

13035

MUGLA - YATAĞAN LİNYİTİNİN
ÇÖZÜCÜ İLE ŞİŞİRİLMESİNİN
EKSTRAKT VERİMİNE ETKİSİ

EMİR HÜSEYİN ŞİMŞEK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
1990

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MUĞLA-YATAĞAN LİNYİTİNİN ÇÖZÜCÜ İLE
ŞİŞİRİLMESİNİN EKSTRAKT VERİMİ ÜZERİNE ETKİSİ

Emir Hüseyin Şimşek

T. G.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez ..16.5.1990..... Tarihinde Aşağıdaki Jüri Ta-
rafından ..Doksan..... (...90.....) Not Takdir
Edilerek Oybirliği/Çoğunluğu ile Kabul edilmiştir.

A. Olcay
Prof. Dr. Aral OLCAY

A. Çalimli
Prof. Dr. Ayla ÇALIMLI

Y. Yürüm
Prof. Dr. Yuda YÜRÜM

[Signature]

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MUĞLA-YATAĞAN LİNYİTİNİN ÇÖZÜCÜ İLE ŞİŞİRİLMESİNİN
EKSTRAKSİYON VERİMİ ÜZERİNE ETKİSİ

Emir Hüseyin ŞİMŞEK

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof.Dr. Aral OLCAY

1990, Sayfa: 95

Jüri: Prof.Dr. Aral OLCAY

Prof.Dr.Ayla Çalımlı

Prof.Dr. Yuda Yürüm

Bu çalışmada, Muğla-Yatağan linyitinin şişirilmesi, ön şişirmenin linyitin soxhlet ve süperkritik koşullarda ekstraksiyon verimi üzerine etkisi ve kömürün hacimsel olarak şişirilmesinin matematiksel olarak modellenmesi incelenmiştir.

Cam tüplerde, değişik çözücülerle yapılan deneyler sonunda, linyitin şişme oranları saptanmıştır.

Ekstraksiyon işlemleri iki ayrı grupta toplanmıştır. Önşişirilmiş ve orjinal kömür örnekleri soxhlet ve süperkritik gaz ekstraksiyonu ile ekstrakte edilmiştir. Soxhlet ekstraksiyonu ile yapılan deneylerde en yüksek ekstrakt verimi, THF ile doğrudan şişirilmiş ve THF'i uzaklaştırılmış kömürden; süperkritik gaz ekstraksiyonunda ise en yüksek ekstraksiyon verimi THF ile doğrudan şişirilmiş kömürden elde edilmiştir. Soxhlet ekstraksiyonunda çözücü olarak benzen, THF, n-hekzan, piri-din ve etilendiamin, süperkritik gaz ekstraksiyonunda ise THF ve toluen kullanılmıştır.

Şişmenin matematiksel modellenmesinden bağımsız değişken, karbon yüzdesi, partikül çapı ve çözücünün DN'sı seçilmiş, Box-Wilson deney dizaynı kullanılmış ve model, regrasyon analiz ile elde edilmiştir

ANAHTAR KELİMELEER: Linyit, Ekstraksiyon, Şişme, Çözücü.

ABSTRACT

Masters Thesis

THE EFFECT ON EXTRACTION YIELD OF THE SWELLING
OF MUĞLA-YATAĞAN LIGNITE SOLVENT

Emir Hüseyin ŞİMŞEK

Ankara University
Graduate School of Natural Engineering

Supervisor: Prof.Dr. Aral OLCAY

1990, Page: 95

Jury: Prof.Dr. Aral OLCAY
: Prof.Dr. Ayla Çalışlı
: Prof.Dr.Yuda Yürüm

In this study, swelling of Muğla-Yatağan lignite, the effects of preswelling on extraction yield at soxhlet and supercritical conditions and the mathematical model of swollen coal by volume were investigated.

Lignite was swollen by several solvents and volumetric swelling ratio of lignite was determined in a glass tube.

Extraction experiments were carried out in two groups. Preswelled and original coal samples were extracted by soxhlet extraction and supercritical gas extraction. The maximum extraction yield was obtained by direct swelling with THF at soxhlet extraction, and by direct swelling with THF at supercritical gas extraction. Benzen, THF, n-hexane, pyridine and ethylenediamine at soxhlet extraction, and THF and toluen at supercritical gas extraction were used as solvent.

For mathematical modelling independent variables of the swelling were chosen as carbon percent, particule size and donor number of solvent, and Box-Wilson experimental desing was used, and the model was developed by regression analysis.

KEY WORDS: Lignite, Extraction, Swelling, Solvent.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın bütün aşamalarında her türlü desteğini esirgemeyen, bilgi ve önerilerinden her zaman yararlandığım hocam sayın Prof.Dr. Aral OLCAY'a samimi ve sonsuz teşekkürler ederim.

Bilgi ve görüşlerini esirgemeyen, sistem kurma ve deneysel çalışmalar sırasında her zaman yardımlarını gördüğüm sayın Doç.Dr. Ali Y. BİLGESU'ya içten teşekkür ederim.

Bize yüksek lisans yapma olanağı sağlayan Kimya Mühendisliği bölümü Öğretim üyelerine ve Ankara Üniversitesi idarecilerine, üniversite hayatım boyunca aynı evi paylaştığımız yüksek lisans çalışmam boyunca bana sabırla katlanan Araş.Gör. Ali KARADUMAN'a ayrıca teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
TABLoların LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	ix
SİMGELEMELER.....	xi
KISATMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Kömürün Yapı Modelleri.....	8
1.2. Denge Şişmesi.....	10
2. GENEL BİLGİLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	12
2.1. Kömürün Oluşumu ve Yapısı.....	12
2.2. Kömürlerin Çözünürleştirilmesi.....	19
2.3. Çözücü Özellikleri-Çözücü Etkinliği.....	23
2.4. Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu.....	42
2.4.1. Sıkıştırılmış Gazların Çözünme Gücü.	44
2.4.2. Katıların Sıkıştırılmış Gazlar	
İçinde Çözünürlüğü.....	46
2.4.3. Karmaşık Sistemlerin Sıkıştırılmış	
Gazlarda Çözünürlüğü.....	51
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	55
3.1. Deney Sistemi.....	55
3.2. Deneylerde Kullanılan Kömür.....	57
3.3. Deneyin Yapılışı.....	57
3.3.1. Şişme Deneyleri.....	57
3.3.2. Ekstraksiyon Çalışmaları.....	58
3.3.3. Şişme Oranı Modelleme Çalışmaları...	62

Sayfa

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	66
KAYNAKLAR.....	90
EK-A.....	95



TABLOLARIN LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Kömürlerin Sınıflandırılması.....	14
Tablo 2.2. Kömürün Çözünmesinde Bir Katran Yağ Çözücüsünün Aktivitesine, Saf Çözücü İlavesinin Etkisi.....	24
Tablo 2.3. Ekstrakt Verimi ve Çözücünün Elektron Verme ve Alma Sayıları.....	30
Tablo 2.4. Çözücülerin Özellikleri ve Yüksek Bütümlü Kömürlerin Şişmesi.....	36
Tablo 2.5. İşlem Görmüş ve İşlem Görmemiş Kömürün Ekstrakt Verimi.....	39
Tablo 3.1. Şişme Deneylerinde İncelenen Değişkenler ve Çalışma Aralıkları.....	62
Tablo 3.2. Deneylerde Kullanılan Kömürlerin Elementel Analizleri.....	63
Tablo 3.3. Deneylerde Kullanılan Çözücüler ve DN'leri.....	63
Tablo 3.4. Box-Wilson Deney Dizaynı Çalışma Koşulları.....	64
Tablo 4.1. Muğla-Yatağan Linyitinin Elementel Analizi.....	67
Tablo 4.2. Muğla-Yatağan Linyitinin Kısa Analizi.....	67
Tablo 4.3. Muğla-Yatağan Linyitinin Değişik Çözücülerde Şişme Oranı.....	68
Tablo 4.4. Değişik Çözücülerle Elde Edilen Soxhlet Ekstraksiyon Verimleri.....	75
Tablo 4.5. Süperkritik Gaz Ekstraksiyonundan Elde Edilen Ekstrakt Verimleri.....	83
Tablo 4.6. Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu Çalışma Koşulları ve Çözücülerin Özellikleri....	83

Tablo 4.7. Box-Wilson Deney Dizaynına Göre Elde Edilen Şişme Oranları.....	85
Tablo 4.8. Deneysel ve Matematiksel Olarak Bulunan Şişme Oranları.....	87



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. Lineer Makromoleküler Yapı.....	6
Şekil 1.2. Çapraz Bağlı Makromoleküler Yapı.....	6
Şekil 2.1. Kömürün Yapı Modeli.....	16
Şekil 2.2. Linyitin Muhtemel Yapı Modeli.....	18
Şekil 2.3. Ranklara Karşı Çözünürlük Parametresi.....	27
Şekil 2.4. İşlem Görmüş PSOC 102 Kömürünün Şişme Spektrumu.....	29
Şekil 2.5. Piridinle Ekstrakte edilmiş PSOC 102 Kömürünün Şişme Spektrumu.....	29
Şekil 2.6. Çözücünün DN'na Karşı Ekstrakt Verimi.....	32
Şekil 4.7. Çözücünün DN-AN Karşı Ekstrakt Verimi.....	32
Şekil 2.8. Kömürün Ekstraksiyon Modeli.....	33
Şekil 2.9. Çözücünün DN'sına Karşı Şişme Oranı..	37
Şekil 2.10. Çözücünün Çözünürlük Parametresine Karşı Şişme Oranı.....	37
Şekil 2.11. Sıcaklığın Tersine Karşı Ekstrakt Veriminin Logaritması.....	41
Şekil 2.12. Alkil Zincir Uzunluğuna Karşı Yüzde Artık Grafiği.....	41
Şekil 2.13. Propanın Yoğunluğunun Basınç ile Değişimi.....	45
Şekil 2.14. Değişik W Değerleri İçin θ ile T_R Arasındaki İlişki.....	51
Şekil 2.15. Ham Petrolün Metan Gazı İle 213 K'de Farklı Basınçlardaki Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu.....	52
Şekil 2.16. Ham Petrolün Farklı Çözücülerle 378 K'de Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu.....	53

Şekil 2.17. Kömür Katranının Etilen Gazı ile 298 K'de Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu.....	54
Şekil 3.1. Deney Sistemi.....	56
Şekil 3.2. Otoklav.....	61
Şekil 4.1. Çözünürlük Parametresine Karşı Şişme Oranı.....	71
Şekil 4.2. DN'ye Karşı Şişme Oranı.....	71
Şekil 4.3. AN'ye Karşı Şişme Oranı.....	72
Şekil 4.4. DN-AN'ye Karşı Şişme Oranı.....	72
Şekil 4.5. Bağ Enerjisine Karşı Şişme Oranı....	73
Şekil 4.6. DN'ye Karşı Ekstrakt Verimi.....	78
Şekil 4.7. DN'ye Karşı Ekstrakt Verimi.....	78
Şekil 4.8. DN'ye Karşı Ekstrakt Verimi:.....	79
Şekil 4.9. AN'ye Karşı Ekstrakt Verimi.....	80
Şekil 4.10. AN'ye Karşı Ekstrakt Verimi.....	80
Şekil 4.11. AN'ye Karşı Ekstrakt Verimi.....	81

SİMGELEMELER

- h_1 : Kömürün Başlangıçtaki yüksekliği
 h_2 : Denge halinde şişmiş kömürün yüksekliği
 Q : Şişme oranı
 δ : Çözünürlük parametresi
 c : Kohesiv enerji yoğunluğu
 ΔU_v : Doygun sıvının ideal gazla buharlaşma enerjisi
 ΔG : Karışma serbest enerjisi
 ΔH : Karışma ısısı
 ΔS : Karışma entropisi
 P : Basınç
 T : Sıcaklık
 R : Evrensel Gaz sabiti
 C_2 : Gaz fazında molar değişim
 C_2^0 : Doymuş buhar değişimi
 μ : Kimyasal potansiyel
 V_k : Katının molar hacmi
 α : Artırılmış Çözünürlük
 A : Ekstrakt miktarı
 B : Kuru kömür miktarı
 n : Ekstrakt verimi

KISALTMALAR

THF : Tetrahidrofuran

DMSO: Dimetil sülfoksit

DMF : Dimetil formamit

DN : Donör Number (verme sayısı)

AN : Acceptor Number (alma sayısı)

DN_k : Karışımın verme sayısı

1. GİRİŞ

Kömür teknolojisinin altın çağı 19.yüzyılın sonlarına rastlar. Çelik endüstrisinin gelişmesiyle, bu endüstri için gerekli olan kok kömürünü sağlamak amacıyla, kok teknolojisi de gelişme kaydetmiştir. Öte yandan kimyasal madde ve ilaç yapımı için aromatik maddelerin sağlanması amacıyla da kömür teknolojisi üzerinde araştırmalar sürmüştür.

Kok fırınlarında kok üretilirken yan ürün olarak oluşan katran, kömürden çıkarılan kimyasal maddelerin temelini oluşturmuştur. Katranın işlenmesiyle boya maddeleri, ilaç ve kimyasal maddeler elde edilmiştir. Koklaşmada elde edilen gaz üründen de üretilen amonyak sayesinde yapay gübre yapımına başlanmıştır. Bu çalışmalar özellikle I. Dünya savaşı sırasında Almanya'da gerçekleştirilmiştir. Kömüre, basit bir yakıt olarak değil de naftalinden benzene dek on bin kadar ürünün elde edilebileceği ham madde olarak bakılmalıdır. Kömür yakılmakla sadece 1/200 den faydalanılmaktadır.

Dünya organik kimya sanayiinin gereksinimi tamamen kömürden elde edilirken, 1970 yılından sonra %90'ı petrol ve doğal gazdan sağlanmaya başlanmıştır.

Türkiye'de olduğu gibi, pek çok ülke oldukça az petrol rezervine sahip olmasına karşılık, büyük miktarda kömür rezervine sahiptir. Dünyadaki kömür rezervlerinin coğrafik dağılımı petrole göre daha homojendir. Petrol olmayan bir çok ülkenin kömür kaynakları uzun yıllar enerji gereksinimlerini karşılayabilecek durumdadır. Diğer taraftan petrol rezervlerinin tahmini ömrü 40-50 yıl olduğu halde; kömürde bu sürenin, en güvenilir rezervler dikkate alındığında en az 200 yıl olduğu tahmin edilmektedir (Pişkin 1988).

Dünya enerji ihtiyacının karşılandığı klasik kaynaklar içinde, enerji üretiminin yaklaşık % 90-95' ini karşılayan ve başlıca kömür, petrol ve doğal gazdan oluşan fosil yakıtlar başta gelmektedir. Klasik kaynaklar içinde nükleer ve hidrolik kaynakların payı ise %5-10 civarındadır. Klasik olmayan enerji kaynaklarından en bilineni ve en günceli güneş enerjisi başta olmak üzere rüzgar, dalga gibi enerji kaynaklarıdır.

Kömür uzun yıllar sadece ısı enerjisi üretiminde kullanılmış ve günümüzde de bu amaçla kullanılmaktadır. Ancak, yaşanan petrol kaynaklı enerji krizleri, ekonomik ve politik sebebler ve petrol kaynaklarının daha kısa ömürlü oluşu kömürlerin alternatif değerlendirilme konusunu, bir başka deyişle kömür dönüşüm proseslerini gündeme getirmiştir. Böylece kömürden sadece ısı enerjisi üretmek değil, petrolün yerini alabilecek sıvı, gaz yakıtlar ve kimyasal maddeler üretme yollarının araştırıl-

ması önem kazanmıştır. Kömür bu alanda petrolün yerini alabilecek en önemli kaynak olarak görülmektedir (Stompel 1982, Conti ve Raussa 1987). Bu konudaki çalışmalar 1973 petrol krizi ile büyük ivme kazanmış ancak petrol fiyatlarındaki düşüşle 80 li yıllarda yavaşlamıştır.

Petrol ve kömüre alternatif olarak güneş enerjisi ve nükleer santraller gösterilebilir. Ancak, en son Çernobil örneğinde görüldüğü gibi nükleer santrallerin tehlikeli olması yüzünden, insanların nükleer santrallerin kurulmasına karşı çıkması, bu alternatifi geleceğin enerji kaynağı olamayacağını göstermektedir. Güneş enerjisi üzerinde yapılan çalışmaların ise endüstri ve sanayiye uygulanması, daha çok uzun yıllar gerektirecektir. Bu nedenlerden dolayı petrolün yerini alabilecek olan kömür, gelecek bir kaç yüzyılın enerji kaynağı olacaktır.

Konunun önemini kavramış bulunan Avrupa'nın batı bloğundaki kömür üreticisi ve tüketicisi ülkelerin kömür konusunda politik birlik içinde olmaları, kömür teknolojisi alanındaki çalışmaları hızlandırmış ve endüstride kömür tüketimini arttırmıştır. Bunun sonucu olarakta petrol fiyatları düşmeye başlamıştır. Türkiye'de ise bir yandan endüstriyel ve sosyal alandaki gelişmelere paralel olarak enerji gereksinimindeki artışlar, öte yandan dışarıdan satın alınan petrolün fiyatının dolara bağlı olarak yükselmesi, kömüre olan talebi arttırmaktadır.

Ancak ne yazıkki, tüm yurdumuza dağılmış olan ve miktarının artacağı tahmin edilen kömür yataklarının rasyonel olarak kullanıldığı iddia edilemez.

Venezuela ve Endonezya gibi, enerji sektörlerinde kömürün önemi çok az olan ülkelerde bile yıllardır kömür enstitüleri çalışmalarını sürdürmektedir. Kanada'da ise yalnızca iki milyon nüfusu olan Alberta'da bulunan üç araştırma merkezinde elli kişinin kömür üzerine araştırma yapmasına karşın, ülkemizde henüz bir kömür enstitüsü kurulamamıştır. Teknisyenler, sanayiciler, politikacılar ve tüccarlar gibi değişik meslekten kişiler, farklı amaçlarla kömüre ilgi duymaktadır. Ancak bu denli önem taşıyan yer altı hazinelerimiz daha yakın ilgiye layıktır.

Günümüzde kömürden sıvı yakıt üretimi için kullanılacak işlemler dört grupta toplanabilir.

1. Piroliz ve hidrokarbonizasyon
2. Çözücü ekstraksiyonu
3. Katalitik ortamda sıvılaştırma
4. Fisher-Tropsch sentezi ile indirekt olarak sıvılaştırma.

Bu çalışmada kömür sıvılaştırma prosesleri için bilgi birikimi oluşturmak amacıyla, çözücü ekstraksiyonu üzerinde durulmuştur. Ekstraksiyon işleminde kullanılacak çözücünün etkinliğinin belirlenmesinde şişme ölçümlerinin önemli yararları vardır.

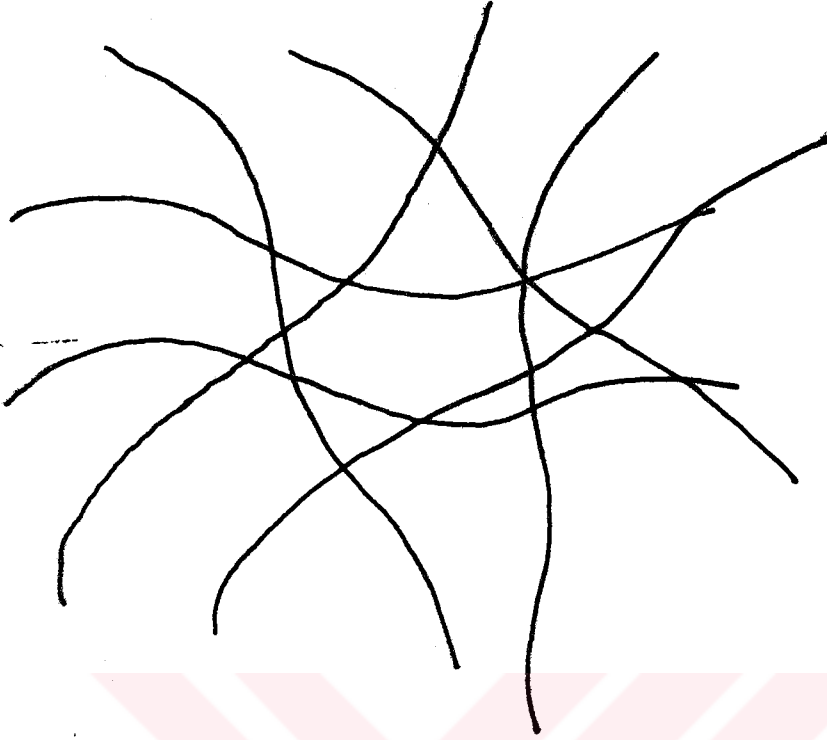
Kömürler çoğu organik çözücüler ile temas ettirildiklerinde, çözücüye absorplayarak şişerler. Şişme miktarı ise, kömür ve çözücüye bağlıdır.

Larsen ve arkadaşları, literatürlerde 1985 yılının sonuna kadar yayımlanan şişme verilerini gözden geçirerek, bu sonuçları yorumlamışlardır. Sonuçları yorumlamak için de çapraz bağlı polimerlerin fiziko-kimyasından yararlanmışlardır.

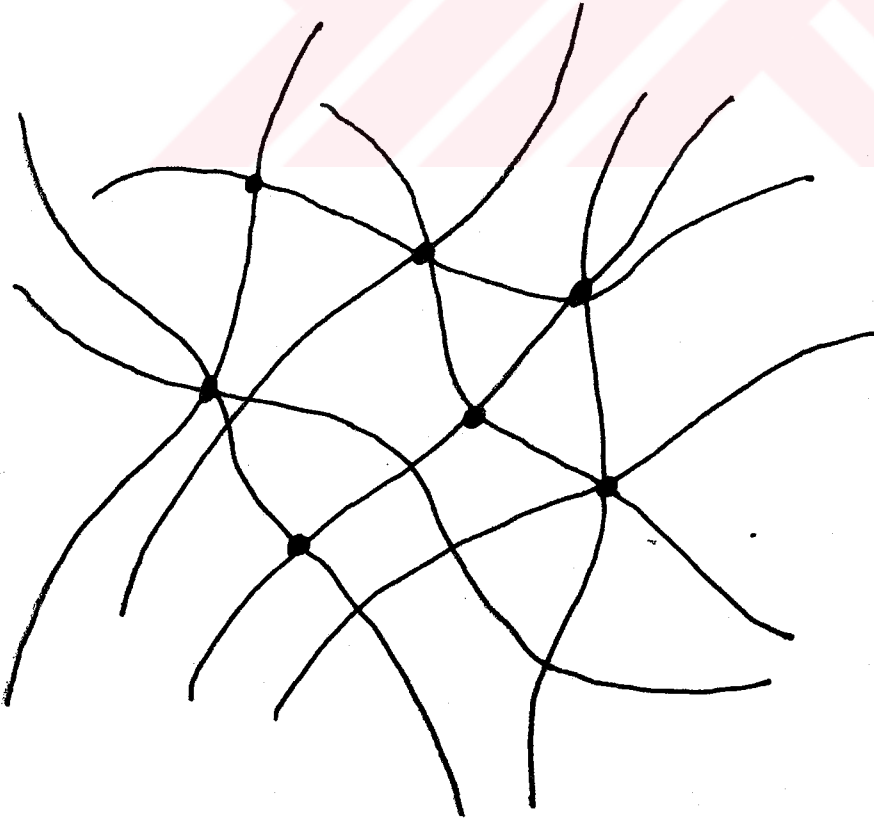
30 yıl önce, Van Kravelen kömürlerin üç boyutlu çapraz bağlı bir yapıda olduğunu ileri sürmüştü ve yaklaşık 20 yıla yakın bir zaman üzerinde durulmamıştır. Van Krevelen'in bu düşüncesi, ancak yakın bir geçmişte geniş çapta araştırılmış ve günümüzde kabul edilmiştir. Fakat hala evrensel değildir. Van Kravelen'in savunduğu bu fikir kimyacıların kömür hakkındaki düşünce tarzının değişmesine neden olduğu gibi, yeni bilgi ve anlayışa da liderlik etmiştir.

