

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**NANO METAL OKSİT KATALİZÖRLERİN DÜŞÜK KALİTELİ
LİNYİTLERİN PİROLİZİNDEN ELDE EDİLEN GAZ ÜRÜNLERİNİN
BİLEŞİMİNE KATALİTİK ETKİSİ**

Selva BİLGE

KİMYA ANABİLİM DALI

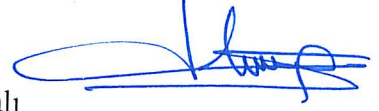
**ANKARA
2017**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Selva BİLGE tarafından hazırlanan “Nano Metal Oksit Katalizörlerin Düşük Kaliteli Linyitlerin Pirolizinden Elde Edilen Gaz Ürünlerinin Bileşimine Katalitik Etkisi” adlı tez çalışması 07/08/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Ali SINAĞ
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Jüri Üyeleri :

Başkan : Prof. Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Hacettepe Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Meltem ÇELİK
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Ali SINAĞ
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Atila YETİŞEMİYEN
Enstitü Müdürü

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

07.08.2017



Selva BİLGE

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NANO METAL OKSİT KATALİZÖRLERİN DÜŞÜK KALİTELİ LİNYİTLERİN PİROLİZİNDEN ELDE EDİLEN GAZ ÜRÜNLERİNİN BİLEŞİMİNE KATALİTİK ETKİSİ

Selva BİLGE

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali SINAĞ

Bu tez çalışmanın ilk aşamasında, hidrotermal yöntem kullanılarak ZnO ve TiO₂ nano parçacıkları sentezlenmiştir. Sentezlenen nanometal oksit parçacıkları XRD, TEM ve BET analizleri ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen ZnO ve TiO₂ metal oksit nano parçacıkların parçacık boyutunun sırasıyla 30-50 nm ve 15-25 nm aralığında olduğu görülmüştür.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise sentezlenen metal oksit nano parçacıklarının farklı tipteki düşük kaliteli linyitlerin pirolizine katalitik etkisi incelenmiştir. Katalizörsüz gerçekleştirilen piroliz deneyleri sonucunda gaz ürün verimlerinin toplamının maksimum olduğu sıcaklık 700 °C olarak belirlenmiş ve bu sıcaklıkta nanokatalizör miktarının etkisini araştırmak amacıyla % 1, % 5 ve % 15 oranlarında katalizörler kullanılarak bir dizi deney yapılmıştır. Sonuçlar, her bir katalizör için, optimum katalizör miktarının % 1 olduğunu göstermiştir. Son aşamada nanokatalizör farkını ve etkinliğini ortaya koyabilmek için linyit numuneleri literatürde çok tercih edilen zeolit ile piroliz edilerek sonuçlar nanokatalizörlü sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen gaz ürünlerin analizi için µGC kullanılmıştır.

Ağustos 2017, 88 sayfa

Anahtar Kelimeler: Nanokatalizör, düşük kaliteli linyit, gaz ürün, piroliz

ABSTRACT

Master Thesis

CATALYTIC EFFECT OF NANOMETAL OXIDE CATALYSTS ON GASEOUS
PRODUCT DISTRIBUTION OBTAINED FROM LOW-RANK COAL PYROLYSIS

Selva BİLGE

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ali SINAĞ

In the first stage of this thesis, ZnO and TiO₂ nanoparticles were synthesized following the hydrothermal methodology. The synthesized nano-metal oxide particles were then characterized by XRD, TEM and BET analyzes. The particle size of the synthesized ZnO and TiO₂ metal oxide nanoparticles was found to be in the range of 30-50 nm and 15-25 nm, respectively.

In the second stage of the study, the catalytic effect of pyrolizine on the different types of low-grade lignites of synthesized metal oxide nanoparticles was investigated. As a result of the pyrolysis experiments without catalyst, the maximum temperature at which the total gas product yields were maximized was 700 °C, and a series of experiments were carried out using catalysts of 1 %, 5 % and 15 % to investigate the effect of the amount of nanocatalyst in this temperature. The results showed that for each catalyst, the optimum amount of catalyst was 1 %. In the last stage, lignite samples were pyrolyzed with zeolite, which is highly preferred in the literature, and the results were compared with nanocatalyzed results in order to demonstrate the difference and effectiveness of the nanocatalyst. The composition of the obtained gas products was determined by μ GC

August 2017, 88 pages

Key Words: Nanocatalyst, low-rank coal, gaseous product, pyrolysis.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans öğrenimim süresince yardımını, desteğini ve bilgisini esirgemeyen bilimsel çalışma disiplini ile bana yol gösteren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ali SINAĞ'a (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı) teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca bana sunduğu katkılarından dolayı Uzm. Yusuf Osman DONAR'a (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı) teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemi sağlayan kararlarımı sonuna kadar destekleyen ve beni yalnız bırakmayan sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması "Nano Metal Oksit Katalizörlerin Düşük Kaliteli Linyitlerin Pirolizinden Elde Edilen Gaz Ürünlerinin Bileşimine Katalitik Etkisi (BAP sözleşme no : 16H0430018)" konulu proje ile Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Daire Başkanlığınca desteklenmiştir.

Selva BİLGE

Ankara, Ağustos 2017

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1 Kömürün Tanımı	4
2.2 Kömürün Oluşumu	4
2.3 Kömürün Genel Yapısı.....	7
2.3.1 Aromatik yapı.....	9
2.3.2 Alifatik yapılar	9
2.3.3 Oksijenli yapılar	10
2.4 Kömürün Petrografik (organik) Bileşenleri	11
2.4.1 Kömürün makropetrografik bileşenleri.....	11
2.4.2 Kömürün mikropetrografik bileşenleri.....	11
2.5 Kömürün İnorganik Bileşenleri.....	14
2.6 Kömürün Sınıflandırılması.....	14
2.7 Dünya ve Türkiye Kömür Rezerv Durumu	16
2.7.1 Türkiye taşkömürü ve linyit üretimi	18
2.8 Piroliz	19
2.8.1 Piroliz ürünleri	19
2.8.2 Kömürün piroliz mekanizması	22
2.8.3 Pirolizi etkileyen faktörler	23
2.9 Metal Oksit Nano parçacıklar	27
2.10 Nano Parçacıkların Sentez Yöntemleri	31
2.10.1 Kimyasal buhar yoğunlaştırma (CVD) yöntemi	31
2.10.2 Hidrojen redüksiyon yöntemi	33

2.10.3 Asal gaz yoğunlaştırma yöntemi	33
2.10.4 Alev sentezi yöntemi.....	35
2.10.5 Mekanik aşındırma yöntemi	36
2.10.6 Ultrasonik sprey piroliz (USP) yöntemi	36
2.10.7 Sol-jel yöntemi	37
2.10.8 Elektrokimyasal sentez	39
2.10.9 Sonokimyasal sentez	40
2.10.10 Hidrotermal yöntemler	40
2.11 Literatür araştırması	41
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	47
3.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler	47
3.2 Linyit Numunelerine Uygulanan İşlemler	47
3.2.1 Nem tayini	47
3.2.2 Kül tayini.....	48
3.2.3 Uçucu madde tayini.....	48
3.2.4 Sabit karbon tayini.....	49
3.3 Deney Sistemleri	49
3.3.1 Otoklav sistemi	49
3.3.2 Piroliz sistemi.....	50
3.4 Karakterizasyon	52
3.4.1 X-ışını kırınımı (XRD)	52
3.4.2 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM).....	53
3.4.3 BET yüzey alanı analizi	54
3.4.4 Mikro gaz kromatografisi (μ GC).....	54
3.4.5 X-ışınları floresans spektrometresi (XRF).....	57
3.5 Deneylerin Yapılışı.....	57
3.5.1 Metal oksit nano parçacıklarının sentezi	57
3.5.2 Piroliz deneyleri.....	59
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	61
4.1 TiO ₂ ve ZnO Nano parçacıkların Karakterizasyonu.....	61
4.1.1 X-ışınları kırınım desenleri	61
4.1.2 TEM görüntüleri	64
4.1.3 BET yüzey alanı	65
4.2 Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu	66

4.2.1 Sıcaklığın ürün verimi üzerine etkisi.....	66
4.2.2 Sürenin ürün verimi üzerindeki etkisi	69
4.2.3 Katalizör miktarının ürün verimi üzerindeki etkisi	69
4.2.4 Ürün verimleri.....	73
4.2.5 Gaz analizi sonuçları (μ GC).....	76
5. SONUÇLAR	81
KAYNAKLAR	83
ÖZGEÇMİŞ.....	88

KISALTMALAR DİZİNİ

A	Amper
BET	Braun-Emmet-Teller
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
IP	İyonik potansiyel
GC	Gaz kromatografisi
J	Joule
M	Molar Derişim
mA	miliamper
MJ	MegaJoule
Mtep	milyon ton eşdeğer petrol
MW	Megawatt
N	Newton
ppm	Parts per million
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
TTIP	Titanyum tetra izopropoksit
W	Watt
XRD	X-Işınları kırınımı
XRF	X-ışınları floresana spektrometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

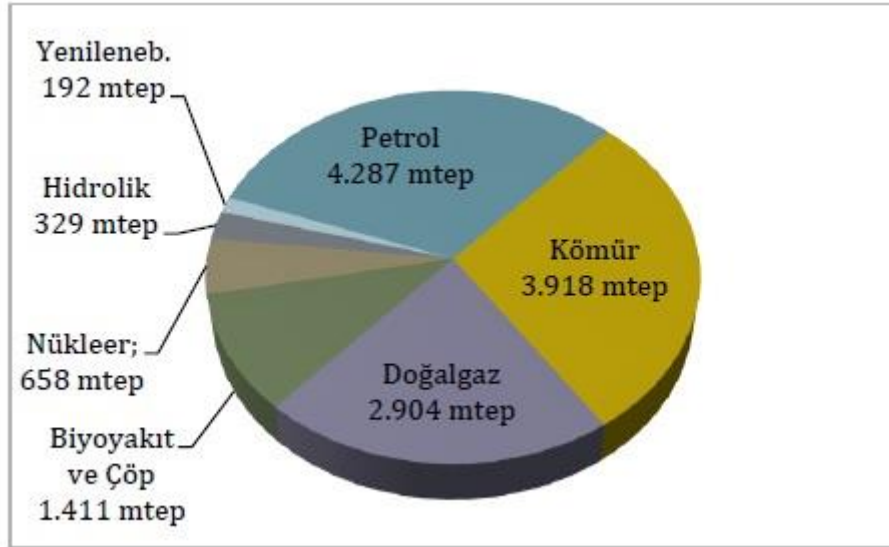
Şekil 1.1 Dünya birincil enerji arzının kaynaklara göre dağılımı (Anonim 2015).....	1
Şekil 1.2 Dünya birincil enerji talebi durumunun gelişimi (Anonim 2015)	2
Şekil 2.1 Kömürün hümikleşmesi.....	6
Şekil 2.2 Kömürün yapısı	8
Şekil 2.3 Kömürün NMR sonuçları (Gavalas 1982).....	10
Şekil 2.4 Dünya linyit rezervlerinde ülkelerin payları (Anonim 2015)	17
Şekil 2.5 Yıllara göre Türkiye taşkömürü üretimi (Anonim 2015).....	18
Şekil 2.6 Yıllara göre Türkiye linyit üretimi (Anonim 2015).....	19
Şekil 2.7 Kömür pirolizi sırasında gerçekleşen tepkimeler (Solomon vd.1987)	22
Şekil 2.8 Nano boyutun somutlaştırılması	28
Şekil 2.9 Nanoteknolojinin kullanım alanları (Ateş 2015)	28
Şekil 2.10 Nano malzemelerin yapısı	30
Şekil 2.11 Kimyasal buhar yoğunlaştırma düzeneği.....	32
Şekil 2.12 Hidrojen redüksiyon yöntemi	33
Şekil 2.13 Asal gaz yoğunlaştırma düzeneği	34
Şekil 2.14 Alev sentezi düzeneği	35
Şekil 2.15 Sol-jel yöntemi.....	38
Şekil 2.16 Otoklav reaksiyon kabı	41
Şekil 3.1 Otoklav sistemi	50
Şekil 3.2 Piroliz sisteminin şematik gösterimi	51
Şekil 3.3 μ GC Cihazının analiz parametreleri	56
Şekil 3.4 Titanyum tetraizopropoksit (TTIP)'in molekül yapısı.....	58
Şekil 4.1 ZnO nano parçacıklarının X-ışınları kırınım desenleri.....	61
Şekil 4.2 TiO ₂ nano parçacıklarının X-ışınları kırınım desenleri.....	62
Şekil 4.3 ZnO nano parçacıklarının TEM görüntüsü.....	64
Şekil 4.4 TiO ₂ nano parçacıklarının TEM görüntüleri.....	65
Şekil 4.5 Piroliz sıcaklığının Ilgın linyiti üzerine etkisi.....	66
Şekil 4.6 Piroliz sıcaklığının Çan linyiti üzerine etkisi.....	67
Şekil 4.7 Piroliz sıcaklığının Tunçbilek linyiti üzerine etkisi	67
Şekil 4.8 ZnO katalizör oranının ürün verimine etkisi (700 °C).....	70
Şekil 4.9 ZnO katalizör oranının toplam dönüşüme etkisi.....	71
Şekil 4.10 TiO ₂ katalizör oranının ürün verimine etkisi (700 °C)	72
Şekil 4.11 TiO ₂ katalizör oranının toplam dönüşüme etkisi	73
Şekil 4.12 Katalizörlerin Ilgın linyiti ürün verimine etkisi (% 1 m/m).....	74
Şekil 4.13 Katalizörlerin Tunçbilek linyiti ürün verimine etkisi (% 1 m/m)	75
Şekil 4.14 Katalizörlerin Çan linyiti ürün verimine etkisi (% 1 m/m).....	76
Şekil 4.15 700 °C'de Ilgın linyiti için elde edilen gaz bileşimi	77
Şekil 4.16 700 °C'de Tunçbilek linyiti için elde edilen gaz bileşimi.....	78
Şekil 4.17 700 °C'de Çan linyiti için elde edilen gaz bileşimi	79

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Kömürün hümikleşmesi	6
Çizelge 2.2 Kömürü oluşturan bileşenler (Ceylan 2006).....	12
Çizelge 2.3 Kömürlerin rank esasına göre sınıflandırılması (Çit 2007).....	16
Çizelge 2.4 Kömür pirolizi sonucunda elde edilen ürünler (Wang vd. 2013)	21
Çizelge 2.5 Pirolizi etkileyen faktörler	24
Çizelge 4.1 TiO ₂ ve ZnO nano parçacıklarının BET yüzey alanları.....	66
Çizelge 4.2 700 °C’de katalizörsüz gerçekleştirilen deney sonuçları	68
Çizelge 4.3 Sürenin Ilgın ürün verimi üzerindeki etkisi	69
Çizelge 4.4 ZnO katalizör miktarının Ilgın ürün verimi üzerindeki etkisi.....	69
Çizelge 4.5 TiO ₂ katalizör miktarının Ilgın ürün verimi üzerindeki etkisi	71

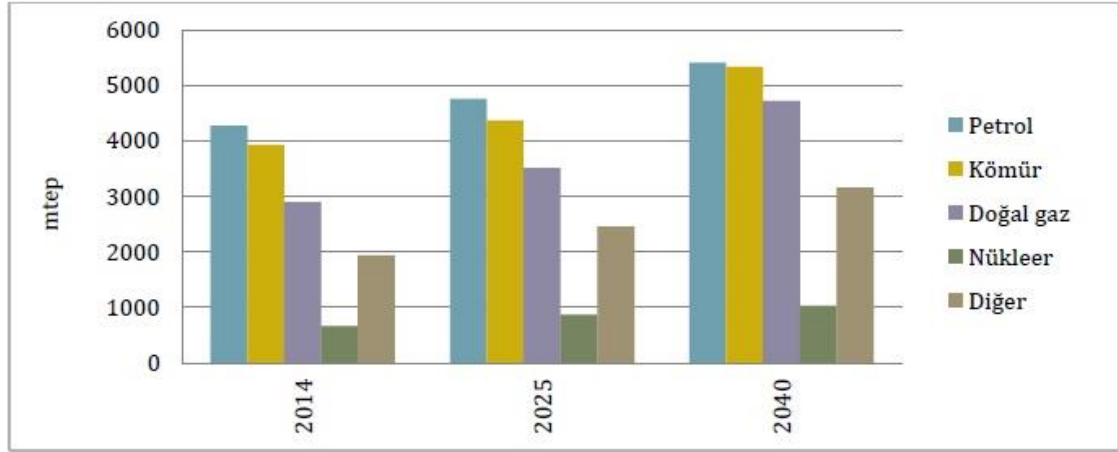
1. GİRİŞ

Kömür, dünyada ve Türkiye’de birincil enerji kaynaklarının başında gelmektedir. Öte yandan gelişen teknoloji ve gün geçtikçe artan nüfus yoğunluğu sebebiyle bu kaynağın doğru ve ekonomik kullanımı, sürekli artan enerji talebinden dolayı zorunlu hale gelmiştir. Son 10 yılda en çok dikkat çeken tespitlerden biri de bütün enerji talebi içerisinde kömüre düşen paydır. Dünyada birincil enerji kaynakları değerlendirildiğinde, kömür kullanımı, tüketim artış hızı göz önüne alındığında, petrolün önüne geçmiştir. Gelişmekte olan ülkeler hızlı, yüksek ekonomik büyüme oranı ve artan elektrifikasyon ihtiyacı nedeniyle gelişmiş ülkelere kıyasla daha fazla fosil kaynak tüketmektedir. Gelişmiş ülkeler ise çevresel duyarlılıkları sebebiyle elektrik üretiminde doğal gazı ve yenilenebilir kaynakları tercih etmektedir. Uluslararası Enerji Ajansı tarafından öngörülen politika göz önüne alındığında yenilenebilir ya da alternatif yakıtların kullanımlarının artması ve karbon emisyonlarının azaltılmasına yönelik çabaların geliştirilmesi sonucunda dahi kömürün 2040 yılındaki küresel enerji arzı içerisindeki payı % 24’ün altına düşmemektedir.



Şekil 1.1 Dünya birincil enerji arzının kaynaklara göre dağılımı (Anonim 2015)

Yapılan araştırmalara göre petrolün payı % 36,4'den % 31,4'e, nükleer enerjinin payı % 6,7'den % 4,8'e düşerken, doğal gazın payı sadece 0,7 puanlık artışla % 20,6'dan % 21,3'e yükselmiş ve buna karşın kömürün toplam enerji kaynakları içindeki payı 5,6 puan artışla % 23,4'den % 29 düzeyine artmıştır (Anonim 2015).



şekil 1.2 Dünya birincil enerji talebi durumunun gelişimi (Anonim 2015)

Aynı şekilde birincil enerji kaynakları içerisinde önemli bir paya sahip olan ve Türkiye'de en çok rezerve sahip kömür çeşidi olan linyitler için de bu değerlendirme geçerlidir. Dolayısıyla, dünyada gittikçe artan kömür ve linyit tüketimine karşı bazı önlemlerin alınması gerekmektedir. Örneğin, kömürlerin ve linyitlerin doğrudan yakılması yerine gazlaştırma ve sıvılaştırma gibi maliyeti düşük ve hammadde oluşumu yönünden yararlı yöntemler ile değerlendirilmesi alınabilecek önlemlerden sayılabilir. Ayrıca bu yöntemler kullanılarak, düşük kaliteli linyitlerden yakıt elde edilmesi de etkili bir çözüm olabilir.

Gazlaştırma ve sıvılaştırmanın yanında piroliz, düşük kaliteli linyitlerden yakıt eldesin de kullanılabilir yöntemlerden biridir.

Bu alışmada Türkiye'de rezervi bulunan (izelge 1.1) Konya-Ilgın, Çanakkale-an ve Kütahya- Tunçbilek linyitleri kullanılmıştır.

Çizelge 1.1 Linyit numunelerinin rezervleri (www.mta.gov.tr 2017)

Linyit sahası	Toplam rezerv (ton)
Konya-Ilgın	31.000.000
Çanakkale-Çan	92.483.000
Kütahya-Tunçbilek	317.732.000

Linyit numuneleri farklı süre, sıcaklık, katalizör tipi ve yüzdesi kullanılarak piroliz işlemine tabi tutulmuş ve oluşan gaz ürünler çeşitli yöntemlerden istifade edilerek analiz edilmiştir. Elde edilen gaz ürünlerin kimyasal yapısı μ GC analizi sonucunda aydınlatılmış ve her bir parametrenin ürün verimini nasıl etkilediği değerlendirilmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Kömürün Tanımı

Kömür homojen olmayan, kompakt, çoğunlukla lignoselülozik bitki parçalarından meydana gelen, yoğun bir tabakalaşma gösteren, içerisinde çoğunlukla karbon (C), az miktarda hidrojen (H), oksijen (O), kükürt (S) ve azot (N) elementlerinin bulunduğu, inorganik maddeleri de içeren, genellikle bataklıklarda oluşan, kahverengi ve siyah renk tonlarında, yanabilen, fosilleşmiş katı organik kütlelerdir (Solomon vd. 1987).

Yapısını oluşturan hammaddeler gereği petrole çok benzeyen kömürün farklılığı yüksek miktardaki karbon ve düşük miktardaki hidrojen içeriğinden kaynaklanmaktadır. Düşük hidrojen içeriğinden dolayı kömür, doğada petrol gibi akışkan halde değil, katı halde bulunmaktadır (Wiser vd. 2007). Günümüz yakıt hammaddesi olarak kömür ilk sıralarda yer almaktadır.

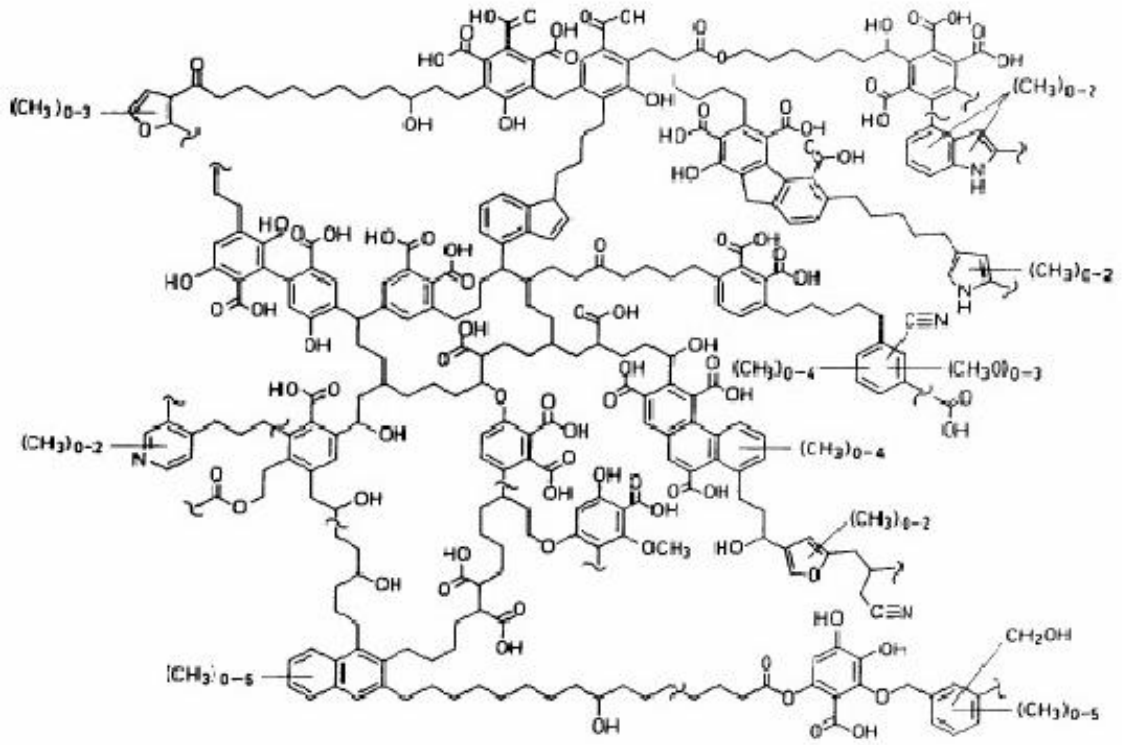
2.2 Kömürün Oluşumu

Kömürü oluşturan temel yapıtaşı karbon olduğu için kömür oluşumu karbon çevrimine bağımlı olarak düşünülmektedir. Kömür çevrimi bataklıklarda başlar. Kömürleşmenin başlıca kaynağı karbondioksit olup bu karbondioksit doğada bitkilerden, havadan, su yüzeylerinden ve magmadaki volkanik süreçler sonucunda elde edilmektedir.

Bitkiler, hava ve su yüzeylerinde bulunan karbondioksiti özümlemeler ve ihtiyaçları kadarını yapılarında tutarak geride kalan karbondioksiti solunum aracılığıyla atmosfere geri vermektedir. Karbondioksitin suda çözünen kısmı, karbonatlı kayalarda ve organik tortularda birikir ve bunların başkalaşması sonucu tekrar çevrime katılır. Kömürün oluşum süreci, yapısında iki aşama barındırır. Bu aşamalardan biyokimyasal olanı turbalaşma evresi olarak tanımlanırken,

dinamokimyasal olanı ise kömürleşme olarak tanımlanır. Turbalaşma bir dizi olayın birlikte yürümesi sonucunda olur. Bataklıklarda bulunan ağaçlar ve diğer bitkiler havadaki serbest oksijenin etkisiyle çürüyerek bozunur. Yağ, reçine, mum gibi kısımlar oksidasyona karşı biraz daha dirençli davranmaktadır. Bu olay, sulu ortamda gerçekleşirse turbalaşma hızlanır. Bataklık suyunda yüzen bitkiler aerobik bakteriler ve bazı mantarlar tarafından şeker, nişasta, selüloz, hemiselüloz, karbondioksit, metan, amonyak ve su gibi gaz ve sıvı bileşiklere ayrıştırır. Katmanların derinine doğru anaerobik bakteriler sadece 0,5 m derinliğe inebilen aerob bakterilerin yerini alır ve kolay ayrıştırılacak malzeme kalmadığından 10 m derine kadar iner ve biyokimyasal sürecin yaşandığı bu olay turbalaşma aşaması olarak tanımlanmaktadır.

Turbalaşma aşamasında en önemli olay hümikleşmedir. Hümikleşme, şekil 2.1'de gösterildiği gibi gerçekleşmektedir. Oksijen, hümikleşme sürecini daha da verimli hale getirmektedir. Yeraltı su düzeyinin düşmesi ile turba yüzeyinin kuruması ya da oksijenli su akıntıları ile sağlanan fazladan oksijen hümikleşmeyi hızlandırır. Buna ek olarak, ısı ve alkali ortam da hümikleşmeyi arttıran diğer etkenlerdir. Böylece, farklı molekül ağırlığına ve çözünürlüğe sahip hümik asitler ve bunların çözünmüş Na, Ca, Mg, Fe ve Al gibi katyonlarla birleşmesi ile hümatlar meydana gelmektedir. Turba ve linyit arasında ince bir sınır vardır ve ikisini birbirinde ayırt edebilmek için bazı ölçütler kullanılmaktadır (Kural 1991).



