



## Determination of liquefaction mechanisms of Zonguldak, Soma and Beypazarı coals using discrete time models

Emir Hüseyin Şimşek<sup>1\*</sup>, Fatih Güleç<sup>2</sup>, Hakan Kavuştu<sup>1</sup>, Ali Karaduman<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, Ankara University, Ankara, 06100, Turkey

<sup>2</sup>Department of Chemical Engineering, University of Nottingham, Nottingham, NG7 2TU, UK

### Highlights:

- Determination of liquefaction mechanisms of Zonguldak, Soma and Beypazarı coals
- Effectiveness of reversible reaction steps on coal liquefaction mechanisms
- Investigation of the compatibility of the proposed mechanisms with experimental data using Kalman filter

### Keywords:

- Liquefaction mechanism
- Kinetic
- Microwave heating
- Discrete-time models
- Kalman filter

### Article Info:

Research Article

Received: 08.05.2017

Accepted: 07.12.2017

### DOI:

10.17341/gazimmfd.416464

### Acknowledgement:

### Correspondence:

Author: Emir H. Şimşek  
e-mail: simsek@eng.ankara.edu.tr  
phone: +90 535 417 1282

### Graphical/Tabular Abstract

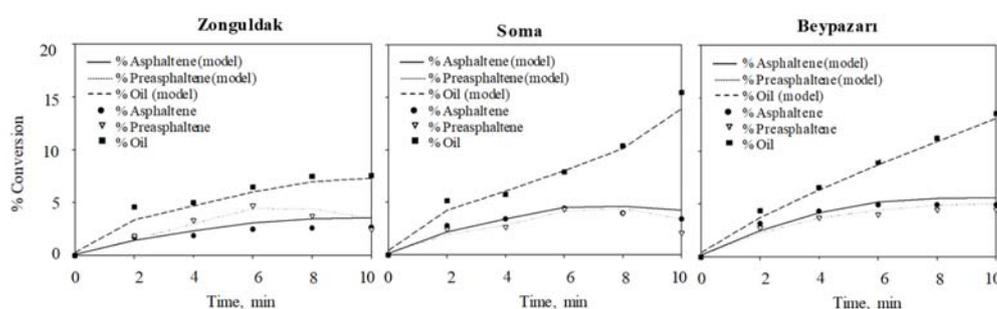


Figure A. Comparison of kinetic Model-4 with experimental data for coals; Zonguldak, Soma and Beypazarı

### Theory and Methods:

Four different liquefaction mechanisms having reversible and irreversible reaction steps have been suggested for the liquefaction of Zonguldak, Soma, and Beypazarı coals in tetralin having a ratio of 8/1 Tetralin(S)/Coal(C) using microwave power. Compliance of the proposed mechanisms have been determined by forming first order linear discrete time models with the experimental data and reaction rate constant have been calculated with a program written in MATLAB with the use of Kalman filter.

**Purpose:** The aim of this study is to identify the liquefaction mechanism of Zonguldak, Soma, and Beypazarı coal using discrete time models.

### Results:

The Model-1 involving the subsequent formation of preasphaltene, asphaltene, and oil from a reactive fraction of the parent coal in reversible steps has not fitted with experimental data and this discrepancy is more prevalent in oils and preasphaltenes. On the contrary of the first model, Model-2 and Model-3 suggesting the formation of preasphaltenes, asphaltenes and oils from directly reactive coals in a group of parallel reactions have a better fitting with experimental data. Model-4 demonstrating reversible liquefaction steps shows the best fit between the experimental data and the model. Moreover, the increase in the production of oils reveals that the oils have continued to produce from coal. The presence of reversible reactions in the liquefaction mechanism can result from the solvent not being able to transfer enough hydrogen to the free radicals. The increase in the yield of the oils during the liquefaction process can be explained by the stabilisation of free radicals by hydrogen shuttling from hydrogen rich hydrocarbons, which are found in coal liquefaction, instead of hydrogen donor solvent.

### Conclusion:

In nutshell, the best fit for these coals was obtained with the model having both reversible; coal  $\leftrightarrow$  preasphaltene, coal  $\leftrightarrow$  oil, preasphaltene  $\leftrightarrow$  oil, and irreversible; coal  $\rightarrow$  asphaltene, asphaltene  $\rightarrow$  preasphaltene, oil  $\rightarrow$  asphaltene reaction steps. Additionally, the reaction rate constants from coal to oils are at least twice time higher than that from coal to asphaltene and from coal to preasphaltene for Zonguldak, Soma, and Beypazarı coals. As a result, it has been determined that not only the irreversible reaction steps but also the reversible reaction steps are important in coal liquefaction studies.



## Kesikli zaman modelleri kullanılarak Zonguldak, Soma ve Beypazarı kömürlerinin sıvılaştırma mekanizmalarının belirlenmesi

Emir Hüseyin Şimşek<sup>1\*</sup>, Fatih Güleç<sup>2</sup>, Hakan Kavuştu<sup>1</sup>, Ali Karaduman<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği, Ankara, 06100, Türkiye

<sup>2</sup>Nottingham Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği, Nottingham, NG7 2TU, Birleşik Krallık

### Ö N E Ç İ K A N L A R

- Zonguldak, Soma ve Beypazarı kömürlerinin sıvılaştırma mekanizmalarının belirlenmesi
- Tersinir tepkime basamaklarının kömür sıvılaştırma mekanizmalarındaki etkinliği
- Önerilen mekanizmaların Kalman filtresi kullanılarak deneysel verilerle uyumluluğunun araştırılması

#### Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi  
Geliş: 08.05.2017  
Kabul: 07.12.2017

#### DOI:

10.17341/gazimmfd.416464

#### Anahtar Kelimeler:

Sıvılaştırma mekanizması,  
kinetik,  
mikrodalga ısıtma,  
kesikli zaman modelleri,  
kalman filtresi

#### ÖZET

Kömür sıvılaştırması, kömürün daha etkili bir şekilde kullanılması için avantajlı yaklaşımlardan biridir. İlk çalışma 1950'lerde yapılmasına rağmen, kömür sıvılaştırmasının kinetik ve mekanizma çalışmaları ile ilgili büyük oranda literatür eksikliği vardır. Bu çalışmada Zonguldak, Soma ve Beypazarı kömürleri için tersinir ve tersinmez tepkime basamakları içeren dört farklı sıvılaştırma mekanizması önerilmiştir. Dahası mekanizmaların birinci mertebeden lineer kesikli modelleri oluşturularak önerilen mekanizmaların deneysel verilerle uyumluluğu incelenmiştir. Ek olarak, önerilen mekanizmaların tepkime hızı sabitleri, Kalman filtresi kullanılarak hesaplanmıştır. Kömürlerin sıvılaştırılmasında en uygun mekanizmanın belirlenmesi için deneysel veriler ile modellerden hesaplanan değerlerin kareleri farklarının toplamına bakılmıştır. Çalışmanın sonuçları, Zonguldak, Soma ve Beypazarı kömürleri için, kömür den yağlara tepkime hız sabitlerinin kömürden preasfaltene ve kömürden asfaltene tepkime hız sabitlerinden en az iki kat daha yüksek olduğu ortaya koymaktadır. Bunun yanında, paralel ve tersinir basamaklar içeren modellerin deneysel verilere daha iyi uyum sağladığı gözlemlenmiştir. Bu kömürler için en iyi uyum, hem tersinir; kömür↔preasfaltene, kömür↔yağ ve preasfaltene↔yağ, hem de tersinmez; kömür→asfaltene, asfaltene→preasfaltene ve yağ→asfaltene, basamaklar içeren modelde gözlemlenmiştir. Sonuç olarak sadece tersinmez tepkime basamaklarının değil tersinir tepkime basamaklarının da kömür sıvılaştırma çalışmalarında önemli rol oynadığı olduğu belirlenmiştir.