Şekil.1'de gösterilen lineer makromoleküller iyi bir çözücüde kolayca çözünürler. Şekil.2 ise, zincirler arasında kovalent bağların bulunduğu üç boyutlu çapraz bağlı bir yapıyı göstermektedir. Bu yapı her çözücüde çözünmez; ancak ilgisi olan bir çözücü ile temas ettirildiğinde, çözücü katıda çözünür ve katı da çözücüye bünyesinde tutmak için genişler.

Kömür çözücü etkileşiminin büyüklüğünü iki faktör kontrol eder. Bunlar:



Şekil: 1 Lineer Makromoleküler Yapı



Şekil 2: Çapraz Bağlı Makromoleküler yapı

1. Kömür çözücü etkileşimin büyüklüğü, Flory etkileşim parametresi ile ifade edilir.
2. Kömürün çapraz bağ yoğunluğu, bağlanma noktaları arasındaki ortalama molekül ağırlığı ile ifade edilir ($\bar{M}_c$).

Kömür ve çözücü arasındaki etkileşme arttıkça denge halinde kömürde bulunacak çözücü miktarı ve dolayısıyla kömürün şişme miktarı artar. Ortalama molekül ağırlığının etkisi ise daha karmaşıktır. Moleküler zincirler, Şekil.2 de gösterildiği gibi, birbirleriyle üç boyutlu bir sıra halinde bağlanmışlardır. Zincirler arasındaki bu bağlar, bağlanma noktası olarak adlandırılmaktadır. $\bar{M}_c$ bağlama noktaları arasında kalan zincirlerin ortalama molekül ağırlığıdır. Şişen kömürlerde bu bağlanma noktaları hareket edebilir. Ancak bu noktaların hareketi, bağlanma noktaları arasındaki zincirlerin uzunluğu tarafından kısıtlanır. Bununla beraber kömür şiştikçe bağlanma noktaları birbirilerinden uzaklaşır ve kömür daha da şişer. $\bar{M}_c$ arttıkça kömürün şişmeside artar. Kömür şişmesinin incelenmesinde, kömür-çözücü etkileşimi ve çapraz bağ yoğunluğu, $\bar{M}_c$, göz önüne alınmalıdır.

Kömürlerin mekanik özelliklerinin çoğunda $\bar{M}_c$ 'nin büyüklüğü etkilidir. Yüksek çapraz bağlı (küçük $\bar{M}_c$) bir malzeme, düşük çapraz bağlı bir malzemedan daha az

esnektir. Kesme modülü gibi mekanik özellikler de Mc'nin büyüklüğünü bilmek gerekir.

Kömür cam ya da plastik yapıda olabilir. Plastik halde makromoleküler zincirler serbest olarak hareket edebilirler. Kömür daha esnek bir yapı gösterir. Ayrıca makromoleküller, difüzlenn moleküllemln kolay geçişini sağladıklarından, katıda difüzyon hızı, sıvılardakine yaklaşır. Cam gibi bir yapıda ise, aynı makromoleküllerin hareketleri çok kısıtlıdır. Malzeme esnek değildir ve difüzyon çok yavaştır. Kömürler ocaktan çıkarıldıkları haliyle cam gibidir. Bazı çözücüler, kömürün camımsı yapıdan plastik yapıya dönüşmesine neden olurlar. Camımsı yapı, sıcaklık etkisiyle de plastik yapıya dönüşebilir. Ancak bu sıcaklığın kömürün ısıl bozunma sıcaklığının altında olması halinde pratik önem taşır. Cereyan edecek kimyasal reaksiyonlarda, reaktiflerin ve kömür ürünlerinin serbestçe hareket edebilmeleri, cereyan edecek kimyasal reaksiyonlarda önemli rol oynar. Proliz ürünlerinin kömürün yapısında hapsedilmeleri halinde hapsedilen bu ürünler kömür matriksi ile reaksiyona girerler. Aksi takdirde proliz ürünleri kolayca difüzlennerek kömür matriksi ile reaksiyona girmezler. Kömürün makromoleküler yapısı, kimyasal aktifliğinde önemli rol oynar.

Şişme ölçümleri kömürün makromoleküler yapısını araştırmak için en iyi metodlardan biridir. Kömürlerin şişirilmesi ile özelliklerinde olumlu yönde değiştirme mümkündür.

1.1. Kömürün Yapı Modelleri

Kömürün moleküler yapısı için önerilen farklı modeller literatürde (Flory 1943, Van Karavelen 1966,

Vahrman 1970, Drayden 1950, Brown 1966) mevcuttur.

Bu alanda çalışan bilim adamları, kömürün aromatik ve hidroaromatik, çapraz bağlar içeren bir yapıda olduğu sonucuna varmışlardır. Bununla beraber, bu düşünceye az da olsa itiraz edenler de olmuştur (Drayden 1963, Mukhorjee 1957). Kömürün çapraz bağlı makromoleküler yapıda olduğunu destekleyen düşünceler şunlardır.

a) Kömürlerin çoğu, bilinen her çözücünde reaksiyon olmadan çözünmezler (Boas-Traube 1950). Bu çapraz bağlı makromoleküler yapı ile uyum içindedir.

b) Kömür, iyi bir çözücü ile temas ettirildiğinde hacmi 2,5-3 kez kadar artar. Kömür partiküllerinin şişmesinin tersinirliğinin yüksek olması kovalent çapraz bağlı yapı ile açıklanabilmektedir.

c) Kömürler viskoelastiktir (Morgans 1958).

d) Kömürün hidrojenolizi sonunda çözünebilen madde miktarı artar ve hidrojenoliz sonucu oluşan maddelerin yapısı, kömürde doğal olarak bulunan çözünebilir maddelere çok benzer.

Bunun yanında Larsen ve arkadaşları kömürlerin kovalent bağlı kümelerden oluştuğunu ve bu kümelerin birbirleriyle hidrojen bağlarıyla bağlandığını ileri sürmüşlerdir (1985). Hidrojen bağları da bitümlü kömürlerin kırılğan, kaya gibi yapıda olmasına neden olmaktadır. Peppas ve Lucht (1984) çapraz bağlı kömür

makromoleküllerinin, zincirler etrafında yumaklar oluşturduğunu, Szeliga ve Marzec (1983) kömür makromoleküllerinin elektron alış-verişi ile birbirilerine bağlandıklarını ileri sürmüşlerdir.

1.2. Denge Şişmesi

Drayden (1951a) düşük ranklı kömürlerle yaptığı çalışmalar sonucunda, kömür çözücüleri için uygun bir sınıflandırma geliştirmiştir. En iyi çözücüler ortaklanmamış bir elektron çiftine sahip azot veya oksijen atomu içeren çözücülerdir. Piridin ve etilendiamin gibi azot içeren çözücülerde kömürün çözünürlüğü belirgin bir şekilde yüksektir. Kömürden büyük ölçüde madde ekstrakte edebilen çözücüler, aynı zamanda kömürün şişmesini sağlayan çözücülerdir.

Denge şişmesi, kömürün fizikokimyasal yapısının ve termodinamik etkileşiminin araştırılmasında önemli rol oynar. Kömürün çözücü ile şişme miktarı denge halinde şişmiş kömürün hacminin, orjinal kömürün hacmine oranı ile verilmektedir. Şişme oranı, Q ile gösterilir. Difüzyon hızı yavaş olduğundan, şişmenin dengeye gelmesi uzun zaman alır (Kirov 1967). Şişmeyi ölçmek için gravimetrik teknik oldukça basit olmakla beraber çok zaman alır. Kömür, vakum desikatöründe çözücü buharı ile temas ettirilir. Şişme oranı, şişen kömürün denge halindeki kütlelerinin, kömürün gözeneklerine girebilen ve şişmeye etkisi olmayan çözücü kütlesi için

düzeltilmiş kuru kömürün kütlesine oranıdır. Kömürlerin şişmesini incelemeye daha hızlı bir yöntem Drayden (1951 b) tarafından geliştirilmiş ve Green (1984) ve Liotta (1983) tarafından kullanılmıştır. Bu yöntemde kuru kömür 7 mm dış çapında bir cam tüpe konur ve 1725 devir/dk hızla 5 dakika santrifüjlenir. Kömürün ilk yüksekliği, h_1 , ölçülür. Daha sonra tüpe 3-4 ml. çözücüsü ilave edilir ve tüp kuvvetlice çalkalanır. Tüp tekrar santrifüjlenir ve h_2 yüksekliği ölçülür. Santrifüjleme ve çalkalama işlemine sabit h_2 yüksekliği elde edene kadar devam edilir. Şişme oranı $Q = \frac{h_2}{h_1}$ 'den hesaplanır. Bu teknik, gravimetrik teknik gibi düzeltme gerektirmez. Her iki teknik ile elde edilen sonuçlar kıyaslanmış ve eşdeğer olduğu görülmüştür.

2. GENEL BİLGİLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Kömürün Oluşumu ve Yapısı

Kömür, bitki artıklarının çok uzun bir zaman dilimi içinde sıcaklık ve basıncın etkisi ile çeşitli fiziksel ve kimyasal değişimler sonucunda oluşturduğu kompleks ve heterojen bir katıdır. Jeolojik devirlerde bataklık havzalarında toplanan bitki artıkları bakterilerin etkisiyle bozunmaya uğramış ve daha sonra jeolojik olaylar sonucu meydana gelen sıcaklık ve basıncın etkisiyle çeşitli aşamalardan geçerek kömüre dönüşmüştür. Kömürleşme olayı, kömür oluşumunda rol oynayan şartlara bağlı olarak turba, linyit, taş kömürü ve antrasit gibi, çeşitli basamaklarda son bulmuştur (Whitehurst 1987). Bitki artıklarının kömüre dönüşümü biyokimyasal ve metamorfik kademe olmak üzere iki aşamada gerçekleşir (Neavel 1981). İlk kademede bitki artıklarının bataklık ortamında bakteriler tarafından biyokimyasal bozunması sonucu hümik asit türevleri oluşur, bitkisel artığın karbon oranı artar ve oksijen oranı azalır (Nakoman 1981). Ayrıca bu aşamada bataklık suyunda bulunan çeşitli inorganik maddeler bitki artıklarının arasına girer. Böylece turba yapısına benzer bir yapıya dönüşen bitki artıkları zamanla yer kabuğunun derinliklerine doğru çöker. İlk

kademede oluşan turbanın su ve çamurla tamamen kaplanmasıyla ikinci kademe başlar. Metamorfik kademedede sıcaklık ve basıncın etkisiyle pek çok kimyasal değişmeler sonucunda kömür oluşur. Bu kademedede çeşitli türden küçük moleküller ortamdan ayrılır. Hümik asitlerin bir kısmı hüminlere dönüşür. Karbon oranı artarken hidrojen ve oksijen oranı azalır.

Kömürlerin birbirilerinden farklı yapı ve özellikler göstermesine sebep olan başlıca etkenler, kömürü meydana getiren bitkilerin türü, biyokimyasal kademedede bitki artıklarının bozunma derecesi, metamorfik kademedede kömür üzerindeki sıcaklık ve basıncın büyüklüğü, etki süresi ve kömürün oluştuğu çevrenin jeolojik yapısındaki farklılıklar gibi sebeplere bağlanmaktadır.

Kömür başlıca karbon, hidrojen, oksijen ve daha az miktarda azot ve kükürtten oluşmaktadır. Kömür oluşumunda rol oynayan şartların daha sert olması ve sürenin artmasıyla kömürün rankı artmaktadır. Kömürler, artan ranklarına göre turba, linyit, alt bitümlü kömür, ve antrasit olarak sınıflandırılmaktadırlar. Rank sınıfları kömürlerin ucucu madde içerikleri ve ısı değerlerine göre alt grublara ayrılırlar.

Tablo 2.1.'de Amerikan Standartları (ASTM), Bilimsel Standartlar (Scientific Standarts) ve Uluslararası Standartlar (International Standarts) kullanılarak oluşturulan kömürlerin ranklarına göre sınıflandırılması gösterilmiştir (Neavel 1981).

ASTM Sınıflandırılması				Vitrinit Özellikleri						
Sınıf	Grup	Uçucu Madde DMF	Btu/lb MMF	Ulusal Sınıflandırma	Billimsel Sınıflandırma	Elementel Karbon (kkt)	Uçucu Madde (kkt)	Doygun Nem (% Ağırlık)	MJ/kg Nem Kükürte Temel	Vitrinit Reflektivitesi % Rav.
Belirlenmemiş	Linyitik	B	6300	9	Turba	60		75		
					Yumuşak Kahverengi Kömür					
					Sert Kahverengi Kömür					
					Mat					
					Parlak					
Alt Bitümlü	C	B	8300	8	Düşük Ranklı	ca 71	ca 53	35	16.8	ca 0.3
					Sert Kömür					
					Yüksek Ranklı					
					Orta Uçuculu					
					Düşük Uçuculu					
Bitümlü	A	A	13000	7	Düşük Ranklı	ca 77	ca 42	8-10	29.4	ca 0.5
					Sert Kömür					
					Yüksek Ranklı					
					Orta Uçuculu					
					Düşük Uçuculu					
Antrasit	A	A	14000	6	Düşük Ranklı	87	29		36.3	1.1
					Sert Kömür					
					Yüksek Ranklı					
					Orta Uçuculu					
					Düşük Uçuculu					
Antrasit	A	A	14000	6	Düşük Ranklı	91	8		36.3	2.5
					Sert Kömür					
					Yüksek Ranklı					
					Orta Uçuculu					
					Düşük Uçuculu					

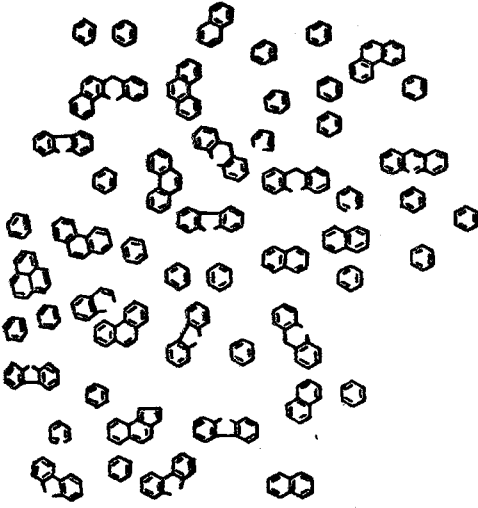
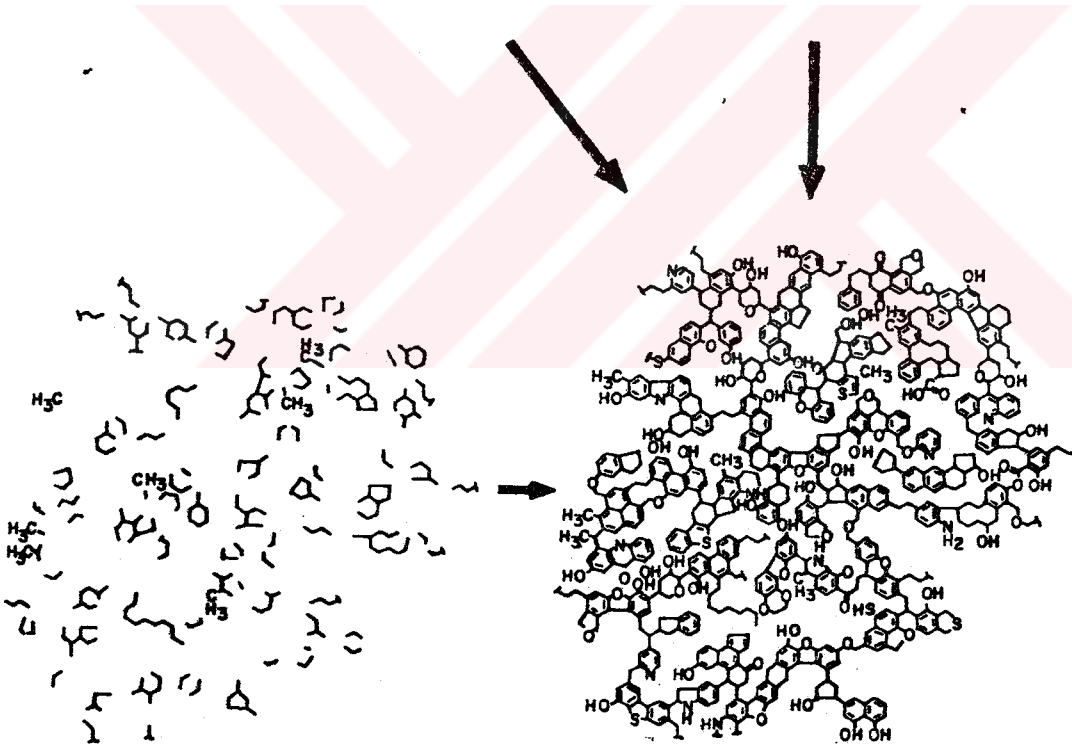
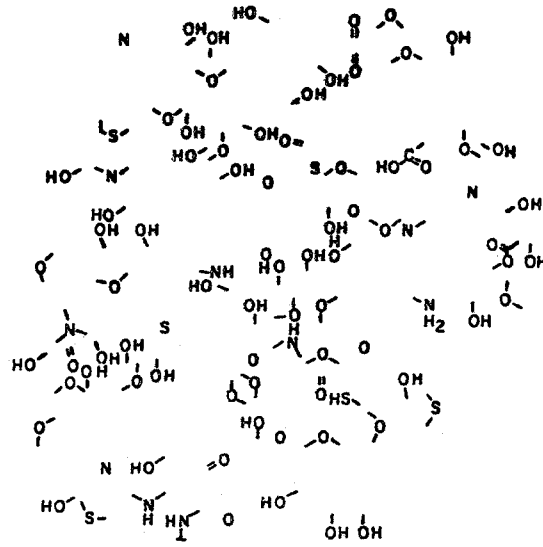
• Kuru Mineralöz Temel, % Ağırlık. •• Mineralöz Fakat Doygun Gözenek Nemi ile. ••• Kuru Külüz Temel, % Ağırlık.

•• Nem, Külüz Temel. * Topaklaşmış Bitümlü, Topaklaşmazca Alt Bitümlü.

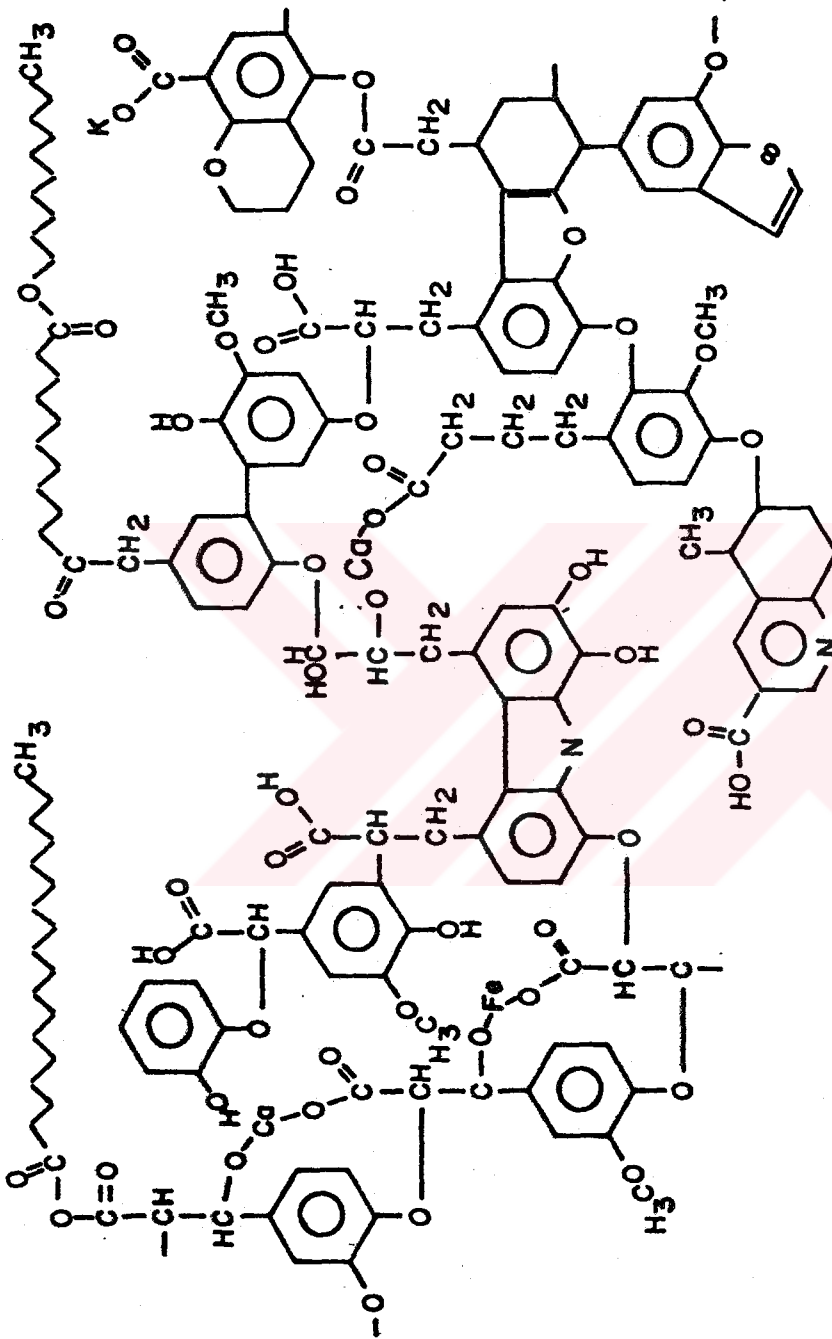
Tablo 2.1. Kömürlerin Sınıflandırılması (Neavel 1981).

Kömürlerde kömürleşmeye uğramayan bitkilerin kökenine ve bozunma derecesine bağlı olarak çeşitli maseraller bulunur. Kömürün mikroskopik yapı taşları olarak adlandırılan maseraller farklı görünüş, kimyasal bileşim ve optik özelliklere sahiptirler. Maserallerin birleşmesiyle vitrinit, eksinit ve inertinit adı verilen maseral grupları oluşur. Yapıları mikroskopik yöntemlerle aydınlatılan maseral ve maseral grupları arasındaki farklar kömürün rankı arttıkça azalır ve ayırım güçleşir.

