

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

7- 93730

**SOMA LİNYİTİNİN BİYOKÜTLESEL BİR ATIKLA
ORTAK İŞLENMESİ ve SIVILAŞTIRMA
VERİMLERİNİN İNCELENMESİ**

Kimya Yük. Müh. Fatma KARACA

F.B.E. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Hazırlanan

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 6 Haziran 2000
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Esen BOLAT (YTÜ)
Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mahir ARIKOL (BÜ)
: Prof. Dr. Sadriye KÜÇÜKBAYRAK (İTÜ)

E. Bolat
M. Arikol
S. Küçük Bayrak

İSTANBUL, 2000



Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Fonu (YUAF 95-B-07-01-02) tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	i
ŞEKİL LİSTESİ	iii
ÇİZELGE LİSTESİ	iv
TEŞEKKÜR	v
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
1. GİRİŞ	1
2. KÖMÜR	4
2.1 Kömürün Sınıflandırılması	4
2.2 Kömürün Yapısı	4
2.3 Kömürün Sıvılaştırılması	7
2.3.1 Dolaylı sıvılaştırma	7
2.3.1.1 Fischer-Tropsch (F-T) sentezi	7
2.3.1.2 Metanol sentezi	8
2.3.1.3 Metanol-Benzin dönüşümü	9
2.3.2 Doğrudan sıvılaştırma	9
2.3.2.1 Piroliz	10
2.3.2.2 Hidrojenasyon	10
2.3.2.3 Çözücü ekstraksiyonu	11
2.3.2.4 Ortak işlem	12
3. ODUN	13
3.1 Odunun Yapısı	13
3.1.1 Küçük moleküllü maddeler	13
3.1.2 Makromoleküler yapı	14
3.1.2.1 Selüloz	14
3.1.2.2 Polyos (hemiselüloz)	14
3.1.2.3 Lignin	14
3.2 Odun ve Odun Bileşenlerinin Değerlendirilmesi	14
3.2.1 Yakma	16
3.2.2 Piroliz	16
3.2.3 Gazlaştırma	17
3.2.4 Sıvılaştırma	18

4.	KÖMÜRÜN ATIK MADDELERLE ORTAK SIVILAŞTIRILMASI	19
4.1	Kömürün Atık Plastik, Atık Lastik, Atık Yağlama Yağları ve Petrol Türevi Ağır Maddeler ile Ortak İşlenmesi	20
4.2	Kömürün Lignoselülozik ve Biyokütlesel Atıklarla Ortak İşlenmesi	21
5.	İSTATİSTİKSEL ANALİZ	25
5.1	Deneysel Tasarım	25
5.2	Cevap Yüzeylerine Yaklaşımda Temel İlişkilerin Kurulması	26
5.3	Deneysel Tasarım Yönteminin Belirlenmesi	28
5.3.1	Faktöryel tasarım	28
5.3.2	Kısmi faktöryel tasarım	28
5.3.3	Box-Wilson tasarımı	29
5.4	Merkezi Bileşik Tasarım	30
5.5	Regresyon Analizi	30
5.6	Model Denkleminin Kontrolü	32
5.6.1	Kalanların toplamı	32
5.6.2	Korelasyon katsayısı	33
5.6.3	Varyans analizi	33
5.7	Model Denkleminin Yorumlanması	35
6.	DENEYSEL ÇALIŞMA	37
6.1	Kullanılan Maddeler	37
6.1.1	Numunelerin hazırlanması	37
6.1.2	Numunelerin kısa analizleri	37
6.1.2.1	Linyit analizleri	37
6.1.2.2	Talaş analizleri	38
6.1.3	Numunelerin elementel analizleri ve ısı değerleri	39
6.1.4	Numunelerin FTIR analizleri	40
6.1.4.1	Linyit için FTIR analizi	40
6.1.4.2	Talaş için FTIR analizi	40
6.2	Kullanılan Cihazlar ve Düzenekler	42
6.2.1	Otoklav	42
6.2.2	Gaz kromatografisi sistemi	42
6.3	Denemelerin Yapılışı	44
7.	BULGULAR VE TARTIŞMA	49
7.1	Ürün Verimlerinin Hesaplanması	49
7.2	Sıvılaştırma Parametrelerinin Ürün Dağılımına Bireysel Etkileri	54
7.2.1	Sıcaklığın etkisi	54
7.2.2	Basıncın etkisi	68
7.2.3	Çözücü/(liniyit+talaş) oranının etkisi	71
7.2.4	Talaş/liniyit oranının etkisi	74
7.3	Deneysel Tasarım	77
7.4	Model Denklemlerinin Geliştirilmesi, Uygunluğu ve Optimizasyonu	80

7.4.1	Yağ+gaz toplam verimlerin için model denklemi	81
7.4.2	Yağ verimleri için model denklemi	83
7.4.3	Asfalten verimleri için model denklemi	84
7.4.4	Preasfalten verimleri için model denklemi	86
7.4.5	Toplam dönüşümler için model denklemi	87
7.5	Ürünlerin Analizi	89
7.5.1	Gaz ürünlerin analizi	89
7.5.2	Sıvı ve katı ürünlerin analizleri	92
8.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	98
8.1	Sonuçlar	98
8.2	Öneriler	100
KAYNAKLAR		102
EKLER.....		109
Ek 1	F Çizelgeleri	110
ÖZGEÇMİŞ		113

SİMGE LİSTESİ

A	Asfalten
G_i	i gaz bileşeninin miktarı
G	Deneylerde elde edilen y_j değerlerinin toplamı
H	Hekzan
HT	Hidrojen tüketimi
k	Faktör sayısı
kt	Kuru temel
L	Linyit
M_F	Beslenen numune
M_i	i gaz bileşeninin mol ağırlığı
MS	Ortalama kare
n	Toplam deney sayısı
n_1	Tekrarlanan deney sayısı
n_2	Toplam deney sayısı ile tekrarlanan deney sayısı arasındaki fark
P	Basınç
PA	Preasfalten
P_b	İlgili reaksiyon koşullarında ilk soğuk otoklav basıncı
P_i	İlgili reaksiyon koşullarında otoklav basıncı
P_0	Reaksiyon süresinin sonunda otoklav basıncı
P_s	Son soğuk otoklav basıncı
R	Artık
R	Korelasyon katsayısı
S	Çözücü
SS	Karelerin toplamı
T	Sıcaklık
TO	Toluen
TD	Toplam dönüşüm
TET	Tetralin
THF	Tetrahidrofur
TŞ	Odun talaşı
V	Toplam gaz hacmi
Y	Yağ
Y+G	Yağ+gaz
Y_{YG}	Yağ+gaz toplam verimi
Y_Y	Yağ verimi
Y_A	Asfalten verimi
Y_{PA}	Preasfalten verimi
Y_{TD}	Toplam dönüşüm
Y	Cevap Yüzeyi
X	Kodlanmış seviyeler matrisi
X^t	X matrisinin transpozisi
β_0	Polinom sabiti
β_h	Polinomun katsayıları

e_j	Fonksiyonun artık değeri ($y_j - \hat{y}_j$)
p_i	Parametrenin çalışma aralığındaki değeri
p_{i0}	Parametrenin çalışma aralığındaki merkez nokta değeri
ε_j	Deneysel hata
r_i	Parametrenin çalışma aralığının seviye aralığı sayısına bölünmesi sonucunda bulunan değer
x_1	Sıcaklık (kodlanmış seviye değeri)
x_2	Basınç (kodlanmış seviye değeri)
x_3	Çözücü/(liniyit+talaş) oranı (kodlanmış seviye değeri)
x_4	Talaş/liniyit oranı (kodlanmış seviye değeri)
y_j	Deneysel değerler
$\bar{y}$	Deneysel değerlerin ortalaması
$\hat{y}_j$	Model değerleri
$\bar{y}_t$	Tekrarlanan deneylerin y_j değerlerinin ortalaması
$y_{\#}$	Tekrarlanan deneylerin y_j değerleri
ν_1	Modele (regresyona) ait serbestlik derecesi
ν_2	Kalana (hata) ait serbestlik derecesi

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Kömür için önerilen temsili yapılar..... 6
Şekil 3.1	Odun bileşenlerinin genel yapısı 13
Şekil 3.2	Selüloz ve ligninin genel yapısı 15
Şekil 6.1	FTIR analizi sonuçları: (a) Soma linyiti, (b) odun talaşı 41
Şekil 6.2	Denemelerde kullanılan otoklav 43
Şekil 6.3	Sıvılaştırma ürünlerine uygulanan ayırma işlemi 48
Şekil 7.1	Sıcaklığın linyitin sıvılaşma verimleri üzerindeki etkisi 56
Şekil 7.2	Sıcaklığın odun talaşının sıvılaşma verimleri üzerindeki etkisi 57
Şekil 7.3	Sıcaklığın ortak işlem sıvılaşma verimleri üzerindeki etkisi 58
Şekil 7.4	Sıcaklığın gaz verimleri üzerindeki etkisi 62
Şekil 7.5	Sıcaklığın yağ verimleri üzerindeki etkisi 63
Şekil 7.6	Sıcaklığın yağ+gaz toplam verimleri üzerindeki etkisi 64
Şekil 7.7	Sıcaklığın asfaltten verimleri üzerindeki etkisi 65
Şekil 7.8	Sıcaklığın preasfaltten verimleri üzerindeki etkisi 66
Şekil 7.9	Sıcaklığın toplam dönüşümler üzerindeki etkisi 67
Şekil 7.10	Basıncın ortak işlem sıvılaşma verimleri üzerindeki etkisi 70
Şekil 7.11	Çözücü/(liniyit+talaş) oranının ortak işlem sıvılaşma verimleri üzerindeki etkisi 73
Şekil 7.12	Talaş/liniyit oranının ortak işlem sıvılaşma verimleri üzerindeki etkisi 76
Şekil 7.13	Bazı deneylerde elde edilen yağ ürünlerinin FTIR analizi sonuçları 93
Şekil 7.14	Bazı deneylerde elde edilen artıkların FTIR analizi sonuçları 96

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 5.1	Varyans (ANOVA) analizi 34
Çizelge 6.1	Linyit ve talaş numuneleri için kısa analiz sonuçları 39
Çizelge 6.2	Linyit ve talaş numuneleri için elementel analiz ve ısııl değer sonuçları..... 39
Çizelge 6.3	Bu çalışmada yapılan sıvılaştırma deneylerinin çalışma koşulları..... 46
Çizelge 7.1	Deneylerin toplu sonuçları 52
Çizelge 7.2	Sıcaklığın linyitin sıvılaşma verimleri üzerindeki etkisi 55
Çizelge 7.3	Sıcaklığın odun talaşının sıvılaşma verimleri üzerindeki etkisi 55
Çizelge 7.4	Sıcaklığın linyit+talaş ortak işlem sıvılaşma verimleri üzerindeki etkisi 55
Çizelge 7.5	Basıncın ortak işlem sıvılaşma verimleri üzerindeki etkisi 69
Çizelge 7.6	Çözücü/(liniyit+talaş) oranının ortak işlem sıvılaşma verimleri üzerindeki etkisi 72
Çizelge 7.7	Talaş/liniyit oranının ortak işlem sıvılaşma verimleri üzerindeki etkisi..... 75
Çizelge 7.8	Deneyisel çalışma sınırları içinde faktörlerin seviye değerleri 78
Çizelge 7.9	Deneyisel tasarıma uygun yapılan deneylerin faktör seviye değerleri ve sistemin yağ+gaz, yağ, asfalt, preasfalt verimleri ve toplam dönüşüm şeklindeki cevabı 79
Çizelge 7.10	Yağ+gaz toplam verimleri için ANOVA analizi sonuçları..... 81
Çizelge 7.11	Yağ verimleri için ANOVA analizi sonuçları 84
Çizelge 7.12	Asfalt verimleri için ANOVA analizi sonuçları 85
Çizelge 7.13	Preasfalt verimleri için ANOVA analizi sonuçları 87
Çizelge 7.14	Toplam dönüşümler için ANOVA analizi sonuçları 88
Çizelge 7.15	Gaz ürünlerin karbondioksit, karbonmonoksit, metan ve etan içerikleri 90
Çizelge 7.16	Bazı deneylerden elde edilen yağ ürünlerin elementel analizleri 92
Çizelge 7.17	Bazı deneylerden elde edilen artıkların elementel analizleri 95

TEŞEKKÜR

Beni sürekli destekleyerek çalışmalarımı yönlendiren değerli tez hocam Prof. Dr. Esen BOLAT'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmaya mali destek sağlayan Yıldız Teknik Üniversitesi Araştırma Fonu'na (YÜAF 95-B-07-01-02), çalışmalarına önerileriyle katkıda bulunan Prof. Dr. Salih DİNÇER'e, çalışmalarım sırasında literatür taramalarında yardımını esirgemeyen Prof. Dr. Ekrem EKİNCİ'ye, hammaddelerin sağlanmasında yardımcı olan Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN'e ve Doç. Dr. Ülker BEKER'e, İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi'nde bazı analizlerin yapılmasını sağlayan ve değerli önerilerde bulunan Prof. Dr. Güneş UÇAR'a ve Dr. Mualla BALABAN'a, deneysel tasarım aşamasında bana değerli önerilerde bulunan Prof. Dr. Abdürrezzak BOZDOĞAN'a ve Oklahoma Üniversitesi'nden Prof. Dr. Faruk CİVAN'a içten teşekkür ederim. Ayrıca, deneysel sonuçların modellenmesi ve yorumlanması sırasında bana her türlü desteğini ve yardımını esirgemeyen Prof. Dr. Aziz BENER'e en içten duygularıyla teşekkürü borç bilirim.

Deneysel çalışmalarım sırasında sürekli yardımını ve desteğini gördüğüm Arş. Gör. Zehra Gülten ALTIN'a ve Dr. Halil İbrahim ÜNAL'a, Yrd. Doç. Dr. Nalan AKGÜN'e teşekkür ederim. Ayrıca, çalışmalarım sırasında bana içten duygularla destek veren, saygıyla andığım Sabahattin BOLAT'a ve ailesine teşekkürlerimi sunarım.

Tüm çalışmalarım süresince gösterdikleri sabır ve her türlü destekten dolayı annem ve kardeşlerime sonsuz teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Burada yer veremediğim ve çalışmalarım sırasında çeşitli şekilde yardımları dokunan arkadaşlarıma, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyeleri ve yardımcılara teşekkür ederim.

Bu çalışmayı, öğrenim hayatımı borçlu olduğum ve bütün yaşamım boyunca sürekli desteğini gördüğüm, 17 Ağustos 1999 tarihinde meydana gelen depremde kaybettiğim, canım ablam Halime KARACA'ya ithaf ediyorum.

ÖZET

Bu çalışmada, Soma linyiti ve odun talaşının ortak işlemle sıvılaştırılması sırasında, çeşitli deneysel parametrelerin sıvılaştırma verimleri üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Sıcaklık, basınç, çözücü/(liniyit+talaş) oranı ve talaş/liniyit oranı etkileri ayrıntılı olarak incelenen deneysel parametrelerdir. Deneylerde çözücü olarak tetralin, ortam gazı olarak ise hidrojen kullanılmıştır. İlgili reaksiyon koşullarındaki reaksiyon süresi ise 1 saat olarak alınmıştır.

Deneylerde 250 ml kapasiteli, manyetik karıştırıcılı bir otoklav kullanılmıştır. Gaz ürünlerin bileşimi ısı iletkenlik dedektörüne sahip gaz kromatografından yararlanılarak saptanmıştır. Sıvı ürünler ise, Soxhlet ekstraksiyonu uygulanarak, yağ, asfalt, preasfalt ve artık kesimlerine ayrılmıştır.

Soma linyiti ve odun talaşı önce ayrı ayrı, sonra birlikte sıvılaştırmaya tabi tutulmuş ve sıcaklığın sıvılaştırma verimleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Daha sonra, basıncın, tetralin/(liniyit+talaş) oranının ve talaş/liniyit oranının ortak işlem sıvılaştırma verimleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ayrıca, seçilen tüm deneysel parametrelerin ortak işlem sıvılaştırma verimleri üzerindeki etkileri deneysel tasarıma uygun olarak araştırılmıştır. Bağımsız değişkenler olarak sıcaklık, basınç, tetralin/(liniyit+talaş) oranı ve talaş/liniyit oranı seçilmiş, sırasıyla 300-400°C, 10-70 atm., 1/1-5/1 ve 0,5/1-1,5/1 aralıklarında beş seviye üzerinden (-2, -1, 0, 1 ve 2) sıvılaştırma verimleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Elde edilen bulgular temelinde, yağ+gaz, yağ, asfalt ve preasfalt verimleri ve toplam dönüşümler için model denklemleri geliştirilmiş ve optimizasyona tabi tutulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Linyit sıvılaştırma, odun talaşı sıvılaştırma, ortak işlemle sıvılaştırma, deneysel tasarım.

ABSTRACT

In this study, the effects of various experimental parameters on the liquefaction yields of Soma lignite and sawdust coliquefaction were investigated.

Temperature, pressure, solvent/(lignite+sawdust) ratio and sawdust/lignite ratio were the parameters whose effects were studied in detail. Tetralin as solvent and hydrogen as gas medium, were used during the experiments. The reaction time at reaction conditions was taken as 1 hour.

Experiments have been carried out using a magnetically stirred autoclave of 250 ml capacity. The oil, asphaltene, preasphaltene and residue fractions of liquefaction products were determined by Soxhlet extraction. The gas product content was determined by using a gas chromatograph with a thermal conductivity detector.

The effect of temperature on liquefaction yields of Soma lignite and sawdust in individual runs first and then in coprocessing runs of lignite and sawdust mixtures were studied. The effects of pressure, tetralin/(lignite+sawdust) ratio and sawdust/lignite ratio on coliquefaction yields were also investigated. Also, the effects of experimental parameters on coliquefaction yields were investigated based on a statistical experimental design. Temperature, pressure, tetralin/(lignite+sawdust) ratio and sawdust/lignite ratio were selected as the independent variables and their effects on liquefaction yields were studied at the five levels (-2, -1, 0, 1 and 2) in the 300-400°C, 10-70 atm., 1/1-5/1 and 0,5/1-1,5/1 range, respectively. Based on experimental results model equations were developed and optimization was also done.

Keywords: Lignite liquefaction, sawdust liquefaction, coliquefaction, experimental design.

1. GİRİŞ

1970’li yıllarda yaşanan petrol krizinden sonra, yeni enerji kaynaklarının araştırılması ve bu kaynaklardan en iyi şekilde faydalanılması yönünde yapılan çalışmalar gittikçe yoğunlaşmış, buna bağlı olarak günümüzde, alternatif enerji kaynakları arama çalışmaları da hız kazanmıştır. Dünya genelinde yaşanan enerji sıkıntısı nedeniyle, doğal gaz ve petrol gibi değerli fosil yakıtları korumak için, alternatif enerji kaynakları bulma amacıyla yeni teknolojiler geliştirme ve katı atıklar gibi mevcut enerji kaynaklarını değerlendirme yönünde yaklaşımlar ortaya çıkmıştır (Cheremisinoff ve Morresi, 1976).

Dünyada halen enerji gereksiniminin yaklaşık %30’u kömürden sağlanmaktadır. 8,1 milyar ton linyit ve 1,1 milyar ton taş kömür rezervi bulunan ülkemizde de diğer birçok ülkelerde olduğu gibi, enerji ihtiyacının büyük bir bölümü kömürden karşılanmaktadır (Karayiğit, 1998). Dünya genelinde en fazla rezervi olan kömürün, bir enerji hammaddesi olarak daha uzun yıllar boyunca kullanılacağı düşünülmektedir. Dolayısıyla, alternatif enerji kaynakları arayışı içinde yapılan çalışmalar arasında, kömürden sıvı yakıt eldesi için yapılan ve kömürü sıvı ürünlere dönüştürme teknolojisi olan kömürün sıvılaştırılması, önemli bir yere sahiptir.

Kömürlerin hidrojenasyon yöntemiyle sıvı yakıtlara dönüştürülebileceğini ilk defa, Berthelot 1869 yılında bildirmiştir. Bu çalışmayı, 1913 yılında Bergius tarafından geliştirilen hidrojenleme prosesi ve 1927 yılında Pott-Broche çözücü ekstraksiyonu prosesi izlemiştir (Anderson, 1995). İkinci Dünya Savaşı sırasında Almanya’da, kömür sıvılaştırma teknolojileri çalışmalarına ağırlık verilmiş, doğrudan ve dolaylı sıvılaştırma yöntemleriyle motor yakıtları üretilmiştir. Dolaylı sıvılaştırma prosesinin uygulandığı ve ilk ticari kömür sıvılaştırma tesisi olan Sasol I, Güney Afrika’da 1955 yılında çalışmaya başlamıştır. Bu yüzyılın ortalarından itibaren, Ortadoğu’da geniş petrol yataklarının bulunması ile, sıvılaştırma çalışmaları yavaşlamıştır. Ancak, petrol krizinden sonra, kömürün sıvılaştırılmasına yönelik çalışmalara tekrar dönülmüştür. 1974 yılında SRC I prosesi ve daha sonra 1980 yılında SRC II prosesi devreye alınmıştır. 1976 yılında, seçici zeolit ZSM-5 katalizörü kullanan MTG prosesi geliştirilmiş, 1979 yılında ise Texas Eyaleti’nde EDS prosesi devreye sokulmuştur. 1980 yılında, Güney Afrika’da Sasol II

prosesi, Japonya'da linyit ve bitümlü kömürlerin sıvılaşmaya uygunluğunu test eden NEDO (daha sonra NEDOL) pilot tesisi devreye alınmıştır. Aynı yılda, Amerika'da H-Coal prosesi devreye alınmıştır. 1985'de, Yeni Zelanda'da metanolden benzin üreten MTG prosesi kullanan büyük çaplı bir pilot tesis kurulmuştur. 1986 yılında, NEDOL pilot tesisinde, Avustralya linyitleri ile sıvılaştırma çalışmalarına başlanmış ve 1990 yılının sonlarına kadar devam etmiştir (Anderson, 1995).

Son zamanlarda, kömür dönüşüm proseslerinde verimi arttırmak, maliyeti düşürmek ve proseslerden elde edilen sıvı ürünlerin kalitelerini yükseltmek amacıyla, atık maddelerin potansiyelinden yararlanma yönündeki çalışmalar gittikçe yoğunlaşmaktadır. Kömürün ortak işlemde atık maddeler ile birlikte sıvılaştırılmasındaki amaç, kömürden elde edilen sıvı ürünlere nispeten daha yüksek oranda aromatik yapıda ürünler elde etmektir. Ortak işlem yeni bir yaklaşım değildir. İlk olarak 1930'lu yılların başında laboratuvar ölçekli çalışmalar yapılmıştır. Bu tip çalışmalar bir süre laboratuvar seviyesinde kalmış, 1970'li yılların başında tekrar ilgi görmüş ve 1975'ten sonra daha fazla laboratuvar çalışmaları ve endüstriyel uygulanabilirliği yönünde çalışmalar yapılmıştır. Araştırma ve geliştirme programları halen, başta Kanada, Japonya, Amerika, İngiltere ve Almanya olmak üzere, değişik ülkelerde devam etmektedir. 1986 yılında, bu ülkelerle birlikte Fransa, Portekiz ve İspanya'nın da içinde bulunduğu bir ortak işlem çalışma grubu (US-DOE) kurulmuştur. Sovyetler Birliği ve Çin'de daha ziyade linyitler üzerinde ortak işlem çalışmaları yapılmaktadır (Romey ve Imarisio, 1987).

Ortak işlem için gereken altyapı kömür sıvılaştırma prosesleri için gereken altyapıya oldukça yakın olduğundan, kömür sıvılaştırma prosesleri genel olarak, ortak işlemin ekipman ihtiyacını da karşılamaktadır. Kömür sıvılaştırma proseslerinin birçoğunda geri döndürülen sıvı miktarı çok az ya da önemsiz olduğundan, ortak işlem amacına yönelik yapılan proses tek geçişli olarak ve genel olarak petrol türevi ağır atıkların kömürle ortak işlenmesi amacıyla tasarlanmıştır. Ortak işlem için tasarlanan ve geliştirme çalışmaları halen devam eden bu tip ısı proseslerinden bazıları; 1985 yılında yapılan pilot tesis çalışmalarıyla Almanya'da geliştirilmeye çalışılan ve kömürün ağır ham petrolle birlikte ortak işlendiği Searberg Pyrosol Concept prosesi, iki kademeli Chevron prosesi, pilot tesis düzeyinde çalışılan Nippon-Oil prosesi ve iki kademeli LCI prosesidir. Ayrıca, katalitik

ortak işlem prosesleri olarak; hidrojen ve karbonmonoksit gazlarının etkilerinin birleştirildiği ve yüksek oksijen içerikli düşük ranklı kömürlerin işlenmesi amacıyla geliştirilen ARC prosesi, 1985-1986 yıllarında Amerika’da kömür sıvılaştırma prosesleri için tasarlanan ve geliştirilen ve halen büyük ölçekli proseslerde çalışılan ortak sıvılaştırma işlemleri için uygun olan H-Oil prosesi, 1985 yılında geliştirilen kömür ve bitümlerin petrol artıklarıyla ortak işleme tabi tutulduğu küçük ölçekli CANMET prosesi, 1978 yılında kahverengi kömürlerin katalitik olarak sıvılaştırılması amacıyla pilot tesis düzeyinde çalışan Rheinbraun AG prosesi, Batı Almanya’da halen çalışmakta olup düşük miktarda besleme gerektiren ve ortak işleme uygun olan küçük ölçekli Veba Combi Cracking prosesi (Romey ve Imarisio, 1987) gibi prosesler geliştirilmiştir. Kömürün çevre kirliliğine sebep olan başka atık maddelerle ortak işlenmesi yönündeki araştırma ve geliştirme çalışmaları halen devam etmektedir.

Bu çalışmada, Soma linyiti, yenilenebilir atık maddelerden biri olan odun talaşı ile ortak işleme tabi tutulmuş, çalışma parametrelerinin elde edilen verimler üzerindeki etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır

2. KÖMÜR

2.1 Kömürün Sınıflandırılması

Kömürlerin sınıflandırılması, kalitelerinin belirlenmesi ve potansiyel kullanım alanlarının saptanması, kömürün fiziksel ve kimyasal özellikleri temelinde yapılmaktadır. Kömürün kalitesi, maseral ve mineral madde içeriğiyle birlikte kömürleşme derecesine de bağlıdır (Karayığit ve Köksal, 1998). Kömürleşmenin turba fazından başlayıp linyit, taşkömürü ve antrasit safhalarından geçerek grafitte en fazla olduğu kabul edilmiştir. Kömürleşme ile birlikte kömürdeki karbon içeriği arttıkça, rank ölçüsü de artmaktadır. Rank derecesi arttıkça da nem ve uçucu madde yüzdesi azalmakta ve reaktiflik düşmektedir. Kömür yapısında bulunan azot ve kükürt içerikleri ranktan bağımsızdır. Ancak, aynı ranka sahip kömürler farklı kimyasal bileşimler verebileceğinden, rank derecesinin kömür için gerçek özellikleri vermeyeceği de bilinir (Schobert, 1987).

2.2 Kömürün Yapısı

Kömürün fiziksel yapısı gözenekli makromoleküler jel olarak tarif edilmiştir. Kömür, gözeneklilik, yoğunluk, sertlik ve öğütülebilirlik gibi bazı fiziksel özelliklere sahiptir. Bu özellikler, kömürün işlenmesi sırasında kömürün davranışını kestirmeye yardım eder. Kömürün gözenekliliği gerçek boşluk hacmini vermektedir. Gözeneklilik aynı zamanda, kuruma sırasında uzaklaşan nemi ve kuru kömürün tekrar absorplayabileceği nem miktarını saptamada da yardımcı olur. Yüzeyinde veya iç kısımlarında gazlarla veya sıvılarla girdiği reaksiyonlar temelinde, kömürün reaktif yüzey alanı tespit edilebilmektedir. Kömürün yoğunluğu (yığın yoğunluğu), belirli bir hacim içinde tutulan kömür parçalarının ağırlığıdır ve parçacık boyutuna bağlıdır. Yığın yoğunluğunun bilinmesi, reaksiyon kaplarına beslenmesi gereken kömür ağırlığının belirlenmesine yardım eder. Kömürün ekonomik yönden önem taşıyan öğütülebilme özelliği, kömürün sertliğine bağlıdır. Ayrıca, kömürün akışkanlık kazanma özelliği olan plastikleşme özelliği, metalurjik kok üretiminde önemlidir (Schobert, 1987).

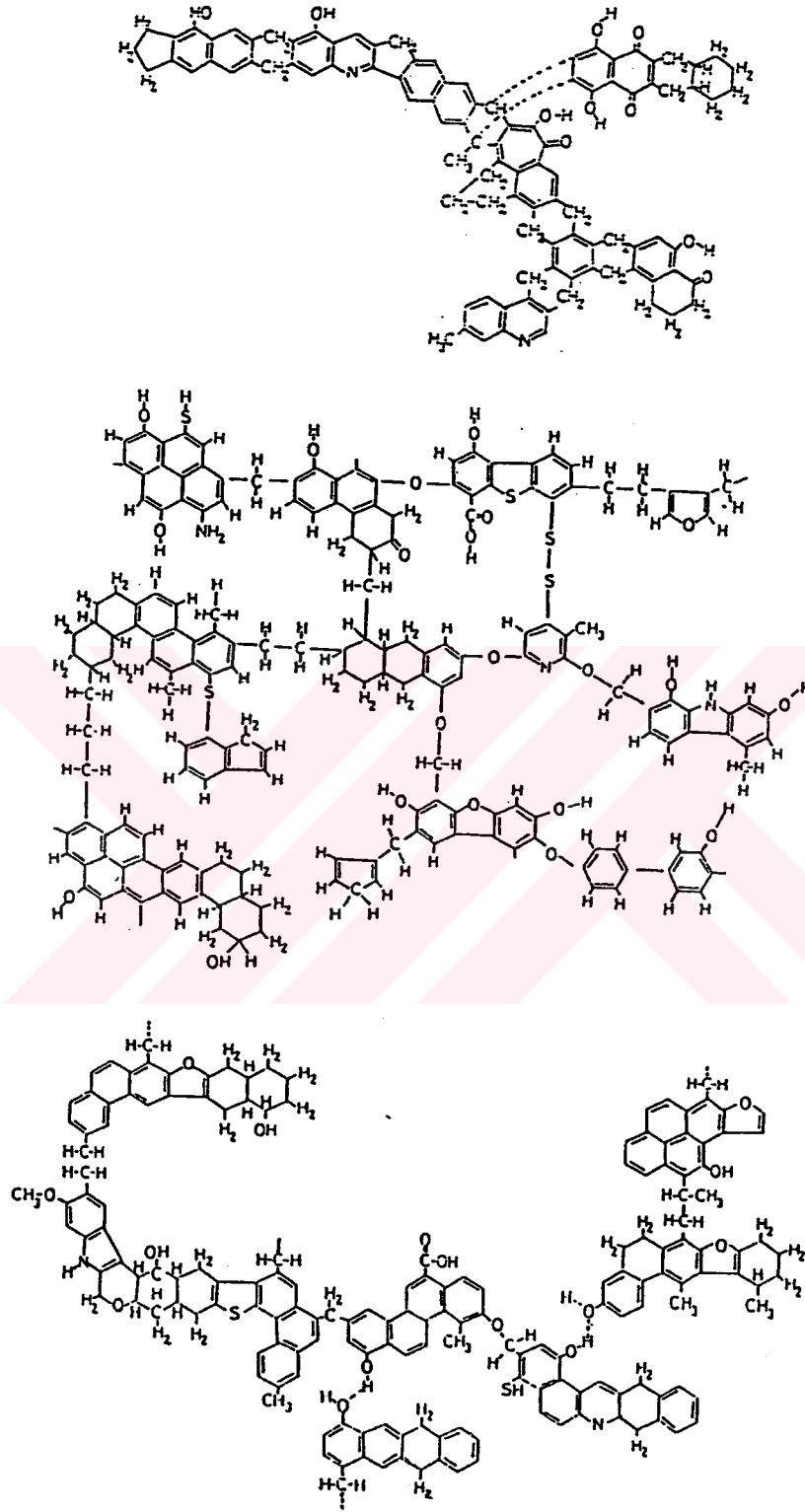
Homojen bir yapıya sahip olmadığı halde, kömürdeki organik materyali temsil etmek amacıyla, pek çok molekül yapısı önerilmiştir (Şekil 2.1). Kömürün bu heterojen organik yapısı oldukça karmaşıktır ve milimetreden milimetreye değişir. Maseraller olarak adlandırılan organik bileşenler, değişik bitki dokularından türemiş maddelerin kömürleşmesinden oluşmuştur. Maserallerin rengi, tüm kömürlerde çok açık gri, sarımsı beyaz ve beyaz renkte görülür ve artan kömürleşme derecesine göre çok az değişim gösterir (Bend, 1992). Kömürleşme derecesi arttıkça kömür yapısındaki bu bitki kalıntılarını gözle görmek olanaksızlaşır. Kömür kimyasal bileşimi bakımından mikroskop altında incelendiğinde, farklı yapısal şekillere sahip olan üç ayrı maseral grubu saptanır : vitrinit, liptinit/ekzinit ve inertinit.

Vitrinit grubu kömürün en önemli kısmını oluşturur. Çoğunlukla ağaç dokularından türemiştir ve bitki hücre yapısını gösterir. Sıvılaştırmada önemli rol oynayan gruptur (Bend, 1992; O'Hara, 1981; Quchi vd., 1985).

Liptinit grubu diğer iki maseral grubundan daha az yoğunluğa, çok düşük yansıtmaya ve daha düşük karbon içeriğine sahiptir. Liptinit grubu spor-polen, reçine, yağ, mum, alg, bitüm, süberin ve kütinlerden türemiştir; diğer iki maseral grubundan daha yüksek hidrojen ve uçucu madde içeriğine sahiptir. Liptinitlerin kimyasal ve optik özellikleri, kömürleşme derecesi arttıkça önemli ölçüde değişir ve ayırt edici özellikler, yüksek kömürleşme derecesine sahip kömürlerde kaybolur (Bend, 1992; Karayığit, 1998).

İnertinit grubu, diğer iki maseral grubundan daha yüksek yansıtma değerine, karbon içeriğine ve daha az uçucu madde ve hidrojen içeriğine sahiptir. Bu grup daha ziyade bataklık ortamında oksitlenmiş veya yanmış organik maddelerden, bitkilerin lignoselülozik dokularından meydana gelmiştir.

Kömürde, maserallerden başka, inorganik bileşenler olarak, değişik oranlarda kül yapıcı mineral maddeler bulunmaktadır. Bunlar, kısmen bozunmuş biyolojik kütlenin kömürleşme sürecinde çöken ve sıvılaştırma işlemleri sırasında katalizör olarak etkinlik gösterebilen inorganik maddelerdir. Kömürdeki mineral maddeler, kömürün



Şekil 2.1 Kömür için önerilen temsili yapılar (Gorbaty, 1984)

sınıflandırılması, analiz edilmesi ve kullanılması; ayrıca, kömür oluşum ortamının yorumlanması açısından önemlidir.

2.3 Kömürün Sıvılaştırılması

Kömürün sıvılaştırılması, kömürün sıvı yakıtlara dönüştürülmesi olarak tanımlanır (Alpert, 1981; Gorin, 1981). Kömür petrolden daha az hidrojen içerdiğinden, kömürdeki H/C oranı petroldekinden daha düşüktür. Dolayısıyla, kömürün sıvı ürünlere dönüşümü, önemli ölçüde hidrojen eklenmesi veya fazla karbonun uzaklaştırılması ile sağlanabilir. Kömür sıvılaştırma prosesleri ile, yaklaşık olarak ağırlıkça %10-15 hidrojen içeren ürünler elde edilebilir. Ancak, kömür sıvılaştırma proseslerinin yatırım maliyetleri ve elde edilen ürünlerin fiyatları petrolden elde edilen sıvılarla karşılaştırıldığında oldukça yüksek olduğundan, kömür sıvılaştırma işlemleri dünya üzerinde oldukça az uygulanmaktadır (Anderson, 1995).

Kömürden sıvı yakıt üretimi, dolaylı sıvılaştırma ya da doğrudan sıvılaştırma şeklinde yapılabilir.

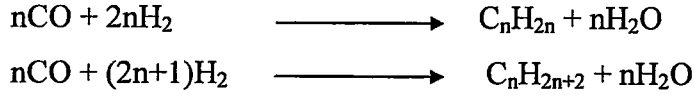
2.3.1 Dolaylı sıvılaştırma

Dolaylı sıvılaştırmada kömür, su buharı, oksijen ya da hava ile reaksiyona sokularak gazlaştırılır ve yapısındaki C-C ve C-H bağları kırılarak karbonmonoksit ve hidrojen karışımı elde edilir. Gazlaştırma işleminde oksijen kaynağı olarak hava kullanıldığında, düşük ısı değerli gazlar üretilir ve gaz ürünlerin ana bileşeni azottur. Bu yöntemle, az miktarda karbonmonoksit ve metan da içeren, yüksek ısı değerine sahip sentez gazları üretilir. Daha sonra, elde edilen sentez gazı sıvı hidrokarbonlara dönüştürülür (Anderson, 1995).

2.3.1.1 Fischer-Tropsch (F-T) sentezi

1920'li yıllarda Almanya'da geliştirilen bu yöntem, üzerinde en fazla çalışılan dolaylı sıvılaştırma yöntemidir. Fischer-Tropsch prosesinin temeli, karbonmonoksitin katalizör

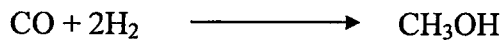
varlığında hidrojenasyonudur. Önce, gazlaştırma ile, karbonmonoksit ve hidrojen karışımı elde edilir ve elde edilen sentez gazından safsızlıklar giderilir (O'Hara, 1981; Schobert, 1987). Daha sonra, CO/H₂ oranı yaklaşık ½ olacak şekilde ayarlanır ve katalizörlü ortamda, sabit ya da akışkan yataklı reaktörlerde, sentez gazından benzin üretilir. Reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



Bu reaksiyonlar ile, karbon sayıları geniş bir aralıkta (C₁-C₃₅) değişen alkoller, alifatik hidrokarbonlar ve katı mum elde edilir. Düşük sıcaklıklarda yüksek molekül ağırlıklı bileşenler, yüksek sıcaklıklarda ise benzin üretilir (Schobert, 1987). Proseslerde demir, kobalt, nikel gibi katalizörler kullanılır.

2.3.1.2 Metanol sentezi

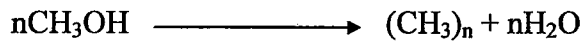
Kömürden petrol benzeri yakıtların elde edilmesi için uygulanan alternatif bir yöntem, karbonmonoksitin hidrojenle reaksiyonudur. Karbonmonoksit hidrojen ile 365-450°C sıcaklıkta ve 300 atmosfer basınçta reaksiyona sokulduğunda metanol elde edilir (Anderson, 1995; Schobert, 1987):



Metanol sentezinde en büyük problem, sentez reaktörlerindeki katalitik reaksiyon bölgelerinde açığa çıkan ısıнын giderilmesidir (Anderson, 1995). Sentez gazı metanole dönüşürken reaktörden geçiş başına yalnızca %10'luk bir dönüşüm elde edildiğinden, reaktör boyunca geçişler tekrar edilir. Bu da yöntemi nispeten pahalı hale getirir. Sentez gazından metanolün yanısıra başka bileşenler de (CO₂, CO, H₂O gibi) oluşabileceği için seçimlilik önem kazanır. Kullanılan katalizörler ki aralarında Cu-ZnO/Al₂O₃ tercih edilir, seçimlilikte önemli rol oynar.

2.3.1.3 Metanol-Benzin dönüşümü

Metanol-benzin dönüşümünde, Fischer-Tropsch yöntemiyle elde edilen sentez gazından, katalitik olarak metanol üretilir. Üretilen metanolün dimetiletere dönüşümü ile, hidrokarbonların eldesi başlatılır; daha sonra, dimetileterin dehidrasyonu ile etilen grupları oluşturulur. Reaksiyonlarda zeolit katalizörlerden (ZSM-5) yararlanılır. Yan ürün olarak elde edilen metan, sentetik doğal gaz üretiminde kullanılır. Reaksiyon aşağıdaki gibi genelleştirilebilir:



Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında, metanol-benzin dönüşümü yönteminde, kullanılan katalizörlerden dolayı, istenilen ürünler daha dar bir molekül büyüklüğü aralığında elde edilebilir (Anderson, 1995; Schobert, 1987).

