

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATIK PLASTİKLERİN MİKRODALGA VE TERMAL YÖNTEMLERLE
PİROLİZİ**

MİKAİL OLAM

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ŞUBAT 2019

Tezin Başlığı : Atık Plastiklerin Mikrodalga ve Termal Yöntemlerle
Pirolizi

Tezi Hazırlayan : Mikail OLAM

Sınav Tarihi : 15.02.2019

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değeriendirilerek Kimya Mühendisliği Anabilim
Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jürisi Üyeleri

Prof. Dr. Dursun PEHLİVAN

Fırat Üniversitesi

.....

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hüseyin KARACA

İnönü Üniversitesi

.....

Dr. Öğr. Üyesi Yunus ÖNAL

İnönü Üniversitesi

.....

Prof. Dr. Halil İbrahim ADIGÜZEL

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Atık Plastiklerin Mikrodalga ve Termal Yöntemlerle Pirolyzi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynaklar bölümünde yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Mikail OLAM



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ATIK PLASTİKLERİN MİKRODALGA VE TERMAL YÖNTEMLERLE PİROLİZİ

Mikail OLAM

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

89 + xv sayfa

2019

Danışman: Prof. Dr. Hüseyin KARACA

Hidrokarbonların polimerizasyonu ile elde edilen plastikler, modern dünyanın taleplerini karşılamak için her yıl 400 milyon tondan fazla üretilmektedir. Plastikler dayanıklı, güçlü, ucuz ve çok sayıda başka özelliğe sahip önemli bir malzemedir. Bu da her geçen gün plastiklerin kullanım miktarını artırmaktadır. Ancak, plastikler doğada uzun süre bozunmadan kalabildikleri için çevre kirliliği açısından önemli sorunlar oluşturmaktadır. Öte yandan, kentleşmedeki sürekli artış ve sanayileşme enerji talebinde önemli bir artışa neden olmuştur. Günümüzde bu talebi karşılamak için geleneksel enerji kaynaklarının yanında alternatif enerji kaynaklarının araştırılmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Atık plastiklerin uygun yöntemlerle alternatif enerji kaynaklarına dönüştürülmesi, hem çevre kirliliği hem de alternatif yakıt elde edilmesi açısından önem arz etmektedir. Bu çalışmada, atık plastiklerden polietilen tereftalat (PET) piroliz yöntemi ile alternatif yeni bir sıvı yakıt dönüşümü incelenmiştir. Piroliz deneyleri kesikli bir reaktörde, katalitik ve katalitik olmayan koşullarda, 15-90 dk reaksiyon süresi, 325-425 °C reaksiyon sıcaklığı, 1/4 katı/çözücü oranlarında ve başlangıç 20 bar azot gazı ortamında yapılmıştır. Atık plastik örnekleri ham ve mikrodalgada ön işlem görmüş olarak kullanılmıştır. Ham ve mikrodalgada ön işlem görmüş örneklerin katalitik ve katalitik olmayan koşullardaki pirolizi sonucunda uygun reaksiyon sıcaklığı 375-400 °C ve reaksiyon süresi 30 dk olarak bulunmuştur. Mikrodalgada ön işlem süresinin sıvılaştırma ürünleri üzerinde kısmi bir etkisinin olduğu belirlenmiştir. Mikrodalgada ön işlem görmüş örneğin katalitik koşullardaki optimum

değerlerde pirolizi sonucunda toplam dönüşüm % 62,4 ve yağ+gaz verimi % 38,7 oranında elde edilmiştir. GC-MS analiz sonuçlarına göre, elde edilen yağlar önemli ölçüde tek ve çok halkalı aromatik bileşikler ve poliaromatik bileşiklerden oluşmaktadır.

ANAHTAR KELİMELEER: Plastik, Polietilen tereftalat (PET), Atık plastik, Piroliz, Mikrodalga, Kesikli reaktör, Piroliz ürünleri ve karakterizasyonu