Kömürün heterojen yapıda olması ve kömürlerin çok farklı olmasına rağmen kömürün molekül yapısını açıklamaya yönelik çok sayıda araştırma mevcuttur. Ancak bu güne kadar kömürlerin yapısını tamamen açıklayan kesin bir model geliştirilememiştir. Son zamanlarda genellikle aromatik/hidroaromatik model kabul edilmektedir. Bu modele göre; kömürler aromatik ve hidroaromatik yapılardan oluşup, bu yapıların köşelerinde fonksiyonel gruplar şeklinde heteroatomlar bulunmaktadır. Heteroatomların bir kısmı da heterosiklik yapılarda yer almaktadır. Sözü edilen yapılar başlıca metilen grupları, oksijen ve kükürt ile çapraz bağlanmışlardır. Şekil 2.1.'de Shinn (1984) tarafından önerilen kömür yapı modeli gösterilmiştir. Bu yapı modeli 10000 molekül ağırlıklı, yüksek uçuculu bitümlü kömürleri simgelemektedir. Bununla beraber değişen; aromatikler, fonksiyonlu gruplar ve alifatiklerin birleştirilmesiyle oluşturulan bu yapı diğer kömürlere de uygulanabilmektedir. Kömürün rankı arttıkça, kömür yapısındaki aroma-

A. Aromatikler**B. Fonksiyonel Gruplar****C. Alifatikler****Shinn'in Kömür Modeli****Şekil 2.1. Kömürün Yapı Modeli (Shinn 1984).**

tiklerin oranı artarken fonksiyonel grubların ve alifatiklerin oranı azalmaktadır. Ayrıca kömürün rankı arttıkça her yapıda bulunan ortalama aromatik halka sayısı artmaktadır. Şekil 2.2.'de Tromp ve Moulijn (1987) tarafından önerilen linyitin muhtemel yapı modeli verilmiştir. Bu yapı linyitin elementel kompozisyonu ve guayasil ligninin yapı modeli kullanılarak geliştirilmiştir. Kömürün inorganik yapısı; kömürü oluşturan bitkilerin kendi bünyelerindeki ve kömürleşme sürecinde girmiş olan minerallerden oluşmaktadır. Bitki kökenli mineral madde az oranda olup kömür yapısına iyice girmiştir. Kömür içerisinde sonradan girmiş olan mineral madde ise, organik yapı içinde mikroskobik parçacıklar halinde dağılmış olarak ya da kömür tabakaları arasında katmanlar halinde bulunabilmektedir. Başlıca shale, Kaolin, sülfür, karbonat ve klorür grubu minerallerden oluşan inorganik yapının bileşimi, kömürün olduğu çevrenin jeolojik yapısına bağlı olarak farklılıklar göstermektedir (Nelson 1953). Kömürdeki mineral madde, kömürün organik matriksine sıkı bir şekilde bağlı olduğundan, fiziksel yöntemlerle ayrılıp, analizinin yapılması mümkün değildir. Mineral madde içeriği, genellikle kömürün yüksek sıcaklıkta yanması sonucu geriye kalan külün bileşiminden saptanmaktadır. Yanma sırasında bir kısım mineraller yapı suyunu kaybeder, karbonatlı mineraller karbondioksit verir ve pirit demiroksite dönüşür. Bu nedenle kömürdeki miktarı genellikle kül miktarından daha fazladır.



Şekil 2.2. Linyitin Muhtemel Yapı Modeli (Tromp ve Moulijn 1987).

2.2. Kömürlerin Çözünürleştirilmesi

Kömürün yapısını aydınlatmak amacıyla uzun yıllardan beri kömürün çözünürleştirilmesi için araştırmalar yapılmaktadır. Kömürü kısmen ya da hemen hemen tamamen çözünürleştirmek için farklı yöntemler uygulanmakla beraber, kömüre uygulanan ve mevcut en iyi teknik, çözücü ekstraksiyonu olup, araştırmaların başından beri geniş oranda incelenmiştir. Wheeler ve arkadaşları, ekstraksiyonda pridin kullanırken, Fisher (1916). basınç altında benzen kullanmış ve önemli miktarda ekstrakt elde etmişlerdir. Ancak kömürün çözünürleştirilmesi konusunda yapılan ilk çalışmalarda, kömürün yapısının aydınlatılmasından ziyade, iyi koklaşan kömürden koklaşmayı sağlayan maddeleri ekstrakte edip iyi koklaşmayan kömüre ilave ederek koklaşma özelliğinin yükseltilmesi amaçlanmıştır. Her iki grup, iyi kokşabilen kömürlerin ekstraksiyondan sonra, kekleşme özelliğini kaybettiğini, ekstraktlarının ilavesiyle kekleşme özelliğini kazandığını ancak, ekstraktın koklaşmayan başka bir kömüre ilavesiyle koklaşma özelliğini düzeltmenin mümkün olmadığını gözlemişlerdir. Bundan dolayı, koklaşmada, kömür yapısının da etkili olduğu sonucuna varmışlardır. Bununla beraber ilk çalışmalar, çok değişik yapıdaki çözücülerin kömüre etkisinin daha iyi anlaşılmasını sağlamıştır. 1920'lerden sonra araştırmacılar, kömürün aktif bozunmaya uğradığı koşullarda çözücü ekstraksiyonu üzerinde durmaya başlamışlardır.

1930'larda Pott ve Broche (1934), antrasen yağı ve tetralinin 400°C 'da bütün kömürün hemen hemen tamamını çözebileceğini göstermişlerdir. Bu çalışmalar, kömürün hidrojen veren ortamlarda sıvılaştırılması ve kömürün çözücü ile rafinasyonu proseslerinin temelini oluşturmuştur. Kömürün moleküler yapısı bilinmediğinden, kömür-çözücü etkileşiminin ve kömür kimyasının araştırılması bir hayli zordur. Bu yüzdensaf çözücülerin hangi özelliklerinden dolayı kömür için iyi bir çözücü oldukları konusunda araştırmalar yapılmıştır. Farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip çözücüler, kömürde farklı etkinlik göstermektedirler. 1951'de Oele ve arkadaşları (1951), çözücüleri kömürdeki etkilerine göre dörde ayırmışlardır. Bunlar:

- 1: Spesifik olmayan çözücüler
- 2: Spesifik çözücüler
- 3: Reaktif çözücüler
- 4: Parçalayarak çözen çözücülerdir.

Spesifik olmayan çözücüler, kömürü 100°C 'ın altında kısmen çözebilen çözücülerdir. Ekstrakta orijinal bitki maddesinin vaksları ve reçineleri geçer. Vakslar ve reçineler, kömür matriksinde hapsolmuş olarak ya da makroskopik tabakalar halinde bulunurlar. Düşük kaynama noktasına sahip etilalkol, aseton gibi çözücüler, spesifik olmayan çözücülere örnek gösterilebilir.

Spesifik çözücüler 200°C 'ın altında, kömürün % 20'ile % 40'ını çözebilirler. Proses fizikseldir ve ekstraktların yapısı kömürün yapısına benzemektedir. Bundan dolayı spesifik çözücüler seçici olmayan çözücülerdir. Bu çözücülerle ekstraksiyon, kömürün yapısı hakkında bilgi verebilmektedir. Azot ve oksijen içeren bileşikler, molekülde oksijen ya da azotta ortaklanmamış elektron çifti içerdiklerinden genellikle iyi çözücüdürler. Elektron çifti çözücünün polar özellik göstermesini sağlamaktadır. Azotlu bileşikler, oksijenli bileşiklerden daha iyi çözücülerdir. Kömürün piridin bazı heterosiklik bazlar ve birincil aminler ile ekstraksiyonundan % 35-40 civarında ekstrakt elde edilmektedir. İkincil ve üçüncül aminler, akil grupları kömür ve çözücü etkileşimi için sterik bir engel teşkil ettiklerinden, daha az etkindirler.

Parçalayarak çözen çözücüler, kömür ekstraksiyonunda $200-400^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında kullanıldıklarında etkin çözücülerdir. Bu çözücüler ile yapılan ekstraksiyondan sonra çözücü, ekstraksiyon ürünlerinden hemen hemen tamamen uzaklaştırabilmektedir. Bu çözücülerin etkisi, kömürün ısıl bozunması sonunda çözünebilir bileşiklerin oluşmasından kaynaklanmaktadır. Fenantren ve difenil bu sınıf çözücülere örnek gösterilebilir. Kömürün bozunma ürünleri ve bozunmanın ne dereceye kadar gerçekleşeceği sıcaklığa bağlı olduğundan, ekstrakt verimi ve bir derece-

ye kadar ekstrakt bileşimi, ekstraksiyon sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. 400°C'in üzerindeki sıcaklıklarda oluşan kondensasyon reaksiyonları, ekstraksiyon veriminde ani bir azalmaya neden olurlar.

Çözücü ekstraksiyonunda ^{14}C ile etiketlenmiş fenantren ve trityum kullanan Heredy ve Fugassi (1966), parçalayarak çözen çözücülerin, aynı zamanda hidrojen verici veya hidrojeni kömürün bir kısmından diğer kısmına taşıyıcı olarak da rol oynadığını ileri sürmüşlerdir. Bu nedenle, bu çözücüler az ya da hiç değişmeden geri kazanılmalarına rağmen reaktif çözücüler olarak kabul edilebilirler.

Bir çok kimyasal bileşikler içeren katran fraksiyonları, parçalayarak çözen çözücüler gibi kullanılabilirler. Kömürün ekstraktından geri kazanılan bu tür çözücüler, ekstraksiyon işleminde tekrar kullanıldıklarında, ekstraksiyon güçlerinde devamlı bir azalma olduğu gözlenmiştir. Bu olay çözücüde başlangıçta bulunan reaktif bileşiklerin kömür ile tepkimeye girerek, devir etmeler sırasında tüketildiğini göstermektedir (Wise 1971). Reaktif çözücüler, 400°C civarında kömür ile tepkimeye girerek, kömürü çözebilmektedir. Reaktif çözücüler ile elde edilen ekstraktın bileşiminden farklıdır. Kömür ve çözücü arasındaki kimyasal reaksiyondan dolayı ekstrakt ve ekstrakte edilmiş kömürün miktarı genellikle orijinal kömürden daha fazladır.

Oele ve arkadaşları (1951) bu prosesi "ekstraktif kimyasal parçalanma" olarak adlandırmışlardır. Bu terimin yanında "Solvoliz" ya da "ısıl çözünme" daha çok kullanılmaktadır. Reaktif bir çözücünün, hidrojen verme gücü, moleküler yapısına bağlıdır. Tablo 2.2.'den görüldüğü gibi, tetralin gibi hidroarmatik bileşiklerden daha yüksek kömür dönüşümünü sağlamaktadırlar. Bu çözücüler hidrojen verici ya da hidrojen transfer maddesi gibi hareket etmektedirler.

2.3. Çözücü Özellikleri- Çözücü Etkinliği

Kömürün aktif ısıl bozunma sıcaklığının altında, uygun çözücülerle ekstraksiyonu, farklı çözünürlüklerde ve farklı kimyasal yapıda maddelerin birbirinden ayrılması için uygun bir yöntemdir. Proses fizikseldir ve orijinal kömür yapısının çoğu ekstrakta geçmektedir. Bu yüzden, kömür yapısı üzerinde araştırma yapan çalışmacılar, kömürün spesifik çözücülerde çözünürlüğünü incelemişlerdir.

Çözücülerin fiziksel özellikleri ve çözme güçleri arasında bir ilişki kurmak için bugüne kadar bir çok araştırma yapılmıştır. Dielektrik sabiti ve çözme gücü arasında bir ilişki görülmezken, dipol moment ve çözücünün yüzey gerilimi arasında bir ilişki gözlenmiştir. Van Krevelen, kömürün çözünürlüğünü ifade etmek için termodinamik yaklaşım yapmıştır.

Tablo 2.2.: Kömürün çözünmesinde bir katran yağı çözücüsünün aktivitesine, saf bir çözücü ilavesinin etkisi

Bileşik	Bileşiğin Yapısı	Çözebildiği Kömür (% kkt)
1,2,3,4-tetrakinolin	HA	74
İndolin	HA	74
Piperidin-4-karboksilik asit	HA	69
Perhidropiren	HA	67
Piperidin	HA	67
İndol	A	66
Prolin	HA	66
Prolidin	HA	65
Pirazin	A	64
İzokinolin	A	62
Perhidrofenantren	HA	61
9,10-dihidroantresen	HA	59
Piren	A	59
Fenantren	A	59
Kinolin	A	58
2-Pirollidon	HA	57
Asenaften	HA	55
Antrasen	A	54
Nikotinik asit	A	53
Chrysene	A	53
Floranten	A	53
Yağ (Yalnız)		53
Naftalin	A	52
Floren	HA	52
Piridin	A	51
Pirole	A	51

Van Krevelen'e göre kömür, çapraz bağlı bir polimer gibi düşünülebilir. Kömürleşme, fonksiyonel gruplarının yavaş yavaş azalması ve polimerizasyonun artması olarak düşünülmüştür. Kömürün çözünmeyen kısmı, üç boyutlu makromoleküler bir yapı olup, bu yapıdaki gözenekler monomer ve oligomerlerce doldurulmuştur.

Belirli bir çözücü tarafından ekstrakte edilen madde miktarı, çözücünün çözünürlük parametresi ile belirlenmiştir. Çözünürlük parametresi kohesiv enerji yoğunluğunun kareköküne eşittir.

$$\delta = C^{1/2}$$

Kohesiv enerji yoğunluğu ya da spesifik kohesiv enerji

$$C = \frac{\Delta U_v}{V_1}$$

eşitliği ile verilmektedir. Burada ΔU_v doymuş sıvının tamamen ideal gazla izotermal buharlaşması için gerekli enerji değişimidir. V_1 sıvının molar hacmidir. Çözünürlük parametresinin birimi, cgs birim sisteminde $(\text{Cal/cm}^3)^{1/2}$ ya da "hildebrands"dır. SI birim sisteminde ise $\text{MP}_a^{1/2}$ dır ve nümerik olarak $\text{J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$ ye eşittir.

Çözünürlleştirme, karışma serbest enerjisinin ($\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$) negatif olduğu hallerde gerçekleşmektedir. Karışma entropisi her zaman pozitiftir. ΔG nin işareti, karışma ısısının büyüklüğü ve işareti tarafından belirlenir. Hidrojen bağının olmadığı hallerde ve polar olma-

yan çözücülerde ΔH pozitiftir. Bu nedenle hidrojen bağı içermeyen ve polar olmayan çözücüler, çözünürleştirme bakımından iyi çözücü değildirler. Hildebrand ve Scott (1950) 'a göre karışma ısısı:

$$\Delta H_m = V_1 \cdot V_2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

eşitliği ile verilmektedir. Burada V_1 ve V_2 sırasıyla çözücü ve katının hacim kesirleridir. δ_1 ve δ_2 çözücü ve katının çözünürlük parametreleridir. $\delta_1 = \delta_2$ olduğunda karışma ısısı sıfır veya çok küçük olacağından, ΔG nin işareti negatif olacaktır. Angelowich ve arkadaşları (1979), kömür katran çözücüleri ve saf bir çözücü için çözücünün etkinliğinin polar olmayan çözünürlük parametresinin fonksiyonu olduğunu göstermişlerdir. Van Krevelen, atomların bağ enerjilerini ve yapısal karakteristiklerini kullanarak, teorik bir yaklaşımla kömürlerin çözünürlük parametresini rankların bir fonksiyonu olarak hesaplamıştır. Çapraz bağlı bir polimer, bir çözücüde çözündüğü zaman, çözücü polimerin şişmesine neden olur. Polimeri maksimum şişen çözücünün çözünürlük parametresi, polimerin çözünürlük parametresine eşit kabul edilmektedir.

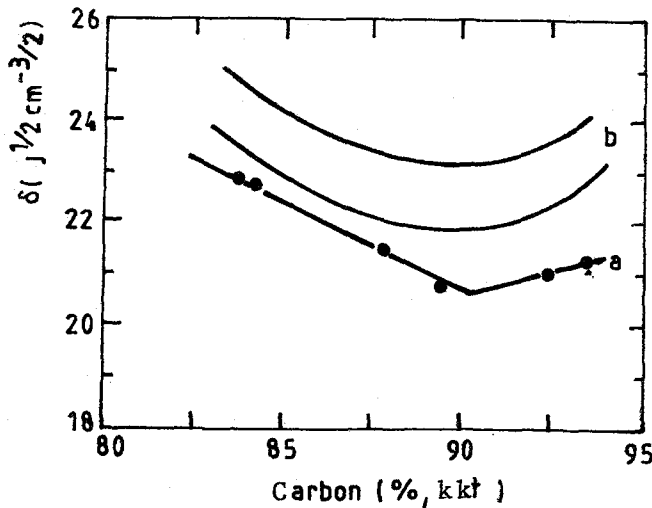
Kirov ve arkadaşları (1967) çözünürlük parametresini, değişik çözücüler kullanarak deneysel olarak tayin etmişlerdir. Bu deneylerden kimyasal yapıları farklı olduğu halde, çözünürlük parametreleri birbirine yakın olan piridin ($\delta = 21,1 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$), fenol ($\delta = 22,1 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$) ve tiyonil klorür ($\delta = 21,1 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$) gibi kimyasal yapıları

birbirinden farklı olan çözücüler, kömürler için iyi çözücülerdir.

Çözünürlük parametreleri katının çözünürlük parametresinden daha büyük ve daha düşük çözücülerin birbirileriyle belli oranlarda karşılaştırılmasıyla hazırlanan karışımlar, saf çözücünün herbirinden daha fazla kömür çözebilmektedirler. Karışımın çözünürlük parametresi

$$\delta_m = \delta_1 \cdot V_1 + \delta_2 \cdot V_2$$

eşitliğinden hesaplanmaktadır. Burada V_1 ve V_2 iki çözücünün hacim kesirleridir. Hombach (1980), kömür-çözücü₁-çözücü₂ den oluşan bir seri üçlü sistemi, ikili bir sistem gibi kabul ederek incelemiştir. Altı değişik kömürün çözünürlük parametresi tayin edilmiş ve şekil 2.3 'de görüldüğü gibi kömür rankına karşı grafiğe geçilmiştir.



Şekil 2.3. Ranklara karşı çözünürlük parametresi

a) Ölçülen değer

b) Hesaplanan değer

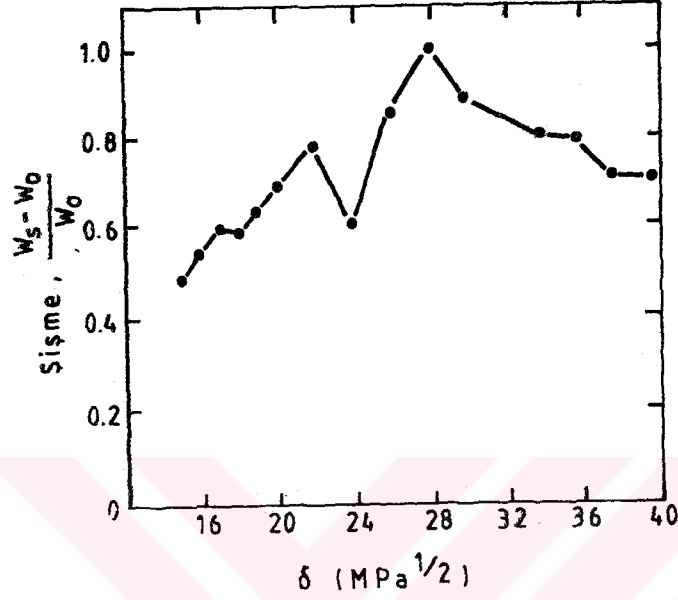
% 98 (kkt) karbon içeren kömürlerin çözünürlük parametrelerinin minimum olduğu bulunmuştur. Bu minimumun iki bağımsız değişkenin etkisinden kaynaklandığı ileri sürülmüştür.

1) Polar grupların azalmasından dolayı (örneğin, hidroksil grupları), ranktaki artışla çözünürlük parametresinin azalması

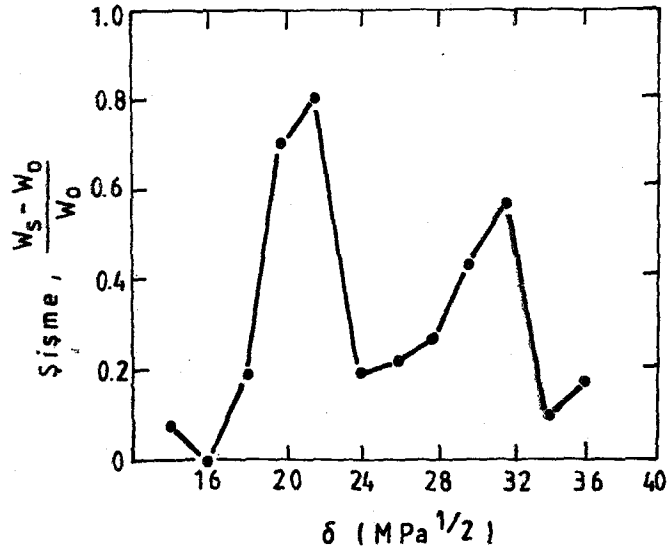
2) Çapraz bağların ve aromatikliğin artması yüzünden çözünürlük parametresinin artması

son derece çapraz bağlı bir polimer için çözünürlük parametresi bir anlam ifade etmez.

Weinberg ve Jan (1980), bir hvA bitümlü kömürün şişme özelliklerini, ekstrakte edilebilir maddeler uzaklaştırılmadan önce ve uzaklaştırıldıktan sonra olmak üzere iki durumda incelemişlerdir. Şekil 2.4.'de işlem görmemiş kömürün, çözünürlük parametresi 14,3 ile 47,9 $MP_a^{1/2}$ arasında değişen çözücü karışımlarında şişme spektrumu görülmektedir. Şişme $(W_s - W_o)/W_o$ ile verilmektedir. Burada W_s , şişen kömürün, W_o ise başlangıçtaki orjinal kömürün hacmidir. Şekil 2.4'den görüleceği gibi spektrumda, 22,5 ve 28,6 $MP_a^{1/2}$ de iki maksimum nokta vardır. Ekstrakte edilebilir maddeler uzaklaştırıldıktan sonra şişmeyi incelemek için kömür, önce sokshlet'de piridinle ekstrakte edilmiştir. Ekstrakte edilmiş kömür için şekil 2.5.'de gösterilen şişme spektrumunda, 28,6 $MP_a^{1/2}$ da görülen pikin kaybolduğu görülmektedir. Bundan maksimum şişme



Şekil 2.4. İşlem görmemiş kuru Psoc 102 kömürünün çözücü karışımlarında şişme spekturumu



Şekil 2.5. Pridinle ekstrakte edilmiş Psoc 102 kömürünün çözücü karışımlarıyla şişme spekturumu

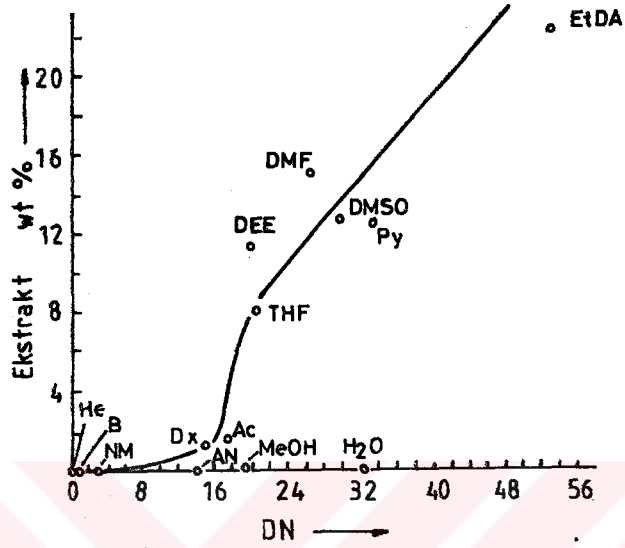
olması için kömürde çözünebilir maddelerle çözücünün etkileşmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

Tablo 2.3.'de çözücünün etkinliği, ekstrakt verimi ve çözücünün elektron verme (DN)- alma (AN) sayıları ile ifade edilmiştir.