2.3.2 Doğrudan sıvılaştırma

Kömürün doğrudan sıvılaştırması, kömürün hidrojen ile reaksiyonu olarak tanımlanır ve $\text{C} + 0,8\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_{1,6}$ şeklinde modellenir. Doğrudan sıvılaştırma proseslerinde, kömürün moleküler yapısı tam olarak parçalanmadan, yani sentez gazı üretimi olmadan, sıvı ürünler elde edilebilir. Genellikle yüksek sıcaklık ($>400^\circ\text{C}$) ve basınçlarda ($>100\text{ atm.}$) gerçekleşen doğrudan sıvılaştırma reaksiyonları sırasında, kömür matrisi pirolitik olarak kırılmaya başlar; alkil, kükürt ve suyun giderilmesi, termoliz, zincir açılması, yapısal birimler arasındaki köprülerin kırılması şeklinde reaksiyonlar oluşur (Anderson, 1995; Dinçer, 1998; O'Hara, 1981; Schobert, 1987). Doğrudan sıvılaştırma işlemlerinin hepsinde, sıvılarla birlikte, katılar ve gazlar da üretilir. Doğrudan sıvılaştırma prosesi iki adımdan meydana gelir. Birinci adımda, kömürün makromoleküler yapısının ısı ve bazen katalitik olarak parçalanması yer alır. Aslında, kömür bir polimer olmamasına rağmen, bu adıma depolimerizasyon denir. İkinci adımda meydana gelen reaksiyonlarda, birinci adımdaki reaksiyonlarla üretilen reaktif serbest radikallere hidrojen eklenir. Kömürün doğrudan sıvılaştırılması amacıyla uygulanan temel yöntemler şunlardır (Alpert, 1981; Anderson, 1995):

- Piroliz
- Hidrojenasyon
- Çözücü ekstraksiyonu
- Ortak işlem.

2.3.2.1 Piroliz

Piroliz ya da karbonizasyon, bilinen en eski ve en pratik kömür sıvılaştırma yöntemidir. Bu yöntemde kömür, havasız bir ortamda ısıtılarak bozundurulur, daha küçük moleküllere parçalanır ve metan ve etan gibi hidrojen zengin bileşikler elde edilir (O'Hara, 1981). Aynı zamanda, parçalanmış reaksiyon ürünlerin pek çoğu polimerizasyona uğrar ve yüksek karbonlu kok oluştururlar. Kömürün pirolizinde, verim ve elde edilen ürünün özellikleri, reaksiyon şartları kadar kömür yapısının da fonksiyonudur (Anderson, 1995). Karbonun büyük bir kısmı koka dönüştüğünden, piroliz yöntemiyle üretilen sıvılardaki hidrojen içeriği başlangıçtaki kömürün hidrojen içeriğinden daha yüksektir. Ancak, yöntemin bir dezavantajı olarak, elde edilen sıvı ürün miktarı azdır (Gorin, 1981). Piroliz işlemleri, düşük (300-800°C) ya da yüksek (900-1100°C) sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir. Düşük sıcaklık piroliz işlemi ile elde edilen ürünler, gazı alınmış kömür (char), sıvılar ve gazlardır. Daha yüksek sıcaklıklardaki çalışmalarda ise koklaşma işlemi gerçekleştirilir (Howard, 1981).

2.3.2.2 Hidrojenasyon

Kömürün yüksek oranda sıvı ürünlere dönüştürülmesi amacıyla uygulanan doğrudan hidrojenasyon yöntemlerinden biri, gaz halindeki hidrojen ile doğrudan hidrojenasyon; diğeri ise, çözücüdeki hidrojenin kömüre verilmesidir. Her iki yöntem, bu yüzyılın başlarından itibaren, başta Almanya olmak üzere, dünyanın değişik ülkelerinde araştırılmıştır (Hessley vd., 1986). Gaz halindeki hidrojenin kullanıldığı doğrudan hidrojenasyon uygulamalarında, toz halindeki kömür, kömürden türemiş ve proseste geri döndürülen çözücülerle birlikte beslenerek kullanılır. Bu tür proseslerde kullanılan katalizörler ürün verimini oldukça artırır. Hidrojen veren bir çözücü içinde bulamaç haline getirilen kömür, yüksek sıcaklık ve basınçta, hidrojen içeren gaz ortamında reaksiyona

sokulur. Ortam katalizörlü veya katalizörsüz olabilir. Çoğu proseslerde, sıcaklık aralığı 450-500°C arasındadır (Berkowitz, 1985).

2.3.2.3 Çözücü ekstraksiyonu

Çözücü ekstraksiyonu, kömürün, hidrojen veren bir çözücü içerisinde, katalizör katılmadan, ısı olarak çözündürülmesi prosesidir. Bu yöntemle, düşük basınçlarda bitümlü kömürlerden, kömür ağırlığının %35-40 kadarı ekstrakte edilebilir.

Kullanılan çözücünün molekül yapısı, özellikle yüksek sıcaklıklarda, sıvılaştırma verimini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Kömürün ısıtılması sırasında oluşan ara ürünlerin verdiği radikaller, ortamdaki hidrojen kaynağından hidrojeni alırlar. Hidrojen kaynağı olarak kullanılan çözücüler, taşıyıcı ortam oluşturarak, doğrudan doğruya kömürle reaksiyona girer ve hidrojeni aktarırlar. Reaksiyon sırasında seçicilik önemlidir. Kullanılan çözücülerin, parçalanma reaksiyonlarına karşı kararlı, genellikle yüksek kaynama noktasına ve kömürden oluşan ürünlere karşı yüksek çözme gücüne sahip olması istenir. Çözücü, en önemli özelliği olarak, sıvılaştırılmış ürünleri çözeltide tutar; ayrıca, kömür partiküllerine ısı aktarımını sağlar. Kömür sıvılaştırma işlemlerinde kullanılan tetralin, naftaline ve hidrojene ayrılır. Tetralinden ayrılan hidrojen kömür molekülleriyle birleşir, sıvı ürünler oluşur (O'Hara, 1981). Ancak, reaksiyon ortamı soğuduğunda, oluşmuş sıvı ürünlerinin bir kısmı tekrar polimerizasyona uğrayabilir (Derbyshire ve Whitehurst, 1981; Volker ve Bockrath, 1984). Kimyasal ve fiziksel özellikleri farklı olan çözücülerin kömür üzerindeki etkileri farklı olur. Hidrojen veren çözücü ekstraksiyonunda, çözücünün özellikleri işlemi etkileyeceğinden, çözücünün hidrojen verme kapasitesi önem kazanır.

Kömürün sıvılaştırılmasında bir çözücü ekstraksiyonu yöntemi olarak, son zamanlarda, süperkritik gaz ekstraksiyonu uygulanmaktadır. Bu yöntem, kimyasal bir dönüşüm içermediğinden, bir piroliz işlemi olarak da düşünülebilir. İşlemler piroliz sıcaklıkları altında gerçekleştirilse de, piroliz yöntemiyle elde edilenlerden daha yüksek verimler sağlanır. Yöntemin bir avantajı olarak, sıkıştırılmış süperkritik gazla temas ettirilen kömürün uçuculuğunda artış elde edilir. Uçuculuğun derecesi yüksek yoğunluğa bağlı olduğundan ve yüksek yoğunluk kritik noktaya en yakın noktada elde edildiğinden,

ekstraksiyon şartlarının seçilen çözücünün kritik noktadaki fiziksel özellikleriyle (sıcaklık, basınç vb.) uyumlu olması istenir (Anderson, 1995). Süperkritik bir akışkan, yüzey gerilimi çok düşük olduğundan, kömürün gözeneklerinden ara yüzeylere kolayca nüfuz eder ve kömürün bileşenlerini çözerken bir sıvı gibi davranır. Süperkritik gaz ekstraksiyonu seçicilik özelliklerine de sahiptir (O'Hara, 1981; Schobert, 1987). Karbondioksit ve su gibi maddeler ucuz ve bol olmaları nedeniyle süperkritik akışkan olarak tercih edilirler.

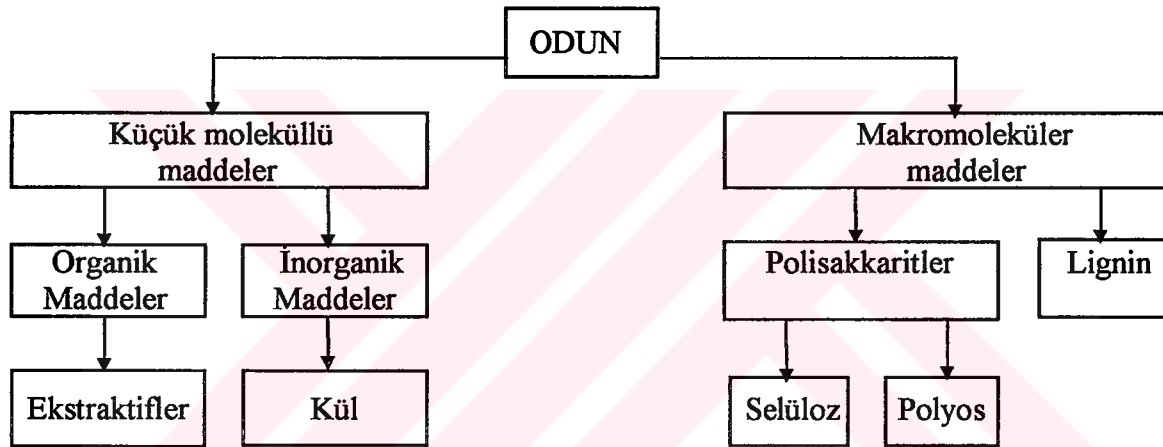
2.3.2.4 Ortak işlem

Alternatif bir yaklaşım olarak, petrol ve doğal gazın yerini alabilecek kömür türevi sıvı yakıtların elde edilmesi amacıyla yapılan çalışmalar, son yıllarda farklı alanlara da yönelmiştir. Kömür sıvılaştırma ya da gazlaştırma yöntemleri, yüksek sıcaklık ve basınçlar gerektirdiğinden ve beraberinde çeşitli işletme sorunları ortaya çıkardığından, bugün ekonomik görülmemektedir. Buna bağlı olarak, petrol türevi ürünlerin yerini alabilecek sıvı yakıtların üretiminde, kömürün yenilenebilir atık maddelerle birlikte sıvılaştırıldığı yeni bir yöntem olan *ortak işlem* geliştirilmiştir (Schobert, 1987). Ortak işlemde, hidrojen kaynağı olarak kullanılabilen diğer bir madde, kömür sıvılaştırma ortamına katılır. Ortak işlemle sıvılaştırma proseslerinin maliyetinin azaltıldığı ve elde edilen ürünlerin verim ve kalitesinde artış sağlandığı belirtilmektedir (Anderson, 1995; Farcasiu ve Smith, 1992; Huffman, 1996; Mastral vd., 1997b; Orr vd., 1995; Taghiei vd., 1994; Tang ve Curtis, 1996a,b).

3. ODUN

3.1 Odunun Yapısı

Oldukça kompleks ve iyi tanımlanamayan bir yapıya sahip biyokütlesel bir madde olan odun, türlerine göre değişen oranlarda karbon, hidrojen ve oksijen içerir. Temel olarak selüloz, polyos (hemiselüloz) ve ligninden meydana gelir. Ayrıca, ekstraktif maddeler ve mineral maddeler gibi düşük molekül ağırlığına sahip bileşenler de içerir. Bu temel yapı, bütün lignoselülozik maddelerin yapılarında, türlerine göre değişik oranlarda bulunur (Fengel ve Wegener, 1984). Odunun genel kimyasal bileşimi Şekil 3.1’de gösterilmektedir.



Şekil 3.1 Odun bileşenlerinin genel yapısı (Fengel ve Wegener, 1984)

3.1.1 Küçük moleküllü maddeler

Odunun yapısında az miktarda bulunan ve küçük molekül ağırlığına sahip olan ekstraktif maddeler, hücre çeperinde bulunan ancak hücre yapısının temelini oluşturmayan maddelerdir. Bunlar nötr çözücülerde çözünebilir kısımlardır ve genel olarak ekstraktifler olarak adlandırılırlar. Odundaki inorganik maddeler külü oluştururlar. Diğer katı yakıtlara oranla, odunun yapısında oldukça düşük miktarlarda kül bulunur.

3.1.2 Makromoleküler yapı

3.1.2.1 Selüloz

Yaşayan organizmalar tarafından üretilen ve önemli bir doğal madde olan selüloz, bitkisel hücre çeperinin temel yapısını oluşturur. Kapalı formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ şeklindedir. Selüloz 180° 'lik dönme ile birbirlerine bağlı anhidrit glukozlardan oluşan lineer bir yapıya sahiptir (Şekil 3.2) ve odunda temel bileşen olarak yapısının hemen hemen yarısını oluşturur.

3.1.2.2 Polyos (hemiselüloz)

Küçük molekülü selüloz olarak da ifade edilebilen polyos veya hemiselüloz, selülozdan daha kısa bir zincir yapısına sahiptir. Genel formülü $(C_5H_8O_4)_x$ şeklindedir. Hemiselüloz, şeker ve şeker asitlerini oluşturur, ısıya fazla duyarlılık gösterir, alkalilerde çözünür ve seyreltik asitte hidrolize olur.

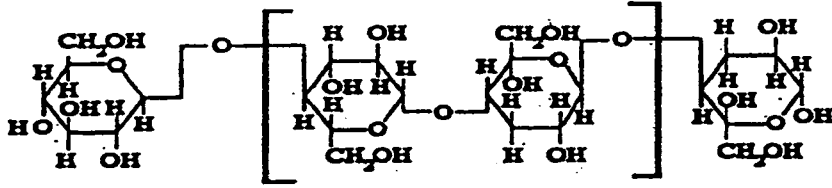
3.1.2.3 Lignin

Lignin, karbon-karbon ve eter bağlarıyla biraraya gelmiş fenil propan birimlerinden oluşan, polisakkaritlerden oldukça farklı, üç boyutlu ve karmaşık bir yapıya sahip aromatik bir polimerdir (Şekil 3.2). Genel formülü $C_3H_{10}(OCH_3)_{0,9-1,7}$ şeklindedir. Lignin yüksek molekül ağırlığına ve yüksek polimerleşme derecesine sahiptir. Lignin içeriği maddelere göre değişiklik gösterir ve odun parçacıklarında %20-40 arasındadır. Yüksek oranda aromatik kısımlar içerdiğiden, ligninin fenolik bileşiklerin üretiminde hammadde olabileceği belirtilmiştir (Thring ve Breau, 1996).

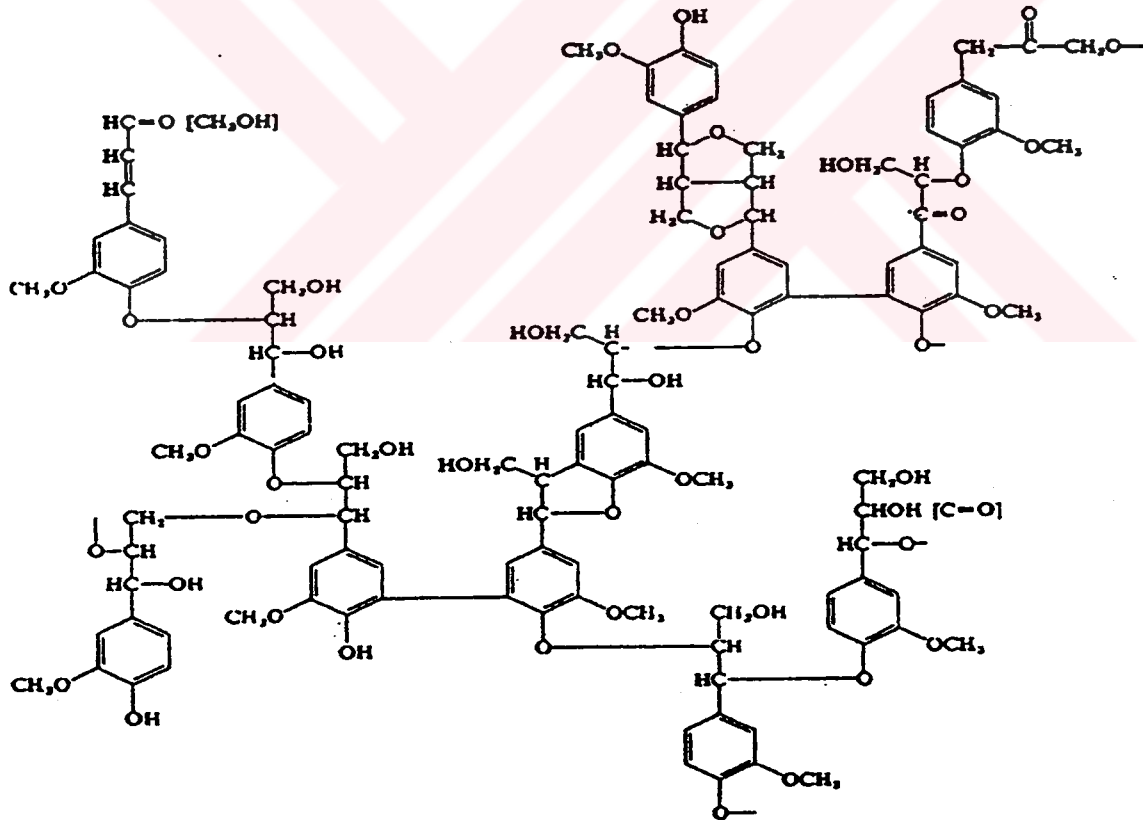
3.2 Odun ve Odun Bileşenlerinin Değerlendirilmesi

Fosil yakıt rezervlerinin giderek azalması, buna karşın onlara olan talebin artması, petrol ihraç eden ülkelerin siyasi hareketlerinde tutarsızlıkların yaşanması, alternatif enerji kaynakları bulma arayışlarını arttırmıştır.

(a)



(b)



Şekil 3.2 (a) selüloz ve (b) ligninin genel yapısı (Fengel ve Wegener, 1984)

En genel anlamıyla biyosentez yoluyla meydana gelen kütlelerden oluşan atıklar olarak tanımlanabilen biyokütle atıkların enerji ve kimya endüstrisi alanında alternatif enerji kaynakları olarak değerlendirilmesine yönelik yapılan çalışmalar, son yıllarda dünya genelinde giderek çoğalmaktadır (El-Gayar ve McAuliffe, 1997; Meier vd., 1986; Miller ve Fellows, 1985).

Yenilenebilir bitkisel atık maddelerin değerlendirilmesinin, yakın bir gelecekte kaçınılmaz olması beklenmektedir. Yenilenebilir maddelerin değerlendirilmesinde, petrol, doğal gaz ve kömürden elde edilebilen petrokimyasalların yerine geçebilecek enerji kaynağı ürünlerin ve kimyasal maddelerin üretilmesi; ayrıca, çevre kirliliğini de kontrol etmek amacıyla, biyokütle atıkların en iyi şekilde değerlendirilmesi gibi başlıca iki amaç vardır.

Genel olarak, odun ve diğer biyokütle maddelerin doğrudan değerlendirilmesinde, en basit ve en iyi bilinen yöntem doğrudan yakmadır; ayrıca, piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma yöntemleri de önemli yer tutar (Fengel ve Wegener, 1984).

3.2.1 Yakma

Yakma, kullanılan yakma sistemine göre farklı ürünler veren, doğrudan ısıtma işlemidir. Yakma işleminde, kül ve kükürt içerikleri oldukça düşük olduğundan, odun tercih edilir. Ürün olarak, su, karbondioksit ve gazı alınmış katı ele geçer. Farklı ağaç parçalarından elde edilen kabukların kalorifik değeri, odunun kalorifik değerinden biraz daha yüksektir. Buna bağlı olarak, yakma işlemleri için kullanılan odunun önemli oranda kabuk içermesi istenir. Kalorifik değerlerin belirlenmesinde, yakılan hammaddenin su içeriği ve parçacık boyutu yanısıra, ekstraktif madde ve kül içeriği de önemlidir. Kuru odunun ısı değeri yaklaşık olarak 19 MJ/kg'dır (Anderson ve Tillman, 1977; Fengel ve Wegener, 1984).

3.2.2 Piroliz

Odunun pirolizi, havasız ya da oksijensiz ortamda, 500°C civarında sürdürülen bir ısı bozunma işlemidir. Biyokütle maddelerin ısı işlem karşısında gösterdikleri değişimler,

200°C civarında başlar; 200-270°C arasında ekstraktif maddeler ve hemiselüloz bozunur, 280-350°C arasında ise selüloz bozunur; bu sıcaklık aralığında lignin bozunmaya başlar ve bozunması sıcaklıkla artar. 310°C üzerinde lignindeki bozunma hızlanır ve 500°C üzerinde gazlaşma meydana gelir (Fengel ve Wegener, 1984; Raveendron vd., 1996).

Piroliz sonucunda, genel olarak katı ürünler ve uçucu ürünler oluşur. Pirolizin en önemli ürünü, gazı alınmış katı olan odun kömürüdür. Diğer ürünler, gaz, katran, yağ ve alkoldür. Daha yüksek oksijen ve hidrojen içeriğinden dolayı, odun ve diğer lignoselülozik maddelerin sıvı ve gaz halindeki piroliz ürünleri, kömürün piroliz ürünlerinden daha fazladır. Odunun pirolizinden elde edilen odun gazı, karbondioksit, karbonmonoksit, hidrojen, metan ve daha az miktarda diğer hidrokarbonları içerir ve kalorifik değeri yaklaşık 8,9 MJ/m³'tür.

3.2.3 Gazlaştırma

Odunun gazlaştırılması, yaklaşık 1000°C'da, odun gazı elde etmek amacıyla sürdürülür. Gazlaştırma işlemi, hava ya da oksijen ortamında pirolitik bir işlem olarak gerçekleştirilir. Saf oksijen ve kızgın buhar ortamında sürdürülen gazlaştırma işleminden elde edilen ve su gazı olarak bilinen ürün, karbonmonoksit (%40), hidrojen (%24-62) ve düşük miktarda azot içerir. Kalorifik değeri yaklaşık 11 MJ/m³'tür. Su gazı, enerji elde etmek amacıyla kullanılır ve hidrojenle zenginleştirilerek karbonmonoksit ve hidrojenden oluşan sentez gazına dönüştürülür. Sentez gazı yüksek sıcaklık (450°C) ve basınçlarda (200 bar) katalizör varlığında metanole dönüştürülür. Metanolün yüksek verimle elde edilmesi için, odun türevli sentez gazının yüksek saflık derecesinde ve CO/H₂ oranının ise, 1/2 olması gereklidir.

Hava ortamında yapılan gazlaştırma işleminde, jeneratör gazı (hava gazı) elde edilir. Bu gaz karbonmonoksit (%22-30), karbondioksit (%6-9), metan (%3-5) ve hidrojen (%8-10) yanında, %50'ye yakın azot içerir. Kalorifik değeri yaklaşık 5,2 MJ/m³'tür ve düşük enerji gerektiren sistemlerde kullanılır (Fengel ve Wegener, 1984).

3.2.4 Sıvılaştırma

Yüksek dereceli yağların (fenoller, hidrokarbonlar, vs.) yüksek verimlerle eldesi için uygulanan bir ısıtım işlem yöntemi olan sıvılaştırmanın biyokütlesel atıklara da uygulanabilme olanakları araştırılmıştır. Bu tip çalışmalar sırasında, sadece biyokütlenin değil, onları meydana getiren bileşenlerin de sistemli olarak denenmesiyle, lignoselülozik maddelerin bileşenlerinin sıvılaştırma sırasındaki davranışlarının ve reaksiyon mekanizmalarının daha iyi anlaşılmasına çalışılmıştır (Miller ve Fellows, 1985).

Sıvılaştırma işleminin odun ve odunsu maddelere uygulanmasının amacı, yüksek moleküler ağırlıklı hidrokarbonlar, fenoller, yağlar ve gaz ürünler elde etmektir. Bu amaçla yapılan bazı araştırma çalışmalarında (Fengel ve Wegener, 1984), çözücü olarak su ya da petrol kullanılmıştır. Deneyler 250-400°C sıcaklıklarda, 280 bar'a yakın (hidrojen veya karbonmonoksit) basınçlarda, sodyum karbonat ya da raney-nikel katalizörü varlığında gerçekleştirilmiştir. Meier vd. (1986), yağ elde etmek amacıyla, değişik lignoselülozik maddeleri sulu fazda ve katalizör varlığında, sabit reaksiyon koşullarında (375°C ve 60 bar), doğrudan sıvılaştırma işlemlerine tabi tutmuşlardır. Ayrıca, odun ve diğer lignoselülozik atık maddelerle yapılan sıvılaştırma çalışmaları sonucunda, biyokütlenin yağ veriminin %20-53 arasında olduğunu belirtmişlerdir.

4. KÖMÜRÜN ATIK MADDELERLE ORTAK SIVILAŞTIRILMASI

Dünyada giderek artan çevre kirliliği canlıların yaşamsal faaliyetlerini tehdit eder düzeye yaklaştıkça, araştırmacılar, kirliliğin azaltılması yönündeki çalışmalara ağırlık vermektedir. Özellikle gelişmiş ülkelerde, bu yöndeki araştırmaları desteklemek amacıyla, finans kaynakları oluşturulmaktadır. Dolayısıyla, çevre kirliliğine neden olan yenilenebilir atıkların özellikle enerji üretimi açısından geri kazanımı da önem kazanmaktadır. Yakın bir gelecekte dünyadaki toplam enerji tüketiminin yaklaşık %10'unun yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanacağı tahmin edilmektedir (Yıldırım ve Göllü, 1998).

Son yıllarda, petrol ve doğal gazın yerini alabilecek ürünlerin elde edilmesi için, mevcut teknolojilerle kömür, sıvılaştırma ya da gazlaştırma işlemlerine tabi tutulmaktadır. Ancak, kömürün sıvılaştırılması veya gazlaştırılması, bugünkü petrol fiyatları ile karşılaştırıldığında ekonomik sayılmamaktadır. Bununla beraber, kömürün atık maddelerle ortak işlenmesi, petrol türevi kimyasal maddelerin ve sıvı yakıtların üretimine alternatif yöntem olarak düşünülmektedir (Anderson, 1995; Huffman, 1996; Huffman vd., 1995a,b; Jung vd., 1994; Mastral vd., 1997a; Schobert, 1987).

Yenilenebilir katı atıkların geri kazanılması ve onlardan enerji elde edilmesi amacı ile, katı atıkların kömürle ortak işlenmesi ve elde edilen ürünlerin değerlendirilmesi yönünde birçok çalışmalar yapılmaktadır. Bu şekilde, kömürün atık maddelerle ortak işlenmesinde, hidrojen ucuz bir kaynaktan elde edilebilir ve çevre kirliliği bakımından önemli bir sorun oluşturan atıklar geri döndürülerek değerlendirilebilir.

Sıvılaştırma proseslerinde en pahalı kademenin kömüre hidrojen ilavesi olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, hidrojenin atık polietilen, polistiren ve plastik karışımları, atık lastikler, atık yağlama yağları, petrol türevi ağır maddeler, atık lignoselülozik ve biyokütlesel maddeler gibi atıklardan elde edilmesinin, sıvılaştırma işlemlerini ekonomik yönden olumlu etkileyebileceği düşünülmektedir (Anderson vd., 1995; Jung vd., 1993; Mastral vd., 1995; Orr vd., 1995; Tarrer vd., 1994).

4.1 Kömürün Atık Plastik, Atık Lastik, Atık Yağlama Yağları ve Petrol Türevi Ağır Maddeler ile Ortak İşlenmesi

Bu konuda yapılan pek çok çalışma arasında, Anderson vd. (1995), Utah Blind Canyon bitümlü kömürünü, atık polietilen ve atık polistiren ile 350°C ve 400°C sıcaklıkta akışkan yataklı bir reaktörde yaklaşık 140 bar hidrojen atmosferinde ortak işleme tabi tutmuşlardır. Polietilen/kömür karışımının ortak işleme sıvılaştırılmasında en yüksek verimleri 400°C sıcaklıkta elde etmelerine karşın, polistiren/kömür karışımı için en yüksek verimleri 300°C'da elde etmişlerdir. Palmer vd. (1995) polietilen gibi plastik atıkların kömürün parçalanmasını kolaylaştırdığını, Orr vd. (1995) ise az miktarda polistiren içeren plastik karışımlarının ortak işlem sıvı verimi üzerinde sinerjik etki gösterdiğini belirtmişlerdir.

Kömürün atık lastiklerle ortak işlenmesi yönünde yapılan bir çalışmada, tetralin varlığında, sıvılaştırma ortamına eşit miktarlarda kömür ve lastik kauçuğu konulmuş; elde edilen sonuçlardan, ortamdaki lastik kauçuğunun etkisiyle, kömür dönüşümünün %37'den %50'ye yükseldiği görülmüştür (Zhenyu, vd., 1994). Başka bir çalışmada, stiren-bütadien kauçuğu ve polibütadien içeren lastik karışımları ile deneyler gerçekleştirilmiştir (Mastral vd., 1996). Deneylerde hidrojenasyon proseslerinde yüksek dönüşümler veren kömürler kullanılmıştır. Stiren-bütadien kauçuğunun ortama ilavesinin daima pozitif etki gösterdiği, buna karşın bütadienin aromatik yapı içermemesinden dolayı daha az etkili olduğu bulunmuştur. Diğer bir çalışmada ise atık lastiklerin iyi hidrojen verme kapasitesine sahip oldukları belirtilmiştir (Curtis vd., 1994; İbrahim ve Seehra, 1993).

Atık yağlama yağları gibi hidrojen zengin maddelerin kömürle birlikte sıvılaştırılmasında, sıvı ürünlerin verim ve kalitelerinin arttığı gözlenmiştir (Huggins vd., 1994). Ayrıca, atık yağların ön hidroparçalama işlemine tabi tutulmasıyla hidrojen zengin yağ ürünler elde edilmiştir. Dönüşüm ve seçicilikte ise artış sağlanmıştır (Tarrer vd., 1994).

Kömür sıvılaştırma işlemlerinde, değerlendirilemeyen ağır petroler ve bunların distilasyon artığı ürünlerinin bir çözücü gibi kullanımları söz konusudur. Proses çözücüsünün reaksiyon ürünlerinden ayrılarak geri döndürülmesi yüksek maliyet gerektirdiğinden,

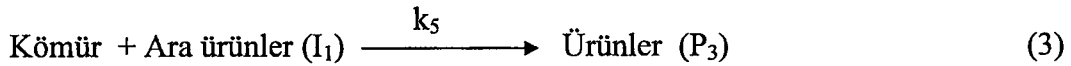
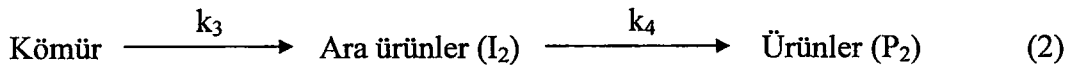
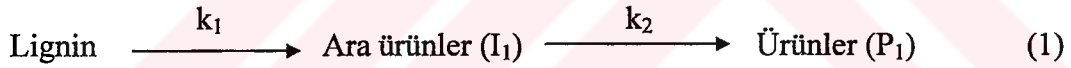
çözücü olarak ağır maddelerin kullanılması sıvılaştırma proseslerinde maliyeti düşürür. Ancak, bu tip petrol türevi çözücüler, kömür sıvılaştırma işlemleri için zayıf çözücülerdir. Yapılan araştırmalar, moleküler hidrojenin ya da hidrojen veren çözücülerin ortak işlemle sıvılaştırma ortamında bulunmasının gerekliliğini ortaya koymuştur. Tetrahidrokinolin, dehidrofenantren ve tetralin gibi hidrojen veren çözücülerle hidrojen ve azot atmosferinde yapılan ortak sıvılaştırma çalışmalarında, dönüşümlerin, dehidrofenantren>tetrahidrokinolin>tetralin sırasında artış gösterdiği belirlenmiştir (Curtis vd., 1987).

4.2 Kömürün Lignoselülozik ve Biyokütlesel Atıklarla Ortak İşlenmesi

Yenilenebilir biyokütlesel atıkların dünya genelindeki yaygın dağılımını ve potansiyelini gören araştırmacılar, bu maddelerin geri kazanılarak değerlendirilmesi yönündeki çalışmalara ağırlık vermişlerdir. Kimyasal yapıları bu maddelerin enerji kaynağı olarak düşünölmelerine yol açmıştır (El-Gayar ve McAuliffe, 1997; Jung vd., 1993). Stiller vd. (1996) göre, ideal bir ortak sıvılaştırma ajanı, bol miktarda bulunmalı, atılamayacak kadar değerli olmalı ve serbest radikallere hidrojen vererek, onları kararlı hale getirecek özelliklere sahip olmalıdır. Biyokütlesel ve lignoselülozik atık maddelerin kömürün sıvı yakıtlara dönüşüm işlemlerinde ortak sıvılaştırma ajanı olarak kullanılabileceği, pahalı bir çözücünün yerini alabilecek özellikleri taşıyabileceği ve dolayısıyla kömür sıvılaştırma işlemlerini ekonomik yönden olumlu etkileyebileceği belirtilmiştir.

Son yıllarda, kömürün, lignin ve lignin türevli maddelerle, atık kağıtla ve odunsu maddelerle ortak işlenmesi yönündeki çalışmalar önem kazanmıştır. Coughlin ve Davoudzadeh (1986), ortak sıvılaştırma çalışmalarında kağıt endüstrisi yan ürünü olan sülfite lignini kullanmışlardır. 300°C'da kömürün yalnızca %5'inin sıvılaştığını; aynı sıcaklıkta ortama lignin ilave edildiği zaman kömürün organik kısmının yaklaşık %43'ünün sıvılaştığını ve dönüşümde bir artışın olduğunu saptamışlardır. Ancak, dönüşümdeki bu artışın ilave edilen ligninin kömür dönüşümü üzerindeki etkisinden mi, yoksa kömürün lignin dönüşümü üzerindeki etkisinden mi kaynaklandığı kesin olarak açıklanamamıştır. Ancak, araştırmacılar, ligninin kömür dönüşümü üzerindeki etkisinin daha önemli olduğuna inanmışlardır. Altieri ve Coughlin (1987), kömür tek başına

sıvılaştırıldığında elde edilen sıvılaştırma ürünlerinde azotun bulunmadığını; ligninle ortak sıvılaştırıldığında ise, sıvılaştırma ürünlerinde azotun bulunmasından, ligninin kömürü daha fazla polimerizasyona götürdüğü sonucunu çıkarmışlardır. Sato vd. (1989), Coughlin ve Davoudzadeh'in (1986) sonuçlarına karşı, sinerjik etkinin 300°C'da değil, 380°C'da olduğunu bulmuşlardır. 300°C'da etkinin negatif yönde olduğunu belirterek, sıcaklığın sıvılaştırma ürünleri üzerindeki etkisinin oldukça kuvvetli olduğunu saptamışlardır. 325°C ve 425°C sıcaklık aralığında ve yaklaşık 100 bar hidrojen basıncında (soğuk basınç) gerçekleştirilen başka bir çalışmada, Lalvani vd. (1991a) kömür sıvılaştırma ortamına ilave edilen ligninin sinerjik bir etki yarattığını ve kömürden elde edilen sıvı ürünlerin verimini ve kalitesini önemli ölçüde yükselttiğini saptamışlardır. 325°C sıcaklıkta kömüre ilave edilen ligninin etkisinin düşük olduğunu, daha yüksek sıcaklıklarda ise daha büyük bir etki saptadıklarını belirtmişlerdir. 400°C'da kömür tek başına sıvılaştırıldığında dönüşümün %71'de kaldığını; ortak işleme tabi tutulduğunda, ligninin tamamen dönüştüğünü kabul ederek kömür dönüşümünün %86'ya yükseldiğini belirtmişlerdir. 375-400°C sıcaklık aralığında, sıvılaştırma ortamına ilave edilen ligninin, kömür dönüşümü üzerinde sıcaklığa bağımlılığı oldukça yüksek olan önemli bir etkiye sahip olduğunu saptamışlardır. Lalvani vd. (1991b), lignin eklenmesinden kaynaklanan kömür dönüşümündeki artışı açıklamak için, aşağıdaki reaksiyon mekanizmasını önermişlerdir;



İlk iki reaksiyonun, kömürün ve ligninin, ayrı ayrı depolimerizasyona uğratıldıkları zaman meydana geldiği varsayılır. Kömüre lignin ilave edildiği zaman (1) nolu reaksiyonda oluşan ara ürünlerin (3) nolu reaksiyon gereği kömürü daha ileri derecede depolimerizasyona götürdüğü, kömür dönüşüm hızındaki artışın (3) nolu reaksiyondan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Dolayısıyla kömür dönüşümündeki artış, (1) nolu reaksiyonun ara ürünlerinin, kömürün tek başına tetralin varlığında reaksiyona girdiği zaman reaktif olmayan kömür bölgeleriyle tepkimeye girmesiyle mümkün olmaktadır.

(1) nolu reaksiyonun oluşum hızı sıcaklıkla artar. Bu yüzden, reaksiyon sıcaklığı arttığı zaman, lignin dönüşümüne bağlı olarak, kömür dönüşümünde de artış gözlenmesi beklenmektedir. Ancak, Akash vd. (1992), daha yüksek sıcaklıklarda kömür dönüşümündeki artışta kararlı bir azalma olduğunu saptamışlardır. Ayrıca, kömür/lignin karışımından elde edilen sıvı ürünlerin kaynama noktası aralığının, kömür ve ligninden ayrı ayrı elde edilen ürünlerin kaynama noktası değerlerinin aritmetik ortalamalarından daha düşük olduğunu saptamışlardır. Kim vd. (1993), kömüre ilave edilen ligninin yalnızca sıvı ürün kalitesini arttırmakla kalmadığını, aynı zamanda, preasfalten kesirlerinin kararlılığını ve kaynama noktası dağılımını da arttırdığını gözlemlemişlerdir.

Akash vd. (1994), gazete kağıdından elde edilen lignini Illinois kömürü ile ortak sıvılaştırmaya tabi tutmuşlardır. Kömür/lignin karışımının toplam dönüşümü, ligninin tek başına sıvılaştırmadan elde edilen toplam dönüşümden daha düşük bulunmuştur. Kömür dönüşümündeki artış ise 10 bar basınçta (soğuk) 300°C'da %50 iken, 325°C'de %90 olarak hesaplanmıştır. Artışın sıcaklığın fonksiyonu olduğu belirtilmiştir; ancak, daha yüksek sıcaklıklarda azalma görülmüştür. Ayrıca, 375°C sıcaklıkta elde edilen sıvı ürünlerin, 325°C'da elde edilen sıvı ürünlerden daha az miktarda düşük kaynama noktasına sahip kesirler içerdiği belirtilmiştir. Bir başka çalışmada, Sivakumar vd. (1996a; 1996b), düşük ranka sahip Wyodak kömürünü tetralin varlığında adi kopye kağıdı ile ortak sıvılaştırmaya tabi tutmuş, 325°C'da kağıdın ortamda bulunmasının, sıvılaştırma verimi üzerindeki etkisinin düşük olduğunu bulmuşlardır. Jung vd. (1993), H₂/tetralin/Mo sisteminde, sıvılaştırma ortamına ilave edilen kağıdın, kömür dönüşümünü arttırdığı, ancak ürün kalitesi üzerinde görünür bir etki yaratmadığını belirtmişlerdir. CO/H₂O/alkali sisteminde ise, kömür dönüşümünün az olduğu, ancak ürün kalitesinin önemli ölçüde yükseldiğini saptamışlardır.

Diğer bir çalışmada, Stiller vd. (1995), kömürü, ortak sıvılaştırma ajanı olarak kullanılan odun talaşı ile, 350°C ve 70 bar basınçta reaksiyona sokmuşlardır. Elde edilen sonuçlara göre, talaşın tek başına sıvılaştırma verimleri, kömürün tek başına sıvılaştırma verimlerine göre oldukça yüksek bulunmuştur. Ortamda tetralin bulunduğu zaman, ortak sıvılaştırma sonuçları, talaşın tek başına sıvılaştırma sonuçlarından, özellikle asfalten ve preasfalten verimleri bakımından yüksek; ancak, yağ+gaz verimleri açısından daha düşük

bulunmuştur. Buna karşın, kömürün tek başına sıvılaştırma sonuçları ile karşılaştırıldığında, asfalten+preasfalten verimi daha düşük, yağ+gaz verimi daha yüksek bulunmuştur. Ortamda tetralin bulunmadığı zaman, asfalten+preasfalten verimindeki düşüşe karşın yağ+gaz veriminde bir artış saptanmıştır. Odun talaşının, asfaltenlerin yağa dönüşümünü katalizlediğini ya da düşük molekül ağırlıklı radikalleri kararlı hale getirdiğini ve yağ derecesindeki bileşenlerin birleşerek asfaltenik bileşikler oluşturmasını engellediğini vurgulamışlardır. Ayrıca, odun talaşının, sıvılaştırma şartları altında katalizörden ziyade çözücü gibi hareket ettiğini; aynı zamanda ortamda tetralin gibi çok etkili bir çözücü olduğu zaman odun talaşının etkisinin düşük kaldığını belirtmişlerdir. Stiller vd. (1996), elde ettikleri sonuçlardan, 5 ml tetralinin yerini 3 gr odun talaşının tutabileceğini, bu durumun ise ekonomik açıdan önemli olduğunu vurgulamışlardır.

Coughlin ve Davoudzadeh (1986), kömürü lignin türevi sıvılarla reaksiyona tabi tutmuşlardır. 300°C'da lignin türevi sıvıların etkisinin olmadığını görmüşlerdir. Benzer şekilde, Lalvani vd. (1991b), kömürün lignin türevi sıvılarla reaksiyona sokulduğunda, 350°C'da kömürün dönüşümünde bir artış elde edilmediğini; ancak, 375°C'da önemli ölçüde bir artış olduğunu gözlemlemişlerdir.