## Determination of liquefaction mechanisms of Zonguldak, Soma and Beypazarı coals using discrete time models

### H I G H L I G H T S

- Determination of liquefaction mechanisms of Zonguldak, Soma and Beypazarı coals
- Effectiveness of reversible reaction steps on coal liquefaction mechanisms
- Investigation of the compatibility of the proposed mechanisms with experimental data using Kalman filter

#### Article Info

Research Article  
Received: 08.05.2017  
Accepted: 07.12.2017

#### DOI:

10.17341/gazimmfd.416464

#### Keywords:

Liquefaction mechanism,  
kinetic,  
microwave heating,  
discrete-time models,  
kalman filter

#### ABSTRACT

Coal liquefaction is one of the most advantageous approaches for effective utilisation of coal. Despite the fact that the first study has been done the 1950s, there is a great lack of literature on the kinetic and mechanism studies of coal liquefaction. In this study, four different liquefaction mechanisms including reversible and irreversible reaction steps were proposed and tested for Zonguldak, Soma and Beypazarı coals. Moreover, the suitability of the proposed mechanisms was determined by forming first order linear Discrete-time models with the experimental data. In addition, the reaction rate constants of proposed mechanisms were calculated using Kalman filter. The sum of the squared differences of the values calculated from the experimental data and the models was used to determine the most appropriate mechanism for liquefaction of the coals. The results of the study show that for Zonguldak, Soma, and Beypazarı coals, the reaction rate constants from coal to oils are at least twice higher than that from coal to asphaltene and from coal to preasphaltene. In addition, models having parallel and reversible steps have been observed to better fit with the experimental data. The best fit for these coals was obtained with the model having both reversible; coal↔preasphaltene, coal↔oil, preasphaltene↔oil, and irreversible; coal→asphaltene, asphaltene→preasphaltene, oil→asphaltene reaction steps. As a result, it has been determined that not only the irreversible reaction steps but also the reversible reaction steps are important in coal liquefaction studies.

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: simsek@eng.ankara.edu.tr, fatih.gulec@nottingham.ac.uk, hkavustu@gmail.com, karaduman@ankara.edu.tr / Tel: +90 535 417 1282

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Kömür, enerji endüstrisinde kullanılan en önemli yakıt kaynaklarından biri olarak bilinmektedir. Ayrıca, enerji sektörünün [1] yanı sıra, aktif karbon [2], tarımsal gübre [3] ve kimyasal üretimi [4] gibi çeşitli endüstrilerde de geniş uygulama alanı bulunmaktadır. Dünyada belirlenen kömür rezervlerinin diğer karbonlu yakıt kaynaklarına göre çok daha fazla olması, bilim insanlarını temiz kömür teknolojileri konusunda araştırma yapmaya itmektedir. Kömür sıvılaştırma teknolojisi, kömürün etkili bir şekilde kullanılması için en avantajlı yaklaşımlardan biridir [5]. Kömürün sıvılaştırılması üç temel basamakta gerçekleşmektedir. Öncelikle ekstrakte edilebilir maddelerin kömürden ekstraksiyonu, daha sonra büyük moleküllerin daha küçük moleküllere parçalanması ve son olarak elde edilen serbest radikallerin hidrojen ile stabilize edilmesidir [6-8]. Farklı coğrafi bölgelerde bulunan kömürlerin (Türk kömürleri [9-11], Çin kömürleri [12-13]) sıvılaşmasıyla organik kimyasalların üretimi yıllardır incelenmektedir.

Kömür sıvılaştırma işlemi genel olarak hidrojen verici bir ortamda gerçekleştiği için sıvılaştırma işlemi çok sayıda bağımsız kimyasal reaksiyon ile ilerlemektedir. Bunun sonucu olarak çok sayıda aktif ve in-aktif türler meydana gelmektedir. Aktif türlerin ya da serbest radikallerin kaderi, çoğunlukla onları çevreleyen çözücü moleküllerinin doğasına bağlıdır. Çözücü moleküller vasıtasıyla aktif türlerin veya serbest radikallerin stabilize edilmesi, reaksiyonun verimini ve mekanizmasını önemli ölçüde etkilemektedir. Bu sebeple son yıllarda çalışmalar daha çok kömürün kompleks yapısını anlamak ve sıvılaştırma mekanizmasına değişkenlerin etkisini inceleme üzerine yoğunlaşmış durumdadır. Şimşek vd. [14] kalman filtresi kullanılarak Türk kömürlerinin mikrodalga enerjisi ile sıvılaşması esnasındaki mekanizmaları incelemiştir. Bir diğer taraftan, Teksas linyitinin kimyasal yapısı hidrojen verici bir çözücü ortamında Philip ve Anthony [15] tarafından incelenmiştir. Kömür çeşitliliği bakımından zengin olan Türkiye’de, Ceylan ve Olcay [16] yapmış oldukları çalışmada Türk linyitlerinin hidrojen verici ve inert azot ortamında sıvılaştırma karakteristiklerini incelemiştir. Kömür sıvılaştırılmasının kömürün karakteristiğine bağımlılığı Youtcheff ve Given [17] tarafından incelenmiştir. Buna ek olarak linyit kömürlerinin sıvılaşmasında reaktör tasarımının ve kalma süresinin etkisi Cassidy vd. [18, 19] tarafından incelenmiştir. Son yıllarda CO<sub>2</sub> salınımının azaltılması konusunda yapılan çalışmalarda, kömür sıvılaştırılmasının düşük karbon teknolojileri çalışmalarındaki etkisi Zhou vd [20] tarafından incelenmiştir. Laboratuvar çalışmalarında kullanılan çeşitli çözücüler arasında, tetralin en çok tercih edilen hidrojen verici çözücülerden biri olmuştur [21, 22].

Kömür sıvılaştırılmasında kinetik mekanizmaların, reaksiyon sürelerinin ve ekonomik koşulların tanımlanması, proses optimizasyonu ve reaktör tasarımı için büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle, kömür sıvılaştırma ile ilgili kinetik

çalışmalar, kömürün etkin kullanımı açısından büyük önem arz etmektedir. Çok sayıda kimyasal maddenin oluşması nedeniyle, kömür sıvılaştırması mekanizma ve kinetik çalışmalarında genel olarak kömürün benzer karakteristik özellik gösteren asfalten, preasfalten ve yağ gibi ürünlere tepkimesi temel alınmaktadır. Literatürde çeşitli kömür türlerinin sıvılaştırılması ile ilgili farklı mekanistik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Kömür hidrojenasyonu esnasındaki sıvılaştırma mekanizmaları [23] ve kinetikleri [24] Waller vd. tarafından incelenmiştir. Kömürün hidrojensasyonu Liebenberg ve Potgieter [25] tarafından katalizörsüz, Shui vd. [26] tarafından katalizörlü ortamda incelenmiştir. Yüksek basıncın kömürün hidrojensasyonuna etkisi Yoshida vd. [27] tarafından incelenmiştir. Hidrojen verici bir çözücü ortamında kömürün sıvılaştırma mekanizmaları Squires [28], Cronauer vd. [29] ve Gioia ve Murena [30] tarafından incelenmiştir. Kömürün sıvılaşmasında sıcaklığın etkisi Abichandani vd. [31], ve Li vd. [32] tarafından incelenmiştir. Yapılan bu çalışmalarda farklı kömür türleri ve deney koşulları, önerilen sıvılaştırma modellerinin geliştirilmesini ve sonuçların karşılaştırılması oldukça güçleştirmektedir [33].