Şekil 2.1 Kömürün hümikleşmesi

Çizelge 2.1 Kömürün hümikleşmesi

	Turba	Linyit
Nem %	> 75	≤ 75
Karbon %	< 60	≥ 60
Serbest selüloz	var	yok
Kesilebilirlik	Evet	Hayır

Turbanın, jeolojik ve kimyasal etkilerle farklı derecelerdeki kömürlere (liniyit, yarı bitümlü ve bitümlü kömürler, antrasit, meta antrasit) dönüşmesine kömürleşme denilmektedir. Sadece kimyasal ve fiziksel etkiler göz önüne alınacak olursa, yumuşak linyitlere kadar olan süreç, taşlaşma (diyajenez), taşkömüründen öte organik bozunma şiddetlendiğinden başkalaşım olarak nitelendirilebilmektedir. Hümikleşme süreci, linyit evresinde de devam etmektedir. Ancak taşlaşma

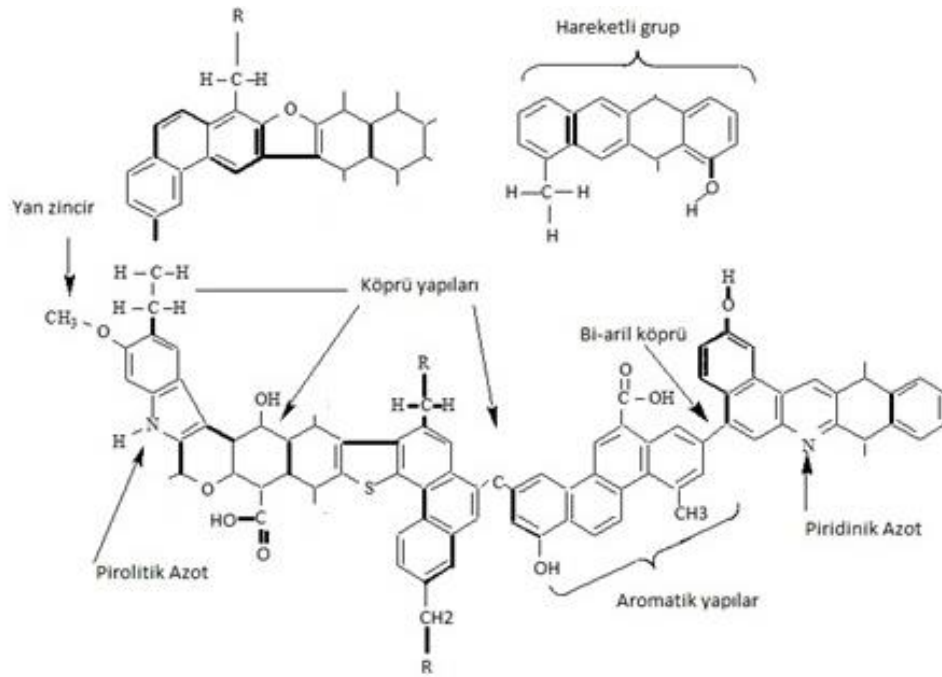
ilerledikçe hümitik asitler -OH ve -COOH gruplarının yapıdan ayrılmasıyla, asit özelliklerini kaybederek hümitlere dönüşmektedir. Hümitler bazik ortamda çözünme özelliği göstermez. Bu özellik linyitler ile taşkömürlerin ayırt edilmesinde kullanılmaktadır. Linyitler potasyum hidroksit varlığında çözünerek kırmızı renk verirken, taşkömürü maddeden etkilenmez. Hümitleşme basamağını jelleşme basamağı takip etmektedir. Jelleşme aşamasında tepkimeler çoğunlukla fiziksel pıhtılaşma şeklindedir ve ardından su kaybı gerçekleşir. İki çeşit jelleşme meydana gelebilmektedir. İlk olarak, biyokimyasal jelleşme, turba linyit evresinde, organik malzemeye, su-iyon bolluğuna, alkali derecesine ve oksidasyon şartlarına bağlı olarak gelişir. Linyitlerde hümitit kümesine vitrinit adı verilmektedir. Jeokimyasal jelleşme, tüm hümititleri etkiler ve vitrinitlere dönüşümünü sağlar. Vitrinitin kimyasal ve optik özellikleri kömürleşme aşamasında diğer parametrelerden daha düzenli bir değişim sağlar ve bu yüzden kömürlerin karbonizasyon derecesini belirlemek amacıyla vitrinit özelliklerindeki değişimler kullanılmaktadır. Kömürün karbonizasyon derecesi arttıkça, vitrinit bileşimindeki oksijen ve uçucu madde oranı azalırken, hidrojen oranı başlangıçta artar daha sonra düşer ancak buna karşılık karbon oranı aynı ölçüde artar.

2.3 Kömürün Genel Yapısı

Kömür yapısında organik ve inorganik birçok maddeyi bulundurduğundan dolayı kimyasal yapısı tam anlamıyla belirlenememiş ve sistematik olarak tanımlanamamıştır. Kömür yapısındaki kimyasal özellikleri belirlendiği takdirde anlamlıdır. Kömürün içeriğindeki işlevsel gruplar kömürün reaktivitesinin belirlenmesi bakımından çok önemlidir. Kömürler bu işlevsel grupların içeriğine göre farklılık göstermektedir. Kömürlere gazlaştırma, piroliz, sıvılaştırma ve ekstraksiyon gibi dönüşüm yöntemlerini uygulayabilmek ve etkin sonuç elde edebilmek için kömürlerin yapısının ve mekanizmasının iyi aydınlatılması gerekmektedir (Anderson 1982). Kömürleri meydana getiren en küçük birime maseral adı verilmektedir. Kömürleri oluşturan maseral ve mineraller bir kömür tabakası boyunca düzensiz ve rastgele dağılarak birikmektedir. Farklı koşullar altında dağılımda, farklı özellikte organik malzemenin (veya maseralin) ve

minerallerin ortamda bulunma ihtimali artmaktadır. Ayrıca farklı koşullarda oluşan ve kökeni de fazlaca çeşitlilik gösterebilen bu maddelerin farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri olabilmektedir (Levine vd. 1982).

Şekil 2.2’de kömürün yapısını açıklamak için bir model kullanılmıştır. Buna göre kömürde aromatik yapılar, fonksiyonel gruplar ve alifatik zincirler birbirlerine kovalent bağlı köprüler ile bağlanmıştır. Ayrıca yapıda sabit grupların dışında hareketli grupların varlığı da göze çarpmaktadır. Polar grupların varlığı ise kömürün elektrostatik kuvvetler aracılığıyla bütünlüğünün korunmasını sağlamaktadır. Kömürün içeriğindeki oksijen atomlarının farklı gruplara tutunması kömürün aktifliğini, bunların bağlı miktarları ise kömürleşme derecesini etkilemektedir. Aromatik, alifatik ve fonksiyonel grupların, çeşitli kimyasal bağlarla tutunması sonucunda kömür, üç boyutlu bir ağ yapısı görünümünü almaktadır.



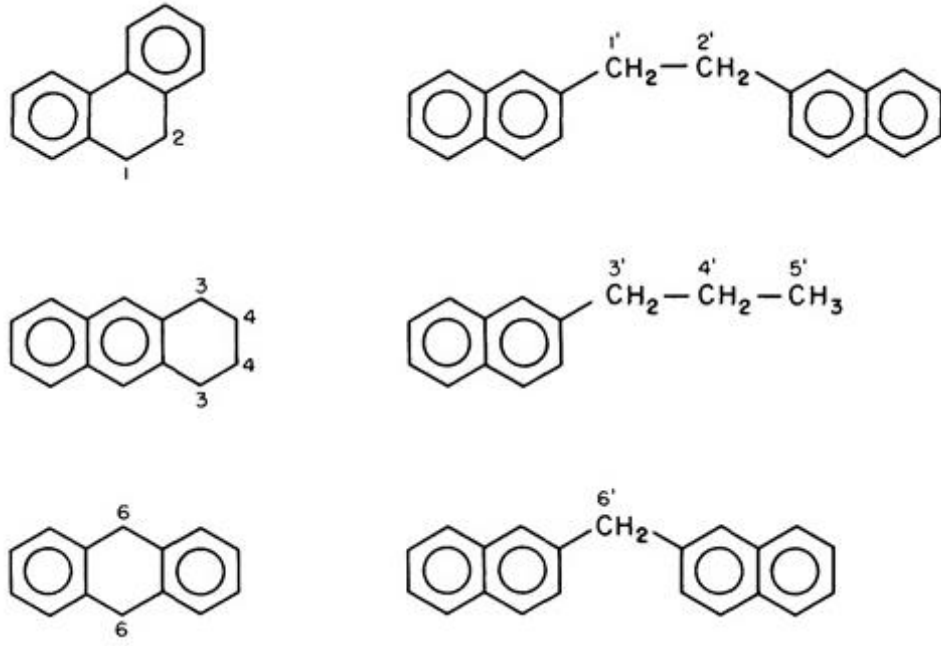
Şekil 2.2 Kömürün yapısı

2.3.1 Aromatik yapı

Kömür ve kömür sıvılarının Nükleer Manyetik Rezonans spektroskopisi sonuçlarına göre alt bitümlü ve bitümlü kömürlerde bulunan karbonun % 40-75'nin aromatik olduğu ve aromatikliğin kömürleşme derecesi (rank) ile arttığı tespit edilmiştir. Genel olarak nerdeyse bütün kömür tipleri için kömürdeki karbon iskeletinin niteliği belirlenebilmektedir. Çeşitli boyutlardaki aromatik halkalar kömürü oluşturan temel yapıtaşlarıdır ve 700 °C'ye kadar bütünlüklerini korurlar. Kömürdeki aromatik içeriği % 40 gibi düşük bir seviyede olsa dahi alifatik karbonun reaktivitesi proksimal aromatik çekirdeklerden kuvvetle etkilenir. Yapılan NMR sonuçlarına göre linyitlerin ve alt bitümlü kömürlerin 1-3 arasında kondanse halkalı yapı içerdiği buna karşın bitümlü kömürlerin ise 2-4 arasında kondanse halkalı yapı içerdiği ve kondanse yapının kömürün rankı ile doğru orantılı arttığı görülmüştür (Gavalas 1982).

2.3.2 Alifatik yapılar

Kömürün alifatik bölümleri arasında alifatik zincirler (metil, etil vb.), köprüler (metilen, etilen vb.) ve hidroaromatik yapılar bulunmaktadır. Alifatik yapılar hakkında mevcut bilgiler çoğunlukla ^1H ve ^{13}C manyetik rezonans spektrumlarından ve seçici oksidasyon tekniklerinden elde edilmiştir. ^1H ve ^{13}C manyetik rezonans spektrumlarının değerlendirilerek, piroliz sonucunda elde edilen sıvı fazın yapısındaki pirolizatlar, ekstratlar ve hidrojenli ürünler tespit edilebilmektedir. Şekil 2.3'deki NMR analizi sonucunda elde edilen veriler ışığında, kömürün yapısında farklı kimyasal kayma değerlerine sahip (ppm) bileşenler olduğu belirlenmiştir (Gavalas 1982).



Şekil 2.3 Kömürün NMR sonuçları (Gavalas 1982)

Şekil 2.3'de alfa hidrojenlerinin konumu 1, 2, 1', 2', 3, 3', 6, 6' ve beta hidrojenlerinin konumu ise 4, 4', 5' olarak gösterilmiştir. Genç kömür olarak nitelenen kömürlerde alifatik grupların sayısı oldukça fazladır (Ayla 2000). Ayrıca Kömürün rank değeri arttıkça fonksiyonel grupların ve alifatik yapıların etkisi azalmakta ve aromatik yapılar artmaktadır (Gavalas 1982).

2.3.3 Oksijenli yapılar

Oksijen, kömürün reaktivitesini çok yoğun bir şekilde etkilemektedir. Temel gruplar halinde var olan azot, kömür veya kömür türevi sıvılarda sekonder molekül içi kuvvetler ile yapıda tutulmaktadır. Ayrıca, kömürün yanması sonucunda oluşan NO_x 'lerin kaynağıdır. Kükürt de kirliliği oluşturan başlıca sebeplerin arasındadır. Kömürde bulunan oksijenli yapılar sıralanacak olursa bunlar: fenolik hidroksil ve karboksilik asit grupları, aril-aril veya aril-eter köprüleri ve halkalı oksijen gibi furan tipi yapılarıdır.

2.4 Kömürün Petrografik (organik) Bileşenleri

Kömürü oluşturan makropetrografik organik bileşenlere litotip adı verilirken mikropetrografik organik bileşenlere ise latince yumuşama anlamına gelen maseral adı verilmektedir. Maserallerin fiziksel ve kimyasal özellikleri değişiklik göstermekle birlikte kristalize halde bulunmamaktadır. Bu bileşiklerin tür tanımlaması ancak mikroskop yardımıyla ayırt edilebilmektedir.

2.4.1 Kömürün makropetrografik bileşenleri

Kömürler, yataklanmaya dik kesitlerde parlak, yarı parlak, mat veya ince bantlar şeklinde gözle görülebilmektedir ve karakteristik bantlar kömürlerin fiziksel ve kimyasal değişikliklerini vermektedir. Bant halindeki bu bileşenlere litotip adı verilir. Taşkömürleri ve daha ileriki aşamalarda kömürler, vitren, klaren, düren, füzen olmak üzere 4 çeşit litotip içermektedir.

2.4.2 Kömürün mikropetrografik bileşenleri

Kömürün bitki kökenli üç bileşeni mikroskop altında incelenebilmektedir. Kömürde biçim ve yapısı mikroskobik olarak incelenebilen en küçük organik yapıtaşlarına inorganik kayalardaki minerallere benzediklerinden dolayı maseral adı verilmektedir. Maseraller biçim ve yapı bakımından kömürleşme evresinde korunmuş olan bitki kalıntılarıdır. Kömürlerdeki bazı temel farklılıklardan ötürü sonlarına "init" eki getirilerek farklı sınıflara ayrılmaktadır. Bu farklılıklar; morfolojik yapı, fiziksel ve kimyasal özelliklerdir. Üç temel maseral sınıfından birincisi, vitrinit (linyit ve alt bitümlü kömürlerde hüminit), ikincisi liptinit (eski ekzinit) ve sonuncusu inertinitir.

Çizelge 2.2 Kömürü oluşturan bileşenler (Ceylan 2006)

Makroskopik bileşenler		Mikroskopik bileşenler		
Litotipler bantlı bileşenler	Maseral	Maseraller Maseral grup ve sembol	Mikrolitotip grup	Mikrolitotiplerde Bileşen maserallerin ana grupları
Vitrain (Parlak kömür)	Kollinit Tellinit Vitrodetrinit	Vitrinit (V)	Vitrinit	V>95 %
Fusain (Taşıl odun kömür)	Makrinit Mikrinit Semifüzinit Füzinit Sklerotinit İnertodetrinit	İntertinit (İ)	Vitrinertit İnertit	V+I>95% I>95%
	Kütinit Resinit Sporinit Alginit Liptodetrinit	Eksinit (E) (Liptinit)	Liptit	E>95%
Klarain (Yarı parlak Durain (Mat kömür)	Tüm maseralleri kapsar		Klarit Durit Duraklaritm Klarodurit Vitrinertolipit	V+E>95% I+E>95% V>E, I V, I,E<5% I>V, E E> I,V

Vitrinit grubu maseralleri ağaç yapraklarından ve dokularından oluşmuştur. En önemli maseral grubu içerisinde olan vitrinitler, hümkik malzemelerin kömürleşmesi sonrasında ortaya çıkmaktadır. Bu grubun özellikleri kömürleşme derecesi ile

farklılık gösterebilmektedir. Kömürleşme derecesi arttıkça, kömürün rengi, yansıyan ışıkta siyahımsı griden beyaza kadar değişmektedir. Bitki hücre duvarlarının lignin, tanin ve selülozlarından, hümik asit etkisi ile çekirdekdeki -OH, -COOH, -OCH₃ gibi grupların ayrılması ile oluşmaktadır. Bu durum, vitrinit maserallerinde optik özelliklerin düzenli değişimine neden olduğundan kömürleşme derecelerinin belirlenmesinde vitrinit yansıtma değerlerinin ölçümü kullanılmaktadır. Bu grup, taşkömüründeki hümik maddelerinin kömürleşmesi sonucu oluşmaktadır. Ayrıca kömürleşme derecesine göre özellikleri değişmektedir. % 77-96 karbon, % 1-6 hidrojen, % 1-16 oksijen içerirler uçucu madde oranları ise % 2-45'tir ve yoğunlukları 1,3-1,8 g/cm³'dür.

İntertinit grubunun maseralleri hidrojen içeriği düşük karbon içeriği yüksek olduğundan koklaşma aşamasında tepkime göstermemektedir. Üç maseral grubu içerisinde en yüksek yansıtma gücü olan ve yansıyan ışıkta beyaz renkte olan maseraldır. Büyük bir çoğunluğu belirgin hücre yapısı göstermektedir. İnternit grubu da vitrinitler gibi hücre duvarlarının lignin ve selülozlarından, mantarlardan türerler ancak oluşum zamanları farklılık göstermektedir. Çökme gerçekleşmeden önce oksitlenme ve parçalanma yaşanmaktadır. Esas kömürleşme sürecinde oksijen ve hidrojen kaybederek karbonca zenginleşir ve buna bağlı olarak da yansıtma dereceleri yükselmektedir.

Liptinit (Eksinit) grubu maseralleri protein, selüloz ve diğer hidrokarbonların bakterilerle bozunması sonucu oluşan yansıtma derecesi en düşük olan maseral grubudur. Hidrojen içeriği bakımından vitrinitlerden daha yüksektir. Kimyasal yapılarındaki bozunmalar ısı artışı ile çok hızlı olmaktadır. Kömürleşme derecelerinde uçucu madde oranı % 28'e kadar düzenli bir artış gözlemlenirken bu değerde ani bir artış görülmektedir.

2.5 Kömürün İnorganik Bileşenleri

Kömürleşme sırasında ya da sonraki aşamalarda kömürün yapısına katılan inorganik kompozisyonlar çeşitli minerallerden oluşmaktadır. Çoğunlukla bulunan mineral maddeler, killer (kaolinit, klorit), karbonatlar (dolomit, kalsit), silikatlar (kuvars, zirkon, biotit), nitrat ve sülfat tuzları (gips, barit), klorürler, fosfatlar, demir mineralleri (limonit, götit) ve s lf rlerdir (pirit, markasit). Bu bileşenler kömür yapısının kütlece % 5 – % 15'ini oluşturmaktadır.

2.6 Kömürün Sınıflandırılması

Dünyada birincil enerji kaynakları arasında kabul edilen en çok kullanılan hammaddelerden biri olan kömürün rezervi oldukça bol olup, tüketimi çok yaygındır. Kömürleşme sürecinin uzunluğu ve yataklanma biçimi, bünyesinde barındırdığu nem içeriği, k l ve uçucu madde miktarı, sabit karbon miktarı, kükürt ve mineral madde içeriklerinin yanı sıra jeolojik, petrografik, fiziksel, kimyasal ve termik özellikler yönünden kömürlerin birçok farklılık ve çeşitlilik göstermesi dünyada kömürlerin birbirine benzer özellikler ve yakın değerler bazında sınıflandırılmasını zorunlu hale getirmiştir.

Kömür  retimi ve kullanımında teknolojisi ileri ülkeler öncelikle kendi kullandıkları kömürlerin özelliklerine göre bir sınıflama yaptıktan sonra uluslararası sınıflandırma için de ortak standartlar geliştirmişlerdir. İlk sınıflandırma 1957 yılında çeşitli ülkelerden üyelerin katılımıyla oluşturulan Uluslararası Kömür Kurulu tarafından yapılmıştır. Kurul, Dünyanın birçok bölgesinden toplanan kömür numuneleri üzerinde inceleme yapmış ve bu incelemeleri Uluslararası Standartlar  rg t  (ISO) destekleyerek genel bir sınıflandırma yapılmıştır. Bu sınıflama yapılırken kalorifik değer, uçucu madde içeriği, sabit karbon miktarı ve koklaşma özellikleri dikkate alınarak, kömürler sert (taşkömürü) ve kahverengi (alt- bitümlü ve linyit) kömürler olarak iki ayrı sınıflandırma yapılmıştır :

Sert Kömürler (Taşkömürü-Hard Coal): Nemli ve külsüz temelde 24 MJ/kg (5700 Kcal/kg) üzerinde kalorifik değere sahip olan kömürdür. Uçucu madde içeriği, kalorifik değerleri ve koklaşma özelliklerine göre alt sınıflara ayrılmaktadır.

Kahverengi kömürler (Brown Coal): Nemli ve külsüz temelde 24 MJ/kg (5700 Kcal/kg) altında kalorifik değere sahip olan kömürdür. Toplam nem içeriği ve kalorifik değere göre alt sınıflara ayrılmaktadır.

Kömürler genellikle kısa analiz, elementel analiz, fiziksel ve mekanik özelliklerine veya bunların birleşimlerine göre sınıflandırılmaktadır. Gözetilen ortak ilke kömürleşme derecesinin, yaşının ve kullanım özellikleridir. Bunun sebebi kömürleşme derecesi arttıkça, kömürün fizikokimyasal özelliklerinde gözlenen bir dizi değişimdir.

Bu değişimler şunlardır:

- Karbon içeriği düzenli ve sürekli olarak artış gösterir
- Organik bileşenlerin uçucu madde içerikleri giderek azalır
- % 4,5 hidrojen içeriğine kadar ısıl değer artar
- Nem içeriği azalır
- Yoğunluk artar
- Belli bir yaş aralığında koklaşma özelliği gelişir
- Oksidasyon ve hidrojenasyona karşı hassasiyet azalır
- Yansıtabilirliği artar, renk koyulaşır ve parlaklaşır
- Alkali çözeltilerde çözünürlüğü azalır

ASTM sınıflandırılması kuru-mineral maddesiz sabit karbon, uçucu madde içerikleri ve ısıl değeri göz önüne alınarak yapılmıştır.

Çizelge 2.3 Kömürlerin rank esasına göre sınıflandırılması (Çit 2007)

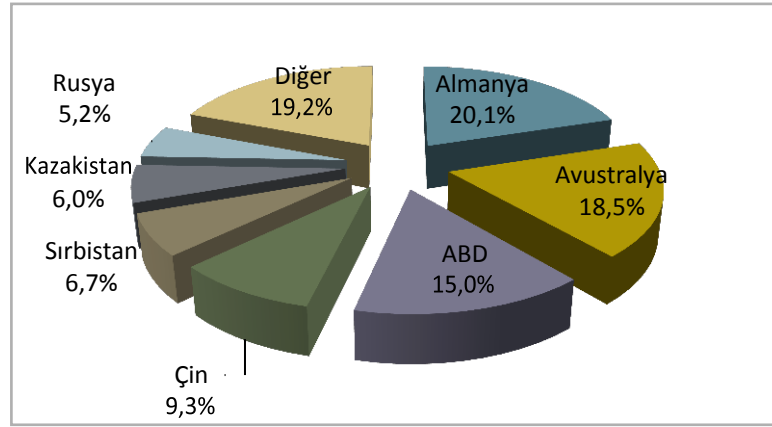
Sınıf	Alt grup	Sabit Karbon Sınırları* (%)		Uçucu mineral madde sınırları* (%)		Isıl değer (kcal/kg)	
		> =	<	>	< =	> =	<
Antrasit	Meta-antrasit Antrasit Semi-antrasit	96	- 98	- 2	2	7780	-
		92	92	8	- 14	7780	-
		86				7780	-
Bitümlü kömürler	Düşük uçuculu Orta uçuculu	78	86	14	22	7780	-
	Yüksek uçuculu-A Yüksek uçuculu-B	69	78	22	31	7780	-
	Yüksek uçuculu-C	-	69	31	-	7780	-
		-	69	31	-	7220	7780
		-	69	31	-	5835	7220
Alt bitümlü kömürler	Alt bitümlü-A Alt bitümlü-B	-	69	31	-	5835	6390
	Alt bitümlü-C	-	69	31	-	5275	5835
		-	69	31	-	4610	5275
Linyit	Linyit-A Linyit-B	-	69	31	-	3500	4610
		-	69	31	-	-	3500

* kuru mineral maddesiz baza göre

2.7 Dünya ve Türkiye Kömür Rezerv Durumu

Dünya Enerji Konseyi'nin araştırma sonuçlarına göre; 2011 yılı sonu itibariyle Dünya kanıtlanmış işletilebilir kömür rezervi toplam 892 milyar ton büyüklüğündedir. Bu toplam rezervin; 403 milyar tonunu antrasit ve bitümlü kömür, 287 milyar tonunu alt bitümlü kömür ve 201 milyar tonunu linyit oluşturmaktadır. Dünya Enerji Konseyi raporlarına göre en büyük kömür rezervi 237,3 milyar tonluk paya sahip ABD'de yer almaktadır. ABD'den sonra en büyük payı sırasıyla 157 milyar ton ile Rusya Federasyonu ve 114,5 milyar ton ile Çin izlemektedir. Kömür rezervi bakımından zengin olan diğer ülkeler içerisinde; Avustralya (76,4 milyar ton), Hindistan (60,6 milyar ton), Almanya (40,5 milyar ton), Ukrayna (33,9 milyar ton), Kazakistan (33,6 milyar ton) ve Güney Afrika Cumhuriyeti (30,2 milyar ton) kömür rezervine sahiptir. Dünya kömür rezervlerinin

yaklaşık % 90'nını bu dokuz ülke oluşturmaktadır. Toplam 201 milyar ton büyüklüğündeki dünya linyit rezervlerinin en büyük bölümünü 40,5 milyar ton ile Almanya elinde bulundurmaktadır (Şekil 2.4). Almanya'yı 37,2 milyar ton ile Avustralya ve 30,2 milyar ton ile ABD takip etmektedir. Linyit rezervlerine sahip diğer ülkeler arasında Çin (18,6 milyar ton), Sırbistan (13,4 milyar ton), Kazakistan (12,1 milyar ton) ve Rusya (10,5 milyar ton) bulunmaktadır (Anonim 2015).



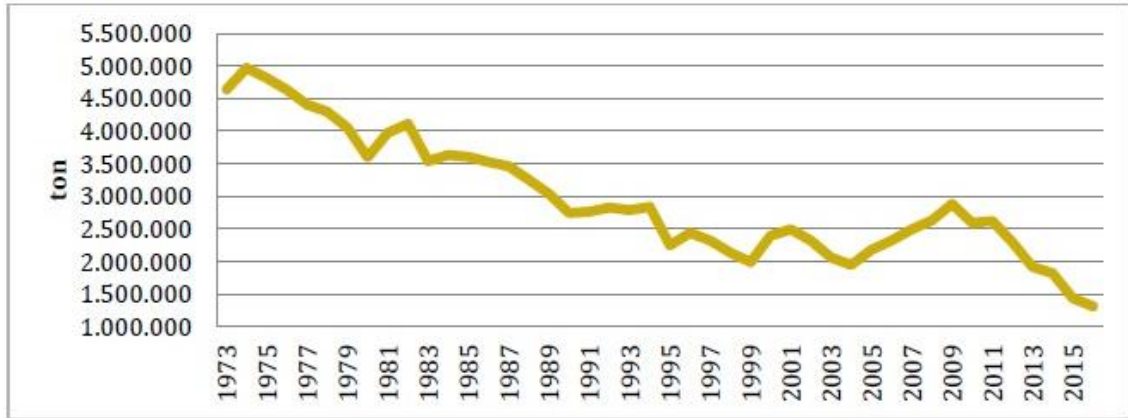
Şekil 2.4 Dünya linyit rezervlerinde ülkelerin payları (Anonim 2015)

2015 yılı sonu itibariyle ülkemiz linyit rezervi 15,6 milyar ton olarak hesaplanmıştır. 2011 yılı sonunda ise Dünya Enerji Konseyi istatistiklerinde Türkiye'nin kanıtlanmış işletilebilir linyit rezervi 8,4 milyar ton olarak yer almıştır.