ABSTRACT

Master Thesis

PYROLYSIS OF WASTE PLASTICS WITH MICROWAVE AND THERMAL METHODS

Mikhail OLAM

Inonu University

Graduate School of Naturel and Applied Science

Department of Chemical Engineering

89 + xv pages

2019

Supervisor: Professor Dr. Hüseyin KARACA

Plastics obtained by the polymerization of hydrocarbons are produced more than 400 million tons each year to meet the demands of the modern world. Plastics are important materials that are durable, strong, inexpensive and with many other features. Due to these properties, the use of plastic is increasing day by day. But, plastics are important in terms of environmental pollution since they can remain in nature for a long time without degradation. On the other hand, the continuous increase in urbanization and industrialization caused a significant increase in energy demand. Nowadays, there is a need to search alternative energy sources in addition to traditional energy sources to meet this demand. The transformation of waste plastics into alternative energy sources by appropriate methods is important both for environmental pollution and for obtaining alternative fuel. In this study, the conversion of waste plastic to a new liquid fuel by polyethylene terephthalate (PET) pyrolysis method was investigated. Pyrolysis experiments were performed in a batch reactor under catalytic and non-catalytic conditions, reaction time of 15-90 minutes, reaction temperature of 325-425 °C, solid/solvent ratio of 1/4 and initial nitrogen gas of 20 bar. The waste plastic samples were used as raw and pre-treated in the microwave. The pyrolysis studies showed that the pyrolysis of received and microwave pre-treated samples in catalytic and non-catalytic conditions gave the appropriate processes parameters: at temperature of 375-400 °C and reaction time of 30 minutes. It was determined that the pre-treatment time in the microwave had a partial effect on the liquefaction products. As a result of the pyrolysis at the optimum values in the catalytic conditions

of the pre-treated in microwaves sample, the total conversion was 62,4 % and the oil+gas yield was 38,7 %. According to the results of GC- MS analysis, the obtained oils consist of mainly single and multi-ring aromatic compounds and polyaromatic compounds.

KEYWORDS: Plastic, Polyethylene terephthalate (PET), Waste plastic, Pyrolysis, Microwave, Batch reactor, Pyrolysis products and characterization



TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesi, deneysel düzeneğin hazırlanması takibi, başlangıç maddelerin temin edilmesi, özellikle sıvılaştırma sonucunda elde edilen her türlü örneğin analizi ve analiz sonuçlarının değerlendirilmesi, öneri ve desteğini esirgmeden beni her alanda yönlendiren danışmanım Sayın Prof. Dr. Hüseyin KARACA'ya;

Ham ve sıvılaştırma ürünlerinin analizlerinin gerçekleştirildiği İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'ne (İBTAM) ve çarların ısı değerlerinin yapıldığı İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü'ne;

Tezin gerçekleşmesi için gerekli olan maddi desteği sağlayan ve tezi 2018/1176 no'lu "Atık Plastiklerin Mikrodalga ve Termal Yöntemlerle Pirolyzi" adlı proje ile destekleyen İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne;

Hayatımın her aşamasında beni destekleyen sevgili Aileme;

teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE UYGULAMALAR.....	2
2.1. Plastikler.....	2
2.2. Polietilen Tereftalat (PET)	6
2.3. Atık Plastikler.....	10
2.4. Atık Plastiklerin Pirolizinde Kullanılan Katalizörler	13
2.4.1. Sodyum borhidrür (NaBH_4)	13
2.4.2. Sodyum borhidrürün kullanım alanları	15
2.5. Piroliz	16
2.6. Piroliz Yöntemleri.....	18
2.6.1. Yavaş piroliz	20
2.6.2. Torrefaksiyon	20
2.6.3. Orta piroliz	21
2.6.4. Hızlı piroliz	21
2.6.5. Flash piroliz.....	21
2.7. Mikrodalga Yöntemi	21
2.8. Pirolizi Etkileyen Parametreler	23
3. MATERYAL VE YÖNTEM	25

