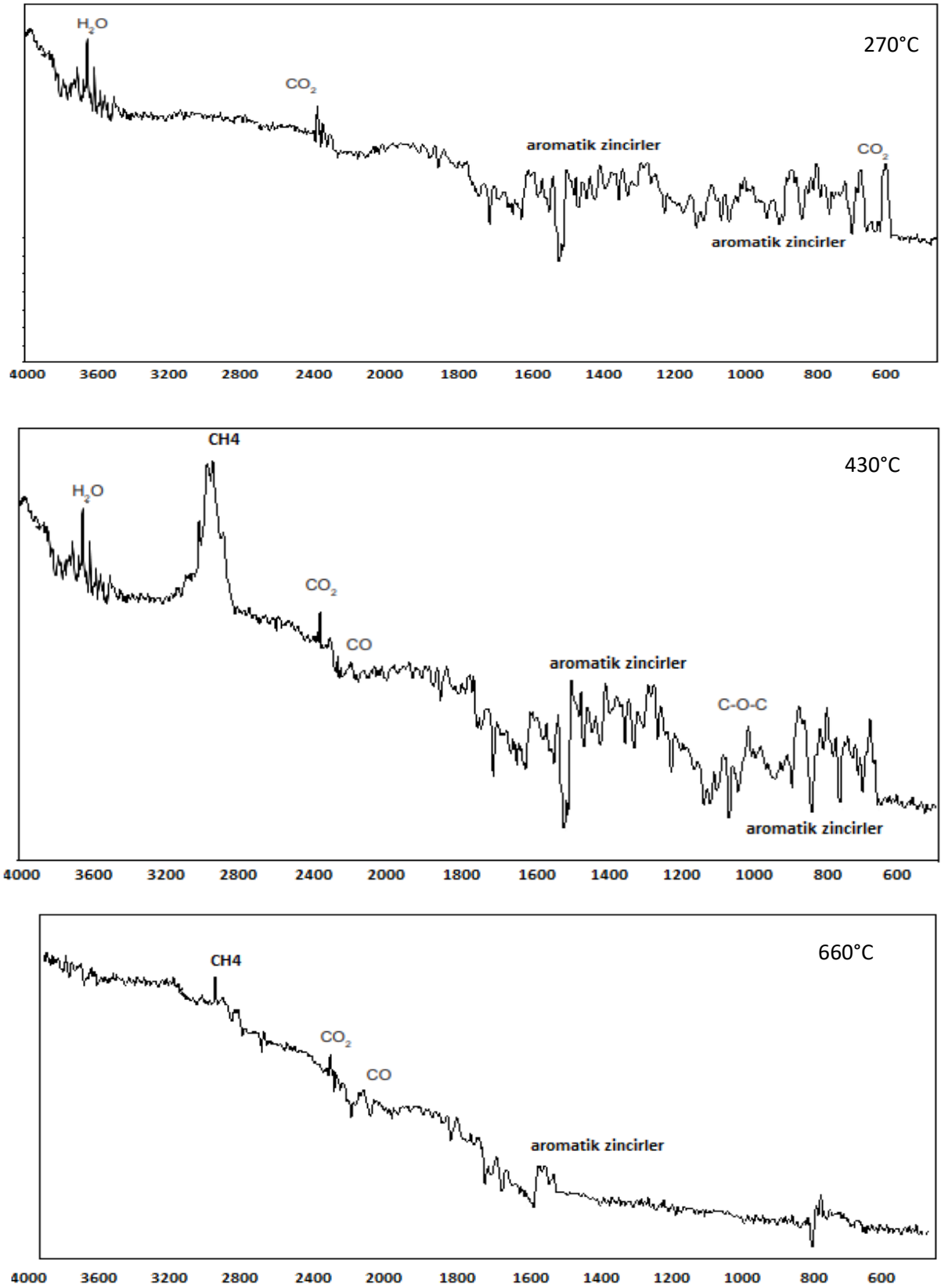
Katkısız ve %1 - %5 CaO ile %1 - %5 Na₂O katkılı kömürlerin piroliz ortamında TG cihazından 270°C, 430°C ve 660°C'de açığa çıkan gazların FTIR spektrumları Şekil 29'dan Şekil 33'e kadar gösterilmektedir. Elde edilen spektrumlara göre 270°C'den sonra ve 430°C'de metan, su buharı, aromatik yapılar, CO₂ ve CO gazları tespit edilmiştir. Ancak ham kömürde açığa çıkan CH₄ gazı miktarı oldukça düşüktür. Fakat %1 - %5 CaO ve %1 - %5 Na₂O katkılı kömürlerde oldukça belirgin ve fazla miktarda CH₄ gazı elde edilmiştir. CaO ve Na₂O ilavesi kömürün piroliz sıcaklıklarını düşürdüğü gibi ürün CH₄ oluşumunu da artırdığı anlaşılmaktadır (Yang *et al.* 2016; Scaccia 2013; Stuart 2004). Aynı zamanda ham kömürde oldukça belirgin olan CO₂ gazı da CaO ve Na₂O'li kömürlerde varlığı çok belirgin değildir.



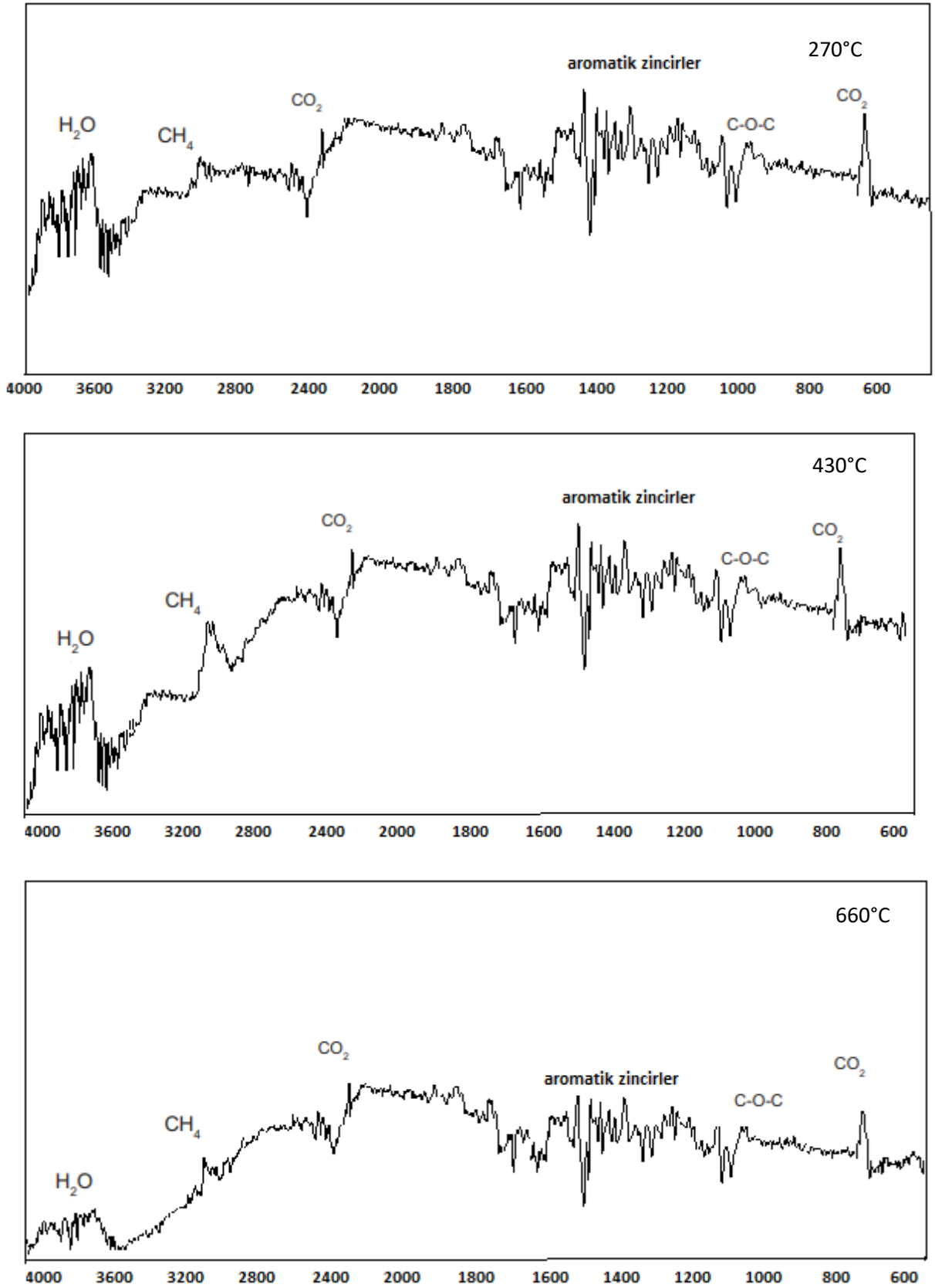
Şekil 29. Umutbaca kömürünün 10°C/dak ısıtma hızında N₂ ortamında Piroliz boyunca belirli sıcaklıklarda oluşan gazların TG-FTIR analiz sonuçları