Dünya 2011 yılı toplam kömür üretimi incelendiğinde, küresel kömür rezervlerinin yaklaşık 119 yıl ömrünün bulunduğu belirlenmiştir. Linyit rezervlerinin kalan ömürleri ise, 2012 yılı küresel linyit üretimi dikkate alındığında 222 yıl olarak belirlenmiştir (Anonim 2015).

2.7.1 Türkiye taşkömürü ve linyit üretimi

Ülkemiz 2013 yılı satılabilir kömür üretimi; 57,5 milyon ton linyit, 2 milyon ton taşkömürü ve 0,9 milyon ton asfaltit olmak üzere bir önceki yıla göre % 15,5 azalarak toplam 60,4 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Bu veriler değerlendirildiğinde yerli kömür üretiminin, 17 yıl önceki üretim seviyelerine gerilediği görülmektedir. Taşkömürü retimi 1980’li yıllardan itibaren devamlı düşme eğilimine girerek 2004 yılında 1,9 milyon tona kadar gerilemiştir. 2012 yılında 2,3 milyon ton düzeyine ulaşan taşkömürü üretimi, 2013 yılında 1,9 milyon ton ve 2014 yılında ise bir önceki yıla göre % 5 oranında gerileyerek 1,8 milyon ton olarak gerçekleşmiştir (şekil 2.5) (Anonim 2015).



şekil 2.5 Yıllara göre Türkiye taşkömürü retimi (Anonim 2015)

Linyit üretimleri ise, özellikle 1970’li yılların başlarından itibaren, petrol krizlerine bağlı olarak elektrik üretimine yönelik linyit işletmeleri yatırımlarının başlaması ile hız kazanmıştır. 1970 yılında 5,8 milyon ton olan linyit üretimi 1998 yılında yaklaşık 65 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Ancak, 1970 yılından itibaren, özellikle doğal gaz alım anlaşmaları nedeniyle linyit üretimi sürekli azalma göstermiş, 2004 yılında 43,7 milyon ton ile en düşük seviyeye ulaşmıştır. 2004 yılından sonra tekrar yükselen linyit üretimleri 2008 yılında 76 milyon tona kadar yükselmiş, ancak daha sonra tekrar gerileyerek 2013 yılında 57,5 milyon ton olarak

gerçekleşmiştir. 2014 yılında ise 62,6 milyon ton ve 2015 yılında bir önceki yıla göre % 10,3 oranında azalarak 56,1 milyon ton olmuştur (Anonim 2015).



Şekil 2.6 Yıllara göre Türkiye linyit üretimi (Anonim 2015)

2.8 Piroliz

Piroliz işlemi malzemelerin, vakum atmosferinde ya da inert ortamda termal olarak bozundurulması işlemidir. Piroliz işleminin amacı biyokütle ve kömür gibi enerji değeri yüksek malzemelerin katı, sıvı ve gaz gibi ürünlere dönüşümünü gerçekleştirmektir (Chen vd. 2011).

2.8.1 Piroliz ürünleri

Kömürlerin piroliz edilmesi sonucunda gaz, sıvı ve katı ürünler oluşmaktadır.

2.8.1.1 Katı ürünler

Piroliz işleminden sonra elde edilen koyu renkli, karbon içeriği bakımından bol karbonca zengin katı ürüne kok (ing. char) adı verilmektedir. Katı ürün içerisindeki bileşenleri incelendiğinde her kömür tipine göre farklılık göstermekle birlikte genel olarak kükürt miktarı azalırken, azot miktarı artış göstermiştir (Albright vd. 1988).

2.8.1.2 Sıvı ürünleri

Piroliz işlemi sonucunda oluşan sıvı ürün ise pirolitik yağ ya da katran olarak adlandırılmaktadır. Sıvı ürünün yapısı, yoğun reçine kıvamında, şeffaf, rengi de ilk aşamada sarı-turuncu ışıkla etkileştiğinde siyah olmaktadır. Sıvı ürünün nitelik ve niceliği, kömürün, karbon, oksijen ve hidrojen atomlarının oranlarına ve piroliz süresince oluşan bileşenlerin hidrojen ile tepkime vermesine bağlıdır. Kömürün rank derecesi yükselip, oksijen miktarı azaldıkça sıvı ürün miktarı da artmakta ve kimyasal su oluşumu azalmaktadır. Kömürdeki karbon içeriği % 85-86 kadar arttığında sıvı miktarı gittikçe düşmektedir. Sıvı ürünün içeriği alkil benzen, mono ve dihidrik fenoller, piridin türevleri, n-parafin, olefin, parafin vaksları ve naftenlerden oluşmaktadır (Wang vd. 2013).

Çizelge 2.4 Kömür pirolizi sonucunda elde edilen ürünler (Wang vd. 2013)

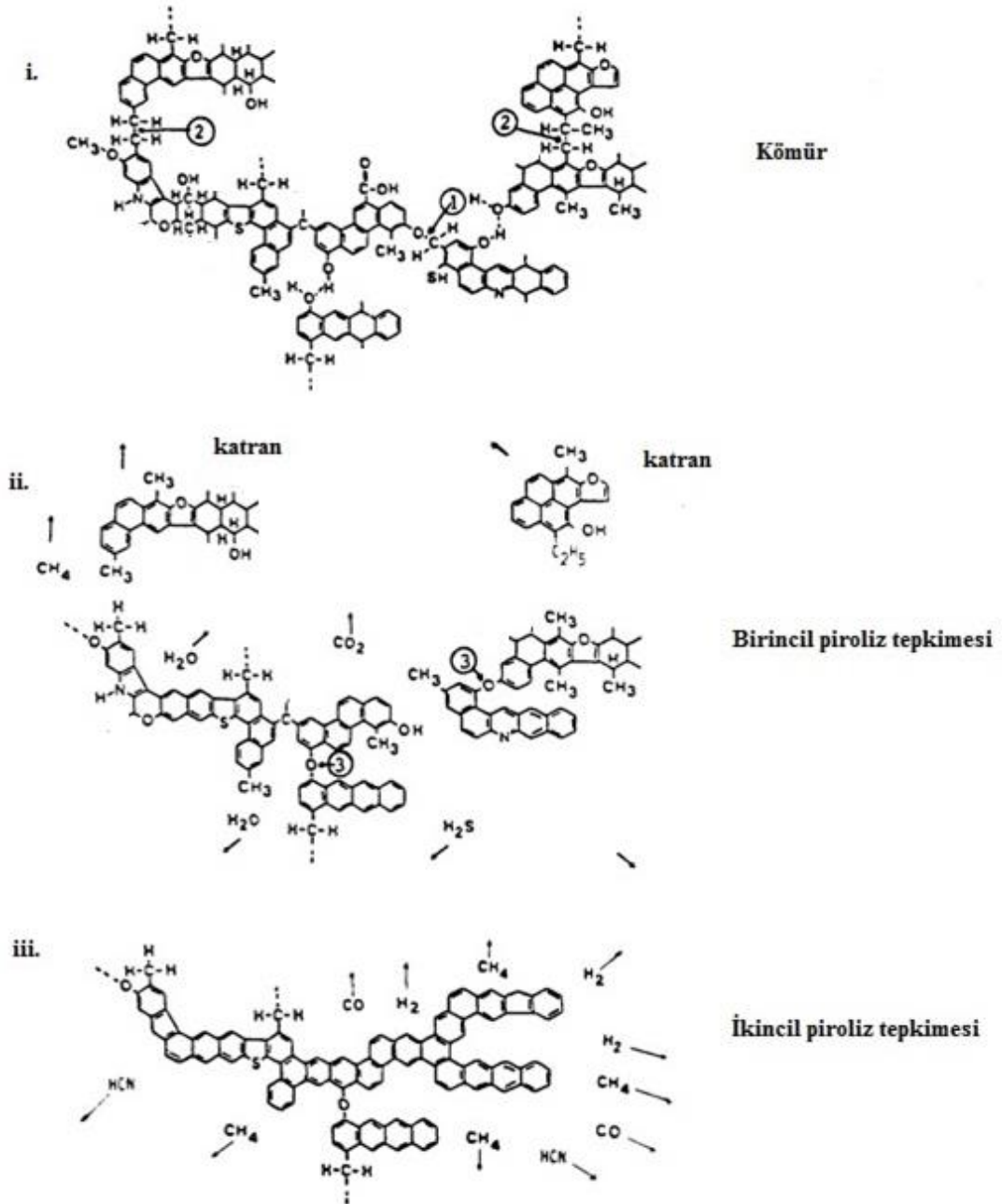
Fraksiyonlar	Kaynama noktası aralığı	Bileşikler	
Hafif yağ fraksiyonları	Kaynama noktası < 220 °C	%45-70 benzen % 11-19 toluen %3-8 ksilen % 1-1.5 stiren	
Orta yağ fraksiyonları	Kaynama noktası 220-375°C	Fenoller Kresoller Ksinoller	Asidikler
		Piridinler Pikolinler Lutidinler Anilinler	Bazikler
Ağır yağ fraksiyonları	Kaynama noktası 375-450 °C	Antrasen Fenantren Asenaften Fluoren n-heterosiklik bileşikleri	

2.8.1.3 Gaz ürünler

Bir diğer piroliz ürünü olan piroliz gazı, karbon oksitleri, hafif alifatik hidrokarbonları, hidrojen ve su buharını içermektedir. Piroliz gazı, kömürün yapısındaki bağların kırılması sonucu oluşan H₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄ ve C₃H₈ gibi alifatik hidrokarbonlardan, CO₂ ve CO gibi düşük molekül ağırlıklı bileşenlerden oluşmaktadır. Piroliz gazı, kömürdeki inorganik ve organik kükürtlü yapıların bozunması sonucu, atmosferdeki havayı kirletebilen, kükürtlü bileşikleri de barındırmaktadır (Lima vd. 2009).

2.8.2 Kömürün piroliz mekanizması

Kömüre termal işlem uygulandığında, önce birincil piroliz tepkimeleri ve daha sonra ikincil piroliz tepkimeleri gerçekleşmektedir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Kömür pirolizi sırasında gerçekleşen tepkimeler (Solomon vd.1987)

Kömürün birincil piroliz tepkimesi sırasında bir dizi ardışık tepkime gerçekleşir. Öncelikle sıcaklığın etkisi ile aromatik yapıları birbirine bağlayan kimyasal bağlar parçalanır ve serbest radikal oluşumu gerçekleşir. Daha sonra oluşan serbest radikaller atomların yeniden kombinasyonu, düzenlenmesi ve farklı türden atomlarla etkileşmesiyle kararlı hale geçer. Kararlı bileşiklerin, hafif fraksiyonları katran oluşumuna katılırken ağır olan fraksiyonlar ise artık kok oluşumuna katılır. Birincil piroliz tepkimesinde oluşan kararsız uçucu komponentler kraking, buharlaşma ve polimerizasyon gibi ikincil reaksiyonlara girebilir. Gerçekleşen bu olaylar sırasında moleküler yapılar küçülür yanda büyür ve böylece katı-sıvı ürün dağılımı etkilenir.

Uçucu bileşiklerin hareketi üç basamakta gerçekleşmektedir:

- Uçucu bileşiklerin, kömür taneciklerinin yüzeyine ulaşması
- Uçucu bileşiklerin, kömür yüzeyinden gaz faza geçişi
- Uçucu bileşiklerin, gaz fazında iken piroliz reaktörünün sıcak bölgelerinden soğuk bölgelerine taşınımı.

Bu basamakların ilk ikisi, kömürün tanecik büyüklüğüne, gözenekliliğe, dış basınca ve gaz hareket hızına bağlıdır. İkinci basamak ise, piroliz koşulları ve reaktör tipine göre değişkenlik göstermektedir (Solomon vd.1987).

2.8.3 Pirolizi etkileyen faktörler

Piroliz süreci ile oluşan ürünlerin miktar ve yapı dağılımını etkileyen faktörler kömür özellikleri ve proses değişkenleri olarak iki ana başlıkta incelenebilmektedir.

Çizelge 2.5 Pirolizi etkileyen faktörler

1.Kömürün özelliklerine bağlı değişkenler	2.Proses değişkenleri
Rank	Sıcaklık
Organik yapı	Isıtma hızı
İnorganik yapı	Gaz değişkenleri (inertlik, reaktiflik, basınç)
Tanecik boyutu	Alıkonma süresi
Gözeneklilik	Reaktör tipi (akışkan sistem, sabit sistem)
Kül-içeriği	Katalizör
Nem içeriği	
Uçucu madde miktarı	
Isıl değer	
Alkali metal içeriği	
Sabit karbon miktarı	

2.8.3.1 Rank

Kömürün, kömürleşme derecesine rank adı verilmektedir. Kömürlerin rank değeri ve maseral yapısı, piroliz sonrasında oluşan ürünlerinin bileşimini etkileyen en temel ölçütlerden biridir. Kömürlerin rankı bir dizi kimyasal tepkime ve petrografik parametreler ile ifade edilebilir. Kömür rankını belirlemek için kullanılan en yaygın özellikler kömürün hidrojen, karbon ve uçucu madde içeriği ile kalorifik değeridir. Düşük rank değeri olan kömürler genellikle yüksek kül ve mineral içeriğine sahip olmakla birlikte oksijen adsorplayabilme kapasiteleri düşüktür. Linyitlerin kendiliğinden yanma eğilimleri de bu özellik ile açıklanabilmektedir (Vassilev vd. 1996).

2.8.3.2 Katalizör

Piroliz işlemine tabi tutulan hammaddenin yanında katalizör işlevi gören malzemelerin kullanılması ve bu malzemelerin piroliz mekanizmasına etkisi son yıllarda literatürde dikkat çeken bir çalışma konusu olmuştur. Kullanılan katalizörlerin etkisiyle piroliz sonucunda elde edilen ürünlerin bileşimi ve verimleri farklılık göstermektedir (Appelt vd. 2016). Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde özellikle gaz ve sıvı ürün verimini arttırmak amacıyla en yaygın kullanılan katalizörler zeolitler (Yan vd. 2016) ve alkali metal oksitler (Hu vd. 2017) olmuştur. Katalizörlerin uygulanma biçimi iki şekilde olmaktadır. İlk yöntemde katalizör kömür numunesine emdirilirken (Han vd. 2014) ikinci yöntemde ise katalizör ve numune karıştırılmaktadır.

2.8.3.3 Sıcaklık

Sıcaklık piroliz işlemine etkileyen en önemli faktörlerin başında gelmektedir. Sıcaklık aralığına göre piroliz işlemi üç sınıfa ayrılmaktadır. En düşük 700 °C sıcaklıkta yapılan işlemler düşük sıcaklık pirolizi, 700-900 °C aralığında yapılanlar orta sıcaklık pirolizi ve 900 °C'den yüksek sıcaklıklarda yapılan piroliz işlemi ise yüksek sıcaklık pirolizi olarak adlandırılmaktadır (Basu 2013). Koklaşma aşaması sonrasında ilk elde edilen ürünler 150-300 °C aralığında ortaya çıkan karbondioksit, karbonmonoksit ve sudur.

200-300 °C sıcaklık aralığında kükürlü organik bileşenler parçalanarak piritleri ve diğer organik kısımları oluşturmaktadır. 250-300 °C aralığında artan sıcaklığın etkisiyle kömür yumuşar, gözenekler açılır ve doymamış yapıda gaz ürünleri ile molekül suyu açığa çıkar. Bu gaz ürünlerinin komponent dağılımları ve miktarı kömür numunesinin cinsi ve yapısı ile ilgilidir. 330-350 °C'de pirobitüm adı verilen uzun dallanmış kompleks moleküller oluşurken, 350-450 °C aralığında pirobitüm hidrojen salınımı başlar ve tüm uçucu komponentler kömürün yapısından ayrılır ve pirobitüm sıvı ürünler oluşturmak üzere buharlaşır ve parçalanır. Tüm bu olaylar gerçekleşirken kömürün yapısı hacimsel olarak büyür ve plastikleşme meydana

gelir. 360 °C’de sırasıyla aromatik kökenli metilen, oksijen ve sülfür bağlarının parçalanmasıyla radikaller oluşmaktadır. Radikallerin kararlı düzene geçmesiyle katran belirgin düzeyde ortaya çıkmaya başlar. 360 °C, birincil kritik sıcaklık olarak tanımlanır bunun sebebi bu sıcaklıkta parafinler, olefinler ve naftalenler yapıdan uzaklaşmasıdır. Kararsız birincil uçucu bileşenler ise kondenzasyon ve polimerizasyon gibi ikincil dereceden tepkimelere girer ve sonuç olarak kömür yapısındaki moleküller şişer ve baştaki ham kömürden daha az uçucu katı kalıntı oluşur. Bu durum ortamdaki hidrojen miktarı arttırıldığı takdirde önlenebilmektedir. Bunun sebebi kömürün yapısındaki hidroaromatik gruplardan gelen hidrojen miktarının yetersiz olmasıdır. Kömür, 430 °C’de gittikçe yumuşar ve iyice şişer ayrıca bu sıcaklıkta bozunma hızlanır ve maksimum yağ oluşumu gözlemlenebilmektedir. Sıcaklık 500 °C’nin üzerine çıkıldığında yapıdaki uçucu hidrokarbonlar parçalanır ve katılaşma gerçekleşir. 600 °C’de yağ ve katran oluşumu biter ve sertleşmiş kok büzülmeye başlar (Pişkin 1990). 700 °C’nin üzerine çıkıldığında olefinler, parafinler ve naftenler kondenzasyon reaksiyonuna girerek parçalanır. 800 °C ikincil kritik sıcaklık olarak belirlenmiştir ve 800 °C’de hidrojen çıkışı artmaktadır. Kömürün içeriğindeki aromatik yapılar yan zincirler bozularak; ksilen, benzen ve tolueni oluşturur. Katran oluşumu 300-600 °C aralığında gerçekleşirken gaz ürün 900-1000 °C’a kadar devam etmektedir (Çit 2007).

2.8.3.4 Piroliz atmosferi

Reaktördeki gazın inert veya reaktif türde olması ve gazların basıncı piroliz işlemini etkilemektedir (Kan vd. 2016). İnert atmosfer koşullarında basınç değerinin artması katran ve toplam uçucu bileşen verimini azaltmaktadır. Bunun sebebi artan basınç ile birlikte uçucu bileşiklerin tanecikler içerisinde alıkonma süresinin artmasıdır. Ortamda reaktif bir gazın olması halinde ise gazın kimyasal karakteri piroliz tepkimelerini etkiler ve basıncın artmasıyla daha kompleks yapılar meydana gelebilmektedir.

2.8.3.5 Isıtma hızı

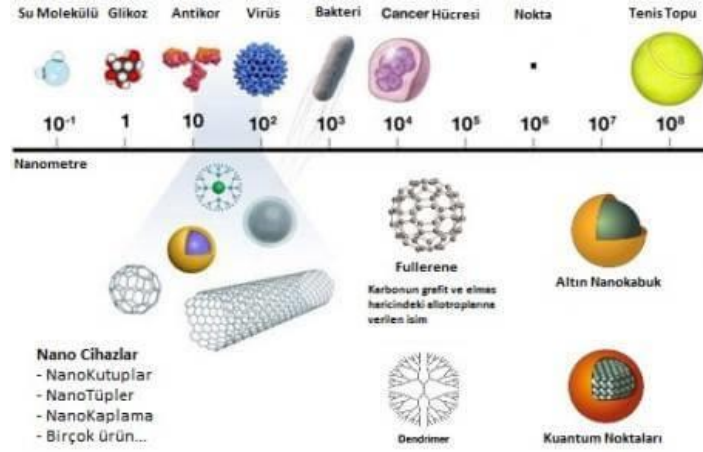
Isıtma hızı, piroliz yapılırken genellikle yavaş ısıtma ve hızlı ısıtma olmak üzere iki türe ayrılmıştır.

Yavaş ısıtma (1°C/s), kömürün özelliklerini ve piroliz davranışını incelemek amacıyla tercih edilir.

Hızlı ısıtma ($>103^{\circ}\text{C/s}$), diğer adıyla flaş piroliz 100 mikrometre çapına sahip kömür tanecikleri için uygulanabilir. Flaş piroliz ile ikincil tepkime süresi kısaltılarak, uçucuların gaz fazına hızlı geçişi sağlanır (Ceylan 2006).

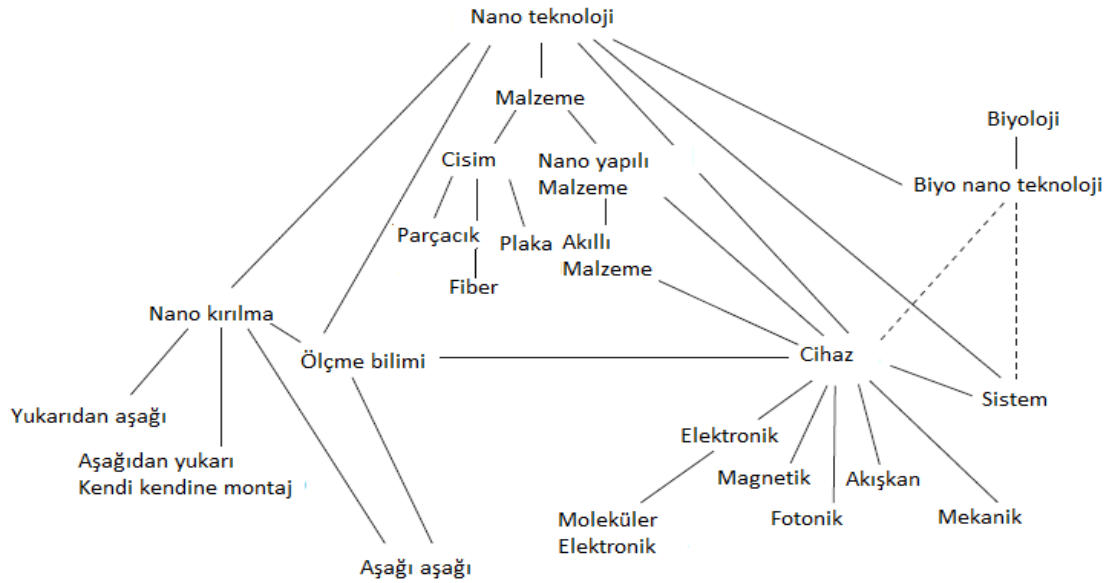
2.9 Metal Oksit Nano parçacıklar

Boyutu 100 nanometrenin (nm) altında olan malzemeler nano parçacık olarak tanımlanmaktadır ve hacimsel yapılı malzemelerden çok daha farklı ve üstün kabul edilen özellikler sergilemektedirler (Gürmen ve Ebin 2010). Yaygın tanımıyla, nano sözcüğü aslında bir uzaklık birimi olan nanometreden gelmektedir. 1 nanometre, metrenin milyarda birine eşittir ($1\text{ nm} = 10^{-9}\text{m}$). Nanoteknolojinin en basit tanımı nano ölçekte yapılan teknolojidir. Diğer bir tanım ile atomik hassasiyet mühendisliği veya atomsal hassasiyet teknolojisidir. Nanoteknoloji sayesinde maddeyi atomik ve moleküler seviyede kontrol edebilmek mümkündür. Nano ölçekte en az bir boyutta fonksiyonel düzenlemeye sahip malzeme, sistemlerin tasarım, sentez, karakterizasyon ve uygulamasıdır (Ateş 2015).



Şekil 2.8 Nano boyutun somutlaştırılması

Nano ölçekli malzemeler yeni ve gelişmiş karakterleri sebebiyle elektrokimya, elektronik, uzay ve havacılık gibi birçok değişik uygulama alanında kullanılmaktadır. Özellikle ilaç bilimi, biyolojik olarak bozunabilen nano parçacıkların kullanımıyla, daha hassas ve günler, haftalar alan sürekli salınımla tamamen değişmiştir (Canan 2012). Açıkça görülmektedir ki, nano ölçekte malzemelerin ve sistemlerin tasarlanması nanoteknoloji alanındaki yeniliklere ve işlevselliğe bağlıdır. Bu gelişmelerin sağlanabilmesi için nano parçacıkların sentezi odak noktası olmalıdır (Gürmen ve Ebin 2010).



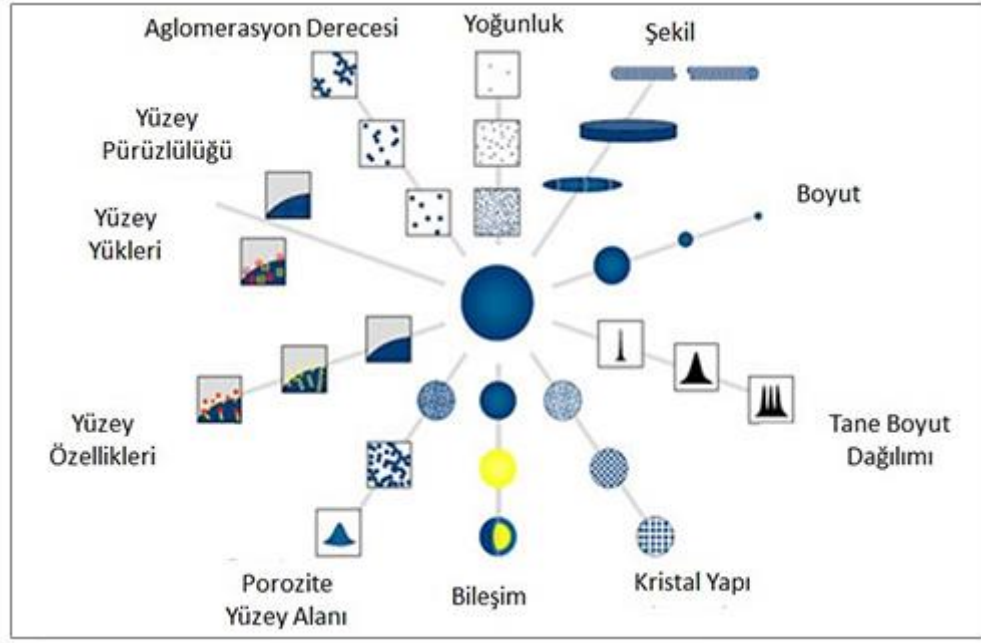
Şekil 2.9 Nanoteknolojinin kullanım alanları (Ateş 2015)

“Nanobilim”, malzemelerin atomik, moleküler ve makromoleküler ölçekte düzenlenmesi ile hakkında yapılan çalışmalar bütünü olarak tanımlanmaktadır. Hızla gelişen teknoloji aracılığıyla yeniliklere açık olan disiplinli bir bilim dalıdır. Nano malzemelerin alan-hacim oranlarının yüksek olması yeni uygulamalara kapı açmaktadır. Örneğin mikro boyutta gözlenemeyen kataliz özelliği, nano boyutta açığa çıkmaktadır bu etki kuantum etkisi olarak bilinmektedir (Maynard vd. 2012).

Parçacıklar, nano parçacık denilebilecek kadar küçük boyutta olduklarında, mekanik özellikleri ve ışıkla ve diğer elektromanyetik ışınımalarla etkileşimi değişmektedir. Nano boyuttaki malzemeler, kütleli malzemenin özelliklerinden ya da malzemenin moleküler haldeki özelliklerinden oldukça farklı yeni özelliklere sahiptir. Malzemenin yüzey davranışı, kütleli malzeme davranışlarını baskılayıp önüne geçmektedir. 100 nanometreden daha küçük boyutta olan malzemeler, kütleli formda olan malzemelere göre toplam hacimlerine göre çok büyük oranda yüzeye sahiptir. Makroskopik boyutlardan, nano boyutlara inildiğinde yüzey/hacim oranının artması ve kuantum etkisinin baskın hale gelmesi sonucunda nano malzemeler farklı optik, elektronik ve manyetik özellikler göstermeye başlamaktadır. Tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nano tüplerin keşfedilmesi, küçük boyutlarından, yüksek kimyasal ve ısıl kararlılıklarından, yüksek elastiklik, mukavemet ve iletkenliklerinden dolayı sensör uygulamaları ve elektronik uygulamalarda kullanılmasına avantaj kazandırmıştır.