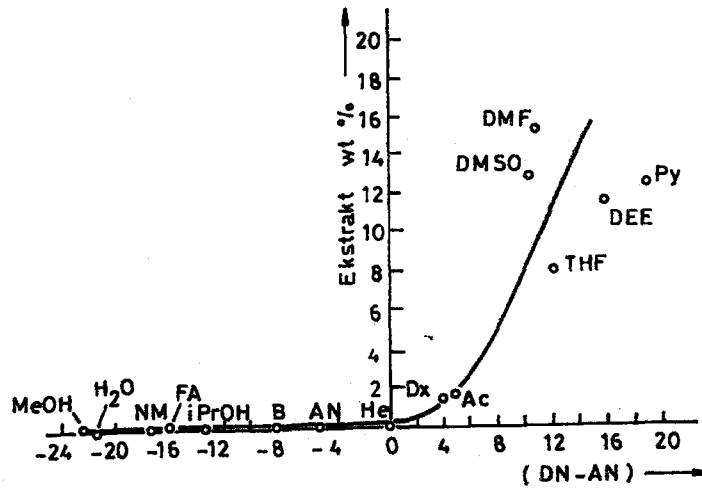
Tablo 2.3. Kömürün Ekstrakt Verimi ve Çözücülerin elektron alma-verme sayıları

Çözücü	Ekstrakt Verimi (ağ. %ktt)	DN	AN	DN-AN
n-hekzan	0.0	0	0	0
Su	0.0	33.0	54.8	-21.8
Formamid	0.0	24.0	39.8	-15.8
Asetonitril	0.0	14.1	19.3	-5.2
Nitrometan	0.0	2.7	20.5	-17.8
İzopropanol	0.0	20.0	33.5	-13.5
Asetik Asit	0.9	-	52.9	-
Metanol	0.1	19.0	41.3	-22.3
Benzen	0.1	0.1	8.2	-8.1
Etanol	9.2	20.5	37.1	-16.6
Kloroform	0.35	-	23.1	-
Dioksan	1.3	14.8	10.8	4.0
Aseton	1.7	17.0	12.5	4.5
THF	8.0	20.0	8.0	12.0
Dietileter	11.4	19.2	3.9	15.3
Piridin	12.5	33.1	14.2	18.9
Dimetilsülfoksid	12.8	29.8	19.3	10.5
Dimetilformamid	15.2	26.6	16.0	10.6
Etilendiamin	22.4	55.0	20.9	34.1
1-metil-2-pyrolidinone	35.0	27.0	13.3	14.0

Şekil 2.6. dan da görüleceği gibi ekstrakt verimi, çözücünün elektron verme sayısının artmasıyla artmaktadır. Bu durum, Drayden'in (1951 a) ortaklanmamış elektron çifti içeren çözücülere ilişkin gözlemi ile uyum içindedir. Bunun yanında ekstrakt verimi ve AN'nın arasında bir ilişki görülmezken, şekil 2.7'de görüldüğü gibi ekstrakt verimi ve DN ile AN'nın farkı arasında bir ilişki gözlenmiştir. Bu sonuçlara dayanarak, bir hvA kömürünün ekstraksiyonu, çözücü ve kömür arasındaki DN-AN etkileşimi gözönüne alınarak incelenmiştir. Kömür ekstraksiyon modeli, kömürün çözünmeyen üç boyutlu çapraz bağlı bir yapı gözeneklerde bulunan ekstrakte edilebilir maddelerden ibaret olduğu kavramına dayandırılmıştır. Bağların ısı bölünmesine neden olmayacak sıcaklıklarda elde edilen yüksek ekstrakt verimleri, gözenek maddelerinin yapıyla oluşturulduğu bağların, matrikstekki bağlardan daha zayıf olduğunu göstermektedir. Bu yüzden, kömürün ekstraksiyon modelinde, kömürün makromoleküler yapısı ve gözeneklerindeki maddeler ayrı ayrı göz önüne alınmıştır. (Şekil 2.8.) DN_N ve AN_N , kömür yapısında elektron verici ve alıcı merkezleri göstermektedir. Elektron verici merkezler DN_N ve DN_p , piridin halkalar, oksijendeki fonksiyonel gruplar ve π 'ce zengin heteroatomik halkalardır. Elektron alıcı merkezler AN_p ve AN_N , fenol protonları, pyrol-NH protonları ve π 'ce fakir heteroatomik halkalardır. Kömür modelinde, verici ve alıcı merkezlerin, gözenek maddesi ve makromoleküler yapıyı birbirine

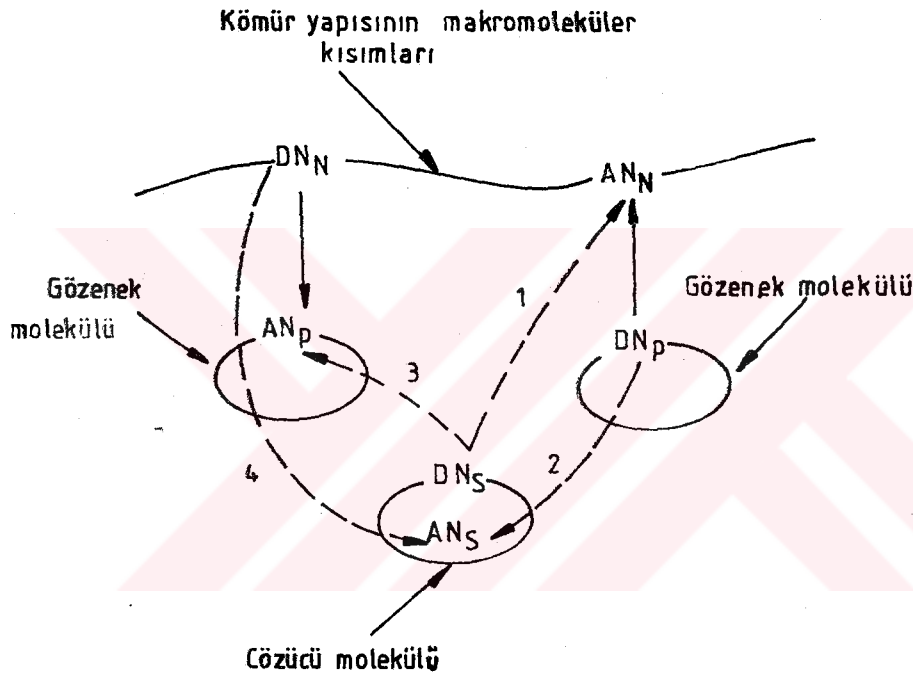


Şekil 2.6. Çözücünün DN'na karşı ekstrakt verimi

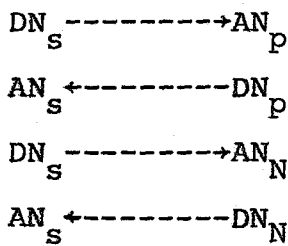


Şekil 2.7. Çözücünün DN-AN karşı ekstrakt verimi

$DN_N \rightleftharpoons AN_p$, $DN_p \rightleftharpoons AN_N$ bağlarıyla bağladığı kabul edilmektedir. Bu bağlar hidrojen bağları, koordine bağlar veya yük transfer bağları olabilir. Ekstraksiyon, ekstraksiyon sırasında aşağıda gösterilen yeni bağların oluşması halinde gerçekleşecektir.



Şekil 2.8. Kömürde alma-verme bağlarını gösteren ekstraksiyon modeli. 1, 2, 3, 4 kömürün elektron verme-alma merkezleri ile çözücü molekülleri arasındaki muhtemel bağlardır.



Verici- alıcı bağ enerjisi, DN ve AN'lardan aşağıdaki formülden hesaplanır.

$$\Delta H \approx \frac{DN \times AN}{100}$$

Yeni bağlar, kömürdeki mevcut bağlar ile çözücünün moleküller arası bağlarının enerjisinden yüksek olduğu hal-lerde meydana gelebilir. Bu yüzden ekstraksiyonun bir yer değiştirme reaksiyonu olduğu kabul edilebilir. Başlangıçtaki kömür yapısına $D_N \rightarrow A_p$ veya $D_p \rightarrow A_N$ bağları ile bağlanmış olan gözenek maddesi, çözücü molekülü ile yer değiştirir. Böylece çözücü, orijinal kömürün yapısal elementleriyle bağ oluşturur. Kömür için elekt-ron alma ve verme sayılarının maksimum ve minimum de-ğerleri, kömürde bulunan fonksiyonel gruplara göre tayin edilmektedir.

Düşük DN ve AN değerleri veya yüksek DN ve AN değerleri ile karakterize edilen çözücüler, kömürle bağ oluşturamayacaklarından, kömürü çözemezler DN'sı 19'dan yüksek ve 21'den düşük çözücüler, kömür ekstraksiyonu için etkin çözücülerdir. Dietileter, THF, piridin ve etilen diamin gibi çözücüler buna örnek gösterilebilir.

Drayden'e (1963) göre kömürler misellerden oluşmuştur. Miseller katı, parçalanamayan parçalar olup, büyüklükleri geniş bir aralıkta değişmektedir. Uygun bir çözücü misel yapısının şişmesini sağlar. Şişen gözenek-lerden de küçük moleküllü birimler kolayca difüzlenebi-leceğinden, yüksek ekstrakt verimleri elde edilebilir.

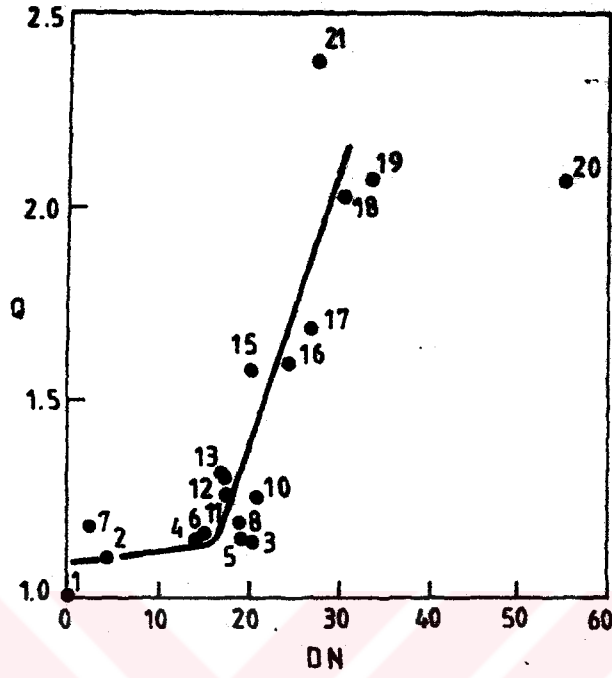
Sıcaklığın artırılmasıyla, misellerin şişmesi artacağından ekstrakt verimi de artar.

Szeliga ve Marzec (1983) bir hvb kömürünün şişme özelliğini, DN ile AN'leri farklı olan 20 değişik çözücü kullanarak incelemişlerdir (Tablo 2.4.). Şişme oranı, şekil 2.9. ve 10'da, sırasıyla çözücünün DN ve çözünürlük parametresine karşı grafiğe geçirilmiştir. DN ile şişme oranı arasında ilişki görülürken, çözünürlük parametresi ile ilişki görülmemektedir. DN'sı 0-16 arasında olan çözücülerle şişme oldukça düşüktür. DN'sı 16-30 arasında olan çözücülerle şişme oldukça yüksektir. Bu sonuçlar, kömürün elektron verme sayısının yaklaşık 16-30 arasında olduğunu göstermiştir.

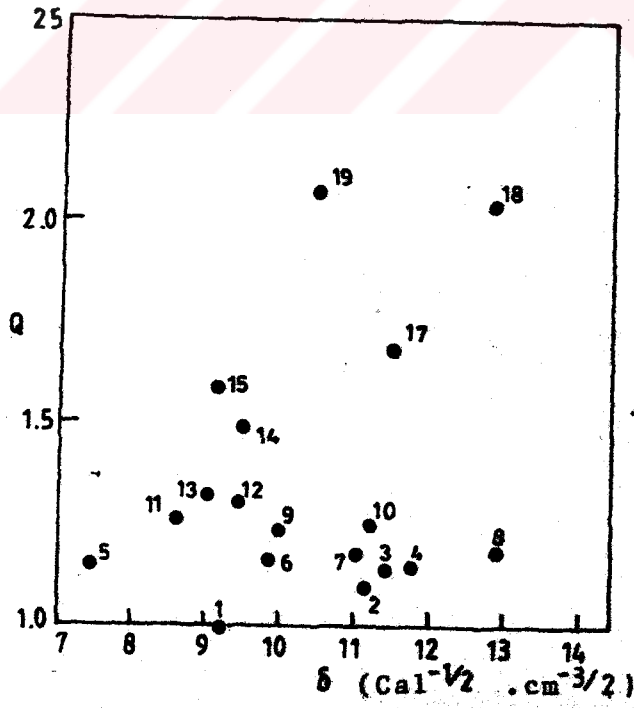
Marzec ve Pajak (1983) bir hvb kömürünün ekstraksiyon verimine, ön şişmenin etkisini incelemişlerdir. Kömürlerin ön şişirilmesi 25°C'da vakum desikatöründe piridin, THF, DMF ve Metanol gibi çözücülerle gerçekleştirilmiştir. Taze kömürler aynı çözücülerle ekstrakte edilmişlerdir. Ön şişirilmiş kömürlerden elde edilen ekstraksiyon verimleri, orajinal kömürden elde edilen ekstraksiyon verimleri ile kıyaslandığında, verimde artışlar ve azalmalar olduğu görülmüştür. Örneğin, piridin buharı ile ön şişirilmiş kömürün THF ve DMF ile ekstraksiyon verimleri orijinal kömürün ekstraksiyon verimlerine göre azalmayla sonuçlanırken, dietileter ile ekstraksiyon verimi artışla sonuçlanmıştır. Ekstraksiyon verimindeki bu azalmalar, ön şişirme çözücüsünün gözeneklerde kömürle oluşturduğu bağların enerjisinin, ekstraksiyon çözücüsünün bağ enerjilerinden yüksek

Tablo 2.4. Çözücülerin özellikleri ve yüksek
bitümlü kömürün şişmesi

Çözücü	Çözücü no:	Şişme Oranı	DN	Çözünürlük Parametresi $\text{Cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$
Benzen	1	1.0	0.1	9.2
Nitro benzen	2	1.1	4.4	11.1
İzopropil alkol	3	1.14	20.0	11.44
Asetonitril	4	1.15	14.1	11.8
Dietileter	5	1.15	19.2	7.4
Dioksan	6	1.16	14.8	9.8
Nitrometan	7	1.18	2.7	11.0
Metanol	8	1.19	19.0	12.9
Propan-1-ol	9	1.23	-	10.2
Etanol	10	1.25	20.5	11.2
Etilasetat	11	1.26	17.1	8.6
Aseton	12	1.30	17.0	9.4
Metil asetat	13	1.32	16.5	9.2
Metil etil keton	14	1.49	-	9.45
THF	15	1.59	20.0	9.1
1,2-Dimetoksietan	16	1.60	24.0	-
Dimetilformamid	17	1.69	26.6	11.5
Dimetilsülfoksit	18	2.04	29.8	12.8
Piridin	19	2.08	33.1	10.4
Etilen diamin	20	2.08	55.0	-
1-Metil-2-Pyrrolidinone	21	2.38	27.3	-



Şekil 2.9. Çözücünün DN sına karşı, bir hvB kömürünün şişme oranı



Şekil 2.10. Çözücünün çözünürlük parametresine, δ , karşı bir hvB kömürünün şişme oranı, Q,

olduğu, dolayısıyla ekstraksiyon çözücüsünün kömür ile bağ oluşturmadağı şeklinde yorumlanmıştır. Benzen ve dietileter gibi güçsüz çözücüler, ön şişirme çözücüsünün gözeneklerde yaptığı bağları kopararak, kendileri yeni bağlar oluşturmakta ve ekstraksiyon verimi artmaktadır (Tablo 2 -5).

Kömürleşme arttıkça fonksiyonel gruplar azalır, polimerizasyon arttığından, düşük ranklı kömürlerin yapısının hemen hemen tamamı çapraz bağlı olmayan oligomerlerden meydana gelmiş olmalı ve bunun sonucunda da çok çabuk çözünmelidirler. Çözünürlük parametresi etilendiamin ve metanolamin arasında olan etanol ile farkedilebilir miktarda ekstrakt elde edilememektedir. Bu da kimyasal faktörün, kömür ekstraksiyonunda önemli rol oynadığını göstermektedir.

Van Bodegom ve arkadaşları (1984), % 67 ile 75 C (kkt) içeriğine sahip olan linyitlerin , piridin, primer amin ve sulu KOH gibi çözücülerde çözünmesini incelemişlerdir. Çözünme aminlerde 140°C de , KOH de ise 80°C de farkedilebilir orana erişmiştir. Şekil 2.11 de ekstraksiyon veriminin logaritması, $\frac{1}{T}$ ye karşı grafiğe geçirilmiştir. Grafikten de görüleceği gibi 117°C de doğrunun eğimi değişmektedir. Bu durumdan, çözücü ve kömür arasında bir kimyasal reaksiyon olduğu sonucuna varılmıştır. Kimyasal reaksiyonun ise ester bağlarının kopması şeklinde olabileceği ileri sürülmüştür.

Tablo 2.3. İşlem görmemiş ve şişirilmiş bir
hvB kömüründen elde edilen ekstrakt
verimi

BÖLÜM A

Ekstraksiyon Verimi (% ağırlık Kömür temeline göre)			
Ekstraksiyon süresi	Piridin ile şişirilmiş kömür		
	THF ile Ekst.	THF+14,5g Piridin ile Ekst.	THF ile Ekst.
8	1,4	2.3	2.9
20	1,7	3.3	3.8
55	2.0	3.8	4.7
Piridin ile Şişirilmiş Kömür			
	Pridin ile Ekst.	Pridin+9,5gDMF ile ekst.	Piridin ile ekst.
8	4.0	Saptanamadı	5.7
20	6.9	6.8	6.8
70	7.0	Saptanamadı	7.5

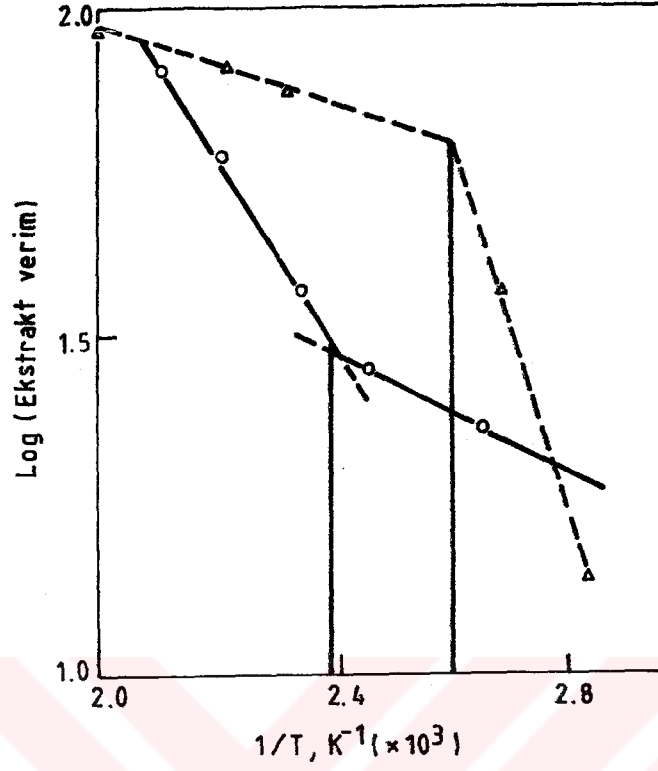
BÖLÜM B

Ekstraksiyon verim (% ağırlık Kömür temeline göre)			
Ekstraksiyon süresi	Piridin ile şişirilmiş kömür		
	Benzen ile ekst.	Benzen+14,5g Piri- din ile ekst.	Benzen ile ekst.
25	0,95	0,51	0,13
Pridin ile Şişirilmiş kömür			
	Dietil eter ile ekst.	Dietileter+14,5g Piridin ile ekst.	Dietileter ile ekst.
25	1.00	0,65	0.17



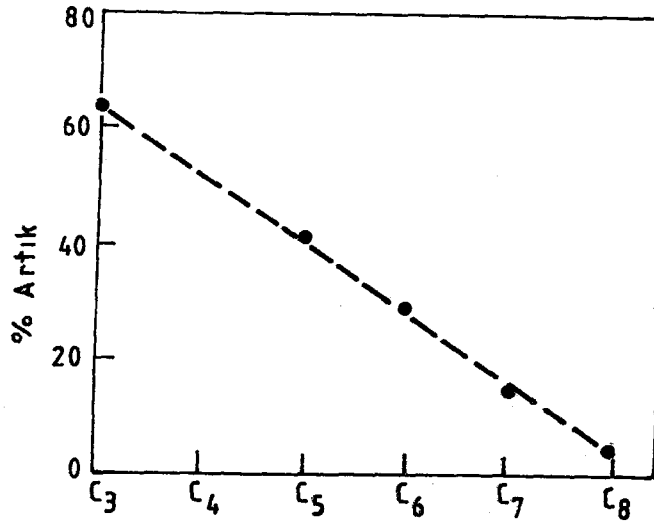
piridin ester bağlarını kırmadığından, piridinde çözünürlük sıcaklığa bağlı değildir. Linyitlerin, sodyum etanolatın etanoldaki çözeltisi ile veya Sulu-HCl ile ön işlem görmüş olması, ester bağının kopmasına neden olmuş ve sonuçta linyitin çözünürlüğü artmıştır.

Şekil 2.12.'da, çözücü olarak kullanılan alkil aminlerin zincir uzunluklarına karşı % artık grafiğe geçirilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 180°C da alkil zincir uzunluğu arttıkça ekstraksiyon verimi artmaktadır. Alkil zinciri ne kadar uzun olursa, çözücünün çözünürlük parametresi, reaksiyon ürünlerinin çözünürlük parametresine yakın olacaktır ve dolayısıyla çözücünün çözme yeteneği artacaktır. Ester bağlarını parçalayan ve linyitteki asidik grupların çözünmesini sağlayan kuvvetli bazlar, linyitler için iyi çözücülerdir. Bu bazlar, reaktif çözücüler olarak göz önüne alınabilir. Çözücü olarak kullanılan aminlerin tamamen geri kazanılması mümkün değildir.