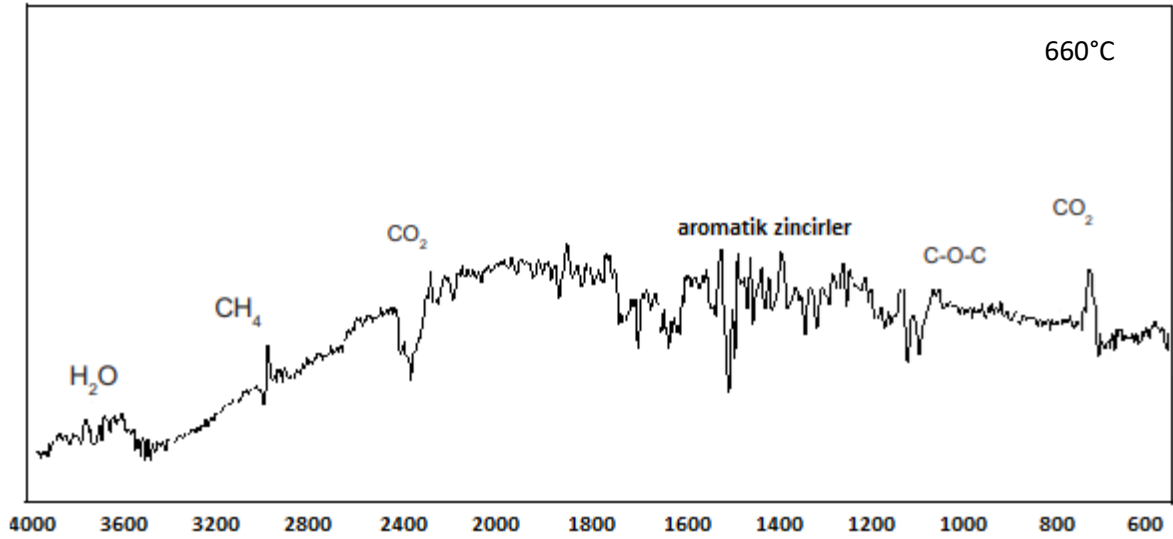
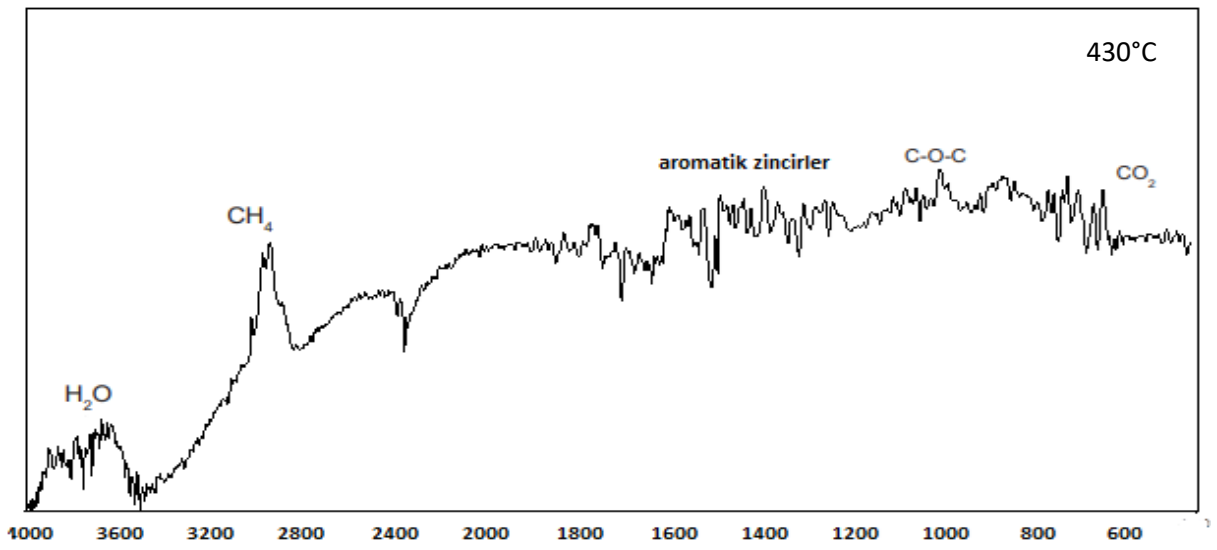
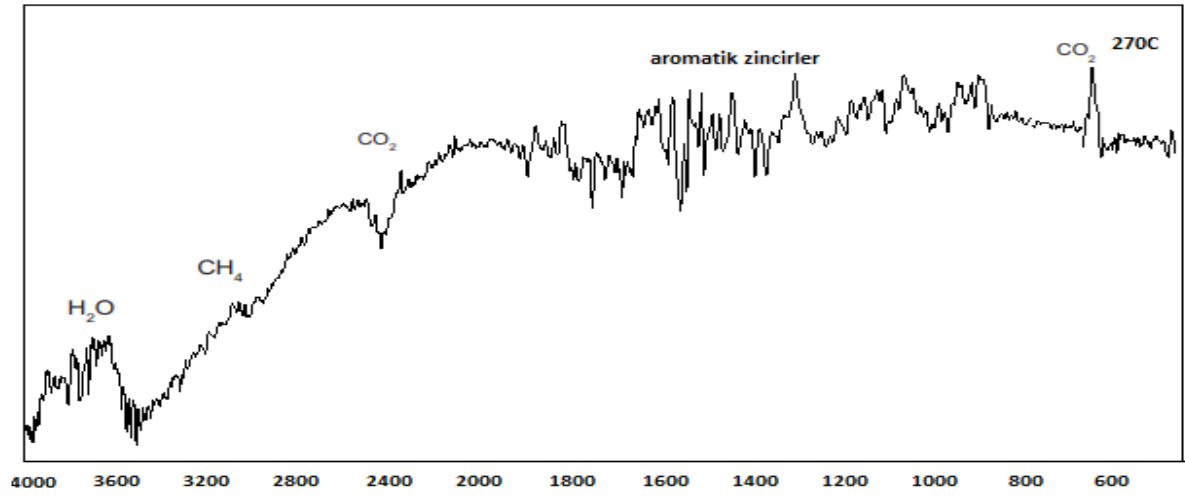
Şekil 30. %1 CaO+ Umutbaca kömürünün 10°C/dak ısıtma hızında N₂ ortamında Piroliz boyunca belirli sıcaklıklarda oluşan gazların TG-FTIR analiz sonuçları



Şekil 31. %5 CaO + Umutbaca kömürünün 10°C/dak ısıtma hızında N₂ ortamında Piroliz boyunca belirli sıcaklıklarda oluşan gazların TG-FTIR analiz sonuçları



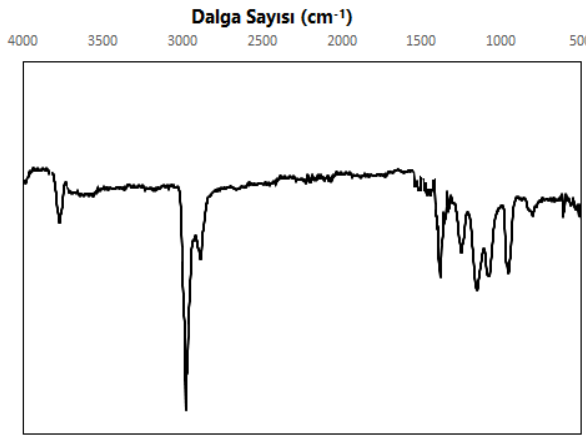
Şekil 32. %1 Na₂O + Umutbaca kömürünün 10°C/dak ısıtma hızında N₂ ortamında Piroliz boyunca belirli sıcaklıklarda oluşan gazların TG-FTIR analiz sonuçları



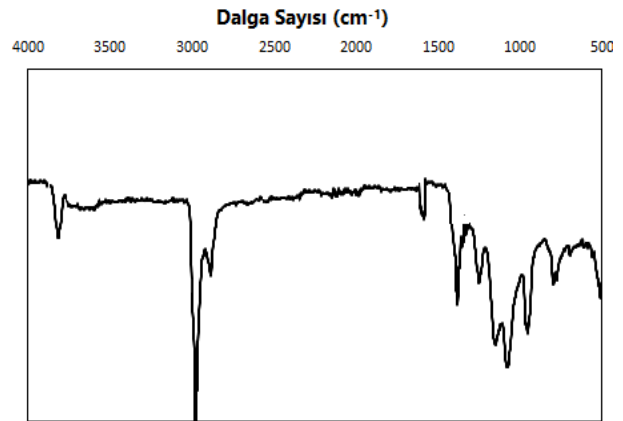
Şekil 33. %5 Na₂O + Umutbaca kömürünün 10°C/dak ısıtma hızında N₂ ortamında Piroliz boyunca belirli sıcaklıklarda oluşan gazların TG-FTIR analiz sonuçları

FTIR analizi

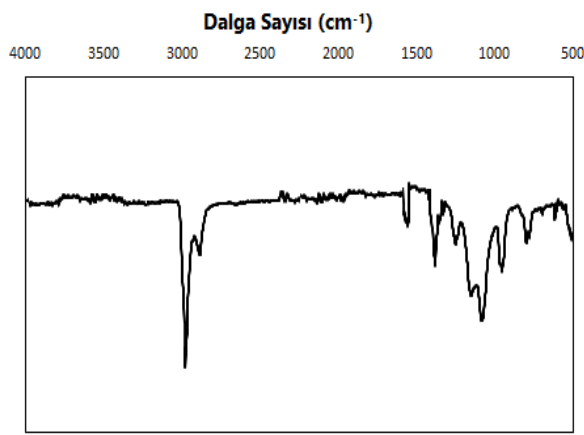
Umutbaca kömürünün pirolizi esnasında yapısında meydana gelen değişimleri daha iyi anlayabilmek için FT-IR analizleri yapılmıştır (Şekil 34-Şekil 37). Sıcaklık artışıyla hangi yapıların bozunduğu ya da hangi yapıların meydana geldiği anlayabilmek için FT-IR analizinden faydalanılmıştır. Literatürde metan gazının meydana gelmesi için uzun alifatik zincirler, aril metil, metilen ve aromatik heterosiklik gibi çeşitli fonksiyonel grupların bozunması gerekliliğinde bahsedilmektedir [Prabhakar et al, in press]. Bu nedenle kömürün yapısında bulunan çeşitli fonksiyonel grupların tespiti, kömürün pirolizi sırasında oluşan uçucu maddedeki gaz halindeki türlerin tespit edilmesi açısından önemlidir.



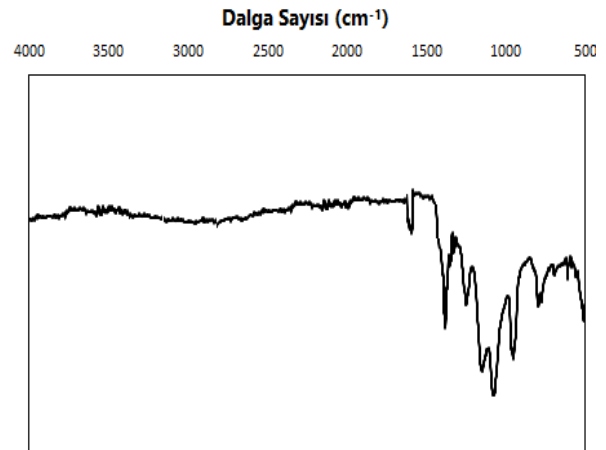
Şekil 34. 200°C Piroliz kömür



Şekil 35. 400°C Piroliz Kömür



Şekil 36. 600°C Piroliz Kömür



Şekil 37. 800°C Piroliz kömür

Piroliz sırasında karmaşık ve çok sayıda reaksiyonlar meydana gelir. Bu reaksiyonlar, alifatik ve aromatik grupların varyasyonu, bağların kırılması, buharlaşma, kondensasyon ve çapraz bağlanmadan oluşurlar. Piroliz prosesi halka sistemleri arasındaki düz bağlar gibi zayıf bağların kırılması ile başlar ve serbest radikal gruplarının ($-CH_2$, $-O-$) oluşumu ile devam eder. Serbest radikaller oldukça reaktiftir ve gaz fazında kolayca birleşerek özellikle metan ve su

oluşturur. Aslında CH₄ miktarındaki oluşum ve artış ile H₂O miktarındaki artış TG-FTIR sonuçlarından da görülebileceği gibi birbiriyle uyum içindedir. 300°C'den sonra oluşan su, kömürler için metan öncüsü görevi görür [Yu *et al.* 2007]. CO ise hetero siklik oksijen gruplarının yüksek sıcaklıkta parçalanmasıyla üretilmektedir.