3.1.	Materyal	25
3.1.1.	Deneysel çalışmada kullanılan kimyasallar	25
3.1.2	Deneysel çalışmada kullanılan alet ve düzenekler	26
3.2	Yöntem	27
3.1.2.	Kesikli reaktör deneyleri	27
3.1.3.	Mikrodalga ön işlemleri deneyler.....	31
3.2.	Katı ve Sıvı Ürünlerinin Ayrılması	34
3.3.	Sıvılaşma Ürünlerinin Sınıflandırılması.....	35
3.4.	Ham Örnek ve Ürünlerin Analizleri.....	39
3.4.1.	Kısa analizler.....	39
3.4.2.	Elementel analizler	40
3.4.3.	GC-MS analizleri	40
3.4.4.	Isıl değer analizleri	41
3.4.5.	X-ışını difraktometresi (XRD) analizi.....	42
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	43
4.1.	Ham Örneklerin Analizleri.....	43
4.2.	Çarların Analizleri.....	44
4.3.	Kesikli Reaktör Piroliz Deneyleri	47
4.3.1.	Reaksiyon süresi ile basınç ve sıcaklıktaki değişimler	47
4.3.2.	Reaksiyon sıcaklığının dönüşüm üzerindeki etkisi	49
4.3.3.	Reaksiyon süresinin toplam dönüşüm üzerindeki etkisi	51
4.4.	Mikrodalga Ön İşlemleri Piroliz Deneyleri.....	52
4.4.1.	Reaksiyon süresi ile basınç ve sıcaklıktaki değişimler	52
4.4.2.	Mikrodalga ön işlem süresinin dönüşüm üzerindeki etkisi.....	55
4.5.	Ham ve Ön İşlem Görmüş Atık Plastik Örneklerinin Kesikli Reaktörde Pirolizi Sonucunda Elde Edilen Toplam Dönüşüm ve Sıvılaşma Ürünleri Verimlerinin Karşılaştırılması.....	58
4.6.	Yağların GC-MS Analizleri	60

4.7.	Çarların Isıl Değer Analizleri	72
4.8.	Çarların X-Işını Difraktometresi (XRD) Analizleri	73
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	79
5.1.	Sonuçlar.....	79
5.2.	Öneriler.....	81
6.	KAYNAKLAR.....	83



SİMGELER VE KISALTMALAR

ABS	Akrilonitril Bütadien Stiren
BG	Deney ortamdaki gürültü
d(A)	Düzlemler arası mesafe
DMT	Dimetiltereftalat
EG	Etilen Glikol
FWHM	Pikin yarı yükseklikteki genişliği
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
HDPE	Yüksek Yoğunluk Polietilen
I	Yüzde cinsinde pik yüksekliği
İBTAM	İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi
kkt	Kuru-külsüz temel
kt	Kuru temel
LDPE	Düşük Yoğunluk Polietilen
MOF	Metal Organik Çerçeve
PBT	Polibütilen Tereftalat
PE	Polietilenler
PET	Polietilen Tereftalat
PMMA	Polimetil Metakrilat
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PVC	Polivinil Klorür
SAN	Stiren Akrilonitril
THF	Tetrahidrofur
XRD	X-Işını Difraktometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2. 1	1917-2015 yılları arasında dünya plastik üretimi.....	4
Şekil 2. 2	Alt sektörler bazında Türkiye’de 2017 yılındaki plastik üretimi	5
Şekil 2. 3	Plastik geri dönüşüm kodları	5
Şekil 2. 4	Türkiye’de plastik tüketiminin türlere göre dağılımı	5
Şekil 2. 5	PET ve olası ısıl bozunma mekanizmaları	7
Şekil 2. 6	PET üretiminin kimyasal denklemi	9
Şekil 2. 7	Dimetiltereftalat ve etilen glikol yöntemi ile PET üretimi.....	9
Şekil 2. 8	Tereftalik asit ve etilen glikol yöntemi ile PET üretimi.....	10
Şekil 2. 9	Kümülatif plastik atık üretimi ve bertarafı	11
Şekil 2. 10	Piroliz yöntemleri şeması	19
Şekil 3. 1	Deneyde kullanılan atık plastikler	25
Şekil 3. 2	Vakum etüvü (örneklerin kurutulması) sistemi.....	26
Şekil 3. 3	Kesikli reaktör deney sistemi	27
Şekil 3. 4	Deneyde kullanılan kesikli reaktör sistemi.....	28
Şekil 3. 5	Kesikli reaktör piroliz deneyleri akım şeması	30
Şekil 3. 6	Deneyde kullanılan PET, çözücü ve 500ml beher.....	32
Şekil 3. 7	Mikrodalga deney düzeneği	32
Şekil 3. 8	Mikrodalgada ön işlem görmüş atık plastik örneklerinin kesikli reaktör deneyleri akım şeması	33
Şekil 3. 9	Trotec TP10 lazer pirometre.....	34
Şekil 3. 10	Katı – sıvı ayırma düzeneği	34
Şekil 3. 11	Soxhlet ekstraksiyon düzeneği	35
Şekil 3. 12	Sıvılaşma ürünlerinin sınıflandırılması	38
Şekil 4. 1	Katalitik olmayan koşullarda reaktör içi sıcaklığın zamanla değişimi (reaksiyon sıcaklığı 400 °C, reaksiyon süresi 30 dk)	47
Şekil 4. 2	Katalitik koşullarda reaktör içi sıcaklığın zamanla değişimi (reaksiyon sıcaklığı 400 °C, reaksiyon süresi 30 dk)	48
Şekil 4. 3	Katalitik olmayan koşullarda reaktör içi basıncın zamanla değişimi (reaksiyon sıcaklığı 400 °C, reaksiyon süresi 30 dk)	48
Şekil 4. 4	Katalitik koşullarda reaktör içi basıncın zamanla değişimi (reaksiyon sıcaklığı 400 °C, reaksiyon süresi 30 dk)	49
Şekil 4. 5	Katalitik koşullarda toplam dönüşümün sıcaklıkla değişimi.....	51