Şekil 2.11. Sıcaklığın tersine karşı ekstrakt veriminin logaritması

O, Morwell/Pentilamin; Δ, Wyoming/sulu KOH



Şekil 2.12. Akil zincir uzunluğuna karşı yüzde artık grafiği

Morwell/n-alkil-aminler, 180°C

2.4. Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu

Sıkıştırılmış gazların çözücü olarak kullanılabileceği, ilk kez 1879 yılında Hannay ve Hogart tarafından deneylerle gösterilmiştir. Bu araştırmacılar, kritik sıcaklığın üzerindeki etanolde çözünmüş potasyum iyodür sistemi ile denemeler yapmışlar ve ölçülebilecek bir gaz basıncı olmayan katının, gaz içinde çözündüğünü, gazın basıncı birdenbire düşürüldüğünde katının ayrıldığını, basınç arttırıldığında yeniden çözüldüğünü açıklamışlardır. Daha sonraları NaI/etanol ve KI/metanol sistemleri üzerinde 1910 yılında yapılan araştırmalar, Hannay ve Hogarth'ın sonuçları doğrulamıştır. Niggli (1912), filiz ve minerallerin oluşumunda yüksek basıncın etkili olabileceğini ve jeolojik süreçlerde kritik şartların önemi üzerine dikkati çekmiştir. Yine buhar turbinlerinin kanatlarında silisyumdioksit birikmesi, silisyum dioksidin, kritik sıcaklığı üzerindeki buhar içinde çözünmesi ve basıncın düşük olduğu bölgelerde çökmesinden ileri geldiği Kenedy tarafından 1950 de açıklanmıştır. 1963'lü yıllarda ise petrolün yer değiştirmesi, petrolün metan gibi yüksek basınçlı gazlarda çözünmesi ile açıklanmıştır.

Süperkritik gaz ekstraksiyonunun kimya mühendisliğindeki ilk uygulaması Zhuze tarafından 1960'da gerçekleştirilmiştir. 150 kg/gün kapasiteli bir pilot tesiste,

sıvı yakıt ve ham petrol artıkları % 6-27 propilen-propan içeren teknik gazla ekstrakte edilmiştir. Proseste, gaz/ekstrakte edilen madde oranı 2-3, tepkime kabındaki basınç 11 MP_a (110 atm), sıcaklık 373 K olarak seçilmiştir. Zhuze (1960), aynı prosesi doğal olarak oluşan madenler içindeki erime noktası yüksek olan parafinleri ve diğer uzun zincirli alifatik hidrokanbonları, propan-propilen karışımı ile ekstrakte etmek için uygulamıştır.

Zhuze'den başka süperkritik gaz ekstraksiyonunun teknolojiye uygulandığı bir kaç girişim olmuştur. Bu çalışmaların patenti alındığından fazla geniş bilgi yoktur. 1948 de alınan patent, kömürün yüksek sıcaklıklarda sıvı çözücülerde çözünürlüğü ile ilgilidir. Aynı konuda 1968'de alınmış diğer bir patent, kömürün superkritik gaz ekstraksiyonunda kullanılan çözücünün geri kazanılması sürecini açıklamaktadır. Süperkritik gaz ekstraksiyonunun, ağır petrol kesimlerine uygulanmasında 1965'de alınan patentte ise, ekstrakt ve artığın ayrılması, ayrıca inorganik kirlerin tümü ile uzaklaştırılmasına ilişkindir.

Son yıllarda kömürün süperkritik gaz ekstraksiyonu ile ilgili araştırmalar yoğunlaşmıştır. Katı yakıtların süperkritik gaz ekstraksiyonundan kazanılan ekstraktlardan, kömürlerin yapılarının aydınlatılması ve kömürlerden sıvı yakıt elde edilmesi gibi teknolojik önemi olan konular araştırılmaktadır.

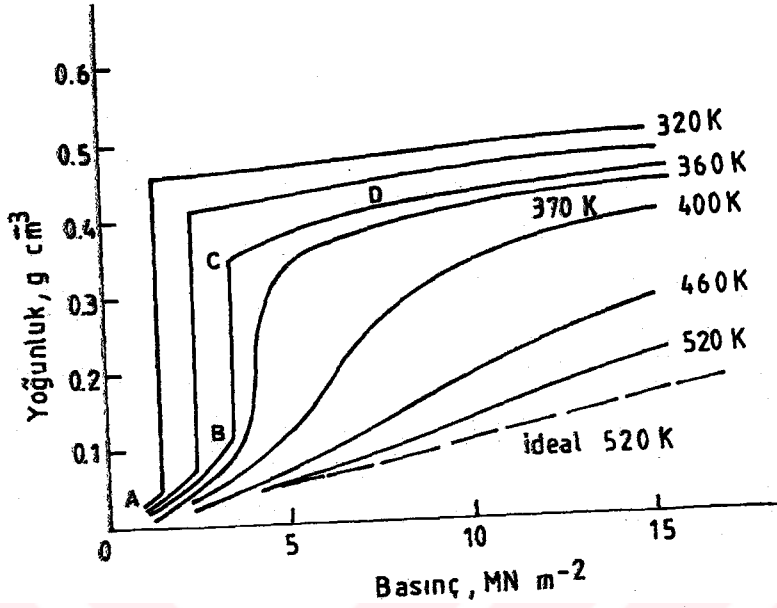
2.4.1. Sıkıştırılmış Gazların Çözme Gücü

Gazın yoğunluğu, sıvının yoğunluğuna ne kadar yakın olursa, gazın çözme gücü o kadar artacaktır. Propan gazının (Şekil 2.13) yoğunluğunun basınç ile değişimi incelenirse, gazların çözücü olarak hareket etme özelliği belirgin olarak görülür.

Propanın kritik sıcaklığı 370 K'dir. Kritik sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda, örneğin 520 K'de propanın yoğunluğu basınç ile doğrusal olarak değişmektedir. İdeal gaz kanununun bir sonucu olan bu doğrusal değişim, yüksek basınçlarda önemli derecede sapmalar gösterir. 400 K'de yoğunluk ile basınç arasındaki değişim doğrusal değildir.

Kritik sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda, yoğunluk eğrisindeki değişim, 520 K'deki değişimden çok farklıdır. 360 K'deki, AB eğrisi propan buharı yoğunluğunun basınçla arttığı, tek faz durumunu gösterir. B noktası sıvı propanın görünmeye başladığı noktadır. BC eğrisi ise propan buharının sıvıya dönüştüğü, faz değişimini gösterir. Bu eğri boyunca sıvı ve buhar fazları denge halindedir. C noktasına gelindiğinde yine tek faz vardır. Bu noktadan sonra sıvı propanın yoğunluğunun basınçla değişimi söz konusudur.

C noktasındaki sıvının belli bir çözme gücü vardır. 400 K'de C sıvı yoğunluğundaki propan gazı elde



Şekil 2.13. Propan gazının yoğunluğunun farklı sıcaklıklarda basınç ile değişimi

etmek için basıncın $10,5 \text{ MP}_a$ değerine yükseltilmesi gerekir. Sıcaklık 460 K 'e yükseltildiğinde C yoğunluğuna çok yüksek basınçlarda ulaşılabilir.

Bu incelemeden görüldüğü gibi, belli bir basınçtaki sıkıştırılmış gazın yoğunluğu, buna bağlı olarak da çözme gücü düşük sıcaklıklarda daha yüksektir. Verilen bir sıcaklıkta ise, basınç artırıldığında gazın çözme gücü de artar.

Sıkıştırılmış bir gazın çözme gücünün basınçla değişmesi önemli bir özelliktir. Sıvı çözücülerde çözme gücünü değiştirmek için ya sıcaklığı değiştirmek ya da başka bir çözücü ile karıştırmak gerekir. Basıncı değiştirerek çözme gücünü kontrol etme olanağı ise gaz çözücü ile ekstraksiyon işlemine yeni bir yaklaşım getirmiştir.

2.4.2. Katıların Sıkıştırılmış Gazlar İçinde Çözünürlüğü

Katıların sıkıştırılmış gazlar içinde çözünürlüğü ile ilgili bir kuram, Rowlinson ve Richardson (1959) tarafından geliştirilmiştir.

İki gaz içeren bir karışım için hal deklemanı (1) eşitliği ile verilir.

$$\frac{P.V}{RT} = 1 + \frac{J_2}{V} + \frac{J_3}{V^2} + \dots \quad (1)$$

J_2 ve J_3 katsayıları (2) ve (3) bağıntıları ile tanımlanır.

$$J_2 = X_1^2 \cdot B_{11} + 2 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot B_{12} + X_2^2 \cdot B_{22} \quad (2)$$

$$J_3 = X_1^3 \cdot C_{111} + 3X_1^2 \cdot X_2 \cdot C_{112} + 3X_1 \cdot X_2^2 \cdot C_{122} + X_2^3 \cdot C_{222} \quad (3)$$

B_{11} , B_{22} , C_{111} , C_{222} katsayıları 1 ve 2 nolu saf gazlar için karakteristik değerlerdir. B_{12} ise 1 ve 2 nolu gaz molekülleri arasındaki etkileşme ile ilgili bir değerdir. Gaz karışımı seyreltikse, $X_1=1$ ve $X_2=0$ alınacağından (2) ve (3) nolu eşitlikler aşağıdaki gibi kısaltılmış olarak yazılabilir.

$$J_2 = B_{11} \quad (4)$$

$$J_3 = C_{111} \quad (5)$$

Benzer şekilde, 2 nolu bileşiğin gaz fazındaki kimyasal potansiyeli, μ_2 , (6) eşitliği verilir.

$$\frac{\mu_2(g)}{RT} = \frac{\mu_2^0}{RT} + \ln(C_2 RT) + \frac{2 \cdot J_{22}}{V} + \frac{3 \cdot J_{23}}{V^2} \quad (6)$$

(6) eşitliğinde, μ_2^0 , 2 nolu bileşiğin standart potansiyeli, C_2 ise gaz fazındaki molar derişimdir. J_{22} ve J_{23} katsayıları da (7) ve (8) deki gibi tanımlanır.

$$J_{22} = X_1 \cdot B_{12} + X_2 B_{22} \approx B_{12} \quad (7)$$

$$J_{23} = X_1^2 \cdot C_{112} + 2X_1 \cdot X_2 C_{122} + X_2^2 C_{222} \approx C_{112} \quad (8)$$

2 nolu bileşiğin katı haldeki kimyasal potansiyeli

$$\mu_2(k) = \mu_2^+ + P \cdot V_k$$

dır. Buradaki μ_2^+ , 2 nolu bileşiğin katı haldeki standart potansiyeli, V_k katının molar hacmidir.

Ortamda 1 nolu bileşik yoksa, 2 nolu saf katı kendi buharı ile dengede olur ($\mu_2(g) = \mu_2(k)$).

$$\mu_2 + P \cdot V_k = \mu_2^0 + RT \ln(C_2^0 RT) + RT \frac{2J_{22}}{V} + RT \frac{2J_{23}}{2V^2} \quad (10)$$

(10) eşitliğinde sistem basıncı düşük olduğundan $P \cdot V_k$ ve katsayıları içeren terminler ihmal edilebilir. C_2^0 , doymuş buhar derişimidir.

Ortamda 1 nolu gaz varsa, yüksek basınçta saf 2 katısı ile gaz fazı arasında denge kurulduğunda, $\mu_2(g) = \mu_2(k)$ 'dır. (6), (9) ve (10) eşitliklerinden yararlanarak,

$$\ln \alpha = \ln \frac{C_2}{C_2^0} = \frac{P \cdot V_k}{RT} - \frac{2 \cdot J_{22}}{V} - \frac{3 \cdot J_{23}}{2V^2} \quad (11)$$

elde edilir. Burada, α , artırılmış çözünürlük olarak tanımlanır. (11) eşitliğinde $\frac{P}{RT}$ yerine (1) den bulunan değeri ve (7) 'den de $J_{22} = B_{12}$ yazılır,

$$\ln \alpha = \left(\frac{1}{V} + \frac{J_2}{V^2} + \frac{J_3}{V^3} + \dots \right) V_k - \frac{2 \cdot B_{12}}{V} - \frac{3 \cdot J_{23}}{2V^2}$$

ve değeri küçük olan bazı terimler ihmal edilirse arttırılmış çözünürlük için aşağıdaki yaklaşık bağıntı bulunur.

$$\ln \alpha = \frac{V_k^{-2} B_{12}}{V} \quad (12)$$

(12) eşitliği, katıların sıkıştırılmış gazlar içinde çözünürlüğünün hesaplanmasında önemli bir bağıntıdır. B_{12} katsayısının değerinin bulunmasında istatistiki mekanikten yararlanılır. Ancak bu yöntem uzun ve zaman alıcı olduğundan, B_{12} katsayısının hesaplanmada deneysel bulgulardan yararlanarak bazı yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden uygulanabilirliği en fazla olanı, Prausnitz'in (1959) geliştirdiğidir.

$$\frac{B_{12}}{V_{12}} = \theta(T_R, W_{12}) \quad (13)$$

$$2V_{12} = V_1^x + V_2^x \quad (14)$$

$$2W_{12} = W_1 + W_2 \quad (15)$$

$$T_R = \frac{T}{T_{12}} \quad (16)$$

$$T_{12} = k \cdot (T_1^x \cdot T_2^x)^{1/2} \quad (17)$$

Yukarıdaki eşitliklerde (x) işareti kritik değerleri gösterir. W, saf bileşikler için karakteristik parametrelerdir. Değeri tablolardan bulunur (Sherwood 1966). T_R , indirgenmiş sıcaklık, (16) ve (17) eşitlikleriyle bulunur. k, deneysel bir sabittir ve çoğu kez 1 alınabilir.

(12) nolu eşitlikten ve Şekil 2.14'den yararlanarak, katıların sıkıştırılmış gazlar içindeki çözünürlüğü deney koşullarına göre değişimi irdelenebilir.

(i) Ekstraksiyonda seçilen çözücünün kritik sıcaklığı belli olduğundan, T_R 'nin değeri ekstraksiyon sıcaklığı ile değişir. T_R 'nin değeri azaldıkça, α 'nın değeri artar. Böylece ekstraksiyon sıcaklığının düşürülmesiyle çözünürlük artar.

(ii) Yüksek sıcaklıklarda ısıl bozunmaya uğrayan maddelerin ekstraksiyonunda, ekstraksiyon sıcaklığı sınırlı olduğundan, kritik sıcaklıkları farklı çözücüler seçilerek T_R 'nin değeri değiştirilebilir. Kritik sıcaklığı ekstraksiyon sıcaklığına yakın olan çözücü seçildiğinde, bulunan α değeri yüksektir.

(iii) Ekstraksiyon sıcaklığı (12) eşitliğindeki $\frac{1}{V}$ teriminide etkiler. Verilen bir basınçta sıcaklığın düşmesi ile $\frac{1}{V}$ artar. Buna bağlı olarak α 'nın değeri artar.

(iv) Ekstraksiyon sıcaklığının düşürülmesi, α 'nın artışını sağlamakla beraber, gaz fazındaki katının derişimi artmaz.

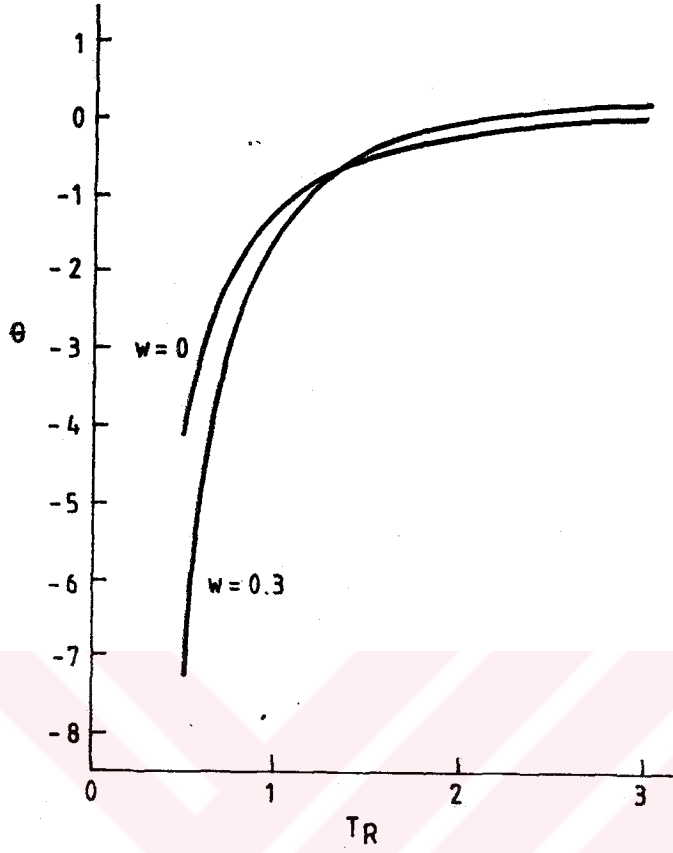
$$C_2 = \alpha \cdot C_2^0$$

C_2^0 , sıcaklık azaldıkça azalacağından, ekstraksiyon sıcaklığının düşürülmesi C_2^0 'in azalmasına neden olur. Bundan dolayı ekstraksiyon sıcaklığının seçilmesinde, sıcaklığın α ve C_2^0 üzerindeki etkileri dikkate alınmalıdır.

(v) (12) eşitliğinde basınca bağlı tek büyüklük V 'dir. Basınç artırılarak $1/V$ nin değeri istenilen büyüklüğe çıkırılabilir. Basıncın artırılması ile sıkıştırılmış gazın çözme gücü kontrol edilir, ancak α 'nın yüksek değerlerini elde edebilmek için basıncın çok artırılması gerekebilir ki bu da bazı teknik sınırlamaları gerektirebilir.

(vi) (12) eşitliği, katının ve çözücü gazın fiziksel özelliklerine bağlı parametreleri içerdiğinden, kimyasal yapıları farklı fakat fiziksel özellikleri benzeyen gazların ekstraksiyonda aynı çözücü gibi davranacaklarını belirler. Örneğin, karbondioksit ve etilen çözücü olarak aynı etkiyi gösterir.

(12) eşitliği, saf katı maddelerin süperkritik gaz ekstraksiyonunu açıklamakla beraber, kullanılışı sınırlıdır.



Şekil 2.14. Değişik w dererleri için θ ve T_R arasındaki ilişki

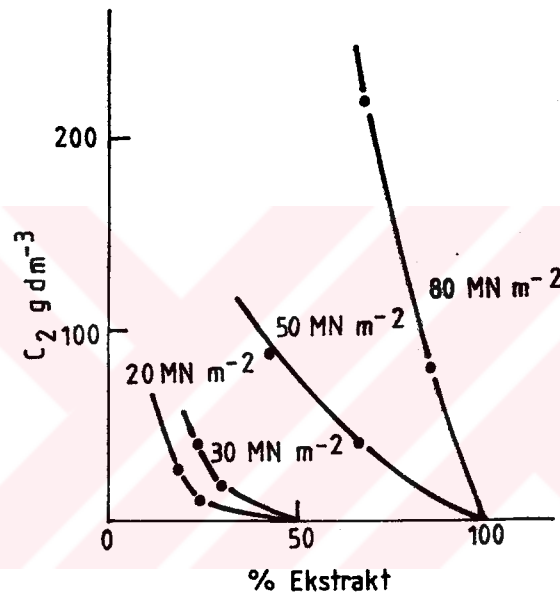
Eşitliklerin çıkarılması sırasında yaklaşımlar yapılmış, ayrıca arttırılmış çözünmenin, α , hesaplanmasında gerekli olan B_{12} katsayısı deneysel bağıntılarla verilmiştir. Kaynaklarda belirtildiği kadarı ile, bu deneysel bağıntılarda az sayıda deneye dayanmaktadır.

2.4.3. Karmaşık Sistemlerin Sıkıştırılmış Gazlarda Çözünürlüğü:

Süperkritik gaz ekstraksiyonu prosesi teknikte, ham petrol, sıvı yakıt artıkları, kömür gibi yapıları karmaşık olan

maddelere uygulanmaktadır. Bu maddeler çok sayıda bileşik içerdiğinden, her bir maddeyi saf madde gibi dikkate alarak prosesi kuramsal olarak incelemek güçtür.

Kaynaklarda bu maddelerin farklı çözücülerde belli sıcaklık ve basınç değerinde çözünürlüğü ile ilgili deneysel veriler vardır.

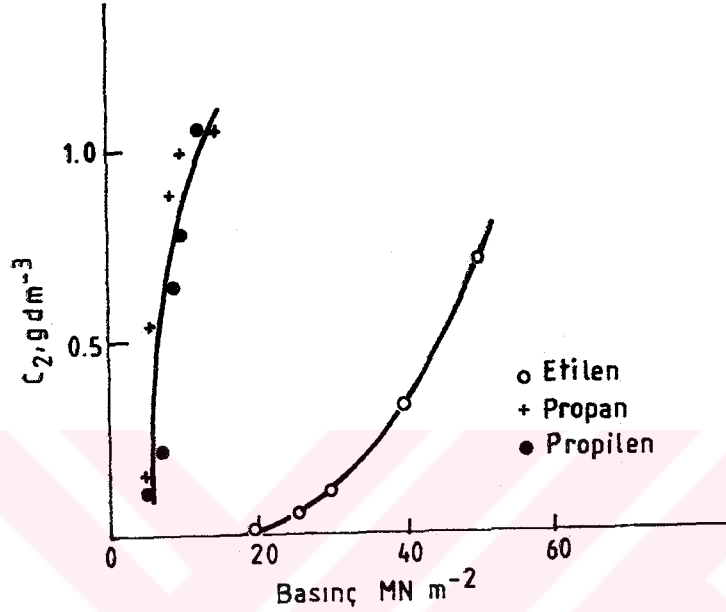


Şekil 2.15. Ham petrolün metan gazı ile 213 K'de farklı basınçlardaki süperkritik gaz ekstraksiyonu

Zhuze ve Yuhkevichy (1957), ham petrolü bir otoklavda metan gazı ile ekstrakte etmiş ve farklı basınçlarda gaz fazının derişimini, C_2 , saptamıştır. Şekil 2.15'de görüldüğü gibi basınç artırıldığında ekstrakte edilen petrol niceliğinde artmaktadır.

Aynı araştırmacılar, ham petrolü farklı çözücülerle ekstrakte etmiş ve ekstrakt veriminin değişimini incelemiş-

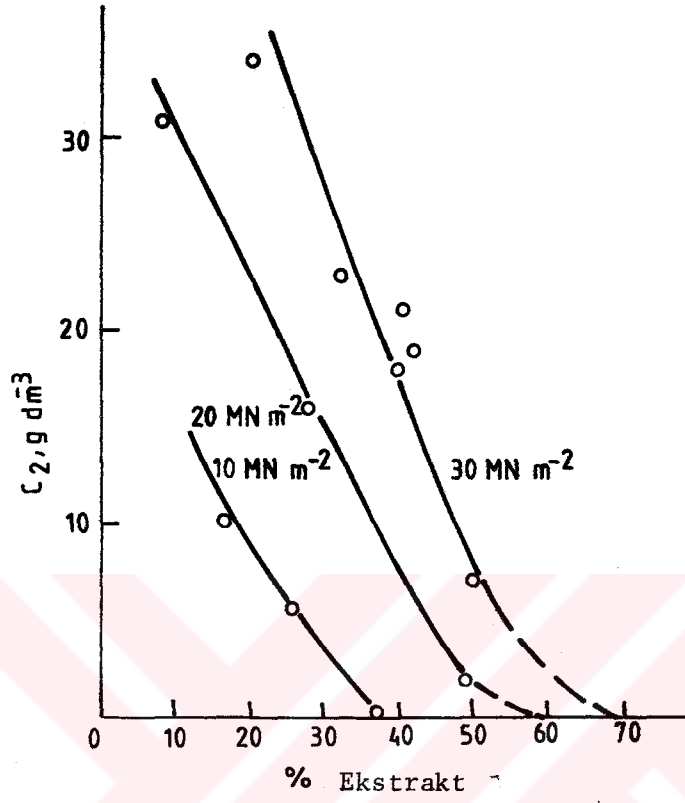
lerdir. Şekil 2.16'dan görüldüğü gibi gaz fazında aynı derişimi elde edebilmek için, etilen gazı kullanılmasıyla propan ve propilene kıyasla daha yüksek



Şekil 2.16. Ham petrolün farklı çözücülerle 378 K'de süperkritik gaz ekstraksiyonu sonuçları

basıncıta çalışmak gerekir. Bu farklılığın, seçilen ekstraksiyon sıcaklığında etilenin kritik sıcaklığından (282 K) çok yüksek olmasından ileri geleceği belirtilmiştir.