FTIR sonuçlarına göre Umutbaca kömüründe bazı yapıların baskın olduğu görülmektedir. O-H grubu 3700-3200 cm⁻¹ aralığında bulunmaktadır. 3000-2800 cm⁻¹ aralığındaki -CH₃ (alifatik) gruplarının titreşimidir. Aromatik yapılarda C=C ve C=O bağları 2000-1500 cm⁻¹'de, aromatik karbonil/karboksil C=O grupları 1830-1600 cm⁻¹'de, aromatik C=C halkası 1600-1500 cm⁻¹'de bulunmaktadır. Alifatik CH özellikle 1450 cm⁻¹ de daha dikkat çekicidir. 1300-1000 cm⁻¹ aralığındaki alifatik yapılar, kömürde daha geniş ve yoğundur. Si-O gruplarının 1100-960 cm⁻¹ aralığındaki titreşimleri göze çarpmaktadır. Özellikle sıcaklık artışıyla 400°C'den sonra yapı içinde bulunan O-H bantları (3700-3200 cm⁻¹) aralığında artık görünmemektedir.

Na₂O ve CaO katkılı kömürlerin FT-IR grafiklerinde özellikle %1-%5 CaO ve Na₂O katkılı örneklerde 600°C'ye ait olan sonuçlar EK' de gösterilmiştir. 600°C'de elde edilen charların FT-IR analizinde 3000-2800 cm⁻¹ aralığındaki -CH₃ (alifatik) gruplarının titreşimi hem %1 ve %5 Na₂O, hem de %1 ve %5 CaO katkılı kömürlerin FT-IR grafiklerinde görünmemektedir. %1 ve %5 Na₂O ve CaO katkılı kömürlerin TG-FTIR analizinde ise ham kömürde rastlanmayan 430°C'de oldukça baskın metan eldesi söz konusudur. Literatürde Ca ve Fe esaslı tuzlar ile kömürlerin pirolizinden CH₄ gazı konsantrasyonunda artışa rastlanılmaktadır [Yang and Cai, 2006]. Öyleyse gazların analizinden elde ettiğimiz TG-FTIR ve piroliz sonrası charların FTIR analiz sonuçlarına göre 430°C ve 660°C arasında yapı içindeki metil grupları uzaklaşarak metan gazı oluştuğu anlaşılmaktadır.

BET analizi

Piroliz sırasında uçucu maddenin uzaklaşmasıyla elde edilen karbonize maddenin (char) içyapısı, kömürün önemli süreçlerinde rol oynayan karbonize yapının aktivitesini etkilediği için son derece önemli bir özelliktir. Gözeneklerin yapısını açıklamak gerekirse;

- Mevcut yapıdaki gözenekler
- Sıcaklıkla oluşan veya kaybolan yeni gözenekler

Hazırlanan kömür örneklerinin gözenek yapısı ile ilgili bilgiler Tablo 2'de ve ayrıca ham kömürün sıcaklıkla değişen por boyut dağılımları da Şekil 38'den Şekil 41'e kadar gösterilmektedir. Por boyut dağılımının belirlenmesinde BJH (Barret-Joyner-Halenda) metodu kullanılmıştır.

Ham Umutbaca kömürün başlangıçtaki yüzey alanı $1.24 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dır. Toplam por hacmi ve mikropor hacimleri oldukça düşüktür. Buna karşılık sıcaklık arttıkça yüzey alanında artışlar görülmektedir. Literatürde düşük sıcaklıklarda yüzey alanının arttığı ancak yüksek sıcaklıklara doğru yüzey alanının azaldığı ifade edilmektedir (Vyas, 2017). Bu literatürde 300°C 'de elde edilen charın yüzey alanı $11.319 \text{ m}^2/\text{g}$, 600°C 'de $16.40 \text{ m}^2/\text{g}$ ve 900°C 'de charın yüzey alanının $5.955 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu ifade edilmiştir. Buna karşılık bizim çalışmamızda ise Umutbaca kömürünün 400°C 'de pirolizinde $69.22 \text{ m}^2/\text{g}$, 600°C 'de $71.15 \text{ m}^2/\text{g}$ ve 800°C 'de ise $122.59 \text{ m}^2/\text{g}$ lık yüzey alanına sahip charlar elde edilmiştir. TG-FTIR sonuçlarına da baktığımız zaman 400°C 'den sonra çok daha yoğun gaz oluşumu gözlenmektedir. Gazların oluşumu ve karbonlu yapıyı terk etmeleri kömürde gözenek oluşumunu artırmaktadır.

Benzer durum katkılı kömür örnekleri için de geçerlidir. Bu örneklerinde sıcaklık arttıkça yüzey alanları, mikro por hacimleri artmaktadır. %1 Na_2O ve % 5 Na_2O , %1 CaO ve %5 CaO katkılı örnekler katkısız kömür ile nerdeyse benzer bir gözenek yapısına sahiptir. Öyle ki 400°C 'de ham kömür $69.22 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip iken %5 Na_2O 'li örnekte $63.47 \text{ m}^2/\text{g}$ %5 CaO ' li örnekte ise $66.35 \text{ m}^2/\text{g}$ tür. Aynı durum diğer sıcaklıklar için de geçerlidir.

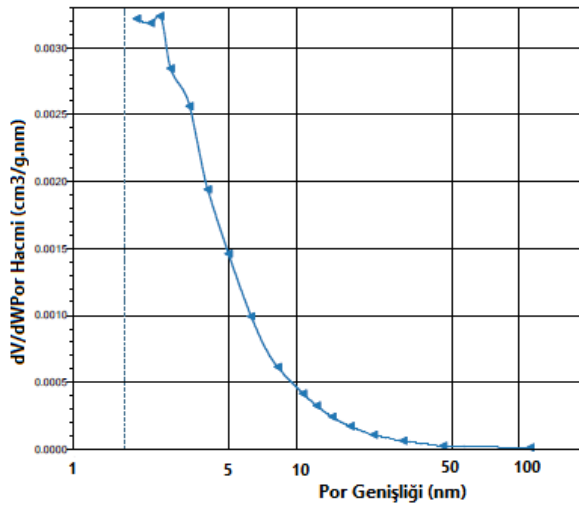
Katkı maddelerin ilavesiyle hatta oranların artışıyla kömürünün gözenek yapısı oldukça değişikliklere uğramıştır. Yani kömürün toplam gözenek hacminde, mikro gözenek hacminde ve yüzey alanında önemli değişiklikler bulunmaktadır. Kömür başlangıçta $1.24 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahiptir, 800°C 'de yüzey alanı $122.59 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a ulaşmıştır. Mikro gözenek hacmi ise başlangıçta $0.0018 \text{ cm}^3/\text{g}$ iken 800°C 'de $0.032 \text{ cm}^3/\text{g}$ tır. Kömürün karbonlu yapısı bozulduğu için sıcaklık artışıyla mikro gözenekli yapının da arttığı görülmektedir. Umutbaca kömürünün 800°C 'deki BET yüzey alanı ham haline göre yaklaşık olarak 100 kat artışa sahiptir.

Tablo 2. Kömür Örneklerinin Yüzey Alanları ve Por Hacimleri

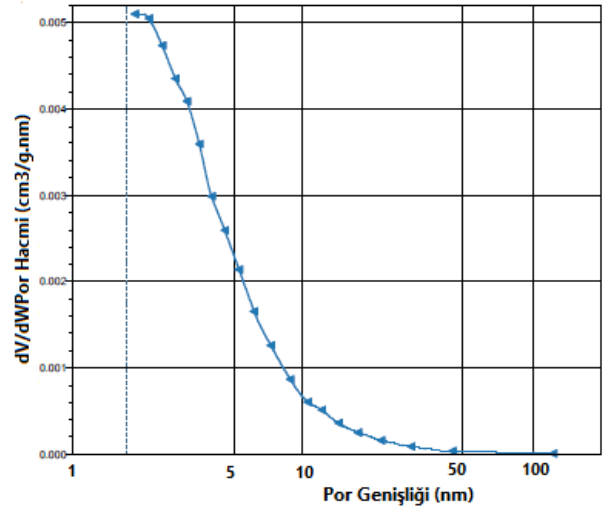
Sıcaklık	25°C	200°C	400°C	600°C	800°C
Ham kömür					
S_{BET} (m^2/g)	1.24	21.26	69.22	71.15	122.59
Toplam Por Hacmi (cm^3/g)	0.009	0.034	0.051	0.097	0.166
Mikropor hacmi (cm^3/g)	0.0018	0.0074	0.0124	0.028	0.032
%1 Na_2O'li kömür					
S_{BET} (m^2/g)	1.20	17.89	60.11	69.51	108.79
Toplam Por Hacmi(cm^3/g)	0.089	0.025	0.040	0.027	0.118
Mikropor hacmi (cm^3/g)	0.0021	0.0063	0.0096	0.045	0.028

Tablo 2. (devamı)

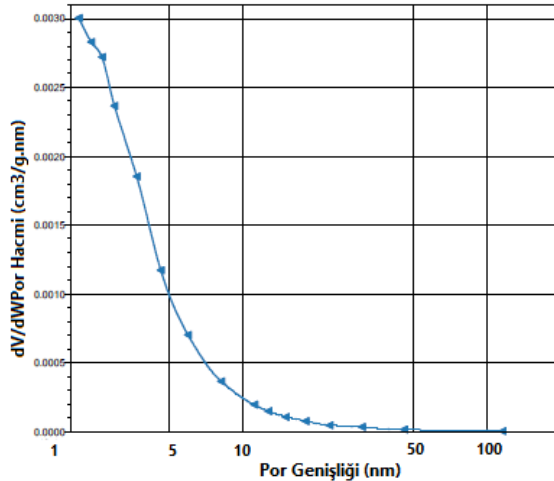
%5 Na ₂ O'li kömür					
S _{BET} (m ² /g)	1.20	19.73	63.47	64.86	126.86
Toplam Por Hacmi(cm ³ /g)	0.075	0.024	0.079	0.044	0.148
Mikropor hacmi (cm ³ /g)	0.0013	0.0041	0.0073	0.0107	0.040
%1 CaO' li kömür					
S _{BET} (m ² /g)	1.01	20.04	59.94	67.59	105.33
Toplam Por Hacmi (cm ³ /g)	0.070	0.053	0.070	0.033	0.108
Mikropor hacmi (cm ³ /g)	0.0011	0.007	0.007	0.089	0.049
%5 CaO' li kömür					
S _{BET} (m ² /g)	1.00	24.50	66.35	69.84	119.81
Toplam Por Hacmi (cm ³ /g)	0.075	0.062	0.072	0.039	0.148
Mikropor hacmi (cm ³ /g)	0.0010	0.009	0.007	0.091	0.032