Şekil 4. 6	Katalitik olmayan koşullarda toplam dönüşümün sıcaklıkla değişimi	51
Şekil 4. 7	Katalitik koşullarda toplam dönüşümün reaksiyon süresiyle değişim	52
Şekil 4. 8	Katalitik olmayan koşullarda, 3 dk mikrodalgada ön işlem görmüş örneğin, reaktör içi sıcaklığın zamanla değişimi (reaksiyon sıcaklığı 400 °C, reaksiyon süresi 30 dk).....	53
Şekil 4. 9	Katalitik koşullarda, 3 dk mikrodalgada ön işlem görmüş örneğin, reaktör içi sıcaklığın zamanla değişimi (reaksiyon sıcaklığı 400 °C, reaksiyon süresi 30 dk).....	53
Şekil 4. 10	Katalitik olmayan koşullarda, 3 dk mikrodalgada ön işlem görmüş örneğin, reaktör içi basıncın zamanla değişimi (reaksiyon sıcaklığı 400 °C, reaksiyon süresi 30 dk).....	54
Şekil 4. 11	Katalitik koşullarda, 3 dk mikrodalgada ön işlem görmüş örneğin, reaktör içi basıncın zamanla değişimi (reaksiyon sıcaklığı 400 °C, reaksiyon süresi 30 dk).....	54
Şekil 4. 12	Katalitik koşullarda toplam dönüşümün mikrodalga ön işlem süresiyle değişimi	56
Şekil 4. 13	Katalitik olmayan koşullarda toplam dönüşümün mikrodalga ön işlem süresiyle değişimi	56
Şekil 4. 14	Ham örneğin katalitik olmayan koşullarda kesikli bir reaktörde pirolizi sonucu elde edilen yağların GC-MS kromatogramları	63
Şekil 4. 15	Ham örneğin katalitik koşullarda kesikli bir reaktörde pirolizi sonucu elde edilen yağların GC-MS kromatogramları.....	65
Şekil 4. 16	Mikrodalga ile ön işlem görmüş örneğin katalitik koşullarda kesikli bir reaktörde pirolizi sonucu elde edilen yağların GC-MS kromatogramları	67
Şekil 4. 17	Mikrodalga ile ön işlem görmüş örneğin katalitik olmayan koşullarda kesikli bir reaktörde pirolizi sonucu elde edilen yağların GC-MS kromatogramları	69
Şekil 4. 18	Benzinin GC-MS kromatogramı	70
Şekil 4. 19	Motorinin GC-MS kromatogramı.....	72
Şekil 4. 20	Ham örneğin katalitik koşullarda pirolizi sonucunda elde edilen çarın XRD analizi (deney no:4).....	75

Şekil 4. 21	Ham örneğin katalitik olmayan koşullarda pirolizi sonucunda elde edilen çarın XRD analizi (deney no:9).....	75
Şekil 4. 22	Ham örneğin katalitik olmayan koşullarda pirolizi sonucunda elde edilen çarın XRD analizi (deney no:16).....	76
Şekil 4. 23	Ham örneğin katalitik koşullarda pirolizi sonucunda elde edilen çarın XRD analizi (deney no:20).....	76