Liebenberg ve Potgieter tarafından 1973 yılında kömür sıvılaştırılması için tersinmez bir grup reaksiyon mekanizması önerilmiştir [25]. Yapılan çalışmada kömürden asfalten ve ağır yağlara şeklinde iki paralel reaksiyon ve kömürden asfalten sonra asfaltenden de ağır yağlara şeklinde bir seri reaksiyon önerilmiştir. Bugün de hala geçerliliğini koruyan bu seri reaksiyon mekanizması 1950’li yıllarda Waller vd. tarafından da önerilmiştir [23, 24]. 1978 yılında Squires [28] çok daha kapsamlı ve kompleks bir sıvılaştırma mekanizması ile kömür sıvılaştırma çalışmalarını bir adım ileriye taşımıştır. Squires’in önerdiği modelde, kömürden asfaltenlere, preasfaltenlere, yağlara ve atıklara şeklinde dört paralel reaksiyon devamında asfalten, preasfalten ve yağdan ürünlere şeklinde kompleks bir mekanizma bulunmaktadır. Shalabi vd. [34], kömürden ürünlere olan paralel reaksiyona ek olarak ürünlerin de kendi aralarında dönüşüm gerçekleştirdiği tersinmez bir grup reaksiyon önermiştir. Cronauer vd. [29] alt-bitümlü kömürün preasfaltenlere, asfaltenlere, yağlara ve gazlara termal sıvılaştırılması üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Shalabi vd. yapmış olduğu çalışmaya ek olarak, Cronauer vd. gaz ürünleri de paralel bir reaksiyonla mekanizmaya eklemiştir. Daha önceki çalışmalarda olduğu gibi bu çalışmada da tepkimeler tersinmez ve birinci mertebe kabul edilmiştir. Gioia ve Murena [30] 1988 yılında, kesikli bir reaktörde kömürün hidro-sıvılaştırılmasını incelemiştir. Çalışmada modelden elde edilen analitik denklemlerin kömürün hidro-sıvılaştırılmasından elde edilen deneysel verilerle uyumluluğu ortaya konulmuştur.

Şimşek vd. [11], altı değişik Türk kömürünün tetralin varlığında mikrodalga ısıtma ile sıvılaştırılması için beş farklı mekanizma önermişlerdir. Modeller, tersinmez ve birinci mertebeden olduğu kabul edilmiş, ürün olarak preasfalten, asfalten ve yağ önerilmiştir. Çalışmada,

deneySEL veriler ile model verileri karşılaştırılmış, kömürden preasfalten, asfalten ve yağların paralel olarak üretilebildiği model, daha yüksek karbon içeriğine sahip kömürler için en uyumlu model olarak belirtilmiştir. Bunun aksine kömürden direk yağlara ve kömürden preasfalten-asfalten ve sonra yağlara şeklinde ilerleyen diğer model düşük karbon içerikli kömürler için daha yüksek uyumluluk gösterdiği belirtilmiştir. Li vd. [32], Shenhua kömürünün sıvılaştırma kinetiğini incelemişlerdir. Bu çalışmada, kömürden preasfalten + asfaltene ve kömürden yağ + gazlara şeklinde iki paralel ve kömürden önce preasfalten + asfaltene sonra yağ + gazlara şeklinde bir seri reaksiyondan oluşan bir mekanizma önermişlerdir. Hesaplanan reaksiyon hız sabitleri, modelin sıcaklık artışı ve izotermal sıcaklıklarda kabul edilebilir olduğunu göstermiştir. Preasfalten + asfaltenden yağ + gazlara olan reaksiyon basamağı kömür sıvılaştırması için hız sınırlayıcı basamak olduğunu ileri sürmüşlerdir. Aynı model biyokömür sıvılaştırılması için Feiner vd. [35] tarafından da önerilmiştir. Modelin biyokömür sıvılaştırmasında hem sıcaklık artışı hem de izotermal sıcaklıkta geçerli bir model olduğu yapılan çalışmalar sonucunda ispatlanmıştır. Shui vd. [26], Shenhua kömürünün katalitik sıvılaştırma kinetiğini,  $SO_4^{2-}/ZrO_2$  katalizörünü kullanarak incelemişlerdir. Önerilen mekanizma tersinir ve tersinmez reaksiyonlardan oluşmaktadır. Model verileri ile deney verileri karşılaştırıldığında, sonuçların tatmin edici oranda uyduğu gözlemlenmiştir.

Kömürler buldukları bölgeye göre farklı safsızlıklar, mineral bileşenleri ve petrografik bileşimler içermelerinden ötürü, kömür sıvılaştırılması ile ilgili yapılan kinetik ve mekanizma çalışmaları farklılıklar göstermektedir [36]. Bu durum çalışmaların tüm kömürler bazında genelleştirilmesini ya da sonuçların farklı kömür kaynakları için kıyaslanabilirliğini oldukça güçleştirmekte hatta bazen imkânsızlaştırmaktadır. Bu çalışmada, Şimşek [9] tarafından mikrodalga enerji kaynağı kullanılarak sıvılaştırılmış Zonguldak, Soma ve Beypazarı kömürlerinin mevcut deneysel verileri kullanılarak bu kömürlerin sıvılaştırma mekanizmalarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Belirtilen amaç doğrultusunda, bu kömürlerin sıvılaştırma mekanizmaları için tersinir ve tersinmez basamaklar içeren dört farklı sıvılaştırma mekanizması önerilmiştir. Bu mekanizmaların birinci mertebeden lineer kesikli modelleri oluşturulmuş ve literatürde ilk defa Kalman filtresi kullanılarak tepkime hız sabitleri ve mekanizmaların deneysel verilerle uyumluluğu ortaya konulmuştur.

## 2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

Çalışmada kullanılan deneysel veriler Şimşek [9] tarafından yapılan doktora tezi çalışmasından alınmıştır. Yapılan çalışmada, Zonguldak, Soma ve Beypazarı kömürlerinin sıvılaştırılma deneyleri, 8/1 tetralin /kömür oranında hazırlanan karışımın cam bir reaktörde 2,54 GHz mikrodalga fırında %100 güçte 10 dakika ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık ise deney tamamlandıktan sonra 200 °C olarak ölçülmüştür. Mikrodalga gücü

değiştirilerek farklı çalışmalar yapılamadığından, deneyler tek bir dalga gücü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın sonucunda elde edilen ürünler, asfaltenler (toluen de çözünebilirler), preasfaltenler (toluen de çözünemeyenler) ve yağlar (hekzan da çözünebilirler) olmak üzere fraksiyonlarına ayrıştırılmıştır. Kömürlerden elde edilen sıvı ürünlerin zamanla verimi Tablo 1’de ve kömürlerin kaba ve elementel analizleri Tablo 2’de verilmiştir.

### 2.1. Önerilen modeller (Proposed models)

Dinamik bir sistemin kontrolünün tam olarak sağlanabilmesi sistemdeki değişkenlerin tam olarak bilinmesine bağlıdır. Ancak kömür sıvılaştırma mekanizmaları gibi sistemlerde kontrol edilmesi istenilen her değişkenin ölçülmesi oldukça güç çoğu zaman imkânsızdır. Bu sebeple Kalman filtresi bilinen periyod parametrelerinden bilinmeyen periyod parametrelerini az sayıda ölçme periyodu ile durum değişkenlerini minimum varyansla tahmin ederek işlemleri oldukça kolaylaştırır. Metod üç ana basamaktan oluşmaktadır; filtreleme, düzgünleştirme ve öngörme [37, 38]. Kesikli zaman kalman filtresinin akım şeması Şekil 1’de verilmiştir.

Zonguldak, Soma ve Beypazarı kömürlerinin mevcut deneysel verileri kullanılarak bu kömürlerin sıvılaştırma mekanizmalarının belirlenmesi için tersinir ve tersinmez basamaklar içeren dört farklı kömür sıvılaştırma mekanizması (Şekil 2) önerilmiştir. Bu modellerde A, B, C ve D sırasıyla reaktif kömür, asfaltenler, preasfaltenler ve yağları göstermektedir. Model-1, kömür sıvılaştırmasının tepkimesinin kömürden preasfaltenlerin, preasfaltenlerden asfaltenlerin ve asfaltenlerden yağların seri ve tersinir tepkimesi şeklinde tanımlanmıştır. Bu modelin tersinmez hali Shalabi vd. [7] tarafından da önerilmiştir. Radomyski ve Szczygiel [39] tarafından da önerilen Model-2, kömürden asfaltenler, preasfaltenler ve yağlara şeklinde üç paralel tersinmez tepkime içermektedir. Shalabi vd. [7] tarafından da önerilmiş olan Model-3, Model-2’ye ek olarak preasfaltenlerden asfaltenler ve yağlar, asfaltenlerden yağlar şeklinde tersinmez basamaklar içermektedir. Bu çalışma ile literatüre ilk defa sunulan Model-4, diğer modellere nispeten daha karmaşık tersinir ve tersinmez basamaklar içermektedir.