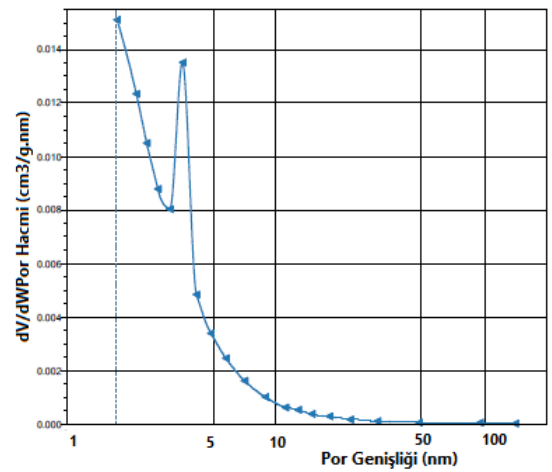
Şekil 38. 200°C'de kömürün por dağılımı



Şekil 39. 400°C'de kömürün por dağılımı



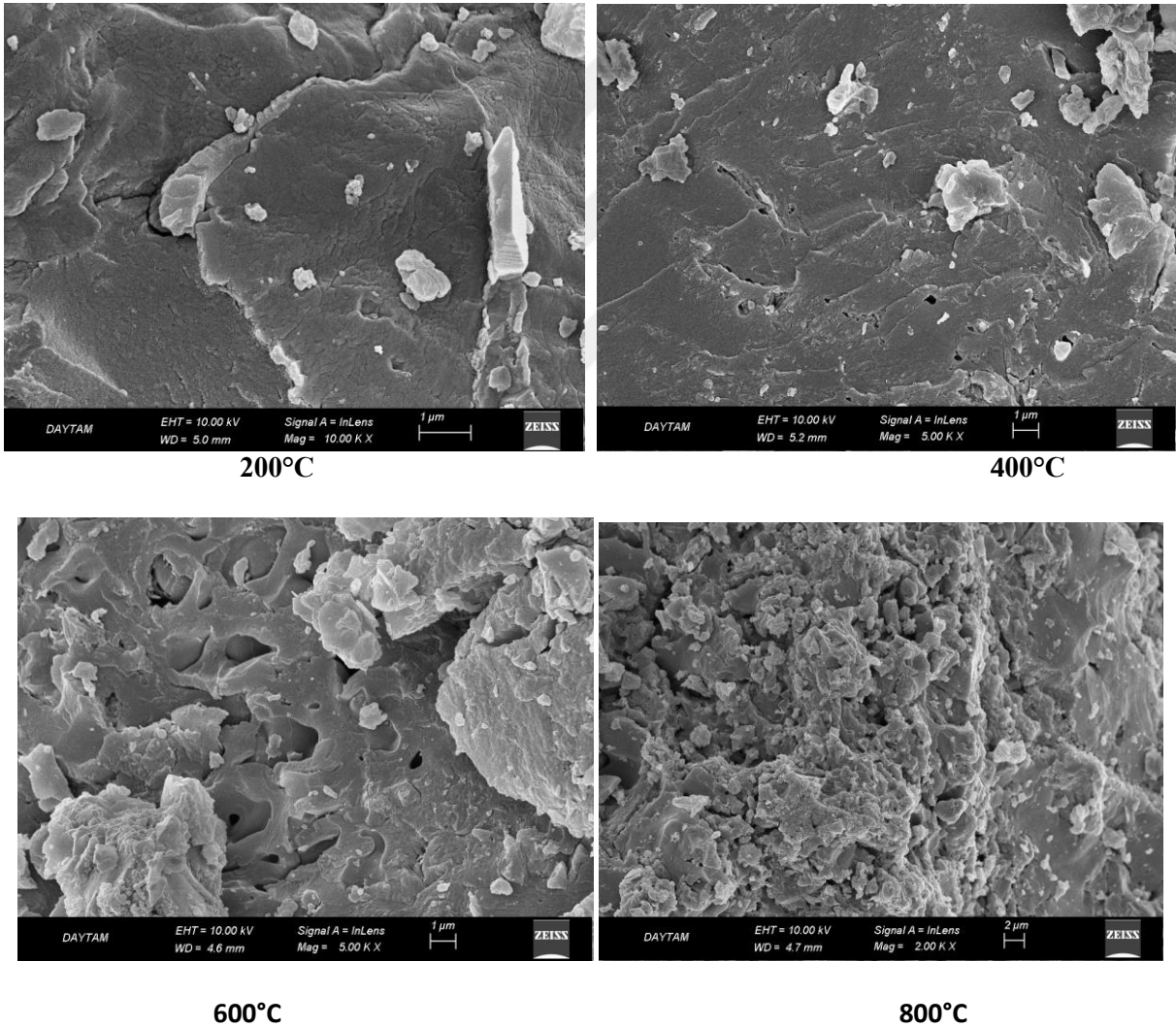
Şekil 40. 600°C'de kömürün por dağılımı



Şekil 41. 800°C'de kömürün por dağılımı

SEM analizleri

Belirlenen her bir sıcaklığa ait ham Umutbaca kömürünün SEM görüntüleri Şekil 42’de gösterilmektedir. Bu görüntülerde yapılardaki gözenekliliğin oluşumunu gözlemlenebilmektedir. Özellikle kömürün karbonlu yapısı üzerinde halkalar şeklinde dağılmış inorganik yapılara da rastlanmaktadır. Umutbaca kömürü, başlangıçta oldukça gözeneksiz bir yapıdadır. 200°C ve 400°C’ye ait SEM görüntülerinde oldukça düz ve pürüzsüz bir yapı vardır. 600°C’ye ait SEM görüntüsünde gözenekli bir yapının oluştuğu, 800°C’de ise yapıda girintiler, çukurlar ve kırıklar görülmektedir [Li *et al.* 2015]. Kömür yüzeyi artık sahip olduğu pürüzsüz olan yapısını tamamen yitirmiştir. 800°C’de kömür en yüksek BET yüzey alanına sahiptir ve bu SEM resimlerinden de rahatlıkla görülebilmektedir.



Şekil 42. Piroliz edilmiş Umutbaca kömürünün SEM görüntüleri

Ham Kömürün Kinetik Analizi

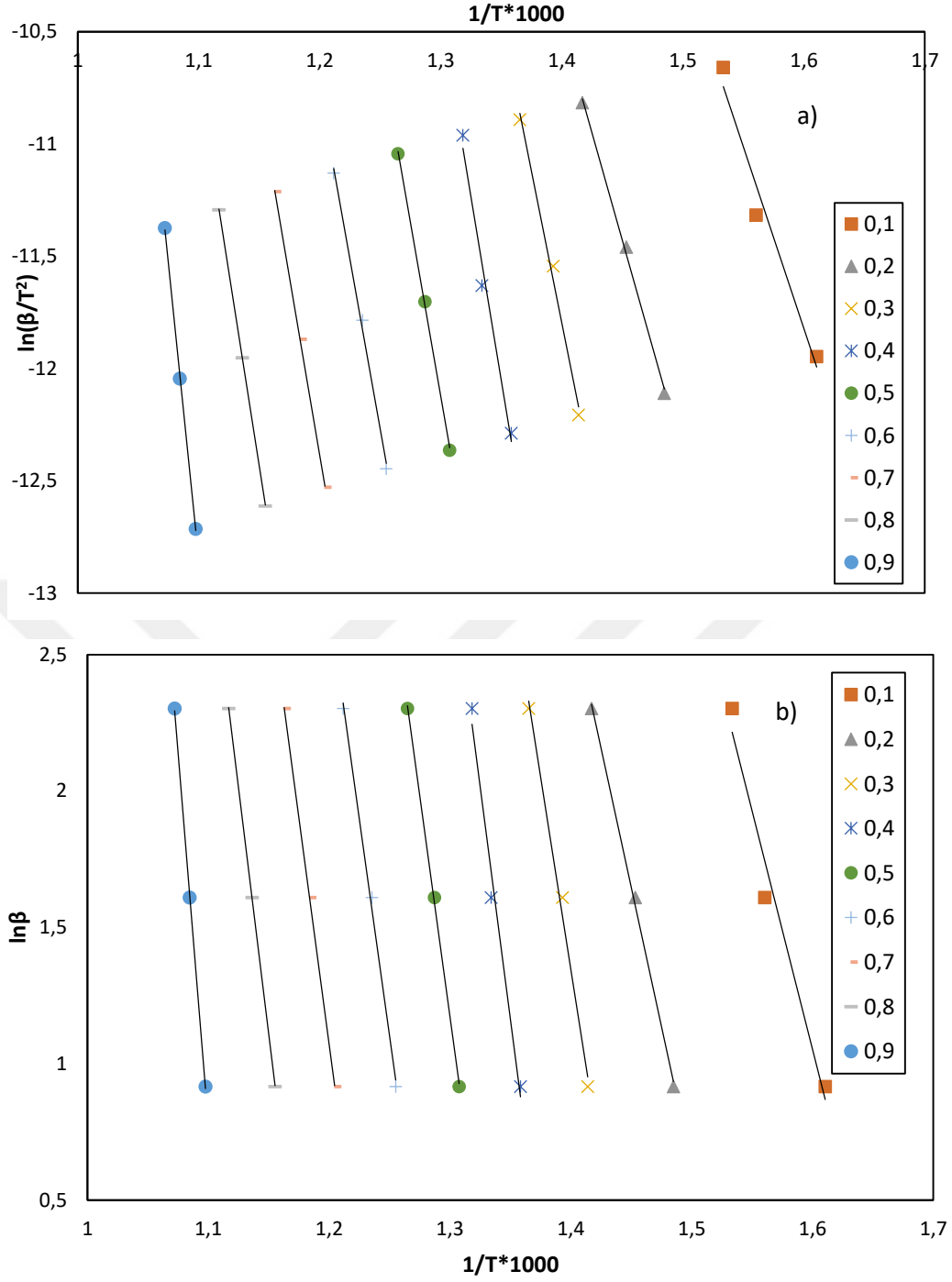
Bu bölümde ham Umutbaca kömürünün ana piroliz bölgesinin kinetik analizleri yapılmıştır. Bunun için Ortega (modele bağlı), KAS ve FWO (modelden bağımsız) metotlarından faydalanılmıştır. Bunun için TG-DTG analizinden veriler kullanılmıştır.