Kaynaklardan elde edilen sonuçlar incelendiğinde, deneysel sonuçların, deneysel şartlara ve kullanılan maddelerin özelliklerine göre çok değiştiği görülebilir.

5. İSTATİSTİKSEL ANALİZ

İstatistik, verilerden sonuç çıkarma sanatı şeklinde tanımlanır (Siegel, 1988). İstatistiksel çalışmalarda, nümerik ölçümlere dayalı yöntemler teorik olarak geliştirilir ve uygulanır. İstatistiksel yöntemler, gözlemlerden bilgi edinmek ve onları temsil eden sayılardan doğru anlamlar çıkarmak amacıyla, biraraya getirilen verilerin analizinde kullanılır. Bu yöntemler, ayrıca, araştırma amaçlı çalışmalarda deneylerin planlanması ve tasarlanmasında da uygulanır.

Bu yüzyılın başlarına kadar nüfusun belirlenmesi, genetik ve astronomi gibi özel alanlar dışında geniş bir kullanımı görülmemişken, 1920'lerden itibaren, istatistiksel yöntemlerin çeşitli alanlara uygulanması artış göstermiştir. İstatistiksel analiz bugün hemen hemen her dalda, özellikle biyoloji, fizik, kimya, mühendislik, ekonomi, endüstriyel çalışmalar, tıbbi araştırmalar, meteoroloji, astronomi, psikoloji, sosyoloji, tarım ve ulaşımda, oldukça geniş bir uygulama alanı bulmaktadır (Wine, 1966).

5.1 Deneysel Tasarım

İstatistik analizde ilk ve en önemli adım deneysel tasarımıdır. Deneysel tasarım, deney sonuçlarının geçerliliğini ve deneysel parametrelerin sonuçlar üzerindeki etkilerinin olabildiğince hassas olarak kestirilmesini sağlayacak en az sayıda deneyin nasıl yapılacağına ışık tutar. Deneysel tasarımıda, etkili olacağı düşünülen faktörler belirli bir plân çerçevesinde değiştirilerek, bir proses hakkında pek çok bilgi edinilebilir. Ayrıca, bu faktörlerin etkisine göre, proste yapılması gereken değişikliklerin nasıl yapılacağı araştırılır (Hogg ve Ledolter, 1989).

Deneysel tasarım, herhangi bir model yaklaşımı için parametrelerin belirlenmesine; aynı zamanda, gereken tüm parametreler için kestirimler yapılmasına, mümkün olduğunca az deney yapılmasına ve modelin uygunluğunun test edilmesine izin verir. Deneysel tasarımların başlangıç noktası, daha sonraki çalışmalara temel oluşturacak verilerin önceki gözlemlerden sağlanmasıdır (Cochran ve Cox, 1957; Morgan, 1991).

Deney yapan araştırmacılar, zaman, para ve malzemenin olabildiğince en alt düzeyde kullanılmasını; buna karşın, mümkün olabilen en üst düzeyde ve en az hata ile, en iyi verimi elde etmek isterler. Buna bağlı olarak, her deneyde sözkonusu olan riskleri minimize etmek ve çalışma etkinliğini arttırmak için, istatistiksel tekniklere başvurulur. Kempthorne (1952)'a göre, istatistiksel olarak tasarlanmış bir deneysel çalışma genel olarak,

- problemin tanımı,
 - hipotezlerin oluşturulması,
 - deneysel teknik ve tasarımların belirlenmesi,
 - deneylerin yapılması için yeterli bilgi ve kaynakların sağlanması,
 - bütün yöntemler için gereken şartların ve istatistiksel yöntemlerden hareketle deneysel planın hazırlanması,
 - deneylerin yapılması,
 - istatistiksel tekniklerin deneysel sonuçlara uygulanması,
 - elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde herhangi bir niceliğin temel alınması,
 - benzer problemlerin incelenmesi ve tüm sonuçların toplu olarak değerlendirilmesi
- gibi adımlardan oluşur. İstatistiksel olarak tasarlanmış deneylerin, laboratuvar ve zaman açısından karşılaştırıldığında, yaklaşık on misli kazanç sağladığı belirtilir (Hogg ve Ledolter, 1989).

5.2 Cevap Yüzeylerine Yaklaşımda Temel İlişkilerin Kurulması

Deneysel tasarımın ilk kademesinde, deneyin sonucunu doğrudan etkileyebilen herhangi bir değişken için kullanılan *faktör* kavramı ortaya çıkar. Faktörlerin şiddetini belirleyen değerlere *seviye*, faktör seviyelerinin özel birleşimlerine *işlem* ve herbir deneysel adımdan elde edilen sonuca ise *etki* denir (Morgan, 1991).

Fiziksel, kimyasal ya da biyolojik sistemler incelenirken, bir ürünün verimi ya da verim %'si, saflığı, viskozitesi gibi bir y cevabının beklenen ortalama değeri, sıcaklık (x_1), basınç (x_2) gibi parametreler (x_i) ile ilişkilendirilen ve cevap yüzeyi olarak tanımlanan, $E(y) = f(x_1, x_2, x_3, x_4, \dots, x_k)$ şeklinde fonksiyonel bağıntılarla açıklanır. Bu parametrelerin (faktörlerin) gerçek nümerik ölçümleri yapılırken bunların kodlanmasıyla

işlem kolaylaştırılır. Merkez noktalar temel alınarak, belirli aralıkta gerçekleştirilecek denemeler için, kodlama işlemi aşağıdaki gibi yapılır (Box ve Draper, 1987; Cochran ve Cox, 1957; Morgan, 1991):

$$x_i = \frac{p_i - p_{i0}}{r_i} \quad (5.1)$$

Burada,

x_i : parametrenin kodlanmış seviye değeri,

p_i : parametrenin çalışma değeri,

p_{i0} : parametrenin merkez nokta değeri,

r_i : parametrenin çalışma aralığının seviye aralığı sayısına eşit olarak bölünmesi sonunda bulunan değer.

Faktöryel deneylerin sonuçları faktörün doğasına bağlıdır. Dolayısıyla, deneysel parametrelerin seçimi oldukça önemlidir. Sıcaklık, basınç, zaman gibi nicel değişken olan faktörlerin seviyelerinin fonksiyonu (Y cevap yüzeyi) polinomal yaklaşımlarla kolaylıkla fit edilebilir ve bu durum büyük avantajlar sağlar (Cochran ve Cox, 1957). Herhangi bir n gözlemi için, cevap yüzeyi şöyle ifade edilebilir:

$$Y_n = \phi(x_{1n}, x_{2n}, \dots, x_{kn}) + \varepsilon_n \quad (5.2)$$

Burada,

n = gözlem nosu,

x_{in} = i. faktörün n. gözlemi,

ϕ = cevap yüzeyi fonksiyonu,

ε_n = n gözlemindeki deneysel hata.

ϕ cevap yüzeyi fonksiyonunun matematiksel yapısı bilinmiyorsa, deneysel bölge içinde birinci ve ikinci dereceden polinomlar denenerek istenilen şekilde yaklaşımlar sağlanabilir. x değişkenlerinin herbir seviyesine karşın ϕ cevap yüzeyi fonksiyonunu maksimize edecek

polinomlar aranır. Bu polinomlar, matematiksel modeli bulmada büyük kolaylık sağlar (Cochran ve Cox, 1957).

5.3 Deneysel Tasarım Yönteminin Belirlenmesi

Kimya endüstrisinde deneysel tasarım, özellikle proses değişkenleri incelenerek bunların ürün verimini nasıl etkilediğini bulmak amacıyla uygulanır. Deneysel tasarımda pek çok sayıda olmalarına rağmen, yöntemler temel olarak üç grup altında toplanabilirler (Box ve Draper, 1987; Hogg ve Ledolter, 1989; Perry ve Chilton, 1973):

- Faktöryel tasarım,
- Kısmi (kesirli) faktöryel tasarım,
- Box-Wilson tasarımı.

5.3.1 Faktöryel tasarım

Bir faktörün diğer bir faktörün farklı seviyeleri üzerinde test edildiği deneyler, *faktöryel deneyler* olarak tanımlanırlar. Faktörlerin birebir olarak incelendiği faktöryel tasarımlar, herbir k faktörü için yüksek seviyeye (+) ve düşük seviyeye (-) karşılık gelen işlemlerden oluşur. Denemeler bu faktörlerin olası bütün birleşimleriyle gerçekleştirilir (Box ve Draper, 1987; Cochran ve Cox, 1957; Morgan, 1991). Herbir faktörün sonuçlar üzerindeki etkisi kolaylıkla görülebileceğinden, faktöryel tasarım en basit deneysel tasarım yöntemi olarak bilinir. Faktöryel deneysel tasarımların dezavantajı, k faktör sayısı arttıkça temel etkilerin ve etkileşimlerin tamamını kestirebilmek için gereken deney sayısının hızla artmasıdır. 2 seviyeli faktöryel tasarımlarda yapılması gereken deney sayısı, 2^k olarak belirlenir. Örneğin, 5 faktörlü bir deney için yapılması gereken deney sayısı $2^5=32$ dir.

5.3.2 Kısmi faktöryel tasarım

Birçok deneysel şartlar için, temel etkilerin iki faktörlü etkileşimlerden daha geniş bir aralıkta taranması gerekli olabilir. Faktör sayısı arttıkça deneysel hata artabileceğinden, bu durum daha da önem kazanır. Faktöryel tasarımlardaki yüksek derecede etkileşimler ihmal

edilerek deneysel çalışmanın kısmi kullanımının sözkonusu olduğu durumlarda, kısmi (kesirli) faktöryel tasarımlardan yararlanılır. Kısmi faktöryel tasarımların en önemli avantajı, fazla sayıdaki faktörlerin etkilerinin birkaç çalışmayla incelenebilmesidir. İkinci, üçüncü ve daha yüksek dereceli etkileşimlerin sıfıra yakın olduğu kabul edildiği için, atılan faktörlerden geriye kalan temel etkiler daha büyük etkiye sahip olurlar. Örneğin, iki seviyeli 5 faktörlü bir deneysel tasarımda $2^5 (=32)$ deney gerekirken, kısmi faktöryel tasarımda herbiri iki seviyede $(1/2) \cdot 2^5 = 2^{-1} \cdot 2^5 = 2^4 = 16$ deney gerekir (Box ve Draper, 1987; Cochran ve Cox, 1957; Morgan, 1991).

5.3.3 Box-Wilson tasarımı

Bu tasarımda, işlemin matematiksel modeli için temel oluşturan bir dizi deney geliştirilir. Az sayıda deney gerektirdiğinden, kompleks durumlara uygulanabildiğinden ve özellikle endüstriyel problemlerde kolaylık sağladığından, Box-Wilson tasarımları rahatlıkla kullanılabilir. Deneyler yapılarak elde edilen sonuçlar, regresyon analizi yöntemleri ile bir regresyon fonksiyonuna indirgenir. İki faktörlü bir sistem için model,

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_{11} + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{22} x_{22} \quad (5.3)$$

şeklinde önerilir. Genelde, cevap fonksiyonu olarak adlandırılan bu model, β_0 sabiti yanısıra, üç tipte terim içerir:

- Her faktöre ait lineer terimler : $x_1, x_2, \dots, x_k$
- Her faktöre ait kareli terimler : $x_{11}, x_{22}, \dots, x_{kk}$
- Her çift faktör için birinci dereceden etkileşim terimleri ya da çapraz çarpanlar
: $x_1 x_2, x_2 x_3, \dots, x_{k-1} x_k$

Box-Wilson deneysel tasarımları, eksenel, faktöryel ve merkez noktalar olmak üzere, üç tipte kombinasyon içerir. Eksenel noktalarda, bir faktör en yüksek ve en düşük seviyede iken, diğer faktörler merkez nokta seviyesindedir. Faktöryel noktalar tüm birleşimleri ara seviyede kabul eder. Merkez nokta, her bir faktör için orta seviyede bir denemedir ve deneysel hataların hesaplanması için 3-5 kez tekrarlanabilir. Bu kurallar çerçevesinde herhangi bir faktör sayısı için tasarım yapılabilir. Deneyler tamamlandıktan sonra,

katsayılarını belirlemek için regresyon analizi yapılır (Hogg ve Ledolter, 1989; Morgan, 1991; Perry ve Chilton, 1973). Model geliştirildikten sonra, anlam çıkarmak amacıyla, varyans analizi yapılır.

5.4 Merkezi Bileşik Tasarım

Box-Wilson tasarımı olarak da bilinen Merkezi bileşik (central composite) tasarımı oluşturmak için, mümkün olabilen tüm birleşimlerin tarandığı 2^k faktöryel tasarımlara her bir faktör için en yüksek ve en düşük seviyelerde (diğer noktalar merkez nokta olmak üzere) deneysel değerlerin tarandığı eksenel yönde tasarım noktaları eklenmektedir (Hogg ve Ledolter, 1989; Morgan, 1991). Bu tasarım çok fazla sayıda deneysel çalışmalar gerektirmediğinden kullanışlıdır. Bu tasarım yönteminde iki seviyeli tam faktöryel tasarımlar temel alınmaktadır. Bu yüzden, k faktör sayısı olmak üzere, en az 2^k+2k+1 deney gerektirir. Merkez noktada tekrarlanabilen deney sayısı n_1 ise, toplam deney sayısı 2^k+2k+n_1 olacaktır (Morgan, 1991).

$$Y_j = \beta_0 + \beta_1 x_{1j} + \beta_{11} x_{1j}^2 + \beta_2 x_{2j} + \beta_{22} x_{2j}^2 + \beta_{12} x_{1j} x_{2j} + \varepsilon_j \quad (5.4)$$

şeklindeki ikinci dereceden cevap yüzeyini veren bu tasarımlarda, faktörler en az üç seviyede [düşük (-1), orta (0), yüksek (+1)] seçilir. Merkezi bileşik tasarımlar cevap yüzeyini faktörlerin temel etkileri ve birbirleriyle olan etkileşimleri yönünden tanımlayabildiklerinden, deneysel noktalar kolaylıkla tekrarlanabilir (Cochran ve Cox, 1957). İki veya daha fazla faktörün cevap yüzeyi üzerindeki etkilerini aynı anda araştırabilen merkezi bileşik tasarımlar, geometrilerinden dolayı (noktaların merkezden olan uzaklıkları aynı) dönebilirlik özelliklerine sahiptirler. Dönebilirlik özellikleri sayesinde standart hatanın her noktada aynı olması sağlanabilir (Morgan, 1991).

5.5 Regresyon Analizi

İstatistiksel analiz, özellikle regresyon analizi, araştırma alanı ne olursa olsun hemen her araştırmacı tarafından kullanılan bir araçtır. Regresyon analizleri, elde edilen verilerin olaylara katılım şeklini araştırma yöntemi olarak tanımlanmıştır (Graybill ve Iyer, 1994).

Araştırmacı önce regresyon denkleminde ulaşmaya çalışır, sonra bu denklemi çeşitli yönlerden incelemeye tabi tutar (Serper, 1986).

Deneysel verilerin yorumlanması amacıyla geliştirilen modellere, riskler yok edilerek matematiksel yaklaşımlar yapılır. Nicel ya da nitel deneysel sonuçların ortaya çıkmasında birçok etken rol oynar. Herhangi bir bağımlı değişken (y), pek çok bağımsız değişkenin (x) fonksiyonu olarak, $y = f(x_1, x_2, \dots, x_k)$ şeklinde ifade edilebilir. Değişkenler arasında bir ilişkinin olduğu tahmin edildiğinde, bu ilişkiyi en iyi biçimde ifade edebilen matematiksel denklemler kurulabilir. Bu matematiksel denklemler iki değişkenli doğrusal bir denklem olabileceği gibi, iki ya da daha çok sayıda değişken içeren polinomal fonksiyonlar şeklinde de olabilir. İlişkinin matematiksel bir fonksiyonla ifade edilmesi, değişkenlerin bağımlı veya bağımsız değişkenler olarak kabul edilmesi ile mümkündür. Sonuç niteliğinde olan değişken, bağımlı değişken; bağımlı değişkendeki değişikliklerin sebeplerini saptamak için ilişki kurulan değişken ise bağımsız değişken olarak kabul edilir (Köksal, 1995; Miller vd., 1990; Siegel, 1988; Şenocak, 1990). Bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiler araştırılırken, öncelikle bu ilişkinin gerçekten var olup olmadığı saptanır, daha sonra biçimi ve gücü değerlendirilir.

Regresyon analizinde, bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi ifade eden ve bu ilişkinin gücünü ve biçimini gösteren bir denklem sistemi oluşturulur. Ancak, regresyon analizi, ilişkinin kuvveti ve derecesi hakkında kesin bir bilgi sağlayamaz (Miller vd., 1990; Serper, 1986). Örneğin, k tane faktör için n tane deneyin yapıldığı kabul edilirse, elde edilen gözlem sonuçları $y_1, y_2, \dots, y_n$ olmak üzere;

$$\begin{aligned} y_1 &= \beta_1 x_{11} + \beta_2 x_{21} \dots \beta_k x_{k1} + \varepsilon_1 \\ y_2 &= \beta_1 x_{12} + \beta_2 x_{22} \dots \beta_k x_{k2} + \varepsilon_2 \\ &\vdots \\ y_n &= \beta_1 x_{1n} + \beta_2 x_{2n} \dots \beta_k x_{kn} + \varepsilon_n \end{aligned} \tag{5.5}$$

şeklinde ifade edilebilir. Bu denklemler matris halinde yazılırsa,

$$Y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix}_{n \times 1} \quad X = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{21} & \cdots & x_{k1} \\ x_{12} & x_{22} & \cdots & x_{k2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{1n} & x_{2n} & \cdots & x_{kn} \end{bmatrix}_{n \times k} \quad \beta = \begin{bmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \vdots \\ \beta_k \end{bmatrix}_{k \times 1} \quad \varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{bmatrix}_{n \times 1}$$

elde edilir. Bu matrislerden hareketle model denkleminin katsayıları,

$$\beta = (X' \cdot X)^{-1} \cdot X' \cdot Y \quad (5.6)$$

şeklinde bir ifadeden elde edilir (Box ve Draper, 1987; Miller vd., 1990; Morgan, 1991).

Burada,

X = Kodlanmış seviyeler matrisi,

$X' = X$ matrisinin transpozesi.

5.6 Model Denkleminin Kontrolü

Elde edilen regresyon model denkleminin ne kadar uygun olduğunu anlamak için, kalanların toplamı, korelasyon katsayısı, varyans analizi gibi bazı analizlerin uygulanması gereklidir (Box vd., 1978; Cochran ve Cox, 1957; Hogg ve Ledolter, 1989).

5.6.1 Kalanların toplamı

Deneyssel hata değerlerinin bağımsız olduğu iki değişkenli bir sistem için, gözlenen y_j değerleri ile model denkleminde elde edilen ilgili $\hat{y}_j$ değerleri arasındaki farkların toplamı,

$$\Sigma e_j = \Sigma(y_j - \hat{y}_j) = 0 \quad (5.7)$$

olmalıdır (Box ve Draper, 1987; Miller vd., 1990).

5.6.2 Korelasyon katsayısı

Korelasyon analizi ile, değişkenler arasında herhangi bir ilişkinin bulunup bulunmadığı saptanır ve derecesi belirlenir. Ancak, sebep-sonuç ilişkisi saptanamaz. Korelasyon katsayısı (R), modelden elde edilen değerlerin ($\hat{y}_j$) ve deneysel değerlerin (y_j), deneysel sonuçların ortalama değerden ($\bar{y}$) uzaklaşma derecesini verir ve

$$R^2 = \frac{\sum(\hat{y}_j - \bar{y})^2}{\sum(y_j - \bar{y})^2} \quad (5.8)$$

ifadesine bağlı olarak bulunur. R değeri +1 ile -1 arasında değişir. R'nin +1 değer alması, değişkenler arasında pozitif tam bir doğrusal ilişkinin varlığını ortaya koyar; -1 değer alması durumunda ise, negatif tam bir ilişki söz konusudur. R'nin sıfıra yaklaşması ilişkinin zayıfladığını gösterir. Ancak, unutulmaması gereken bir nokta, R katsayısının doğrusal bir ilişkinin göstergesi olduğudur. Aralarında çok güçlü bir eğrisel ilişkinin bulunduğu değişkenler arasında R katsayısı çok küçük çıkabilir. Bu yüzden, korelasyon katsayısının özellikle çok parametrelili ve çok seviyeli modeller için her zaman istenilen hassasiyeti veremeyeceği de gözönünde bulundurulmalıdır (Köksal, 1995; Miller vd., 1990; Serper, 1986).

5.6.3 Varyans analizi

İlk olarak Sir Ronald A. Fisher tarafından önerilen ve kısaca ANOVA analizi olarak bilinen varyans analizi, istatistiksel tekniklerin genel toplamıdır ve oldukça kapsamlıdır (Çizelge 5.1). ANOVA analizi özellikle çok parametrelili ve çok seviyeli modellerde varyans ölçümlerinde kullanılır (Miller vd., 1990) ve deneysel sonuçların tamamının toplu olarak yorumlanabilmesine olanak tanır.

Varyans analizi, nicel ölçümleri kapsayan deneysel verilerin analizi ve elde edilen model hakkında karar vermek için geliştirilmiş bir tekniktir. Özellikle faktöryel deneylerden elde edilen modeller varyans analizine tabi tutulur. Deneysel sonuçların toplam varyasyonu, gruplararası (model) faktör varyansı ve grup içi (kalan veya hata) faktör varyansı şeklinde varyanslara ayrılır (Çizelge 5.1). Diğer bir deyişle toplam varyans, model varyansı

Çizelge 5.1 Varyans (ANOVA) analizi (Cochran ve Cox, 1957; Draper ve Smith, 1981)

	KARELERİN TOPLAMI (SS)	SERBESTLİK DERECEİ (v)
REGRESYON (MODEL)	$\Sigma(\hat{y}_j - \bar{y})^2$	
i) Birinci dereceden terimler	$\sum_{i=1}^k \beta_i(iy)$	k
ii) İkinci dereceden terimler	$b_0(0y) + \sum_{i=1}^k \beta_{ii}(i^2y) + \sum_{i<j} \beta_{ij}(i^2y) - G^2/N$	$k(k+1)/2$
KALAN	$\Sigma(y_j - \hat{y}_j)^2$	
i) Uygunluk	çıkartma yoluyla bulunur	$n_2 - k(k+3)/2$
ii) Deneysel hata	$\Sigma(y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	$n_1 - 1$
TOPLAM	$\Sigma(y_j - \bar{y})^2$	$n_1 + n_2 - 1$

ile kalan varyansının toplamıdır (Box ve Draper, 1987; Box vd., 1978; Hogg ve Ledolter, 1989; Miller vd., 1990; Morgan, 1991).

Hata yapmanın maksimum olasılığı modelin önem seviyesini (anlamlılık düzeyini) belirler. Önem seviyesinin önceden istenilen değerde seçilmesi hatayı azaltma şansını verir. Anlamlılık düzeyi testleriyle modelin reddedilip edilmeyeceğine karar verilir. Anlamlılık düzeyi için %1 ve %5 seviyeleri özellikle benimsenir. Örneğin, %5 anlamlılık düzeyinin seçilmesi, kabul edilmesi gereken bir modelin %5 olasılıkla reddedilebileceğini; diğer bir deyişle, doğru bir kararın %95 güvenle verilmiş olmasından emin olunabileceği anlamını taşır (Miller vd., 1990; Serper, 1986).

Varyans analizinde, kurulan modele ait keyfi bir anlamlılık düzeyi seçilir, anlamlılık düzeylerine göre hazırlanmış F çizelgelerinde serbestlik derecelerinin kesişim noktasında bulunan F oranı değerleri ile kıyaslanır. F oranı (F bölünmesi) ilk defa Sir Ronald A. Fisher tarafından 1924 yılında geliştirilmiş ve soyadının baş harfiyle adlandırılmıştır.

F oranı, ANOVA çizelgesinde model varyansının hata varyansına oranını ifade eder. Modelin geçerli olması için $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ şartının sağlanması gerekir. $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ ise, model denkleminin sistemi tanımlamaya uygun olduğu düşünülür. $F_{\text{hesaplanan}} < \text{kritik } F_{\text{çizelge}}$ ise, anlamlılık düzeyi değiştirilir veya model denklemindeki bazı parametrelerin modelden çıkarılmasıyla, $F_{\text{hesaplanan}}$ 'nın değeri arttırılabilir. $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ şartı sağlanamıyor ise, model denklemi değiştirilir (Köksal, 1995; Baykul, 1996; Cochran ve Cox, 1957; Siegel, 1988).

5.7 Model Denkleminin Yorumlanması

Örneğin, iki değişkenli ikinci dereceden bir model denklemi, katsayı değerlerine bağlı olarak aşağıdaki ifade ile verilir:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 \quad (5.9)$$

Model denkleminde, cevap yüzeyi üzerinde kritik noktadan (optimum nokta) herhangi bir yönde uzaklaşmanın artış ya da azalış şeklindeki etkisi araştırılır. Bunun için yukarıdaki ifadenin türevi alınarak 0'a eşitlenir:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Y}{\partial x_1} &= \beta_1 + 2\beta_{11}x_1 + \beta_{12}x_2 = 0 \\ \frac{\partial Y}{\partial x_2} &= \beta_2 + 2\beta_{22}x_2 + \beta_{12}x_1 = 0 \end{aligned} \quad (5.10)$$

Dönüm noktası:

$$x_{1,0} = \frac{\beta_{12}\beta_2 - 2\beta_{22}\beta_1}{4\beta_{11}\beta_{22} - \beta_{12}^2}, \quad x_{2,0} = \frac{\beta_{12}\beta_1 - 2\beta_{11}\beta_2}{4\beta_{11}\beta_{22} - \beta_{12}^2}. \quad (5.11)$$

Yüzeyin dönüm noktasındaki doğasına karar vermek için, ikinci dereceden türevler araştırılır:

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial x_1^2} = 2\beta_{11} \quad \frac{\partial^2 Y}{\partial x_1 \partial x_2} = \beta_{12} \quad \frac{\partial^2 Y}{\partial x_2^2} = 2\beta_{22} \quad (5.12)$$

Bir fonksiyonun iki çözümü olduğunda; her ikisi negatif değerli ise bir maksimum noktasına, her ikisi pozitif değerli ise bir minimum noktasına, biri pozitif diğeri negatif değerli ise semer noktasına sahip olduğu bilgisi temelinde, model denkleminin optimum noktası aranır (Hogg ve Ledolter, 1989).



6. DENEYSEL ÇALIŞMA

6.1 Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada yapılan denemelerde, ülkemizdeki oldukça yüksek rezerv durumu (710 milyon ton) gözönüne alınarak seçilen Soma linyiti; ve biyokütlesel atık olarak, Seka (Dalaman) kağıt fabrikasından temin edilen odun talaşı kullanılmıştır. Soma linyiti ve odun talaşı, belirlenen oranlarda karıştırılarak, tetralin varlığında ve hidrojen gazı atmosferinde, sıvılaştırma işlemine tabi tutulmuştur.

6.1.1 Numunelerin hazırlanması

Bölge işletmelerinden temin edilen örnekler, parçacık boyutları linyit numunesi için 0,2 mm (60 mesh) ve daha küçük; talaş numunesi için ise 0,1-0,4 mm aralığında olacak şekilde hazırlanmıştır. Numuneler daha sonra 105°C'da vakum altında kurutulmuş ve cam şişelerde saklanmıştır.

6.1.2 Numunelerin kısa analizleri

6.1.2.1 Linyit analizleri

Orijinal nem yüzdesi, 105°C'da vakum altında tutulan 1 gram linyit numunesinde 2 saat sonunda meydana gelen ağırlık kaybından hesaplanmıştır.

Uçucu madde yüzdesi, ASTM D-3175 yöntemine göre, 950±20°C'da fırında 7 dakika süre ile tutulan 1 gram linyit numunesinde meydana gelen ağırlık farkından saptanmıştır.

Kül yüzdesi, ASTM D 3174-73 yöntemine göre, 1 gram linyit numunesi 815°C'da fırında tamamen yakıldıktan sonra, kalıntının ağırlığından hesaplanmıştır.

Sabit karbon yüzdesi, nem, uçucu madde ve kül yüzdelерinin toplamının 100'den çıkarılmasıyla hesaplanmıştır.

6.1.2.2 Talaş analizleri

Nem yüzdesi, ASTM E 871-872 yöntemine göre, 105°C'da vakum altında tutulan 1 gram talaş numunesinde 2 saat sonunda meydana gelen ağırlık kaybından hesaplanmıştır.

Uçucu madde yüzdesi, ASTM E 872-82 yöntemine göre, 950±20°C'da fırında 7 dakika süre ile tutulan 1 gram talaş numunesinde meydana gelen ağırlık farkından hesaplanmıştır.

Kül yüzdesi, ASTM D 1102-84 yöntemine göre, sabit tartıma gelinceye kadar 600°C'da fırında tutulan 2 gram nemsiz talaş numunesinin ağırlık farkından hesaplanmıştır.

Sabit karbon yüzdesi, ASTM E 872-82 yöntemine göre, nem, uçucu madde ve kül yüzdelерinin toplamının 100'den farkı alınarak hesaplanmıştır.

Ekstraktif madde yüzdesi, ASTM D 1105-84 yöntemine göre, 2 gram havada kurutulmuş numune, 1 hacim %95'lik etil alkol ve 2 hacim benzenden oluşan alkol-benzen karışımı ile Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutularak, ekstraksiyon çözeltisinin buharlaştırılmasıyla geriye kalan katı madde miktarından bulunmuştur.

Lignin yüzdesi, İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi, Kimya Laboratuvarlarında, Runkel yöntemine göre saptanmıştır. Lignin, %72'lik sülfürik asit ve %40'lık hidrobromik asit çözeltileri kullanılarak ekstraktiflerinden arındırılmış ve havada kurutulmuş numunenin kalıntısı olarak tayin edilmiştir. 1 gram numune asit karışımı içinde 2 saat bekletildikten sonra, 200 ml soğuk su ilave edilmiş, 5 dakika süreyle kaynatılmış ve süzölmüştür. Kalıntı, asit konsantrasyonu %3 oluncaya kadar, kaynar su ile yıkanmıştır. Elde edilen lignin 103°C'da vakumda kurutulmuş ve yüzdesi hesaplanmıştır.

Kısa analiz sonuçları Çizelge 6.1'de toplu olarak verilmektedir.

Çizelge 6.1 Linyit ve talaş numuneleri için kısa analiz sonuçları

	Linyit	Talaş
Nem (orijinal), (%)	13,11	8,85
Uçucu madde (% ^a , kt ^a)	42,10	82,16
Kül (% ^a , kt)	10,46	3,57
Sabit karbon (% ^a , kt)	47,44	14,27
Ekstraktifler (%)	----	2,16
Lignin (% ^a , kt)	----	29,34

^aKuru temel

6.1.3 Numunelerin elementel analizleri ve ısı değerleri

Deneylerde kullanılan numunelerin elementel analizleri TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'nde yapılmıştır; ısı değerleri ise Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde, bomba kalorimetresiyle saptanmıştır. Yapılan analizlerin sonuçları Çizelge 6.2'de toplu olarak verilmektedir.

Çizelge 6.2 Linyit ve talaş numuneleri için elementel analiz ve ısı değer sonuçları
(orijinal temelde)

	Linyit	Talaş
Karbon (%)	62,30	44,74
Hidrojen (%)	4,15	5,93
Azot (%)	0,99	0,47
Toplam kükürt (%)	0,77	0,28
Oksijen (%) ^a	31,79	48,58
H/C (Atomik)	0,80	1,59
O/C (Atomik)	0,38	0,81
Isıl değer (kcal/kg)	5804	4873

^aFarktan hesaplanmıştır

6.1.4 Numunelerin FTIR analizleri

6.1.4.1 Linyit için FTIR analizi

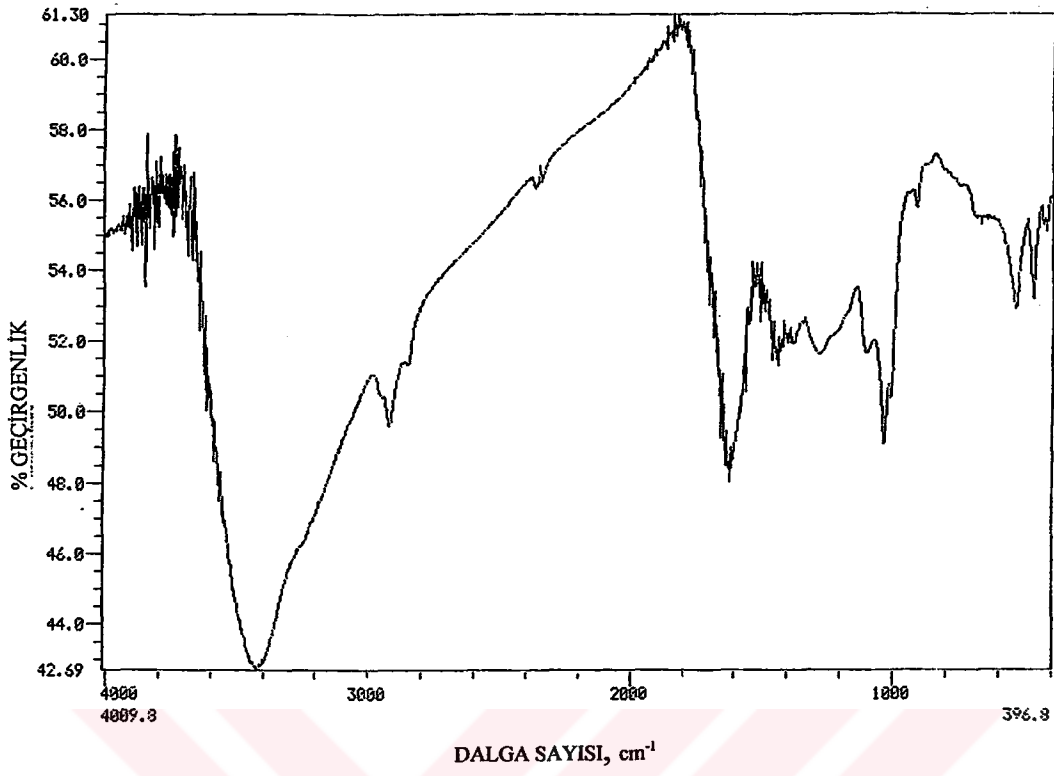
FTIR analizleri sonucunda, kömürdeki fonksiyonel gruplar tanımlanabilmektedir (Mastral vd., 1995). Kömür oldukça kompleks bir yapıya sahip olmasına rağmen, FTIR analizinde elde edilen geçirgenlik bantları, yapıyı oluşturan maddelerin kolayca tanımlanabilmelerini sağlar. FTIR analizlerinde, potasyum bromür ile hazırlanan tabletler kullanılmıştır.

Şekil 6.1(a)'da görüldüğü gibi, 3000-3500 cm^{-1} aralığında -OH ve -NH gerilmeleri görülmektedir. 2800-3000 cm^{-1} aralığında aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri (3000 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilmeleri, 2940 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmesi, 2860-2920 cm^{-1} 'de -CH₃, -CH₂ gerilmesi ve alifatik C-H gerilmesi) görülmektedir. 1600 cm^{-1} civarında konjuge olmuş (yoğunlaşmış) polinükleer aromatik bileşiklerden (aromatik C=C yapılarındaki titreşimler) kaynaklanan güçlü bir bant görülmektedir. 1440-1380 cm^{-1} aralığında sırasıyla -CH₂ ve -CH₃ gruplarının varlığı sözkonusudur. 1400 cm^{-1} 'de aromatik yapılar (C-H bağlarına uygun) saptanmaktadır. 1300-1000 cm^{-1} aralığındaki bantlar C-O-C eter gruplarının varlığını göstermektedir. Burada, fenolik ve alkolik C-O gerilmeleri sözkonusudur. 900-700 cm^{-1} 'de aromatik bantlardan oluşan üçüz grubun, düzlem dışı C-H bükülme titreşimlerini gösterdiği ve kömür örneklerindeki minerallerden kaynaklandığı düşünülebilir (Berkowitz, 1985).

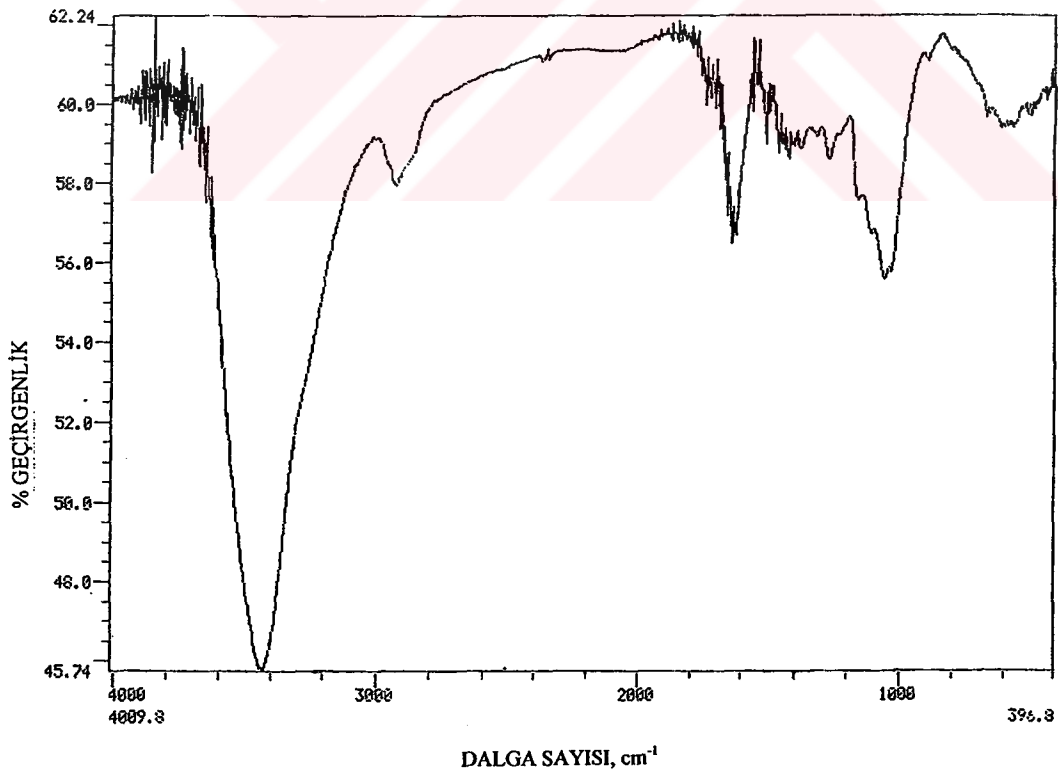
6.1.4.2 Talaş için FTIR analizi

FTIR analizleri, ortak sıvılaştırma deneylerinde kullanılan odun talaşı için de yapılmıştır. Şekil 6.1(b)'de görüldüğü gibi, odun talaşı FTIR analizinde en önemli band, 1510-1600 cm^{-1} aralığında, aromatik zincir titreşimlerinin göstergesi olarak ortaya çıkmaktadır. Bu bandın şiddeti, lignin tipine göre değişiklikler gösterir (Fengel ve Wegener, 1984). 1600-1725 cm^{-1} aralığında, karbonil gruplarının varlığı ortaya çıkmaktadır. Aromatik gruplara zincirlerle bağlı olan bu gruplar, konjuge olmamış C=O (1700 cm^{-1} üstü) ya da

(a)



(b)



Şekil 6.1 FTIR analizi sonuçları: (a) Soma linyiti, (b) odun talaşı

konjuge olmuş C=O (1700 cm^{-1} altı) gruplarıdır. 1500 cm^{-1} civarında, aromatik zincir titreşimleri görülmektedir. $1470\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$ aralığında, asimetric C-H bozunmaları meydana çıkmaktadır. Yine $1430\text{-}1425\text{ cm}^{-1}$ civarında aromatik zincir titreşimleri, $1370\text{-}1365\text{ cm}^{-1}$ civarında simetric C-H bozunmaları, $1085\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$ aralığında ise C-H ve C-O bozunmaları görülmektedir. Spektrumlarda, $3450\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ civarında, hidroksil gruplarından kaynaklanan geniş bir bant görülmektedir. $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ aralığında, kısmen metil ve metilen gruplarındaki -OH gerilimi nedeniyle, bir C-H gerilimi görülmektedir. $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bantlar ise maddenin yapısındaki şeker ve polisakkaritlerin kısımları hakkında bilgi vermektedir.