Son yıllarda nano parçacıkların birçok özelliğinden faydalanılmaktadır. Bu özellikler şunlardır:

- Özgül yüzey alanı (m^2/g)
- Manyetik özellikler
- Optik özellikler
- Elektriksel özellikler
- Termal özellikler
- Kimyasal özellikler
- Mekanik özellikler



Şekil 2.10 Nano malzemelerin yapısı

Nano ölçekte malzemenin yüzey alanı - hacim oranı hızla artarken malzemenin boyutu küçülmektedir. Bu durumda yüzeydeki atomların dağılımı malzemenin tamamına göre artmakta ve yüzey enerjisi artarken malzeme daha reaktif olmaktadır. Bu tip mekanik ve termal özellikler, klasik istatistik fizik kuralları içerisinde anlaşılabilirken; optik, elektronik ve manyetik özellikleri kuantum mekanik etkileri içermektedir.

Örneğin katının elektronik özelliklerindeki kuantum etkisinin büyüklüğü parçacık ebadında büyük bir azalma ile değişim göstermektedir. Bu etki makro boyuttan mikro boyuta geçerken aynı kalmamakta, nanometre boyutuna ulaşıldığında baskın hale gelmektedir. Aynı malzemenin makro boyutta göstermiş olduğu özellikler ile nano boyutta göstermiş olduğu özellikler birbirinden farklıdır. Örneğin altın makro boyutta kimyasal olarak tepkimeye girmeyen bir maddedir. Ancak, nano boyutta potansiyel olarak kimyasal bir katalizör görevi görebilmektedir (Canan 2012).

2.10 Nano Parçacıkların Sentez Yöntemleri

Nano parçacıkları sentez yöntemlerinde aşağıdan yukarı (ing. bottom up) ve yukarıdan aşağı (ing. top down) şeklinde iki ana yol izlenmektedir.

Yukarıdan aşağı yaklaşımına giren yöntemlerde hacimsel malzemeye dıştan mekaniksel veya kimyasal işlemlerle enerji verilmesi sonucunda malzemenin nano ölçeğe inebilecek kadar küçük parçalara ayrılması esas kabul edilmektedir. Bu yaklaşıma verilebilecek örnekler mekanik öğütme ve aşındırmadır. Bu yöntemlerde klasik öğütme işlemlerine nazaran çok daha fazla enerji tüketimi gerçekleştiğinden yüksek enerjili öğütme ve hız değirmenleri olarak da adlandırılmaktadır (Duan vd. 2015).

Aşağıdan yukarıya yaklaşımına dahil olan yöntemler ise atomik ve moleküler boyuttaki yapıları kimyasal reaksiyonlar aracılığıyla büyüterek partikül oluşturulması olarak tanımlanmaktadır. Aşağıdan yukarıya yaklaşımına verilebilecek örnekler; kimyasal buhar kaplama, kimyasal buhar yoğunlaştırma, sol-jel ve sprey piroliz yöntemleridir. Nano parçacık sentezinde kullanılan yöntemleri kimyasal ve fiziksel başlıklar altında toparlamak da mümkündür.

Aşağıda nano parçacık sentezleme yöntemleri kimyasal buhar yoğunlaştırma, hidrojen redüksiyon yöntemi, asal gaz yoğunlaştırma yöntemi, alev sentezi yöntemi, mekanik aşındırma yöntemi, ultrasonik sprey piroliz yöntemi, sol-jel yöntemi, elektrokimyasal sentez, sonokimyasal sentez ve hidrotermal yöntem başlıkları altında incelenecektir.

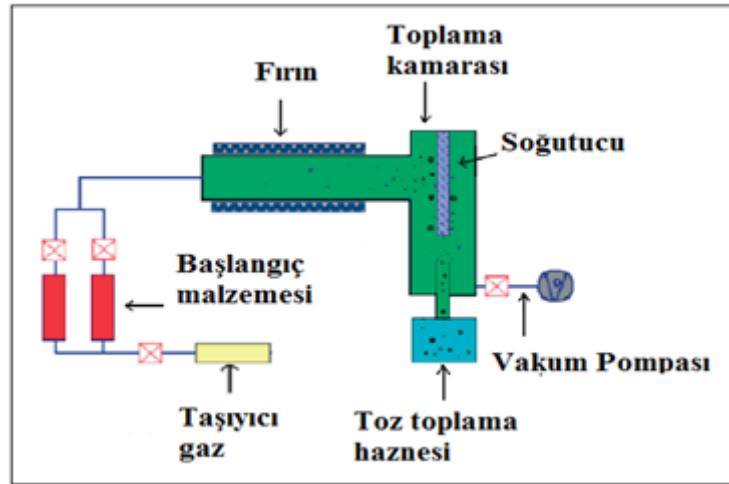
2.10.1 Kimyasal buhar yoğunlaştırma (CVD) yöntemi

Bu yöntem yüksek miktarda nano parçacık sentezlenmesi açısından ideal bir yöntemdir. Yöntemde başlangıç malzemesi olarak metal organikler, karboniller,

klorürler ve hidrürler gibi buhar fazına kolayca geçebilen bileşikler kullanılmaktadır (Choi vd. 2002).

Kimyasal buhar yoğunlaştırma yönteminin en büyük avantajı başlangıç malzemelerinin ticari yönden kolay bulunabilmesi nedeniyle çeşitli kimyasal içeriğine sahip ürünlerin sentezlenebilmesidir (Dong vd. 2002).

Topaklanmamış nano parçacıkların hazırlanması ve içi boş parçacıkların sentezlenebilirliği yöntemin bir başka avantajı olarak kabul edilmektedir. Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi malzemenin gaz fazındaki halinin ısıl parçalanma ile partiküle dönüşümüne dayanmaktadır. Yöntemin işleyişi şekil 2.11'de açıklanmıştır.

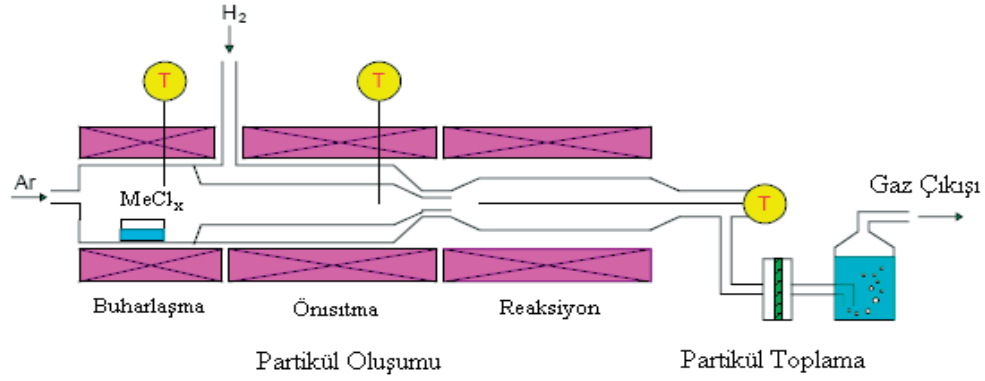


Şekil 2.11 Kimyasal buhar yoğunlaştırma düzeneği

Taşıyıcı gaz olarak Ar, He veya H₂ gibi inert gazlar kullanılırken bileşiğin indirgenmesi için H₂, CO veya CH₄ gibi gazlarda taşıyıcı gaza ek olarak kullanılabilir. Isıl parçalanma süreci sonucunda oluşan atom kümeleri veya nano parçacıklar fırın çıkışındaki farklı toz toplama yöntemleriyle toplanmaktadır. CVD yönteminde üretilen partikülün boyutu, morfolojisi ve kristalitesi üzerine başlıca taşıyıcı gazın akış hızı, başlangıç malzemesinin kompozisyonu, işlem sıcaklığı, taşıyıcı gazın cinsi ve reaktör geometrisi etki etmektedir.

2.10.2 Hidrojen redüksiyon yöntemi

Hidrojen redüksiyon yöntemi gaz fazında redüksiyon ile Fe, Ni, Co metalik nano parçacıkların sentezini sağlayan bir yöntemdir. Yöntem nano parçacık oluşumu, parçacık toplanması ve gaz yıkama adımlarından oluşmaktadır.



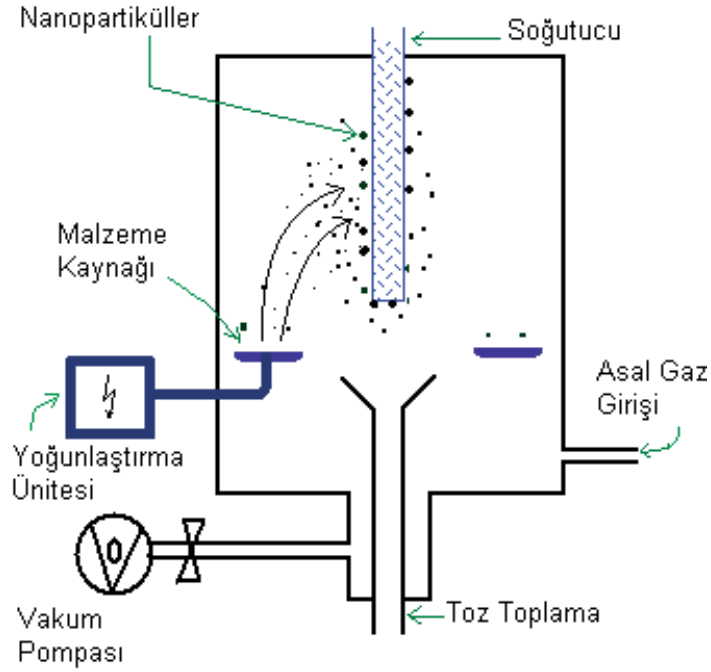
Şekil 2.12 Hidrojen redüksiyon yöntemi

İlk aşamada kullanılan başlangıç çözeltisi buharlaştırılarak taşıyıcı veya indirgeyici bir gazla ısıtılmış alana ve daha sonra redüksiyonun gerçekleşeceği daha sıcak bölgeye taşınarak parçacık oluşumu gerçekleştirilmektedir. İşlem esnasında hidrojen gazı tek başına hem indirgeyici hem de taşıyıcı olarak kullanılabilir gibi bununla birlikte azot ve argon gibi inert gazlar da taşıyıcı olarak kullanılabilir. Girdilerin konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, ön ısıtılmış alanın sıcaklığı ve buhar/ parçacık fırın içerisinde kalış süresi, parçacık boyutu, boyut dağılımı ve kristalinitisini kontrol eden başlıca faktörlerdir (Sui vd. 2004).

2.10.3 Asal gaz yoğunlaştırma yöntemi

Asal gaz yoğunlaştırma yöntemi nanokristalin metal ve alaşımlarının direkt olarak aşırı doymuş buhar fazından sentezinde kullanılan en eski yöntemdir. Çok yönlü yapısından dolayı son yıllarda laboratuvar ölçekli nano-yapılı tozların sentezinde kullanılmaktadır. Kullanılan yöntemde metalik seramik ve kompozit nano parçacıklar sentezlenebildiği gibi reaktif gazlar kullanılarak oksitler veya diğer

bileşikler de sentezlenebilmektedir. Yöntem, teknik olarak soğuk bir ortamda suyun ısıtılmasına dayanmaktadır. Isınan su buharlaşarak bulunduğu ortamla etkileşmesinden kaynaklı ısı kaybetmeye başlar ve soğuk cam yüzeyinde su damlaları yoğunlaşır.



Şekil 2.13 Asal gaz yoğunlaştırma düzeneği

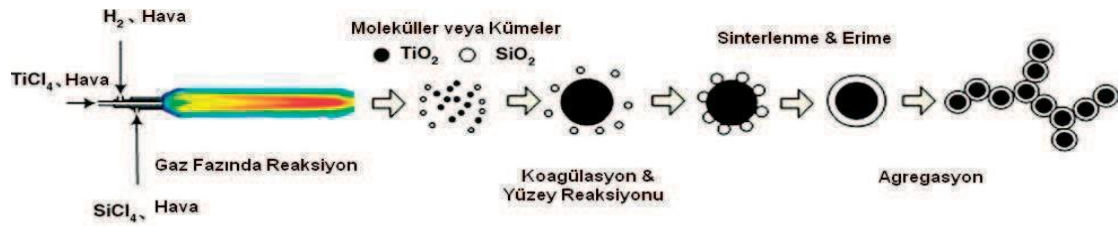
Buhar oluşumundan önceki aşamada sisteme vakum uygulanıp 1-50 mbar inert gaz ile doldurulduktan sonra başlangıç malzemesi ısı, lazer veya elektron demeti gibi herhangi bir enerji kaynağı kullanılarak buharlaştırılmaktadır (Ward vd. 2006).

Buharlaştırma işlemi W, Ta ve Mo potalarda gerçekleştirilmektedir. Buharlaşan atomlar veya moleküller homojen olarak toplanarak ısı kaynağının hemen yakınlarında atom kümelerini oluşturmaktadır. Buhar kaynağının üzerinde aşırı doygunluğa ulaşılır ve başlangıç malzemesinin buharlaşan atomları ile sistem içinde var olan gaz moleküllerinin çarpışması sonucu enerjilerini kaybetmeleriyle çekirdeklenme ve parçacık oluşumu sıvı metale yakın alanda gerçekleşmektedir. Bu nedenden ötürü gaz basıncının varlığı çarpışma sayısını arttıracığından daha hızlı soğutma ile çok ince nano parçacıkların oluşmasını sağlamaktadır. Sentezlenen

nano parçacıkların boyutu sistemde bekleme sürelerinden, başlangıç malzemesinin buharlaşma hızından, ortam sıcaklığından, gaz basıncından ve inert gazın cinsinden etkilenmektedir. Kullanılan inert gazın kütlesinin artması parçacık boyutunda artışa sebep olmaktadır.

2.10.4 Alev sentezi yöntemi

Alev sentezi yöntemi, nano parçacıkların ticari seviyede sentezi için yaygın olarak kullanılan bir yöntem olup diğer yöntemlerden farklı avantajlara sahiptir. Nano parçacıkların kimyasal bileşimi aralığı, parçacık morfolojisi kontrolü, parçacık boyut dağılımı kontrolünün yapılabilmesi başlıca avantajlara sahiptir. Alev ortamının yüksek oksitleyici etkisinden dolayı yöntem özellikle oksit nano parçacıkların sentezi için de uygundur.



Şekil 2.14 Alev sentezi düzeneği

Alev sentezi yönteminde yüksek uçuculuğa sahip metal halojenürler başlangıç malzemesi olarak kullanılırken, oluşan buhar fazının hava, hidrojen veya oksijen gibi bir gazla alev bölgesine taşınmasıyla gerçekleşen gaz fazındaki reaksiyonlar sonucu atom kümelerinin oluşumu ve bunların birleşmesi nano parçacıkları oluşturmaktadır (Kammler vd. 2001).

2.10.5 Mekanik aşındırma yöntemi

Yukarıdan aşağıya sentez yaklaşımına sahip bu yöntemde, nano yapılar atomik veya moleküler düzeyden kümesel toplanma şeklinde değil ancak kaba taneli yapıların plastik deformasyonu sonucunda ayrışmasıyla oluşmaktadır.

Mekanik aşındırma yönteminde alaşım, intermetalik, seramik ve kompozit gibi amorf veya nano yapı malzemelerin geniş bir bileşimi aralığında sentezi gerçekleştirilebilmektedir. Tozların ince parçacık boyutuna inebilmesi için gerekli olan enerji yüksek frekans ve düşük genlikli titreşimlerden elde edilmektedir.

Kullanılan bilyalı öğütücüler aşağıda sıralanmıştır;

- Aşındırma öğütücüler
- Gezegen öğütücüler
- Titreşimli öğütücüler
- Yüksek enerjili bilyalı değirmenler

Yöntemin en büyük dezavantajı, mekanik aşınma sırasında öğütülen malzeme bileşimine safsızlık bulaşmasıdır. Ayrıca açık atmosfer ortamında gerçekleşen işlemlerde metalik parçacıklarda oksitlenme veya yüzeyde azotlu yapılar oluşabilmektedir. Bu problem öğütücü haznesinin inert gaz ile doldurulması ve sızdırmaz contaların kullanılmasıyla giderilmektedir (Golanski vd. 2010).

2.10.6 Ultrasonik sprey piroliz (USP) yöntemi

Ultrasonik atomizasyon ile sprey elde etme tekniği medikal alandaki uygulamalardan ve ince film üretimlerinden bilinmektedir. Uzun zamandır mikron altı ölçekteki parçacıkların bu yöntemle üretimi gerçekleştirilmektedir. USP yöntemi küresel ve aglomerat oluşturmadan, çok geniş bir aralıkta değişen kimyasal bileşime, boyuta ve morfolojiye sahip nano boyutlu partiküllerin sentezlenmesine imkan veren çok yönlü bir yöntemdir.

Bu yöntemde yüksek saflıkta metal tuzlarının veya ikincil hammaddelerin temizlenmiş liç çözeltileri kullanılmaktadır. Yöntem birbirinden ayrı damlacıkların aerosol formunda başlangıç çözeltisinden oluşumun, termal parçalanmanın gerçekleşmesini ve faz değişiminin kontrolünü içermektedir (Khatri vd. 2009).

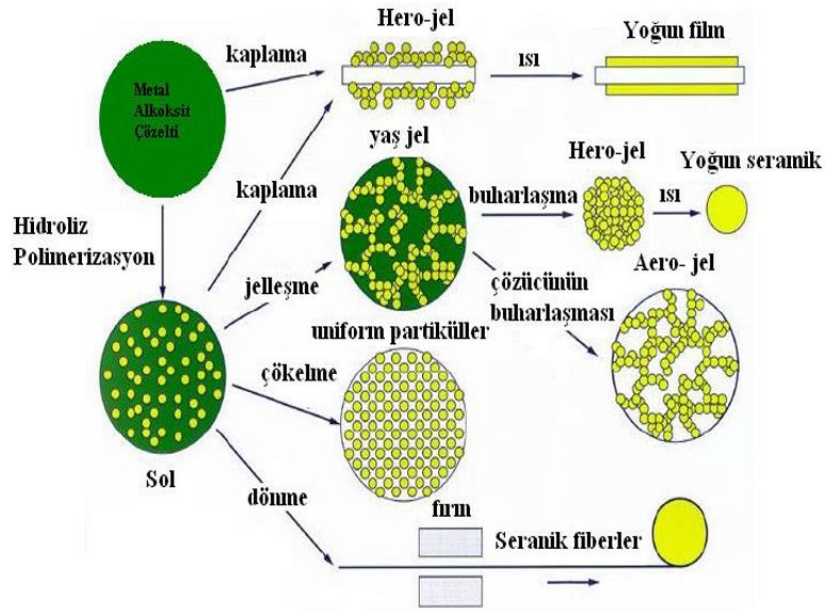
2.10.7 Sol-jel yöntemi

Sol-jel yöntemi, bir sol ya da jeli ara basamak olarak kullanıp geleneksel malzeme metotlarından daha düşük sıcaklıklarda, çözeltiden katı bir materyalin hazırlanması esasına dayanmaktadır (Ward vd. 1995).

Yöntem, etanol gibi uygun bir çözücü içerisinde belli bir sıcaklıkta katalizörlü ya da katalizörsüz ortamda karıştırılması sonucunda organometalik başlatıcının hidroliz ve kondenzasyonundan oluşmaktadır. Tanecikler sahip oldukları yüzey yüklerini elektrokimyasal etkileşimler ile bir ağ haline getirerek jelleşmekte ve ağlar giderek büyüyerek sistem içerisinde bütün noktalara ulaşırlar ve jel yapısını meydana getirmektedir.

Sol-jel yöntemi laboratuvar koşullarında uygulanabilirliği kolay olan bir yöntemdir. Sol-jel yöntemi temel olarak aşağıdaki basamaklardan oluşur.

- Başlatıcının hidrolizi
- Aktif türlerin kondenzasyonu (alkol ya da su)
- Jelleşme
- Yaşlanma
- Kurutma
- Yüksek sıcaklık işlemi



Şekil 2.15 Sol-jel yöntemi

Sol-jel yöntemi kullanarak metal oksit sentezi açıklanacak olursa şekil 2.15’de görüldüğü gibi ilk basamak alkoksit grubunun hidrolizi ile başlamaktadır. Metal oksitlerin hidroliz olmasıyla sol meydana gelmektedir. Hidroliz hızını belirleyen su miktarı, katalizör çeşidi, çözücü derişimi ve sıcaklıktır. Sonraki basamak ise peptitleşme basamağıdır. Peptitleşme, çözücü etkisiyle çökeltilerin dağıtılması yöntemidir. Peptitleşme işleminde en çok kullanılan maddeler elektrolitlerdir. Elektrolitler taneciklerin yüzeyindeki yüklerin değişmesini sağlamaktadır. Yük değişimi gereklidir çünkü koloidal tanecikler ancak yüklü oldukları zaman kararlı hale gelebilmektedir (Hench vd. 1990).

Peptitleşmenin ardından gerçekleşen basamak jelleşmedir. Polimerlerin gruplaşarak yoğunlaşmasıyla jelleşme meydana gelmektedir. Jeller mikron ölçeğinde birbirine bağlı gözeneklerden oluşan visko elastik malzemelerdir. Jel katı ve sıvı gibi iki bileşenden oluşan ve katısı sıvısından çok olan fazlar arası bir sistemdir. Jelleşme hali koloidal taneciklerin şekillerine büyük ölçüde bağlıdır. Jeli oluşturan moleküller birbirlerine zayıf ve kuvvetli bağlanarak aralarındaki boşluklarda sıvı bulunan iskelet şeklinde dokular oluşturmaktadır. Jel oluşumunun en önemli adımı

kurutmadır ve jeli çatlak oluşmayacak şekilde kurutmak önemli bir faktördür. Bu amaçla uygulanacak kurutma işleminin yavaş yapılması gerekmektedir.

Sol-jel yönteminin bazı avantajları ve dezavantajları vardır. Yöntemin avantajları şunlardır;

- Kimyasal açıdan kontrol edilebilir olması
- Hammaddeler ile karşılaştırıldığında daha homojen olması
- Tanecik boyutunun mikron altına inebilir olması
- Düşük sıcaklıklarda ve laboratuvar ortamında uygulanabilir olması
- Sol-jel yönteminin dezavantajları ise şunlardır;
- Üretilen malzemelerin maliyetinin yüksek olması
- Kalsinasyon gibi ek bir basamak oluşturması
- İşlem basamağının çok olmasının sentez süresini uzatması

2.10.8 Elektrokimyasal sentez

Elektrokimyasal sentez bir elektrolit ile ayrılmış iki ya da daha fazla elektrot arasından elektrik akımı geçirilerek uygulanmaktadır. Bu yöntem daha çok katı yüzeyler üzerinde inorganik bölgeler oluşturmak için tercih edilmektedir. Sentez, tanım gereği elektrot ile elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşmektedir. Elektrokimyasal sentezi diğer yöntemlerden ayıran en önemli özellikler aşağıda maddeler halinde verilmektedir.

Elektrokimyasal sentez 10^5 V cm^{-1} 'lik çok yüksek bir potansiyel gradyanına sahip olan elektrikli çift katmandaki elektrodun yakınında gerçekleşmektedir.

Ürün, elektrot üzerine ince bir film veya kaplama formunda biriktirilmektedir. Ayrıca katı-sıvı ara yüzünün homojen polarizasyonunun sağlanabilmesi için karşıt bir elektrot kullanılması durumunda herhangi bir morfolojiye sahip substratlar üzerinde konformal kaplamaların büyümesini kolaylaştırılmış olmaktadır.

Elektrokimyasal sentez, elektrolitin kaynama noktası ile sınırlı düşük sıcaklık sentez yöntemidir. Bu, ergimiş tuz elektrolitleri kullanılarak yükseltilebilmektedir.

Kinetik kontrol, hücreden geçen akımı kontrol ederek gerçekleştirilebilir; termodinamik kontrol ise uygulanan hücre potansiyelini seçerek gerçekleştirilebilir.

Elektrokimyasal sentez bir yükseltgenme veya indirgeme reaksiyonudur. Uygulanan hücre potansiyelini ayarlayarak yükseltgeyici veya indirgeyici güç sürekli olarak değiştirilebilir ve uygun olacak şekilde seçilebilir.

2.10.9 Sonokimyasal sentez

Son zamanlarda, sonokimyasal işlem, alışılmadık özelliklere sahip yeni malzemeler sentezlemek için kullanılan bir teknik olmuştur. Sonokimyasal sentez, moleküler birleşme olmaksızın sıvı içinde bulunan kimyasal türlerin ultrasonik ses dalgalarının etkisiyle topakçık şeklinde çökmesi, büyümesi ve şekillenmesi olarak tanımlanmaktadır.

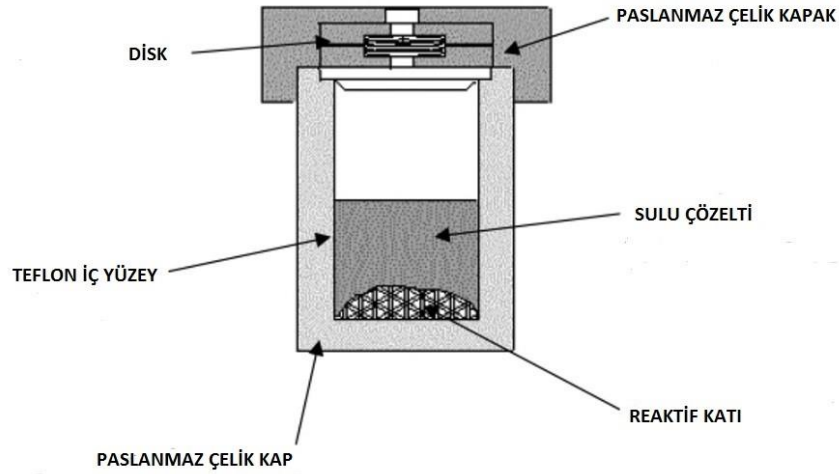
Bu yöntem ile başarılı bir şekilde nanometal oksit sentezi yapmak mümkündür (Vijaya vd. 2000).

2.10.10 Hidrotermal yöntemler

Hidrotermal yöntem, sızdırmazlığı sağlanmış olan kapalı bir kap içerisinde başlangıç maddeleri ve çözücünün ılıman şartlarda reaksiyona girme sürecidir. Bu yöntem çözücü olarak su kullanıldığında hidrotermal, alkol veya organik karakterli başka bir çözücü kullanıldığında ise solvotermal yöntem olarak adlandırılmaktadır. Başlangıç maddelerinin çözücü içerisinde tamamen çözünmesi istenilen bir durum olsa da sıcaklık, pH ve süre gibi şartların kontrolünün sağlanması ile tamamen çözünme olmadan da istenilen sonuca ulaşabilmek mümkündür.