Reaksiyon hız sabitinin belirlenebilmesi için Model-2’ye ait kesikli zaman modeli örnek olarak Eş. 1-4’de verilmiştir [40].

$$C_{A(i+1)} = C_{Ai}(1 - (k_1 + k_2 + k_3)\Delta t) \quad (1)$$

$$C_{B(i+1)} = C_{Bi} + k_1 C_{Ai}\Delta t \quad (2)$$

$$C_{C(i+1)} = C_{Ci} + k_2 C_{Ai}\Delta t \quad (3)$$

$$C_{D(i+1)} = C_{Di} + k_3 C_{Ai}\Delta t \quad (4)$$

Burada  $C_A$  % dönüşüm,  $C_B, C_C, C_D$ , sırasıyla % asfalten (B), % preasfalten (C) ve % yağ (D) dir.

**Tablo 1.** Kömürlerden elde edilen sıvı ürünlerin zamanla verimleri (Yields of liquid products obtained from the coals versus time)

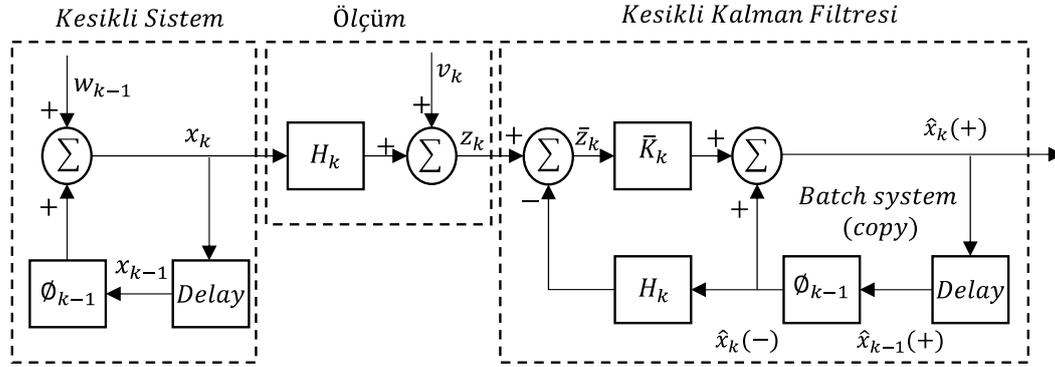
Kömür Türü	Süre (min)	%Yağ	%Asfalten	%Preasfalten	%Dönüşüm
Zonguldak	0	0	0	0	0
	2	4,58	1,7	1,87	8,15
	4	4,98	1,87	3,34	10,19
	6	6,48	2,47	4,71	13,66
	8	7,48	2,58	3,75	13,81
	10	7,56	2,65	2,45	12,66
Soma	0	0	0	0	0
	2	5,15	2,77	2,42	10,34
	4	5,76	3,41	2,66	11,83
	6	7,91	4,45	4,36	16,72
	8	10,4	3,97	3,97	18,34
	10	15,48	3,41	2,1	20,99
Beypazarı	0	0	0	0	0
	2	4,35	3,15	2,75	10,25
	4	6,55	4,31	3,71	14,57
	6	8,95	4,92	4,02	17,89
	8	11,21	4,92	4,45	20,58
	10	13,55	4,92	4,45	22,92

**Tablo 2.** Kömürlerin elementel ve kaba analizleri (Ultimate and Proximate analysis of the coals)

Kömür Türü	Elementel analiz (wt.%)					Kaba analiz (wt.%) <sup>b</sup>				
	C	H	N	S	O <sup>a</sup>	H/C*	VM	FC	A	M
Zonguldak	88,29	5,24	1,01	0,61	4,85	0.71	19,26	66,00	13,00	1,74
Soma	72,63	5,24	1,05	1,45	19,63	0.86	32,10	50,55	6,95	10,40
Beypazarı	62,50	5,29	2,07	9,14	21,00	1.01	25,10	23,23	37,77	13,90

<sup>a</sup> O içeriği toplamın %'de farkı ile bulunmuştur.

<sup>b</sup> M: Nem. VM: Uçucu madde. FC: Sabit karbon. A: Kül, \*Molar hidrojen carbon oranı



**Şekil 1.** Kesikli zaman Kalman filtresi akış diyagramı (Discrete time Kalman filter flowchart)

### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

Kömürlerin sıvılaştırılması prosesinde mineral madde içeriği önemli rol oynamaktadır. Mineral meddeler, sıvılaştırma prosesinde hidrojen tüketiminde kömür ve kömür ürünlerinin reaksiyonlarında katalitik etki göstermektedir [41]. Mineral maddeler kömürün yapısında genel olarak silikatlar, sülfidler, sülfatlar, fosfatlar ve karbonatlar şeklinde bulunmatadır [41]. Özellikle de Pirit( $FeS_2$ )'in katalitik rol oynadığı belirtmektedir [42]. Mineral madde içeriği HCl ya da HF kullanılarak uzaklaştırılmış ve uzaklaştırılmamış aynı

kömürler aynı koşullarda sıvılaştırıldığında, mineral maddesi uzaklaştırılmış kömürlerin dönüşüm oranında önemli miktarda azalma olduğu belirlenmiştir [41, 43]. Bu çalışmada kullanılan Beypazarı ve Soma linyitleri ile Zoguldak taş kömürünün % kül içeriklerinin Soma<Zonguldak<Beypazarı sırasında değiştiği Tablo 2 de görülmektedir. Dönüşümdeki artış sırasının ise genel olarak (özellikle 10. dakika) aynı sırada değiştiği Tablo 1 den görülmektedir. Bu da kül içeriğindeki artışın dönüşümde artırdığını ve sıvılaştırma prosesinde mineral maddelerin katalik rol oynadığını ortaya koymaktadır. Deneysel verilerin önerilen mekanizmalarla uyumluluğu önerilen

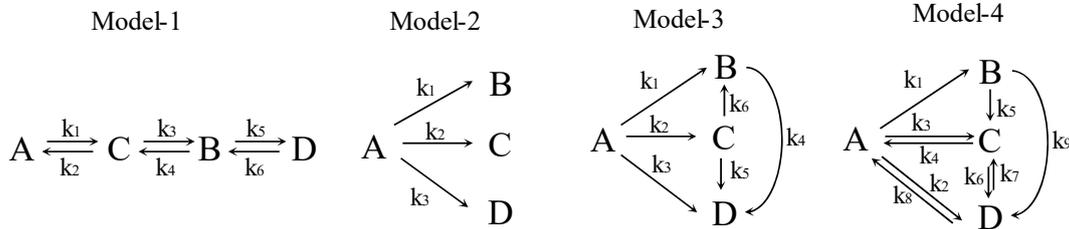
mekanizmaların birinci dereceden lineer kesikli zaman modelleri oluşturularak belirlenmiştir. Modellerin reaksiyon hız sabitleri Kalman filtresi kullanılarak MATLAB (7.11, The MathWorks Inc. Natick, MA, ABD) bilgisayar programında yazılan program yardımıyla tanımlanmıştır. Deneysel veriler ile modellerden elde edilen verilerin kıyaslanabilmesi için verilerin kareleri farklarının toplamı Eş. 5 yardımıyla hesaplanmıştır. Bu eşitlik sayesinde modellerin uygulanabilirliği test edilebilmektedir [40]. Hesaplanan reaksiyon hız sabitleri ve karelerin farkları toplamaları Tablo 3’de verilmiştir.