Wise (1970) kömür katranının etilen gazı ile 298 K'deki süperkritik gaz ekstraksiyonunu incelemiş ve ham petrolün ekstraksiyonunda olduğu gibi basınç artırıldığında (Şekil 2.17) ekstrakte edilen katran miktarının arttığını göstermiştir.



Şekil 2.17. Kömür katranının etilen gazı ile
298 K'de süperkritik gaz ekstraksiyonu

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

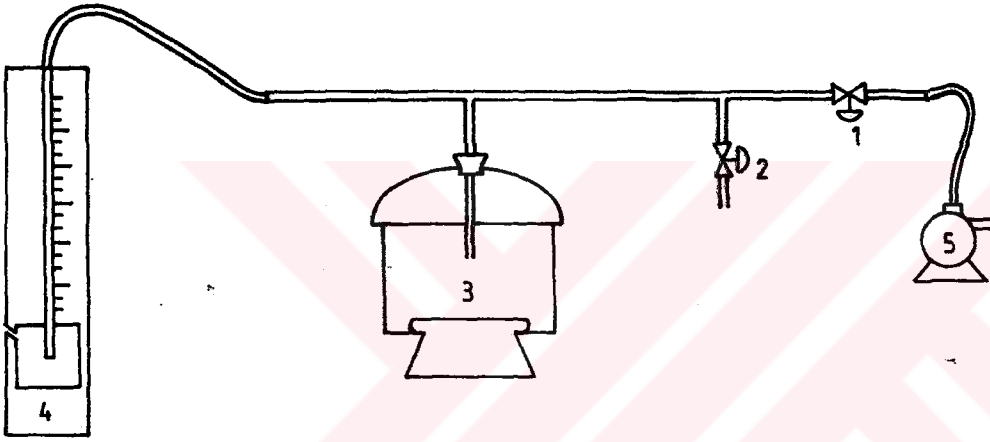
3.1. Deney Sistemi

Kömürün ön şişirilmesi Şekil 3.1.'de gösterilen düzenekte gerçekleştirilmiştir. Düzenek, vakum desikatörü, manometre, RD-9 tipi vakum pompası, iki adet vana ve bağlantılarda kullanılan çelik borulardan ibarettir.

Ön şişirmede kullanılacak kömürü kurutmak amacıyla, belli bir miktar petri kabına alınarak vakum desikatörüne konulmuş ve sistemin vakum basıncının 680 mmHg civarında olması sağlanmıştır. Vakum basıncı düştükçe, vakum pompası periyodik aralıklarla çalıştırılmak suretiyle, vakum basıncı tekrar 680 mmHg civarına yükseltilmiştir. Kurutma işlemi ortam sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Kömür vakum altında iyice kuruduktan sonra, ön şişirme çözücüsü, 2 nolu vanaya tutturulmuş bakır boru yardımıyla aynı vanadan desikatörün dibine verilmiştir. Bu işlem, ortam ile sistem arasındaki basınç farkından yararlanılarak gerçekleştirilmiştir. Vakumda kolayca buharlaşan ön şişirme çözücüsü, petri kabına konulmuş kömür tarafından absorblanarak, kömürü şişirmesi sağlanmıştır.

Şekil 3.1. Deney Sistemi



- 1 - Vana
- 2 - Vana
- 3 - Desikatör
- 4 - Manometre
- 5 - Vakum pompası

Deneyin diğ er bir bölümünde ise kömür, ön şişirme çözücüsü ile doğ rudan temas ettirilerek şişirilmiştir. Çözücü gönderme işlemi yukarıda anlatıldığı gibi gerçekleştirilmiştir. Bu kısımda da kömür vakum desikatöründe, vakum altında ve ortam sıcaklığında kurutulmuştur.

3.2. Deneylerde Kullanılan Kömür

Deneysel çalışmalarda Maden Tetkik ve Arama Enstitüsünden temin edilen Muğ la-Yatağ an linyiti kullanılmıştır. Muğ la-Yatağ an linyitinin jeolojik yaşı üst miyosen olup toplam rezervi yaklaşık 109, 130 bin tondur (Birön 1982).

Alınan linyit numunesi çekiçli değ irmenle kırma, bilyalı değ irmenle öğ ütme ve eleme iş lemlerine tabi tutulmuştur. -0,4 ve +0,1 mm arasındaki fraksiyonlar deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere kapalı polietilen kavanozlarda saklanmıştır.

3.3. Deneyin Yapılışı

3.3.1. Şişme Deneyleri

Ön şişirme çözücüsünün seçilmesi ve çözücülerin karakteristik özellikleriyle şişme oranı arasındaki ilişkilerin belirlenmesi amacıyla şişme deneyleri yapılmıştır. Basit olması ve kısa zaman alması nedeniyle şişme

deneyleri 10 ml hacminde ve 1,3 cm çapında dereceli cam tüplerde volumetrik olarak gerçekleştirilmiştir.

 nce 0,6 g kömür tüpe konmuş, beş dakika süreyle 1725 devir/dk hızla santrifüjlenmiş ve ilk h_1 yüksekliği  l lm ştir. Bu işlemden sonra 1,5 ml çözücü ilave edilerek t p tekrar santrifüjlenmiş ve h_2 yüksekliği okunmuştur. T p kuvvetlice çalkalanarak bir gece bekletilmiş ve tekrar h_2 yüksekliği okunmuştur. Bu işleme sabit h_2 yüksekliği elde edene kadar devam edilmiştir. şişme Oranı

$$Q = \frac{h_2}{h_1}$$

formülünden hesaplanmıştır (Green vd. 1984).

3.3.2. Ekstraksiyon alışmaları

Kömürün ekstraksiyonu, süperkritik koşullarda otoklavda ve soxhlet ekstrakt r nde yapılmıştır. Her iki ekstraksiyonda da

- 1: Nemli
- 2: Kuru
- 3: THF buharı ile vakumda şişirilmif
- 4: THF ile vakumda doğrudan şişirilmif
- 5: THF ile 48 saat süreyle doğrudan şişirilmif
ve THF:i uzaklaştırılmif

6: THF ile vakumda doğrudan şişirilmiş ve
THF'i uzaklaştırılmış

kömürler kullanılmıştır.

Soxhlet ekstraktörü, rodajlı cam balon, geri soğutucu ve kömürün konulduğu hazneden ibarettir. Cam balona belli miktar çözücü konulur ve alttan ısıtılır. Buharlaşıp çözücü yükselir ve geri soğutucuda yoğunlaşarak kömürün olduğu kısımda toplanır. Burada kömürden ekstrakte edilebildiği maddeleri çözer. Hazne dolduktan sonra sifon yaparak tekrar balona geri boşaltılır. Ekstraksiyon işlemine hazneye gelen çözücü renksiz olana kadar devam edilir. Ekstraksiyon tamamlandıktan sonra çözücü, ekstrakttan bir döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılır ve ekstrakt miktarı bulunur. Ekstraksiyon verimi ise aşağıdaki formülden hesaplanır.

$$\%n = \frac{A}{B} \cdot 100$$

Burada; A ekstrakt miktarını, B kuru kömür miktarını göstermektedir.

Süperkritik gaz ekstraksiyonu kesikli çalışan bir otoklavda gerçekleştirilmiştir. Otoklav 500°C sıcaklığa ve 350 atm. basınca dayanaklı, dıştan mekanik olarak karıştırma yapılabilen 1 L hacminde bir kaptır. Soğutucu düzeneği ise yüksek sıcaklıkta, sistemden ayrılan ekstraksiyon ürünlerini yoğunlaştıran ve yoğunlaşan ekstraktı toplamak üzere bir balon ve iki soğutucudan

oluşmaktadır. Sistemin sıcaklık kontrolu, otoklav üzerine yerleştirilmiş ısıtıcı çift yardımıyla otomatik olarak yapılmaktadır.

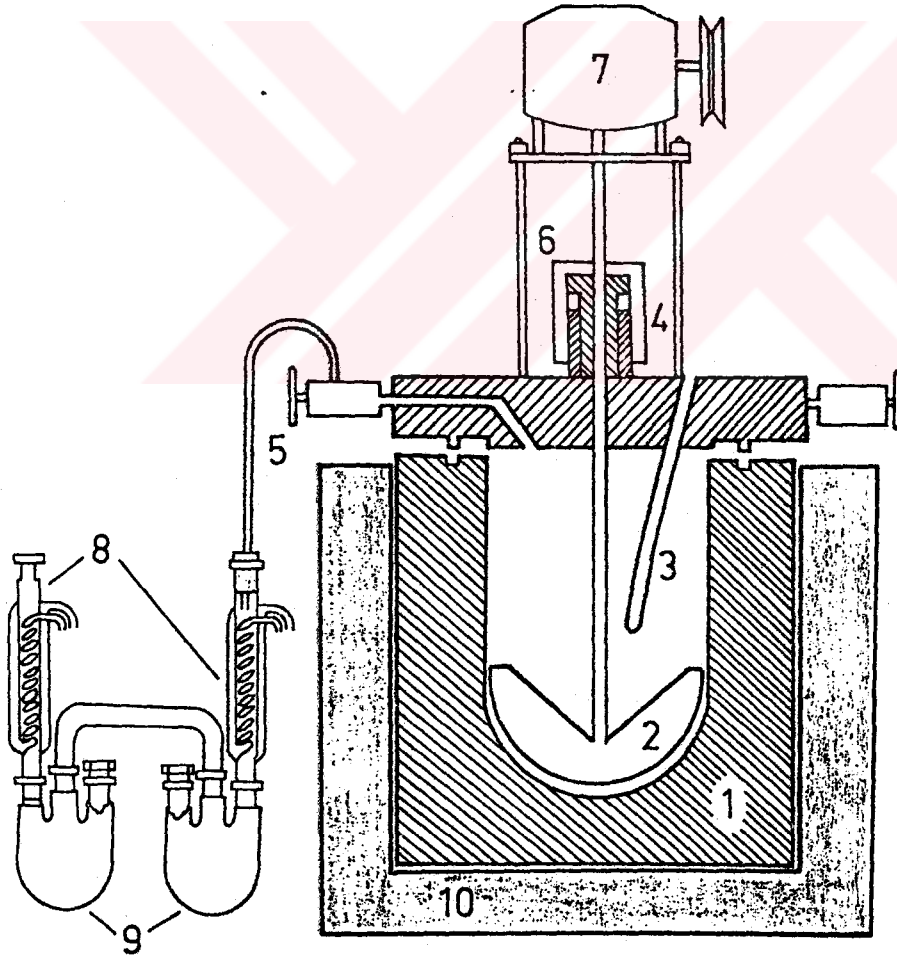
Deneylerde katı madde/çözücü oranı 1/10 olarak seçilmiştir. Bu nedenle 30 g örnek, 300 g çözücü ile çalışılmıştır. Bu karışım otoklava konulur ve otoklav emniyetli bir şekilde kapatılır. Önceden saptanan ekstraksiyon koşulları kontrol sisteminde ayarlanır.

Ekstraksiyon, kullanılan çözücünün kritik sıcaklığından 10-20°C daha yüksek bir sıcaklıkta gerçekleştirilir. İşlem süresince devamlı karıştırma yapılarak toz halindeki kömürün çözücü ile iyice karışması sağlanır.

Saptanan koşullarda deney süresi 30 dakikadır. Bu sürenin son 10 dakikasında toz halindeki örneğin gaz ürünlerle sürüklenmesine engel olmak amacıyla karıştırma durdurulur. Bekleme süresi sonunda çıkış vanası yavaşça açılır. Sistemden çıkan gaz ürünler soğutucudan geçerek yoğunlaştırılır ve balonda toplanır. Ekstrakt içindeki çözücü döner vakum buharlaştırıcısında uzaklaştırıldıktan sonra tartılır ve % verim hesaplanır.

Şekil 3.2. Otoklav

1. Gövde
2. Karıştırıcı
3. Sıcaklık  l me girişi
4. Salmastra
5.  rnek alma vanası
6. Salmastra soğutucusu
7. Karıştırıcı dişli kutusu
8. Soğutucular
9. Ekstrakt toplama kapları
10. Isıtıcı gömlek



3.3.3. Şişme Oranını Modelleme Çalışmaları

Şişme oranının matematiksel olarak modellenmesi için Box-Wilson (Perry ve Chilton) deney dizaynı kullanılmıştır. Şişme deneylerinde Tablo 3.1'de verilen değişkenler incelenmiştir.

Tablo 3.1. Şişme Deneylerinde İncelenen Değişkenler ve Çalışma Aralıkları

Değişken	Çalışma Aralığı
Karbon Yüzdesi (kkt.)	% 45,7 - % 68,9
Partikül Çapı (d_p , mm)	0,1 - 0,4 mm
Çözücünün DN'sı	14,8 - 55

Çalışmalarda kullanılan kömürlerin elementel analizi Tablo 3.2.'de, kullanılan çözücülerin DN'ları Tablo 3.3 de verilmiştir.

Bu değişkenlerin Box-Wilson yöntemi kullanılarak saptanan deney koşulları Tablo 3.4'de verilmiştir. Deneyler, daha önce şişme deneylerinde bahsedilen yöntemle göre gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.2. Deneylerde Kullanılan Kömürlerin Elementel Analizleri

Kömür Türü	Kuru Külsüz Temel (%)		
	C	O	H
Muğla Yatağan	45,7	43,8	4,5
Soma Merkez	59,6	34,5	4,3
Elbistan	64,2	23,9	5,4
Tunçbilek	68,9	21,8	5,7

Tablo 3.3. Deneylerde Kullanılan Çözücüler ve DN'ları

Çözücü	DN
1,4 Dioksan	14,8
1,4 Dioksan+Piridin	23,1
Piridin	33,1
Piridin+Etilendiamin	46,5
Edilen diamin	55

Not: Elementel analizlerde kül ve azot verilmemiştir.

Tablo 3.4. Box-Wilson Deney Dizaynı Çalışma Koşulları

(3 Değişken-5 Düzey)

% C(kkt.)	d_p (mm)	DN (Çözücü)
45,7	0,25	34,9
50,5	0,16	23,3
50,5	0,33	23,3
50,5	0,16	46,4
50,5	0,33	46,5
57,3	0,10	14,8
57,3	0,25	14,8
57,3	0,25	55,0
57,3	0,4	34,9
57,3	0,25	34,9
64,0	0,16	23,3
64,0	0,16	46,5
64,0	0,33	23,3
64,0	0,33	46,5
68,9	0,25	34,9

Bu çalışmada C yüzdesi 50,5 olan kömür bulunamadığından bu değere en yakın olan Muğla Yatağan Linyiti kullanılmıştır. Ayrıca DN'sı 23,3 ve 46,5 olan çözücülerde bulunamadığından, bu DN'ları çözücülerin belli hacim oranında karıştırılmasından elde edilmiştir.

DN: 23,3 olan çözücüü elde etmek için pridin+1,4-Dioksan karıştırılmış, DN: 46,5 elde etmek için ise etilendiamin+piridin karıştırılmıştır. Bu işlemde ise aşağıdaki formül kullanılmıştır.

$$DN_k = DN_1 \cdot V_1 + DN_2 \cdot V_2$$

Burada, DN_1 ve DN_2 saf çözücülerin DN'larını, V_1 ve V_2 ise saf çözücülerin hacim kesirlerini göstermektedir.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Deneysel çalışmalarda kullanılan Muğla-Yatağan linyitinin kısa ve elementel analizleri Tablo 4-1'-de ve Tablo 4-2'de verilmiştir. Kısa analizler (ISO 1015, ISO 1171, ASTM-D 3174) standartlarına göre gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmanın önemli bir bölümünü oluşturan çözücü ekstraksiyonu deneylerinde kullanılacak ön şişirilmiş kömür numunesi elde etmek için kullanılacak ön şişirme çözücüsünü belirlemek ve çözücü özellikleriyle şişme oranı arasında ilişkiler kurmak amacıyla yapılan şişme deneylerinin sonuçları Tablo 4-2'de verilmiştir.

Kömürü iyi şişiren etilendiamin, piridin, etanolamin gibi çözücülerin uzaklaştırılmaları bir hayli güç olduğundan kaynama noktası düşük olan, kömürü iyi şişiren ve kolay uzaklaştırılan THF, ön şişirme çözücüsü olarak seçilmiştir.

Tablo 4.3'den görüldüğü gibi etilendiamin, etanolamin, piridin, DMSO, DMF, THF gibi çözücülerde yüksek şişirme oranları elde edilmiştir.

Tablo 4.1. Muğla-Yatağan Linyitin Elementel Analizi

	Kuru Temel	Kuru Külsüz Temel
C	38,8	45,7
H	3,8	4,5
S	3,8	4,5
N	1,3	1,5
O	37,2	43,8
Kül	15,1	-

Tablo 4.2. Muğla-Yatağan Linyitinin Kısa Analizi

	Nemli Temel	Kuru Temel
Nem	21,6	-
Ucucu madde	40,8	52,2
Sabit Karbon	22,5	28,7
Kül	15,1	19,1

Tablo 4.3. Muğla Yatağan linyitinin değişik çözücülerde şişme oranı

Çözücü	$Q(\frac{h_2}{h_1})$	DN	AN	$\delta (\frac{Cal}{Cm^3})^{1/2}$
Propanol	1.2	-	-	10.2
Ksilen	1.0	-	-	8.8
Klorbenzen	1.0	-	-	9.5
Aseton	1.4	17	12.5	9.4
1.4.-Dioksan	1.6	14.8	19.8	9.8
n-Heptan	1.0	-	-	-
Etilendiamin	2.6	55	20.9	-
Toluen	1.1	-	-	8.9
Dietileter	1.0	19.2	3.9	7.4
Metanol	1.5	19.0	41.3	12.9
Etanolamin	2.9	-	-	-
İzopropilalkol	1.1	-	33.5	-
Piridin.	2.0	33.1	14.1	10.4
DMSO	2.9	29.8	19.3	12.8
DMF	2.4	26.6	16.0	11.5
THF	1.4	20.0	8.0	9.1
Benzen	1.0	0.1	8.2	9.1

Kömürün bu çözücülerde yüksek şişme göstermesi, bu çözücülerin kömür-kömür hidrojen bağlarının yerine kömür-çözücü hidrojen bağları oluşturduğunu göstermektedir. Kömür çözücü hidrojen bağlarının oluşmasıyla da kömürün çapraz bağ yoğunluğu azalmaktadır. Böylece kömür camımsı yapıdan plastik yapıya geçmektedir. Plastik yapıda bağlanma noktaları zincirler etrafında hareket edebildiklerinden difüzyon kolaylaşmakta ve kömür çözücü etkileşimi daha da artmaktadır.

Piridin, etilendiamin, etanolamin gibi çözücülerde elde edilen yüksek şişme oranları, Drayden'in (1951.b) geliştirdiği "ortaklanmamış elektron çifti içeren çözücüler iyi çözücülerdir" düşüncesiyle uyumlu olduğu gibi literatürde elde edilen şişme oranlarıyla da uyum içindedir (Szeliga 1983).

Ksilen, klorbenzen, dietileter, dioksan gibi hidrojen bağı olmayan çözücüler, kömürü şişirememektedir. Elde edilen sonuçlar, bu çözücülerin kömür-kömür hidrojen bağları yerine kömür-çözücü hidrojen bağlarını oluşturamadığını göstermektedir.

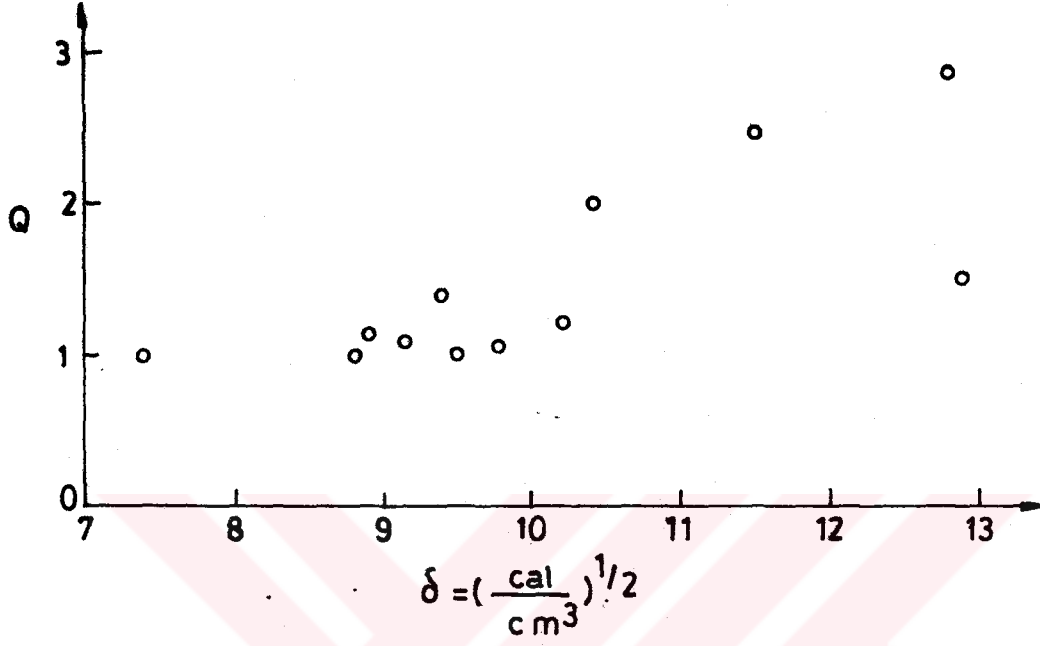
Çözücülerin özellikleriyle şişme oranı arasında ilişki olup olmadığını görmek amacıyla şişme oranı, çözücünün DN, AN, δ , DN-AN ve bağ enerjisine, ΔH , karşı ayrı ayrı grafiğe geçirilmiştir.

Şekil 4.1., çözünürlük parametresine karşı şişme oranını göstermektedir. Grafikten de görüldüğü gibi, şişme oranı ile çözünürlük parametresi arasında bir ilişki yoktur. Bu durum literatür ile de uyum içindedir (Szeliga ve Marzec 1983).

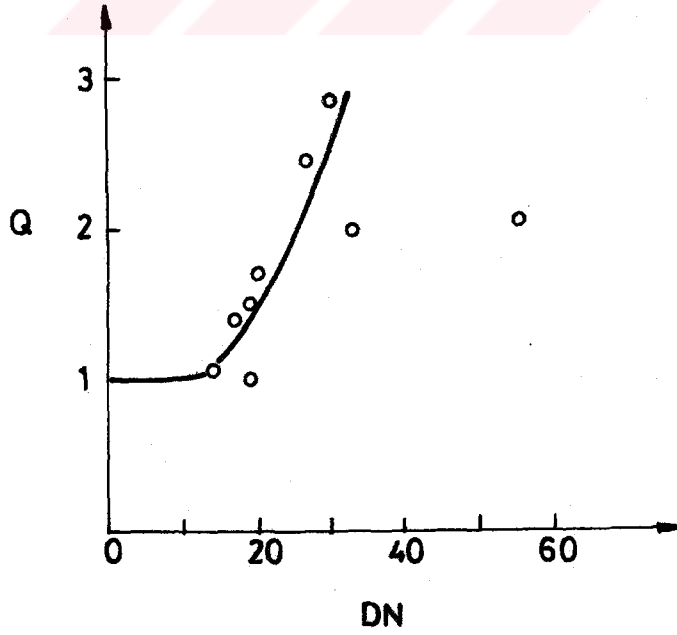
Şekil 4.2., DN'ye karşı şişme oranını göstermektedir. DN arttıkça şişme oranı da artmaktadır. DN'sı 0-15 arasında olan çözücülerde şişme oranı çok yavaş artarken, DN'sı 15-30 arasında olan çözücülerde hızla artmaktadır. DN'sı 15-30 arasında çözücülerde yüksek şişme oranları elde edilmesi, kömürün DN'sının 15-30 arasında olduğunu göstermektedir.