Hidrotermal yöntemin avantajları;

- Kimyasal açıdan kontrol edilebilir bir yöntem olması (Hu vd. 2008)
- Hammaddeler ile karşılaştırıldığında homojenliğin daha iyi sağlanması
- Düşük sıcaklıklarda üretimin yeterli olması
- Farklı yapı ve özellikte malzeme sentezinin mümkün olması
- Büyük saflıkta ürün elde edilebilmesi
- Yüzey alanı yüksek malzemelerin sentezlenebilmesi
- Öğütme kalsinasyon gibi yüksek maliyetli işlemlere ihtiyaç olmaması
- Tek adımda malzeme sentezinin mümkün olması



Şekil 2.16 Otoklav reaksiyon kabı

2.11 Literatür araştırması

2015 yılında yapılan bir çalışmada iki farklı linyit kömürünün farklı kurutma koşullarında gösterdikleri piroliz davranışları incelenmiştir (Ding vd. 2015). Kütle spektrometre içeren Termogravimetrik analiz cihazı (TG-MS) ile yapılan analizlerde kurutma koşullarının, kömür piroliz işlemi üzerinde önemli etkilere sahip olduğu gözlemlenmiştir. Ancak yapılan bu ön işlemin gazlaştırma işlemi sırasında artık kok aktivitesini azalttığı sonucuna varılmıştır. Kömürün yapısında bulunan nemin, kömür türüne, nihai piroliz sıcaklığına ve ısıtma yöntemine bağlı olarak

piroliz sırasında değişkenlik gösterdiği gözlemlenmiştir. Hızlı ısıtma koşulları altında yüksek sıcaklıklara çıkıldığında, artık kok ile yapısında bulunan suyun birbirleri ile olan etkileşimlerinin H₂ ve CO₂ gazlarının üretimi için önem kazandığı görülmüştür.

2007 yılında yapılan bir başka çalışmada (Çakal vd. 2007) Türkiye'deki dört farklı kömür yatağından alınan linyit numunelerinin pirolizi ve CO₂ gazlaştırma oranları, 750 °C ile 1000 °C arasındaki sıcaklık aralığında, Termogravimetrik Analiz cihazı (TGA) ile araştırılmıştır. Linyit örneklerinin aynı koşullar altındaki piroliz işlemleri sonucunda, tepkime sırasındaki sıcaklığa bağlı olarak farklı gazlaştırma oranlarına ulaştıkları tespit edilmiştir. Kömürlerin maksimum reaktivitelerini, dokusal özellikleri ile ilişkilendirebilmek amacıyla, piroliz işleminden önce linyit numunelerinin ve işlem sonrası çıkan artık kok numunelerinin BET (N₂ adsorpsiyon) ve Dubinin-Radushkevich (CO₂ adsorpsiyon) oranları belirlenmiştir. Ayrıca mineral bileşenlerin gazlaştırma üzerindeki katalitik etkisini değerlendirebilmek için, küllerin kimyasal bileşimi de analiz edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda Tunçbilek linyit numunesinin gösterdiği yüksek reaktivite, demirin katalitik aktivitesine ve uygun gözeneklerin varlığına bağlanmıştır.

CO₂ atmosferinde sabit yataklı reaktörde piroliz işlemine tabi tutulan Huolinhe linyitlerinin gaz kromatografi analizi (GC) ile komponent dağılımı ve FTIR analizi ile fonksiyonlu grupların tayini yapılarak karbondioksitin piroliz mekanizmasına etkisi incelenmiştir (Gao vd. 2013). Piroliz işlemi CO₂ ortamında gerçekleştirmenin benzen halkasının; hidroksil, metil ve metilen gruplarına parçalanmasına katkıda bulunduğu ve bu şekilde piroliz oluşumunu teşvik ettiği gözlenmiştir. Bu şekilde gerçekleştirilen piroliz işlemi sonucunda uçucu bileşenlerin oluşumunu arttıran geniş yüzey alanına ve gözenek hacmine sahip piroliz kokunun ortaya çıkması bir yandan artık kok verimini azaltırken diğer yandan H₂, CH₄ ve CO gazlarının oluşumunu arttırmıştır.

2015 yılında gerçekleştirilen başka bir çalışmada Shengli linyitinin ısıl bozunması oda sıcaklığından 1200 °C 'ye kadar olan bir sıcaklık aralığında 5 °C/dk ısıtma oranı ile birbirine entegre edilmiş termogravimetri cihazı ve gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (TG-GC-MS) sisteminde incelenmiştir (He vd. 2015). TG-GC-MS, kütle kaybını, kütle kaybı oranını ve gaz bilgisini aynı anda belirleyebilmek için kullanılmıştır. Pirolizin ana reaksiyonu 350 °C ve 800 °C sıcaklıkları arasında gerçekleşirken farklı bağların kırılmasını analiz edebilmek amacıyla DTG eğrisine uymak adına yedi alt eğri kullanılmıştır. GC-MS sonuçlarına göre farklı sıcaklıklarda 100'den fazla farklı madde tespit edilmiştir. Alifatik bileşiklerin çoğu 430 °C civarında ortaya çıkmış ve zincir uzunlukları çoğunlukla 1-5 karbon arasında olmasına rağmen en fazla 21 karbona kadar çıkmıştır. Aromatik bileşiklerde yine 430 °C civarında ortaya çıkmaya başlamış ve tek bir aromatik bileşikteki süstitüent sayısının 1-4 arasında olduğu gözlenmiştir. TG-GC-MS sonuçları, gaz ürün dağılımında benzen serisinin gaz numunesindeki en bol ürünler olduğunu göstermiştir.

2016 yılında iki kademedен oluşan yataklı bir reaktörde nikel bazlı zeolit katalizörleri ile yapılan düşük dereceli kömür pirolizi çalışmasında (Amin vd. 2016) Nikel metalinin piroliz sonucu ortaya çıkan gaz ürün verimini ve piroliz sıvısının bileşimini nasıl etkilediği incelenmiştir. Katalizörlerde nikel miktarı arttıkça yoğunlaşamayan gazların verimi düşmüş, özellikle CO₂ verimi önemli ölçüde azalmıştır. Kullanılan katalizörler bir yandan pirolitik yağdaki zift içeriğini azaltırken diğer yandan düşük molekül ağırlıklı pirolitik yağların fraksiyonunu arttırmıştır. Ayrıca yine kullanılan katalizörler etkili bir şekilde H/C oranını arttırmış ve pirolitik yağdaki azot ve kükürt içeriğini düşürmüştür. Katalizörlerin kullanılması sonucunda pirolitik yağ içerisinde fenol bileşikleri arttıkça, gaz üründe oksijen içeren gazların (CO ve CO₂) özellikle de karbondioksitin azaldığı gözlenmiştir.

2004 yılında yapılan bir başka çalışmada ise kömürün bünyesinde bulunan minerallerin kömür pirolizinin reaktivitesi ve kinetik karakteristikleri üzerindeki etkisini araştırılmıştır (Liu vd. 2004). Demineralize edilmiş kömür numunelerini tek

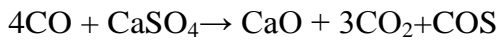
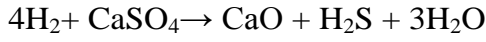
başına ve çeşitli inorganik maddelerle (CaO, K₂CO₃ ve Al₂O₃) birlikte piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar kömürün içerdiği doğal minerallerin kömür pirolizinin reaktivitesi ve kinetiği üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığını göstermiştir.

2016 yılında yapılan bir diğer çalışmada ise linyit yapısı ile piroliz ürün dağılımı arasındaki korelasyon araştırılmıştır (Liu vd. 2016). Piroliz işlemi tüp şeklinde bir reaktörde 873 K'de 15 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir. Farklı tortul çevrelerden toplanan üç farklı linyit numunesinin (XLT, XF, IM) organik yapısı katı ¹³C nükleer manyetik rezonans (NMR) ve FTIR spektroskopisi ile belirlenmiştir. Isıl analiz için, termogravimetrik (TG) analiz cihazı kullanılmıştır. Sonuçlar, piroliz ürün dağılımının farklı tortul ortamlardan alınan linyitlerdeki aromatik halkalarının dallanması ve yapılarının kopması ile doğrudan ilişkili olduğunu göstermiştir. Ayrıca gaz ürün verimi ve bileşiminin karbonil grubunun ayrışması ve alifatik karbon bağlarının kırılması ile ilgili olduğu gözlenmiştir.

2013 yılında yapılan bir başka çalışmada da düşük sıcaklıkta (600 °C) piroliz işlemine tabi tutulan linyitlerin gaz ürün oluşum özellikleri incelenmiştir (Xu vd. 2013). Oluşan gazlar gaz kromatografisi (GC) cihazı ile analiz edilmiştir. Düşük sıcaklıkta piroliz işleminin ardından oluşan artık kok yüzeyinin çok sayıda çatlak, çukurlara ve oyuklara sahip olduğu gözlenmiştir. Ham linyit ile artık kok arasındaki yapısal değişim Brunauer-Emmett-Teller teknikleriyle belirlenmiştir. CO₂ ve CO oluşumu için maksimum verim sırasıyla yaklaşık 410-440 °C ve 485-515 °C'de gözlemlenirken, C₂H₄ ve C₂H₆ oluşumu için maksimum verim yaklaşık 535-565 °C'de gözlenmiştir. Ayrıca artan piroliz sıcaklığı ile H₂ ve CH₄'ün oluşum verimleri de artmıştır

(Jia vd. 2017) Xiaolongtan linyiti ile CaSO₄ karışımının 500-800 °C sıcaklık aralığında 30 dk süresince sabit yataklı bir reaktörde pirolizini yapmışlardır. Çalışmada linyit numunesi ile katalizör karışımının piroliz sırasındaki kükürt dönüşümüne etkisi araştırılmıştır. Sistemde kuartz reaktör kullanılmış olup

deneyden önce 40 dk boyunca 200 ml/dk akış hızında azot gazı geçirilmiştir. 8 g linyit örneği ve farklı yüzdelerde ki CaSO₄ deneylerde kullanılmıştır. Çalışmanın sonucunda en yüksek H₂S ve COS verimi yüksek sıcaklıkta CaSO₄ varlığında elde edilmiştir. Sonuçların mekanizması aşağıdaki tepkimelerle açıklanmıştır.



CaSO₄ oranının artırılması hem sıvı üründe hem de yüksek sıcaklıkta katı üründe bulunan organik kükürtün ayrışmasına neden olmuştur. Yapıdaki karbonun CaSO₄ ile tepkimeye girmesiyle birlikte C-S bağlarının sıvı ve katı ürün içerisindeki kararlı organik sülfürleri kopartması ve C-S bağlarının kopmasıyla sıvı ve katı üründeki sülfür oranını azalttığı öngörülmüştür.

Han vd. (2014) yaptıkları bir çalışmada ise 0,4-1,0 mm boyutunda elenen Fugu kömürünü numune olarak kullanmışlardır. Deneyden önce 110°C’de 2 saat kurutulan kömür örneği sabit yataklı reaktörde azot atmosferi altında 800 °C’de 3 saat piroliz edilmiştir.

Çalışmada ayrıca farklı metaller emdirilmiş piroliz katısı da katalizör olarak kullanılmıştır. Katalizörler piroliz katısının % 10 m/m CoCl₂, NiCl₂, CuCl₂ ve ZnCl₂ içeren saf sulu çözeltiye dağıtılmasıyla hazırlanmıştır. Karışım, metal bileşiminin homojen dağılımını arttırmak için 12 saat 30 °C’de ultrasonik titreşime tabi tutulmuştur. Son olarak oluşan süspansiyon 110 °C’de 4 saat kurutularak azot atmosferinde 600 °C, 4 saat süreyle kalsine edilerek metal emdirilmiş katalizör elde edilmiştir.

Çalışmanın sonucunda toplam sıvı ürün verimi azalmış ve yüksek yoğunlaşamayan gaz verimi elde edilmiştir. Zift ürünü hariç tüm sıvı bileşeni incelendiğinde hafif sıvıların fraksiyonları artmıştır. Piroliz sonucunda oluşan sıvı ürün, Ni-piroliz katısı katalizörü kullanılarak ikincil bir iyileştirme işlemi uygulandığında %69 w/w hafif fraksiyonlar gözlemlenmiştir. Bu sonuç akışı verimli şekilde rafine edilebilen yüksek kaliteli sıvı ürün elde edilebileceğini göstermiştir. İkincil iyileştirme sonucunda incelenen sıvı üründe hafif yağ, fenol yağı ve naftalin yağının fraksiyonu artarken yıkama yağı ve antrasen yağının fraksiyonları değişmemiştir. Sonuç olarak ikincil iyileştirme ağırlıklı olarak katran kalitesinde iyileşmeye katkıda bulunurken hafif fraksiyondaki verimin artışı sınırlandırmıştır.

Jin vd. (2013) çalışmalarında, Mo/HZSM-5 katalizörü üzerine metan aromatisasyonu uygulayarak Shenmu kömürünün pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün verimini arttırdığını gözlemlemiştir. Sabit yataklı piroliz sisteminin kullanıldığı deneylerde en iyi sıvı ürün verimi 700 °C piroliz sıcaklığı, 25ml/dk CH₄ akış oranı, % 4 Mo miktarı ve 30 dk deney süresinde elde edilmiştir. Sıvı ürünün artma mekanizması ise piroliz sırasındaki metan aromatisasyonu ve kreaking reaksiyonu sonucunda kömürün içeriğindeki serbest radikallerin etkileşimi ile açıklanmıştır.

Li vd. (2016) in-situ yöntemiyle sentezledikleri Ni/MgO-NO₃ katalizörün sıvı verimine ve fraksiyon ürünlerinin dağılımına etkisini incelemiştir. Piroliz deneylerini önce 300 °C- 400 °C- 500 °C- 600 °C- 700 °C ve 800 °C sıcaklıklarında yapmışlar daha sonra 600°C'yi optimum sıcaklık olarak belirlemişler ve tüm deneyleri 600 °C ve 90 dk sürede gerçekleştirmişlerdir. Çalışmanın sonucunda kullanılan Ni/MgO-NO₃ katalizörün düşük kaliteli linyitin pirolizinden elde edilen sıvı ürün verimini arttırdığını ve ham kömür numunesi ile karşılaştırıldığında ise kataliz sonucunda oluşan hafif fraksiyonları arttırdığını gözlemlemiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Deneyleerde Kullanılan Malzemeler

Deneysel çalışmalarda katalizör olarak kullanılan TiO₂ nano parçacıklarının sentezi için Ti(C₃H₇O)₄ (Sigma Aldrich % 97) ve 2-propanol (Merck), H-ZSM5 katalizör sentezi için, ZSM-5 (Acros Organic) ve NH₄NO₃ (Merck), ZnO nano parçacıklarının sentezi için ise, Zn(OAc)₂.2H₂O (Merck), CTAB (Sigma Aldrich) ve etil alkol (Merck) kullanılmıştır.

Piroliz deneylelerinde numune olarak Türkiye Kömür İşletmeleri'nden alınan Konya-İlgın, Kütahya- Tunçbilek ve Çanakkale-Çan linyitleri kullanılmıştır.

3.2 Linyit Numunelerine Uygulanan İşlemler

3.2.1 Nem tayini

Deneysel çalışmalarda kullanılacak olan linyit numunelerinin her birine önce nem tayini yapılmıştır. Bu tayin için, bütün linyitler 150±2 °C'de tutulan etüvde sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Nem tayini sırasında bir petri üzerine 5.00±0.05 g linyit numunesi tartılıp konmuş ve ara tartımlardan sonra sabit tartıma gelene kadar numune kurutulmuştur. Numunelerin yüzde nem içeriği eşitlik (3.1) ile hesaplanmıştır.

$$\%Nem = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (3.1)$$

Burada;

m₀ = Başlangıç linyit miktarı, g

m₁ = Kurutulmuş linyit miktarı, g'dır.

3.2.2 Kül tayini

Kül tayini için, linyit numuneleri 525 ± 25 °C’de kül fırınında, sabit tartıma gelene kadar tutulmuştur. Öğütülmüş ve elenmiş linyit numunelerinden yaklaşık olarak 5.00 ± 0.05 g tartılıp porselen bir kroze konmuş ve kül fırınında yakma işlemi gerçekleştirilmiştir. Ara tartımlardan sonra sabit tartıma gelene kadar kroze kalan kül miktarı dikkate alınarak girdinin yüzde kül içeriği eşitlik (3.2) ile hesaplanmıştır.

$$\%Kül = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (3.2)$$

Burada;

m_0 = Başlangıç linyit miktarı, g

m_1 = Toplam kül miktarı, g’dir.

3.2.3 Uçucu madde tayini

Bu tayin için, linyit numunesinden 1.00 ± 0.05 g tartılarak sırsız kroze konmuştur. Daha sonra içinde numune bulunan kroze bek alevinde 7 dk kadar tutulup, kalan kalıntının tartım farkından eşitlik (3.3) kullanılarak uçucu madde miktarı (UM) hesaplanmıştır.

$$\%Uçucu\ madde\ miktarı = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (3.3)$$

Burada;

m_0 = Başlangıç linyit miktarı g

m_1 = kroze kalan kalıntı, g’dir.

3.2.4 Sabit karbon tayini

Linyit numunelerinin sabit karbon (SC) miktarı eşitlik (3.4) ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Sabit Karbon} = 100 - (\% \text{ Uçucu madde miktarı} + \% \text{ Nem miktarı} + \% \text{ kül}) \quad (3.4)$$

Çizelge 3.1 Linyit numunelerinin analizi

Linyit numunesi	Nem %	Kül %	Uçucu Madde %	Sabit karbon %
Tunçbilek	12,8	20,9	32,0	34,3
İlgın	26,0	16,0	31,0	27,0
Çan	21,0	16,7	33,1	29,2

Piroliz deneyleri sonucunda elde edilen tüm veriler kuru külsüz temel değerler hesaba katılarak hesaplanmıştır.

3.3 Deney Sistemleri

3.3.1 Otoklav sistemi

Piroliz deneylerinde katalizör olarak kullanılacak olan TiO_2 ve ZnO nano parçacıklarının sentezi için kullanılan otoklav sistemi şekil 3.1’de gösterilmektedir.

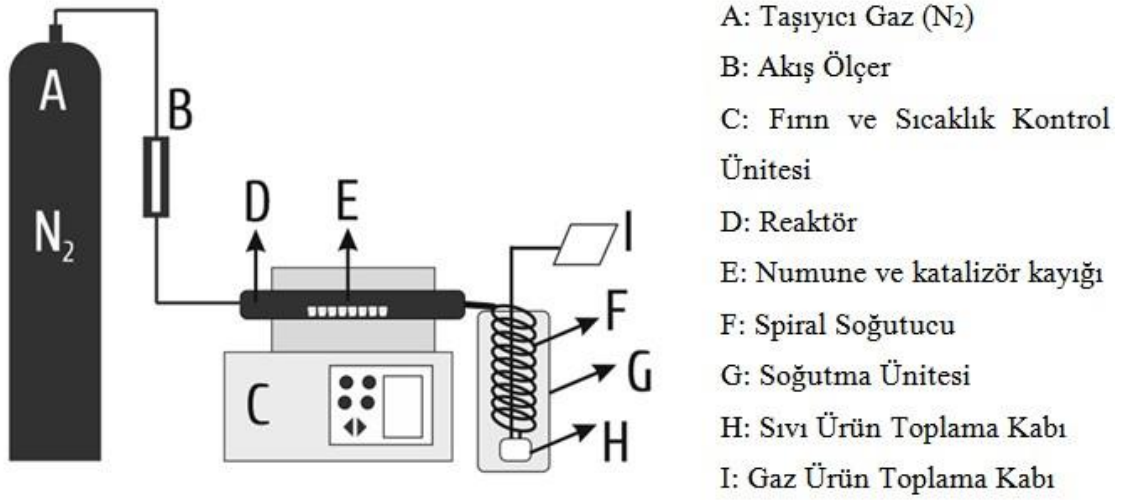


Şekil 3.1 Otoklav sistemi

Deneyleerde kullanılacak olan otoklav sistemi Parr marka 4561 model paslanmaz çelikten yapılmış ve 300 ml iç hacme sahiptir. Deneyle sırasındaki sıcaklığı bir termoçift sistemi ile kontrol edilebilen ve kendi öz fırını olan cihaz 400 °C sıcaklık ve 200 bar (3000 PSI) basınç göstergesine sahiptir. Üretici firma tarafından güvenli çalışma koşulları olarak en fazla 350 °C ve 138 bar (2000 PSI) belirlenmiştir.

3.3.2 Piroliz sistemi

Sentezlenen nano boyutta katalizörlerin düşük kaliteli linyit pirolizinde katalitik etkilerinin incelenmesi için kullanılan piroliz sistemi şekil 3.2’de ayrıntılı biçimde gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Piroliz sisteminin şematik gösterimi

Piroliz işlemleri sırasında Protherm marka 1200 °C sıcaklığa kadar çıkabilen borusal bir fırın kullanılmıştır. Fırın içerisinde bulunan sıcaklık kontrol sistemi sayesinde fırın sıcaklığı kontrol edilerek sabit tutulabilmektedir. Piroliz fırınının uzunluğu 200 mm, çapı ise 40 mm'dir.

Piroliz işlemleri kuartz reaktörde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan reaktörün et kalınlığı 2 mm, uzunluğu 240 mm, çapı ise 20 mm'dir. Kuartz reaktör ile cam spiral soğutucu ünitesi arasında bağlantı, kuartz reaktörün uç kısmında bulunan 29/32 erkek rodaj ve çıkartılıp takılabilen bir ucu 29/32 dişi bir ucu 14/23 erkek cam adaptör bağlantısı sayesinde sağlanmıştır.

Kullanılan fırının sıcaklık kontrol ünitesi reaktörün içerisinde olmadığından dolayı kullanılan kuartz reaktörün iç sıcaklığı değişebilmektedir. Bu belirsizliği ortadan kaldırmak adına deneyler yapılmadan önce fırın sıcaklığı ve reaktör içi sıcaklık kalibrasyonları yapılmış ve grafiğe geçirilmiştir. Grafikten elde edilen doğru denklemi, y ; fırın sıcaklığı, x ; reaktör içi sıcaklık olmak üzere $y=1,2193x$ şeklinde bulunmuştur. Elde edilen grafiğin R^2 değeri ise 0,9907'dir.

Spiral soğutma ünitesinin boru çapı 1cm'dir. 18 adet spiralden oluşmuş bu soğutma ünitesi, piroliz buharlarının yoğunlaşması için yaklaşık olarak 240 cm'lik bir yol sağlamaktadır. Bu sayede özellikle yüksek sıcaklıklarda basınçlı olarak gelen buharların yoğunlaşmadan gaz toplama kabına geçmesinin önüne geçilmiştir. Spiral soğutma ünitesi, bir devar kabının içerisinde bulunan buz-etil alkol karışımının içinde tutularak sıcaklığının $-8\pm 2^{\circ}\text{C}$ aralığında tutulması amaçlanmıştır.

Gaz toplama ünitesi (Tedlar Bag) ise Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. Özel olarak tasarlanmış olan bu gaz toplama çantaları 1L hacindedir. Her deney sonrasında içerisinden azot gazı geçirilerek temizlenmiştir. Kullanılmadan önce ise vakum pompası yardımıyla içerisindeki hava tamamen boşaltılmıştır.

3.4 Karakterizasyon

Katalizör olarak sentezlenen nano parçacıkların karakterizasyonu için XRD, TEM ve BET kullanılırken, piroliz deneyleri sonrasında elde edilen gaz ürün için ise μGC analizi yapılmıştır.

3.4.1 X-ışını kırınımı (XRD)

X- ışını kırınımı yöntemi her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, monoromatik x-ışınlarını karakteristik bir düzende kırarak x-ışını kırınım açısı ve şiddeti ölçümü ile malzemenin kristal yapısını belirleme esasına dayanır. Bu kırınım işleminde, kristali oluşturan atomlardaki elektronlar, gelen x-ışını ile titreşir ve x-ışını esnek saçılmaya uğrar. Kristal örnekten alınan kırınım deseni, örneğin her kristal türü için özeldir (Aydıncak 2012).

X-ışını toz kırınım deseni, malzemenin kristal sistemi, uzay grubu simetrisi, birim hücre parametreleri hakkında bilgi içerdiği için, x-ışını toz kırınımı ile nicel ve nitel faz analizi yapılabilir.

X-ışınları kırınımı, kırınım deseninden kristal yapıyı belirleme kullanılan en yaygın yöntemdir.

X-ışını kırınımı;

- Malzemenin içerdiği fazları belirlemede,
- Nicel ve nitel faz analizinde,
- Sıcaklık, basınç gibi fiziksel parametrelere bağlı faz değişimlerinde,
- Tanecik boyutunu belirlemede,
- Örgü sabitlerini bulmada kullanılır.

Nano metal oksit parçacıkların X-ışını kırınımı (XRD) analizi Rigaku D/Max-2200 ULTIMAN X-ışını difraktometresiyle yapılmıştır. Analizler için $\text{CuK}\alpha$ ışınımı kullanılmış, çekimler X-ışını tüpüne 30 kV voltaj ve 40 mA akım değerleri uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Yarık genişliği 0,3 mm ve tarama hızı $1^\circ/\text{dk}$ olarak belirlenmiştir.

3.4.2 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Tipik bir TEM cihazında vakum altında tungsten ya da LaB_6 filamente sahip bir elektron tabancasından elektronlar üretilir ve stabilize edilmiş pozitif voltajdan V0 (10-120 keV) geçirilerek hızlandırılır. Kullanılan lensler konveksiyonel lenslere benzer manyetik lenslerdir. TEM kırınım modu ve görüntüleme modu olarak iki ayrı uygulama mevcuttur. Görüntüleme modunda en düşük aydınlatma tutarlılığı vardır ve elektron ışını örnek üzerine odaklanır bu da maksimum ışın açıklığına neden olur. Görüntüleme modunda kullanılan odaklama modu ile kırınım etkisi azaltılır ve yüksek çözünürlükte görüntü alınabilmektedir. Kırınım modu ise en yüksek aydınlatma tutarlılığı ile uygulanır ve ışın açıklığında azalma gerçekleşir. Bu metot elektron kırınım etkisini artırır ve daha çok elektron kırınımı gibi periyodik görüntüleme için uygundur. Gözleme yapılabilmesi için görüntüler kontrast olarak sunulmalıdır. TEM'de numune, absorpsiyon ve saçılma aracılığıyla geçirilen ışın üzerinden işlem görür. Saçılma etkisi görüntü kontrastı açısından

önemlidir ve geçen elektron dalgaları numunenin bir noktasından diğer bir noktasına göre farklanma gösterir. Sentezlenen ZnO ve TiO₂ nano parçacıklarının geçirimli elektron mikroskop fotoğrafları (TEM) FEI Tecnai G2 (200 kV) geçirimli elektron mikroskobu ile alınmıştır.

TEM teknikleri ile analiz yapılabilmesi için numunenin elektron geçirgen, <100 nm, ve türdeş (homojen) incelikte olması gerekmektedir. Yeterli incelikte olmayan numuneden sinyal almak mümkün olmazken; eşit şekilde incelmemiş bir numunede ise kalınlık farkından dolayı güvenilir kimyasal analiz yapabilmek mümkün değildir. Ayrıca metal ve seramik gibi farklı aşınma davranışına sahip malzemelerden TEM numunesini hazırlama sürecinde sorunlar yaşanabilir ya da numunede yapılacak analizlere göre farklı numune hazırlama teknikleri farklı etkinlik gösterebilmektedir (Esen 2011).

3.4.3 BET yüzey alanı analizi

BET cihazı toz veya yığınsal numunelerde yüzey alanı ölçümleri ile mikro, mezo ve makro gözenek boyutu ve gözenek boyut dağılımı analizlerinde kullanılmaktadır. Ölçüm, katı maddelerin yüzey enerjileri nedeni ile atmosferdeki gaz moleküllerini adsorplama prensibi üzerine kuruludur. Cihaz, numune yüzeyini tek bir moleküler tabaka kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin etmekte ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) teorisini kullanarak yüzey alanını hesaplamaktadır.