$$\sum_i (y_{mi} - y_{ei})^2 = (AS_m - AS_e)^2 + (PAS_m - PAS_e)^2 + (YA_m - YA_e)^2 \quad (5)$$

Burada,  $y_{mi}$  ve  $y_{ei}$ ; model ve deneysel verilerden hesaplanan değerler,  $AS_m$  ve  $AS_e$ ; model ve deneysel verilerden hesaplanan asfaltan verimleri,  $PAS_m$  ve  $PAS_e$ ; model ve deneysel verilerden hesaplanan preasfaltan verimleri,  $YA_m$  ve  $YA_e$ ; model ve deneysel verilerden hesaplanan yağ verimlerini göstermektedir. Deney ve model verilerinin kareleri farklarının toplamına bakıldığında, Model-4 Zonguldak, Soma ve Beypazarı kömürleri için diğer modellere göre çok daha düşük değerler göstermektedir. Bu durum Model-4’ün deneysel verilerle çok daha iyi uyum sağladığını ortaya koymaktadır. Ayrıca Tablo 3’deki verilere bakarak, Model-3’ün deneysel verilerle Model-4’e nispeten kötü ancak Model-1’e nispeten çok daha iyi uyum sağladığı söylenebilir. Bununla birlikte yüksek karbon içerikli

Zonguldak kömürünün aksine daha düşük karbon içerikli Soma ve Beypazarı kömürleri için Model-2’de Model-3 gibi orta seviyede bir uyum sağlamıştır. Bu durumda düşük karbonlu Soma ve Beypazarı kömürlerinin sıvılaştırma mekanizması en basit şekilde Model-2 ile açıklanabilirken, daha yüksek karbon içeriğine sahip Zonguldak kömürünün sıvılaştırma mekanizmasını açıklamak için kullanılabilecek en basit mekanizma Model-3’tür. Karbon içeriğine bakılmaksızın Model-4 bu üç kömür çeşidi içinde oldukça yüksek uyum göstermektedir. Bu model kömür sıvılaştırma tepkimelerinde tersinir basamaklarında etkili olduğunu göstermektedir. En yüksek uyum sağlayan Model-4 için tepkime hız sabitleri incelendiğinde, Zonguldak kömürü için, kömür→preasfaltan, asfaltan→preasfaltan ve preasfaltan→yağ olan tepkime hız sabitleri diğer basamaklara göre daha yüksektir. Soma ve Beypazarı kömürleri için, kömür→yağ olan tepkime hız sabiti diğer tepkime hız sabitlerine göre oldukça yüksektir. Ayrıca Soma ve Beypazarı kömürleri için Model-3’de de en yüksek reaksiyon hız sabiti kömür→yağ tepkime hız sabitidir. Bu sonuçlar, Zonguldak, Soma ve Beypazarı kömürlerinin sıvılaştırma mekanizmalarında kömürden preasfaltan ve kömürden asfaltan tepkime basamaklarının kömürden yağ tepkime basamağına göre daha yavaş gerçekleştiğini göstermektedir.

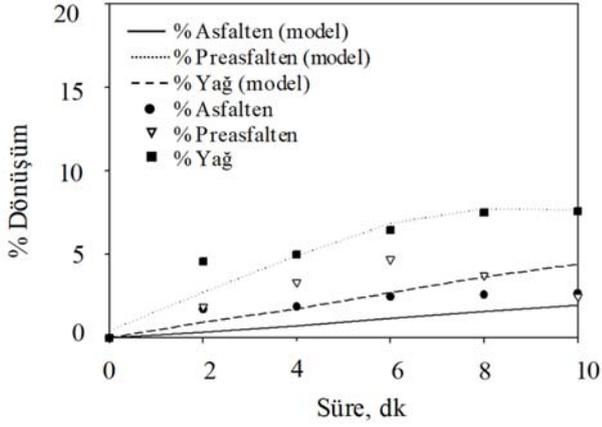
Zonguldak, Soma ve Beypazarı kömürleri için deneysel veriler ile Model-1’in karşılaştırılması sırasıyla Şekil 3, Şekil 4 ve Şekil 5’de verilmiştir.



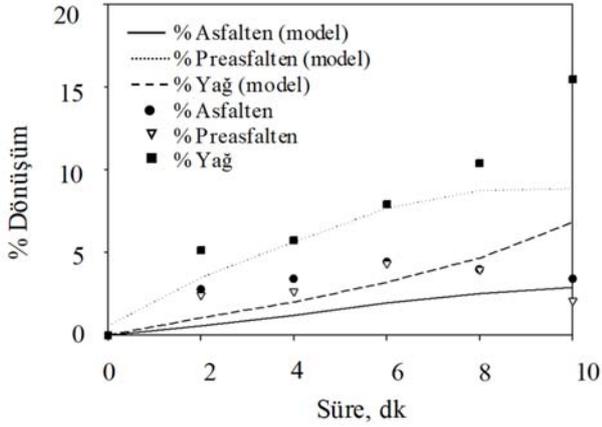
**Şekil 2.** Önerilen kömür sıvılaştırma modelleri (A: kömür, B: asfaltanlar, C: preasfaltanlar ve D: yağlar)  
(Suggested coal liquefaction models (A: Coal, B: Asphaltenes, C: Preasphaltenes, D: Oils))

**Tablo 1.** Deney ve model verilerinin kareleri farklılıklarının toplamı ve reaksiyon hızı sabitleri (min<sup>-1</sup>)  
The sum of squared differences of experimental and model values and reaction rate constants of models (min<sup>-1</sup>)

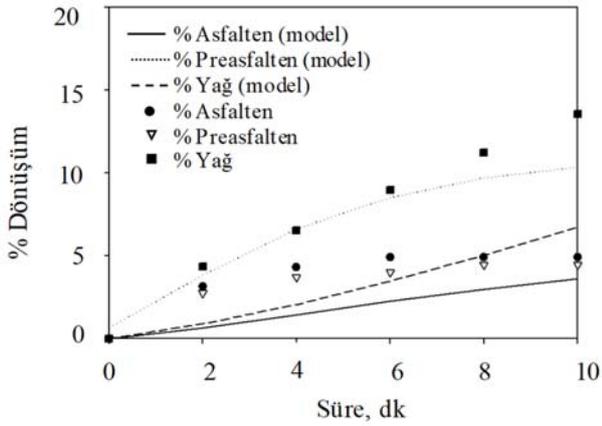
Kömür Türü	Model	$\sum_i (y_{mi} - y_{ei})^2$	Tepkime hız sabitleri (min <sup>-1</sup> )*10 <sup>2</sup>								
			k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	k <sub>3</sub>	k <sub>4</sub>	k <sub>5</sub>	k <sub>6</sub>	k <sub>7</sub>	k <sub>8</sub>	k <sub>9</sub>
Zonguldak	Model-1	>100	1,10	1,11	1,25	0,96	0,96	1,00			
	Model-2	71,776	0,40	0,49	0,83						
	Model-3	49,968	0,32	0,49	0,84	1,01	1,02	1,00			
	Model-4	14,195	0,01	0,94	0,24	1,07	1,00	1,03	0,95	1,05	0,97
Soma	Model-1	>100	1,44	1,06	1,40	0,90	0,93	0,96			
	Model-2	39,906	0,52	0,45	1,42						
	Model-3	38,769	0,53	0,49	1,37	1,07	1,06	1,00			
	Model-4	13,087	0,40	1,46	0,31	1,06	1,00	1,06	0,87	0,98	0,88
Beypazarı	Model-1	>100	1,66	1,06	1,48	0,88	0,96	1,00			
	Model-2	32,022	0,67	0,60	1,42						
	Model-3	31,422	0,67	0,64	1,37	1,06	1,04	1,00			
	Model-4	8,7777	0,54	1,37	0,49	1,05	1,00	1,05	0,90	1,01	0,90