Şişme oranı, çözücünün DN'sı arttıkça sürekli arttığı halde, AN'si 0-10 olan çözücülerde yavaş, 10-20 arasında olan çözücülerde hızlı bir artış göstermektedir. Şişme oranı, AN'nın 20 olduğu değerde maksimum göstermekte ve bu değerden sonra azalmaktadır.

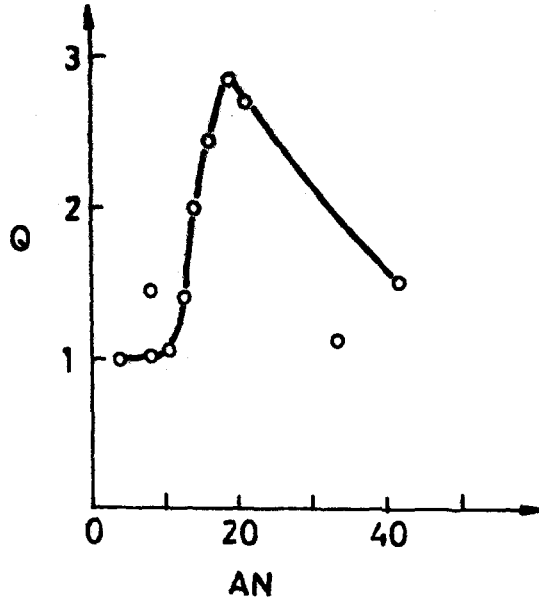
Şekil 4.4. ve Şekil 4.5 sırasıyla DN-AN ve ΔH 'a karşı şişme oranı grafiklerini göstermektedir. Her iki grafikten de görüleceği gibi DN-AN, Q ve ΔH , Q arasında bir ilişki mevcuttur. Şişme oranı DN-AN -23 ile -10 arasında azalırken 5 ile 23 arasında artış göstermektedir. Şekil 4-5 ise ΔH arttıkça şişme oranının arttığını göstermektedir. Bu ise beklenen bir sonuçtur çünkü çözücünün bağ enerjisi arttıkça, kömür-kömür bağlarıyla yer değiştirmesi daha kolay olacaktır.



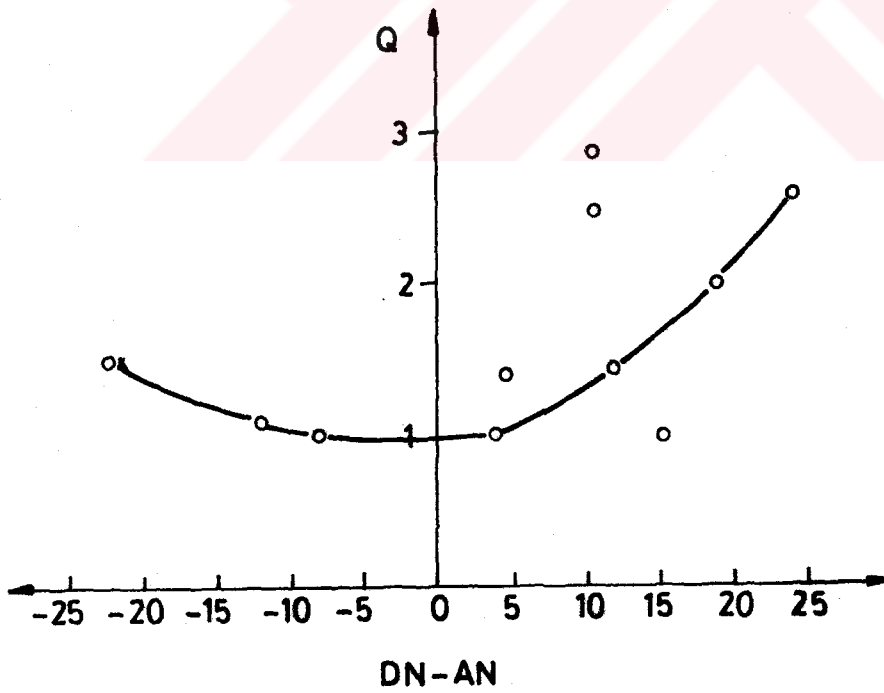
Şekil 4.1. Çözünürlük parametresine karşı şişme oranı Q



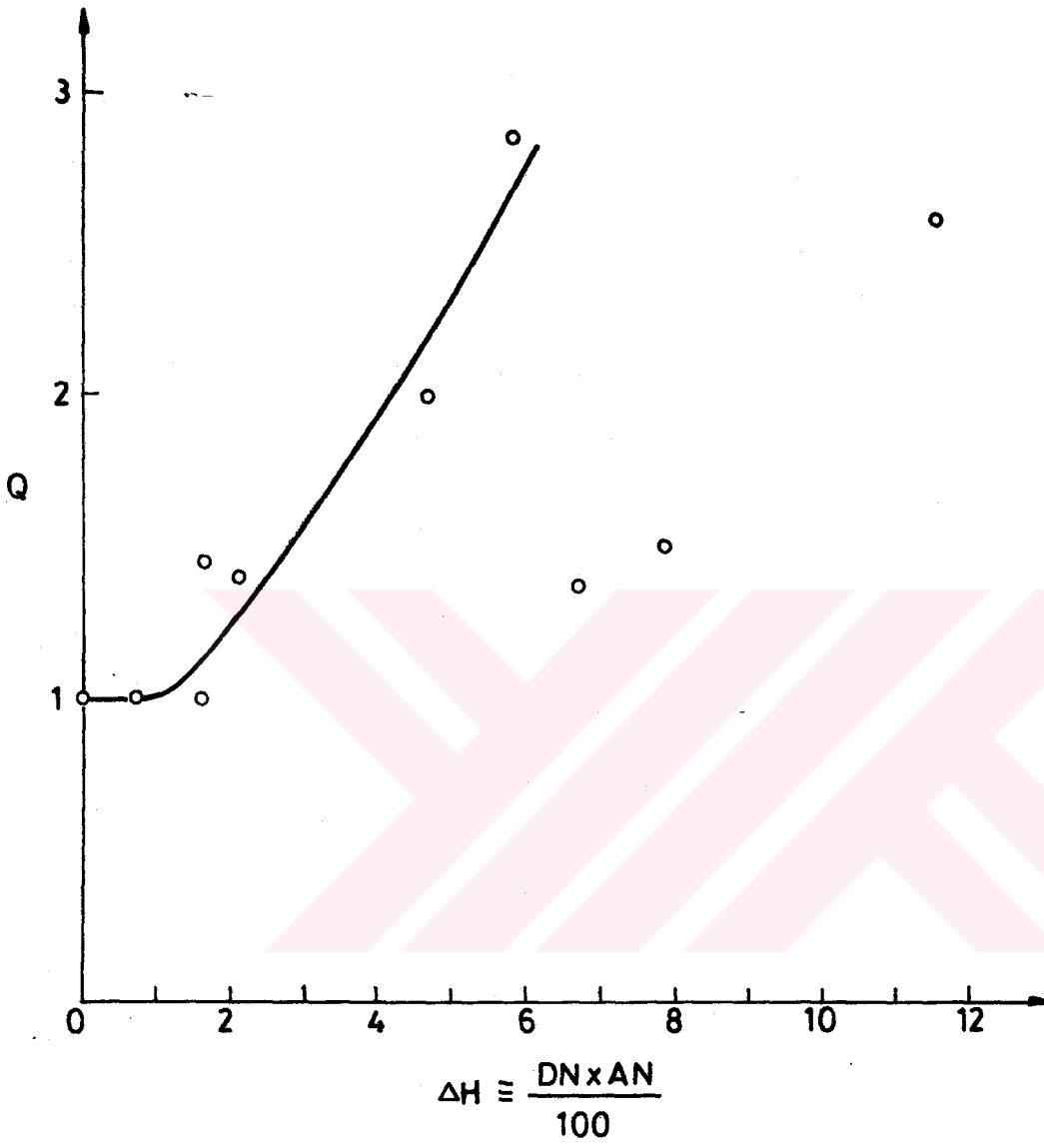
Şekil 4.2, DN 'a karşı şişme oranı, Q



Şekil 4.3. AN'ye karşı şişme oranı, Q



Şekil 4.4. DN-AN'ye karşı şişme oranı, Q



Şekil 4.5. ΔH bağı enerjisine karşı şişme oranı, Q

Tablo 4.4., değişik çözücülerle gerçekleştirilen soxhlet ekstraksiyonu verimlerini göstermektedir.

En yüksek ekstrakt verimi, etilendiamin ile elde edilmiştir. Etilendiaminle yapılan ekstraksiyonda, desikatörde THF ile doğrudan şişirilmiş ve THF'i uzaklaştırılmış kömürden % 80,6 ekstrakt verimi elde edilirken, kuru kömürden % 60,2 ve THF ile desikatörde doğrudan şişirilmiş kömürden % 51,4 ekstrakt verimi elde edilmiştir. Desikatörde THF ile doğrudan şişirilmiş ve THF'i uzaklaştırılmış kömürden diğerlerine göre daha fazla ekstrakt verimi elde edilmesi, kömürün gözeneklerinin açılması ve ekstraksiyon çözücüsünün daha fazla yüzeyle temas etmesiyle açıklanabilmektedir. Gözeneklerin açılmasıyla buralarda bulunan düşük molekül ağırlıklı maddelerin difüzyonu kolaylaşmaktadır. THF ile doğrudan şişirilmiş kömürden, kuru kömüre kıyasla daha düşük ekstrakt verimi elde edilmesi, ön şişirme çözücüsünün gözenekleri tıkadığını ve ekstraksiyon çözücüsünün gözeneklere girmesini engellediğini göstermektedir. Ayrıca etilendiaminle diğer çözücülere göre daha yüksek verimi elde edilmiş olması, etilendiamin çözünürlük parametresinin, kömürün çözünürlük parametresine eşit veya çok yakın olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.4. Değişik çözücülerle elde edilen
soxhlet ekstraksiyon verimleri

Çözücüler	% Ekstrakt Verimi (kkt)				
	THF	Piridin	Benzen	n-Hekzan	Etilendiamin
Nemli Kömür	7,72	5	2,4	-	60,2
THF buharı ile şişirilmiş kömür	2,36	9,4	2,1	-	
THF ile desikatörde doğrudan şişirilmiş kömür	3,22	7,9	1,05	-	51,4
THF ile doğrudan 48 saat şişirilmiş ve THF'i uzaklaştırılmış kömür	3,072		1,7	-	
THF ile desikatörde doğrudan şişirilmiş ve THF'i uzaklaştırılmış kömür	6,6	8,7	3,05	-	80,6
Kuru Kömür	3,95	6,95	1,31	-	-

Not: (-) Ekstrakt verimi elde edilmemiştir. Boş yerlerde ise deneyler yapılmamıştır.

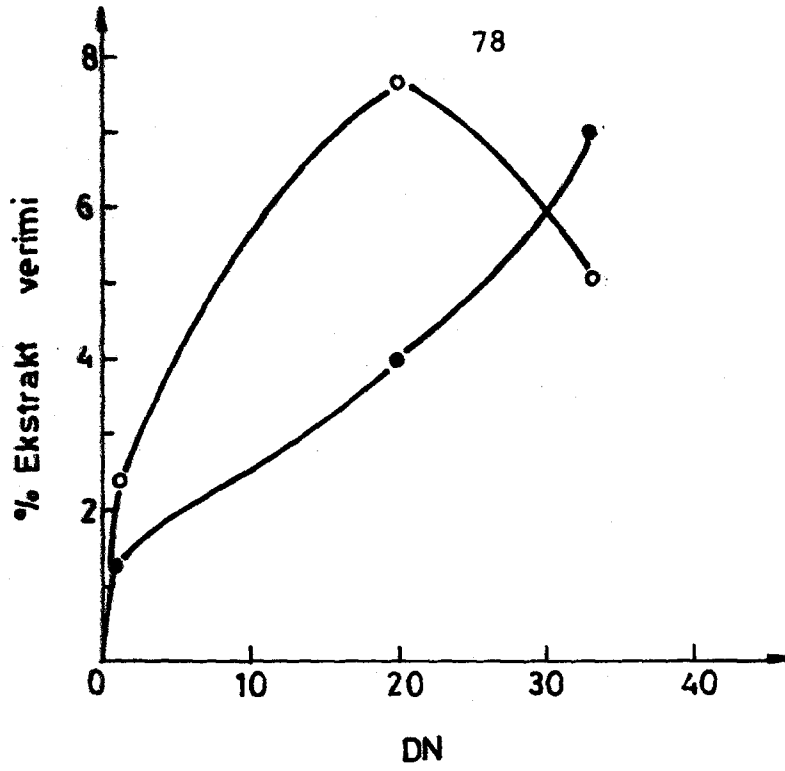
Kuru kömürden elde edilen ekstrakt verimleri işlem görmüş kömürlerden elde edilen ekstrakt verimleri ile kıyaslandığında, ekstrakt verimleri artışlarla ve azalmalarla sonuçlanmıştır. Örneğin THF ile elde edilen ekstrakt verimleri, nemli ve THF ile desikatörde doğrudan işlem görmüş ve çözücüsü uzaklaştırılmış kömür haricinde azalma göstermiştir. İşlem görmüş kömürlerde kuru kömüre göre ekstraksiyon veriminin azalması, ön şişirme çözücüsünün gözenekleri tıkayarak ekstraksiyon çözücüsünün gözeneklere girmesini engellediğini ve gözenek maddeleriyle kömür matriksi arasındaki bağları koparmaya fırsat bulamadığını göstermektedir. THF ile elde edilen şişme oranının, etilendiamin, DMSO gibi çözücülerden elde edilen şişme oranlarına göre küçük olması da bu çözücünün gözenekleri çok fazla açamadığını göstermektedir.

Desikatörde THF ile doğrudan şişirilmiş ve THF'i uzaklaştırılmış kömürden, THF ile 48 saat süreyle doğrudan şişirilmiş ve çözücüsü uzaklaştırılmış kömüre göre daha yüksek ekstrakt verimi elde edilmiştir. Bu durum ise desikatörde şişirme işleminin, diğerine göre çok daha fazla sürede gerçekleştirilmesinden kaynaklanmaktadır. Şişme işlemi ne kadar uzun olursa, gözenekler o kadar çok açılacaktır.

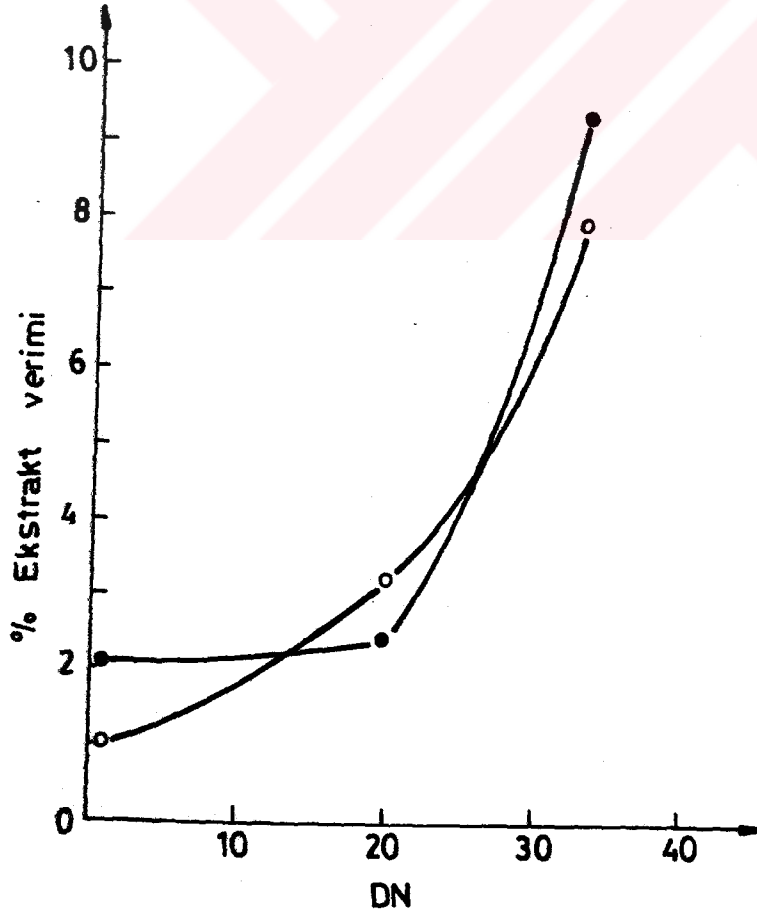
Nemli kömürden elde edilen ekstrakt verimleri kuru kömürden elde edilen ekstrakt verimleri ile kıyaslandığında, piridinle elde edilen ekstrakt verimi kuru

kömüre göre azalma gösterirken, THF ve benzen ile elde edilen ekstrakt verimleri artış göstermektedir. Ekstrakt verimlerindeki azalmalar, kömürün kurutulması sırasında gözeneklerin yapısındaki özelliklerin değişmesiyle açıklanabilirse de, piridinle kuru kömürden nemli kömüre göre daha yüksek ekstrakt verimi elde edilmesi, gözenek özelliklerinin değişmediğini, piridin kömürün gözeneklerindeki nem ile şen değiştirmedini göstermektedir.

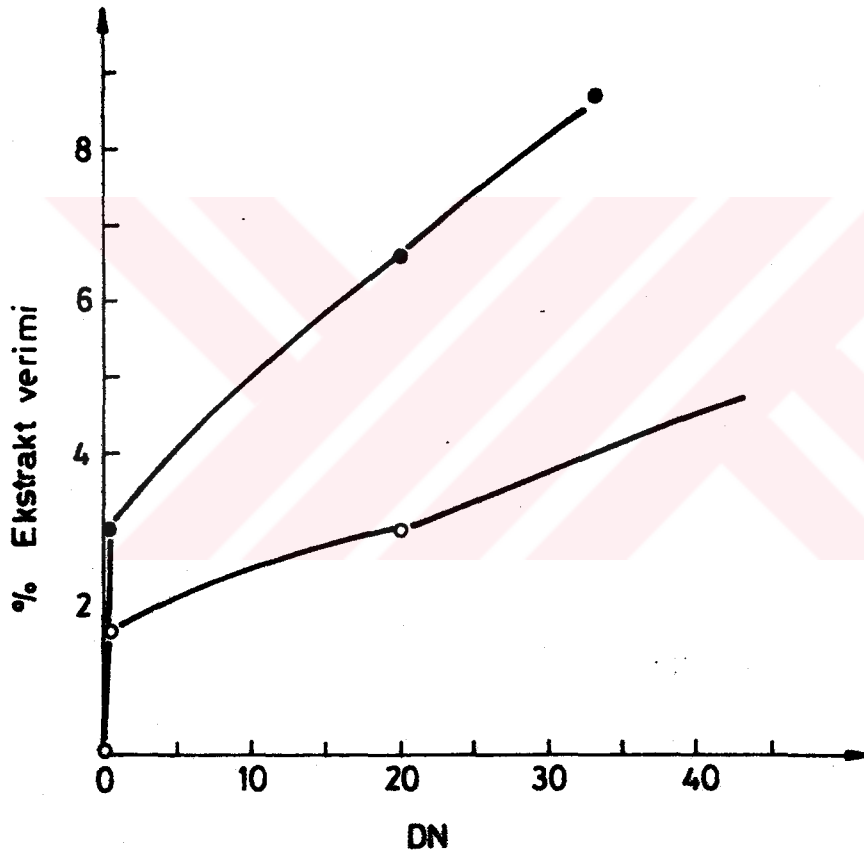
Ekstrakt verimiyle çözücülerin DN ve AN'ları arasındaki ilişkilerin belirlenmesi amacıyla, % ekstrakt verimi- AN ve % ekstrakt verimi-DN grafikleri çizilmiştir. Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8, çözücünün DN'sı arttıkça ekstrakt veriminin arttığını gösterirken, Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11 ekstrakt AN'nın 8 olduğu değere kadar arttığını, 8-8,2 arasında azaldığını ve 8.2'den sonra tekrar arttığını göstermektedir. AN'nın 8-8,2 değerleri arasında ekstrakt veriminin azalması, AN'sı 8,2 olan çözücünün DN'sinin 0,1 gibi küçük bir değer olmasından ve dolayısıyla çözücünün bağ enerjisinin çok küçük olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.6. DN'ye karşı % ekstrakt verimi
 o, Nemli Kömür
 ●, Kuru Kömür



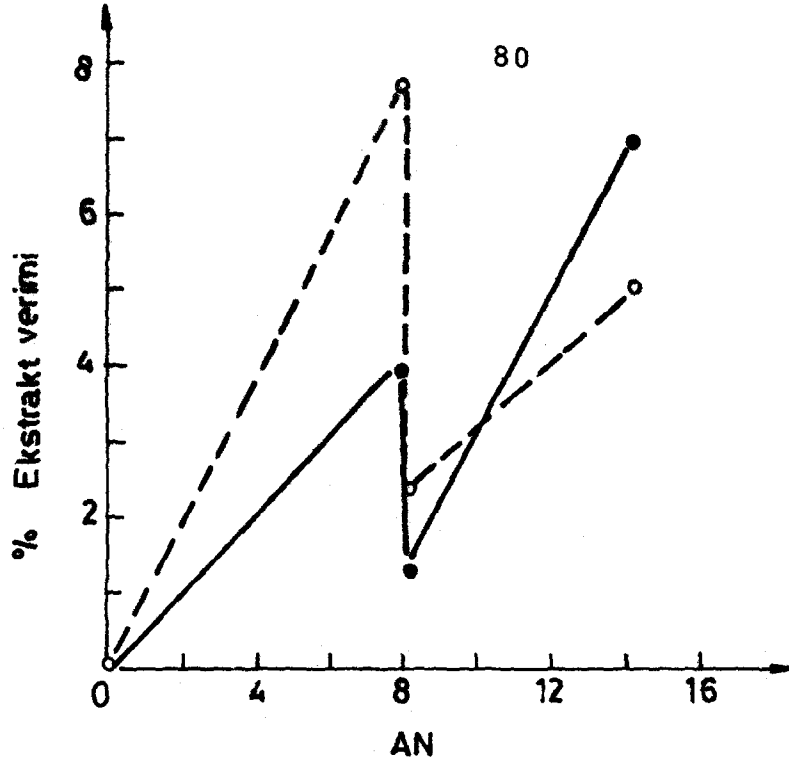
Şekil 4.7. DN'ye karşı % ekstrakt verimi
 o, THF buharı ile şişirilmiş kömür
 ●, Desikatörde THF ile doğrudan şişirilmiş kömür



Şekil 4.8. DN'ye karşı, % ekstrakt verimi

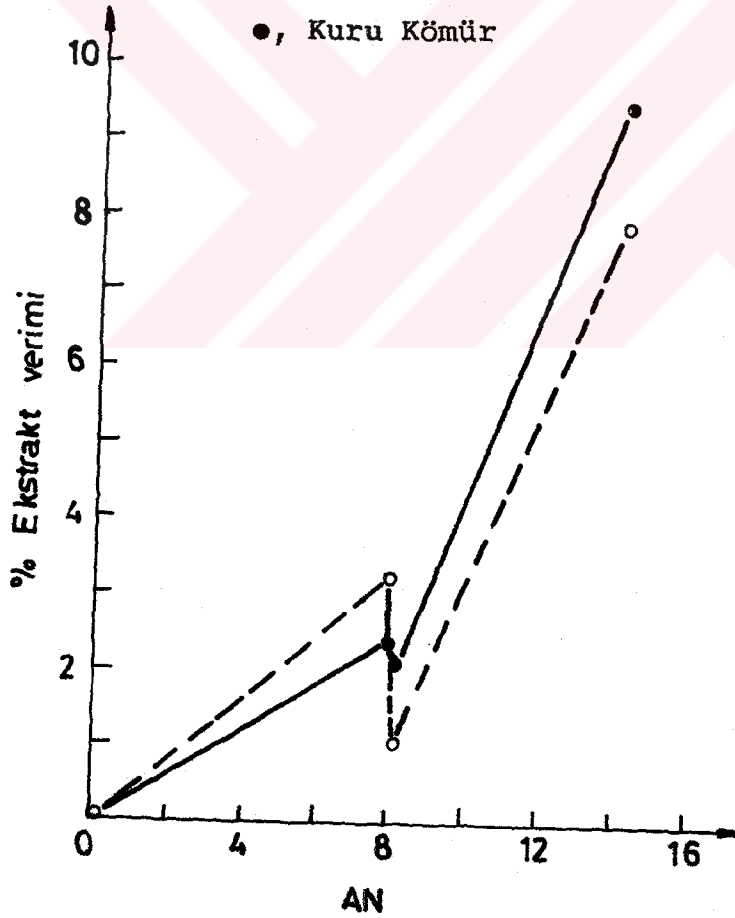
o, THF ile 48. saat şişirilmiş ve THF'i uzaklaştırılmış kömür

•, Desikatörde THF ile doğrudan şişirilmiş ve THF'i uzaklaştırılmış kömür.