TG ve DTG bozunma eğrilerine bakarak piroliz prosesinin iki basamakta meydana geldiği görülmektedir. Piroliz prosesinde yürütücü kuvvetin hangi model olduğunu bulmak için 13 teorik model kullanılmıştır. TG analizden elde edilen dönüşüm değerleri kullanılarak Excel programında kinetik analiz gerçekleştirilmiştir. Ham Umutbaca kömürünün piroliz bölgesi için Ortega metodu ile elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri Tablo 3’ de gösterilmektedir.

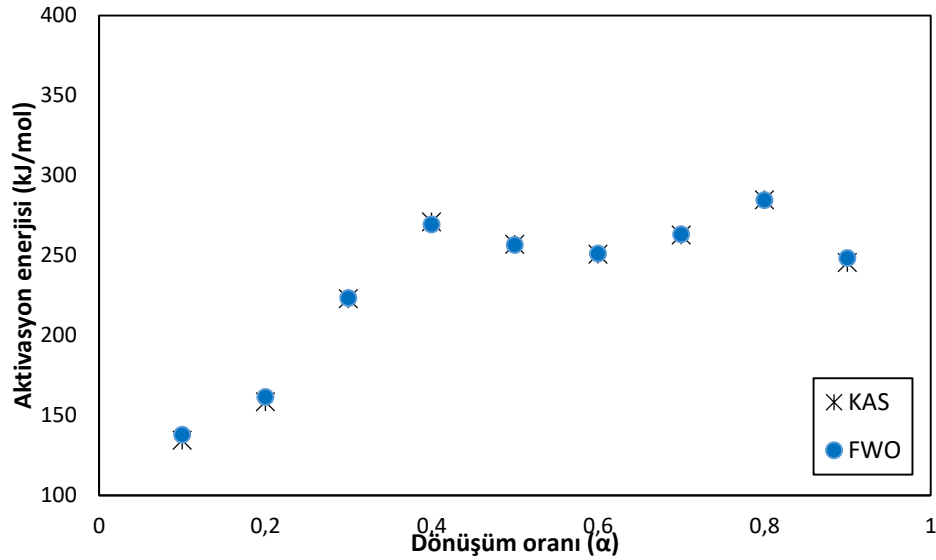
Tablo 3. Katkısız Kömürünün Ana Piroliz Bölgesi İçin Elde Edilen Aktivasyon Enerjileri

Modeller		$g(\alpha)$	2.5°C/dak	5°C/dak	10°C/dak
1.Mertebe kimyasal reaksiyon	F_1	$-\ln(1-\alpha)$	46.18	48.25	49.74
2.Mertebe kimyasal reaksiyon	F_2	$(1-\alpha)^{-1}-1$	71.37	70.79	69.85
3.Mertebe kimyasal reaksiyon	F_3	$[(1-\alpha)^{-2}-1]/2$	87.46	92.12	94.88
Bir boyutlu difüzyon	D_1	α^2	66.24	68.84	70.99
İki boyutlu difüzyon	D_2	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	73.37	60.82	78.75
Ginstling-Brounshtein eşitliği	D_4	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	76.51	79.54	82.01
Büzülen geometri (silindirik)	R_2	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	39.00	40.64	41.89
Büzülen geometri (küresel)	R_3	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	41.25	43.02	44.35
Çekirdeklenme ve büyüme (n=2)	A_2	$-\ln(1-\alpha)^{1/2}$	23.67	24.12	24.87
Çekirdeklenme ve büyüme (n=3)	A_3	$-\ln(1-\alpha)^{1/3}$	15.39	16.08	16.58
Üssel çekirdeklenme (n=2)	P_2	$\alpha^{1/2}$	16.56	17.21	17.75
Üssel çekirdeklenme (n=3)	P_3	$\alpha^{1/3}$	11.04	11.47	11.83
Üssel çekirdeklenme (n=4)	P_4	$\alpha^{1/4}$	8.28	8.60	8.87

Tablo 3’de belirtilen sonuçlara göre en yüksek R^2 değerini gösteren ifade yani ana piroliz bölgesini kontrol edici mekanizma F_2 : $(1-\alpha)^{-1}-1$ yani ikinci mertebe kimyasal reaksiyondur. Ortalama aktivasyon enerjisi değeri ise 70.67 kJ/mol’dür. Literatürde de yanma ve piroliz prosesleri için en çok belirlenen yürütücü kuvvetin kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu belirtilmektedir [Yorulmaz ve Atımtay, 2009].



Şekil 43. Ana piroliz bölgesine ait dönüşüm kesirlerine (α) ve farklı ısıtma hızlarına göre sıcaklıklar a) KAS metodu için b) FWO metodu için



Şekil 44. KAS ve FWO metoduna göre aktivasyon enerjisinin dönüşüm oranına göre değişimi

Şekil 43’de KAS ve FWO yöntemlerine ait olan sırasıyla $\ln(\beta/T^2)-1/T$ ve $\ln\beta-1/T$ grafikleri görülmektedir. Bu grafiklerin eğiminden ana piroliz bölgesine ait olan aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Şekil 44’de ise Umutbaca kömürünün ana piroliz bölgesine ait olan aktivasyon enerjilerinin dönüşüm oranına göre değişimleri görülmektedir. Şekil 44 incelenecek olursa 0.1-0.4 aralığında sürekli yükselen aktivasyon enerji değerlerini görmekteyiz. 0.1-0.4 dönüşüm aralığı yaklaşık olarak 350-490°C’lere karşılık gelmektedir. Bu sıcaklık aralığında kömürün yapısındaki alifatik gruplar (karboksil ve karbonil) bozunarak CO₂ ve CO oluşumuna sebep olmaktadır. 0.4-0.9 dönüşüm aralığında ise aktivasyon enerjisi değerlerinde inişler çıkışlar görülmektedir. Bu sıcaklık aralığında pirolitik bozunma devam etmekte ve CH₄ oluşumu gerçekleşmektedir. Ham kömürün KAS ve FWO metoduna göre aktivasyon enerjisi değerleri literatürde Soma ve Orhanlı linyitinin N₂ atmosferinde elde edilen değerler gibi yüksektir [Barzegar *et al.* 2018].

CaO Katkılı Kömürün Kinetik Analizi

CaO katkılı kömürde pirolitik bozunmaya katalitik bir etki olup olmadığını anlamak için kinetik analiz gerçekleştirilmiştir. %1, %2.5 ve %5 oranında CaO katkılı kömürlerin 10°C/dak’lık ısıtma hızına ait olan TG verilerinden faydalananak Ortega metodu ile aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Bunların içinde R² değeri en yüksek metodun yürütücü kuvvet olduğu kabul edilmiştir (Tablo 4). Buna göre bu üç farklı CaO konsantrasyonları için de yürütücü kuvvetin F₂: (1- α)⁻¹-1 yani ikinci mertebe kimyasal reaksiyon olduğu hesaplanmıştır.

Tablo 4. Farklı CaO Konsantrasyonlu Kömürlerin Ana Piroliz Bölgesi İçin Elde Edilen Aktivasyon Enerjileri (10°C/dak ısıtma hızı için)

Modeller		$g(\alpha)$	%1 CaO	%2.5 CaO	%5 CaO
1.Mertebe kimyasal reaksiyon	F ₁	$-\ln(1-\alpha)$	47.45	44.77	42.81
2.Mertebe kimyasal reaksiyon	F ₂	$(1-\alpha)^{-1}-1$	67.33	63.32	60.84
3.Mertebe kimyasal reaksiyon	F ₃	$[(1-\alpha)^{-2}-1]/2$	92.16	86.46	83.33
Bir boyutlu difüzyon	D ₁	α^2	66.94	63.45	60.25
İki boyutlu difüzyon	D ₂	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	74.51	70.52	67.13
Ginstling-Brounshtein eşitliği	D ₄	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	77.72	73.52	70.04
Büzülen geometri (silindirik)	R ₂	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	44.78	36.76	35.82
Büzülen geometri (küresel)	R ₃	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	42.14	39.82	38.00
Çekirdeklenme ve büyüme (n=2)	A ₂	$-\ln(1-\alpha)^{1/2}$	23.72	18.83	22.59
Çekirdeklenme ve büyüme (n=3)	A ₃	$-\ln(1-\alpha)^{1/3}$	15.82	14.92	14.27
Üssel çekirdeklenme (n=2)	P ₂	$\alpha^{1/2}$	16.74	15.86	15.06
Üssel çekirdeklenme (n=3)	P ₃	$\alpha^{1/3}$	11.16	10.57	10.04
Üssel çekirdeklenme (n=4)	P ₄	$\alpha^{1/4}$	8.37	7.93	7.53

Elde edilen aktivasyon enerjileri değerlerini ham kömürün pirolizinden elde edilen değerler ile karşılaştırdığımız zaman az da olsa bir düşüşün olduğu görülmektedir. Bunların içinde en fazla düşüş %5 CaO' te gerçekleşmiştir. Hesaplanan aktivasyon enerjisi 60.84 kJ/mol'dür ($R^2=0.9935$).

Bu durumu daha iyi açıklayabilmek için %5 CaO' li kömürde ısıtma hızlarına göre değişimlerinin kinetik analizleri de yapılmıştır. Her bir ısıtma hızına ait aktivasyon enerjileri Ortega metoduna göre hesaplanmıştır. Üç farklı ısıtma hızı değerlerine sahip olduğumuz için KAS ve FWO metotları da uygulanmıştır. Bu metoda ait veriler Şekil 45'de, Ortega metoduna göre elde edilen değerler Tablo 5'de gösterilmektedir. Üç farklı ısıtma hızının en yüksek R^2 değerine sahip olan yine F₂: $(1-\alpha)^{-1}-1$ yani ikinci mertebe kimyasal reaksiyondur. Ortalama aktivasyon enerjisi değeri 61.26 kJ/mol' dür. Dikkat edilecek olursa CaO miktarı arttıkça aktivasyon enerjisi değerinde düşüşler görülmektedir.