Sentezlenen nano metal oksit katalizörler, BET metodu ile Quantachrome NOVA 2200 serisi volumetrik gaz adsorpsiyon cihazı ile analiz edilmiştir

3.4.4 Mikro gaz kromatografisi (µGC)

Mikro gaz kromatografi cihazı gaz ürünlerin bileşiminin aydınlatılmasında analizinde kullanılan bir cihazdır. Mikro gaz kromatografi cihazı birkaç farklı

modülden meydana gelmektedir. Modüllerin her biri farklı gaz komponentlerini analiz etmek için tasarlanmıştır. Modüller başlıca 5 kısımdan oluşmaktadır;

- Elektronik Basınç Düzenleyici,
- Pnömatik Vana Grubu,
- Enjeksiyon Vanası,
- Kılcal kolon
- Mikro Termal İletkenlik Dedektörü (TCD).

Enjeksiyon vanasından belirlenen miktarlarda (0,4-1,6 µL) gaz numunesinin kolona aktarımı sağlanmaktadır. Cihazda birden fazla kolon olması durumunda gaz numunesi her bir kolona aynı anda gönderilebilmektedir. Enjeksiyon vanasından kolona geçen gaz molekülleri, kolon substratı ve taşıyıcı gazla farklı şekilde etkileşeceğinden her bir gaz molekülünün kolonda alıkonma süreleri farklı olmaktadır. Kolonda, ayrılan gaz molekülleri TCD detektöre ulaşmaktadır. TCD kolon Wheatsone köprüsü prensibine göre çalışmaktadır. Önceden cihaza verilmiş standartlarla yapılan karşılaştırmalar sonucunda cihaza gönderilen gaz kompozisyonundaki her bir gaz türü tayin edilebilmektedir.

Piroliz deneyleri sonrasında elde edilen gaz ürünlerin bileşimi SRA Instruments micro GC T-3000 cihazında incelenmiştir. Cihazda A ve B kolonu olmak üzere iki farklı türde kolon bulunmaktadır. A kolonunda helyum, hidrojen, oksijen, azot, karbonmonoksit ve metan gazlarının analizleri yapılabilmekte iken B kolonunda, karbon dioksit, etilen, etan, asetilen, propan, su buharı ve bütan gazlarının analizleri yapılabilmektedir. Cihazın analiz şartları şekil 3.5’de verilmiştir.

Parameter	Module A (MS5A)	Module B (PPU)	Module C	Module D
Method	C:\Soprane\Method\test-2			
Module	MS5A	PPU		
Inlet temp. (°C)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Inject temp. (°C)	<input checked="" type="checkbox"/> 90.00	<input checked="" type="checkbox"/> 90.00	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Column temp. (°C)	<input checked="" type="checkbox"/> 90.00	<input checked="" type="checkbox"/> 70.00	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Pump (sampling time) (s)	Pump1: 30.00	Pump2: 30.00		
Sampling time (s)	30.00	30.00		
Inject time (ms)	0.00	50.00		
Backflush time (s)	10.00			
Run time (s)	350.00			
Column pressure (psi)	<input checked="" type="checkbox"/> 28.00	<input checked="" type="checkbox"/> 25.00	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Detector	<input checked="" type="checkbox"/> ON	<input checked="" type="checkbox"/> ON	<input type="checkbox"/> OFF	<input type="checkbox"/> OFF
Sensitivity	Standard	Standard		
Progr. Temp./ Press.	Prog A	Prog B	Prog C	Prog D
Buttons	New method	Save as	Print	Param.
Buttons			OK	Cancel

Şekil 3.3 µGC Cihazının analiz parametreleri

Cihazdan, her bir gaz türü için % mol olarak alınan ham veriler aşağıda verilen eşitlikler kullanılarak mg gaz/g biyokütle cinsine çevrilmiştir.

Gaz karışımının toplam mol kütlesi, cihazdan her bir gaz türü için alınan % mol değerleri ve her bir gazın mol kütlesi kullanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca hesaplamalar yapılırken numunelerin kuru külsüz temel (kkt) değerleride kullanılmıştır.

$$g \text{ gaz miktarı} = \frac{KKTx \% \text{ gaz verimi}}{100} \quad (3.5)$$

Gaz karışımının toplam mol kütlesi, cihazdan her bir gaz türü için alınan % mol değerleri ve her bir gazın mol kütlesi kullanılarak hesaplanmıştır.

A= toplam gaz hacmi olmak üzere

$$A = (\text{ideal gaz denk. kullanılarak}) \frac{\text{g gaz miktarı}}{\text{gazın mol kütlesi mol/g}} \times 22,3 \quad (3.6)$$

$$B = \text{toplam gaz mol miktarı} = \frac{\text{g gaz miktarı}}{\text{gazın mol kütlesi mol/g}} \quad (3.7)$$

$$\frac{\text{mg gaz}}{\text{g kömür}} = \frac{B \times \text{gazın \% mol sonucu}}{100} \times \frac{\text{gazın mol kütlesi}}{\text{KKT}} \quad (3.8)$$

3.4.5 X-ışınları floresans spektrometresi (XRF)

Numunelerin yapısındaki, Si, Al, Ti, Mn ve Mg gibi ana elementleri % kütle cinsinden Rb, Ba, Sr gibi eser elementleri Cr, Ni, Co, Cu ve Zn gibi geçiş elementlerini ayrıca La, Ce, Pr, Nd gibi nadir toprak elementlerinin ppm düzeyinde belirlenmesini sağlayan bir tekniktir. Numunelerin kompozisyonun aydınlatılmasında kullanılan x-ışınları floresans spektrometresi yüksek enerjili bir x ışınının maddeye gönderilmesi ile bu ışının maddenin atomlarının son yörüngesindeki elektronları bir üst enerji seviyesine uyarması esasına dayanır. Bir üst yörüngeye yerleşen elektronlar kararlı hale geçerler ve enerji düzeyleri arasındaki fark x-ışınları halinde salınır. Her element için farklı dalga boyunda ışınları yayılır ve bu ışınları elementleri tayin etmede kullanılır.

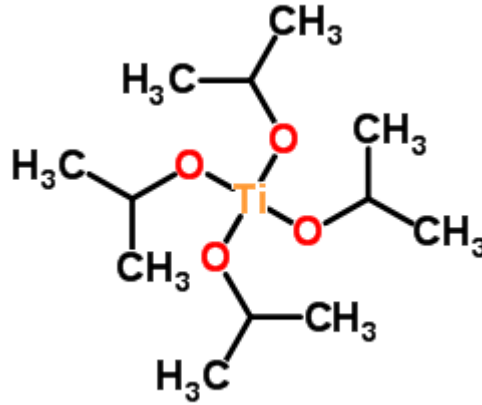
3.5 Deneylerin Yapılışı

3.5.1 Metal oksit nano parçacıklarının sentezi

3.5.1.1 TiO₂ nano parçacıklarının sentezi

TiO₂ nano parçacıklarının sentezinde titanyum kaynağı olarak 3 ml TTIP (Şekil 3.4) kullanılmıştır. Yapıda titanyuma bağlı alkoksit grupları görece büyük molekül kütleli ve kolay ayrılan gruplar olduğu için metal alkoksitlerinden, metal oksit

eldesi avantajlı bir yöntemdir. Otoklav içerisine çözücü olarak eklenmiş olan 2-propanol üzerine 3 ml TTIP eklendikten sonra karıştırma hızı 4000 rpm'e ayarlanarak damla damla 1 ml saf su eklenmiş ve 15 dk boyunca sabit hızda karıştırılmıştır. 15 dk sonunda çözelti içerisinde beyaz $Ti(OH)_4$ parçacıkları elde edilmiştir. Daha sonra otoklavın sızdırmazlığı sağlanarak optimum koşullar olan $140\text{ }^\circ\text{C}$ 'da 6 saat boyunca 4000 rpm karıştırma hızında tepkime gerçekleştirilmiştir. Deney süresince maksimum basınç 10 bar olarak ölçülmüştür.



Şekil 3.4 Titanyum tetraizopropoksit (TTIP)'in molekül yapısı

Deney süresi bittikten sonra otoklav kendiliğinden soğumaya bırakılmıştır. Otoklav soğuduktan sonra elde edilen parçacıklar santrifüj ile alındıktan sonra olası kirliliklerin giderilmesi için önce 50 ml etil alkol ile daha sonra da 50 ml saf su ile yıkanarak $75\text{ }^\circ\text{C}$ 'da 6 saat kurutulmuştur.

3.5.1.2 ZnO nano parçacıklarının sentezi

ZnO nano parçacıklarının sentezi için otoklav içerisine 30 ml etil alkol, 2,5 g $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ ve yüzey aktif madde olarak 0,5 g CTAB eklenerek, 4000 rpm karıştırma hızında 15 dk boyunca karıştırılmıştır. 15 dk sonunda otoklav gerekli bağlantılar yapılarak kapatılmıştır. $140\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 6 saat boyunca sürdürülen tepkime sırasında maksimum basınç 4 bar olarak ölçülmüştür.

Deney süresi tamamlandıktan sonra otoklav oda sıcaklığına kadar kendiliğinden soğumaya bırakılmıştır. Çözelti içerisinde bulunan parçacıklar santrifüj ile alındıktan sonra 100 ml sıcak su ve 50 ml etil alkol ile yıkandıktan sonra 75 °C’de 6 saat kurumaya bırakılmıştır.

3.5.1.3 H-ZSM5 katalizör sentezi

Zeolit katalizörünün sentezi için iki ağızlı bir balona 100 ml, 2M NH₄NO₃ ve 10 g Na-ZSM5 konularak geri soğutucu altında NH₄⁺-ZSM5 iyon değişimi yapabilmek amacıyla 80 °C’de 24 saat ısıtılmıştır. Elde edilen NH₄⁺-ZSM5 saf su ile yıkandıktan ve süzöldükten sonra 550 °C’de 3 saat kalsine edilmiştir (Shirazi vd. 2008).

3.5.2 Piroliz deneyleri

Piroliz işlemi borusal fırın içindeki kuartz reaktörde (D) gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2). 7 g linyit numunesi katalizörsüz deneylerde tek başına, katalizörlü deneylerde ise % 1 oranında (0,07 g) katalizör ile karıştırıldıktan sonra kuartz reaktör içerisine bulunan kayığa (E) yerleştirilmiştir. Daha sonra kuartz reaktör çıkışının soğutma ünitesine (F), soğutma ünitesinin de gaz toplama ünitesine (I) bağlantısı yapılmıştır. Spiral soğutma sistemi devar kabı içerisine yerleştirilmiştir. Devar kabı, buz-etil alkol karışımıyla doldurularak sıcaklığın -8±2°C aralığında tutulması sağlanmıştır. Gaz toplama ünitesi olarak önceden vakumlanmış gaz toplama kabı kullanılmıştır. Bu sayede reaktörden gelen gaz-buhar karışımı etil alkol-buz karışımıyla soğutulan cam spiralde buharın yoğunlaştırılarak sıvı ürünün toplanması (H), gaz ürünün ise gaz toplama kabına (I) geçmesi sağlanmıştır. Deneylerde inert atmosfer sağlamak amacıyla sistemden 30 ml dk⁻¹ akış hızıyla 15 dk boyunca azot gazı geçirilmiştir. Azot gazı geçirildikten sonra sistemin tamamen dış atmosferle bağlantısı kesilerek deney süresi boyunca inert atmosfer sağlanmıştır. Piroliz işlemi 400 °C, 500 °C, 600 °C ve 700 °C sıcaklıklarda, istenilen sıcaklığa ulaşıldıktan sonra 30 dk süreyle gerçekleştirilmiştir. Deneylerin tümünde ısıtma hızı 50 °C dk⁻¹ olarak sabit tutulmuştur. Deney bittikten 15 dk sonra sistemin içerisinde kalan gaz ürünlerin de

toplanması için sistem 30 ml dk⁻¹ akış hızında azot gazıyla 30 s süreyle süpürülmüştür.

Yapılan katalizörsüz deneyler sonucu gaz ürün veriminin maksimum olduğu sıcaklık belirlenmiştir. Belirlenen sıcaklıkta % 1, % 5 ve % 15 oranlarında katalizörler kullanılarak katalizör miktarının etkisi araştırılmıştır. Optimum katalizör miktarı bu deneyler sonucu % 1 olarak belirlenmiş, diğer sıcaklıklarda da belirlenen katalizör oranı kullanılmıştır.

Her deney 3 kere tekrarlanmış ve her tekrar serisinin optimum sonuçları kullanılmıştır.

Piroliz deneyleri sonrası ürün verimlerinin dağılımları aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\% \text{ katı verimi} = \frac{\text{Reaktör dolu} - \text{Reaktör boş}}{\text{Kuru külsüz temel (KKT)}} \times 100 \quad (3.9)$$

$$\% \text{ sıvı verimi} = \frac{\text{Soğutma ünitesi dolu} - \text{Soğutma ünitesi boş}}{\text{Kuru külsüz temel (KKT)}} \times 100 \quad (3.10)$$

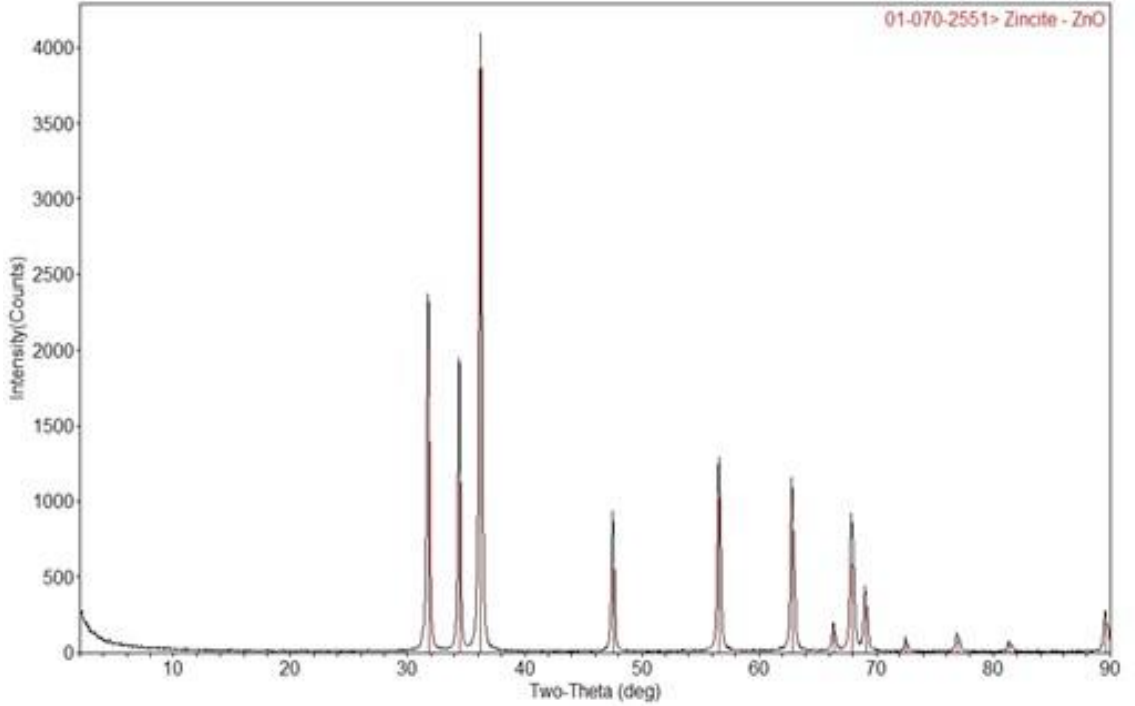
$$\% \text{ gaz verimi} = 100 - (\% \text{ katı verimi} - \% \text{ sıvı verimi}) \quad (3.11)$$

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1 TiO₂ ve ZnO Nano parçacıkların Karakterizasyonu

4.1.1 X-ışınları kırınım desenleri

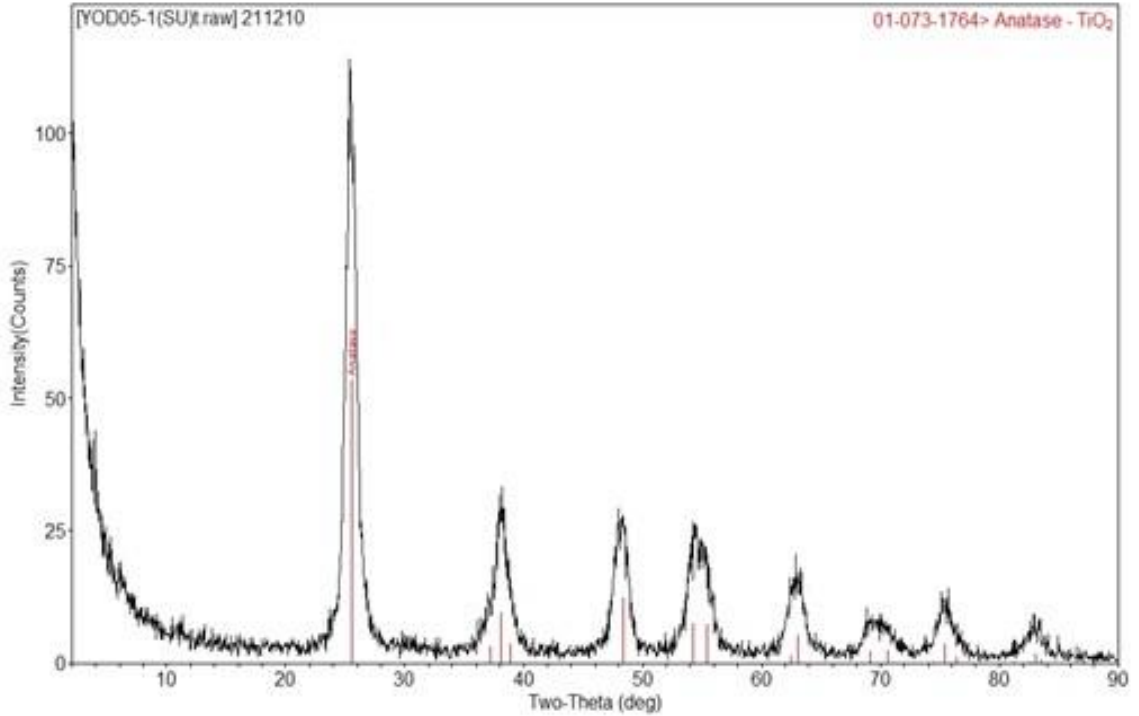
X-ışınları kırınım desenleri, sentezlenen malzemelerin kristal yapısı ve kristal boyutu hakkında bilgi sahibi olmayı sağlamaktadır. Elde edilen X-ışınları kırınım desenleri yorumlanırken JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), International Centre for Diffraction Data (ICDD) ve Powder Diffraction File (PDF) dosyaları kaynak olarak kullanılmıştır. Hidrotermal yöntem ile sentezlenmiş olan ZnO nano parçacıklarının X-ışınları kırınım desenleri şekil 4.1’de görülmektedir.



Şekil 4.1 ZnO nano parçacıklarının X-ışınları kırınım desenleri

ZnO'nun XRD sonuçlarına bakıldığında (Şekil 4.1) ana piklerin hekzagonal (zinkit) yapısının pikleriyle örtüştüğü açıkça görülmekle birlikte JCPDS dosyası No:36-1451 ile uyusmaktadır.

TiO₂ nano parçacıklarının X-ışınları kırınım desenleri şekil 4.2'de verilmiştir. Parçacıkların X-ışınları kırınım desenleri Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JPDCS) veri tabanından araştırılmış ve sentezlenen TiO₂ nano parçacıklarının anataz kristal yapısında olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.2 TiO₂ nano parçacıklarının X-ışınları kırınım desenleri

Malzemenin kristal büyüklüğü X-ışını kırınım desenleri aracılığıyla saptanabilir. Bu ölçüm X-ışını kırınımı sonucunda elde edilen pikin maksimum şiddetinin gözlemlendiği açıdaki yarı yükseklikteki genişlik ile alakalıdır ve değişim Scherrer denklemi ile verilir;

$$\beta = \frac{\lambda}{t \cos \theta} \quad (4.1)$$

Yukarıda verilen formülde β ; X-ışını kırınımından elde edilen pikin radyan değerinden yarı yükseklikteki genişliğini, D ; kristal büyüklüğünü, λ ; x-ışınının dalga boyunu, θ ise düzlemin gözlendiği Bragg açısını temsil etmektedir. Scherrer denklemi normal olarak polikristal malzemelere uygulanır ve K gibi bir düzeltme faktörü vardır. K faktörü 0,9 olarak kabul edilir (Esen 2011). Sonuç olarak Scherrer formülü;

$$\beta = \frac{K\lambda}{t \cos\theta} \quad (4.2)$$

şeklini alır. Kristal büyüklüğü ve yarı yükseklikteki pik genişliği yukarıda görüldüğü gibi birbiri ile ters orantılıdır. Geniş piklerin varlığı düşük kristal büyüklüğüne sebep olur ki; bu istenmeyen bir duruma karşılık gelmektedir. Dar pikler polikristal bir malzemedeki tek kristal bölgelerinin büyük olması ile sonuçlanır. Bu sonuç aynı zamanda kristalin kalitesi hakkında da bilgi vermektedir (Esen 2011).

ZnO için XRD deseninden $\text{CuK}\alpha$ için $\lambda=0,1542$ nm ve $2\theta=31,6^\circ$ ve $B=0,5^\circ$ okunmuştur. B değerini radyana çevirmek için eşitlik (4.3) kullanılabilir.

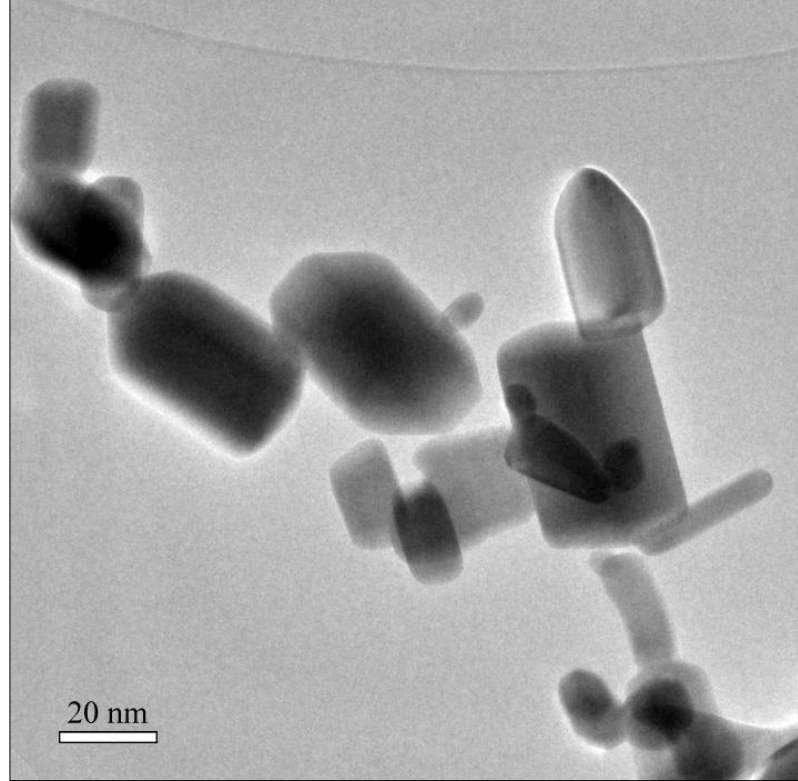
$$\frac{\text{Derece}}{180} = \frac{\text{Radyan}}{\pi} \quad (4.3)$$

Değerler eşitlik (4.3)'de yerine koyulduğunda;

TiO_2 için XRD deseninden $\text{CuK}\alpha$ için $\lambda=0,1542$ nm ve $2\theta=25,2^\circ$ ve $B=0,8^\circ$ okunmuştur. Eşitlik (4.2) ve (4.3) kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucu ZnO'nun kristal büyüklüğü 16,54 nm; TiO_2 'nin kristal büyüklüğü ise 10,19 nm olarak hesaplanmıştır.

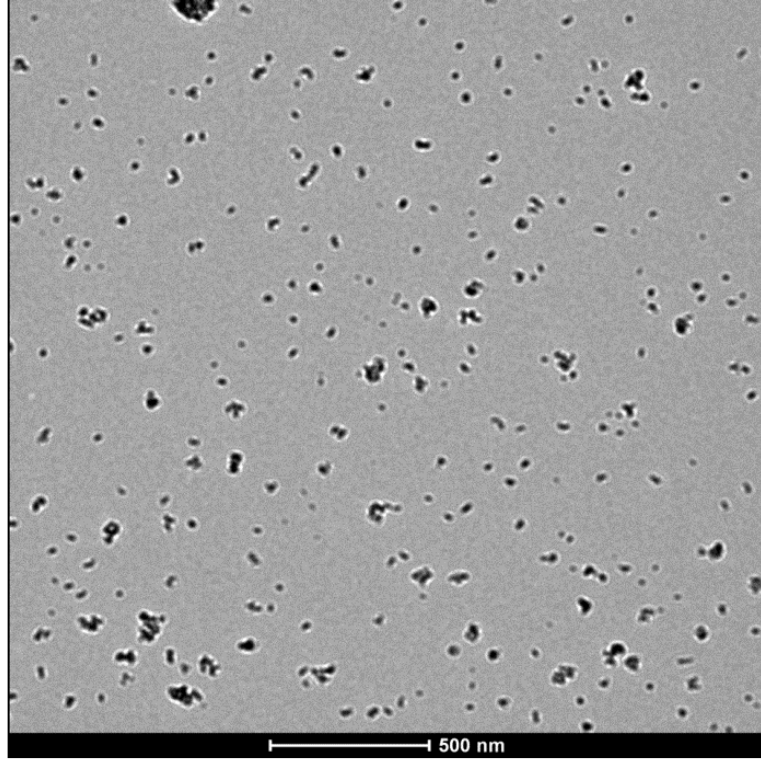
4.1.2 TEM görüntüleri

Şekilde ZnO nano parçacıklarının TEM görüntüleri verilmiştir. TEM görüntüleri incelendiğinde sentezlenen ZnO nano parçacıklarının tanecik boyutu 30-50 nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.3 ZnO nano parçacıklarının TEM görüntüsü

ZnO nano parçacıkları sentezlenirken çok sık karşılaşılan bir sorun olan topaklanmayı engellemek için yüzey aktif madde kullanılmıştır. TEM görüntülerine bakıldığında kayda değer ölçüde bir topaklanmanın olmadığı görülmektedir (Donar 2013).



Şekil 4.4 TiO₂ nano parçacıklarının TEM görüntüleri

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen TiO₂ nano parçacıklarının TEM görüntüleri şekilde görülmektedir. Sentezlenen nano parçacıklarının boyutu 15-25 nm arasındadır. Görüntülerde TiO₂ nano parçacıklarının küresel şekilde olduğu görülmektedir. Parçacıkların küresel şekilde olması da topaklanmayı engelleyen bir faktör olmuştur.