Şekil 3. Zonguldak kömürü için deneysel verilerin Model-1 ile karşılaştırılması  
(Comparison of experimental data with Model-1 for Zonguldak coal)



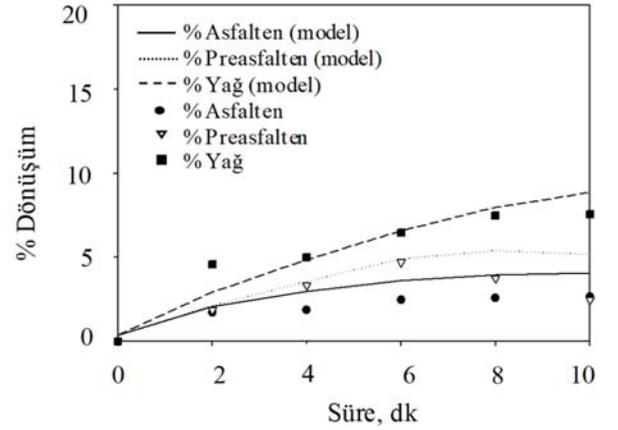
Şekil 4. Soma kömürü için deneysel verilerin Model-1 ile karşılaştırılması  
(Comparison of experimental data with Model-1 for Soma coal)



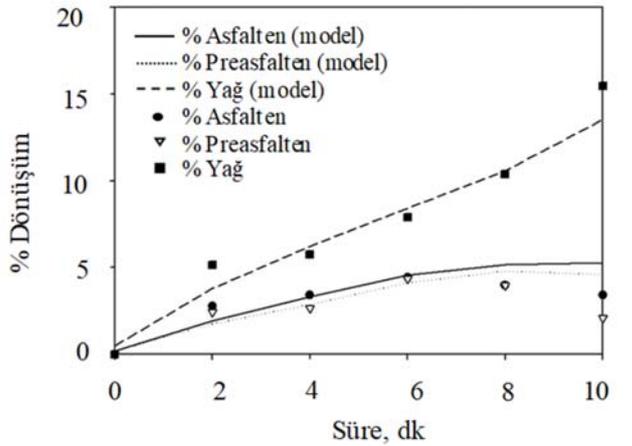
Şekil 5. Beypazarı kömürü için deneysel verilerin Model-1 ile karşılaştırılması  
(Comparison of experimental data with Model-1 for Beypazarı coal)

Şekil 3, Şekil 4 ve Şekil 5, Model-1'in çalışılan kömür türleri için deneysel verilerle iyi uyum sağlamadığını açıkça göstermektedir. Ayrıca, karelerin farkları toplamına bakıldığında da Model-1'in deneysel verilerle uyuşmadığı açıkça gözükmemektedir. Çünkü hidrojen verici bir çözücü ortamında kömürlerin sıvılaştırma mekanizmaları serbest radikaller üzerinden yürümektedir [9]. Kömürden oluşan serbest radikaller çözücünden hidrojen transferi ile oluşan radikallerle stabilize edilmekte ve daha küçük molekül ağırlıklı ürünler oluşmaktadır. Bu modelin deneysel verilerle iyi uyum sağlamaması ana radikallerin ürünlerden değil de kömürden seri tepkimelerle oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

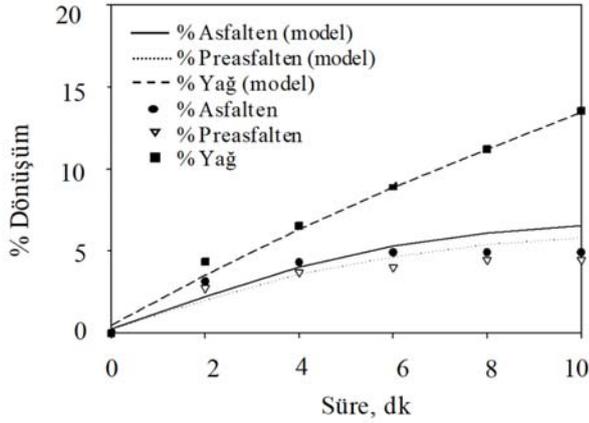
Zonguldak, Soma ve Beypazarı kömürleri için deneysel veriler ile Model-2'nin karşılaştırılması sırasıyla Şekil 6, Şekil 7 ve Şekil 8'de ve Model-3'ün karşılaştırılması sırasıyla Şekil 9, Şekil 10 ve Şekil 11'de verilmiştir.



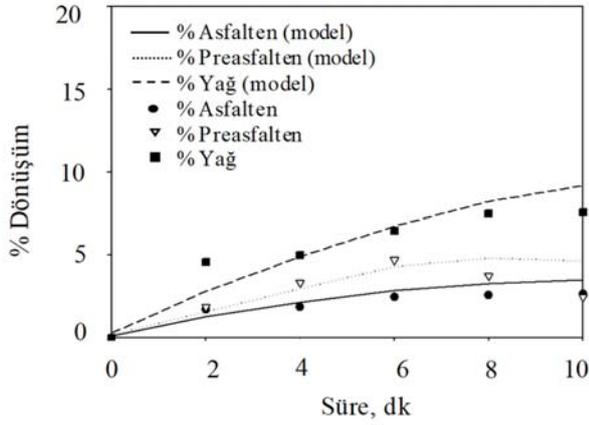
Şekil 6. Zonguldak kömürü için deneysel verilerin Model-2 ile karşılaştırılması  
(Comparison of experimental data with Model-2 for Zonguldak coal)



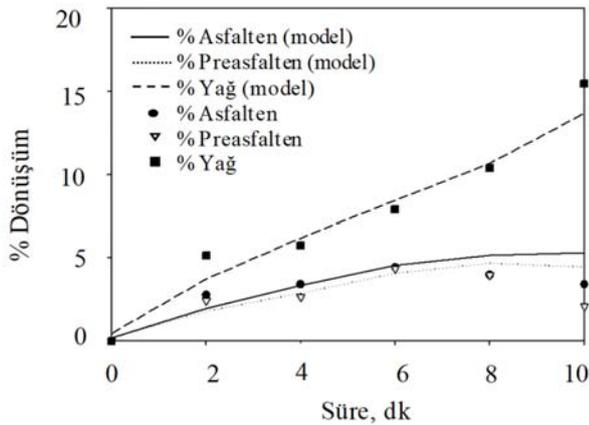
Şekil 7. Soma kömürü için deneysel verilerin Model-2 ile karşılaştırılması  
(Comparison of experimental data with Model-2 for Soma coal)



**Şekil 8.** Beypazarı kömürü için deneysel verilerin Model-2 ile karşılaştırılması  
(Comparison of experimental data with Model-2 for Beypazarı coal)



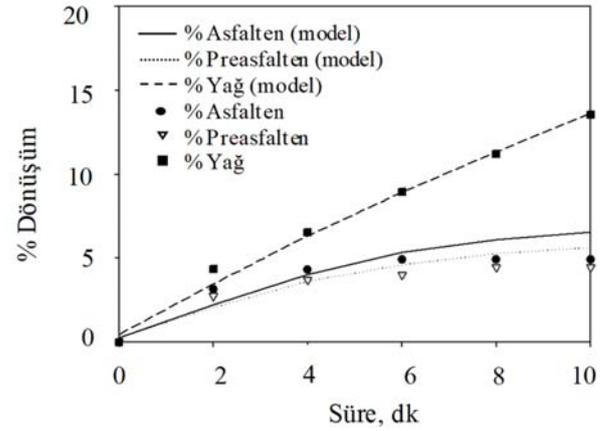
**Şekil 9.** Zonguldak kömürü için deneysel verilerin Model-3 ile karşılaştırılması  
(Comparison of experimental data with Model-3 for Zonguldak coal)