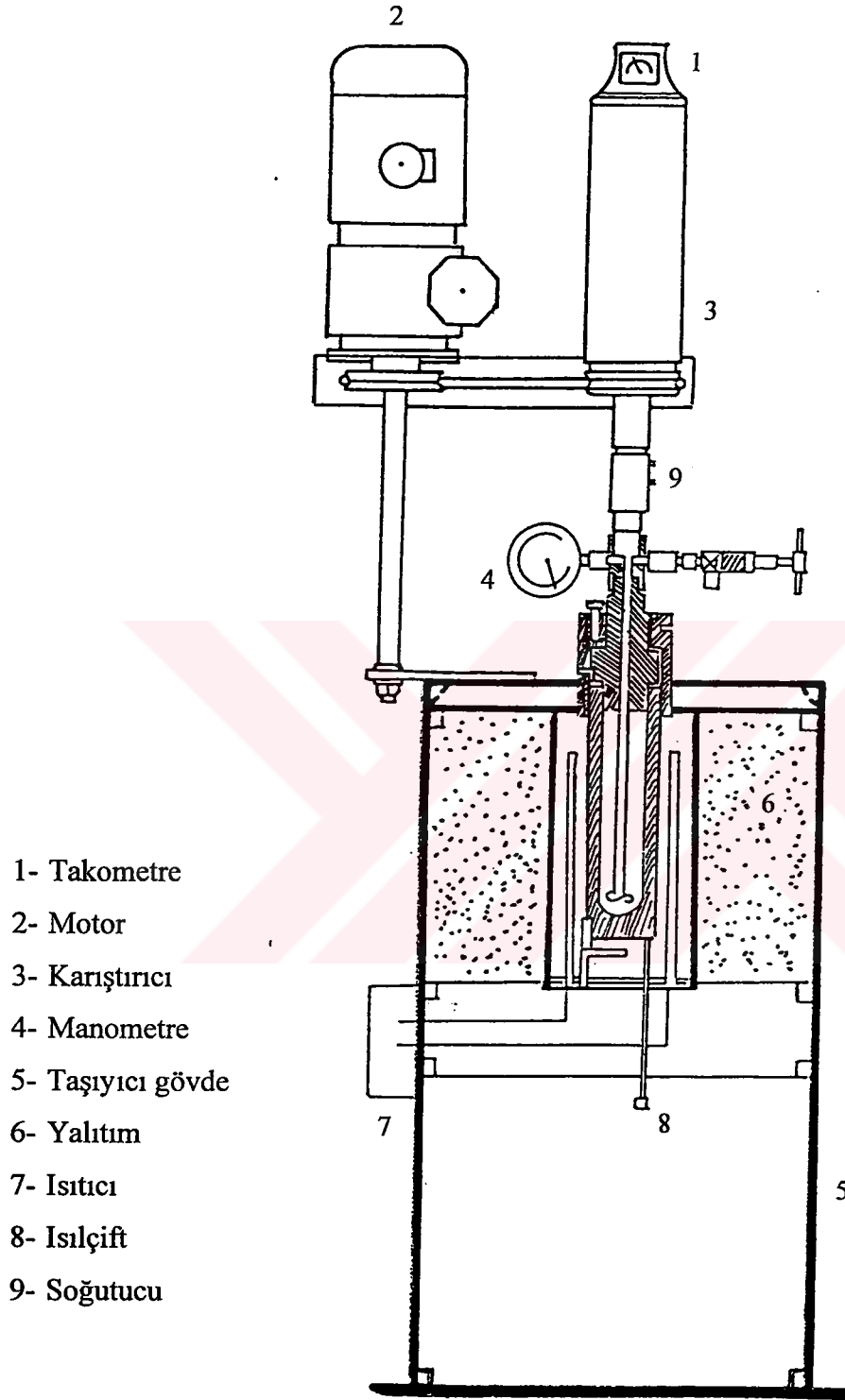
6.2 Kullanılan Cihazlar ve Düzenekler

6.2.1 Otoklav

Hidroslvılaştırma deneyleri, Ernst Haage yapımı 1220 tipi, 250 ml hacimli paslanmaz çelik bir otoklavda yapılmıştır. Kullanılan cihaz, Şekil 6.2'de gösterilmektedir. Otoklavın maksimum çalışma şartları, 300 atm. basınç ve 500°C sıcaklıktır. İç basıncı okuyabilen, 0-400 atm. okuma aralığına sahip bir manometre; gaz girdi ve çıktısı için hassas iğne vana ve maksimum 1860 devir/dak. dönme hızına ulaşabilen manyetik karıştırıcı bulunur. Buhar sızıntısını ve aşırı ısınmayı önlemek amacıyla, karıştırıcının dış kısmında bulunan soğutucudan soğuk su geçirilir. Otoklav ısıtıcısının gücü 2,4 kW'tır. Otoklavın duvar sıcaklığı, dip kısmında bulunan bir yuvaya yerleştirilebilen NiCr-Ni ısıçifte bağlı dijital termometre ile okunur ve otomatik olarak kontrol edilebilir.

6.2.2 Gaz kromatografisi sistemi

Bu çalışmada elde edilen gaz ürünler, Shimadzu marka GC-9A gaz kromatografında analiz edilmiştir. Analizler için iki ayrı kolon kullanılmıştır. Kolonlardan birincisi 4 mm iç çapında, 2 m uzunluğunda 80-100 mesh Porapak Q; ikincisi ise 3 mm iç çapında, 2 m uzunluğunda, 60-80 mesh moleküler elek 13X tipindedir. Taşıyıcı gaz olarak argon kullanılmıştır. Kolon sıcaklığı 50°C , dedektör sıcaklığı 80°C , akış hızı 20 ml/dak ve taşıyıcı gaz besleme basıncı 6 kg/cm^2 olarak ayarlanmıştır.



Şekil 6.2 Denemelerde kullanılan otoklav (Bolat, 1989).

Cam numune kaplarında toplanan gaz örneğinden, şırınga ile 1 cm³ gaz numunesi alınmış ve kolonlardan birine gönderilmiştir. Aynı gaz örneğinden 1 cm³ numune alınmış ve diğer kolona gönderilmiştir. Kolonlardan alınan sonuçlar karşılaştırılarak, gaz ürün örneğinin bileşimi hakkında bilgi edinilmiştir.

Porapak Q kolonundan H₂, CH₄, CO₂ ve C₂H₆ pikleri, moleküler elek 13X kolonundan ise H₂, CH₄ ve CO pikleri elde edilmiştir. Her iki kolonda saptanan hidrojen değerlerinin birbirleriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Gaz karışımını oluşturan herbir bileşenin karışımındaki gerçek miktarını belirlemek amacıyla, standart gazlar kullanılarak herbir gaz için kalibrasyon yapılmıştır. Bu çalışmada “Mutlak Kalibrasyon” yöntemi (McNair ve Bonelli, 1969) kullanılmıştır. Saf gazlar değişik miktarlarda kromatografa verilmiş ve elde edilen alana karşılık gelen gaz miktarı arasındaki bağıntıdan yararlanılarak, gazlar için faktörler bulunmuş ve bu faktörlerin yardımıyla, gaz ürünler içindeki bileşenlerin hacim kesirleri aşağıdaki ifade kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Hacim kesri } (\Phi_i) = \frac{F_{1i} \cdot A_i + F_{2i}}{V_{sp}} * 100$$

Burada,

F_{1i} = Eğimden elde edilen faktör,

F_{2i} = Sabit terimden elde edilen faktör,

A_i = Pik alanı,

V_{sp} = Sıkılan örnek hacmi.

6.3 Denemelerin Yapılışı

Linyit, talaş ya da linyit+talaş numuneleri (M_F) ve çözücü olarak tetralin (TET), kararlaştırılan oranlarda otoklava konulmuş ve otoklav kapatılmıştır. Kapak üzerinde bulunan civatalar karşılıklı olarak sıkıştırılmıştır. Karıştırıcı 30 saniye kadar çalıştırılarak numunelerin karışması sağlanmıştır. Otoklav içindeki havanın boşaltılması için 5-6 atm.'e kadar 2-3 defa hidrojen gazı basılıp boşaltılmıştır. Otoklav basıncı, hidrojen gazı ile, belirlenen çalışma basıncına getirilmiştir. Soğutma ceketinden soğutma suyunun geçişi sağlanmıştır. Karıştırıcının hızı 820 devir/dak.'ya ayarlanmış ve karıştırıcı çalıştırılmıştır.

Daha sonra ısıtma başlatılmıştır. Otoklav, istenilen deney sıcaklığı değerine yaklaşık 25-35 dakikada ulaşılacak şekilde ısıtılmış ve istenilen çalışma sıcaklığında 1 saat süre (reaksiyon süresi) ile çalıştırılmıştır. Bir saatlik reaksiyon süresi sonunda ısıtma durdurulmuş; ancak, sıcaklık 150-160°C'a düşünceye kadar karıştırma devam ettirilmiştir. Daha sonra karıştırma durdurulmuş ve otoklav gece boyunca soğumaya bırakılmıştır. Deneyler sırasında, reaksiyon sıcaklığına erişildiği zaman ve reaksiyon sona erdiği zaman, basınç değerleri (sırasıyla P_i ve P_0) okunmuştur. Yapılan deneylerin çalışma koşulları Çizelge 6.3'de verilmektedir.

Otoklav açılmadan önce, son basınç (P_s) okunmuştur. Oluşan gaz ürünler (G) cam kaptan toplanmış ve gaz kromatografında analiz edilmiştir. Gaz analizi sonrasında otoklavın kapağı açılmış, sıvı ve katı ürünler tolüenle (TO) alınmış ve otoklav tolüenle iyice yıkanmıştır. Elde edilen katı-sıvı karışımı Soxhlet kartuşundan süzölmüştür. Kartuşta kalanlar, renksiz sıvı elde edilinceye kadar tolüen ile Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Toluende çözünmeyen ürünler (preasfalten (PA) + artık (R)), 105°C'da kurutulup tartılmıştır. Toluende çözünenleri (asfalten (A) + yağ (Y)) içeren karışım, tolüeni geri kazanmak amacıyla döner buharlaştırıcıda işleme tabi tutulmuştur. Geriye kalan asfalten+yağ karışımına, toplam hacmin yaklaşık 25-30 katı kadar n-hekzan (H) ilave edilmiş; oluşan karışım asfaltenlerin çökmesi için hızlı bir şekilde karıştırılmış, Soxhlet kartuşundan süzölmüştür. Kartuşta kalanlar, n-hekzan ile Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Çözünmeden kartuşta kalanlar (asfalten), 105°C'da vakumda kurutulup tartılmış; n-hekzanda çözünenleri (yağ) içeren karışım, n-hekzanı geri kazanmak amacıyla döner buharlaştırıcıda işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen yağlar, numune olarak saklanmıştır. Toluende çözünmeyerek kartuşta kalanlar, tetrahidrofuran (THF) ile Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Tetrahidrofuranda çözünenleri (preasfalten) içeren karışım döner buharlaştırıcıda işleme tabi tutulmuş ve tetrahidrofuran geri kazanılmıştır. Tetrahidrofuranda çözünmeyenler (artık) 105°C'da vakumda kurutulup tartılmıştır. Sıvı ürünlere uygulanan işlemler Şekil 6.3'de toplu olarak verilmektedir.

Çizelge 6.3 Bu çalışmada yapılan sıvılaştırma deneylerinin çalışma koşulları

DENEY NO	T (°C)	P _b (atm)	S/(L+TŞ) (ml/gr)	TŞ/L (gr/gr)
1	300	40	3/1	0/1
2	325	40	3/1	0/1
3	350	40	3/1	0/1
4	375	40	3/1	0/1
5	400	40	3/1	0/1
6	300	40	3/1	1/0
7	325	40	3/1	1/0
8	350	40	3/1	1/0
9	375	40	3/1	1/0
10	400	40	3/1	1/0
11	300	40	3/1	1/1
12	325	40	3/1	1/1
13	375	40	3/1	1/1
14	400	40	3/1	1/1
15	350	10	3/1	1/1
16	350	25	3/1	1/1
17	350	55	3/1	1/1
18	350	70	3/1	1/1
19	350	40	1/1	1/1
20	350	40	2/1	1/1
21	350	40	4/1	1/1
22	350	40	5/1	1/1
23	350	40	3/1	0,5/1
24	350	40	3/1	0,75/1
25	350	40	3/1	1,25/1
26	350	40	3/1	1,5/1

Çizelge 6.3 (devam)

DENEY NO	T (°C)	P _b (atm)	S/(L+TŞ) (ml/gr)	TŞ/L (gr/gr)
27	325	25	2/1	0,75/1
28	375	25	2/1	1,25/1
29	325	55	2/1	1,25/1
30	375	55	2/1	0,75/1
31	325	25	4/1	1,25/1
32	375	25	4/1	0,75/1
33	325	55	4/1	0,75/1
34	375	55	4/1	1,25/1
35	325	25	2/1	1,25/1
36	375	25	2/1	0,75/1
37	325	55	2/1	0,75/1
38	375	55	2/1	1,25/1
39	325	25	4/1	0,75/1
40	375	25	4/1	1,25/1
41	325	55	4/1	1,25/1
42	375	55	4/1	0,75/1
43	350	40	3/1	1/1
44	350	40	3/1	1/1
45	350	40	3/1	1/1
46	350	40	3/1	1/1
47	350	40	3/1	1/1
48	350	40	3/1	1/1

T = İlgili reaksiyon koşullarındaki sıcaklık (°C),

P_b = İlgili reaksiyon koşullarındaki ilk soğuk basınç (atm),

S/(L+TŞ) = Çözücü (tetalin) / (linyit+talaş) (ml/gr),

TŞ/L = Talaş / linyit (gr/gr).

Şekil 6.3 Sıvılaştırma ürünlerine uygulanan ayırma işlemi

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

Kömürün özellikleri, çözücünün özellikleri, sıcaklık ve basınç değerleri, ortam gazının ve katalizörün türü, reaksiyon süresi, karıştırma hızı ve ortak işlem sıvılaştırma proseslerinde sıvılaştırma ajanı olarak kullanılan atık maddenin özellikleri ve ortamdaki miktarları gibi parametrelerin etkin olduğu ve birçok fiziksel değişimin ve kimyasal reaksiyonun yanyana yürüdüğü kömürün sıvılaştırılması, oldukça karmaşık bir prosestir. Dolayısıyla, değişkenler arasındaki etkileşimlerin incelenmesi, birçok deneyin yapılmasını gerektirir. Ancak, bu parametreler sıvılaştırma deneylerinde farklı etkiler gösterdiğinden, aynı derecede önemli olmayabilirler. Bu nedenle, yapılan çalışmalarda, parametrelerin bazıları sabit tutulabilir.

Bu çalışmada, ortam gazı ve çözücü türü, reaksiyon süresi, karıştırma hızı, partikül büyüklüğü sabit tutularak, sıcaklık, basınç, çözücü oranı ve ortak işlem sıvılaştırma ajanı olarak kullanılan odun talaşı miktarının linyit miktarına oranı, etkileri incelenecek olan deneysel parametreler olarak seçilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında, seçilen parametrelerin bireysel etkileri incelenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında, parametre değerlerinin aynı anda değiştirilmesiyle elde edilecek sonuçların göstereceği değişiklikleri araştırmak için, deneysel tasarım yapılmış ve deneyler bu çerçevede sürdürülmüştür. Çalışmanın üçüncü aşamasında ise, alınan sonuçların modellenmesi amaçlanmıştır.

7.1 Ürün Verimlerinin Hesaplanması

Gaz verimi, oluşan gaz ürünlerin toplam miktarı beslemedeki katı miktarına bölünerek hesaplanmıştır. Yapılan deneylerden elde edilen gaz ürünler içindeki herbir bileşenin miktarı (G_i) aşağıdaki ifade kullanılarak hesaplanmıştır (Bolat, 1989; Öner, 1989):

$$G_i = \frac{P_s \cdot \Phi_i \cdot V \cdot M_i \cdot 273}{(T + 273) \cdot 22,4} \quad (7.1)$$

Burada,

G_i = i gaz bileşenin miktarı (gr),

P_s = Otoklavın son soğuk basıncı (atm),

Φ_i = i gaz bileşenin hacim kesri (gaz analizlerinden bulunur),

V = Toplam gaz hacmi (lt),

M_i = i gaz bileşenin mol ağırlığı (gr/mol),

T = Ortam sıcaklığı (°C).

Gaz bileşenlerin hacim kesirleri aşağıdaki bağıntı yardımıyla bulunmuştur:

$$\Phi_i = \frac{F_{1i} \cdot A_i + F_{2i}}{V_{sp}} * 100 \quad (7.2)$$

Burada,

Φ_i = i gaz bileşenin hacim kesri,

F_{1i} = Eğimden elde edilen faktör,

F_{2i} = Sabit terimden elde edilen faktör,

A_i = Pik alanı,

V_{sp} = Sıkılan örnek hacmi,

Böylece,

$$\text{Gaz (G) \% 'si} = \frac{\sum G_i}{L + T\mathcal{S}} * 100 \quad ; \text{ (kt)} \quad (7.3)$$

Burada,

$\sum G_i$ = Çıkan gaz ürünlerin toplam miktarı (gr),

$L+T\mathcal{S}$ = Otoklava yüklenen linyit, talaş ya da linyit+talaş miktarı (gr).

Asfalten, preasfalten, artık ve toplam dönüşüm yüzdeleri aşağıdaki ifadelerle hesaplanmıştır:

$$\text{Asfalten (A) \% 'si} = [A/(L+T\$_)]*100 \quad ; (kt) \quad (7.4)$$

$$\text{Preasfalten (PA) \% 'si} = [PA/(L+T\$_)]*100 \quad ; (kt) \quad (7.5)$$

$$\text{Artık (R) \% 'si} = [R/(L+T\$_)]*100 \quad ; (kt) \quad (7.6)$$

$$\text{Toplam dönüşüm (TD) \% 'si} = 100 - (R) \% 'si \quad ; (kt) \quad (7.7)$$

Asfalten, preasfalten ve artık miktarları, Bölüm 6.3'te açıklandığı gibi ve Şekil 6.3'te gösterilen ayırma işlemleri sırasında yapılan Soxhlet ekstraksiyonları sonunda gözlenen ağırlık farklarından hesaplanmıştır.

Tüketilen hidrojen gazı yüzdesi aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmıştır:

$$\text{Tüketilen hidrojen gazı (HT) \% 'si} = \left[\frac{(P_{Hi} - P_{Hs}) \cdot V \cdot M_H \cdot 273}{(T + 273) \cdot 22,4} / (L + T\$_) \right] * 100 \quad ; (kt) \quad (7.8)$$

Burada,

P_{Hi} = Hidrojenin ilk soğuk basıncı (atm),

P_{Hs} = Hidrojenin son soğuk kısmi basıncı (atm),

V = Toplam gaz hacmi (lt),

M_H = Hidrojenin mol ağırlığı (gr/mol).

Hidrojenin bir kısmının tüketilerek oluşan ürünlerin bünyesine katılması sebebiyle, ürün kütlesinde artış meydana gelir. Dolayısıyla, yapılan kütle denkliği sonucunda, verim yüzdeleri tüketilen hidrojen yüzdesi kadar 100 değerini geçmektedir. Bölüm 6.3.'te anlatılan yöntemle elde edilen yağ ürünler heksandan tamamen kurtarılamadığından, yağ verimleri farktan hesaplanmıştır. Hesaplamalar için aşağıdaki bağıntı kullanılmıştır:

$$\text{Yağ (Y) \% 'si} = \{[(L + T\$_) + HT - (G + A + PA + R)] / (L + T\$_)\} * 100 \quad ; (kt) \quad (7.9)$$

Alınan sonuçların tekrarlanabilirliğinin tespiti amacıyla yapılan çalışmalarda, yağ+gaz toplam verimlerinin $\pm 3,5$, yağ verimlerinin $\pm 3,5$ ve toplam dönüşümün $\pm 1,5$ aralığında değiştiği saptanmıştır.

Bütün deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 7.1'de toplu olarak verilmektedir.

Çizelge 7.1 Deneilerin toplu sonuçları

DENEY NO	P _i ; P ₀ (atm)	P _s (atm)	G (%, kt)	Y (%, kt)	Y+G (%, kt)	A (%, kt)	PA (%, kt)	R (%, kt)	HT (%, kt)	TD (%, kt)	Y/A	A+PA (%, kt)	$\frac{Y+G}{A+PA}$
1	79;80	29	8,15	3,38	11,53	3,01	4,44	81,75	0,73	18,25	1,12	7,45	1,55
2	78;80	28	7,26	3,74	11,00	7,26	5,16	77,72	1,14	22,28	0,52	12,42	0,88
3	90;89	28	9,86	15,81	25,67	11,63	12,18	52,05	1,53	47,95	1,36	23,81	1,08
4	96;97	29	10,42	21,43	31,85	16,93	12,75	39,98	1,51	60,02	1,26	29,68	1,07
5	100;101	29	12,86	31,35	44,21	19,22	8,63	29,83	1,89	70,17	1,63	27,85	1,59
6	95;92	30	9,88	47,71	57,59	17,75	16,85	9,20	1,39	90,80	2,69	34,60	1,66
7	100;98	29	11,32	53,24	64,56	20,98	9,88	6,19	1,61	93,81	2,54	30,86	2,09
8	100;105	30	13,20	61,48	74,68	16,59	4,67	5,72	1,66	94,28	3,71	21,26	3,51
9	110;112	30	13,27	66,76	80,03	14,32	1,82	5,56	1,73	94,44	4,66	16,14	4,96
10	120;121	29	15,43	75,06	90,49	6,45	0,22	4,65	1,81	95,35	11,64	6,67	13,57
11	70;73	21	9,25	20,93	30,18	7,12	4,83	59,15	1,28	40,85	2,94	11,95	2,53
12	85;91	29	11,14	27,01	38,15	9,79	7,94	45,45	1,33	54,55	2,76	17,73	2,15
13	103;110	28	12,41	41,55	53,96	16,08	7,50	24,08	1,62	75,92	2,58	23,58	2,29
14	99;101	20	16,91	46,87	63,78	15,26	5,37	17,41	1,82	82,59	3,07	20,63	3,09
15	60;63	9	12,52	29,54	42,06	13,85	5,92	39,80	1,63	60,20	2,13	19,77	2,13
16	75;81	22	10,41	33,77	44,18	14,24	5,55	36,84	0,81	63,16	2,37	19,79	2,23
17	118;120	33	11,18	34,17	45,35	12,31	5,99	38,61	2,26	61,39	2,78	18,30	2,48
18	102;100	25	9,56	33,58	43,14	12,97	8,38	36,44	0,93	63,56	2,59	21,35	2,02
19	100;103	29	13,88	27,92	41,80	10,03	7,57	42,37	1,77	57,63	2,78	17,60	2,38
20	82;81	22	13,12	30,27	43,39	13,79	7,62	36,91	1,71	63,09	2,19	21,41	2,03
21	95;100	28	10,58	34,23	44,81	14,67	7,23	34,75	1,46	65,25	2,33	21,90	2,05
22	82;94	23	9,67	33,42	43,09	14,45	7,67	35,42	0,63	64,58	2,35	22,12	1,95
23	90;91	28	16,31	21,20	37,51	14,36	9,09	41,35	2,31	58,65	1,47	23,45	1,60
24	90;98	29	14,07	27,78	41,85	13,78	8,08	38,08	1,79	61,92	2,02	21,86	1,91

Çizelge 7.1 (devam)

DENEY NO	P _i ; P ₀ (atm)	P _s (atm)	G (% , kt)	Y (% , kt)	Y+G (% , kt)	A (% , kt)	PA (% , kt)	R (% , kt)	HT (% , kt)	TD (% , kt)	Y/A	A+PA (% , kt)	$\frac{Y+G}{A+PA}$
25	100;105	29	10,14	38,68	48,82	13,02	7,05	32,35	1,24	67,65	2,97	20,07	2,43
26	95;99	25	9,68	42,35	52,03	17,80	5,60	25,68	1,11	74,32	2,38	23,40	2,22
27	60;65	21	11,68	18,21	29,89	10,23	7,56	53,33	1,01	46,67	1,78	17,79	1,68
28	85;90	20	10,39	41,69	52,08	14,67	9,14	25,04	0,93	74,96	2,84	23,81	2,18
29	105;112	30	10,67	28,39	39,06	13,34	6,88	42,82	2,10	57,18	2,13	20,22	1,93
30	115;116	29	13,66	37,93	51,59	13,91	6,99	30,61	3,10	69,39	2,73	20,90	2,47
31	70;75	20	9,48	32,44	41,92	8,33	7,57	43,03	0,85	56,97	3,89	15,90	2,64
32	78;85	21	14,06	33,23	47,29	17,30	7,79	28,74	1,12	71,26	1,92	25,09	1,88
33	95;99	26	10,43	22,42	32,85	11,56	9,36	47,37	1,14	52,63	1,94	20,92	1,57
34	123;120	25	10,17	43,06	53,23	17,00	7,90	23,00	1,13	77,00	2,53	24,90	2,14
35	71;77	20	9,87	25,95	35,82	10,91	7,69	46,44	0,86	53,56	2,38	18,60	1,93
36	75;81	23	14,03	33,30	47,33	14,10	9,64	30,10	1,17	69,90	2,36	23,74	1,99
37	104;105	30	12,56	21,77	34,33	9,48	8,15	50,90	2,86	49,10	2,29	17,63	1,95
38	119;121	27	10,72	44,07	54,79	15,93	8,55	23,83	3,10	76,17	2,77	24,48	2,24
39	62;67	20	11,36	18,86	30,22	9,45	9,56	51,87	1,10	48,13	1,99	19,01	1,59
40	86;95	21	10,70	43,36	54,06	16,60	5,33	24,87	0,86	75,13	2,61	21,93	2,46
41	110;108	27	9,54	34,38	43,92	10,00	9,89	38,40	2,21	61,60	3,44	19,89	2,21
42	106;108	22	13,42	37,53	50,95	18,60	4,83	27,64	2,02	72,36	2,02	23,43	2,17
43	96;99	27	11,82	30,26	42,08	14,83	7,85	36,88	1,64	63,12	2,04	22,68	1,86
44	96;98	25	12,05	31,49	43,54	14,98	7,56	35,71	1,79	64,29	2,10	22,54	1,93
45	96;100	26	12,55	32,34	44,89	13,75	7,65	35,52	1,81	64,48	2,35	21,40	2,10
46	95;98	26	12,17	31,21	43,38	14,67	8,45	35,28	1,78	64,72	2,13	23,12	1,88
47	97;100	26	12,20	31,91	44,11	15,14	6,99	35,54	1,78	64,46	2,11	22,13	1,99
48	97;100	28	12,79	30,87	43,66	13,61	7,57	36,82	1,66	63,18	2,27	21,18	2,06

7.2 Sıvılaştırma Parametrelerinin Ürün Dağılımına Bireysel Etkileri

7.2.1 Sıcaklığın etkisi

Kömürün sıvılaştırılmasında önemli olan faktörlerin başında sıcaklık gelmektedir (Gorin, 1981; Miranda vd., 1987; Whitehurst vd., 1980). Sıcaklık, kömürün atık selülozik maddelerle ortak sıvılaştırılmasında da en etkili parametre sayılmaktadır. Dolayısıyla, bu çalışmadaki ilk deneyler, sıcaklığın verimler üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla yapılmıştır.

Bu çalışmada, kömürün biyokütlesel atık maddelerle ortak sıvılaştırılması işlemlerinde uygulanan ve çeşitli kaynaklarda (Akash vd., 1994; Altieri ve Coughlin, 1987; Coughlin ve Davoudzadeh, 1983, 1986; Lalvani vd., 1991a; Sato vd., 1989; Stiller vd., 1996) bildirilen sıcaklık aralıkları dikkate alınarak, 300-400°C sıcaklık aralığında çalışılmıştır. Önce, linyit ve talaş numuneleri ayrı ayrı sıvılaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Bunun için 20 gram linyit numunesi alınarak otoklava konulmuş ve üzerine 60 ml tetralin ilave edilmiştir. Benzer şekilde, 15 gram talaş numunesi alınmış ve üzerine 45 ml tetralin ilave edilmiştir. Daha sonra, 10 gram linyit ve 10 gram talaş örneği alınarak, aynı reaksiyon şartlarında, ortak işlemle sıvılaştırmaya tabi tutulmuştur. Ortak işlem deneylerinde de tetralin miktarı toplam katı miktarının 3 katı olarak alınmıştır. Deneyler, 40 atmosfer hidrojen basıncında (ilk soğuk basınç) gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgular, Çizelge 7.2, 7.3 ve 7.4'te ve Şekil 7.1, 7.2 ve 7.3'te verilmiştir.

İlk olarak sıcaklığın linyit, talaş ve linyit+talaş karışımının sıvılaştırma verimleri üzerindeki etkileri ayrı ayrı incelenmiştir. Şekil 7.1'de görüldüğü gibi, linyite ait gaz verimleri, 325°C'da küçük bir düşüş gösterdikten sonra sıcaklık yükseldikçe sürekli bir artış vermiştir. Yağ verimlerinde ise sıcaklık 300°C'dan 325°C'a yükseldiğinde fazla bir artış görülmezken, 350°C'da ani yüksek bir artış elde edilmiş ve sıcaklık yükseldikçe yağ verimleri de düzenli bir şekilde artmıştır. Sıcaklık 300°C'dan 400°C'a yükseldiğinde asfaltin verimlerinde sürekli artış saptanmıştır. Preasfaltin verimlerinde ise artan sıcaklıkla 375°C'a kadar artış; 400°C'da ise düşüş elde edilmiştir.

Çizelge 7.2 Sıcaklığın linyitin sıvılaşma verimleri üzerindeki etkisi
[P: 40 atm.; S/(L+TŞ): 3/1 (ml/gr); TŞ/L: 0/1 (gr/gr)]

DENEY NO	T (°C)	G (% , kt)	Y (% , kt)	Y+G (% , kt)	A (% , kt)	PA (% , kt)	HT (% , kt)	TD (% , kt)	Y/A
1	300	8,15	3,38	11,53	3,01	4,44	0,73	18,25	1,12
2	325	7,26	3,74	11,00	7,26	5,16	1,14	22,28	0,52
3	350	9,86	15,81	25,67	11,63	12,18	1,53	47,95	1,36
4	375	10,42	21,43	31,85	16,93	12,75	1,51	60,02	1,26
5	400	12,86	31,35	44,21	19,22	8,63	1,89	70,17	1,63

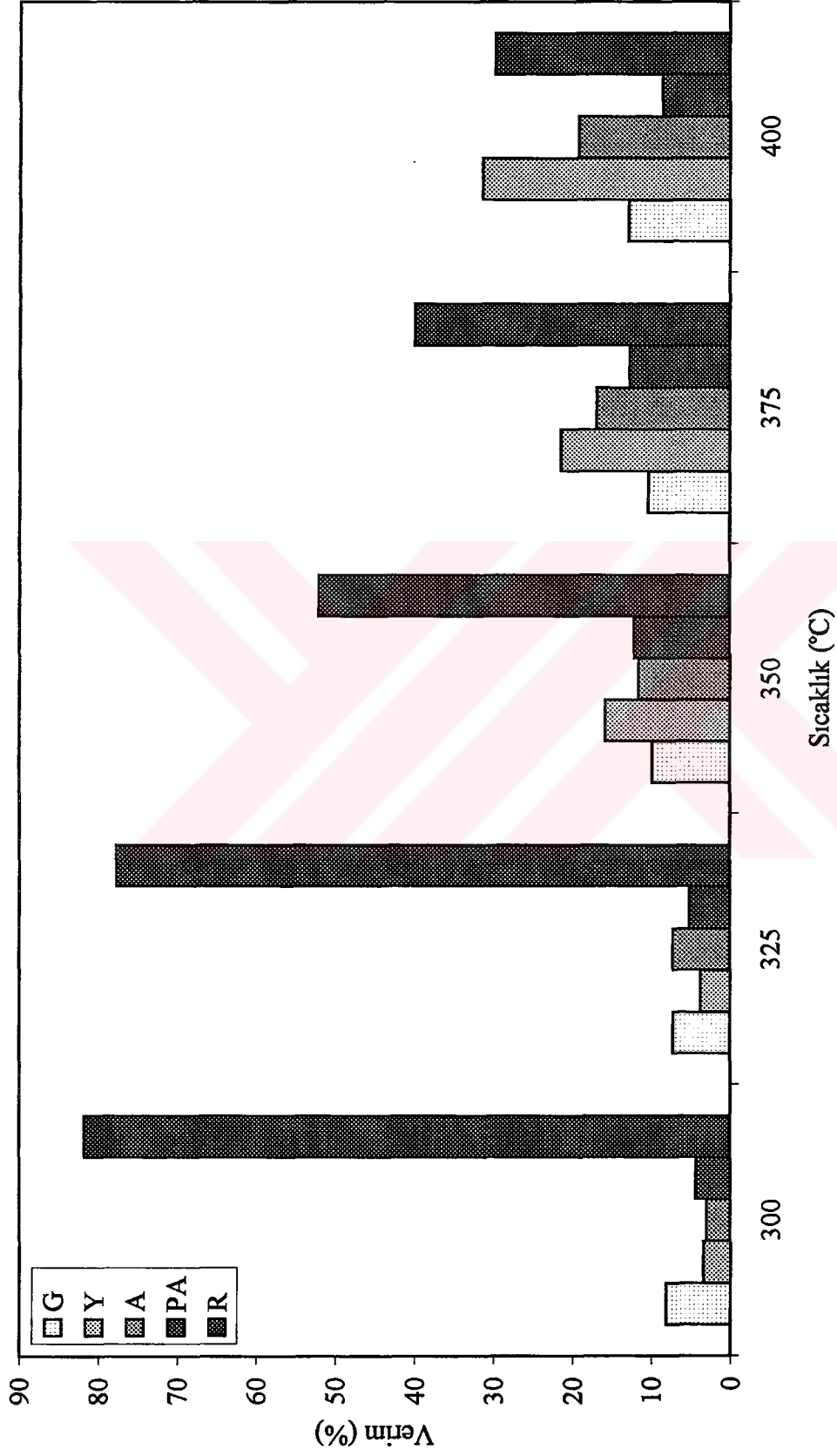
Çizelge 7.3 Sıcaklığın odun talaşının sıvılaşma verimleri üzerindeki etkisi
[P: 40 atm.; S/(L+TŞ): 3/1 (ml/gr); TŞ/L: 1/0 (gr/gr)]

DENEY NO	T (°C)	G (% , kt)	Y (% , kt)	Y+G (% , kt)	A (% , kt)	PA (% , kt)	HT (% , kt)	TD (% , kt)	Y/A
6	300	9,88	47,71	57,59	17,75	16,85	1,39	90,80	2,69
7	325	11,32	53,24	64,56	20,98	9,88	1,61	93,81	2,54
8	350	13,20	61,48	74,68	16,59	4,67	1,66	94,28	3,71
9	375	13,27	66,76	80,03	14,32	1,82	1,73	94,44	4,66
10	400	15,43	75,06	90,49	6,45	0,22	1,81	95,35	11,64

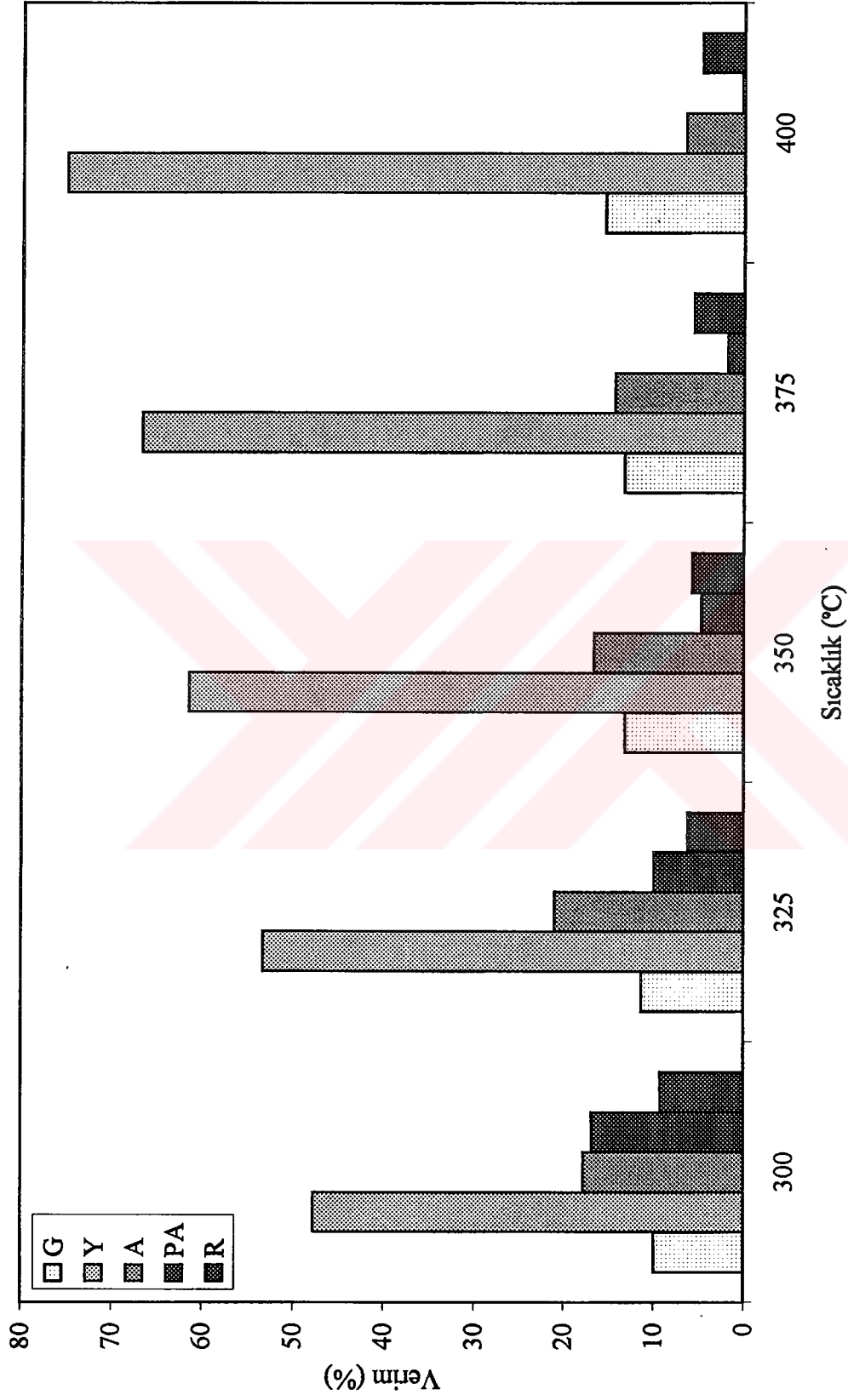
Çizelge 7.4 Sıcaklığın linyit+talaş ortak işlem sıvılaşma verimleri üzerindeki etkisi
[P: 40 atm.; S/(L+TŞ): 3/1 (ml/gr); TŞ/L: 1/1 (gr/gr)]

DENEY NO	T (°C)	G (% , kt)	Y (% , kt)	Y+G (% , kt)	A (% , kt)	PA (% , kt)	HT (% , kt)	TD (% , kt)	Y/A
11	300	9,25	20,93	30,18	7,12	4,83	1,28	40,85	2,94
12	325	11,14	27,01	38,15	9,79	7,94	1,33	54,55	2,76
(43-48)*	350	12,26	31,35	43,61	14,50	7,68	1,74	64,04	2,16
13	375	12,41	41,55	53,96	16,08	7,50	1,62	75,92	2,58
14	400	16,91	46,87	63,78	15,26	5,37	1,82	82,59	3,07

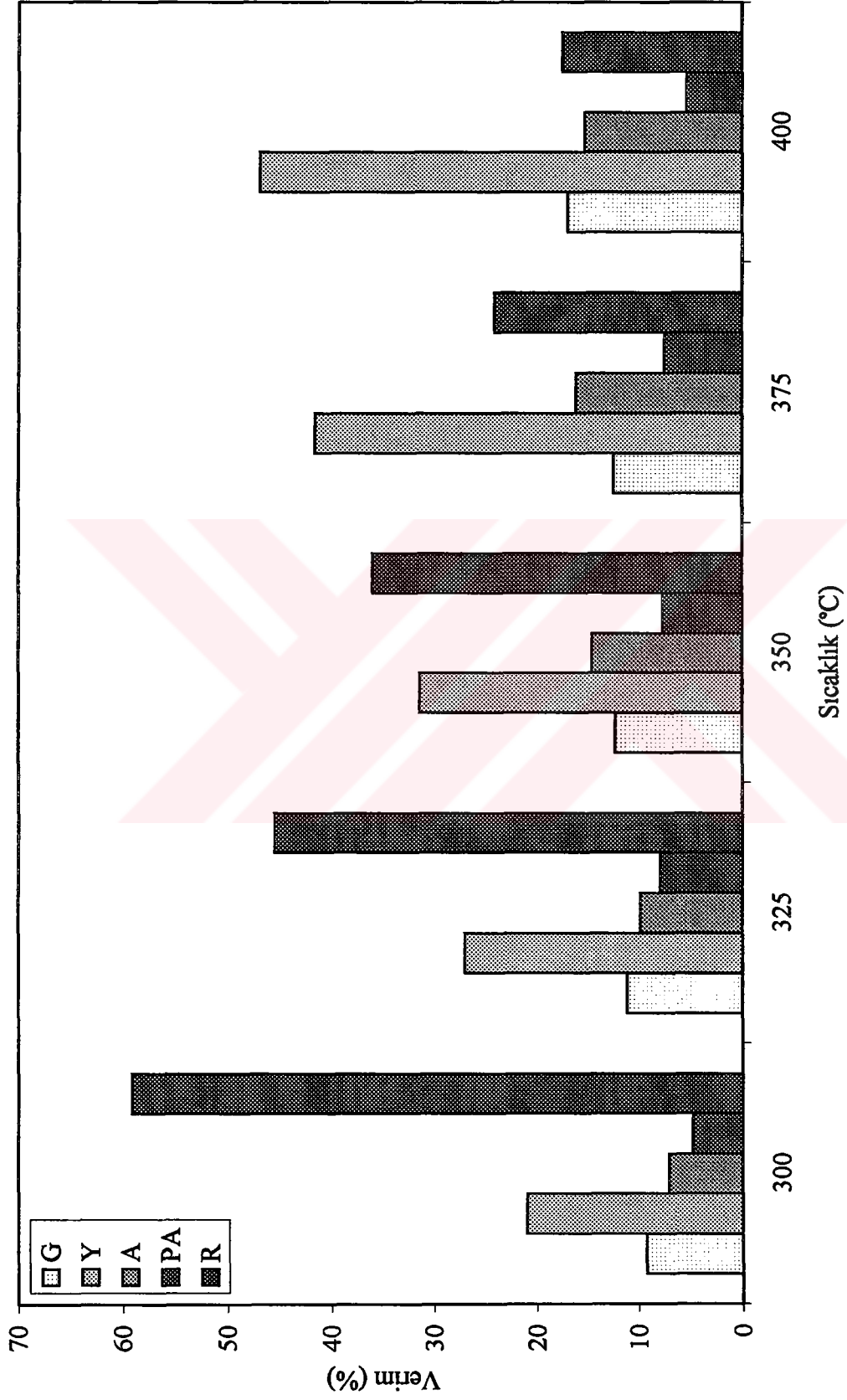
* Aynı şartlarda tekrar edilen altı deneyin (Çizelge 7.1'de verilen deney 43-48) sonuçlarının ortalama değerleri



Şekil 7.1 Sıcaklığın linyitin sıvılaşma verimleri üzerindeki etkisi
[P: 40 atm.; S/(L+TŞ): 3/1 (ml/gr); TŞ/L: 0/1 (gr/gr)]



Şekil 7.2 Sıcaklığın odun talaşının sıvılaşma verimleri üzerindeki etkisi
[P: 40 atm.; S/(L+TŞ): 3/1 (ml/gr); TŞ/L: 1/0 (gr/gr)]



Şekil 7.3 Sıcaklığın ortak işlem sıvılaşma verimleri üzerindeki etkisi
[P: 40 atm.; S/(L+TŞ): 3/1 (ml/gr); TŞ/L: 1/1 (gr/gr)]

Sıcaklık 300°C'dan 400°C'a yükseldiğinde artık yüzdelерinde sürekli düşüş görülmüş; en fazla düşüş ise 350°C'da saptanmıştır (Şekil 7.1). Buna bağı olarak da, toplam dönüşümlerde sürekli bir artış görülmüş; en fazla toplam dönüşüm 400°C'da saptanmıştır (Çizelge 7.2).