4.1.3 BET yüzey alanı

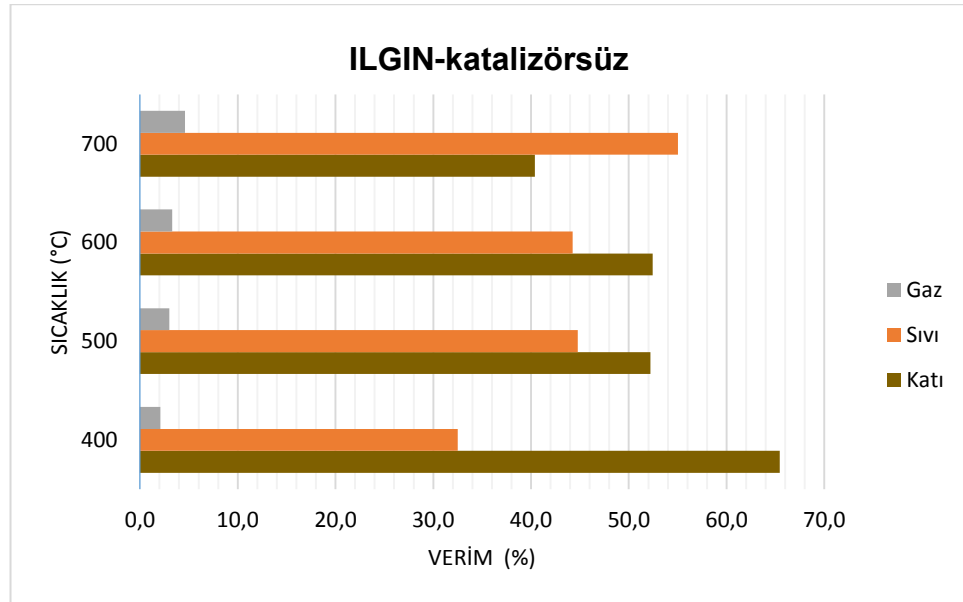
Katalitik etkiyi arttıran en önemli faktörlerden birisi de yüzey alanının artırılmasıdır. Gözenekliliğin artışı ile birlikte gözenekler içerisindeki aktif merkezler çoğalmakta ve bununla beraber katalitik etkinin de artması beklenmektedir. TiO₂ ve ZnO nano parçacıklarının yüzey alanları çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 TiO₂ ve ZnO nano parçacıklarının BET yüzey alanları

ZnO	TiO ₂
208,481 m ² /g	244,3 m ² /g

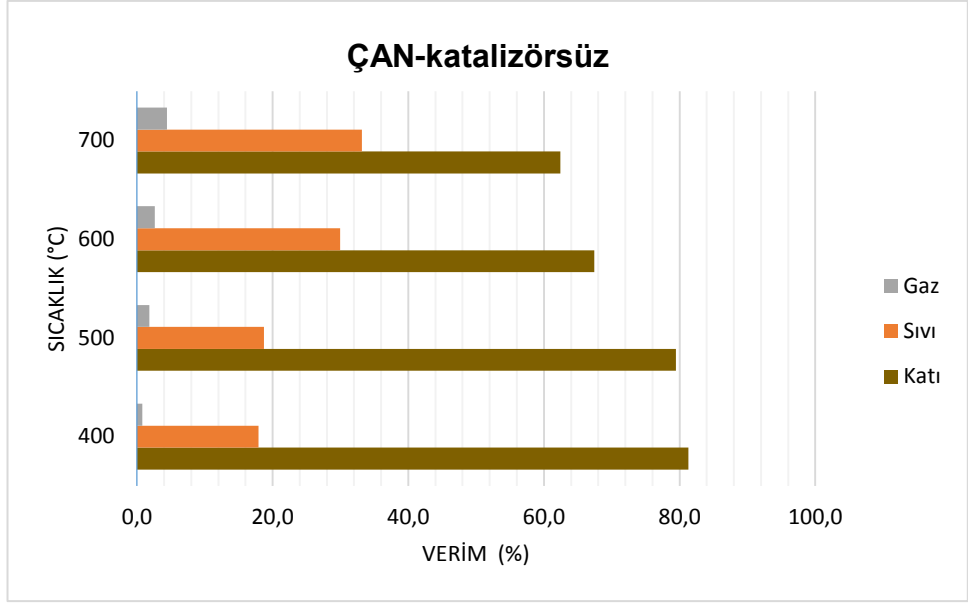
4.2 Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu

4.2.1 Sıcaklığın ürün verimi üzerine etkisi



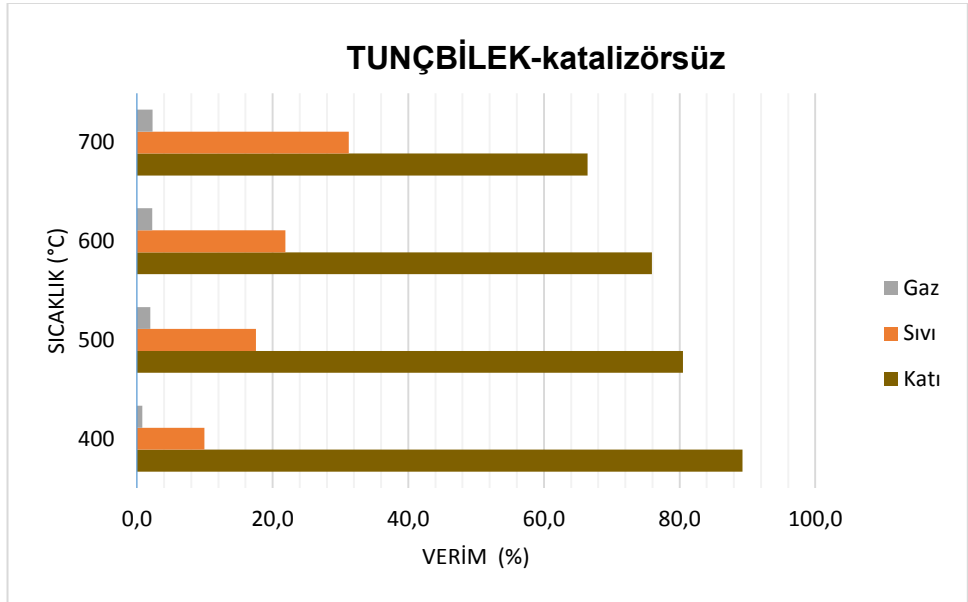
Şekil 4.5 Piroliz sıcaklığının Ilgın linyiti üzerine etkisi

Şekil 4.5’de Ilgın linyitinin katalizörsüz deney sonucunda elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünlerin verimleri verilmiştir. Deney sonuçları incelendiğinde artan sıcaklık ile birlikte katı verimi azalırken sıvı verimi ve gaz verimi artmaktadır (Liu vd.2017).



Şekil 4.6 Piroliz sıcaklığının Çan linyiti üzerine etkisi

Çan linyiti için yapılan deneyler içinde benzer sonuçlara varılmıştır en iyi gaz ve sıvı veriminin elde edildiği sıcaklık 700 °C olmuştur.



Şekil 4.7 Piroliz sıcaklığının Tunçbilek linyiti üzerine etkisi

Belirtilen sıcaklıklarda piroliz işlemine tabi tutulan Tunçbilek linyiti için en iyi gaz verimi 700 °C sıcaklıkta gözlenmiş olmasına rağmen 600 °C’de yapılan deney sonucu ile kıyaslandığında önemli bir fark gözlenmemiştir. Sıcaklık yükseldikçe katı verimi azalırken sıvı verimi artmıştır (Liu vd. 2017).

Bu sonuçlar doğrultusunda gaz ürün veriminin en yüksek olduğu sıcaklık olan 700 °C optimum sıcaklık seçilerek katalizör etkisinin incelendiği tüm deneyler için piroliz sıcaklığı 700 °C olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.2 700 °C’de katalizörsüz gerçekleştirilen deney sonuçları

	ILGIN	ÇAN	TUNÇBİLEK
Katı	40,4	62,4	66,4
Sıvı	55,6	34,3	31,2
Gaz	4,0	3,3	2,32
Toplam Dönüşüm	59,6	37,6	33,6

700 °C’de katalizörsüz yapılan piroliz deneylerinde üç linyit numunesi içinde sonuçlar çizelge 4.2’de gösterilmektedir. Sonuçlar karşılaştırıldığında linyit numuneleri içerisinde en yüksek gaz verimi Ilgın linyitinde gözlenmiştir.

4.2.2 Sürenin ürün verimi üzerindeki etkisi

Çizelge 4.3 Sürenin Ilgın ürün verimi üzerindeki etkisi

	30 dk	60 dk	90dk
Katı	40,4	38,6	39,0
Sıvı	55,6	57,8	58,4
Gaz	4,0	3,7	2,6
Toplam Dönüşüm	59,6	61,4	61,1

Piroliz süresinin gaz ürün verimine etkisini incelemek amacıyla en yüksek gaz veriminin elde edildiği Ilgın linyiti 30 dk, 60 dk ve 90 dk sürelerince katalizörsüz olarak piroliz edilmiştir. Deney sonuçlarında en iyi gaz veriminin elde edildiği süre 30 dk olmuş ve optimum koşul olarak belirlenmiştir.

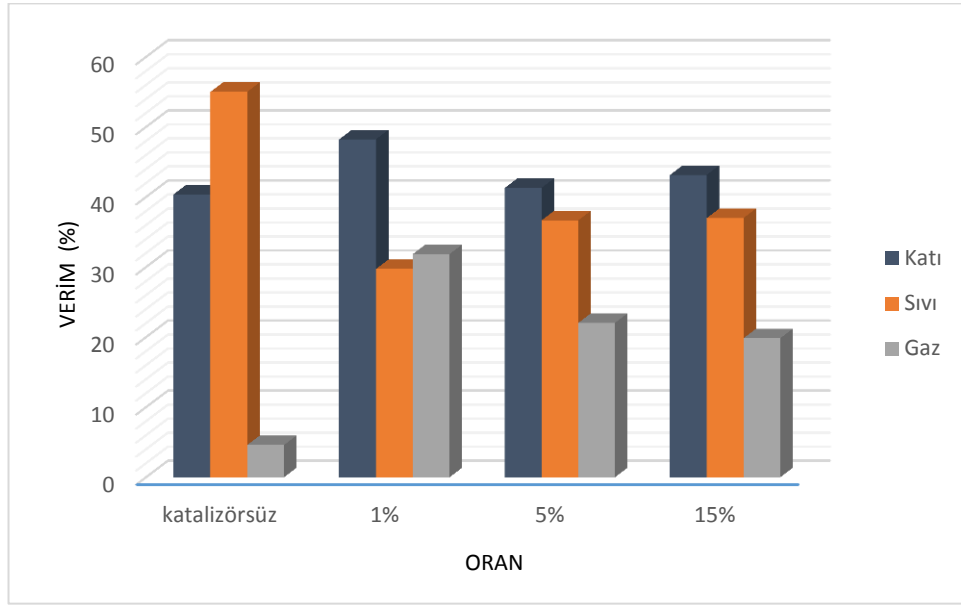
4.2.3 Katalizör miktarının ürün verimi üzerindeki etkisi

700 °C, 30 dk şartlarında farklı miktarlarda nano ZnO (%1, %5 ve %15) varlığında gerçekleştirilen deneyleri sonucunda elde edilen ürün verimleri çizelge 4.4'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.4 ZnO katalizör miktarının Ilgın ürün verimi üzerindeki etkisi

	%1 ZnO	%5 ZnO	%15 ZnO
Katı	48,2	41,3	43,2
Sıvı	29,7	36,7	37,0
Gaz	31,9	22,0	19,9
Toplam Dönüşüm	61,6	58,1	56,9

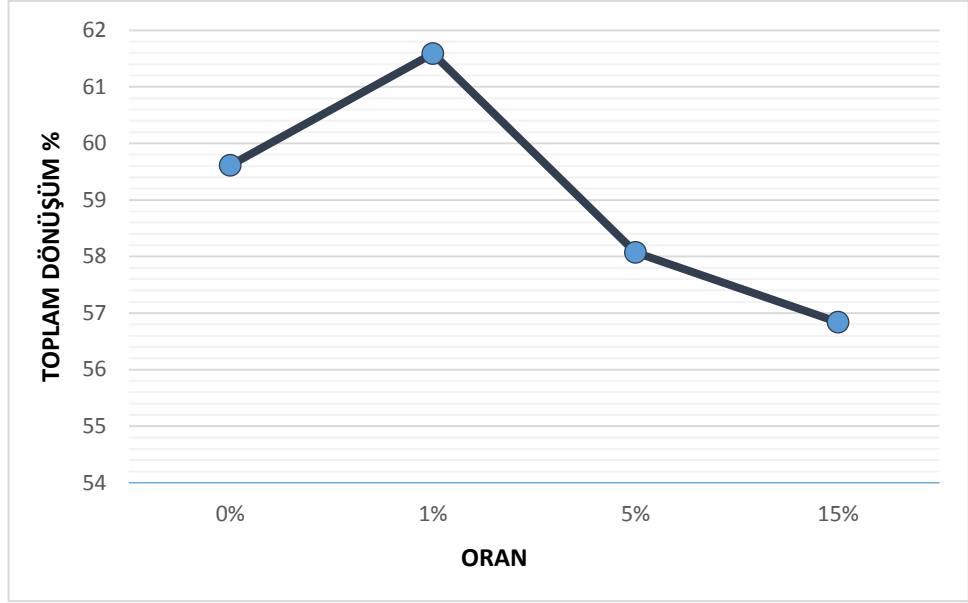
Farklı katalizör miktarlarıyla yapılan deney sonuçları incelendiğinde optimum sonuç olarak % 1 oranı belirlenmiştir. Deney verimleri ayrıntılı incelendiğinde % 1 oranındaki katalizör miktarı gaz ürün verimini açık bir şekilde arttırarak çalışmanın amacını destekleyici bir etkide bulunmuştur. Ayrıca sıvı verimlerine bakıldığında katalizör kullanımının sıvı verimini düşürdüğü sonucuna varılmıştır. Katalizör miktarının değişmesi ise sıvı veriminde belirgin bir fark yaratmamıştır.



Şekil 4.8 ZnO katalizör oranının ürün verimine etkisi (700 °C)

Şekil 4.8’de verilen sonuçlar ile katalizörsüz gerçekleştirilen deney sonuçları çizelge 4.2’deki verilerle karşılaştırıldığında tüm katalizör miktarlarındaki gaz verimlerinin katalizörsüz gaz verimine kıyasla daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır.

Sonuçlar toplam dönüşüm yüzdeleri açısından incelendiğinde en iyi dönüşüm yüzdesinin % 1 oranında ZnO kullanıldığında elde edildiği ortaya konmuştur. Katalizör miktarı arttırıldığında toplam dönüşüm oranı, katalizörsüz elde edilen dönüşüm oranından daha düşük çıkmıştır. Bu sonuç, çalışmanın ileride büyük ölçek proseslere uyarlanmasında miktar açısından büyük bir avantaj sağlayacağını göstermektedir.

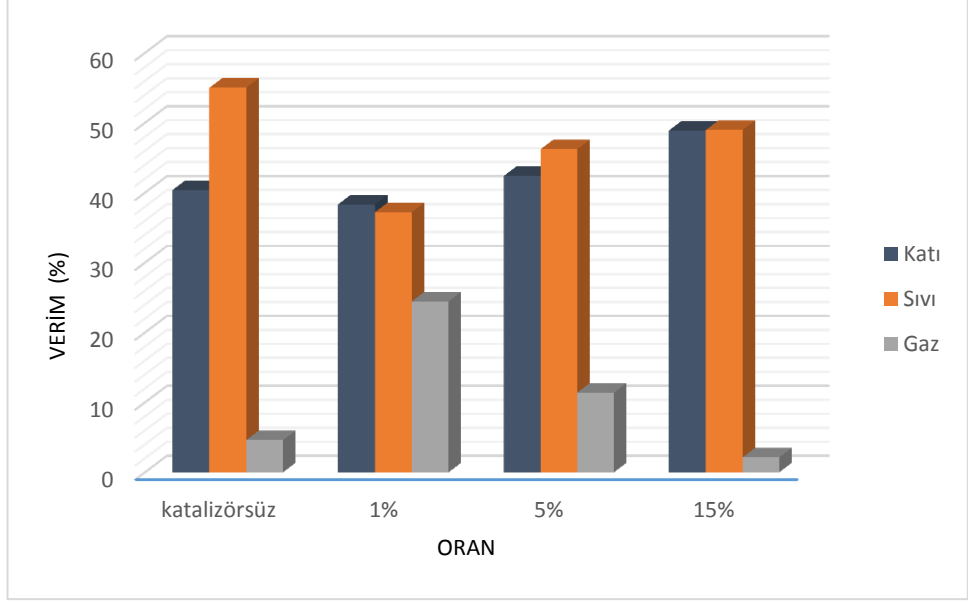


Şekil 4.9 ZnO katalizör oranının toplam dönüşüme etkisi

700 °C, 30 dk şartlarında farklı miktarlarda nano TiO₂ (% 1, % 5 ve % 15) varlığında gerçekleştirilen deneyleri sonucunda elde edilen ürün verimleri şekil 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.5 TiO₂ katalizör miktarının Ilgın ürün verimi üzerindeki etkisi

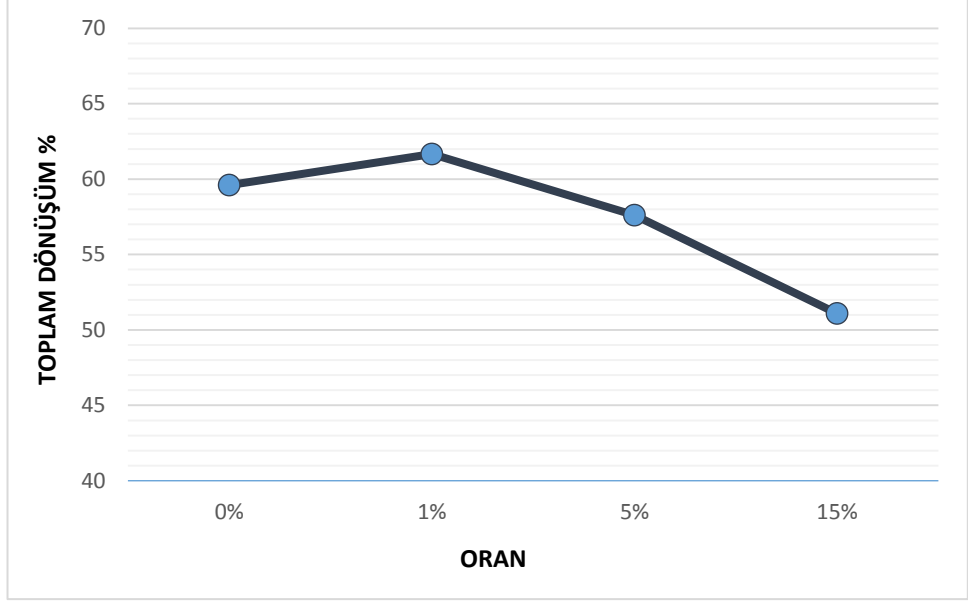
	%1 TiO ₂	%5 TiO ₂	%15 TiO ₂
Katı	38,3	42,4	48,9
Sıvı	37,2	46,2	49,0
Gaz	24,5	11,4	2,1
Toplam Dönüşüm (Sıvı+Gaz)	61,7	57,6	51,1



Şekil 4.10 TiO₂ katalizör oranının ürün verimine etkisi (700 °C)

Yapılan deneyler sonucunda nano TiO₂ varlığında gaz verimine en çok etki eden katalizör miktarının % 1 oranında katalizör kullanıldığında ortaya çıktığı gözlenmiştir. Katalizör miktarı arttıkça sıvı ürün verimi artarken gaz ürün verimi ve katı ürün verimi azalmıştır.

Toplam dönüşüm sonuçları göz önüne alındığında TiO₂'nin katalizörsüz gerçekleştirilen deney sonucundan çok bir farklanma yaratmadığı görülmüştür. Ancak katalizör miktarı arttıkça kayda değer bir fark olmasa da toplam dönüşümün azaldığı açıkça görülmektedir.



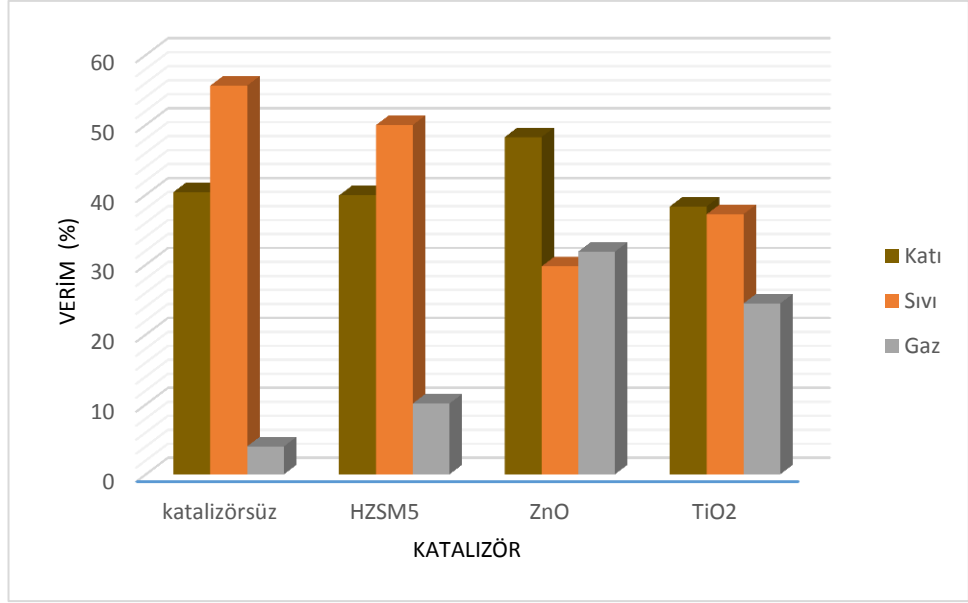
Şekil 4.11 TiO₂ katalizör oranının toplam dönüşüme etkisi

Nano ZnO katalizör sonuçlarında görüldüğü gibi TiO₂ miktarının artması toplam dönüşüm oranını katalizörsüz duruma kıyasla azaltmıştır. Ancak % 1 oranında en yüksek dönüşüm elde edilmiştir.

Gaz ürün verimi üzerine yapılan piroliz deneyi sonuçlarından yola çıkılarak tüm katalizörlü çalışmalar % 1 oranında gerçekleştirilmiştir.

4.2.4 Ürün verimleri

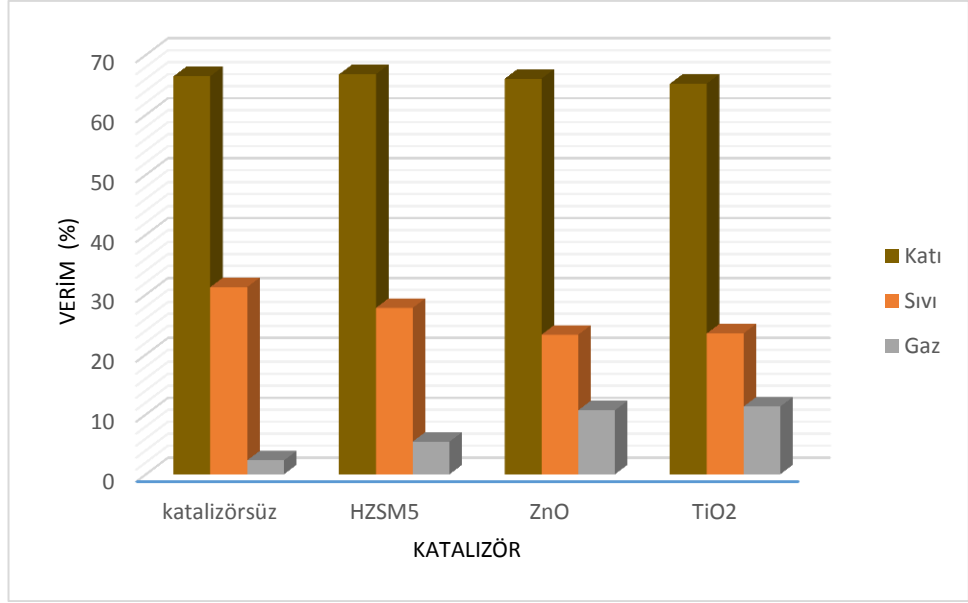
Optimum koşullar belirlendikten sonra üç linyit tipi içinde 700 °C, 30 dk ve % 1 katalizör miktarında piroliz deneyleri yapılmıştır. Sentezlenen nano katalizörlerin etkisini daha iyi ortaya koymak amacıyla literatürde çok çalışılan bir katalizör olan zeolit de aynı koşullarda piroliz deneylerinde kullanılmıştır. İlgün linyiti için yapılan katalizörlü deneylerin sonucu şekil 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.12 Katalizörlerin Ilgın linyiti ürün verimine etkisi (% 1 m/m)

% 1 oranında katalizörler varlığında gerçekleştirilen deneyler sonucunda bütün katalizörlerin gaz ürün verimini arttırdığı gözlemlenirken Ilgın linyiti için gaz ürün verimini en çok arttıran katalizör % 31,9'lık bir yüzdeyle nano ZnO katalizör olmuştur. TiO₂ nano katalizör ve zeolit katalizör de gaz verimini arttırmıştır ancak genel olarak bakıldığında en düşük etkiyi literatürde çok sık çalışılan zeolit katalizörü göstermiştir. Piroliz deneylerinde kullanılan katalizörlerin katı ürün verimine anlamlı bir etkisi olmamıştır. İçlerinden yalnızca ZnO katı ürün verimini artırıcı yönde etki göstermiştir. Katalizörlerin etkinlikleri sıvı ürün verimi açısından değerlendirildiğinde ise katalizörsüz elde edilen değere nazaran gittikçe azaldığı görülmüştür.

Tunçbilek linyiti için yapılan katalizörlü deneylerin sonucu şekil 4.13'de verilmiştir.

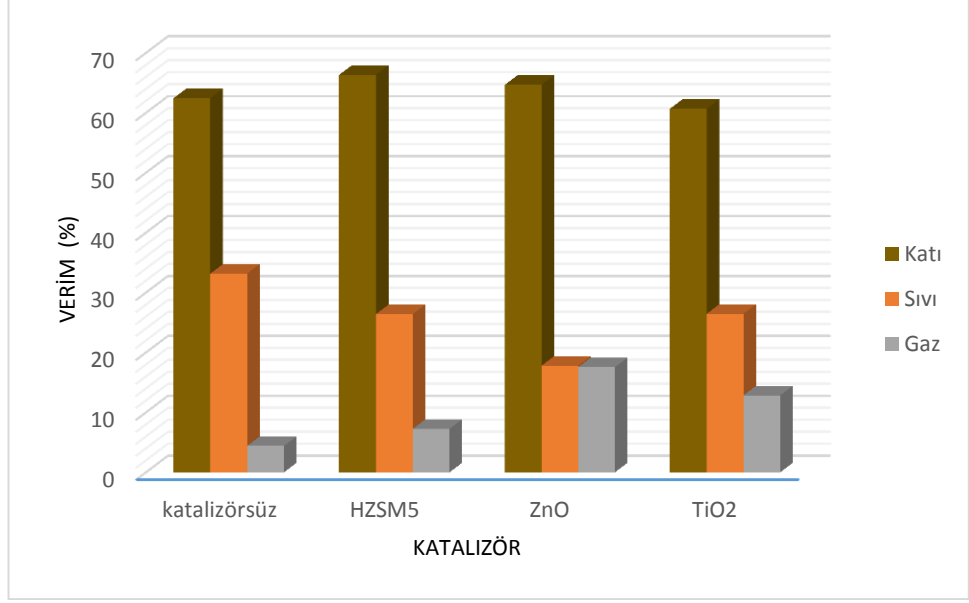


Şekil 4.13 Katalizörlerin Tunçbilek linyiti ürün verimine etkisi (% 1 m/m)

Tunçbilek linyiti için tüm katalizörlerin etkileri karşılaştırıldığında ZnO ve TiO₂ nano katalizörler gaz ürün verimini en çok arttıran katalizörler olup Tunçbilek linyitine neredeyse aynı oranda etki göstermişlerdir diğer taraftan zeolit katalizör, gaz ürün miktarında önemli bir değişiklik yaratmamıştır.

Kullanılan katalizörlerin katı ve sıvı verimi üzerine etkisi incelendiğinde ise katı ürün kararlı halini korurken sıvı ürün miktarı Iğın linyitinde olduğu gibi azalmıştır. Zeolit katalizörü, nano ZnO ve TiO₂ ile karşılaştırıldığında sıvı ürün verimini daha çok düşürmüştür.