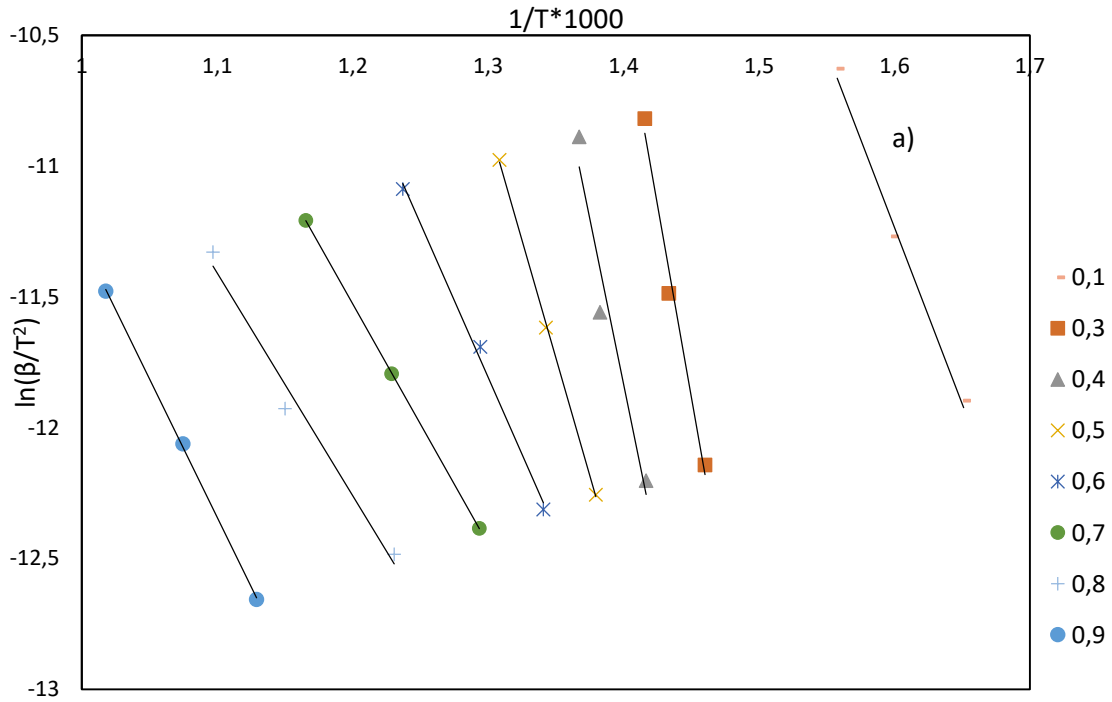
Tablo 5. %5 CaO Katkılı Kömürün Ana Piroliz Bölgesi İçin Elde Edilen Aktivasyon Enerjileri

Modeller		$g(\alpha)$	2.5°C/dak	5°C/dak	10°C/dak
1.Mertebe kimyasal reaksiyon	F ₁	$-\ln(1-\alpha)$	47.98	47.25	42.81
2.Mertebe kimyasal reaksiyon	F ₂	$(1-\alpha)^{-1}-1$	61.98	60.95	60.84
3.Mertebe kimyasal reaksiyon	F ₃	$[(1-\alpha)^{-2}-1]/2$	92.73	91.53	83.33
Bir boyutlu difüzyon	D ₁	α^2	68.06	66.83	60.25
İki boyutlu difüzyon	D ₂	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	75.57	74.33	67.13

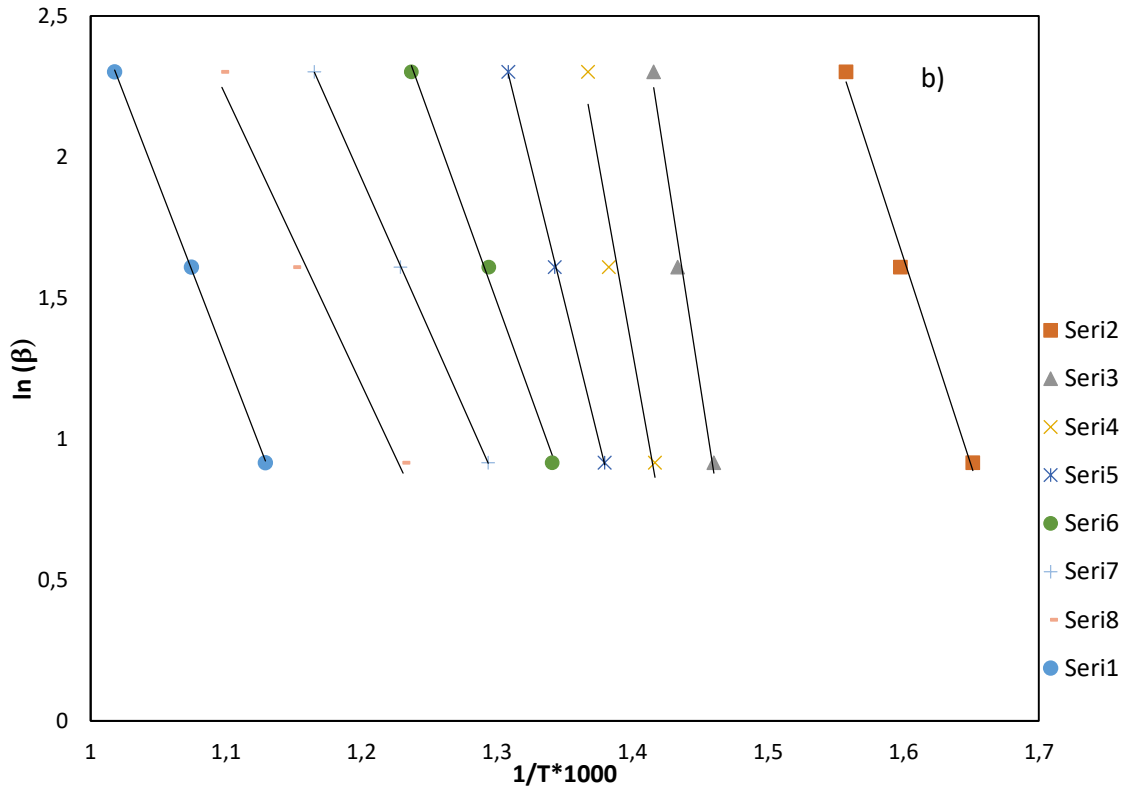
Tablo 5. (devamı)

Ginstling-Brounshtein eşitliği	D ₄	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	78.81	77.51	70.04
Büzülen geometri (silindirik)	R ₂	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	40.28	39.63	35.82
Büzülen geometri (küresel)	R ₃	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	42.68	42.01	38.00
Çekirdeklenme ve büyüme (n=2)	A ₂	$-\ln(1-\alpha)^{1/2}$	23.99	23.63	22.59
Çekirdeklenme ve büyüme (n=3)	A ₃	$-\ln(1-\alpha)^{1/3}$	15.99	15.75	14.27
Üssel çekirdeklenme (n=2)	P ₂	$\alpha^{1/2}$	17.02	16.71	15.06
Üssel çekirdeklenme (n=3)	P ₃	$\alpha^{1/3}$	11.34	12.77	10.04
Üssel çekirdeklenme (n=4)	P ₄	$\alpha^{1/4}$	8.51	8.35	7.53

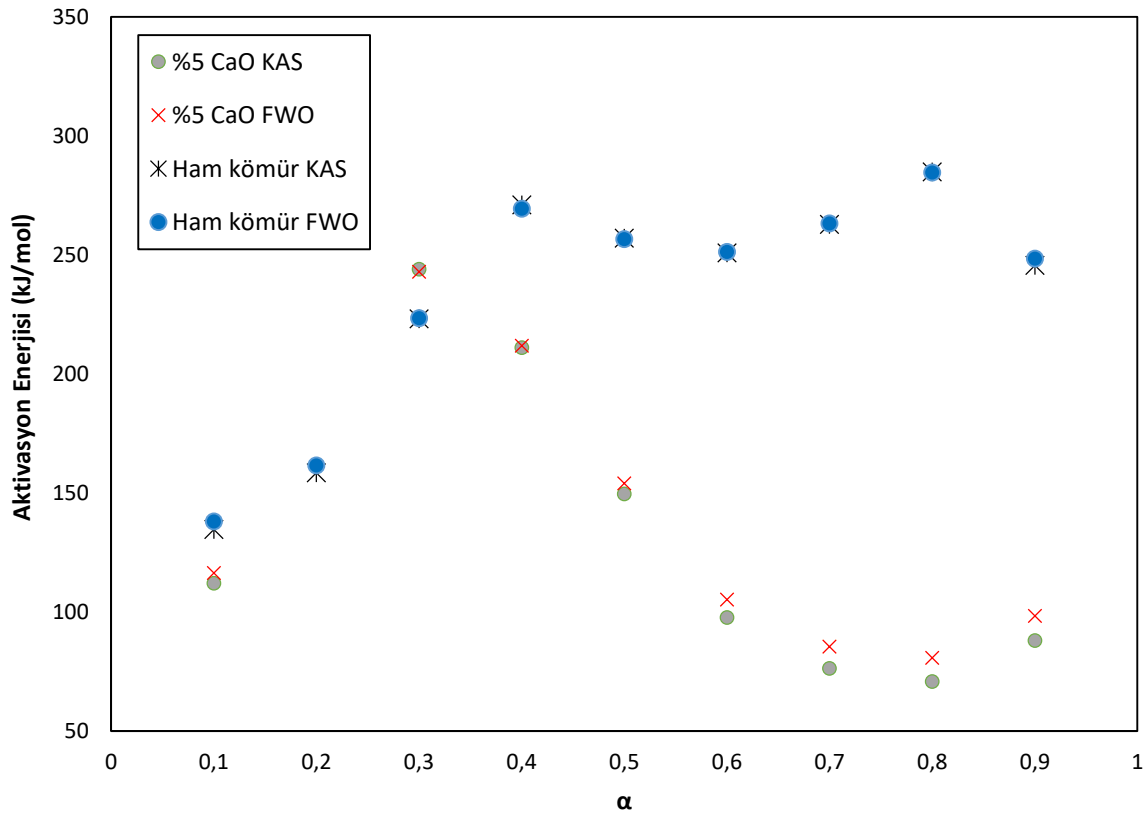
Tablo 5’de belirtilen sonuçlara göre %5 CaO’ li kömürlerde en yüksek R² değerini gösteren ifade yani ana piroliz bölgesini kontrol edici mekanizma F₂: $(1-\alpha)^{-1}-1$ ikinci mertebe kimyasal reaksiyondur.