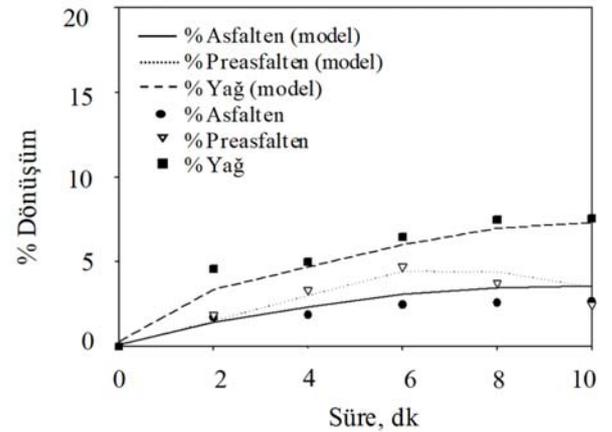
**Şekil 10.** Soma kömürü için deneysel verilerin Model-3 ile karşılaştırılması  
(Comparison of experimental data with Model-3 for Soma coal)

Model 2, preasfaltanlar, asfaltanlar ve yağların doğrudan kömürden üretildiği paralel ve tersinmez reaksiyonları içermektedir. Şekil 6, Şekil 7 ve Şekil 8'den anlaşıldığı gibi Model-2 yüksek karbon içerikli Zonguldak kömürünün

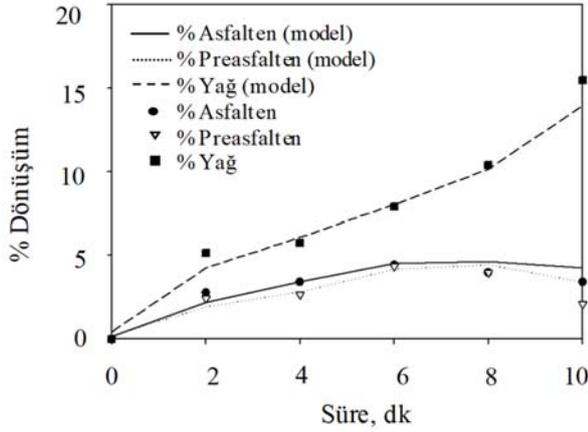
deney verileri ile iyi uyum sağlayamazken, daha düşük karbon içerikli Soma ve Beypazarı kömürleri ile kabul edilebilir bir şekilde uyum sağlamıştır. Dahası Şekil 9, Şekil 10 ve Şekil 11, ürünler arasında oluşabilecek tepkime basamaklarının eklendiği Model-3'ün hem yüksek karbon içerikli Zonguldak kömürü hem de düşük karbon içerikli Soma ve Beypazarı kömürleri için iyi uyum sağladığını göstermektedirler. Model 2 ve Model 3 için yapılan değerlendirmeler, Şimşek vd. [11]'nin yapmış oldukları çalışmanın sonuçlarıyla uyum içerisindedir. Şimşek vd. [11]'nin yapmış oldukları çalışmanın sonuçlarında, yüksek karbon içeriğine sahip kömürler için en uyumlu model olarak kömürden preasfaltan, asfaltan ve yağların paralel olarak üretilbildiği modelleri, bunun aksine düşük karbon içerikli kömürler için kömürden direkt yağlara ve kömürden preasfaltan-asfaltan ve sonra yağlara şeklinde ilerleyen diğer modelleri önermişlerdir. Bu çalışmada, Model-2 ve Model-3'de gözükten model-deneysel uyumsuzlukları genel olarak preasfaltan ve asfaltan de gözükmektedir. Zonguldak, Soma ve Beypazarı kömürleri için deneysel veriler ile Model-4'ün karşılaştırılması sırasıyla Şekil 12, Şekil 13 ve Şekil 14'de verilmiştir.



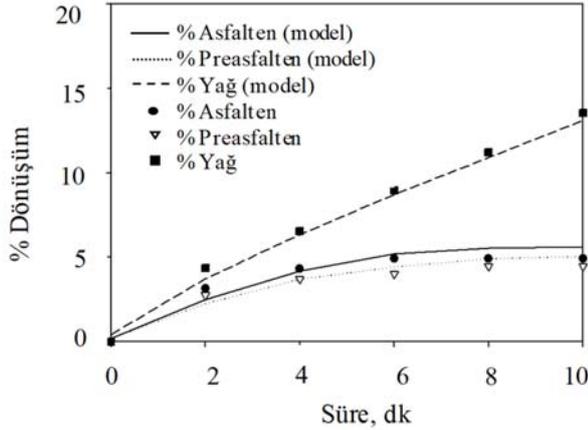
**Şekil 11.** Beypazarı kömürü için deneysel verilerin Model-3 ile karşılaştırılması  
(Comparison of experimental data with Model-3 for Beypazarı coal)



**Şekil 12.** Zonguldak kömürü için deneysel verilerin Model-4 ile karşılaştırılması  
(Comparison of experimental data with Model-4 for Zonguldak coal)



**Şekil 13.** Soma kömürü için deneysel verilerin Model-4 ile karşılaştırılması  
(Comparison of experimental data with Model-4 for Soma coal)



**Şekil 14.** Beypazarı kömürü için deneysel verilerin Model-4 ile karşılaştırılması  
(Comparison of experimental data with Model-4 for Beypazarı coal)

Şekil 12, Şekil 13 ve Şekil 14'de Model-4 ve deney verilerinin yüksek oranda uyuşması, Model-4'ün Zonguldak, Soma ve Beypazarı kömürlerinin sıvılaşma mekanizmalarını açıklayan en iyi mekanizma olduğunu göstermektedir. Bu yüksek oranda uyuşma, yukarıda da bahsedildiği gibi ana serbest radikallerin kömürden oluştuğunun göstergesidir. Ayrıca tersinmez basamaklara ilave olarak tersinir basamaklarda içeren bu model kömür sıvılaşma mekanizmalarında tersinir tepkime basamaklarının da önemli olduğunu göstermektedir.

#### 4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada, mikrodalga enerji kaynağı kullanılarak sıvılaştırılmış farklı karbon oranlarına sahip Zonguldak, Soma ve Beypazarı kömürlerinin mevcut deneysel verileri kullanılarak en uygun sıvılaşma mekanizmaları belirlenmiştir. Bu mekanizmaların birinci mertebeden lineer kesikli modelleri ile Kalman filtresi kullanılarak tepkime hız sabitleri ve mekanizmaların deneysel verilerle uyumluluğu ortaya konulmuştur. Araştırmanın temel sonuçları şu

şekildedir; Model-1, deney verileri ile iyi uyum sağlayamamıştır. Çünkü ana serbest radikaller kömürden oluşmaktadır. Ancak önerilen mekanizmada önce preasfaltan oluşumu gerçekleşmekte devamında asfaltan ve yağlar oluşmaktadır. Ürünlerin direkt kömürden oluştuğu Model-2, Model-3 ve Model-4, Zonguldak, Soma ve Beypazarı kömürlerinin deneysel verileri ile daha iyi uyum sağlamışlardır. Ayrıca, bu modellerde, kömür→yağ tepkime basamağı kömür→asfaltan ve kömür→preasfaltan tepkime basamaklarından daha yüksek hızla sahiptir.

Bu makalenin özgün yanı olan ve literatürde ilk defa önerilen Model-4 bir dizi seri ve paralel tersinir ve tersinmez tepkime basamaklarından oluşmaktadır. Zonguldak, Soma ve Beypazarı kömürlerinin sıvılaşma mekanizmasını en iyi şekilde açıklayan mekanizma Model-4'tür.