Çan linyiti için yapılan katalizörlü deneylerin sonucu şekil 4.14’de verilmiştir.

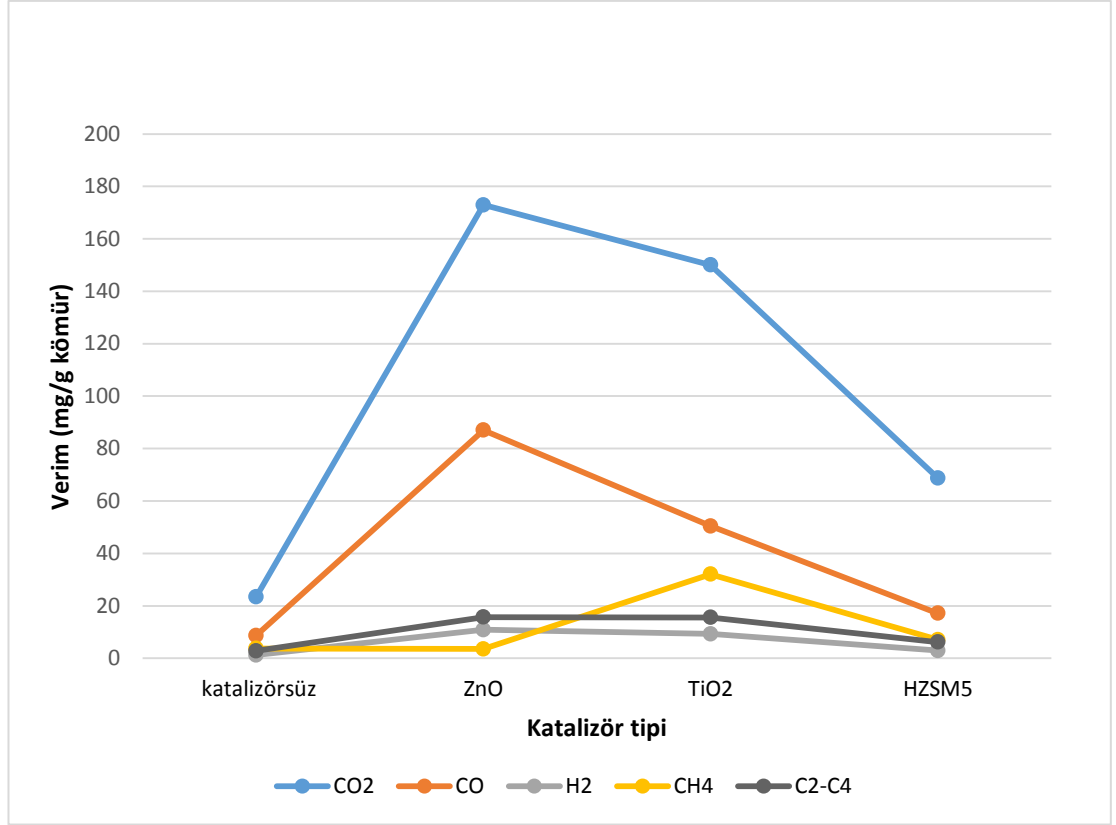


Şekil 4.14 Katalizörlerin Çan linyiti ürün verimine etkisi (% 1 m/m)

Son olarak katalizörlerin Çan linyiti için gaz ürün verimine etkisi incelendiğinde yine en etkin katalizörün % 17,6 bir oranla ZnO olduğu açıkça görülmektedir. Şekil 4.14’de görüldüğü gibi ZnO nano katalizör Çan linyitine (gaz ve sıvı verimi birlikte değerlendirildiğinde) dengeli bir etkide bulunmuştur. Ayrıca sonuçlara göre katalizörler katı ürün veriminde kayda değer bir değişim göstermezken sıvı ürün verimlerini düşürmüştür.

4.2.5 Gaz analizi sonuçları (μGC)

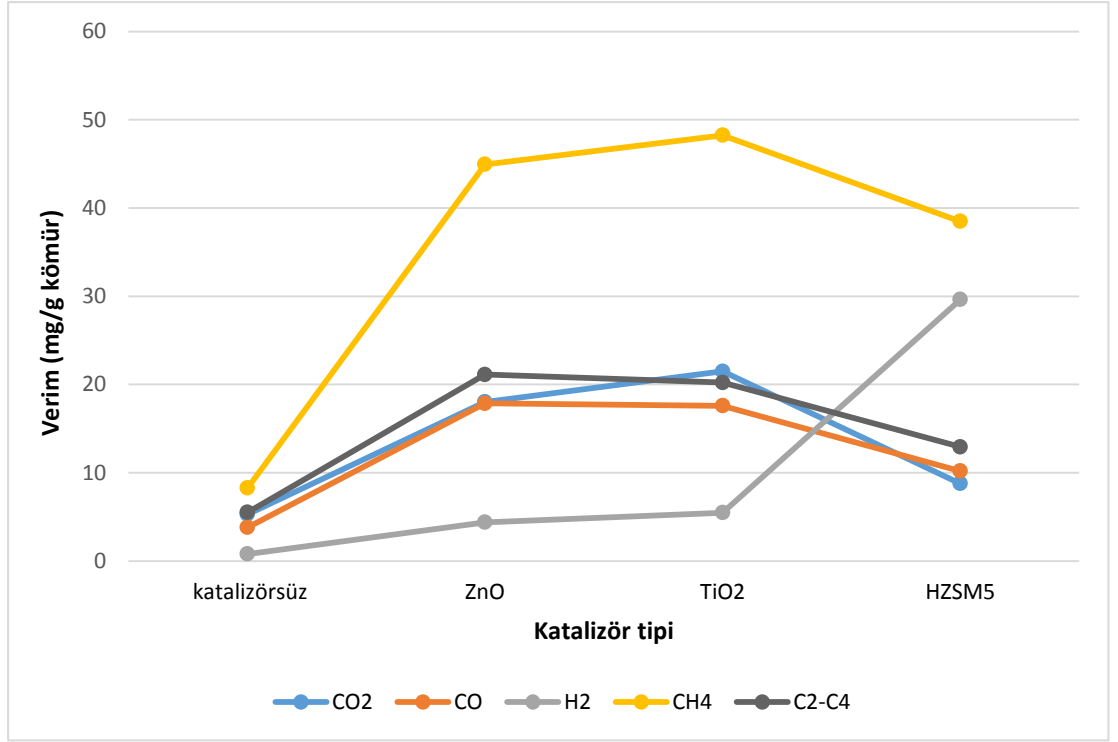
700 °C’de Ilgın linyiti için elde edilen gaz kompozisyonlarının mggaz/gkömür cinsinden analizi Şekil 4.15’de gösterilmiştir.



Şekil 4.15 700 °C’de Ilgın linyiti için elde edilen gaz bileşimi

Başta ZnO olmak üzere bütün katalizörler gaz bileşenlerini arttırmışlardır. Ancak en iyi etkiyi ürün verimlerinde de olduğu gibi ZnO nano katalizör göstermiştir. Ilgın linyiti için başlıca gaz bileşimini karbondioksit ve karbonmonoksit bileşenleri oluşturmaktadır. Bu başlıca bileşenleri en çok arttıran katalizör ZnO olurken TiO₂ ise metan miktarını kayda değer bir şekilde arttırmıştır. Ayrıca sonuçlar incelendiğinde zeolit katalizörün ZnO ve TiO₂ nano katalizörlere nazaran daha düşük bir performans ortaya koyduğu sonucuna varılmıştır.

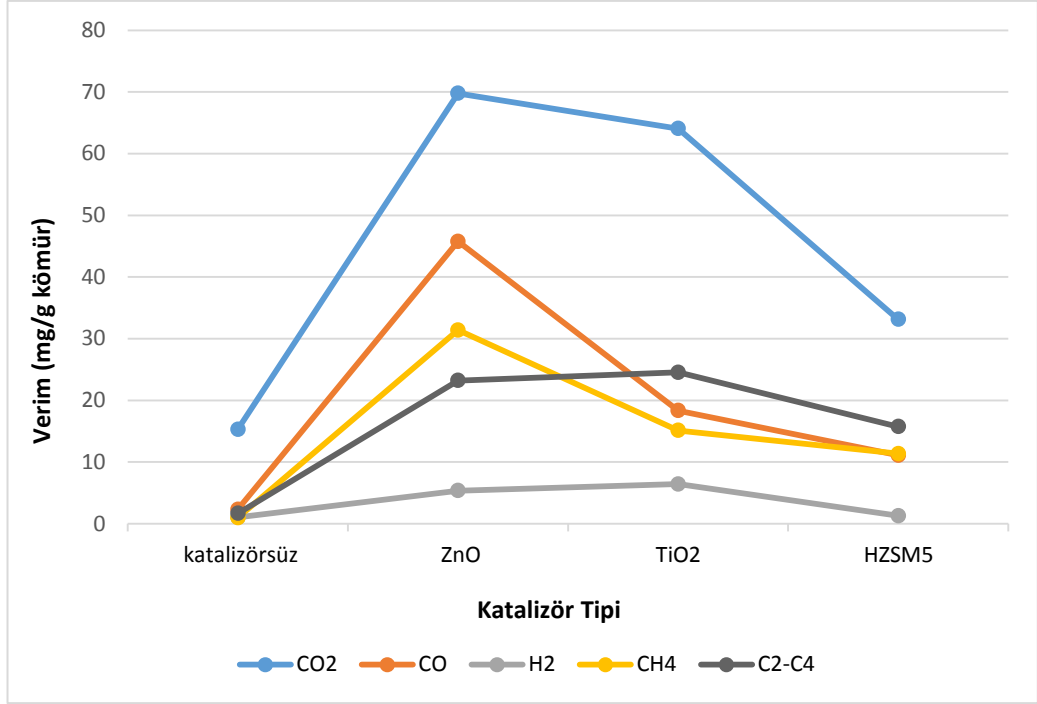
700 °C’de Tunçbilek linyiti için elde edilen gaz kompozisyonlarının mggaz/gkömür cinsinden analizi şekil 4.16’de gösterilmiştir.



Şekil 4.16 700 °C’de Tunçbilek linyiti için elde edilen gaz bileşimi

Katalizörsüz gerçekleştirilen deney sonuçları incelendiğinde Tunçbilek linyiti için başlıca gaz bileşimini metan, C2-C4 ve karbondioksitin oluşturduğu belirlenmiştir. Tunçbilek linyitinde gaz kompozisyonunun büyük bir kısmını oluşturan metan gazı nano TiO₂ varlığında daha da artırmıştır. Kullanılan bütün katalizörler her bir bileşenin miktarını artırmıştır fakat katalizörler içerisinde diğer linyit numunelerinde olduğu gibi yine en düşük etkiyi zeolit göstermiştir. Ayrıca Tunçbilek linyiti için hidrojen miktarını en çok arttıran katalizör zeolit olmuştur.

700 °C’de Çan linyiti için elde edilen gaz bileşimlerinin mggaz/gkömür cinsinden analizi şekil 4.17’de gösterilmiştir.



Şekil 4.17 700 °C’de Çan linyiti için elde edilen gaz bileşimi

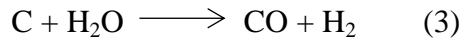
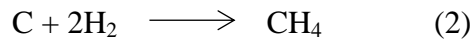
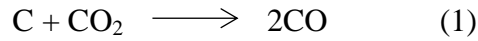
Çan linyiti için belirlenen başlıca gaz bileşimini karbondioksit olmuştur. Katalizör kullanılarak yapılan deney sonuçları incelendiğinde sonuçlar Tunçbilek linyitinin sonuçları ile paralellik göstermiştir. Linyitin gaz bileşiminin çoğunluğu karbondioksitten oluştuğu için katalizörler genel olarak karbondioksit bileşenini artırma eğilimi göstermiştir. Ancak zeolit, Tunçbilek linyitinde olduğu gibi hidrojen miktarını kayda değer bir biçimde arttırmamıştır. Kullanılan katalizörler içerisinde nano ZnO karbondioksit, karbonmonoksit ve metan miktarını anlamlı derecede arttıran katalizör olmuştur. Nano katalizörler ile karşılaştırıldığında zeolit katalizörü gaz bileşenlerinin miktarını arttırmada zayıf kalmıştır.

Karşılaştırma yapıldığında linyit numuneleri üzerinde en iyi katalitik etkiye sahip olan katalizörün ZnO nano katalizör olduğu sonucuna varılmıştır.

Bütün gaz analizi sonuçları (μGC) değerlendirilecek olursa sentezlenen nano metal oksit katalizörler gaz bileşenleri üzerinde karbondioksit miktarını azaltıcı karbonmonoksit, metan ve hidrojen miktarlarını arttırıcı etki göstermiştir. Bu

miktarlar her bir linyit numunesi ve katalizör tipi için farklı bir sonuç vermiştir. Örneğin, Çan linyiti için karbondioksit miktarı katalizör etkisi ile en çok artış gösteren bileşen olurken Tunçbilek linyiti için bu bileşen metan olmuştur.

Nano metal oksitlerin gaz bileşimine etkisi aşağıdaki mekanizmalar ile açıklanabilir (Serio vd. 1987);



(1) numaralı reaksiyonda linyit numunesinin yapısındaki karbon ile karbondioksit tepkimeye girerek karbonmonoksiti meydana getirmiştir. Bu sonuç gaz bileşim dağılımındaki karbondioksitin azalmasını açıklamaktadır.

(2) reaksiyonunda ise yapıdaki karbon ile hidrojen tepkimeye girerek piroliz sonrası elde edilen metanı oluşturmuştur.

(3) numaralı son reaksiyonda ortamdaki su ile karbon, karbonmonoksit ve hidrojeni meydana getirmiştir. Nano katalizör varlığında, gaz analizi sonucu elde edilen bileşim dağılımında gözlemlenen karbonmonoksit artışı bu şekilde açıklanabilir.

5. SONUÇLAR

Yapılan çalışmada ZnO ve TiO₂ nano metal oksit katalizörler hidrotermal yöntemle başarılı bir şekilde sentezlenerek piroliz deneylerinde kullanılmış ve karakterize edilmiştir.

XRD, TEM ve BET analiz yöntemleriyle karakterize edilen nano metal oksit katalizörlerin başarılı bir şekilde sentezlendiği XRD desenleri göz önüne alınarak kütüphane taraması ile desteklenmiştir. TEM sonuçları incelendiğinde hidrotermal yöntemle sentezlenen ZnO ve TiO₂ nano parçacık boyutunun 30-50 nm ve 15-25 nm aralığında olduğu saptanmıştır.

Katalizörsüz gerçekleştirilen düşük kaliteli linyit pirolizinde gaz ve sıvı veriminin en yüksek olduğu sıcaklık 700 °C olarak belirlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde sıcaklık arttıkça gaz ürün veriminde kayda değer bir artma görülmezken sıvı veriminde belirgin bir artış yaşanmıştır. Ancak katalizörlü gerçekleştirilen deneyler sonucunda gaz ürün verimi yaklaşık 10 kat artarken sıvı ürün verimi azalmıştır. Böylece katalizörün gaz ürün verimine etkisi daha net ortaya konulmuştur.

Sonuçlar incelendiğinde nano katalizörlerin en çok etki ettiği linyit numunesi Ilgın linyiti olmuştur. Katalizörsüz yapılan piroliz deneyi sonrasında gaz ürün verimi % 4 iken % 1 oranında ZnO nano katalizörü kullanıldığında gaz ürün verimi % 31,86 olmuştur.

Nano katalizörlerin olumlu etkisi gaz kompozisyonunu önemli ölçüde değiştirerek ve arttırarak da kendini göstermiştir.

ZnO ve TiO₂ nano katalizörler her bir linyitin gaz bileşimine farklı bir etkide bulunmuştur. Ilgın linyiti ile yapılan katalizörlü çalışmalarda karbondioksit ve karbonmonoksit miktarının katalizörsüz çalışmalara kıyasla büyük ölçüde arttığı

gözlemlenirken aynı katalizörler, Tunçbilek linyitinde metan miktarını Çan linyitinde ise karbondioksit miktarını arttırmıştır.

Çalışmalarda katalizör olarak kullanılan ZnO ve TiO₂ nano parçacıklarının linyit pirolizi sonrasında elde edilen ürünler üzerindeki katalitik etkileri karşılaştırıldığında ZnO nano katalizörünün katı, sıvı ve gaz verimini TiO₂ nano katalizörüne göre daha çok arttırdığı gözlemlenmiştir.

Optimum katalizör miktarını belirlemek amacıyla yapılan deneylerde en iyi sonucun % 1 oranında vermiştir. Bu sonuç laboratuvar ölçeğinde yapılan çalışmanın ileride büyük ölçek proseslerde uyarlanması açısından umut vadetmektedir.

Ayrıca katalizörsüz yapılan deneylerde sıvı ürün verimi gaz veriminden yüksek iken katalizörlü yapılan deneylerde sıvı ürün verimi her bir linyit numunesi için azalmıştır. Kullanılan nano katalizörler piroliz işlemi sonrasında oluşan artık kok miktarını anlamlı ölçüde değiştirmemiştir.

KAYNAKLAR

- Albright, L.F. and Marek, J.C. 1988. Mechanistic Model for Formation of Coke in Pyrolysis Units Producing Ethylene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 27(5), 755–759.
- Amin, M.N., Li, Y., Razzaq, R., Lu, X., Li, C. and Zhang, S. 2016. Pyrolysis of low rank coal by nickel based zeolite catalysts in the two-staged bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 118, 54–62.
- Anderson, L.L. 1982. Coal Pyrolysis. *Science And Technology*, 44(3), 587–597.
- Anonim. 2017. Maden Tetkik Arama, Linyit Rezervleri, Web Sitesi: <http://www.mta.gov.tr/v3.0/arastirmalar/komur-arama-arastirmalari>, Erişim Tarihi: 04.08.2017
- Anonim. 2015. Türkiye Kömür İşletmeler, Kömür Sektör Raporu,75, Ankara
- Appelt, J., Heschel, W. and Meyer, B. 2016. Catalytic pyrolysis of central German lignite in a semi-continuous rotary kiln - Performance of pulverized one-way ZSM-5 catalyst and ZSM-5-coated beads. *Fuel Processing Technology*, 144, 56–63.
- Ateş, H. 2015. Nano Parçacıklar ve Nano Teller. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 3(1), 437–442.
- Aydıncak, K.2012. Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemiyle Gerçek Ve Model Biyokütlelerden Karbon Nanoküre Sentezi Ve Karakterizasyonu,Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,101, Ankara.
- Ayla, H.S. 2000. Zonguldak kömürlerinin yüksek sıcaklık karbonizasyon ürünlerinin incelenmesi. *Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.*
- Basu, P. 2013. Pyrolysis. In *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction* (pp. 147–176).
- Canan, C. 2012. Titanya Metal Oksit Nano Malzemeler, *Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 190, Trakya*
- Ceylan, M. 2006. Linyit-Düşük Yoğunluklu Polietilen (DYPE) Karışımlarının Pirolizle Değerli Kimyasallara Dönüştürülmesi Ve Sonuçlara Deney Koşullarının Etkisi. *Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,71, Ankara.*
- Chen, Y. and He, R. 2011. Fragmentation and diffusion model for coal pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 90(1), 72–79.

- Choi, C. J., Tolochko, O. and Kim, B. K. 2002. Preparation of iron nanoparticles by chemical vapor condensation. *Materials Letters*, 56(3), 289–294.
- Çakal, G.O., Yücel, H. ve Gürüz, A. G. 2007. Physical and chemical properties of selected Turkish lignites and their pyrolysis and gasification rates determined by thermogravimetric analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80(1), 262–268.
- Çit, İ. 2007. Polimerlerin Kömür Pirolizine Etkisinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 107, Ankara.
- Ding, L., Zhou, Z., Dai, Z. and Yu, G. 2015. Effects of coal drying on the pyrolysis and in-situ gasification characteristics of lignite coals. *Applied Energy*, 155, 660–670.
- Donar, Y.O. 2013. Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Nano Metal Oksitlerin Model Biyokütle Olarak Selüloz Pirolizindeki Katalitik Etkisinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 125, Ankara.
- Dong, X.L., Choi, C.J. and Kim, B.K. 2002. Chemical synthesis of Co nanoparticles by chemical vapor condensation. *Scripta Materialia*, 47(12), 857–861.
- Duan, H., Wang, D. and Li, Y. 2015. Green chemistry for nanoparticle synthesis. *Chemical Society Reviews*, 44, 5778–5792.
- Esen, B. 2011. Hidrotermal Yöntemle Sentezlenen Nano Metal Oksitlerin Fotokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 73, Ankara.
- Gao, S., Zhao, J., Wang, Z., Wang, J., Fang, Y. and Huang, J. 2013. Effect of CO₂ on pyrolysis behaviors of lignite. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 41(3), 257–264.
- Gavalas, G.R. 1982. *Coal Science and Technology 4: Coal Pyrolysis (Vol. 4)*.
- Golanski, L., Guiot, A., Braganza, D. and Tardif, F. 2010. New method for the characterization of abrasion-induced nanoparticle release into air from nanomaterials. In *Nanotechnology 2010: Advanced Materials, CNTs, Particles, Films and Composites - 2010 NSTI Nanotechnology Conference and Expo, NSTI-Nanotech 2010*, 1, 720–723.
- Gürmen, S. ve Ebin, B. 2010. Nanopartiküller ve Üretim Yöntemleri - 1. İstanbul Teknik Üniversitesi, 31–38.
- Han, J., Wang, X., Yue, J., Gao, S. and Xu, G. 2014. Catalytic upgrading of coal pyrolysis tar over char-based catalysts. *Fuel Processing Technology*, 122, 98–106.
- He, Q., Wan, K., Hoadley, A., Yeasmin, H. and Miao, Z. 2015. TG-GC-MS study of volatile products from Shengli lignite pyrolysis. *Fuel*, 156(April), 121–128.

- Hench, L. L. and West, J. K. 1990. The sol-gel process. *Chemical Reviews*, 90(1), 33–72.
- Hu, J., Chen, Y., Qian, K., Yang, Z., Yang, H., Li, Y. and Chen, H. 2017. Evolution of char structure during mengdong coal pyrolysis: Influence of temperature and K_2CO_3 . *Fuel Processing Technology*, 159, 178–186.
- Hu, X. and Yu, J. C. 2008. Continuous aspect-ratio tuning and fine shape control of monodisperse $-Fe_2O_3$ nanocrystals by a programmed microwave-hydrothermal method. *Advanced Functional Materials*, 18(6), 880–887.
- Jia, X., Wang, Q., Han, L., Cheng, L., Fang, M., Luo, Z. and Cen, K. 2017. Sulfur transformation during the pyrolysis of coal with the addition of $CaSO_4$ in a fixed-bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 124, 319–326.
- Jin, L., Zhou, X., He, X. and Hu, H. 2013. Integrated coal pyrolysis with methane aromatization over Mo/HZSM-5 for improving tar yield. *Fuel*, 114, 187–190.
- Kammler, H.K., Mädler, L. and Pratsinis, S. E. 2001. Flame synthesis of nanoparticles. *Chem. Eng. Technol.*, 24(6), 583–596.
- Kan, T., Strezov, V. and Evans, T. J. 2016. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.
- Khatri, I., Soga, T., Jimbo, T., Adhikari, S., Aryal, H.R. and Umeno, M. 2009. Synthesis of single walled carbon nanotubes by ultrasonic spray pyrolysis method. *Diamond and Related Materials*, 18(2–3), 319–323.
- Kural, O. 1991. Linyit ve kullanım alanları. Kurtiş Matbaası, İstanbul.
- Levine, D.G., Schlosberg, R.H. and Silbernagel, B.G. 1982. Understanding the chemistry and physics of coal structure (A Review). *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 79(10), 3365–3370.
- Li, Y., Amin, M. N., Lu, X., Li, C., Ren, F. and Zhang, S. 2016. Pyrolysis and catalytic upgrading of low-rank coal using a $NiO/MgO/Al_2O_3$ catalyst. *Chemical Engineering Science*, 155, 194–200.
- Lima, I. M., Boateng, A.A. and Klasson, K.T. 2009. Pyrolysis of broiler manure: Char and product gas characterization. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 48(3), 1292–1297.
- Liu, P., Zhang, D., Wang, L., Zhou, Y., Pan, T. and Lu, X. 2016. The structure and pyrolysis product distribution of lignite from different sedimentary environment. *Applied Energy*, 163, 254–262.

- Liu, Q., Hu, H., Zhou, Q., Zhu, S. and Chen, G. 2004. Effect of inorganic matter on reactivity and kinetics of coal pyrolysis. *Fuel*, 83(6), 713–718.
- Liu, T.L., Cao, J.P., Zhao, X.Y., Wang, J.X., Ren, X.Y., Fan, X. and Wei, X. Y. 2017. In situ upgrading of Shengli lignite pyrolysis vapors over metal-loaded HZSM-5 catalyst. *Fuel Processing Technology*, 160, 19–26.
- Maynard, R.L. 2012. Nano-technology and nano-toxicology. *Emerging Health Threats Journal*, 5(1).
- Pişkin, S. 1990. Kömürün fiziksel ve kimyasal özellikleri, kömür kimyası ve teknolojisi, Kural, O. (ed.), İstanbul.
- Serio, M.A., Hamblen, D.G., Markham, J.R. and Solomon, P.R. 1987. Kinetics of Volatile Product Evolution in Coal Pyrolysis : Experiment and Theory. *Energy & Fuels*, 1(21), 138–152.
- Shirazi, L., Jamshidi, E. and Ghasemi, M.R. 2008. The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size. *Crystal Research and Technology*, 43(12), 1300–1306.
- Solomon, P.R., Hamblen, D.G., Carangelo, R.M., Serio, M.A. and Deshpande, G.V. 1987. General Model of Coal Devolatilization. *ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints*, 32(3), 83–98.
- Sui, Y.C., Skomski, R., Sorge, K.D. and Sellmyer, D.J. 2004. Magnetic nanotubes produced by hydrogen reduction. In *Journal of Applied Physics* (Vol. 95, pp. 7151–7153).
- Vassilev, S.V., Kitano, K. and Vassileva, C.G. 1996. Some relationships between coal rank and chemical and mineral composition. *Fuel*, 75(13), 1537–1542.
- Vijaya Kumar, R., Diamant, Y. and Gedanken, A. 2000. Sonochemical synthesis and characterization of nanometer-size transition metal oxides from metal acetates. *Chemistry of Materials*, 12(8), 2301–2305.
- Wang, P., Jin, L., Liu, J., Zhu, S. and Hu, H. 2013. Analysis of coal tar derived from pyrolysis at different atmospheres. *Fuel*, 104, 14–21.
- Ward, D. and Ko, E.I. 1995. Preparing Catalytic Materials by the Sol-Gel Method. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34(2), 421–433.
- Ward, M.B., Brydson, R. and Cochrane, R.F. 2006. Mn nanoparticles produced by inert gas condensation. *Journal of Physics: Conference Series*, 26, 296–299.
- Wiser, W.H., Anderson, L.L., Qader, S.A. and Hill, G.R. 2007. Kinetic relationship of coal hydrogenation, pyrolysis and dissolution. *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, 21(3), 82–86.

- Xu, Y., Zhang, Y., Wang, Y., Zhang, G. and Chen, L. 2013. Gas evolution characteristics of lignite during low-temperature pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 625–631.
- Yan, L.J., Bai, Y.H., Kong, X.J. and Li, F. 2016. Effects of alkali and alkaline earth metals on the formation of light aromatic hydrocarbons during coal pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 122, 169–174.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Selva BİLGE

Doğum Yeri : ANKARA

Doğum Tarihi : 23.09.1991

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Prof. Dr. Şevket Raşit Hatipoğlu Lisesi (2010)

Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (2015)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı
(Eylül 2015 –Ağustos 2017)