Şekil 45. %5 CaO’ li kömürün ana piroliz bölgesine ait dönüşüm kesirlerine (α) ve farklı ısıtma hızlarına göre sıcaklıklar a) KAS metodu için b) FWO metodu için (devamı)



Şekil 45. %5 CaO' lı kömürün ana piroliz bölgesine ait dönüşüm kesirlerine (α) ve farklı ısıtma hızlarına göre sıcaklıklar a) KAS metodu için b) FWO metodu için



Şekil 46. %5 CaO katkılı kömürün ve ham kömürün pirolizinin KAS ve FWO metoduna göre hesaplanan aktivasyon enerjileri

Şekil 46 ham Umutbaca ve %5 CaO katkılı kömürlerde KAS-FWO metotlarına göre hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleridir. Her bir dönüşüme karşılık hesaplanan aktivasyon enerjilerinde 0.4 dönüşüm oranından sonra belirgin bir şekilde düşüşü görebiliriz. Şekil 46, %5 CaO ilavesinin dönüşüm oranı ve sıcaklık değişikçe Umutbaca kömürünün piroliz prosesi üzerine katalitik etkisini açıkça ortaya koymaktadır.

Na₂O Katkılı Kömürün Kinetik Analizi

Na₂O'ın kömürün pirolitik bozunmaya katalitik bir etki olup olmadığını anlamak için kinetik analiz gerçekleştirilmiştir. %1, %2.5 ve %5 oranında Na₂O katkılı kömürlerin 10°C/dak'lık ısıtma hızına ait olan TG verilerinden faydalanarak Ortega metodu ile aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Bunların içinde R² değeri en yüksek metodun yürütücü kuvvet olduğu kabul edilmiştir (Tablo 6). Buna göre bu üç farklı Na₂O konsantrasyonları için de yürütücü kuvvetin F₂: (1-α)⁻¹-1 yani ikinci mertebe kimyasal reaksiyon olduğu hesaplanmıştır.

Tablo 6. Farklı Na₂O Konsantrasyonlu Kömürlerin Ana Piroliz Bölgesi İçin Elde Edilen Aktivasyon Enerjileri (10°C/dak ısıtma hızı için)

Modeller		g(α)	%1 Na ₂ O	%2.5 Na ₂ O	%5 Na ₂ O
1.Mertebe kimyasal reaksiyon	F ₁	-ln (1-α)	44.65	45.14	44.02
2.Mertebe kimyasal reaksiyon	F ₂	(1-α) ⁻¹ -1	63.64	64.50	62.81
3.Mertebe kimyasal reaksiyon	F ₃	[(1-α) ⁻² -1]/2	87.57	88.70	86.28
Bir boyutlu difüzyon	D ₁	α ²	62.33	63.16	61.72
İki boyutlu difüzyon	D ₂	α+(1-α)ln(1-α)	69.53	70.48	68.84
Ginstling-Brounshtein eşitliği	D ₄	(1-2α/3)-(1-α) ^{2/3}	72.59	73.59	71.86
Büzülen geometri (silindirik)	R ₂	1-(1-α) ^{1/2}	37.14	37.65	36.76
Büzülen geometri (küresel)	R ₃	1-(1-α) ^{1/3}	39.44	39.98	39.02
Çekirdeklenme ve büyüme (n=2)	A ₂	-ln(1-α) ^{1/2}	22.26	22.57	22.01
Çekirdeklenme ve büyüme (n=3)	A ₃	-ln(1-α) ^{1/3}	14.84	15.05	14.68
Üssel çekirdeklenme (n=2)	P ₂	α ^{1/2}	15.58	15.79	15.43
Üssel çekirdeklenme (n=3)	P ₃	α ^{1/3}	10.38	10.53	10.29
Üssel çekirdeklenme (n=4)	P ₄	α ^{1/4}	7.79	7.89	7.71

Tablo 6'dan elde edilen sonuçlara göre Na₂O ilavesi ile yürütücü kuvvet [F₂: (1-α)⁻¹-1] yani ikinci dereceden kimyasal reaksiyondur. Böylelikle ortalama 70.67 kJ/mol' lük aktivasyon enerjisine sahip olan Umutbaca kömürünün pirolizi Na₂O ilavesi ile 63.65 kJ/mol'e düşmüştür. Aynı durum CaO ilavesinde de görülmektedir.

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Temiz Kömür Dönüşümü ve Kullanımı Teknolojisi' ne artan ilgi, dünya çapında kömür bilimi ve mühendisliği alanındaki araştırmaları artırmaktadır. Kömürün termokimyasal dönüşüm teknolojisinde, gazlaştırma ve yakma işlemlerinde önemli bir adım olan piroliz ve uygulamaları, bu tür araştırmaların odak noktasıdır. Piroliz yoluyla kömür, faydalı enerji tutucu ve çok çeşitli faydalı kimyasallara dönüştürülebilmektedir. Bununla birlikte, geleneksel kömür piroliz teknikleri en çok yüksek sıcaklıklara rağmen kömür dönüşümünün düşük verimliliği gibi birçok sorunla uğraşmaktadır. Kömürün katalitik pirolizi, özellikle uygun maliyetli ve çevre dostu bir katalizör ya da katkı maddesi seçmek, piroliz dönüşümünü ve piroliz ürünlerinin yönünü iyileştirmek için fazlasıyla arzu edilen bir teknoloji haline gelmektedir. Bunu belirleyebilmek için piroliz sonucu elde edilen karbonlaşmış katıda (char) yapı değişimi, gözeneklilik ve sıcaklıkla değişen dönüşüm oranlarının belirlenmesi gerekir.

Kömür oldukça karmaşık, makro moleküler karbonlu bir yapıya ve bu yapının içinde farklı bileşimde ve oranda bulunan inorganik yapılara sahiptir. Kömürün pirolizi, yüksek sıcaklıklarda kömürün organik yapısının inert bir ortamda bozunması işlemidir. Bu işlem boyunca kömür içindeki inorganik kısmın etkilenmemesi (bu inorganik maddenin bileşimine bağlı olarak) kaçınılmazdır. Bununla beraber dışardan pirolizi etkileyecek başka bir inorganik tuz ilavesi de pirolizi doğrudan etkileyecektir.

Bu amaçla başladığımız tez çalışmasında Umutbaca kömürünün katkısız ve %1, 2.5 ve 5 oranında Na₂O ve CaO katkılı halleriyle pirolitik davranışını belirlemeye çalıştık. Ham ve katkılı kömürlerin sonuçlarını karşılaştırarak TG-DTG/DSC ve TG-FTIR, BET, SEM ve FTIR analizleri ile elde edilen gaz ve char ürünlerinin yapısal ve kimyasal özelliklerini inceledik.

TG-DTG/DSC analizleri için ham kömürün ve CaO, Na₂O katkılı kömürlerin 25-800°C aralığında farklı ısıtma hızlarında (2.5, 5 ve 10°C/dak) piroliz davranışları incelendi. CaO ve Na₂O kömüre %1, %2.5 ve %5 oranlarında ilave edilerek katkı maddelerinin konsantrasyon değişimine karşı kömürün piroliz davranışının nasıl etkilendiği araştırıldı. TG-DTG grafiklerinden pirolitik davranış için en önemli sıcaklık değeri olan T_{pik-max} sıcaklığı belirlendi. %1 ve %2.5 oranında Na₂O ve CaO ilavesinde T_{pik-max} (sırasıyla 448°C ve 450°C) sıcaklıklarının ham kömürün T_{pik-max} sıcaklığıyla (450°C) benzer olduğu ancak %5 oranında Na₂O ve CaO ilavesinde T_{pik-max} sıcaklığının 440°C'ye düştüğü gözlenmiştir.

Çalışmamızda %5 CaO katkılı kömür, farklı ısıtma hızlarında (2.5, 5 ve 10°C/dak) termal analiz cihazında piroliz edilmiştir. Isıtma hız arttıkça bozunmanın sağa doğru kaydığı anlaşılmıştır.

TG-FTIR analizi ile ham kömürün, %1-%5 Na₂O'li ve %1-%5 CaO' li kömür örneklerinin pirolizi sırasında 270-430-660°C'lerde çıkan gazları analiz edilmiştir. Ham kömürün FTIR spektrumlar incelendiği zaman 270°C'de CO₂ oluşumu ve 431°C'de ise CH₄ oluşumu gözlenmektedir. 660°C'de CO₂ oluşumu devam etmektedir. Ancak hem CaO' li hem de Na₂O katkılı örneklerin FT-IR spektrumlarında ham kömürde 430°C ve 660°C'lerde yoğun bir şekilde görülen CO₂ pikinin oldukça düşük olduğu ve hatta gözlenmediği anlaşılmaktadır. Bu sonuçlardan kömüre ilave edilen katkı maddelerinin CO₂ gazını absorpladığı anlaşılmaktadır.

Kömürlerin gözenek yapılarının belirlenmesinde ise BET ve BJH yöntemlerinden faydalanılmıştır. Buna göre katkısız kömürün BET yüzey alanı 1.24 m²/g'dır. Sıcaklık arttıkça yüzey alanı artmıştır, 600°C'de 71.15 m²/g ve 800°C'de ise 122.59 m²/g olmuştur. 600°C'den sonra kömür içindeki mineral maddelerin parçalanması kömürün yüzey alanını artırmıştır.

SEM görüntülerinde ise başlangıçta katkısız kömürün düz ve gözeneksiz bir yapıya sahip olduğu sıcaklık değişimi ile beraber gözeneklerin, kırıkların oluştuğu anlaşılmaktadır. SEM sonuçları BET sonuçlarını desteklemektedir.

Katkısız kömürün kinetik analizi için Ortega, KAS ve FWO metotları kullanılmıştır. Ortega metoduna göre kömürün ana piroliz bölgesi için 2. Mertebe kimyasal reaksiyonun yürütücü kuvvet olduğu bulunmuştur. KAS ve FWO metotlarında ise ham kömürün ve %5 CaO katkılı kömürün kinetik analiz gerçekleştirilmiştir. Her bir dönüşüm oranı için hesaplanan aktivasyon enerjilerinin CaO ilavesiyle belirgin bir şekilde düşmüştür.

Yapılan tüm bu analizlerin sonucunda özellikle Umutbaca kömürünün pirolizinde CaO ve Na₂O ilavesinin oldukça yapıcı ve faydalı etkilerinin olduğu anlaşılmaktadır. Piroliz prosesinde CaO ve Na₂O kullanımının, tek başına Umutbaca kömürüne kıyasla reaksiyon için gerekli aktivasyon enerjisini düşürme ve arzu edilen ürünlerin (CH₄) üretim oranlarını artırma ve sera gazı oluşumuna sebep olan CO₂ gazı giderme gibi üstün avantajlara sahip olduğu görülmüştür. Bu fikir; yeni kömür dönüşüm teknolojileri geliştirme hedefi, uygun ve verimli reaktörlerin tasarımı için kritik bir değerde olacaktır.