Sıcaklığın odun talaşının sıvılaşma verimleri üzerindeki etkisi incelendiğinde (Şekil 7.2), kaynaklarda (Stiller vd., 1994; 1996) da bildirildiği gibi, oldukça yüksek dönüşümler elde edildiği görülmektedir. Sıcaklık 300°C'dan 400°C'a yükseldiğinde gaz ve yağ verimlerinde sürekli bir artış elde edilmiştir. Asfaltın verimleri 325°C'da bir maksimum göstererek daha yüksek sıcaklıklarda düşmüştür. Preasfaltın verimlerinde sıcaklıkla sürekli bir düşüş elde edilmiştir. Sıcaklık 300°C'dan 400°C'a yükseldiğinde artık yüzdelерinde düşüş saptanmış (Şekil 7.2), buna bağı olarak da toplam dönüşümlerde artış görülmüştür (Çizelge 7.3).

Linyit+talaş karışımı ortak işlemle sıvılaştırma işlemine tabi tutulmuş ve sıcaklığın ortak işlem sıvılaştırma verimleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sıcaklık arttıkça, linyit+talaş karışımının gaz ve yağ verimlerinde artış meydana gelmiştir (Şekil 7.3). Yağ veriminde en yüksek artış 375°C'da elde edilmiştir. Asfaltın verimleri 375°C'a kadar artmış; 400°C'da düşmüştür. Preasfaltın verimlerinde 325°C'da artış; daha yüksek sıcaklıklarda düşüş saptanmıştır. Artık yüzdelерinde sıcaklık arttıkça sürekli bir düşüş görülmüş (Şekil 7.3), buna bağı olarak toplam dönüşümlerde sıcaklıkla sürekli bir artış elde edilmiştir. En yüksek artış (%13,7) 325°C'da saptanmıştır (Çizelge 7.4).

Linyit, talaş ve linyit+talaş karışımının sıvılaştırılmasında elde edilen bulgular, sıcaklığın ayrı ayrı sıvılaşma verimleri üzerindeki etkisini saptamak amacıyla, kendi aralarında da incelenmiştir. Sıcaklığın gaz verimini arttırdığını ve artan gaz oluşumunun daha fazla yağ ürünlerin oluşmasını engellediğini belirten kaynaklarla (Whitehurst vd., 1980; Candeloro vd., 1985) genelde uyum içinde olan sonuçlar elde edilmiştir (Çizelge 7.2, 7.3 ve 7.4). Şekil 7.4'de de görüldüğü gibi, sıcaklık 300°C'dan 325°C'a yükseldiğinde linyit için gaz verimi %8,15'den %7,26'ya düşmüş, daha büyük sıcaklıklarda artış göstermiş ve 400°C'da %12,86'ya yükselmiştir. Sıcaklık 300°C'dan 400°C'a yükseldiğinde talaş için gaz verimi sürekli bir artışla %9,88'den %15,43'e yükselmiştir. Benzer şekilde, linyit+talaş

karışımının gaz verimi de sıcaklık arttıkça %9,25'den %16,91'e yükselmiştir. Ayrıca, bütün sıcaklık değerlerinde linyit+talaş ortak sıvılaştırmasından elde edilen gaz verimleri, linyit ve talaşın ayrı ayrı sıvılaştırmasından elde edilen gaz verimlerinin aritmetik ortalamasından daha büyük olduğundan, ortak işlemin, gaz verimleri açısından her sıcaklık değerinde sinerjik etki yarattığı da gözlemlenmiştir. En belirgin etki 400°C'da saptanmıştır.

Yağ verimleri, artan sıcaklıkla linyit için %3,38'den %31,35'e, talaş için %47,71'den %75,06'ya, linyit+talaş karışımı için %20,93'den %46,87'ye yükselmiştir (Şekil 7.5). Linyit+talaş karışımından elde edilen yağ veriminin, linyit ve talaşın ayrı ayrı sıvılaştırılmasından elde edilen yağ verimlerinin aritmetik ortalamasına en yakın olduğu sıcaklık 325°C'dır. Ancak, hiç bir sıcaklık değerinde sinerjik etki görülmemiştir.

Şekil 7.6'da görüldüğü gibi, sıcaklık 300°C'dan 400°C'a yükseldiğinde yağ+gaz toplam verimleri, linyit için %11,53'den %44,21'e, talaş için %57,59'dan %90,49'a ve linyit+talaş karışımı için %30,18'den %63,78'e yükselmiştir. 325°C sıcaklıkta, linyit+talaş karışımı için, linyit ve talaşın ayrı ayrı sıvılaştırılmasından elde edilen verimlerin aritmetik ortalamasından az da olsa daha yüksek yağ+gaz toplam verimi elde edilmiştir. Daha yüksek ve daha düşük sıcaklıklarda linyit+talaş karışımına ait yağ+gaz toplam verimleri için, linyit ve talaşın ayrı ayrı sıvılaştırma verimlerinin aritmetik ortalamasından daha düşük değerler saptanmıştır. Kaynaklarda (Akash vd., 1994), kömür/lignin karışımının düşük kaynama noktasına sahip ürün kesirleri için, 325°C'da sinerjik etki görüldüğü belirtilmiştir. Yapılan deneylerde, 325°C'da linyit+talaş karışımı için, ortama ilave edilen talaşın, yağ+gaz toplam verimleri üzerinde pozitif yönde sinerjik etki verdiği gözlemlenmiştir.

Linyite ait asfaltan verimleri, sıcaklık arttıkça düzenli bir şekilde %3,01'den %19,22'ye yükselmiştir (Şekil 7.7). Odun talaşının asfaltan verimleri, 325°C'da %20,98 gibi bir maksimum değer almış ve sıcaklık arttıkça azalma göstermiştir. Linyit+talaş karışımı ortak işleminde maksimum asfaltan verimi 375°C'da %16,08 olarak saptanmıştır. Linyit+talaş karışımının ortak işleminden elde edilen asfaltan verimlerinin 350°C'dan daha yüksek

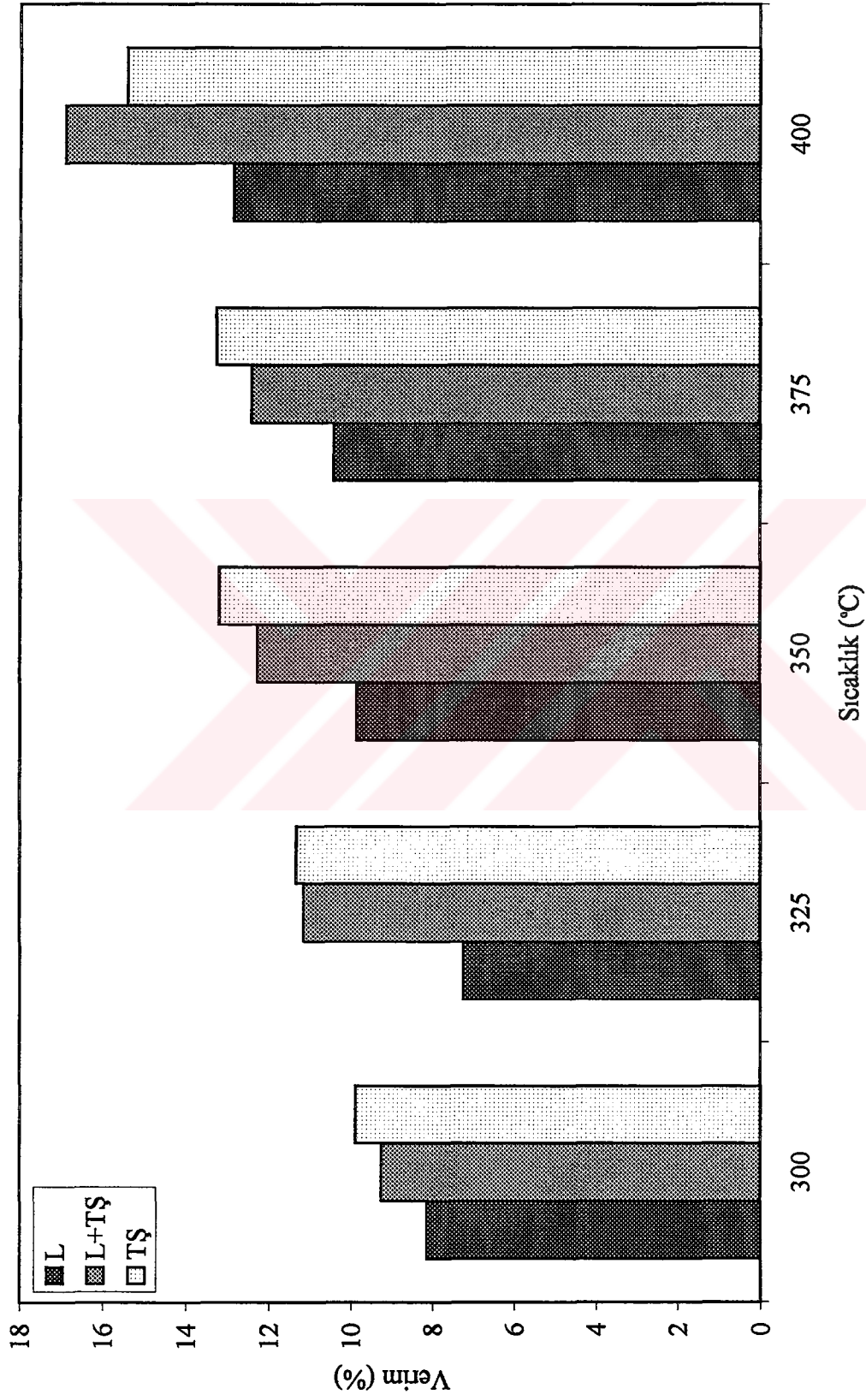
sıcaklıklarda, linyit ve talaşa ait asfaltan verimlerinin aritmetik ortalamasından daha yüksek değerler verdiği de görülmüştür. Sıcaklık arttıkça bu fark belirginleşmektedir.

Sıcaklık 300°C'dan 375°C'a yükseldiğinde linyitin preasfaltan verimleri, %4,44 değerinden %12,75 değerine artmış ve 400°C'da %8,63 olarak elde edilmiştir (Şekil 7.8). Odun talaşının preasfaltan verimleri, 300°C'da %16,85 iken, sıcaklık arttıkça büyük bir düşüş göstererek 400°C'da %0,22 gibi bir değer almıştır. Ortak işlem için preasfaltan verimleri, 325-375°C sıcaklık aralığında %7,94 - %7,50 arasında hemen hemen aynıdır. Ancak, 300°C ve 400°C sıcaklıklarda daha düşük değerler vermiştir.

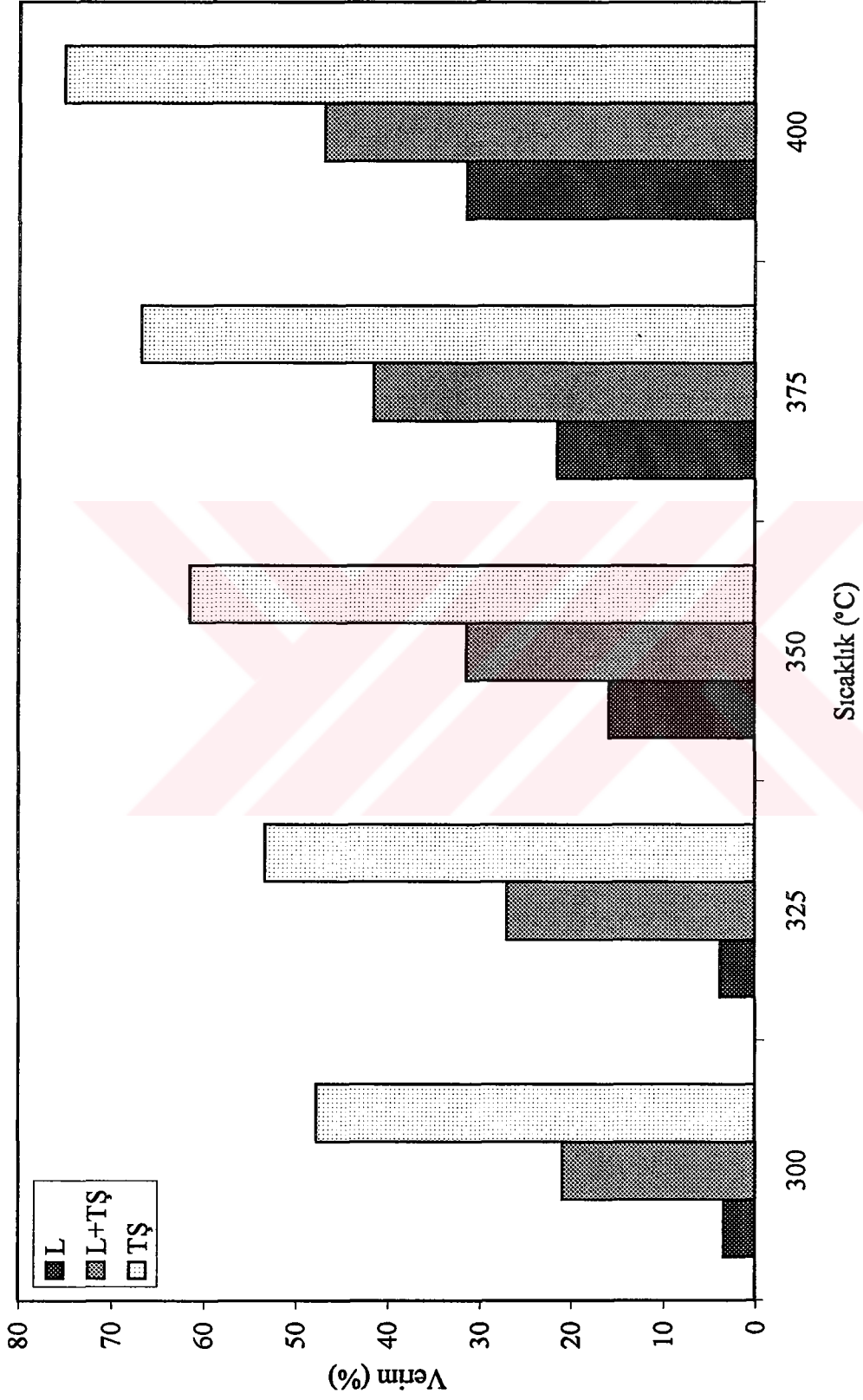
Toplam dönüşümler (Şekil 7.9), sıcaklık arttıkça, linyit için %18,25'den %70,17'ye; talaş için az bir artışla %90,80'den %95,35'e yükselmiştir. Ortak işlemde elde edilen değerler ise, %40,85'den %82,59'a artış göstermiştir. Linyit+talaş karışımından elde edilen toplam dönüşümler, beklendiği gibi (Stiller vd., 1996) talaşa ait toplam dönüşümlerden daha düşük kalmış, linyite ait toplam dönüşümlerden ise daha yüksek değerlere ulaşmıştır. Linyitin ve linyit+talaş karışımının toplam dönüşümleri arasında en büyük fark 325°C'da elde edilmiştir. Yapılan denemelerde, ortama ilave edilen talaşın toplam dönüşümler üzerinde negatif sinerjik etki yaptığı görülmüştür. Sadece 400°C'da, ortak işlemle elde edilen %82,59'luk toplam dönüşüm, linyit ve talaşın bireysel sıvılaşma dönüşümlerinin aritmetik ortalamasına hemen hemen eşit değerdedir.

Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına ulaştığında okunan son soğuk basınç değerinin (P_s) (Çizelge 7.1) ilk soğuk basınç değerinden (P_b) (Çizelge 6.3) daha düşük olması, hidrojen tüketiminin gaz ürün oluşumundan daha fazla olduğunu göstermektedir. Hidrojen tüketiminin linyit, talaş ve linyit+talaş karışımı ortamlarında sıcaklıkla genellikle arttığı görülmüştür. Talaş ve linyit+talaş karışımı ortamlarındaki hidrojen tüketiminin, sıcaklık 375°C'a kadar arttıkça linyit ortamındakinden daha fazla olduğu, 400°C'da ise daha az olduğu görülmüştür (Çizelge 7.2, 7.3 ve 7.4).

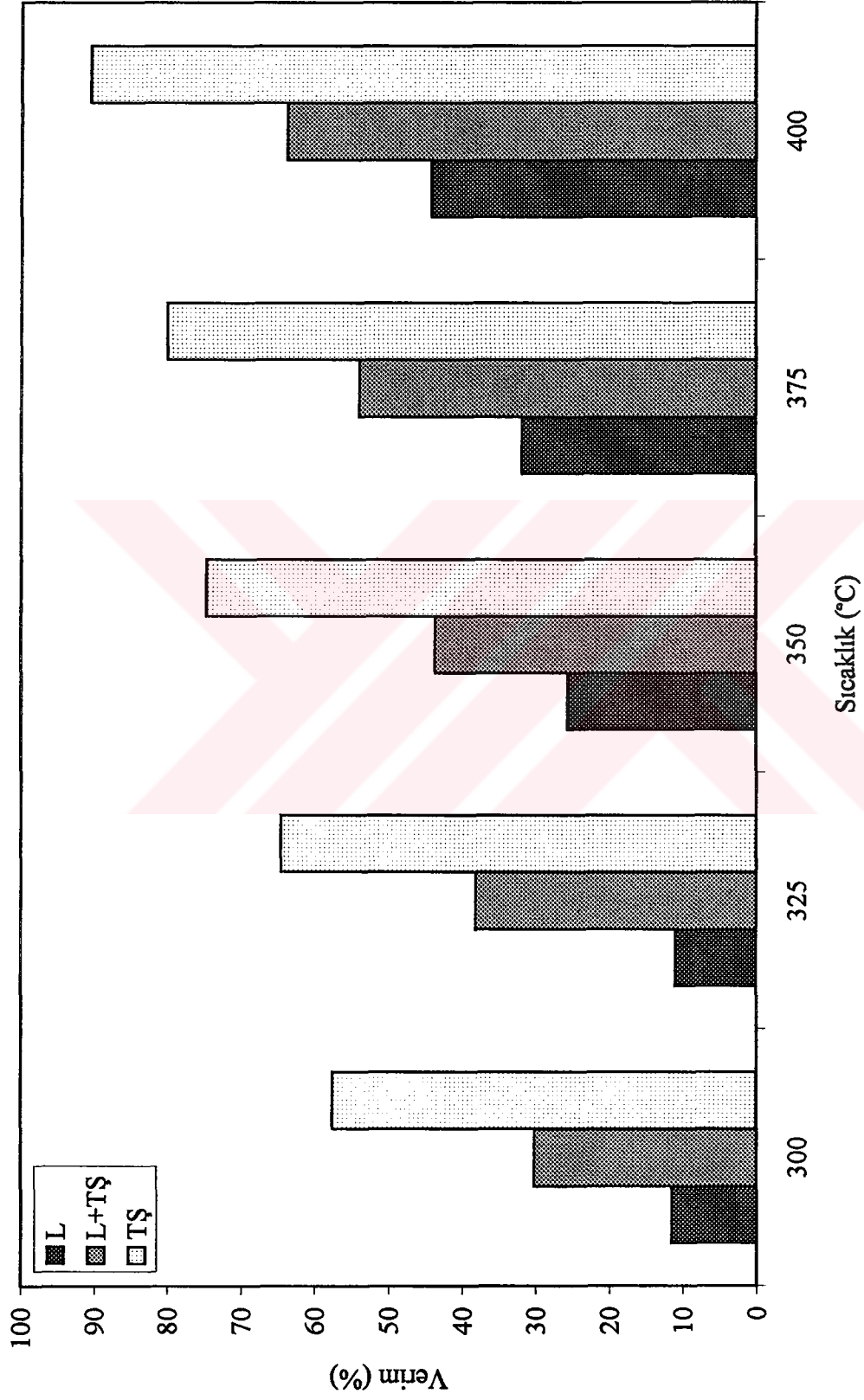
Asfaltan ve preasfaltanlar yağ oluşum araçları olarak kabul edildiğine göre (Jones vd., 1980), Y/A oranının, kömürün sıvılaştırılması ile elde edilen sıvı ürünler için bir nitelik ölçüsü olduğu söylenebilir. Çizelge 7.2, 7.3 ve 7.4'de görüldüğü gibi



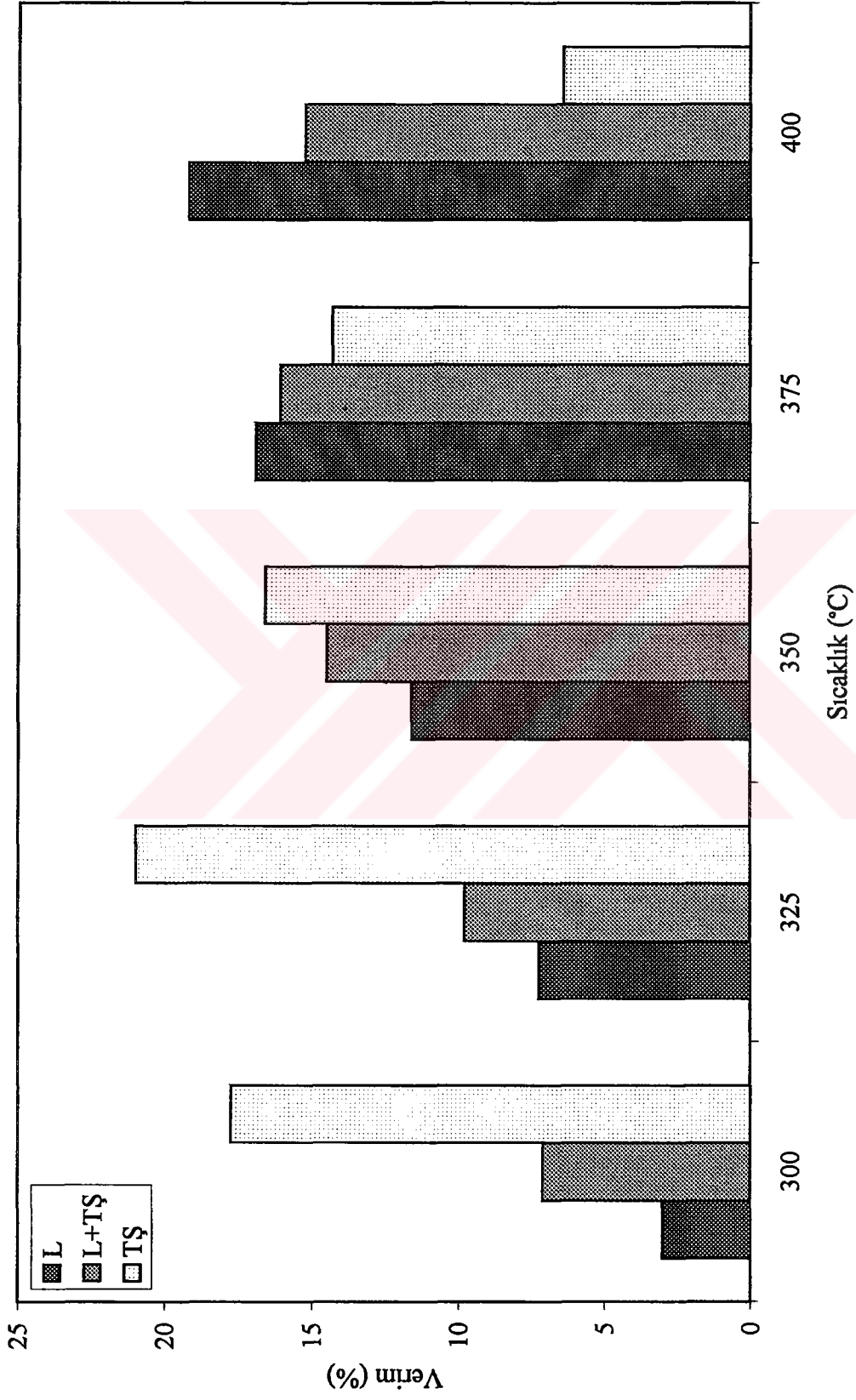
Şekil 7.4 Sıcaklığın gaz verimleri üzerindeki etkisi
[P: 40 atm.; S/(L+TŞ): 3/1 (ml/gr); TŞ/L: 1/1 (gr/gr)]



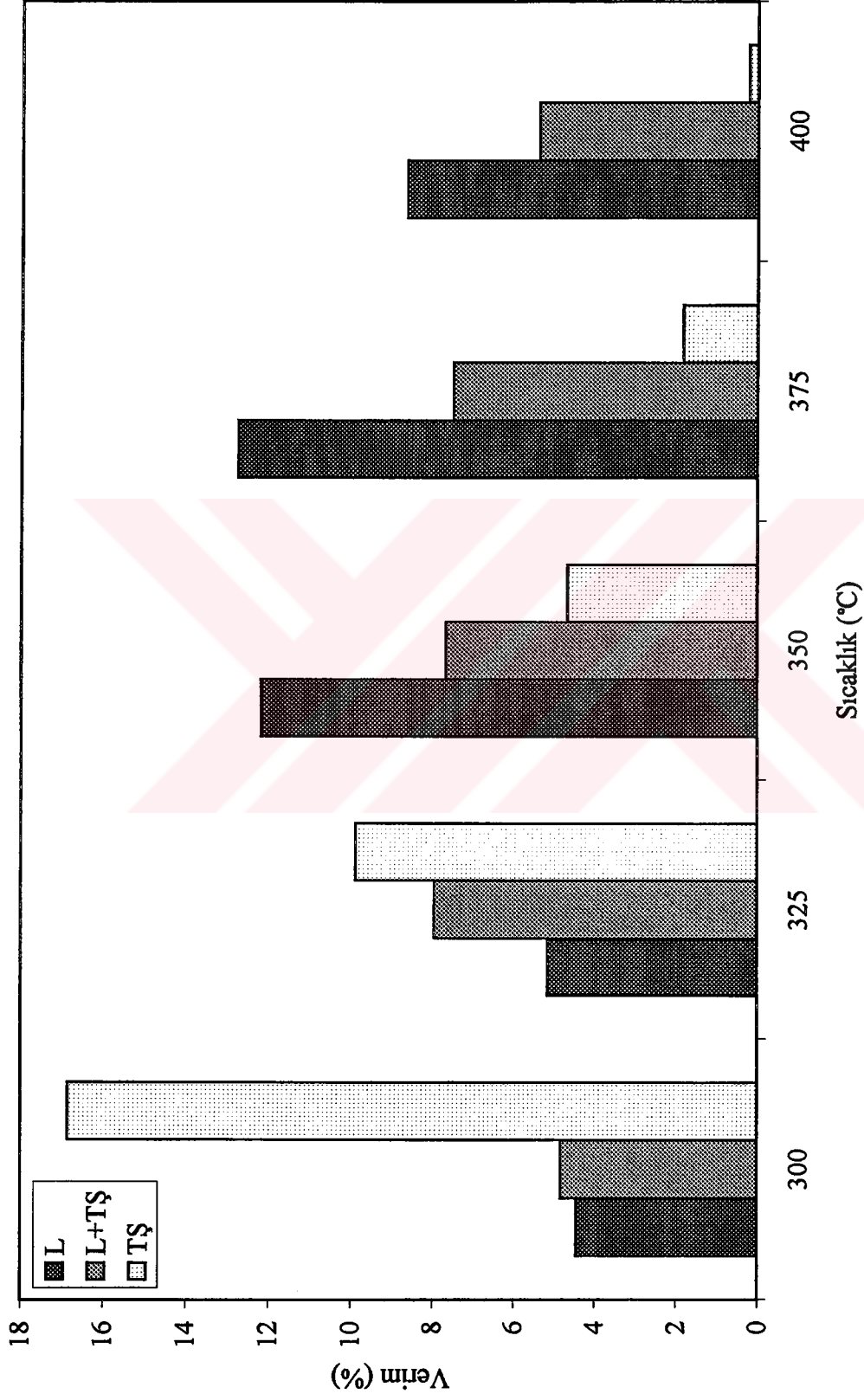
Şekil 7.5 Sıcaklığın yağ verimleri üzerindeki etkisi
[P: 40 atm.; S/(L+TŞ): 3/1 (ml/gr); TŞ/L: 1/1 (gr/gr)]



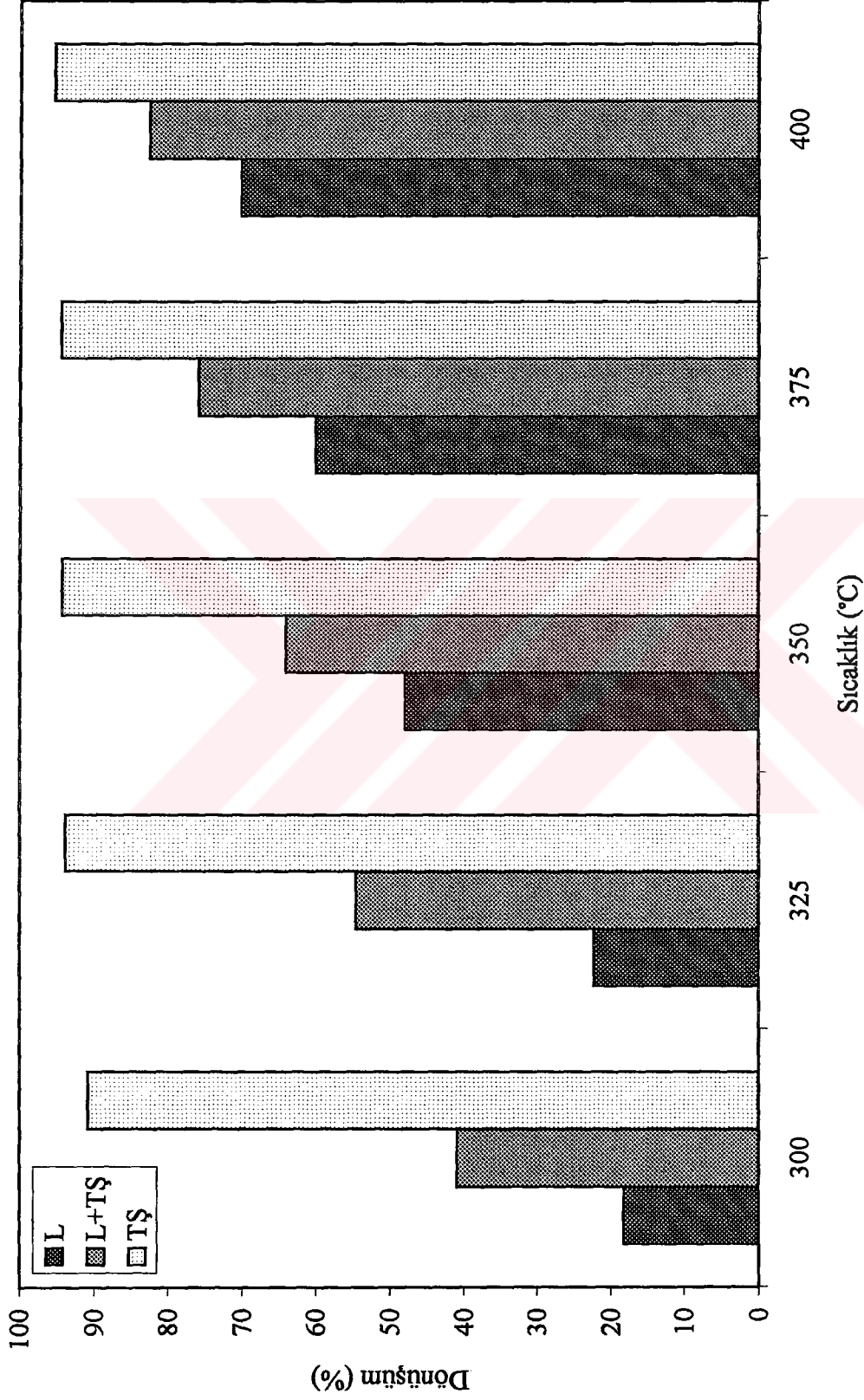
Şekil 7.6 Sıcaklığın yağ+gaz toplam verimleri üzerindeki etkisi
[P: 40 atm.; S/(L+TŞ): 3/1 (ml/gr); TŞ/L: 1/1 (gr/gr)]



Şekil 7.7 Sıcaklığın asfaltten verimleri üzerindeki etkisi
[P: 40 atm.; S/(L+TŞ): 3/1 (ml/gr); TŞ/L: 1/1 (gr/gr)]



Şekil 7.8 Sıcaklığın preasfaltten verimleri üzerindeki etkisi
[P: 40 atm.; S/(L+TŞ): 3/1 (ml/gr); TŞ/L: 1/1 (gr/gr)]



Şekil 7.9 Sıcaklığın toplam dönüşümler üzerindeki etkisi

[P: 40 atm.; S/(L+TŞ): 3/1 (ml/gr); TŞ/L: 1/1 (gr/gr)]

Y/A oranı linyit, talaş ve linyit+talaş ortamlarında en yüksek sıcaklık değeri olan 400°C’da, maksimum değer göstermiştir.

Linyit için asfalten+preasfalten toplam verimleri (Çizelge 7.1, deney 1-5), 300°C’da %7,45 değerinde iken 375°C’de %29,68 maksimum değerine ulaşmış, 400°C’da ise %27,85’e düşmüştür. Odun talaşı için maksimum asfalten+preasfalten toplam verimi 300°C’da %34,60 iken, artan sıcaklıkla asfalten+preasfalten toplam verimlerinde düşüş saptanmıştır (deney 6-10). Linyit+talaş ortamında asfalten+preasfalten toplam verimleri için 375°C’da %23,58 olarak maksimum değer elde edilmiştir (deney 11, 12, (43-48)*, 13 ve 14). Linyit ve linyit+talaş ortak işlemi için asfalten+preasfalten toplam verimlerinin 375°C’da maksimum değer vermesi, bu sıcaklıkta linyitten kaynaklanan ısıl bozunma hızının düşük olduğunu, çözünürlüğü az olan büyük moleküllü asfalten ve preasfaltenlerin daha fazla olduğunu gösterir (Cassidy vd., 1982; Jones, 1980). Kaynaklarda (Coughlin ve Davoudzadeh, 1986; Stiller vd., 1996), asfalten+preasfalten toplam verimlerindeki düşüşün, yağ+gaz toplam verimlerinde artışa neden olduğu bildirilmiştir. Bu çalışmada, 400°C’da linyit ve linyit+talaş ortak işleminde elde edilen asfalten+preasfalten toplam verimlerindeki düşüşün, yağ+gaz toplam verimlerinde az da olsa bir artışa sebep olduğu düşünülebilir. 400°C’da talaşın asfalten+preasfalten toplam verimi oldukça düşük (%6,67); buna karşın, yağ+gaz toplam verimi yüksektir (%90,49). Bu nedenle, 400°C’da ortak işlem yağ+gaz toplam verimindeki artışın, daha ziyade linyitin dönüşümünden kaynaklanan artış olduğu düşünülebilir. Sıcaklığın etkisinin incelendiği ortak işlemle sıvılaştırma deneylerinde (deney 11-14 ve (43-48)*) (Y+G)/(A+PA) oranı 3,09 değerle 400°C’da maksimum (Çizelge 7.1, deney 14); 2,16 değerle de 350°C’da minimum olmuştur (Çizelge 7.1, deney (43-48)*).

7.2.2 Basıncın etkisi

Basıncın etkisini gözlemlemek amacıyla, 350°C sıcaklıkta, 3/1 tetralin/(liniyit+talaş) (ml/gr) ve 1/1 linyit/talaş (gr/gr) oranlarında, 10-70 atm. basınç (ilk soğuk basınç) aralığında deneyler yapılmıştır. Alınan sonuçlar Çizelge 7.5 ve Şekil 7.10.’da verilmiştir.