Bu çalışma, Zonguldak, Soma ve Beypazarı kömürlerinin sıvılaşma tepkimelerinde paralel ve tersinir basamakların büyük öneme sahip olduğunu göstermiştir.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Topal H., Plasma Gasification Technology for Solid Waste Disposal, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 30 (4) 733-741, 2015.
2. Ahmadpour A., and Do D., The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation, Carbon 34, 471-479, 1996.
3. Sönmez Y.M. ve Türkarslan M., Leonarditlerden Tıp ve Kozmetikte Kullanılabilecek Safılıkta Etil Fülvik Ester Üretim Prosesi, KSÜ Doğa Bilimleri Dergisi Özel Sayısı, 11-14, 2015.
4. Mochida I., Okuma O., and Yoon S. H., Chemicals from direct coal liquefaction, Chemical reviews, 114, 1637-1672, 2013.
5. Wang Z., Shui H., Zhu Y. and Gao J., Catalysis of solid acid for the liquefaction of coal, Fuel, 88, 885-889, 2009.
6. Shah Y.T., Cronauer D.C., McIlvried H.G. and Paraskos J.A., Kinetics of catalytic liquefaction of Big Horn coal in a segmented bed reactor, Industrial ve Engineering Chemistry Process Design and Development 17, 288-301, 1978.
7. Shalabi M.A., Baldwin R.M., Bain R.L., Gary J.H. and Golden J.O., Noncatalytic coal liquefaction in a donor solvent. Rate of formation of oil, asphaltenes, and preasphaltenes, Industrial ve Engineering Chemistry Process Design and Development 18, 474-479, 1979.
8. Angelova G., Kamenski D. and Dimova N., Kinetics of donor-solvent liquefaction of Bulgarian brown coal. Fuel, 68, 1434-1438, 1989.
9. Şimşek E. Hydrogenation of Turkish coals in tetralin by microwave energy. PhD Thesis, Ankara University, 1997.
10. Ceylan K. and Olcay A., Kinetic rate models for dissolution of Turkish lignites in tetralin under nitrogen or hydrogen atmospheres, Fuel Process. Technol., 53, 183-195, 1998.

11. Şimşek E.H., Karaduman A. and Olcay A., Investigation of dissolution mechanism of six Turkish coals in tetralin with microwave energy, *Fuel*, 80, 2181-2188, 2001.
12. Shu G. and Zhang Y., Research on the maceral characteristics of Shenhua coal and efficient and directional direct coal liquefaction technology, *International Journal of Coal Science & Technology*, 1, 46-55, 2014.
13. Li Y., Zhang X., Lai X., Dong H., Chen X., Wang X., et al., Ionic liquids to extract valuable components from direct coal liquefaction residues, *Fuel*, 94, 617-619, 2012.
14. Şimşek E.H., Güleç F., and Kavuştu H., Application of Kalman filter to determination of coal liquefaction mechanisms using discrete time models. *Fuel*, 207, 814-820, 2017.
15. Philip C. and Anthony R. G., Chemistry of Texas lignite liquefaction in a hydrogen-donor solvent system, *Fuel*, 61, 351-356, 1982.
16. Ceylan K. and Olcay A., Dissolution of two Turkish lignites in tetralin under hydrogen or nitrogen: Effects of the extraction parameters on the conversion, *Fuel*, 71, 539-544, 1992.
17. Youtcheff J.S. and Given P.H., Dependence of coal liquefaction behaviour on coal characteristics. 8. Aspects of the phenomenology of the liquefaction of some coal, *Fuel* 61, 980-987, 1982.
18. Cassidy P. J., The structure and reactivity of brown coal: 12. Time-sampled autoclave studies: reactor design, operation and characterization, *Fuel*, 68, 32-39, 1989.
19. Cassidy P.J., Jackson W.R., Larkins F.P., Louey M.B. ve Watkins I.D. The structure and reactivity of brown coal: 13. Residence time study of the liquefaction of brown coal, *Fuel*, 68, 40-44, 1989.
20. Zhou W., Zhu B., Chen D., Zhao F. and Fei W., How policy choice affects investment in low-carbon technology: the case of CO<sub>2</sub> capture in indirect coal liquefaction in China, *Energy*, 73, 670-679, 2014.
21. Neavel R.C., Liquefaction of coal in hydrogen-donor and non-donor vehicles, *Fuel*, 55, 237-242, 1976.
22. Mohan G. and Silla H., Kinetics of donor-solvent liquefaction of bituminous coals in nonisothermal experiments, *Industrial ve Engineering Chemistry Process Design and Development*, 20, 349-358, 1981.
23. Weller S., Clark E. and Pelipetz M., Mechanism of coal hydrogenation, *Industrial ve Engineering Chemistry*, 42, 334-336, 1950.
24. Weller S., Pelipetz M. and Friedman S., Kinetics of coal hydrogenation conversion of asphalt. *Industrial and Engineering Chemistry*, 43, 1572-1575, 1951.
25. Liebenberg B.J. and Potgieter H.G., The uncatalysed hydrogenation of coal, *Fuel*, 52, 130-133, 1973.
26. Shui H., Chen Z., Wang Z. and Zhang D., Kinetics of Shenhua coal liquefaction catalyzed by/ZrO<sub>2</sub> solid acid, *Fuel*, 89, 67-72, 2010.
27. Yoshida R., Maekawa Y., Ishii T. and Takeya G., Mechanism of high-pressure hydrogenolysis of Hokkaido coals (Japan). 1. Simulation of product distributions, *Fuel*, 55, 337-340, 1976.
28. Squires A.M., Reaction paths in donor solvent coal liquefaction, *Applied Energy*, 4, 161-185, 1978.
29. Cronauer D.C., Jewell D.M., Shah Y.T. and Modi R.J., Mechanism and kinetics of selected hydrogen transfer reactions typical of coal liquefaction, *Industrial ve Engineering Chemistry Fundamentals*, 18, 153-162, 1979.
30. Gioia F. and Murena F., Kinetics of hydrogen donation in the liquefaction of coal, *Industrial ve engineering chemistry research*, 29, 1978-1983, 1988.
31. Abichandani J.S., Shah Y.T., Cronauer D.C. and Ruberto R.G. Kinetics of thermal liquefaction of coal, *Fuel*, 61, 276-282, 1982.
32. Li X., Hu H., Zhu S., Hu S., Wu B. and Meng M., Kinetics of coal liquefaction during heating-up and isothermal stages, *Fuel*, 87, 508-513, 2008.
33. Pullen J.R., Solvent Extraction of Coal, *Coal Science*, 2, 173-288, 1983.
34. Shalabi M., Baldwin R., Bain R., Gary J. and Golden J., Kinetics of coal liquefaction, *Coal Processing Technology*, 4, 82-86, 1978.
35. Feiner R. Schwaiger N., Pucher H., Ellmaier L., Reiter A., Derntl M., et al. Kinetics of biochar liquefaction, *BioEnergy Research*, 7, 1343-1350, 2014.
36. Li W., Huo W., Shu G., Bai X. and Dai H., Hydroliquefaction characteristics of Majiata coal and its macerals components, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 29, 104-107, 2001.
37. Greg Welch G.B., An Introduction to the Kalman Filter, University of North Carolina at Chapel Hill, 16 2006.
38. Grewal M. and Andrews A., Kalman filtering: theory and practice using MATLAB, Ed. John Wiley, New York, 401, 2001
39. Radomyski B. and Szczygiel J., Mathematical analysis of the kinetics of hydrogenating depolymerization of benzene-insoluble coal extract fraction in the absence of catalyst, *Fuel*, 63, 744-746 1984.
40. Kavuştu H., Kömürlerin Tetralinde UV Işınları ve Mikrodalga Enerji ile Sıvılaştırma Mekanizmalarının Kesikli Zaman Modelleri Kullanılarak Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği ABD, 2012.
41. Whitehurst D.D., Heredy L.A., Farcasiu M., Coal Liquefaction: The Chemistry and Technology of Thermal Processes, Academic Press, New Jersey, 1980.
42. Colin R.W., Analysis and significance of mineral matter in coal seams, *International Journal of Coal Geology*, 50 (1), 135-168, 2002.
43. Söğüt F., Olcay A., Dissolution of Linites in Tetralin at Ambient Temperature: Effects of Ultraviolet Irradiation, *Fuel Processing Technology*, 55(2), 107-115, 1988.