KAYNAKLAR

- Akahira, T., Sunose, T. (1971). Joint Convention of four electrical institutes, Sci Technol., 16, 22-31.
- Akyüz, Ş.Y. (2005). Kömürdeki Nemin Yanmaya Etkisinin Teorik İncelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- Atakül, H., Okutan, H., Arısoy, A. ve Ekinci, E., (1996). Kömür Neminin Yanma ve Emisyona Etkisi, 2. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Bil diri Kitabı, İTÜ, İstanbul, 9-13 Eylül.
- Arenillas A., Rubiera F., Pis J.J. (1999). Simultaneous thermogravimetric – mass spectrometric study on the pyrolysis behavior of different rank coals Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 50 (1), 31-46.
- Arenillas A., Rubiera F., Pevida C., Pis J.J. A comparison of different methods for predicting Coal devolatilisation kinetics, J Anal Appl Pyrolysis, 2001, 58-59, 685-701.
- Arenillas A., Rubiera F., Pis J.J., Jiménez A., Suárez-Ruiz I. Thermal behavior during the pyrolysis of low rank perhydrous coals, J Anal. Appl. Pyrol, 2003, 68-69, 371-385.
- Ateşok, G., 2004, Kömür Hazırlama ve Teknolojisi, Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı Yayınları, İstanbul, ISBN-975-7946-22-2.
- Avila C.R. 2012. Predicting self-oxidation of coals and coal/biomass blends using thermal and optical methods, Doctor Thesis, The University of Nottingham.
- Barzegar, R. Avsaroglu, S. Yozgatligil, A and Atimtay, A.T. Pyrolysis characteristics of Turkish lignites in N₂ and CO₂ environments, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects 2018, 40 (20) 2467–2475.
- Bridgwater, A.V., Toft, A.J. and Brammer, J.G., 2002. A Techno-Economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 6, 181-248.
- Brown, M.E., Maciejewski, M., Vyazovkin, S., Nomen, R., Sempere, J. *et al.* 2000. Computational Aspects of Kinetic Analysis Part A: The ICTAC Kinetics Project-Data, Methods and Results, Thermochimica Acta, 355, 125-143.
- Burnham, A. K. 2000. Computational Aspects of Kinetic Analysis. Part D: The ICTAC Kinetics Project- Multi-Thermal-History Model-Fitting Methods and Their Relation to Isoconversional Methods, Thermochimica Acta, 355, 165-170.
- Çift B.D., Okutan H. 2013. Turkey's Energy View, Clean Energy Technologies and Determination of Appropriate Energy Policy, Journal of Naval Science and Engineering, 9, 1, 81-97.
- Dinçer İ. 2018. “TÜBA-Temiz Kömür Teknolojileri Raporu”, Ankara.
- Ding L., Zhou Z., Guo Q., Huo W., Yu G., (2015). Catalytic effects of Na₂CO₃ additive on coal pyrolysis and gasification, Fuel 142, 134-144.
- Durgut, R.A. 2010. “Kömür gazlaştırma prosesi ve yerli linyit kömürlerinin gazlaşma özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Doyle C.D., 1962, Estimating isothermal life from thermogravimetric data, J of Applied Polymelt Science VI. (24) 639-642.
- Erdin N. 1987, Tarama Elektron Mikroskobunun Temel Prensipleri ve Numune Hazırlama, İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, B-36-2.
- Fidan, M. 2020, Farklı Kömürlerin Termal Analiz Yöntemleri ile Piroliz Davranışlarının İncelenmesi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- Flynn, J., Wall, L. 1966. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data, J. Polym Sci Part B: Polymer Letters, 4(5), 323-328.
- Goodhew, P.J., Humphreys, J. Electron Microscopy and Analysis, CRC Press, London. <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2020data.tuik.gov.t/Bulten/Index/> Sera Gazı Emisyon İstatistik (20.05.2022)
- Jayaraman, K. Gokalp, I. Bostyn, S. 2015. High ash coal pyrolysis at different heating rates to analyze its char structure, kinetics and evolved species, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 113, 426–433.
- Iordanidis, A. Georgakopoulos, A. Markova, K. Filipiddis A. and Kassoli-Fournaraki, A. Application of TG-DTA to the study of Amynteon lignites, northern Greece Thermochim. Acta, 371 (2001) 137
- Karimi, A., Gray, M.R. 2011. Effectiveness and mobility of catalysts for gasification of bitumen coke, Fuel, 90 120–125.
- Kissinger, H. 1956. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis, J. Research of the National Bureau of Standards, 57(4), 217-221. Kömür Sektör Raporu (Linyit) 2020 Ankara. (25.08.2023)
- Lin S.Y. and Dence, C.W., 1992. Springer Series in Wood Science Methods in Lignin Chemistry Springer, Berlin.
- Liu, Q. Hu, H. Zhou, Q. Zhu, S. Chen, G. 2004. Effect of inorganic matter on reactivity and kinetics of coal pyrolysis, Fuel 83, 713–718.
- Maciejewski, M. 2000. Computational Aspects of Kinetic Analysis. Part B: The ICTAC Kinetics Project-The Decomposition Kinetics of Calcium Carbonate Revisited, or Some Tips on Survival in the Kinetic Minefield, Thermochimica Acta, 355, 145-154.
- Naktiyok, J., Bayrakçeken, H., Özer, A.K., Gülaboğlu, M.Ş. 2017. Investigation of combustion kinetics of Umutbaca-lignite by thermal analysis technique, J Therm Anal Calorim, 129, (1), 531-539.
- Nie, F., Tao Meng and Qiumin Zhang, Pyrolysis of Low-Rank Coal: From Research to Practice, Intech, 2017, 319-339.
- Nzihou, A., Stanmore, B., Sharrock, P. 2013. “A review of catalysts for the gasification of biomass char, with some reference to coal”, Energy, 58, 305-317.
- Odeh A.O., 2017. Pyrolysis: Pathway to Coal Clean Technologies, <http://dx.doi.org/10.5772/67287>
- Ortega, A. (1996). Some successes and failures of the methods based on several experiments. Thermochimica Acta 284, 379-387.
- Ozawa, T. 1965. A new method of analyzing thermogravimetric data, Bulletin of the Chem Society of Japan, 38, 1881-1886.
- Öztaş, NA., Yürüm, Y. 2000. Pyrolysis of Turkish Zonguldak bituminous coal. Part 1. Effect of mineral matter. Fuel, 79, 1221–1227.

- Porada, S., Rozwadowski, A., Zubek, K. 2016. Studies of catalytic coal gasification with steam, Polish Journal of Chemical Technology, 18, 3, 97-102.
- Prabhakar, A. Sadhukhan, A.K. Mallick, R. and Gupta, P. Study of pyrolysis kinetics and characterization using TG-FTIR, GC, and BET using high ash Indian sub-bituminous coal, in press, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, And Environment Effects, <https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1704311>
- Quyn D.M., Wu H., Hayashi J., Li C.Z., (2003). Volatilisation and catalytic effects alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part IV. Catalytic effects of NaCl and ion-exchangeable Na in coal on char reactivity, Fuel 82 587–593.
- Sarı, E. Bacaklı (Kozan-Adana) yöresindeki kömür oluşumlarının karakteristik ve potansiyel özelliklerinin araştırılması, 2019, Yüksek Lisans, Maden Mühendisliği ve Madencilik, Çukurova Üniversitesi.
- Scaccia S., 2013, TG–FTIR and kinetics of devolatilization of Sulcis coal, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 104, 95-102
- Stuart, B. 2004. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. Chapter 4, Wiley & Sons, Ltd., New York
- The Coal Resource A Comprehensive overview of Coal, World Coal Institute, United Kindom WCI, 2005.
- Uzun, D., 2002. Linyit özellikleri, piroliz ve yakma koşullarının kükürtlü bileşiklerin davranışına etkisi, Doktora tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Wu Z. Wang S. Zhao J. Chen L. Meng H. 2015. Product Distribution during Co-pyrolysis of Bituminous Coal and Lignocellulosic Biomass Major Components in a Drop-Tube Furnace, Energy Fuels, 29, 7, 4168-4180.
- Vyazovkin, S. 2000. Computational Aspects of Kinetic Analysis. Part C. The ICTAC Kinetics Project-The Light at the End of the Tunnel?, Thermochimica Acta, 355, 155-163.
- Xu, A., Zhou, W. Zhang, X. Zhao, B. Chen, L. Laizhi, S. Ding, W. Yang, S. Guan, H. And Bai, B. 2018. Gas production by catalytic pyrolysis of herb residues using Ni/CaO catalysts. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 130:216–223.
- Vyas, A. Chellappa, T. Goldfarb, J.L. (2017). Porosity development and reactivity changes of coal-biomass blends during co-pyrolysis at various temperatures, J. Anal. Appl. Pyrol. 124, 79-88.
- Yang J., Cai N.A, (2006). TG-FTIR study on catalytic pyrolysis of coal, Journal of Fuel Chemistry and Technology, 34 (6)
- Yang J., H. Chen, W. Zhao, J. Zhou, 2016, TG-FTIR-MS study of pyrolysis products evolving from peat, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 117, 296–309.
- Yorulmaz, S.Y. Atımtay, A.T. Investigation of combustion kinetics of treated and untreated waste wood samples with thermogravimetric analysis, Fuel Processing Technology 90 (2009) 939-946.
- Zarnegar, S. 2018. A review on catalytic-pyrolysis of coal and biomass for value added fuel and chemicals Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 40 (12), 1427–1433.
- Zhang, K., Y. Li, Z. Wang, Q. Li, R. Whiddon, H. Yong, K. Cen, 2016. Pyrolysis behavior of a typical Chinese sub-bituminous Zhundong coal from moderate to high temperatures, Fuel 185, 701–708.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Elvan KÜÇÜK
Doğum tarihi:	
Doğum Yeri:	
Uyruğu:	
Adres:	
E-mail:	
Eğitim	
Lise:	Necip Fazıl Kısakürek Anadolu Lisesi /Ordu
Lisans:	Atatürk Üniversitesi/Kimya Mühendisliği
Yüksek lisans:	Atatürk Üniversitesi/Kimya Mühendisliği/ Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilimdalı
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	Orta