Çizelge 7.5 Basıncın ortak işlem sıvılaştırma verimleri üzerindeki etkisi
[T: 350°C; S/(L+TŞ): 3/1 (ml/gr); TŞ/L: 1/1 (gr/gr)]

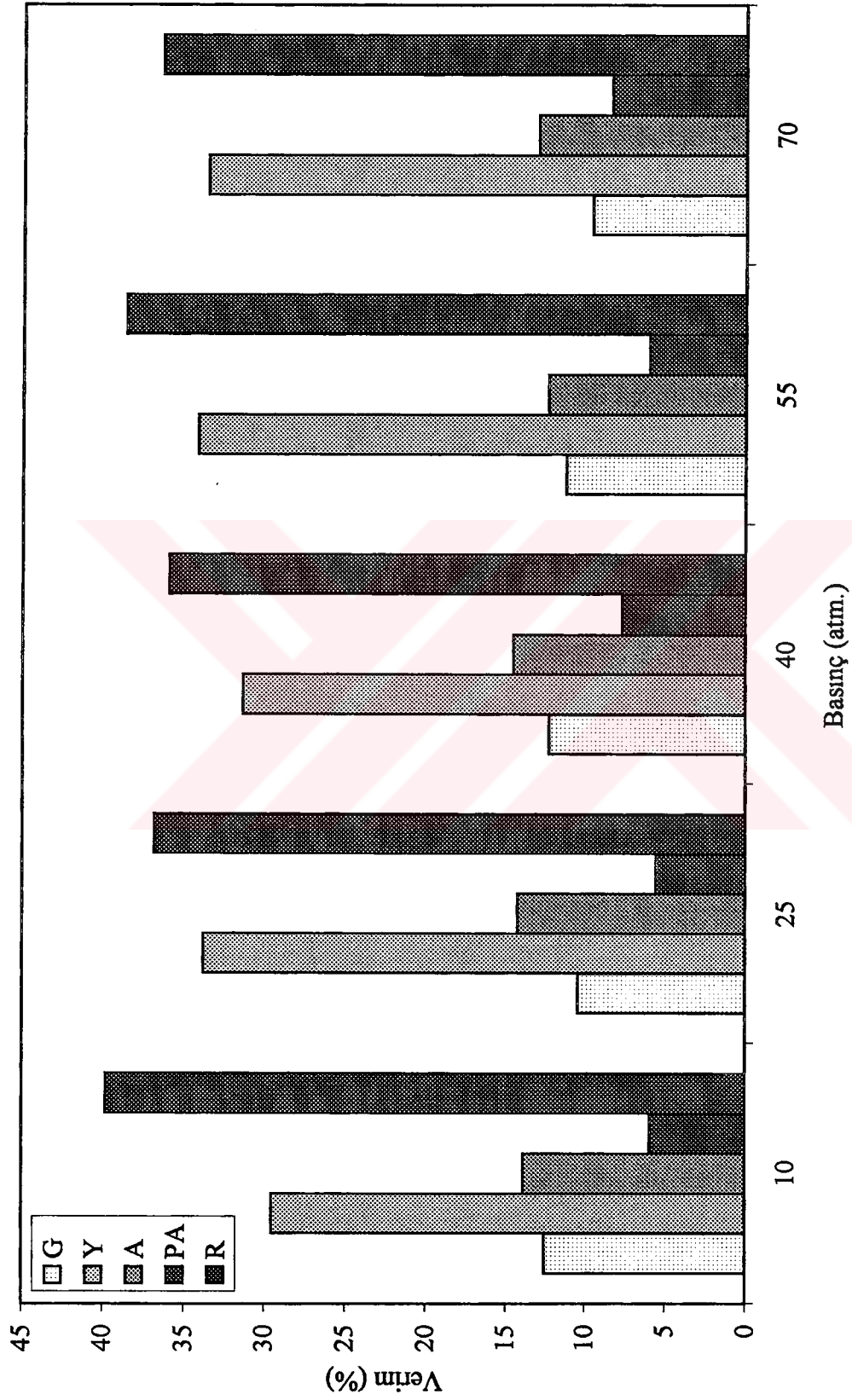
DENEY NO	P (atm)	G (% kt)	Y (% kt)	Y+G (% kt)	A (% kt)	PA (% kt)	HT (% kt)	TD (% kt)	Y/A
15	10	12,52	29,54	42,06	13,85	5,92	1,63	60,20	2,13
16	25	10,41	33,77	44,18	14,24	5,55	0,81	63,16	2,37
(43-48)*	40	12,26	31,35	43,61	14,50	7,68	1,74	64,04	2,16
17	55	11,18	34,17	45,35	12,31	5,99	2,26	61,39	2,78
18	70	9,56	33,58	43,14	12,97	8,38	0,93	63,56	2,59

* Aynı şartlarda tekrar edilen altı deneyin (Çizelge 7.1'de verilen deney 43-48) sonuçlarının ortalama değerleri

Yapılan deneylerde, linyit+talaş ortak sıvılaştırma gaz verimleri, artan basınçla belirgin bir değişim göstermemiş; ancak, 40 atm.'den daha yüksek basınçlarda azalmıştır. Basıncın linyit+talaş ortak sıvılaştırma verimleri üzerindeki etkisi, kaynaklarda (Gorin, 1981; Mastral vd., 1997a; Whitehurst vd., 1980) bildirilenin aksine, yağ verimleri, yağ+gaz toplam verimleri ve toplam dönüşümler bakımından belirgin bir artışa neden olmamıştır.

Yağ verimi 10 atm. basınçta %29,54 iken, 25 atm.'de %33,77'ye yükselmiş, 40 atm.'de ise tekrar düşüş göstererek %31,35 değerini almıştır; 55 atm.'de %34,17 gibi maksimum değere ulaştıktan sonra, 70 atm. basınçta tekrar % 33,58'e düşmüştür. Kaynaklarda (Gharieb vd., 1993, 1995), lignoselülozik katı atıklardan elde edilen yağ verimlerinin 27 atm.'e kadar düşük basınçlarda arttığı, ancak, daha yüksek basınçlarda artışın önemsiz olduğu vurgulanmıştır. Yağ+gaz toplam verimleri, 10 atm.'de %42,06 iken, 25 atm.'de %44,18 değerini almış; basınç 40 atm.'e çıkarıldığında ise %43,61'e düşmüş, 55 atm.'de %45,35'e yükselmiş, 70 atm.'de ise %43,14'e tekrar düşmüştür (Çizelge 7.5).

25 atm.'de linyit+talaş ortak işleminde elde edilen yağ verimindeki ve yağ+gaz toplam verimindeki artışın aslında baskın şekilde talaşın dönüşümünden kaynaklandığı düşüncesini yaratabilir. Basınç arttıkça, yağ verimlerinin ve yağ+gaz toplam verimlerinin artış göstermesi beklense de, elde edilen sonuçlar salınım göstermiştir. Ancak, yağ verimlerinin ve yağ+gaz toplam verimlerinin belirli bir basınca kadar az da olsa bir artış verdiği de saptanmıştır. Yağ verimlerinde ve yağ+gaz toplam verimlerinde artan basınçla



Şekil 7.10 Basıncın ortak işlem sıvılaştırma verimleri üzerindeki etkisi
 [T: 350°C; S/(L+TŞ): 3/1 (ml/gr); TŞ/L: 1/1 (gr/gr)]

belirgin bir artışın sağlanamamış olması, ortam sıcaklığının farklı bir değere çekilerek denenmesi gerektiğini akla getirebilir.

Asfalten ve preasfalten verimlerinde belirgin bir eğilim görülmemekle birlikte, maksimum preasfalten verimi (%8,38) 70 atm.'de saptanmıştır. Yüksek hidrojen basınçlarında daha yüksek asfalten verimi beklentisinin aksine (Mastral vd., 1997a) linyit+talaş ortak işleminde maksimum asfalten verimi değerine (%14,50) 40 atm.'de ulaşılmıştır (Çizelge 7.5 ve Şekil 7.10).

Toplam dönüşümler açısından bakıldığında ise en belirgin artış 25 atm. basınçta elde edilmiştir. Toplam dönüşümler, 40 atm.'de %64,04'e kadar artmış, 55 atm.'de %61,39'a azalmış, 70 atm.'de ise %63,56'ya tekrar artmıştır. Hidrojen tüketimi ve Y/A oranı, artan basınçla düzenli bir değişim vermemekle birlikte, 55 atm.'de maksimum değerlerine ulaşmıştır (Çizelge 7.5). $(Y+G)/(A+PA)$ oranı için, sırasıyla %1,97 ve %2,48 olarak 40 atm.'de minimum değer (Çizelge 7.1, deney (43-48)*) ve 55 atm.'de maksimum değer saptanmıştır (Çizelge 7.1, deney 17).

Yapılan denemelerde, tüm verimler ve toplam dönüşümler için belirli bir eğilim saptanamamıştır. Alınan sonuçlar temelinde, linyit+talaş ortak sıvılaştırma deneylerinde ortam basıncının düşük tutulmasının sıvılaştırma verimleri üzerinde daha iyi sonuçlar vereceği düşünülebilir. Bu durum ise, teknik ve ekonomik zorluklar gözönüne alındığında avantaj sağlamaktadır.

7.2.3 Çözücü/(liniyit+talaş) oranının etkisi

Hidrojenini sıvılaştırma reaksiyonları sırasında oluşan kömür radikallerine verebilme özelliğine sahip olduğundan, tetralinin sıvılaştırma ortamındaki oranının sıvılaştırma ürünleri üzerindeki etkisinin önemli olduğu düşünülür. Bazı kaynaklarda (Çalimli, 1982; Mathur vd., 1984), çözücünün kömüre oranı artırıldığında, yağ veriminin ve toplam dönüşümün arttığı belirtilmiştir. Ancak, Öner'e (1989) göre, ortamdaki çözücü oranını yükseltmek toplam dönüşüm ve yağ veriminde artış sağlamamaktadır. Başka kaynaklarda

(Darlage ve Bailey, 1976; Neavel, 1976), kömür sıvılaştırma ortamındaki uygun çözücü oranı 2 olarak verilmiştir.

Bu çalışmada, ortama ilave edilen çözücü miktarının ortak sıvılaştırma verimini ve ürün dağılımını nasıl etkilediğini görmek amacıyla deneyler yapılmış, çözücü oranı [tetralin/(liniyit+talaş)] (ml/gr) 1/1'den 5/1'e arttırılmıştır. Tüm deneylerde, ortam şartları 350°C sıcaklık, 40 atm. hidrojen basıncı (ilk soğuk basınç) ve 1/1 liniyit/talaş (gr/gr) oranında sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.6 ve Şekil 7.11'de verilmiştir.

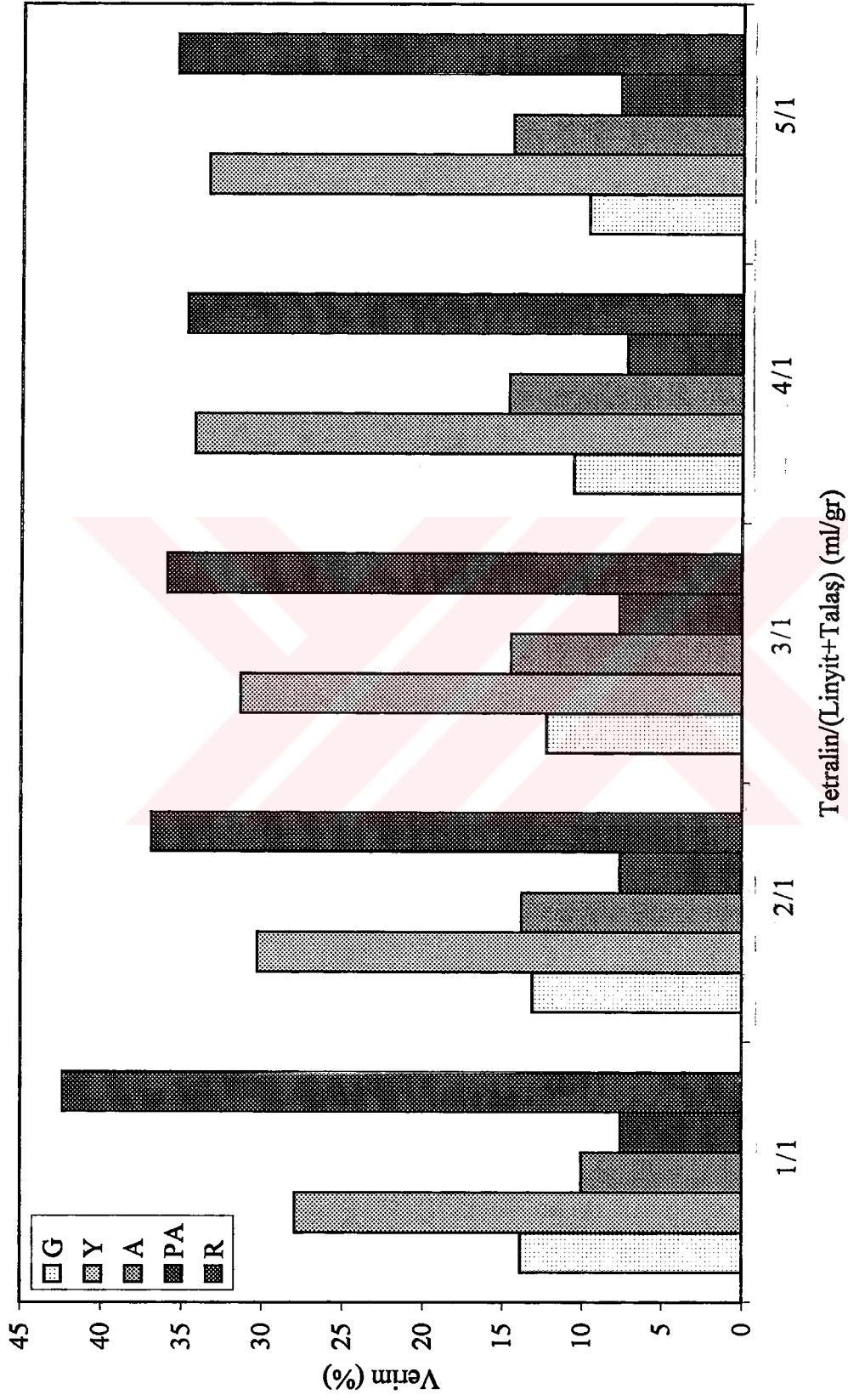
Çizelge 7.6 Çözücü/(liniyit+talaş) oranının ortak işlem sıvılaştırma verimleri üzerindeki etkisi
[T: 350°C; P: 40 atm.; TŞ/L: 1/1 (gr/gr)]

DENEY NO	S/(L+TŞ) (ml/gr)	G (% , kt)	Y (% , kt)	Y+G (% , kt)	A (% , kt)	PA (% , kt)	HT (% , kt)	TD (% , kt)	Y/A
19	1/1	13,88	27,92	41,80	10,03	7,57	1,77	57,63	2,78
20	2/1	13,12	30,27	43,39	13,79	7,62	1,71	63,09	2,19
(43-48)*	3/1	12,26	31,35	43,61	14,50	7,68	1,74	64,04	2,16
21	4/1	10,58	34,23	44,81	14,67	7,23	1,46	65,25	2,33
22	5/1	9,67	33,42	43,09	14,45	7,67	0,63	64,58	2,31

* Aynı şartlarda tekrar edilen altı deneyin (Çizelge 7.1'de verilen deney 43-48) sonuçlarının ortalama değerleri

Çözücü oranı arttıkça ortak işlem gaz verimi azalmış ve 5/1 çözücü oranında en düşük gaz verimi elde edilmiştir. Bu düşüş, ortamdaki tetralin oranı arttıkça sıvı ürünlere dönüşümün arttığı şeklinde yorumlanabilir. Ortak işlem yağ veriminin ve yağ+gaz toplam veriminin, çözücü oranı 4/1 oranına kadar arttıkça sırasıyla %27,92'den %34,23'e ve %41,80'den %44,81'e arttığı; ancak, 5/1 çözücü oranında sırasıyla %33,42 ve %43,09'a hafifçe düştüğü görülmüştür (Çizelge 7.6).

Çözücü oranı 1/1'den 4/1'e yükseldikçe asfaltın verimlerinde %10,03'den %14,67'ye yavaş bir artış kaydedilmiş, 5/1 oranında ise %14,45'e küçük bir düşüş saptanmıştır. Preasfaltın verimleri %7,23-%7,68 aralığında değerler aldığından, çözücü oranının fazla bir etkisi görülmemiştir.



Şekil 7.11 Çözücü/(linyit+talaş) oranının ortak işlem sıvılaşma verimleri üzerindeki etkisi
 [T: 350°C; P: 40 atm.; TŞ/L: 1/1 (gr/gr)]

Toplam dönüşümler açısından bakıldığında 1/1'den 4/1 çözücü oranına kadar artış gözlenmiştir. Ancak, çözücü oranı büyüdükçe toplam dönüşümde elde edilen %57,63'den %65,25'e artış önemsiz denecek kadar azdır. 5/1 oranında toplam dönüşümde, yağ+gaz toplam verimindeki azalmadan kaynaklandığı düşünülen küçük bir düşüş saptanmıştır (Şekil 7.11).

Çözücü oranı arttıkça hidrojen tüketimi azalmış ve 5/1 oranında minimum değer elde edilmiştir (Çizelge 7.6). Y/A oranı 3/1 çözücü oranına kadar azalmış, daha büyük çözücü oranı değerlerinde ise artmıştır. %2,78'lik maksimum Y/A oranı (Çizelge 7.6) ve %2,38'lik maksimum (Y+G)/(A+PA) oranı (Çizelge 7.1, deney 19) 1/1 çözücü oranında elde edilmiştir.

Bulgular, linyit+talaş ortak sıvılaştırma ortamındaki tetralinin hacmini arttırmanın fazla bir etkisinin olmadığını ve biyokütlesel atıklarla yapılan ortak sıvılaştırma işlemlerinde ortamdaki tetralin miktarı düşük oranlarda tutularak da benzer sonuçlar alınabileceğini göstermektedir. Bu ise, işlemin ekonomik olması bakımından önem taşımaktadır.

7.2.4 Talaş/liniyit oranının etkisi

Talaş oranının (liniyit+talaş karışımındaki talaş/liniyit oranı) ortak işlemle sıvılaştırma verimleri üzerindeki etkisini incelemek amacıyla yapılan deneylerin sonuçları, Çizelge 7.7 ve Şekil 7.12'de toplu olarak verilmektedir.

Deneyler, 350°C sıcaklık, 40 atm. basınç (ilk soğuk basınç) ve 3/1 tetralin/(liniyit+talaş) (ml/gr) oranı sabit tutularak gerçekleştirilmiştir. Talaş/liniyit (ml/gr) oranı 0,5/1'den 1,5/1'e arttırılmıştır.

Ortak işlemde sıvılaştırma ajanı olarak kullanılan talaşın linyit+talaş karışımındaki oranı arttıkça, gaz verimlerinde %16,31'den %9,68'e düşüş elde edilmiş; yağ verimlerinde ve yağ+gaz toplam verimlerinde ise beklendiği gibi sırasıyla, %21,20'den %42,35'e ve %37,51'den %52,03'e sürekli bir artış gözlenmiştir (Çizelge 7.7). Yağ verimi ve benzer

Çizelge 7.7 Talaş/linyit oranının ortak işlem sıvılaştırma verimleri üzerindeki etkisi
[T: 350°C; P: 40 atm.; S/(L+TŞ): 3/1 (ml/gr)]

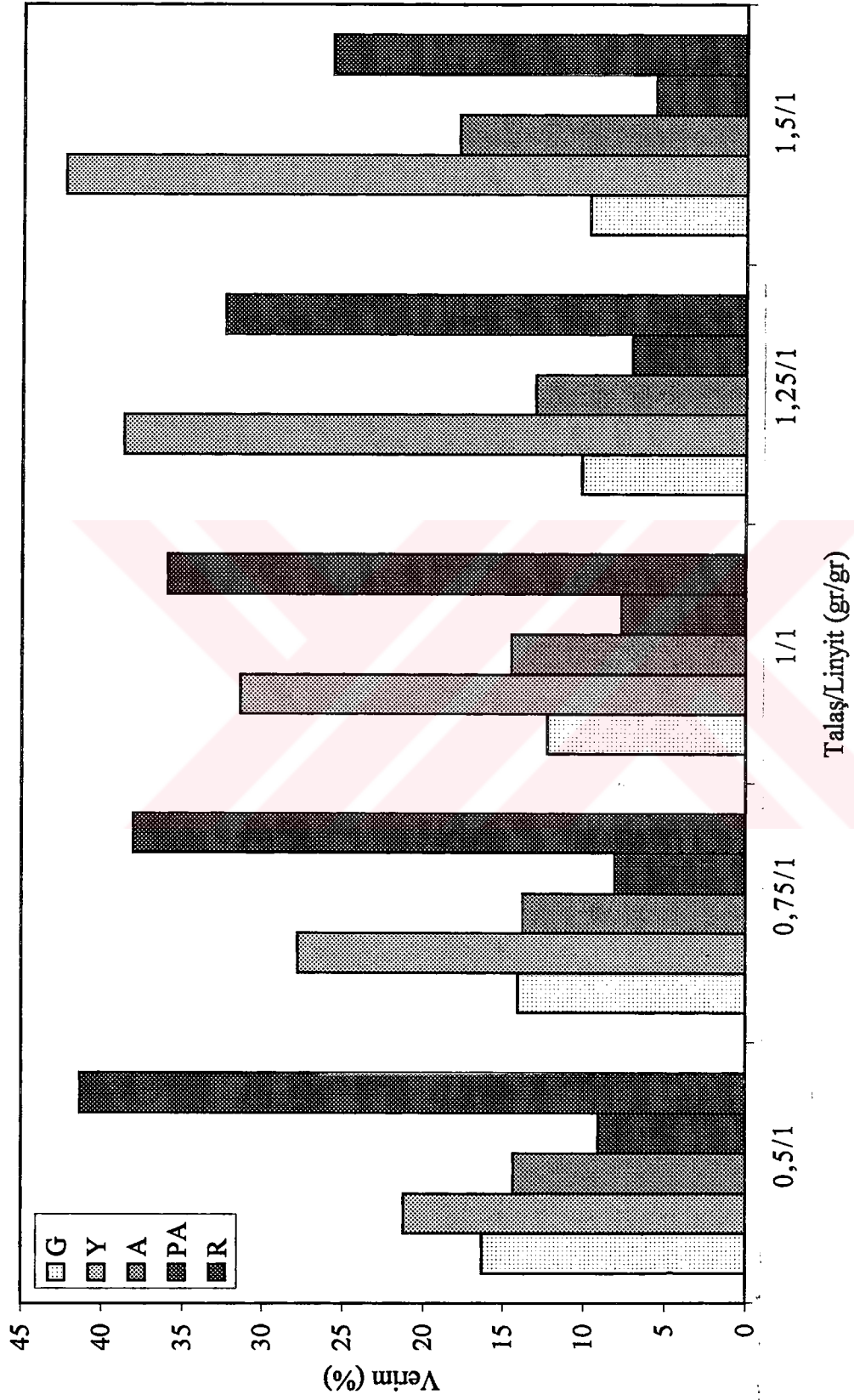
DENEY NO	TŞ/L (gr/gr)	G (% , kt)	Y (% , kt)	Y+G (% , kt)	A (% , kt)	PA (% , kt)	HT (% , kt)	TD (% , kt)	Y/A
23	0,5/1	16,31	21,20	37,51	14,36	9,09	2,31	58,65	1,47
24	0,75/1	14,07	27,78	41,85	13,78	8,08	1,79	61,92	2,02
(43-48)*	1/1	12,26	31,35	43,61	14,50	7,68	1,74	64,04	2,16
25	1,25/1	10,14	38,68	48,82	13,02	7,05	1,24	67,65	2,97
26	1,5/1	9,68	42,35	52,03	17,80	5,60	1,11	74,32	2,38

* Aynı şartlarda tekrar edilen altı deneyin (Çizelge 7.1’de verilen deney 43-48) sonuçlarının ortalama değerleri

şekilde yağ+gaz toplam veriminde en yüksek fark, 1,25/1 TŞ/L oranında çalışıldığında elde edilmiştir. Bu sonuçlar, linyit sıvılaştırma ortamına ilave edilen talaşın miktarı arttıkça, linyitin dönüşümünü hızlandırarak yağ verimini, yağ+gaz toplam verimini ve toplam dönüşümü arttırdığı şeklinde yorumlanabilir.

Elde edilen asfaltan verimi, 0,5/1 talaş oranında çalışıldığında %14,36 iken, 0,75/1 oranında çalışıldığında %13,78’e küçük bir düşüş göstermiş; 1/1 oranında çalışıldığında ise tekrar artış göstererek %14,50’ye ulaşmıştır. 1,25/1 talaş oranında çalışıldığında asfaltan veriminde yeniden düşüş görülmekle birlikte, 1,5/1 talaş oranında çalışıldığında %4,78’lik bir artışla verim %17,80’e yükselmiştir. Asfaltan verimindeki bu artış, yağ veriminde ve yağ+gaz toplam veriminde daha düşük artışlara neden olmuştur. Preasfaltan veriminde, talaş/linyit oranı arttıkça, sıvılaştırma ortamındaki talaştan kaynaklandığı düşünülen %9,09’dan %5,60’a sürekli bir azalma görülmüştür (Çizelge 7.7 ve Şekil 7.12).

Kaynaklarda (Jung vd., 1994), kömürün lignoselülozik atıklarla ortak işlenmesinin, yağ veriminde ve yağ+gaz toplam veriminde artış sağladığı, asfaltan veriminde ise azalmaya neden olduğu; ayrıca, kömür sıvılaştırma ortamına ilave edilen atık miktarı arttıkça bu etkinin belirginleştiği belirtilmiştir. Yapılan deneylerde, talaş/linyit oranı 1,25/1’den 1,5/1’e arttırıldığında, yağ veriminde ve yağ+gaz toplam veriminde sırasıyla %3,67 ve %3,21’lik artışlar; asfaltan veriminde ise %4,78’lik daha yüksek bir artış elde edilmiştir (Çizelge 7.7).



Şekil 7.12 Talaş/liniyit oranının ortak işlem sıvılaştırma verimleri üzerindeki etkisi
 [T: 350°C; P: 40 atm.; S/(L+TS): 3/1 (ml/gr)]

Toplam dönüşümler açısından bakıldığında, talaş oranı arttıkça toplam dönüşümde %58,65'den %74,32'ye sürekli artış görülmüş, en büyük artış 1,5/1 talaş oranında çalışıldığında (%6,67) elde edilmiştir. Sıvılaştırma ortamındaki talaş oranı arttıkça, hidrojen tüketiminde sürekli bir düşüş görülmüştür. Y/A oranı, 1,25/1 talaş oranında çalışıldığında maksimum (%2,97); ancak, 0,5/1 talaş oranında çalışıldığında minimum (%1,47) değer vermiştir (Çizelge 7.7). 0,5/1 talaş oranında, asfaltın ürünlerine dönüşümün yağ ürünlerin oluşumuna göre daha fazla olduğu söylenebilir. Ayrıca, sıvılaştırma ortamındaki talaş oranı arttıkça $(Y+G)/(A+PA)$ oranı artmış ve 1,25/1 talaş oranında çalışıldığında maksimum değeri (2,43) almıştır (Çizelge 7.1, deney 25).

7.3 Deneysel Tasarım

Bu çalışmanın ilk aşamasında gerçekleştirilen deneyler için seçilen faktörlerin bireysel etkileri, faktörlerden biri değiştirilip diğerleri sabit tutularak elde edilmiştir. Ancak, faktörlerin aynı anda değiştirilmesi ile elde edilecek sonuçların göstereceği değişiklikleri araştırmak amacıyla, deneysel bir tasarım yapılmış ve ikinci aşamadaki deneyler bu çerçevede gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, sistemden alınan deneysel sonuçların modellenmesine çalışılmıştır.

Bu çalışmada, deneysel tasarım yöntemi olarak, çalışma sınırları arasında seviyelerin istenildiği gibi değiştirilebilmesine ve elde edilen model denkleminin istatistiksel olarak incelenebilmesine olanak tanıyan “*merkezi bileşik (central composite) tasarım*” yöntemi tercih edilmiştir.

Sıvılaştırma deneylerinde etkileri en fazla incelenen parametreler olarak bilinen sıcaklık, basınç, çözücü oranı ve ortak sıvılaştırma ajanı olarak kullanılan atık maddenin oranı, bu çalışmanın deneysel tasarımında faktör olarak seçilmiştir. Deneysel tasarım gereği seçilen faktörler, kolaylık olması açısından, x_1 [sıcaklık (°C)], x_2 [basınç (atm)], x_3 [tetralin/(linyit+talaş) oranı (ml/gr)] ve x_4 [talaş/linyit oranı (gr/gr)] şeklinde kodlanmıştır (Box ve Draper, 1987; Cochran ve Cox, 1957; Morgan, 1991).

Seçilen faktörlerin alt ve üst sınırları, kaynak verileri temel alınarak; ayrıca, otoklavın fiziksel durumu, iç hacmi ve otoklav içindeki karıştırıcının konumu da gözönünde tutularak seçilmiştir. Faktörlerin çalışma aralıkları, 300-400°C sıcaklık, 10-70 ortam basıncı (ilk soğuk basınç), 1/1-5/1 tetralin/(linyit+talaş) oranı ve 0,5/1-1,5/1 talaş/linyit oranı şeklinde belirlenmiştir.

Deneysel değerlerin kodlanmış seviye değerlerine dönüşümü (5.1)'den yararlanılarak yapılmıştır.

$$\begin{aligned}
 x_1 &= \frac{T - 350}{25} \\
 x_2 &= \frac{P - 40}{15} \\
 x_3 &= \frac{[S/(L + T\text{Ş})] - 3/1}{1/1} \\
 x_4 &= \frac{[T\text{Ş}/L] - 1/1}{0,25/1}
 \end{aligned} \tag{7.11}$$

Bu şekilde hesaplanan ve herbir faktörün deneysel değerlerine karşılık gelen seviye değerleri Çizelge 7.8'de en soldaki kolonda verilmektedir.

Çizelge 7.8 Deneysel çalışma sınırları içinde faktörlerin seviye değerleri

SEVİYE	T (°C)	P (atm.)	S/(L+TŞ) (ml/gr)	TŞ/L (gr/gr)
-2	300	10	1/1	0,5/1
-1	325	25	2/1	0,75/1
0	350	40	3/1	1/1
1	375	55	4/1	1,25/1
2	400	70	5/1	1,5/1

Merkezi bileşik tasarım gereği yapılan deneylerin sonuçları Çizelge 7.9'da toplu olarak verilmektedir.

Çizelge 7.9 Deneysel tasarıma uygun yapılan deneylerin faktör seviye değerleri ve sistemin yağ+gaz, yağ, asfalt, preasfalt verimleri ve toplam dönüşüm şeklindeki cevabı

DENEY NO	x_1	x_2	x_3	x_4	Y+G (%, kt)	Y (%, kt)	A (%, kt)	PA (%, kt)	TD (%, kt)
34	1	1	1	1	53,23	43,06	17,00	7,90	77,00
30	1	1	-1	-1	51,59	37,93	13,91	6,99	69,39
32	1	-1	1	-1	47,29	33,23	17,30	7,79	71,26
28	1	-1	-1	1	52,08	41,69	14,67	9,14	74,96
42	1	1	1	-1	50,95	37,53	18,60	4,83	72,36
38	1	1	-1	1	54,79	44,07	15,93	8,55	76,17
40	1	-1	1	1	54,06	43,36	16,60	5,33	75,13
36	1	-1	-1	-1	47,33	33,30	14,10	9,64	69,90
41	-1	1	1	1	43,92	34,38	10,00	9,89	61,60
37	-1	1	-1	-1	34,33	21,77	9,48	8,15	49,10
39	-1	-1	1	-1	30,22	18,86	9,45	9,56	48,13
35	-1	-1	-1	1	35,82	25,95	10,91	7,69	53,56
33	-1	1	1	-1	32,85	22,42	11,56	9,36	52,63
29	-1	1	-1	1	39,06	28,39	13,34	6,88	57,18
31	-1	-1	1	1	41,92	32,44	8,33	7,57	56,97
27	-1	-1	-1	-1	29,89	18,21	10,23	7,56	46,67
43	0	0	0	0	42,08	30,26	14,83	7,85	63,12
44	0	0	0	0	43,54	31,49	14,98	7,56	64,29
45	0	0	0	0	44,89	32,34	13,75	7,65	64,48
46	0	0	0	0	43,38	31,21	14,67	8,45	64,72
47	0	0	0	0	44,11	31,91	15,14	6,99	64,46
48	0	0	0	0	43,66	30,87	13,61	7,57	63,18
14	2	0	0	0	63,78	46,87	15,26	5,37	82,59
11	-2	0	0	0	30,18	20,93	7,12	4,83	40,85
18	0	2	0	0	43,14	33,58	12,97	8,38	63,56
15	0	-2	0	0	42,06	29,54	13,85	5,92	60,20
22	0	0	2	0	43,09	33,42	14,45	7,67	64,58
19	0	0	-2	0	41,80	27,92	10,03	7,57	57,63
26	0	0	0	2	52,03	42,35	17,80	5,60	74,32
23	0	0	0	-2	37,51	21,20	14,36	9,09	58,65

7.4 Model Denklemlerinin Geliştirilmesi, Uygunluğu ve Optimizasyonu

Seçilen deneysel tasarım yöntemine göre saptanan parametreleri ve çalışma aralıklarını tanımlayan ikinci dereceden bir polinom bulunur. Bu polinom, elde edilen sistem cevabının parametre değerlerinin aynı anda değiştirilmesinden nasıl etkilendiğini gösterir. Polinom aşağıdaki ifade ile geliştirilebilir:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{\substack{j=1 \\ j < i}}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (7.12)$$

Burada,

Y = sistemin cevabı,

β_0 = sabit,

$\beta_i, \beta_{ii}, \beta_{ij}$ = herbir faktörün katsayıları,

x_i, x_j = kodlanmış değişkenler.

Deneysel sonuçlar için regresyon analizi yapılırken, polinom şeklindeki model denklemleri, bu amaçlar için hazırlanmış ve özellikle mühendislik uygulamalarında tercih edilen MİNİTAB (Minitab Statistical Software, 1989) paket programı kullanılarak deneysel verilerden elde edilmiştir (Graybill ve Iyer, 1994; Hogg ve Ledolter, 1989).

Deneylerde elde edilen sonuçlar ile model denklemleri olarak elde edilen polinomlar arasındaki uygunluk derecesini anlayabilmek için, önce basit bir yaklaşım olarak *kalanların toplamlarına* ve *korelasyon katsayıları*'na bakılmıştır. Kalanların toplamının (Σe) 0'a, korelasyon katsayısının (R) ise 1'e yakınlık derecesi, elde edilen model denklemlerinin sonuçları ile deneysel sonuçlar arasındaki yakınlık derecesini göstermiştir.

Elde edilen bütün model denklemleri, istatistiksel anlamı açısından uygunluklarının test edilmesi amacıyla, varyans analizine (ANOVA) tabi tutulmuştur.

Varyans analiziyle uygunlukları test edilen ve deneysel sonuçları farklı önem seviyelerinde tanımlayan model denklemleri, cevap yüzeyleri tanımlanarak yorumlanabilmeleri

amacıyla, herbir bağımsız parametre için optimizasyona tabi tutulmuştur. Kodlanmış değerler temelinde elde edilen sonuçlar, (5.1)'den yararlanılarak orijinal değerlere dönüştürülmüş; optimum çalışma koşulları ve bu koşullardaki optimum verimler saptanmıştır.

7.4.1 Yağ+gaz toplam verimleri için model denklemi

Eksenel, faktöryel ve merkez noktaların tamamının tarandığı deneysel verilerden hareketle, cevap fonksiyonunun katsayılarını veren regresyon analizi sonucunda (5.4 ve 5.5), yağ+gaz toplam verimleri için geliştirilen model denklemi aşağıdaki şekilde elde edilmiştir:

$$Y_{YG} = 43,6 + 7,48x_1 + 1,75x_2 + 0,688x_3 + 2,99x_4 - 0,629x_1x_3 - 1,03x_1x_4 - 0,499x_2x_3 - 0,492x_2x_4 + 0,826x_3x_4 + 0,761x_1^2 - 0,334x_2^2 - 0,373x_3^2 + 0,208x_4^2 - 0,263x_1x_2x_4 - 0,688x_1x_3x_4 + 0,231x_1^3 - 0,371x_2^3 - 0,091x_3^3 + 0,159x_4^3 \quad (7.13)$$

Model denklemi (Y_{YG}) için, kalanların toplamı $-0,0001$, korelasyon katsayısı ise $0,996$ olarak bulunmuştur. Çizelge 7.9'daki verilerden yararlanılarak yapılan varyans analizi sonucunda yağ+gaz toplam verimleri için elde edilen sonuçlar, Çizelge 7.10'da verilmiştir.

Çizelge 7.10 Yağ+gaz toplam verimleri için ANOVA analizi sonuçları

KAYNAK	SERBESTLİK DERECESİ (v)	KARELERİN TOPLAMI (SS)	ORTALAMA KARE (MS)	F ORANI
MODEL	19	1894,465	99,709	139,21
KALAN	10	7,162	0,716	
TOPLAM	29	1901,627		

Varyans analizi sonucunda %99,9 önem seviyesi için serbestlik derecelerine göre belirlenmiş çizelgelerden (EK 1, Çizelge 1) bulunan ve v_1/v_2 'ye karşılık gelen $F_{\text{çizelge}}$ 'nin değeri, yaklaşık $7,86$ 'dır. $F_{\text{hesaplanan}}$ 'nın değeri $F_{\text{çizelge}}$ değerinden önemli ölçüde büyük olduğundan, elde edilen model denklemi deneysel çalışmayı %99,9 önem seviyesinde

tanımlamaktadır. Bu nedenle, model denkleminde herhangi bir değişikliğe gidilmesine gerek olmadığına karar verilmiştir.

Yağ+gaz toplam verimleri ile ilgili olarak elde edilen model denkleminin katsayıları incelendiğinde, kaynaklarda da bildirildiği gibi (Akash vd., 1994; Altieri ve Coughlin, 1987; Coughlin ve Davoudzadeh, 1986; Lalvani vd., 1991a; Sato vd., 1989), bu çalışmada da, sıcaklığın (x_1) en etkili faktör olduğu anlaşılmıştır. Talaş/linyit oranının (x_4) ise, sıcaklık parametresinden sonra yağ+gaz toplam verimleri üzerinde en etkili parametre olduğu görülmüştür. Daha sonra, sırasıyla, basınç (x_2) ve tetralin/(linyit+talaş) (x_3) oranı etkili parametreler olarak görülmüştür. Ayrıca, β_1 (7,48) katsayısının pozitif değere sahip olması, sıcaklığın, 300°C'dan 400°C'a artırılması halinde yağ+gaz toplam veriminin artacağını göstermektedir. Seçilen parametrelerin bireysel etkilerinin incelendiği denemelerde, basıncın yağ+gaz toplam verimleri üzerinde belirgin bir etkisi görülmemesine karşın, deneysel tasarım çerçevesinde gerçekleştirilen deneylerin sonuçlarından elde edilen model denkleminin katsayıları incelendiğinde, basıncın (x_2) etkisini gösteren β_2 (1,75) katsayısının pozitif işaretli ve beklenenden daha büyük değerde olduğu görülmüştür. Buna karşın, model denkleminde tetralin/(linyit+talaş) oranının (x_3) etkisini gösteren β_3 (0,688) katsayısının ise beklenenden daha düşük değer aldığı saptanmıştır.

Varyans analizi ile uygunluğu test edilen ve deneysel sonuçları %99,9 önem seviyesinde tanımlayan model denklemi, optimizasyona tabi tutulmuştur. Kodlanmış seviye değerleri temelinde elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir.

$$\begin{aligned}
 \frac{d^2 Y_{YG}}{dx_1^2} &= 0 \rightarrow x_1 = -1,1 \\
 \frac{d^2 Y_{YG}}{dx_2^2} &= 0 \rightarrow x_2 = -0,3 \\
 \frac{d^2 Y_{YG}}{dx_3^2} &= 0 \rightarrow x_3 = -1,36 \\
 \frac{d^2 Y_{YG}}{dx_4^2} &= 0 \rightarrow x_4 = -0,44
 \end{aligned}
 \tag{7.14}$$

(7.11) denklemlerinden yararlanılarak, optimum çalışma şartları,

Sıcaklık = 323 °C

Basınç = 36 atm

Tetralin/(liniyit+talaş) $\cong$ 1,7/1 ml/gr

Talaş/liniyit = 0,9/1 gr/gr

olarak bulunmuştur. Elde edilen model denklemine göre, optimum yağ+gaz toplam verimi (Y_{YGopt}) %31,84 olarak hesaplanmıştır.

Optimum şartlara en yakın olan deneysel şartlar 325 °C / 25 atm. / 2/1 ml/gr / 0,75/1 gr/gr şeklindedir (Çizelge 7.9; deney 27). Bu şartlarda deneysel olarak elde edilen yağ+gaz toplam verimi %29,89'dur. Bu sonuçlar temelinde, elde edilen model denkleminin deneysel verilerle uyumlu olduğu söylenebilir.

7.4.2 Yağ verimleri için model denklemi

Deneysel tasarıma uygun yapılan deneylerde (Çizelge 7.9), yağ verimleri için sistemin verdiği cevaplar regresyon analizine tabi tutulmuştur. Yağ verimi için cevap fonksiyonu olarak elde edilen polinom şeklindeki model denklemi aşağıdaki gibidir:

$$\begin{aligned} Y_Y = & 31,3 + 7,15x_1 + 1,54x_2 + 0,706x_3 + 4,08x_4 - 0,849x_1x_3 - 0,607x_1x_4 \\ & - 0,599x_2x_4 + 0,769x_3x_4 + 0,690x_1^2 + 0,105x_2^2 - 0,117x_3^2 + 0,159x_4^2 \\ & - 0,257x_1x_2x_4 - 0,628x_1x_3x_4 - 0,166x_1^3 - 0,132x_2^3 + 0,167x_3^3 + 0,302x_4^3 \end{aligned} \quad (7.15)$$

Model denklemi (Y_Y) için kalanların toplamı 0,00001, korelasyon katsayısı ise 0,997 olarak hesaplanmıştır. İstatistiksel anlam açısından uygunluğunun test edildiği ANOVA analizi sonuçları Çizelge 7.11'de verilmektedir.

%99,9 önem seviyesi için, çizelgelerden (Ek 1, Çizelge 1) $F_{\text{çizelge}}$ 'nin değeri 7,13 olarak bulunmuştur. ANOVA analizi sonucunda elde edilen $F_{\text{hesaplanan}}$ 'nın değeri ise 209,30'dur. $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ olduğundan, elde edilen model denklemi yapılan deneysel çalışmayı %99,9 önem seviyesinde tanımlamaktadır.

Çizelge 7.11 Yağ verimleri için ANOVA analizi sonuçları

KAYNAK	SERBESTLİK DERECESİ (v)	KARELERİN TOPLAMI (SS)	ORTALAMA KARE (MS)	F ORANI
MODEL	18	1769,422	98,301	209,30
KALAN	11	5,166	0,470	
TOPLAM	29	1774,588		

Yağ verimleri için elde edilen model denkleminin katsayıları incelendiğinde, beklendiği gibi sıcaklığın (x_1) yağ verimleri üzerinde de en etkili parametre olduğu görülmektedir. Ayrıca, talaş/linyit oranının (x_4) β_4 (4,08) katsayısının pozitif büyük bir değere sahip olması, sıvılaştırma ortamındaki talaş oranı arttıkça yağ veriminin artacağını göstermektedir. Basınca ait (x_2) β_2 (1,54) katsayısının pozitif bir değer alması, ortam basıncını arttırmanın yağ verimleri üzerinde az da olsa etkili olacağını göstermektedir. Buna karşın, tetralin/(linyit+talaş) oranının (x_3) etkisini gösteren β_3 (0,706) katsayısının daha düşük değerde olması, sıvılaştırma ortamındaki tetralin oranını arttırmanın yağ verimi üzerinde belirgin bir etkisinin olmayacağını göstermektedir.