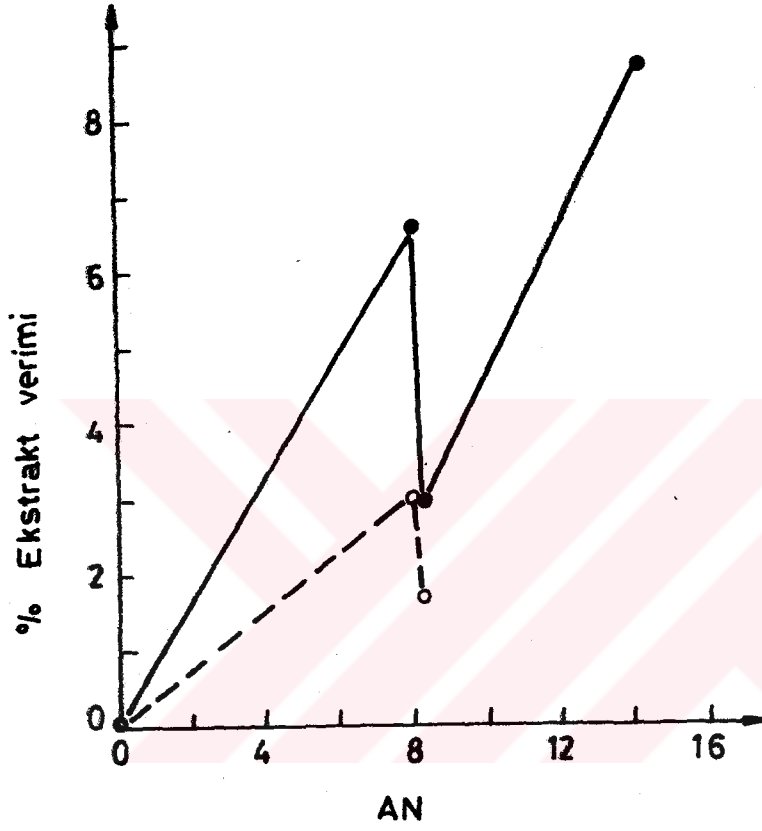
Şekil 4.9. AN'ye karşı % ekstrakt verimi

o, Nemli Kömür
●, Kuru Kömür



Şekil 4.10. AN'ye karşı % ekstrakt verimi

o, THF ile desikatörde doğrudan şişirilmiş kömür
●, THF buharı ile şişirilmiş kömür



Şekil 4.11. AN'ye karşı % ekstrakt verimi

- o, THF ile 48 saat şişirilmiş
ve THF'i uzaklaştırılmış kömür
- , THF ile desikatörde doğrudan
şişirilmiş ve THF'i uzaklaştırılmış
kömür

Tablo 4.5. toluen ve THF ile yapılan süperkritik gaz ekstraksiyonu sonuçlarını göstermektedir.

Her iki çözücüyle de gerçekleştirilen deneyler sonunda en yüksek ekstrakt verimi desikatörde THF ile doğrudan şişirilmiş kömürden elde edilmiştir. En düşük ekstrakt verimleri ise THF ile, THF buharı ile şişirilmiş kömürden elde edilirken, toluenle nemli kömürden elde edilmektedir. Toluenle yapılan ekstraksiyonda şişirilmiş kömürlerden elde edilen ekstrakt verimleri, orjinal kömürden elde edilen ekstrakt verimlerine göre artış göstermektedir. THF ile yapılan ekstraksiyonlardan elde edilen sonuçlar ise THF ile doğrudan şişirilmiş kömür dışında, orjinal kömüre göre azalma göstermektedir. Bu sonuçlar toluenin önşişirme çözücüsü ile gözenek maddelerinin oluşturduğu bağları kopardığını, böylece ekstrakt veriminin arttığını göstermektedir. THF ise gözenek maddeleriyle ön şişirme çözücüsünün oluşturduğu bağları koparamadığından, ekstrakt verimi azalmaktadır.

Toluenle en düşük ekstrakt veriminin nemli kömürden elde edilmesi, toluenin kömürün gözeneklerindeki nemi uzaklaştıramamasından kaynaklanabilir. THF ile ise; THF buharı ile şişirilmiş kömürden elde edilmiş olması, THF buharının kömürü çok iyi şişirmemiş olabilemesinden ve gözenekleri tıkayarak ekstraksiyon çözücüsü ile yer değiştirmeden olabilir.

Tablo 4.5. Süperkritik gaz ekstraksiyonundan
Elde edilen ekstrakt verimleri

	% Ekstrakt verimi (kkt, % ağı)	
Çözücüler	THF	Toluen
Kömürün Türü		
Kuru kömür	13,67	7,00
Nemli kömür	11,92	5,96
THF buharı ile şişirilmiş kömür	9,52	17,54
THF ile desikatörde doğrudan şişirilmiş kömür	15,30	18,30
THF ile desikatörde doğrudan şişirilmiş ve THF'i uzaklaştırılmış kömür	10,50	9,60

Tablo 4.6. Süperkritik gaz ekstraksiyonu çalışma
koşulları ve çözücülerin özellikleri

Çözücüler	Kritik Sıcak °C	Kritik Basınç atm.	Ekst. Sıcak °C	Ekst. Basınç atm.
THF	267.0	51.9	290	70
Toluen	320.8	41.6	330	70

THF ile doğrudan şişirilmiş kömürden toluenle elde edilen ekstrakt veriminin, aynı kömürden THF ile elde edilen ekstrakt veriminden yüksek olması, THF ile şişirilmiş kömürün bünyesinde bulunan THF ile toluenin yeni bir çözücü oluşturmamasından kaynaklanmaktadır.

Çözücü karışımlarıyla yüksek ekstraksiyon verimleri elde edilmesi literatür ile uyum içindedir (Olçay vd. 1983).

Karbon yüzdesi, partikül çapı, çözücünün DN'sı değişkenleri için Box-Wilson yöntemi ile saptanan koşullarda elde edilen şişme oranları Tablo 4-6 da verilmiştir.

Şişme oranına, seçilen her bir değişkenin etkisini saptamak ve şişme oranını, seçilen değişkenlere göre matematiksel modelle ifade etmek amacıyla REGRESS paket programı kullanılmıştır (Gallagher 1985).

Şişme oranının çok değişkenli lineer regresyon analizinde, şişme oranının 3.0 ve 3.286 elde edildiği değerler, geliştirilen matematiksel modelde yüksek standart hata sapmalarına neden olduğundan regresyon analizden çıkarılmıştır.

Ek-A da gösterilen regresyon analiz sonuçlarına göre şişme oranı,

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3$$

eşitliği ile verilmektedir. Bu eşitlikte:

Y: Şişme oranı

x_1 : Karbon yüzdesi (kkt)

x_2 : Partikül çapı (d_p , mm)

Tablo 4,7. Box-Wilson deney dizaynına göre elde edilen şişme oranları

	Şişme oranı	% C	Partikül Çapı	DN
1:	2,1	45,7	0,25	24,9
2:	1,4	50,5	0,16	23,3
3:	1,1	50,5	0,33	23,3
4:	2,6	50,5	0,16	46,5
5:	3,0	50,5	0,33	46,5
6:	2,6	57,3	0,10	34,9
7:	1,2	57,3	0,25	14,8
8:	1,8	57,3	0,25	34,9
9:	2,0	57,3	0,25	55
10:	3,3	57,3	0,40	34,9
11:	1,2	64,0	0,16	23,3
12:	1,3	64,0	0,16	46,5
13:	1,3	64,0	0,33	23,3
14:	1,5	64,0	0,25	34,9
15:	1,8	68,9	0,25	34,9

X_3 : Çözücünün DN'sı

a_0, a_1, a_2, a_3 : Katsayıları

göstermektedir. Elde edilen sonuçlardan şişme oranının X_1, X_2, X_3 bağımsız değişkenlerin fonksiyonu olarak,

$$Y = 2,85 - 2,47 \cdot 10^{-2} \cdot X_1 - 2,34 \cdot X_2 + 2,37 \cdot 10^{-2} \cdot X_3$$

biçiminde ifade edileceği bulunmuştur.

Matematik model, karbon yüzdesi ve partikül çapı arttıkça şişme oranının azalacağını, DN'sı arttıkça ise şişme oranının artacağını göstermektedir. Bu durum hem deney sonuçlarıyla hem literatür ile uyum içindedir (Szeliga ve Marzec 1983).

Tablo 4. 8., Şişme oranının deneysel ve matematik modelden elde edilen değerlerini göstermektedir. Tablodan görüldüğü gibi DN'sının 55 ve 23,3 olduğu deneylerde ($Y_{den} \approx Y_{hes}$) negatif çıkarken, DN'sı 46,5 14,8 34,9 olan deneylerde bu fark genellikle pozitif çıkmaktadır. Bu da regresyon katsayısının 0,75 elde edilmesinden dolayı normaldir. Regresyon katsayısının 1'e çok yakın çıkmamış olması ise seçilen DN'sı aralığının çok geniş olmasından kaynaklanmaktadır. Elde edilen sonuçlar DN'sı aralığının 14,8-23,3 veya 34,9-46,5 arasında olması gerektiğini göstermiştir. Bu aralıklarda çalışıldığında regresyon katsayısı 1'e yaklaştırılabilir.

Tablo 4.8. Deneysel ve matematiksel olarak
bulunan şişme oranları

Deney No	y_{den}	$y_{hes.}$	$y_{den} - y_{hes.}$	DN
1	2,1	1,96	0,14	34,9
2	1,4	1,78	-0,38	23,3
3	1,1	1,38	-0,28	2,33
4	2,6	2,33	0,27	46,5
6	2,6	2,03	0,57	34,9
7	1,2	1,20	0,00	14,8
8	1,8	1,68	0,12	34,9
9	2,0	2,15	-0,15	55,0
11	1,2	1,45	-0,25	23,3
12	1,3	2,00	-0,70	46,5
13	1,3	1,05	0,15	46,5
14	1,5	1,60	-0,10	34,9
15	1,8	1,39	0,41	34,9

Ayrıca, regresyon katsayısının düşük çıkmasından deneylerde DN'sı 23,3 ve 46,5 olan çözücülerin saf olarak bulunamayıp, çözücülerin karıştırılmasıyla hazırlanmış olması ve karbon yüzdesi 50,55 olan kömürün yerine bu değere en yakın karbon yüzdesine sahip Muğla-Yatağan (45,7) linyitinin kullanılmış olması etkili olmuş olabilir.

SONUÇLAR

Çalışmalar sonucunda çıkarılan sonuçlar maddeler halinde aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- 1) Çözücü DN'sı arttıkça şişme oranı da artmaktadır.
- 2) Çözücünün DN'sının artmasıyla, Soxhlet ile elde edilen ekstrakt verimleri de sürekli artmaktadır.
- 3) Ön şişirme çözücüsü ile ekstraksiyon çözücüsünün aynı olması orjinal kömüre göre ekstrakt veriminde azalmaya neden olmaktadır.
- 4) Soxhlet ekstraksiyonundan en yüksek verim etilendiaminle elde edilmiştir. Bu da etilendiaminin çözünürlük parametresinin, kömürün çözünürlük parametresine eşit veya yakın olduğunu göstermektedir.
- 5) Süperkritik gaz ekstraksiyonunda, THF ile doğrudan işlem görmüş kömürden toluen ile elde edilen ekstrakt veriminin, THF ile elde edilen ekstrakt veriminden yüksek elde edilmiş olması, THF ile doğrudan şişirilmiş kömürün bünyesinde bulunan THF ile bir çözücü karışımı oluşturarak yeni bir çözücü gibi davranmasından kaynaklanmaktadır.
- 6) Box-Wilson deney dizaynı kullanılarak, regresyon analizle gerçekleştirilen şişme oranının matematik modelinde regresyon katsayısının düşük çıkması, DN'si geniş bir aralıkta seçilmesinden kaynaklanmaktadır.

KAYNAKLAR

- ANGELOVICH, J.M., Pastor, G.R., Silver, H.F., Solvent Used in the Conversion of Coal, Ind, Eng. Chem. Procass Design and Development. 9(1). 106.
- BİRÖN, C., 1982. Türkiye Kömürlerinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri ve Rezervleri. Uluslararası Kömür Teknolojisi Semineri, İ.T.Ü. Maden Fakültesi, İSTANBUL
- BOAS-TRAMBE, s.G., Drayden, I.G.C. 1950 Fuel 29, 260.
- BRANNER, D., 1983, In Situ Microscopic Studies of the Solvent-Swelling of Polished Surfaces of Coal, Fuel 62, 1347
- BROWN, H.R., Waters, P.L. 1966, The Fonction of Solvent Extraction products in the Coking Process. Fuel 45, 41.
- CAMIER, R.J., Siemon, S.R. 1957, Fuel 57, 85.
- CONTI, L., RAUSA, R., 1987. Flash Pyrolysis of an Low Rank Coal, Fuel 17, 107.
- DRAYDEN, I.G.C., 1951, Action of Solvents on Coals at Lower Temperatures-Mechanism of Extraction of Coals by Spesific Solvents and the Sgnificance of Quantitative Measurements; Fuel 30, 145.
- DRAYDEN, I.G.C., 1963, Chemistry of Coal Utilization, Suplemantrary Volume, H.H., ed., Wiley, Neyyork.
- DRAYDEN, I.G.C., 1951, Fuel, 30, 39.

- DURIE, R.A., 1982, Coal Properties and Their Importance in the Production of liquid Fuels-an Overview, Fuel, 45, 245.
- FISHER, F., Glud, W., 1966, Chem. Gas., 49, 1460.
- FLORY, P.J., Rahner, J.Jr., 1943, Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks,, J. Chem. Phys. 11(11), 512.
- GALLAGHER, D. 1985, User Instructions for REGRESS United Nations Development Programme, Interregional Project INT/81/047.
- GREEN, T.K., Kovac, J., Larsen, J.M., 1984, A Rapid and Convenient Method for Measuring the Sweling of Coals by Solvents, Fuel, 63, 935.
- HANNAY, J.B., Hogarth, J., 1979, Proc. Roy. Soc, Ser. A. 29, 324.
- HEREDY, L.A., Fugassi, P., 1966, Phenanthrene Extraction of Bituminous Coal, Coal Science RF. Gould. (ed) Advances in Chemistry Series, 55, 448.
- HILDEBRAND, J.H., Scott, R.L., 1950, The Solubility of Nonelectrolytes, Brd. Ed. Reinhold Publishing Corp. N.Y.
- HOMBACH, H.P., 1980, General Aspects of Coal Solubility, Fuel, 59(7), 465.
- KENNEDY, G.C., 1950, Econ. Ged. 56, 629.
- KLROV, N.Y., O'shea, J.M., Sargent, G.D., 1967, The Determination of Solubility Parameters for Coal, Fuel, 46, 415.

- KREVELEN, D.W. Van., 1965, Chemical Sturucture and Properties of Coal. XXVIII. Coal Constitution and Solvent Extraction., Fuel 44, 229.
- KREVELEN, D.W. Van., 1966, Fuel, 45, 99,229.
- LARSEN, J.W., Green, T.K., Kovac , J., 1985, J. Org. Chem.
- LIOTTA, R., Brown, G., Issocs, J., 1983, Fuel, 62, 781.
- LUCHT, L.M., Peppas, N.A., Prepr. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel. Chem. 29(1), 213.
- MARZEC, A., Pajak, J., 1983, Influence of Preswelling on Extraction of Coal., Fuel, 62, 979.
- MORGANS, W.T.A., Terry, N.B. 1958, Fuel, 37, 201.
- MUKHERJEE, P.N., Bhowmik, J.N., Lahiri, A. 1957, Fuel 36, 417.
- NAKOMAN, E., 1971, Kömür, MTA Yayınları Eğitim Servisi, 8, ANKARA.
- NEAVEL, R.C., 1981, Origin, Petrography and Classification of Coal, Chemistry of Coal Utilization. 2. Supl. Vol. 3. Bölüm, John Wiley and Sons.
- NELSON, J.B., 1953, BCURA Bull. 17, 43.
- OELE, A.P., Waterman, H.I., Goedkoop, M,L. Van Krevelen, D.W. 1951, Fuel, 30, 169.
- OLCAY, A., Tuğrul, T., Çalimli, A., 1983, Chemical Engineering of Supercritical Fluid Conditions, M.Ė. Paulaitis et.al., ed. Ann Arbor Science, Michigan, P. 409.

PERRY, R.H., Chilton, C.H., 1982, Chemical Engineers Handbook 5 nd.ed 3. bölüm, P.72, Mc. Graw Hill.

PIŞKIN, S., 1988, Kömürlerin Sıvılaştırılması, Kömür Kimyası ve Teknolojisi, Ed. O. Kural, 15. Bölüm, İstanbul.

POTT, A., Broche, H., 1934, The Solution of Coal by Extraction Under Pressure-The Hydrogenation of the Extract. Fuel, 13(3), 191.

ROWLINSON, J.S., Richardson, M.J., 1959, Advan, Chem, Phy. 2, 85.

SHERWOOD, T.K., Reid, R.C., 1966, The Properties of Gases and Liquids, Their Estimation and Correlation, 2nd. ed, Mc Graw-Hill, Newyork.

SHIN, J.H., 1984, Fuel, 63, 1187.

STOMPEL, Z.J., Bartle, K.D., Frere, B., 1982, Structural Analysis of tars from fluidized-bed Pyrolysis of Coal, Fuel, 61, 817.

SZELIGA, J., Marzec, A., 1983, Swelling, of Coal in Relation to Solvent Electron Donar Numbers. Fuel, 62, 1929-

TROMP, P.J.J., Moulijn, J.A., 1987, Slow and Rapid Pyrolysis of Coal, New Trends in Coal Science. NATO ASI, D.Reidel Publishing Company. Dordrecht, Holland/Boston, USA

TYRER, D., J. 1910, Chem. Soc. 621.

U.S. Defensive Publication 700,485(Fuled Jan.25.1968).

U.S. Pat. 2, 664,390(Nov.19,1984).

VAN BODEGOM, B., Van Veen, J.A.R., Van Kessel, G.M.M.,
Sinnige-Nijssen, Stuiver, H.C.M., 1984, Action
of Solvents on Coal at Low Temperatures, Fuel,
63, 346.

VAHRMAN, M., 1970, Fuel, 49, 5.

WEINBERG, V.L., Yan, T.F., 1980, Solubility Parameters
in Coal and Coal Liquefaction Products, Fuel,
59(5), 287.

WHITEHURST, D.D., 1978, Organic Chemistry of Coal ACS
Symposium Serries 71, Washington.

WISE, W.S. 1970, Chem. Ind. (London). 950.

WISE, W.S., 1971, Solvent Treatment of Coal. London,
M.K. Mills and Boon, P.58.

ZHUZE, T.P., 1959, Vestrik Akad. Nauk. S.S.S.R. 29(II).

ZHUZE, T.P., Yushkevich, G.N., 1957, Izvest. Akad.
Nauk, S.S.S.R. Odel. Tekh. Nauk. (11), 63.

ANOVA TABLE

SOURCE	SUM OF SQUARES	DOF	MEAN SQUARE
REGRESSION	1.822287	3	.6074291
ERROR	1.428103	9	.1586781
TOTAL	3.25039	12	

F STATISTIC (REGRESSION) = 3.828059
 PROBABILITY OF CHANCE = .051
 NUMBER OF DATA POINTS = 13
 NUMBER OF INDEPENDENT VARIABLES = 3

COEFFICIENT OF MULTIPLE REGRESSION (R) = .7487567
 COEFFICIENT OF DETERMINATION (R SQ) = .5606365

REGRESSION COEFFICIENTS

VAR	NAME	MEAN	STD DEV
X1	X1	57.79231	6.977638
X2	X2	.2292308	7.554927E-02
X3	X3	34.00769	12.04017
Y	Y	1.697	.5204477

VAR	NAME	COEF	T-STAT	PROB>T	STD ERROR
C	INTERCEPT	2.855268	2.776613	.021	1.028328
X1	X1	-2.472017E-02	-1.484377	.17	1.665356E-02
X2	X2	-2.342153	-1.519356	.161	1.541543
X3	X3	2.373762E-02	2.459605	.035	9.650988E-03

CORRELATION MATRIX

	X 1	X 2	X 3	Y
X 1	+1.000	+0.107	+0.084	-0.322
X 2		+1.000	-0.107	-0.434
X 3			+1.000	+0.558
Y				+1.000

RESIDUAL ANALYSIS

DATA POINT	Y	PRED Y	RESIDUAL
1	2.125	1.96846	.1565395
2	1.428	1.785241	-.3572411
3	1.111	1.387075	-.2760751
4	2.667	2.335954	.3310463
5	2.56	2.033029	.5269706
6	1.22	1.20458	1.541961E-02
7	1.8	1.681706	.1182935
8	2	2.158833	-.1588326
9	1.166	1.451519	-.2855187
10	1.333	2.002231	-.6692314
11	1.273	1.053353	.2196473
12	1.545	1.604065	-5.906544E-02
13	1.833	1.394953	.4380475

DURBIN-WATSON STATISTIC FOR 1st ORDER AUTOCORRELATION = 1.613889