Yağ verimleri için elde edilen model denklemi optimize edildiğinde elde edilen optimum çalışma şartları,

Sıcaklık = 385 °C

Basınç = 44 atm

Tetralin/(linyit+talaş) $\cong$ 3,23/1 ml/gr

Talaş/linyit = 0,96/1 gr/gr

olarak bulunmuştur. Bu şartlarda optimum yağ verimi (Y_{Yopt}) %41,87 olarak hesaplanmıştır. Optimum şartlara en yakın olan deneysel şartlar 400 °C / 40 atm. / 3/1 ml/gr / 1/1 gr/gr (Çizelge 7.9; deney 14) ve elde edilen yağ verimi %46,87 şeklindedir.

7.4.3 Asfaltan verimleri için model denklemi

Deneysel tasarım gereği yapılan deneylerde (Çizelge 7.9), asfaltan verimleri için sistemin verdiği cevap regresyon analizine tabi tutulmuştur. Asfaltan verimi için cevap fonksiyonu olarak elde edilen polinom şeklindeki model denklemi aşağıdaki gibidir:

$$\begin{aligned}
Y_A = & 14,5 + 3,06x_1 + 0,759x_2 + 0,154x_3 - 0,107x_4 - 0,168x_1x_2 + 0,969x_1x_3 + 0,171x_2x_3 \\
& + 0,206x_2x_4 - 0,757x_3x_4 - 0,829x_1^2 - 0,274x_2^2 - 0,567x_3^2 + 0,393x_4^2 - 0,137x_1x_2x_4 \\
& + 0,146x_1x_3x_4 - 0,373x_2x_3x_4 - 0,255x_1^3 - 0,245x_2^3 + 0,238x_3^3 + 0,242x_4^3
\end{aligned} \quad (7.16)$$

Model denkleminde (Y_A) kalanların toplamı 0,00001, korelasyon katsayısı ise 0,99 olarak hesaplanmıştır. İstatistiksel anlamı açısından uygunluğunun test edildiği ANOVA analizi sonuçları ise Çizelge 7.12’de verilmektedir.

Çizelge 7.12 Asfaltan verimleri için ANOVA analizi sonuçları

KAYNAK	SERBESTLİK DERECEŚİ (v)	KARELERİN TOPLAMI (SS)	ORTALAMA KARE (MS)	F ORANI
MODEL	20	244,771	12,239	43,64
KALAN	9	2,524	0,280	
TOPLAM	29	247,295		

%99,9 önem seviyesi için, çizelgelerden (Ek 1, Çizelge 1) $F_{\text{çizelge}}$ ’nin değeri 8,90 olarak bulunmuştur. ANOVA analizi sonucunda elde edilen $F_{\text{hesaplanan}}$ ’nin değeri ise 43,64’dür. $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ olduğundan, elde edilen model denklemini yapılan deneysel çalışmayı %99,9 önem seviyesinde tanımlamaktadır.

Asfaltan verimleri için elde edilen model denkleminde sıcaklık (x_1), linyit+talaş ortak işlem sıvılaşma verimleri üzerinde yine en etkili parametre olarak görülmektedir. Daha sonra, sırasıyla basınç (x_2) ve tetralin/(liniyit+talaş) oranı (x_3) etkili parametreler olarak görülmektedir. Talaş/liniyit oranının (x_4) etkisini gösteren β_4 (-0,107) katsayısı ise beklenmedik bir sonuç göstermektedir. Talaş/liniyit oranının ortak işlem sıvılaşma verimleri üzerindeki bireysel etkisinin araştırıldığı deneylerden elde edilen sonuçlar incelendiğinde (Çizelge 7.7), maksimum asfaltan veriminin 1,5/1 talaş/liniyit oranında çalışıldığında elde edildiği saptanmıştır. Deneysel tasarıma uygun olarak yapılan deneylerin verilerinden elde edilen model denkleminde ilgili katsayının negatif bir değer alması, sıvılaşma ortamındaki talaş oranını arttırmanın asfaltan verimlerinde düşüşe neden olacağını göstermektedir. Basıncın (x_2) etkisini gösteren β_2 (0,759) katsayısı, pozitif bir değere sahip

olduğundan, ortamdaki basıncı arttırmanın asfaltten verimleri üzerinde artan yönde etki vereceğini göstermektedir. Benzer şekilde, tetralin/(liniyit+talaş) oranının (x_3) etkisini gösteren β_3 (0,154) katsayısının pozitif ama daha düşük değerde olması, çözücü oranının arttırmanın asfaltten verimleri üzerinde fazla etkisinin olmayacağını göstermektedir.

Asfaltten verimleri için elde edilen model denklemi optimize edildiğinde, optimum çalışma şartları,

Sıcaklık = 323 °C

Basıncı = 34 atm

Tetralin/(liniyit+talaş) $\cong$ 4/1 ml/gr

Talaş/liniyit = 0,86/1 gr/gr

olarak bulunmuştur. Bu şartlarda optimum asfaltten verimi (Y_{Aopt}) %9,7 olarak hesaplanmıştır. Optimum şartlara en yakın olan deneysel şartlar 300 °C / 40 atm. / 3/1 ml/gr / 1/1 gr/gr (Çizelge 7.9; deney 11) ve elde edilen asfaltten verimi %7,12'dir.

7.4.4 Preasfaltten verimleri için model denklemi

Preasfaltten verimleri için elde edilen model denklemi ise aşağıdaki gibidir:

$$\begin{aligned} Y_{PA} = & 7,84 - 0,586x_1 - 0,349x_2 - 0,090x_3 + 0,213x_4 - 0,346x_1x_2 - 0,911x_1x_3 \\ & + 0,267x_1x_4 + 0,324x_2x_3 + 0,544x_2x_4 - 0,477x_1^2 + 0,153x_3^2 + 0,404x_1x_2x_4 \\ & + 0,462x_2x_3x_4 + 0,180x_1^3 + 0,241x_2^3 - 0,271x_4^3 \end{aligned} \quad (7.17)$$

Model denkleminde (Y_{PA}) kalanların toplamı -0,0001, korelasyon katsayısı ise 0,853 olarak bulunmuştur. ANOVA analizi sonuçları ise Çizelge 7.13'de verilmektedir.

Düşünülen %99 önem seviyesi için, $F_{\text{çizelge}}$ 'nin değeri yaklaşık olarak 3,79 olarak bulunmuştur (Ek 1, Çizelge 2). $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ olduğundan, elde edilen model denklemi yapılan deneysel çalışmayı %99 önem seviyesinde tanımlamaktadır.

Çizelge 7.13 Preasfalten verimleri için ANOVA analizi sonuçları

KAYNAK	SERBESTLİK DERECESİ (v)	KARELERİN TOPLAMI (SS)	ORTALAMA KARE (MS)	F ORANI
MODEL	16	48,8032	3,0502	4,71
KALAN	13	8,4209	0,6478	
TOPLAM	29	27,2241		

Preasfalten verimleri için elde edilen model denkleminde sıcaklığın (x_1), basıncın (x_2) ve tetralin/(liniyit+talaş) oranının (x_3) artırılmasının preasfalten verimlerini azaltan yönde etkileyeceğini; ancak, talaş/liniyit oranının artırılmasının artıran yönde etkileyeceğini göstermektedir. Talaş/liniyit oranının ortak işlem sıvılaşma verimleri üzerindeki bireysel etkilerinin araştırıldığı deneysel sonuçlara göre (Çizelge 7.7), sıvılaşma ortamındaki talaş miktarı arttıkça preasfalten verimlerinde düşüş görülmüş olmasına karşın, model denkleminde β_4 (0,213) katsayısının pozitif bir değer alması, sıvılaşma ortamındaki talaş oranını arttırmanın preasfalten verimler üzerinde az da olsa artışa neden olacağını göstermektedir.

7.4.5 Toplam dönüşümler için model denklemi

Toplam dönüşümler için elde edilen deneysel verilerden (Çizelge 7.9) hareketle yapılan regresyon analizi sonucunda, sistemden elde edilen cevap fonksiyonu şeklindeki model denklemi aşağıdaki şekilde bulunmuştur:

$$\begin{aligned}
 Y_{TD} = & 64,0 + 9,88x_1 + 1,29x_2 + 0,933x_3 + 3,12x_4 - 0,719x_1x_2 - 0,468x_1x_3 - 0,777x_1x_4 \\
 & + 0,334x_2x_3 + 0,238x_2x_4 - 0,505x_1^2 - 0,465x_2^2 - 0,659x_3^2 + 0,686x_4^2 \\
 & - 0,386x_1x_3x_4 + 0,138x_1^3 - 0,113x_2^3 + 0,201x_3^3 + 0,199x_4^3
 \end{aligned} \tag{7.18}$$

Model denkleminde (Y_{TD}) kalanların toplamı 0,00002, korelasyon katsayısı ise 0,999 olarak hesaplanmıştır. Model denklemi istatistiksel anlam açısından varyans analizine tabi tutulmuş, analiz sonuçları Çizelge 7.14’de verilmiştir.

Çizelge 7.14 Toplam dönüşümler için ANOVA analizi sonuçları

KAYNAK	SERBESTLİK DERECESİ (v)	KARELERİN TOPLAMI (SS)	ORTALAMA KARE (MS)	F ORANI
MODEL	18	2917,22	162,07	448,97
KALAN	11	3,97	0,36	
TOPLAM	29	2921,19		

%99,9 önem seviyesi için, çizelgelerden (Ek 1, Çizelge 1) serbestlik derecelerine göre bulunan $F_{\text{çizelge}}$ 'nin değeri yaklaşık 7,13 olarak bulunmuştur. $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ olduğundan, elde edilen model denklemi yapılan çalışmayı %99,9 önem seviyesinde tanımlamaktadır.

Elde edilen tüm sıvılaştırma verimlerinin toplamı olarak değerlendirilen toplam dönüşümler için elde edilen model denklemi incelendiğinde parametrelerin etki gücünün, sıcaklık (x_1), talaş/linyit oranı (x_4), basınç (x_2) ve tetralin/(linyit+talaş) oranı (x_3) sırasında azaldığı görülmüştür. Model denklemindeki parametrelerin katsayılarının büyüklüğü ve işaretleri, ortak işlem sıvılaştırma verimleri üzerindeki bireysel parametre etkilerinin incelendiği deneysel sonuçlarla, basınç parametresi hariç, uyum göstermektedir. Deneysel tasarım çerçevesinde gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlara göre basıncın etkisiyle toplam dönüşümde net artış beklenmektedir. Bu sonuç, basıncın ortak işlem sıvılaştırma verimleri üzerindeki etkisinin kaynaklarda (Mastral, 1997b) bildirildiği gibi, artırıcı yönde olduğunu göstermektedir.

Toplam dönüşümler için elde edilen model denklemi optimize edildiğinde, optimum çalışma şartları aşağıdaki gibi bulunmuştur:

Sıcaklık = 380 °C

Basınç = 20 atm

Tetralin/(linyit+talaş) $\cong$ 4/1 ml/gr

Talaş/linyit = 0,71/1 gr/gr

Model denklemine göre elde edilen optimum toplam dönüşüm (Y_{TDopt}) %72,63'dür.

Çizelge 7.9'da görüldüğü gibi, optimum değerlere en yakın olan deneysel şartlar 375 °C / 25 atm. / 4/1 ml/gr / 0,75/1 gr/gr şeklinde, deney 32'de uygulanmıştır. Bu şartlarda elde edilmiş olan toplam dönüşüm %71,26'dır. Bu sonuç, elde edilen model denkleminin deneysel sonuçlarla uyumlu olduğunu göstermektedir.

7.5 Ürünlerin Analizi

7.5.1 Gaz ürünlerin analizi

Gaz kromatografisi analizleri ile sıvılaştırma deneylerinde elde edilen gaz ürünlerde sırasıyla, karbondioksit ve karbonmonoksit gibi CO_x gazları, başlıca metan ve etan gibi hidrokarbon gazları ve eser miktarda diğer hidrokarbon gazları saptanmıştır. Analizler sonucunda, sıvılaştırma koşullarının karbondioksit, karbonmonoksit, metan ve etan gazlarının toplam gaz ürünler içindeki oranları üzerindeki etkisinin incelenmesine çalışılmıştır. Gaz ürünlere ilişkin analiz sonuçları Çizelge 7.15'de verilmektedir.

Karboksil gruplarının bozunma ürünleri olan karbondioksit ve karbonmonoksit'in, aromatik halkalar ile uzun alkil zincirlerinin kırılmasından oluşan metan ve etan gibi hidrokarbonların oluşumunun sıcaklıkla artması beklenmekteydi (Öner, 1989). Bu çalışmada, linyitin tek başına sıvılaştırıldığı deneylerde (deney 1-5) sıcaklık arttıkça gaz verimlerinde artış görülmesine karşın, en yüksek karbondioksit yüzdesi (%8,86) 325°C'da elde edilmiştir. Sıcaklık arttıkça metan yüzdesi 375°C'a kadar artmış (%1,88), 400°C'da ise düşmüştür. Talaşın yapısındaki yüksek oksijen içeriği nedeniyle, talaş ortamında, artan sıcaklıkla (deney 6-10) karbondioksit yüzdesinde artış görülmüş ve 400°C'da maksimum değer (%12,73) elde edilmiştir. Metan yüzdesi ise artan sıcaklıkla artmış ve 375°C'da maksimum değere (%2,71) ulaşmıştır. Linyit ve talaşa ait gaz ürünlerinde karbonmonoksit pikleri görülmemiştir. Linyit+talaş karışımı ortak işlem sıvılaştırma deneylerinde (deney 11, 12, (43-48)*, 13, 14) ise en yüksek karbondioksit yüzdesi yine 400°C'da (%8,43), karbonmonoksit yüzdesi ise 300°C'da (%3,58) elde edilmişken; metan yüzdesinde ise yine 375°C'da maksimum değere (%1,93) ulaşılmıştır.

Çizelge 7.15 Gaz ürünlerin karbondioksit, karbonmonoksit, metan ve etan içerikleri (% ,kt)

DENEY NO	CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₆
1	6,69	0	1,29	0
2	8,86	0	1,34	0
3	6,04	0	1,57	0
4	6,24	0	1,88	0
5	6,23	0	1,86	0,44
6	8,28	0	1,59	0
7	8,29	0	1,82	0
8	9,10	0	2,32	0
9	9,30	0	2,71	0
10	12,73	0	2,53	0
11	7,41	3,58	1,36	0
12	7,82	3,32	1,54	0,17
13	8,22	3,12	1,93	0,41
14	8,43	3,26	1,86	0,22
15	3,78	1,11	0,78	0
16	8,64	0	1,47	0,27
17	7,29	0	1,83	0
18	8,62	2,36	1,86	0,38
19	7,77	3,52	1,84	0,47
20	7,96	0	1,67	0,34
21	7,85	0	1,53	0,32
22	6,98	3,12	1,57	0,28

DENEY NO	CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₆
23	8,53	4,57	2,15	0,57
24	8,67	0	1,93	0
25	7,88	0	1,39	0,29
26	6,83	2,14	1,96	0,31
27	7,97	2,13	0,72	0
28	6,65	1,96	1,28	0,27
29	6,97	2,53	0,92	0
30	7,55	3,42	2,40	0,52
31	5,96	1,98	0,90	0
32	10,25	2,33	1,24	0,21
33	7,05	3,11	1,26	0
34	5,12	1,56	1,22	0,17
35	7,56	1,00	1,15	0,16
36	10,65	3,34	1,95	0,34
37	7,40	3,45	1,32	0
38	6,72	1,98	1,11	0
39	7,45	2,44	0,93	0
40	7,05	2,10	1,26	0,28
41	6,23	2,38	1,04	0
42	6,16	1,78	1,16	0,21
(43-48)*	7,68	2,76	1,53	0,39

* Aynı şartlarda tekrar edilen altı deneyin (Çizelge 7.1'de verilen deney 43-48) sonuçlarının ortalama değerleri

Basınç etkisinin araştırıldığı ortak işlem sıvılaştırma deneylerinde (deney 15, 16, (43-48)*, 17, 18), basınç arttıkça karbondioksit yüzdesinde değişkenlik görülmekle birlikte, en yüksek karbondioksit yüzdesi (%8,64) 25 atm. basınçta elde edilmiştir. Ancak, basınç arttıkça metan yüzdesinde artış elde edilmiş ve en düşük gaz veriminin elde edildiği 70 atm. basınçta en yüksek metan yüzdesine (%1,86) ulaşılmıştır. Gaz analizleri yapılırken elde edilen kromatogramlarda karbonmonoksit ve etan pikleri bazı analizlerde görülemediğinden, bu gaz ürünlerin yüzdeleri için sağlıklı bir yorum yapılamamaktadır.

Ortak işlem sıvılaştırma deneylerinde ortama ilave edilen çözücü miktarının değişken olduğu deneylerde (deney 19, 20, (43-48)*, 21, 22), çözücü miktarı arttıkça gaz verimlerinde düşüş görülmesine rağmen, maksimum karbondioksit yüzdesi (%7,96) 2/1 tetralin/(linyit+talaş) oranında elde edilmiştir. En yüksek gaz veriminin elde edildiği 1/1 tetralin/(linyit+talaş) oranında ise, en yüksek metan ve etan yüzdeleri (%1,84 ve %0,47) gözlemlenmiştir.

Linyit+talaş karışımı ortak işleminde sıvılaştırma ortamına ilave edilen talaş miktarının verimler üzerindeki etkisinin incelendiği deneylerde (deney 23, 24, (43-48)*, 25, 26), maksimum gaz verimi talaş miktarının en düşük olduğu 0,5/1 talaş/linyit oranında elde edildiği halde, en yüksek karbondioksit yüzdesi (%8,67) 0,75/1 talaş/linyit oranında elde edilmiştir. En yüksek metan yüzdesi ise (%2,15), gaz veriminin en yüksek olduğu 0,5/1 talaş/linyit oranında saptanmıştır.

Elde edilen bulgulara göre, deneylerden elde edilen gaz verimlerinin değişkenliği, karbondioksit ya da karbonmonoksit yüzdelerindeki değişkenlikle aynı oranda değildir. Gaz ürünler içerisindeki metan ve etan gazlarının varlığı karbondioksit ve karbonmonoksit yüzdelelerini etkilemektedir. Metan yüzdesi her parametre için ayrı sonuçlar verdiğinden, sıcaklık ve basınç parametrelerine bağlı olarak elde edilen gaz verimleri ile gazın içindeki metan yüzdesi arasında ilişki kurulamamaktadır. Ancak, sıvılaştırma ortamındaki çözücü oranının ve talaş oranının etkilerinin araştırıldığı deneylerde elde edilen gaz verimleri ile metan yüzdeleri arasında paralellik saptanmıştır. Buna rağmen, tüm gaz ürünlerin içerikleri ile gaz verimleri arasında belirgin bir ilişkiden söz edilememektedir.

7.5.2 Sıvı ve katı ürünlerin analizleri

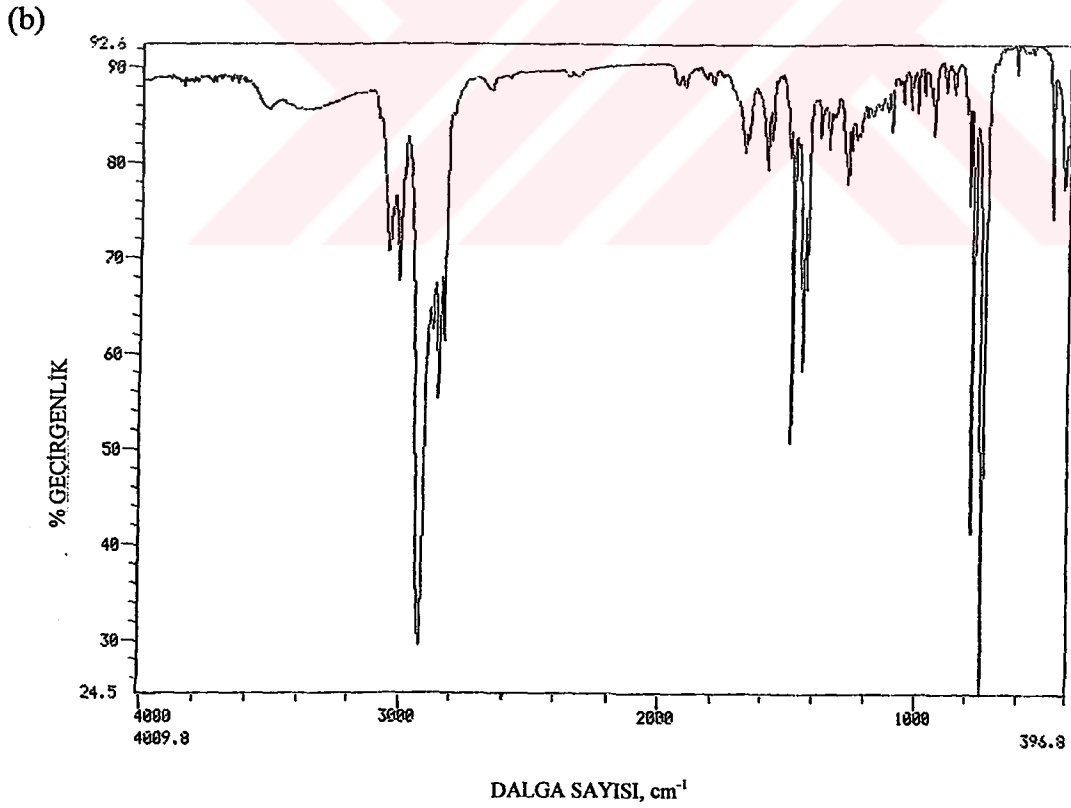
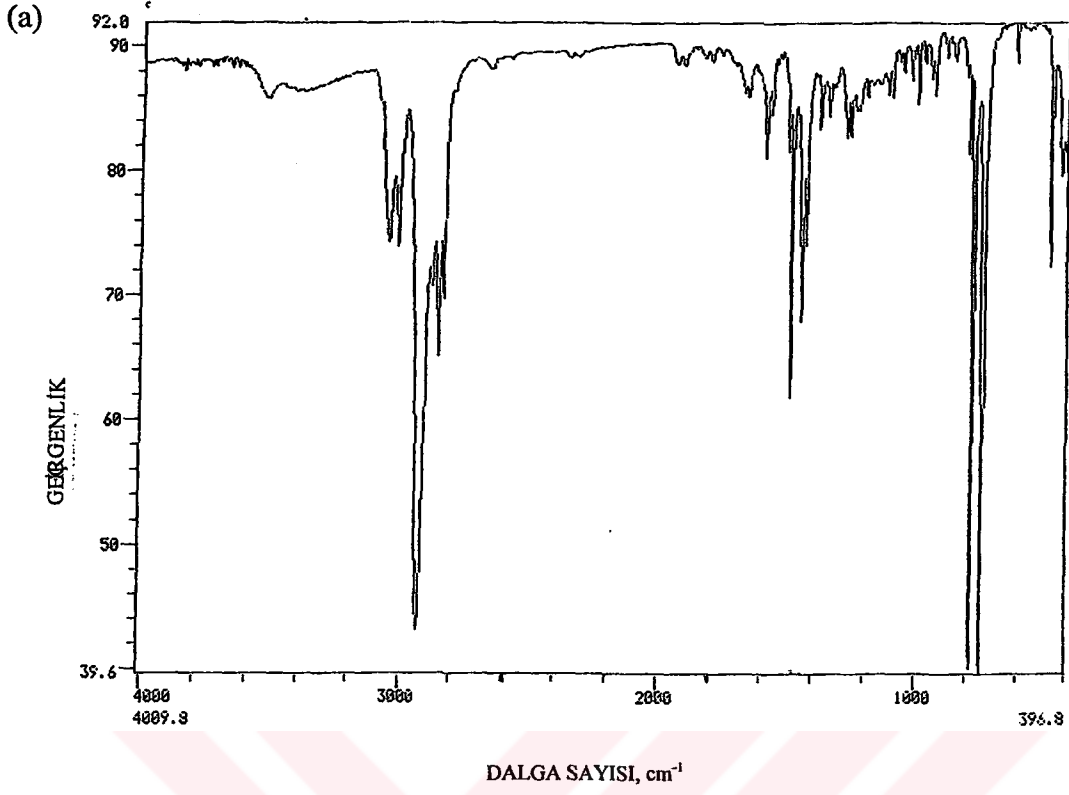
Sıcaklığın etkisinin incelendiği deneyler grubundan en yüksek yağ verimlerin sağlandığı; 400°C sıcaklıkta, 40 atm. basınçta ve 3/1 tetralin/(linyit+talaş) oranında, 20 gram linyit (deney 5), 15 gram talaş (deney 10) ve 10 gram linyit+10 gram talaş (deney 14)'in kullanıldığı sıvılaştırma deneylerinde elde edilen sıvı ve katı ürünler, elementel analiz ve FTIR analizlerine tabi tutulmuştur. Yağ ürünü örneklerinin elementel analizleri Çizelge 7.16'de verilmektedir.

Çizelge 7.16 Bazı deneylerde elde edilen yağ ürünlerin elementel analizi
[T: 400°C; P: 40 atm.; S/(L+TŞ): 3/1 (ml/gr)]

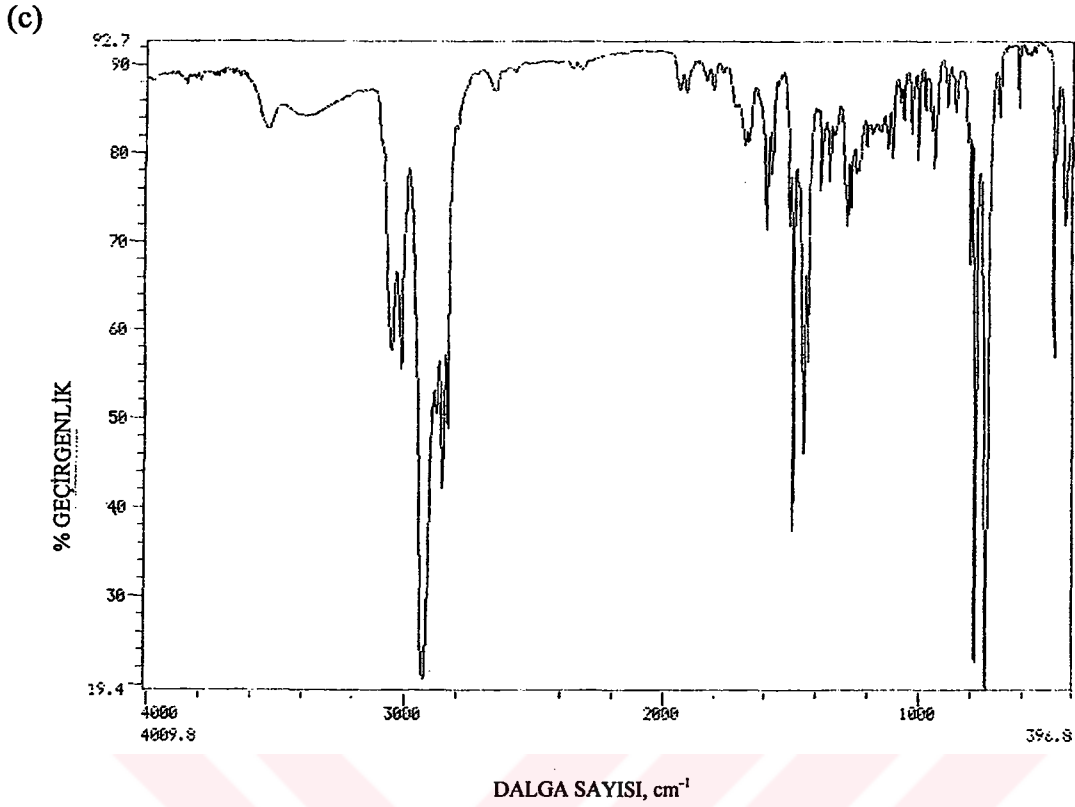
	Linyit (deney 5)	Linyit+talaş (deney 14)	Talaş (deney 10)
C	42,75	9,73	9,74
H	3,71	0,81	0,71
N	—	—	—
S	—	—	—
O ^a	53,54	89,46	89,55
H/C (atomik)	1,04	0,99	0,87
O/C (atomik)	0,94	6,89	6,89

^a Farktan hesaplanmıştır.

Her üç numuneye ait FTIR analizleri Şekil 7.13'de verilmektedir. FTIR analizlerinde her üç numune için elde edilen bantların dalga boyları hemen hemen aynıdır. Bu ise, elde edilen yağların benzer içerikleri olduğunu göstermektedir. 3600 cm⁻¹ civarındaki bantlar, serbest fenolik OH gruplarının absorpsiyonundan kaynaklanan titreşimleri ve 3540 cm⁻¹'deki bantlar ise, daha zayıf OH grupları veya NH titreşimlerini göstermektedir. 3000-3100 cm⁻¹'de aromatik bileşenler (orto, meta, para süstitüe benzenler) ve alifatik gruplar görülmektedir. Yağların FTIR bantlarından en önemlisi, 2900 cm⁻¹'de görülen alifatik C-H titreşimleri ve 3050 cm⁻¹'de görülen aromatik C-H titreşimlerini gösterir. Ayrıca, 2800 cm⁻¹'de aldehit grupları (-CH₂-CHO) ve aromatik C-H titreşimleri görülmektedir. Alifatik C-H titreşimlerinin, aromatik C-H titreşimlerine göre daha güçlü bir sinyal vermesi, sıvılaştırma



Şekil 7.13 Bazı deneylerde elde edilen yağ ürünlerinin FTIR analizi sonuçları
(a) Linyit (deney 5), (b) Talaş (deney 10)



Şekil 7.13 Bazı deneylerden elde edilen yağ ürünlerinin FTIR analizi sonuçları
(c) Linyit+talaş karışımı (deney 14)

proseslerindeki hidrojenle muameleden kaynaklanmaktadır (Martinez, 1988). 1500 cm^{-1} civarındaki sinyaller C-H ve O-H bağ titreşimlerini, 1450 cm^{-1} 'deki sinyaller metil ve metilen (CH_2 ve CH_3) titreşimlerini göstermektedir. $1250\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ aralığında C-H ve O-H bağlarının bozunmalarından kaynaklanan alkol ve eter grupları (diaril ve C-O-C gerilmelerini gösteren alkil-aril eterler) ve 1000 cm^{-1} civarında C-O, C-N, C-C gerilmeleri ve aromatik zincir titreşimleri görülmektedir. $900\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki sinyaller değişik C-H aromatik yapılarına işaretir. Tüm yağlarda en güçlü sinyaller bu aralıkta elde edilmektedir (Martinez vd., 1988). 550 cm^{-1} civarında ise mineral maddelerden kaynaklandığı düşünülen bantlar mevcuttur (Martinez vd., 1988; Mastral-Lamarca, 1987; Rubio ve Mastral, 1988).

Artıkların elementel analizleri Çizelge 7.17'de; FTIR analizleri ise Şekil 7.14'de verilmektedir.

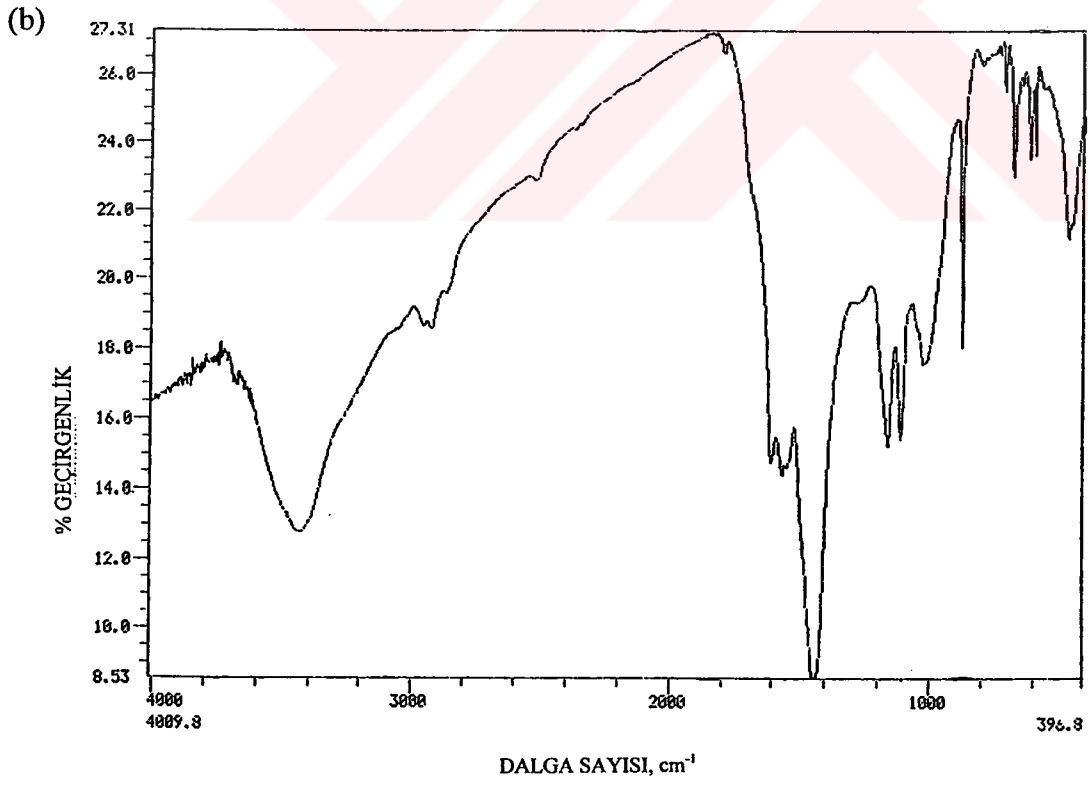
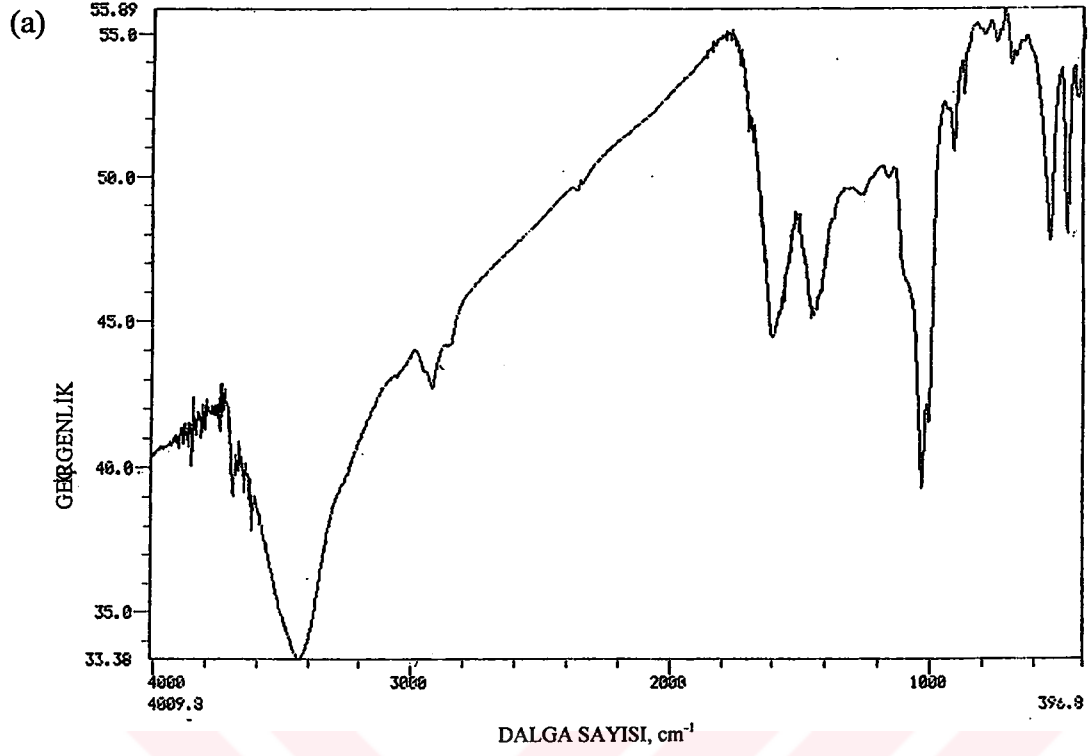
Çizelge 7.17 Bazı deneylerde elde edilen artıkların elementel analizi
[T: 400°C; P: 40 atm.; S/(L+TŞ): 3/1 (ml/gr)]

	Linyit (deney 5)	Linyit+talaş (deney 14)	Talaş (deney 10)
C	57,10	57,70	43,65
H	3,36	3,17	3,12
N	1,13	0,62	0,23
S	0,34	0,16	—
O ^a	38,07	38,35	53,00
H/C (atomik)	0,71	0,66	0,86
O/C (atomik)	1,99	2,01	1,09

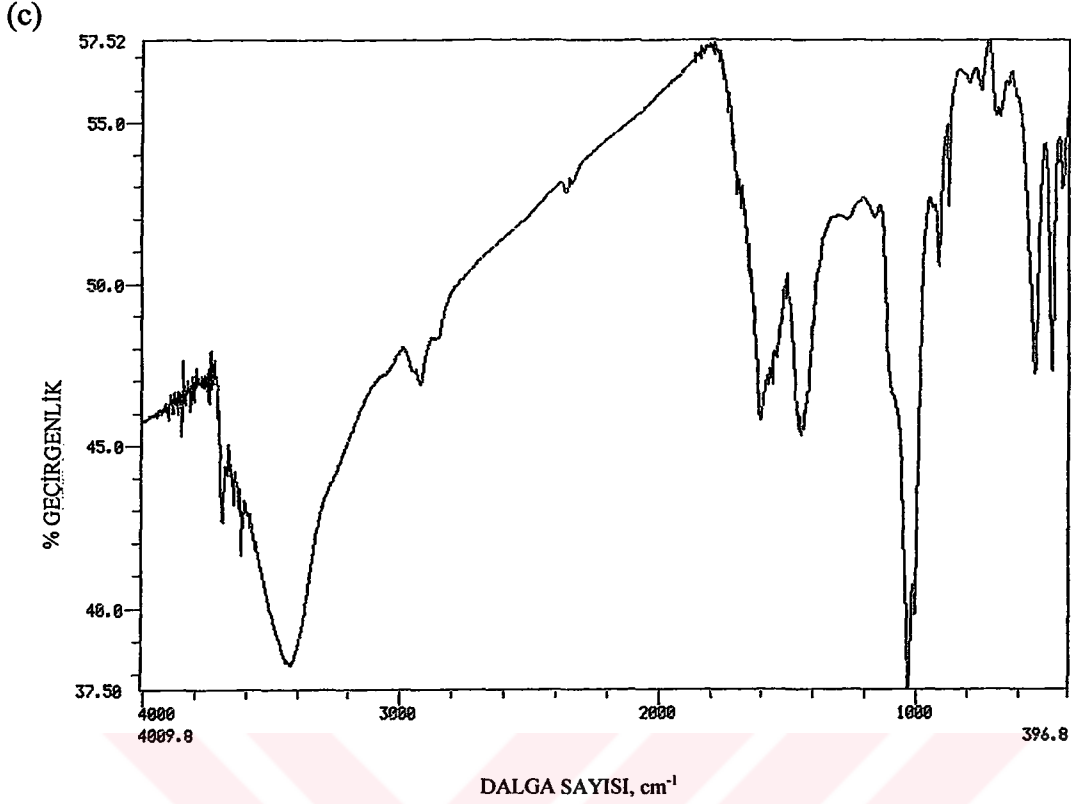
^a Farktan hesaplanmıştır

Soma linyitinin sıvılaştırılmasından elde edilen artığın FTIR analizine bakıldığında (Şekil 7.14(a)), orijinal numunenin FTIR analizlerinde görülen bantlarla hemen hemen aynı olduğu, ancak şiddetlerinin farklı olduğu görülmektedir. 3000-3500 cm⁻¹ aralığında -OH yapı ve kısmen NH gerilmesi görülmektedir. Bu aralıktaki bantların genişliği, yapıda bulunan fenollerin H bağları ile bağlandığını düşündürmektedir. 2800-3000 cm⁻¹'deki sinyaller, aromatik ve alifatik C-H gerilmelerini ve 1600 cm⁻¹'deki sinyaller (aromatik C=C titreşimlerinden kaynaklanan) konjuge olmuş polinükleer aromatik bileşiklerin varlığını göstermektedir ve bu sinyaller Soma linyitinkine göre (Şekil 6.1(a)) daha az şiddettedir. 1380-1440 cm⁻¹'de C-H bağ titreşimleri (-CH₂ ve -CH₃ grupları) görülmektedir. 1000 cm⁻¹ civarındaki sinyaller, fenolik ve alkolik C-O titreşimlerini ve 700-900 cm⁻¹ aralığındaki sinyaller ise, artıktaki mineralleri ve aromatik halkaların düzlem dışı C-H bükülme titreşimlerini veren üçüz bir grubu göstermektedir.

Odun talaşının sıvılaştırılmasından elde edilen artığa ait FTIR analizi daha ilginç sonuçlar vermektedir (Şekil 7.14(b)). 3400 cm⁻¹ civarında -OH gerilmelerinden kaynaklanan bant, odun talaşıninkine göre (Şekil 6.1(b)) daha düşük şiddette görülmektedir. Yine 2800-3000 cm⁻¹ aralığında alifatik C-H gerilmesi (kısmen CH₂ ve CH₃ grupları) ve C=O gerilmesi mevcuttur. 1400-1510 cm⁻¹ civarında aromatik yapılar görülmektedir. 1600 cm⁻¹'de C=O gerilmesine, 1100-1150 cm⁻¹ aralığında



Şekil 7.14 Bazı deneylerde elde edilen artıkların FTIR analizi sonuçları
(a) Linyit (deney 5), (b) Talaş (deney 10)



Şekil 7.14 Bazı deneylerde elde edilen artıkların FTIR analizi sonuçları
(c) Linyit+talaş karışımı (deney 14)

fenolik ve alkolik yapılara rastlanmaktadır. 1000-1100 cm^{-1} aralığında ise talaşın yapısındaki şeker ve polisakkarid kısımların varlığını gösteren bantlar görülmektedir. 1030-1085 cm^{-1} 'de C-H ve C-O bozunmaları sözkonusudur (Fengel ve Wegener, 1984; Gharieb vd., 1995).

Linyit+talaş ortak sıvılaştırmasından elde edilen artığın FTIR analizi sonuçları (Şekil 7.14(c)), linyit sıvılaştırma artığının FTIR analizi sonuçları ile uyum göstermektedir. Ortak işlem sıvılaştırma deneyinden elde edilen artıktaki en belirgin bant, 1000 cm^{-1} civarında görülen fenolik ve alkolik grupların titreşimlerini göstermektedir ve linyit sıvılaştırma artığına göre daha büyük şiddettedir. Şiddetleri biraz farklı olsa da linyit ve linyit+talaş karışımı ortak işlem deneylerine ait artıklar, aynı dalga boylarında aynı bantların varlığını göstermektedir. Bu durum, talaş dönüşümünün çok yüksek olmasından dolayı, ortak işlem sıvılaştırma deneylerinde elde edilen artığın neredeyse tamamının linyit artığı olduğunu düşündürmektedir.

8. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

8.1 Sonuçlar

Seçilen parametrelerin Soma linyiti ve odun talaşının önce ayrı ayrı sonra birlikte ortak işlemle sıvılaştırılması sonucunda elde edilen ürünler üzerindeki bireysel etkilerinin araştırıldığı denemelerde elde edilen bulgulara göre aşağıdaki sonuçlara varılmıştır:

40 atmosfer basınç, 3/1 tetralin/(liniyit+talaş) oranı (ml/gr) ve 0/1 talaş/liniyit oranı (gr/gr) sabit değerlerinde, sıcaklık 300°C'dan 400°C'a arttırıldığında, linyit gaz verimleri ve yağ+gaz toplam verimleri 325°C'da hafifçe azalmış, daha yüksek sıcaklıklarda ise sıcaklıkla artmıştır. Yağ verimleri ve asfaltan verimlerinin artan sıcaklıkla sürekli arttığı, preasfaltan verimlerinin ise 400°C'da düştüğü saptanmıştır. Toplam dönüşümlerde ise sıcaklık arttıkça sürekli bir artış gözlenmiş, en yüksek artış ise 350°C'da elde edilmiştir.

Sıcaklığın odun talaşının sıvılaşma verimleri üzerindeki etkisinin araştırıldığı deneylerde, sıcaklık 300°C'dan 400°C'a arttırıldığında gaz verimlerinin, yağ verimlerinin, yağ+gaz toplam verimlerinin ve toplam dönüşümlerin sıcaklıkla arttığı; asfaltan verimlerinin 325°C'da arttığı ve daha yüksek sıcaklıklarda sürekli düştüğü; preasfaltan verimlerinin ise sıcaklık arttıkça büyük bir düşüş gösterdiği saptanmıştır.

Sıcaklığın, linyit+talaş ortak işlem sıvılaşma verimleri üzerindeki etkisi aynı deneysel şartlarda araştırılmış; sıcaklık 300°C'dan 400°C'a arttırıldığında, gaz verimlerinin, yağ verimlerinin, yağ+gaz toplam verimlerinin ve toplam dönüşümlerin sıcaklıkla arttığı saptanmıştır. Asfaltan verimlerinin ise 375°C'a kadar arttığı, 400°C'da ise düştüğü; ancak, preasfaltan verimlerinin her bir sıcaklık değerinde farklı sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir.

40 atmosfer basınç, 3/1 tetralin/(liniyit+talaş) oranı ve 1/1 talaş/liniyit oranı sabit sıvılaşma ortamı koşullarında, ortak işlemin gaz verimleri açısından her sıcaklık değerinde sinerjik etki yarattığı saptanmış; buna karşın, yağ verimlerinde sinerjik etki saptanamamıştır. Ancak, 325°C'da sinerjik etkiye en yakın yağ verimi elde edilmiştir. Yağ+gaz toplam verimlerinde ise, 325°C'da az da olsa sinerjik etki saptanmıştır. Asfaltan verimlerinin 350°C'dan daha yüksek sıcaklıklarda sinerjik etki gösterdiği, sıcaklık arttıkça bu etkinin

belirginleştigi gözlemlenmiştir. Maksimum preasfalten verimi 325°C’da saptanmıştır. 400°C’da linyit+talaş karışımı ortak işleminden elde edilen toplam dönüşümlerin, linyit ve talaşın ayrı ayrı sıvılaştırılması sonucunda elde edilen verimlerin aritmetik ortalamasına hemen hemen eşit değer verdiği saptanmıştır.

Basıncın ortak işlem sıvılaşma verimleri üzerindeki etkisinin incelendiği deneylerde, 10 atm.’den 70 atm.’ye artırıldığı zaman, basıncın tüm verimler ve toplam dönüşümler üzerindeki etkisi beklenenin aksine fazla olmamıştır. Bu nedenle, seçilen basınç aralığında ortam basıncını arttırmanın, ortak işlem sıvılaşma verimleri üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı saptanmıştır.

Çözücü oranının ortak işlem sıvılaşma verimleri üzerindeki etkisi incelendiğinde, çözücü oranı 1/1’den 5/1’e arttırıldığında, ortak işlem gaz verimlerinin sürekli olarak düştüğü; yağ verimlerinin, yağ+gaz toplam verimlerinin, asfalten verimlerinin ve toplam dönüşümlerin 4/1 oranına kadar az da olsa arttığı, 5/1 oranında ise düştüğü; preasfalten verimlerinin ise belirgin bir değişiklik göstermediği saptanmıştır.

Talaş/liniyit oranının ortak işlem sıvılaşma verimleri üzerindeki etkisinin incelendiği deneylerde, sıvılaştırma ortamına ilave edilen talaşın oranı arttıkça gaz ve preasfalten verimleri sürekli olarak düşmüş; buna karşın yağ verimleri, yağ+gaz toplam verimleri ve toplam dönüşümler artmıştır. Asfalten verimlerinde belirgin bir artış görülmezken, maksimum asfalten verimi 1,5/1 talaş/liniyit oranında elde edilmiştir.

Faktörlerden birinin değiştirilip diğerlerinin sabit tutulması ile saptanan bireysel etkilerin tüm faktörlerin aynı anda etkili olduğu sıvılaştırma ortamındaki gerçek etkileşimleri yansıtmaktan uzak olduğu için, deneysel tasarım yöntemine ihtiyaç duyulmuştur. Beş seviye üzerinden hazırlanan deneysel tasarım çerçevesinde, linyit+talaş karışımının ortak işleminde, deneysel parametrelerin sıvılaşma verimleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Tüm verimler ve toplam dönüşüm için geliştirilen model denklemlerinin katsayıları incelendiğinde, beklendiği gibi sıcaklığın en etkili faktör olduğu görülmüştür. Sıcaklık, yağ+gaz toplam verimi, yağ verimi, asfalten verimi ve toplam dönüşümler üzerinde pozitif; ancak, preasfalten verimi üzerinde negatif etki göstermiştir.

Talaş/linyit oranı, faktörlerin sıvılaşma verimleri üzerindeki bireysel etkilerinin incelendiği deneylerde elde edilen sonuçlarla uyumlu, özellikle yağ+gaz toplam verimi, yağ verimi ve toplam dönüşümler üzerinde pozitif etki gösteren ikinci önemli faktör olarak saptanmıştır. Ayrıca, asfaltan verimleri üzerinde düşük negatif, preasfaltan verimleri üzerinde ise düşük pozitif etki göstermiştir.

Basınç, yağ+gaz toplam verimi, yağ verimi ve toplam dönüşümler üzerinde pozitif etki gösteren üçüncü önemli faktör; ancak, asfaltan verimi üzerinde pozitif, preasfaltan verimi üzerinde ise negatif etki gösteren ikinci önemli faktör olarak görülmüştür.

Tetralin/(linyit+talaş) oranı her bir sıvılaşma verimi için farklı etkiler göstermiştir. Bu oranın tüm verimler ve toplam dönüşümler için elde edilen model denklemlerinde en düşük etkiye sahip faktör olduğu görülmüştür. Bu sonuç, bireysel etkilerin incelendiği deneysel sonuçlarla da uyum göstermektedir.

Deneysel tasarım gereği yapılan deneylerde elde edilen bulgularla geliştirilen model denklemlerinin uygunluğu, istatistiksel yöntemlerle test edilmiştir. Model denklemlerinin optimizasyonu sonucunda, geliştirilen model denklemlerinin, incelenen sınırlar dahilinde elde edilen deneysel verilerle uyumlu olduğu saptanmıştır.

Bu çalışmada, elde edilen bulgular için ortalama değerler kabul edilmiş, tartışmalar bu temelde yapılmıştır.

8.2 Öneriler

Soma linyitinin odun talaşı ile ortak sıvılaştırılmasında seçilen deneysel parametrelerin sıvılaşma verimleri üzerindeki bireysel etkileri incelenmiş; daha sonra, deneysel tasarım yapılarak tüm faktörlerin aynı anda etkisi araştırılmış ve elde edilen deneysel sonuçların modellenmesi yapılmıştır. Bu alanda yapılan araştırmaları geliştirmek amacıyla, aşağıda verilen öneriler doğrultusunda çalışmalar yapılabilir.

Başka kömür numuneleri ile de çalışmalar yapılarak, ortak işlemin farklı özelliklere sahip kömürler üzerindeki etkileri araştırılabilir.

Ortak işlem sıvılaştırma ajanı olarak kullanılan odun talaşının yerine, lignin içeriği yüksek atık maddeler ile (ağaç kabukları gibi) çalışılarak, lignin içeriğinin etkileri araştırılabilir. Teknik ligninlerle yapılacak bir çalışma çok daha iyi sonuçlar verebilir ve bu şekilde parametrelerin etkilerinin incelendiği deneylerden daha sağlıklı sonuçlar alınabilir. Ayrıca, çevre kirliliğine neden olan atık plastik, atık lastik, atık yağlama yağları gibi diğer atık maddelerle ortak işlemle sıvılaştırma çalışmaları yapılarak, sıvı ürünlerinin verim ve kaliteleri araştırılabilir.

Ortam gazı olarak kullanılan hidrojen gazı yerine azot ya da karbonmonoksit/hidrojen karışımı atmosferinde deneyler yapılarak, farklı gaz ortamlarının etkisinin kıyaslanması sağlanabilir.

Sıvılaştırma ortamında çözücü olarak kullanılan tetralin yerine antrasen yağı ya da kreozot yağı gibi aromatik çözücülerle çalışılarak, farklı çözücülerin sıvılaştırma ürünlerinin verimleri üzerindeki etkileri araştırılabilir.

Farklı katalizörler de kullanılarak katalizörlü ortamın sıvılaştırma ürünlerinin verimleri üzerindeki etkileri incelenebilir. Benzer şekilde bir kinetik çalışması yapılarak reaksiyon süresinin sıvılaştırma ürünlerinin verimleri üzerindeki etkisi de belirlenebilir.

Farklı özelliklere sahip numunelerle çalışılırken, parametreler ve çalışma aralıkları yeniden belirlenebilir ve farklı modelleme yöntemleri ile yeni modeller araştırılabilir.

Optimizasyon çalışmaları sonucunda bulunan optimum çalışma şartlarında bir dizi yeni deney yapılabilir.

Ortak işlemle elde edilen sıvılaştırma ürünleri GC-MS gibi daha gelişmiş analitik yöntemlerle analiz edilerek, sıvı ürünlerin kaliteleri hakkında ayrıntılı bilgiler alınabilir.

KAYNAKLAR

- Akash, B.A., Muchmore, C.B., Koropchak, J.A., Kim, J.W., ve Lalvani, S.B., (1992), "Investigations of Simultaneous Coal and Lignin Liquefaction: Kinetic Studies", *Energy & Fuels*, 6 (5): 629-634.
- Akash, B.A., Muchmore, C.B., ve Lalvani, S.B., (1994), "Coliquefaction of Coal and Newsprint-derived Lignin", *Fuel Processing Technology*, 37 (3): 203-210.
- Alpert, S. B., (1981), *Fundamentals of Coal Liquefaction Chemistry of Coal Utilization*, Sec. Supp. Vol., Elliot, M.A., (ed.), John Wiley & Sons, New York.
- Altieri, P., ve Coughlin, R.W., (1987), "Characterization of Products Formed During Coliquefaction of Lignin and Bituminous Coal at 400°C", *Energy & Fuels*, 1 (3): 253-256.
- Anderson, L. L., (1995), *Coal Liquefaction, Encyclopedia of Energy Technology and the Environment*, John Wiley & Sons, New York.
- Anderson, L.L., ve Tillman, D.A., (1977), *Fuels From Waste*, Academic Press, New York.
- Anderson, L.L., Tuntawiroon, W., ve Ding, W.B., (1995), *Coliquefaction of Coal and Waste Polymers In: Coal science: Proceedings of the Eighth International Conference on Coal Science*, Vol. II., Oviedo, Spain, 10-15 Eylül, Pajares, J.A., Tascon, J.M.D. (ed.), Elsevier, Amsterdam.
- Baykul, Y., (1996), *İstatistik Metotlar ve Uygulamalar*, Lazer Ofset, Ankara.
- Bend, S.L., (1992), "The Origin, Formation and Petrographic Composition of Coal", *Fuel*, 71: 851-870.
- Berkowitz, N., (1985), *The Methods of Coal Chemistry, The Chemistry of Coal*, Elsevier, Amsterdam.
- Bolat, E., (1989), *Doğu ve Orta Anadolu Linyitlerinin Sıvılaştırma Çalışmaları ve Seçilen Parametrelerin Sıvılaştırma Ürünleriyle Etkileşmesi*, Doktora tezi, Yıldız Üniversitesi.
- Box, G.E.P., ve Draper, N.R., (1987), *Empirical Model Building and Response Surfaces*, John Wiley & Sons, New York.
- Box, G.E.P., Hunter, W.G., ve Hunter, J.S., (1978), *Statistics for Experiments: An Introduction to Design Data Analysis and Model Building*, John Wiley & Sons, New York.
- Caneloro, V., Lambert, J.D., Mauger, D., ve Perry, G.J., (1985), "Liquefaction of Marwell Brown Coal Using Synthesis Gas and Hydrogenated Anthracene Oil", *Fuel*, 64: 716-721.

Cassidy, P.J., Hertton, P.A., Jackson, W.R., Larkins, F.P., ve Rash, D., (1982), "Hydrogenation of Brown Coal 3. Roles of Hydrogen and Hydrogen Donor Solvents in Systems Catalysed by Iron and Tin Compounds", *Fuel*, 61: 939-945.

Cheremisinoff, P. N., ve Morresi, A. C., (1976), *Energy From Solid Wastes*, Marcel Decker, Inc., New York.

Cochran, W.G., ve Cox, G.M., (1957), *Experimental Design*, Second edition, John Wiley & Sons, New York.

Coughlin, R.W., ve Davoudzadeh, F., (1983), "Lignin Depolymerizes Coal at 300°C", *Nature*, 303: 789-791.

Coughlin, R.W., ve Davoudzadeh, F., (1986), "Coliquefaction of Lignin and Bituminous Coal", *Fuel*, 65 (1): 95-106.

Curtis, C.W., Tang, Y., ve Luo, M., (1994), Coliquefaction of Coal With Waste Tires and Polymers, Eighth Annual Technical Meeting of The Consortium for Fossil Fuel Liquefaction Science, SLC, 6-7 July, Pittsburgh.

Curtis, C.W., Tsai, K.J., ve Guin, J.A., (1987), "Effects of Solvent Composition on Coprocessing Coal with Petroleum Residuals", *Fuel Processing Technology*, 16 (1): 71-87.

Çalıklı, A., (1982), Kömürlerin Hidrojen Veren Çözücü ile Sıvılaştırılması, Doçentlik Tezi, Ankara Üniversitesi.

Darlage, L.J., ve Bailey, M.E., (1976), "Solvent Effects in the Depolimerization of Coal", *Fuel*, 55: 205-210.

Derbyshire, F. J., ve Whitehurst, D.D., (1981), "Study of Coal Conversion in Polycondensed Aromatic Compounds", *Fuel*, 60: 655-660.

Diğer, S., Bolat, E., ve Öner, M., (1998), Kömürün Sıvılaştırılması, Kömür: özellikleri, teknolojisi ve çevre ilişkileri, Kural O., (ed.), İstanbul.

Draper, N.R., ve Smith, H., (1981), *Applied Regression Analysis*, John Wiley & Sons, New York.

El-Gayar, M.S., ve Mcauliffe, C.A., (1997), "Shellsol as a Processing Liquid in Biomass Liquefaction", *Energy Sources*, 19: 1665-1676.

Farcasiu, M., ve Smith, C. Mb. (1992), "Coprocessing of Coal and Waste Rubber" *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., Prep.*, 37 (1): 472-479.

Fengel, D., ve Wegener, G., (1984), *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Walter de Gruyter, Berlin.

Gharieb, H.K.H., Faramawy, S., ve El-amrousi, F.A., (1995), "Liquefaction of Cellulosic Wastes IV. Influence of Inorganic Catalysts and Carrier Oils", *Fuel Science and Technology Int.*, 13 (4): 393-411.

Gharieb, H.K.H., Faramawy, S., ve Zaki, N.N., (1993), "Liquefaction of Cellulosic Wastes III. Production, Characterization and Evaluation of Pyrolytic Oils", *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 58: 395-405.

Gorbaty, M.L., (1984), *Challenges in Fossil Energy Chemistry, Magnetic Resonance. Introduction, Advanced Topics and Applications to Fossil Energy*, Petrakis, L. (ed.), D. Reidel Publishing Company, Dordrecht.

Gorin, E., (1981), *Fundamentals of Coal Liquefaction, Chemistry of Coal Utilization, Second Suppl.*, Vol., Elliot, M.A. (ed.), John Wiley & Sons, New York.

Graybill, F.A., ve Iyer, H.K., (1994), *Regression Analysis: Concepts and Applications*, Duxbury Press, California.

Hessley, R. K., Reasoner, J.W., ve Riley, J.T., (1986), *Coal Science*, John Wiley & Sons, New York.

Hogg, R.V., ve Ledolter, J., (1989), *Engineering Statistics*, Macmillan Publishing Company, New York.

Howard, J. B., (1981), *Fundamentals of Coal Pyrolysis and Hydropyrolysis Chemistry of Coal Utilization, Sec. Suppl. Vol.*, Elliot, M.A., (ed.), John Wiley & Sons, New York.

Huffman, G.P., (1996), *Coliquefaction of Waste Material with Coal: A Research Program of the Consortium for Fossil Fuel Liquefaction Science*, In: *Conversion and Utilization of Waste Materials*, Khan, M.R., (ed.), Taylor and Francis, Washington.

Huffman, G.P., Feng, Z., Huggins, F.E., ve Mahajan, V., (1995a), *Direct Liquefaction of Waste Plastics and Coliquefaction of Waste Plastics with Coal*, In: *Coal science: Proceedings of the Eighth International Conference on Coal Science*, Vol. II., Oviedo, Spain, 10-15 Sept., Pajares, J.A., Tascon, J.M.D. (ed.), Elsevier, Amsterdam.

Huffman, G.P., Feng, Z., Mahajan, V., Sivakumar, P., Jung, H., Tierney, J.W., ve Wender, I., (1995b), "Direct Liquefaction of Plastics and Coliquefaction of Coal-Plastic Mixture", *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., Prep.*, 40 (3): 34-37.

Huggins, F.E., Taghiei, M.M., ve Huffman, G.P., (1994), *Investigation of the Reactions of Cl ve Zn During Coliquefaction with PVC and Waste Lubrication Oil*, Eighth Annual Technical Meeting of The Consortium for Fossil Fuel Liquefaction Science, SLC, 6-7 July, Pittsburgh.

İbrahim, M.M., ve Seehra M.S., (1993), "Thermogravimetric and Free Radical Evidence for Improved Liquefaction of Coal With Waste Tires", *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., Prep.*, 38 (3): 841-847.

Jones, D.G., Rottendorf, H., Wilson, M.A., ve Collin, P.J., (1980), "Hydrogenation of Liddel Coal Yields and Mean Chemical Structure of the Products", *Fuel*, 59: 19-24.

Jung, H., Tierney, J. W., ve Wender, I., (1993), "Coproprocessing of Cellulosic Waste and Coal", *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., Prep.*, 38 (3): 880-885.

Jung, H., Tierney, J.W., Wender, I., ve Holder, G.D., (1994), Coliquefaction of Paper with Other Wastes and Coals, Eighth Annual Technical Meeting of The Consortium for Fossil Fuel Liquefaction Science, SLC, 6-7 July, Pittsburgh.

Karayığit, A.İ., (1998), Kömürün Petrografisi, Kömür: özellikleri, teknolojisi ve çevre ilişkileri, Kural, O., (ed.), İstanbul.

Karayığit, A.İ., ve Köksal, M., (1998), Kömürün Oluşumu ve Sınıflandırılması, Kömür: özellikleri, teknolojisi ve çevre ilişkileri, Kural, O., (ed.), İstanbul.

Kemphorne, O., (1952), Design and Analysis of Experiments, John Wiley & Sons, New York.

Kim, J., Akash, B.A., Muchmore, C.B., Koropchak, J.A., ve Lalvani, S.B., (1993), "Stability of Liquids Derived from Reaction of Coal with Lignin", *Fuel Processing Technology*, 33 (3): 175-190.

Köksal, B.A., (1995), İstatistik Analiz Metotları, Çağlayan Kitabevi, İstanbul.

Lalvani, S.B., Muchmore, C.B., Koropchak, J.A., Akash, B., Chavez, C., ve Rajagopal P., (1991a), "Coal Liquefaction in Lignin-derived Liquids Under Low Severity Conditions", *Fuel*, 70 (12): 1433-1438.

Lalvani, S.B., Muchmore, C.B., Koropchak, J.A., Akash, B., Chivate, P., ve Chavez, C., (1991b), "Lignin-augmented Coal Depolymerization Under Mild Reaction Conditions", *Energy & Fuels*, 5 (2): 347-352.

Martinez, M.T., Miranda, J.L., ve Juan, P., (1988), "Catalytic Hydrotreating of Coal Liquids", *Fuel*, 67: 1197-1202.

Mastral-Lamarca, A.M., (1987), Coal Chemistry Depolymerization and Coal Structure, Coal Science and Chemistry, Volbort, A. (ed.), Elsevier, Amsterdam.

Mastral, A.M., Murillo, R., Callen, M.S., Perez-Surio, M.J., ve Clemente, M.C., (1995), Coal-tires Hydroprocessing, In: Coal science: Proceedings of the Eighth International Conference on Coal Science, Vol. II., Oviedo, Spain, 10-15 Sept., Pajares, J.A., Tascon, J.M.D. (ed.), Elsevier, Amsterdam.

Mastral, A.M., Murillo, R., Callen, M., ve Perez-Surio, M. J., (1996), "Coal Hydroprocessing with Tires and Tire Components", *Energy and Fuels* 10 (4): 941-947.

Mastral, A.M., Murillo, R., Callen, M.S., Perez-Surio, M.J., ve Mayoral, M.C., (1997a), "Assesment of The Tire Role in Coal-Tire Hydrocprocessing", *Energy & Fuels*, 11: 676-680.

Mastral, A.M., Murillo, R., Palacias, J.M., Mayoral, M.C., ve Callen, M., (1997b), "Iron-Catalyzed Coal-Tire Coprocessing. Influence on Conversion Products Distribution", *Energy & Fuels*, 11: 813-818.

Mathur, V.K., Fakoukakis, E.P., ve Ruether, J.A., (1984), "Coal Liquefaction Using Ore Catalysts", *Fuel*, 63: 1700-1706.

McNair, H.M., ve Bonelli, E.S., (1969), *Basic Gas Chromatografic Handbook*, Varian Aerograph.

Meier, D., Larimer, D.R., ve Faix, O., (1986), "Direct Liquefaction of Different Lignocellulosic and Their Constituents", *Fuel*, 65 (7): 910-922.

Minitab Statistical Software, (1989), Release 7.1, Standart Version, Copyright.

Miller, I.J., ve Fellows, S.K., (1985), "Catalytic Effect During Cellulose Liquefaction", *Fuel*, 64: 1246-1250.

Miller, I., Freund, J.E., ve Johnson, R.A., (1990), *Probability and Statistics for Engineer*, Prentice-Hall Int. Ed., New York.

Miranda, J.L., Palamar, V., Martinez, M.T., ve Oscar, J., (1987), "Catalytic Hydrogenation of a Spanish Coal: A Study of the Operation Variables", *Fuel*, 66: 119-124.

Morgan, E., (1991), *Chemometrics: Experimental Design*, John Wiley & Sons, New York.

Neavel, R.C., (1976), "Liquefaction of Coal in Hydrogen-Donor and Non-Donor Vehicles", *Fuel*, 55: 237-243.

O'Hara, (1981), *Liquid Fuels From Coal*, Coal Handbook, Meyers, R. A., (ed.), Marcel Dekker, Inc., New York.

Orr, E.C., Tuntawiroon, W., Ding, W. B., Bolat, E., Rumpel, S., Eyring, E., M., ve Anderson, L.L., (1995), "Thermal and Catalytic Coprocessing of Coal and Waste Materials", *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., Prepr.*, 40 (1): 44-50.

Öner, M., (1989), *Çeşitli Parametrelerin Marmara ve Ege Bölgesi Linyitlerinin Sıvılaştırma Potansiyeline Etkisi*, Doktora Tezi, Yıldız Üniversitesi.

Palmer, S.R., Hippo, E.J., Tandon, D., ve Blankenship, M., (1995), *Liquefaction of Coal/Waste Plastic Mixtures*, Coal Science, Pajares, J.A., Tascon, J.M.D. (ed.), Elsevier, Amsterdam.

Perry, R.H., ve Chilton, C.H., (1973), Chemical Engineers' Handbook, McGraw-Hill Book Comp., Tokyo.

Quchi, R., Ohe, S., Makabe, M., ve Itoh, H., (1985), "Reaction Mechanism of Coal Hydrogenation 3. Effect of Coal Type", Fuel, 64: 1391-1395.

Raveendron, K., Ganesh, A., ve Khilior, K.C., (1996), "Pyrolysis Characteristics of Biomass and Biomass Components", Fuel, 75 (8): 987-998.

Romey, I., ve Imarisio, G., (1987), Synthetic Fuels From Coal, London.

Rubio, B., ve Mastral, A.M., (1988), "Characterization of Pentane-solubles From Low Rank Coal Extract", Fuel, 67 (1): 264-268.

Sato, S., Murakata, T., Chiba, T., Tukakosi, M., ve Oda, S., (1989), Effect of Lignin Addition on Coal Liquefaction, In: 1989 International Conference on Coal Science, New Energy and Industrial Technology Development Organization, Tokyo, Japan, 23 -27 Oct., Tokyo.

Schobert, H.H., (1987), Coal: The energy source of the past and future, Am. Chem. Soc., Washington.

Serper, Ö., (1986), Uygulamalı İstatistik, Filiz Kitabevi, İstanbul.

Siegel, A.F., (1988), Statistics and Data Analysis, John Wiley & Sons, New York.

Sivakumar P., Jung, H., Tierney, J., ve Wender, I., (1996a), Coprocessing of Lignocellulosic Wastes and Coal to Liquid Fuels, In: Conversion and Utilization of Waste Materials, Khan, M.R., (ed.), Taylor and Francis, Washington.

Sivakumar P., Jung, H., Tierney, J., ve Wender, I., (1996b), "Liquefaction of Lignocellulosic and Plastic Waste with Coal Using Carbon Monoxide and Aqueous Alkali", Fuel Processing Technology, 49 (1/3): 219-232.

Stiller, A.H., Dadyburjor, D.B., Wann, J-P., Tian, D., ve Zondlo, J.W., (1995), "Co-processing of Agricultural and Biomass Waste with Coal", Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., Prep., 40 (1): 77-81.

Stiller, A.H., Dadyburjor, D.B., Wann, J-P., Tian, D., ve Zondlo, J.W., (1996), "Co-processing of Agricultural and Biomass Waste with Coal", Fuel Processing Technology, 49 (1/3): 167-175.

Şenocak, M., (1990), Temel Biyoistatistik, Çağlayan Kitabevi, İstanbul.

Taghiei, M.M., Feng, Z., Huggins, F, E., ve Huffman, G.P., (1994), "Coliquefaction of Waste Plastics with Coal", Energy & Fuels, 8 (6): 1228-1232.

Tang, Y., ve Curtis, C. W., (1996a). "Thermal and Catalytic Coprocessing of Waste Tires with Coal", *Fuel Processing Technology*, 46 (3): 195-215.

Tang, Y., ve Curtis, C.W., (1996b), "Two-stage Coprocessing of Waste Tires and Coal ", *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., Prep.*, 41 (3): 1057-1061.

Tarrer, A.D., Kuo, C.H., Mulgaonkar, M.S., Prakash, K.R., ve Wimberly, J.D., (1994), *Coprocessing Coal with Waste Petroleum Products*, Contractors Review Conference on Coal Liquefaction and Gas Conversion, 7-8 Sept., Pittsburgh.

Thring, R.W., ve Breau, J., (1996), "Hydrocracking of Solvolysis Lignin in Batch Reactor", *Fuel*, 75 (7): 795-800.

Volker, E.J., ve Bockrath, B.C., (1984), "Effect of Cresol as a Co-solvent in Coal Liquefaction and Product Analysis", *Fuel*, 63: 285-289.

Whitehurst, D.D., Mitchell, T.D., ve Farcasiu, M., (1980), *Coal Liquefaction*, Academic Press, New York.

Wine, R.L., (1966), *Statistics for Scientists and Engineers*, Prentice-Hall of India, New Delhi.

Yıldırım, Y., ve Göllü, E., (1998), *Kömürün Pazarlanması ve Geleceği, Kömür: özellikleri, teknolojisi ve çevre ilişkileri*, Kural, O., (ed.), İstanbul.

Zhenyu, L., Zondlo, J.W., ve Dadyburjor, D.B., (1994), "Tire Liquefaction and its Effects on Coal Liquefaction", *Energy & Fuels*, 8 (3): 607-612.

EKLER

EK 1**F ÇİZELGELERİ**

Bu çizelgelerden yararlanarak, seçilen önem seviyesinde regresyona (model) ait serbestlik derecesinin (v_1) kalana (hata) ait serbestlik derecesine (v_2) oranından, $F_{\text{çizelge}}$ değeri bulunur (Hogg ve Ledolter, 1989).



Çizelge 1 F dağılımı ($\alpha = 0,01$)

$(v_1) \backslash (v_2)$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	4052	4999.5	5403	5625	5764	5859	5928	5982	6022	6056	6106	6157	6209	6235	6261	6287	6313	6339	6366
2	98.50	99.00	99.17	99.25	99.30	99.33	99.36	99.37	99.39	99.40	99.42	99.43	99.45	99.46	99.47	99.47	99.48	99.49	99.50
3	34.12	30.82	29.46	28.71	28.24	27.91	27.67	27.49	27.35	27.23	27.05	26.87	26.69	26.60	26.50	26.41	26.32	26.22	26.13
4	21.20	18.00	16.69	15.98	15.52	15.21	14.98	14.80	14.66	14.55	14.37	14.20	14.02	13.93	13.84	13.75	13.65	13.56	13.46
5	16.26	13.27	12.06	11.39	10.97	10.67	10.46	10.29	10.16	10.05	9.89	9.72	9.55	9.47	9.38	9.29	9.20	9.11	9.02
6	13.75	10.92	9.78	9.15	8.75	8.47	8.26	8.10	7.98	7.87	7.72	7.56	7.40	7.31	7.23	7.14	7.06	6.97	6.88
7	12.25	9.55	8.45	7.85	7.46	7.19	6.99	6.84	6.72	6.62	6.47	6.31	6.16	6.07	5.99	5.91	5.82	5.74	5.65
8	11.26	8.65	7.59	7.01	6.63	6.37	6.18	6.03	5.91	5.81	5.67	5.52	5.36	5.28	5.20	5.12	5.03	4.95	4.86
9	10.56	8.02	6.99	6.42	6.06	5.80	5.61	5.47	5.35	5.26	5.11	4.96	4.81	4.73	4.65	4.57	4.48	4.40	4.31
10	10.04	7.56	6.55	5.99	5.64	5.39	5.20	5.06	4.94	4.85	4.71	4.56	4.41	4.33	4.25	4.17	4.08	4.00	3.91
11	9.65	7.21	6.22	5.67	5.32	5.07	4.89	4.74	4.63	4.54	4.40	4.25	4.10	4.02	3.94	3.86	3.78	3.69	3.60
12	9.33	6.93	5.95	5.41	5.06	4.82	4.64	4.50	4.39	4.30	4.16	4.01	3.86	3.78	3.70	3.62	3.54	3.45	3.36
13	9.07	6.70	5.74	5.21	4.86	4.62	4.44	4.30	4.19	4.10	3.96	3.82	3.66	3.59	3.51	3.43	3.34	3.25	3.17
14	8.86	6.51	5.56	5.04	4.69	4.46	4.28	4.14	4.03	3.94	3.80	3.66	3.51	3.43	3.35	3.27	3.18	3.09	3.00
15	8.68	6.36	5.42	4.89	4.56	4.32	4.14	4.00	3.89	3.80	3.67	3.52	3.37	3.29	3.21	3.13	3.05	2.96	2.87
16	8.53	6.23	5.29	4.77	4.44	4.20	4.03	3.89	3.78	3.69	3.55	3.41	3.26	3.18	3.10	3.02	2.93	2.84	2.75
17	8.40	6.11	5.18	4.67	4.34	4.10	3.93	3.79	3.68	3.59	3.46	3.31	3.16	3.08	3.00	2.92	2.83	2.75	2.65
18	8.29	6.01	5.09	4.58	4.25	4.01	3.84	3.71	3.60	3.51	3.37	3.23	3.08	3.00	2.92	2.84	2.75	2.66	2.57
19	8.18	5.93	5.01	4.50	4.17	3.94	3.77	3.63	3.52	3.43	3.30	3.15	3.00	2.92	2.84	2.76	2.67	2.58	2.49
20	8.10	5.85	4.94	4.43	4.10	3.87	3.70	3.56	3.46	3.37	3.23	3.09	2.94	2.86	2.78	2.69	2.61	2.52	2.42
21	8.02	5.78	4.87	4.37	4.04	3.81	3.64	3.51	3.40	3.31	3.17	3.03	2.88	2.80	2.72	2.64	2.55	2.46	2.36
22	7.95	5.72	4.82	4.31	3.99	3.76	3.59	3.45	3.35	3.26	3.12	2.98	2.83	2.75	2.67	2.58	2.50	2.40	2.31
23	7.88	5.66	4.76	4.26	3.94	3.71	3.54	3.41	3.30	3.21	3.07	2.93	2.78	2.70	2.62	2.54	2.45	2.35	2.26
24	7.82	5.61	4.72	4.22	3.90	3.67	3.50	3.36	3.26	3.17	3.03	2.89	2.74	2.66	2.58	2.49	2.40	2.31	2.21
25	7.77	5.57	4.68	4.18	3.85	3.63	3.46	3.32	3.22	3.13	2.99	2.85	2.70	2.62	2.54	2.45	2.36	2.27	2.17
26	7.72	5.53	4.64	4.14	3.82	3.59	3.42	3.29	3.18	3.09	2.96	2.81	2.66	2.58	2.50	2.42	2.33	2.23	2.13
27	7.68	5.49	4.60	4.11	3.78	3.56	3.39	3.26	3.15	3.06	2.93	2.78	2.63	2.55	2.47	2.38	2.29	2.20	2.10
28	7.64	5.45	4.57	4.07	3.75	3.53	3.36	3.23	3.12	3.03	2.90	2.75	2.60	2.52	2.44	2.35	2.26	2.17	2.06
29	7.60	5.42	4.54	4.04	3.73	3.50	3.33	3.20	3.09	3.00	2.87	2.73	2.57	2.49	2.41	2.33	2.23	2.14	2.03
30	7.56	5.39	4.51	4.02	3.70	3.47	3.30	3.17	3.07	2.98	2.84	2.70	2.55	2.47	2.39	2.30	2.21	2.11	2.01
40	7.31	5.18	4.31	3.83	3.51	3.29	3.12	2.99	2.89	2.80	2.66	2.52	2.37	2.29	2.20	2.11	2.02	1.92	1.80
60	7.08	4.98	4.13	3.65	3.34	3.12	2.95	2.82	2.72	2.63	2.50	2.35	2.20	2.12	2.03	1.94	1.84	1.73	1.60
120	6.85	4.79	3.95	3.48	3.17	2.96	2.79	2.66	2.56	2.47	2.34	2.19	2.03	1.95	1.86	1.76	1.66	1.53	1.38
∞	6.63	4.61	3.78	3.32	3.02	2.80	2.64	2.51	2.41	2.32	2.18	2.04	1.88	1.79	1.70	1.59	1.47	1.32	1.00

Çizelge 2 F dağılımı ($\alpha = 0,05$)

$(v_1) \backslash (v_2)$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.9	245.9	248.0	249.1	250.1	251.1	252.2	253.3	254.3
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45	19.45	19.46	19.47	19.48	19.49	19.50
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66	8.64	8.62	8.59	8.57	8.55	8.53
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.69	5.66	5.63
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.53	4.50	4.46	4.43	4.40	4.36
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.84	3.81	3.77	3.74	3.70	3.67
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.44	3.41	3.38	3.34	3.30	3.27	3.23
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.12	3.08	3.04	3.01	2.97	2.93
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.90	2.86	2.83	2.79	2.75	2.71
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.85	2.77	2.74	2.70	2.66	2.62	2.58	2.54
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65	2.61	2.57	2.53	2.49	2.45	2.40
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.54	2.51	2.47	2.43	2.38	2.34	2.30
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46	2.42	2.38	2.34	2.30	2.25	2.21
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39	2.35	2.31	2.27	2.22	2.18	2.13
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.29	2.25	2.20	2.16	2.11	2.07
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.28	2.24	2.19	2.15	2.11	2.06	2.01
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.23	2.19	2.15	2.10	2.06	2.01	1.96
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.19	2.15	2.11	2.06	2.02	1.97	1.92
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.16	2.11	2.07	2.03	1.98	1.93	1.88
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.12	2.08	2.04	1.99	1.95	1.90	1.84
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.18	2.10	2.05	2.01	1.96	1.92	1.87	1.81
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.15	2.07	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.78
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.13	2.05	2.01	1.96	1.91	1.86	1.81	1.76
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.11	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.79	1.73
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.09	2.01	1.96	1.92	1.87	1.82	1.77	1.71
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.15	2.07	1.99	1.95	1.90	1.85	1.80	1.75	1.69
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.13	2.06	1.97	1.93	1.88	1.84	1.79	1.73	1.67
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.12	2.04	1.96	1.91	1.87	1.82	1.77	1.71	1.65
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.10	2.03	1.94	1.90	1.85	1.81	1.75	1.70	1.64
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.01	1.93	1.89	1.84	1.79	1.74	1.68	1.62
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.92	1.84	1.79	1.74	1.69	1.64	1.58	1.51
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.92	1.84	1.75	1.70	1.65	1.59	1.53	1.47	1.39
120	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.17	2.09	2.02	1.96	1.91	1.83	1.75	1.66	1.61	1.55	1.50	1.43	1.35	1.25
∞	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.67	1.57	1.52	1.46	1.39	1.32	1.22	1.00

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	01.12.1966	
Doğum yeri	Divriği/Sivas	
Lise	1981-1984	Ahmet Rıfat Canayakın Lisesi
Lisans	1986-1990	Yıldız Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	1990-1992	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Doktora	1993-2000	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Çalıştığı kurum	1991-	YTÜ Kimya Mühendisliği Araştırma Görevlisi