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2. 1	PET ve diğer plastik atıkların pirolizi için ısı gereksinimleri.....	6
Çizelge 2. 2	PET'in fiziksel ve kimyasal özellikleri	7
Çizelge 2. 3	Sodyum borhidrürün (NaBH ₄) kimyasal ve fiziksel özellikleri	15
Çizelge 2. 4	Piroliz çeşitleri.....	19
Çizelge 3. 1	Deneylerde kullanılan temel ve yardımcı kimyasalların fiziksel özellikleri.....	26
Çizelge 3. 2	Mikrodalga işleminde ulaşılan sıcaklıkların zamanla değişimi.....	31
Çizelge 3. 3	Sıvılaşma ürünlerinin özellikleri	36
Çizelge 3. 4	GC-MS çalışma koşulları tablosu.....	41
Çizelge 4. 1	Atık plastiğin (PET) kısa analiz deney verileri	43
Çizelge 4. 2	Atık plastiğin (PET) kısa analiz sonuçları.....	43
Çizelge 4. 3	Atık plastiğin elementel analiz sonuçları	43
Çizelge 4. 4	Çarların kül analizleri	45
Çizelge 4. 5	Kesikli reaktörde elde edilen çarların elementel analizleri	46
Çizelge 4. 6	Mikrodalga ön işlem sonucu elde edilen çarların elementel analizleri	46
Çizelge 4. 7	Ham örneğin katalitik ve katalitik olmayan koşullarda kesikli bir reaktörde pirolizi sonucunda elde edilen çar verimleri, gaz hacmi, toplam ve sıvılaşma ürünleri dönüşümleri	50
Çizelge 4. 8	Mikrodalga ön işlemlili örneklerin katalitik ve katalitik olmayan koşullarda kesikli bir reaktörde pirolizi sonucu elde edilen çar verimleri, toplam ve sıvılaşma ürünleri dönüşümleri.....	57
Çizelge 4. 9	Ham ve ön işlem görmüş atık plastik örneklerinin kesikli bir reaktörde pirolizi sonucunda elde edilen toplam dönüşüm ve sıvılaşma ürünleri verimleri.....	59
Çizelge 4. 10	Ham örneğin katalitik olmayan koşullarda kesikli bir reaktörde pirolizi sonucu elde edilen yağların GC-MS analizi	62
Çizelge 4. 11	Ham örneğin katalitik koşullarda kesikli bir reaktörde pirolizi sonucu elde edilen yağların GC-MS analizi.....	64
Çizelge 4. 12	Mikrodalga ile ön işlem görmüş örneğin katalitik koşullarda kesikli bir reaktörde pirolizi sonucu elde edilen yağların GC-MS analizi.....	66

Çizelge 4. 13 Mikrodalga ile ön işlem görmüş örneğin katalitik olmayan koşullarda kesikli bir reaktörde pirolizi sonucu elde edilen yağların GC-MS analizi.....	68
Çizelge 4. 14 Benzinin GC-MS analizi	70
Çizelge 4. 15 Motorinin GC-MS analizi.....	71
Çizelge 4. 16 Piroliz sonucu elde edilen çarların ısııl değerleri	73
Çizelge 4. 17 Ham örneğin katalitik koşullarda pirolizi sonucunda elde edilen çarın XRD analizi (deney no:4).....	77



1. GİRİŞ

Plastikler; elektrik-elektronik, inşaat, otomotiv, tekstil ziraat, kimya, ev eşyaları ve ambalaj sanayi gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Gün geçtikçe hem sanayideki kullanımı hem de artan nüfusa bağlı olarak diğer alanlarda plastik malzemelerin kullanımı artmaktadır. Plastiklerin kimyasal yapıları nedeniyle bozunmalara ve parçalanmalara karşı dayanıklı olduklarından ve çevrede fazla bir değişikliğe uğramadan uzun süre atık olarak kalabilmektedirler. Bu da ülkeler için hem çevre hem de depolama alanları açısından büyük sorunlara neden olmaktadır. Birçok ülke bir yandan çevre kirliliği oluşturan atık plastikleri ortadan kaldırırken diğer yandan bu atıkları ekonomik olarak değerlendirmeyi hedeflemektedirler [1]. Plastik atıkları tekrar işleyerek değerlendirme, yeraltında depolama ve yakma gibi problemler bu atıkların kimyasal hammaddelere dönüştürülmesini ve kimyasal yöntemlerle enerji elde edilmesini zorunlu kılmıştır. Gerek enerji ve hammadde gerekse de çevre yönünden plastik atıkların gaz ve sıvı yakıtlar ile petrokimyasal hammaddelere dönüştürülmesi alternatif bir seçenek olarak görülmektedir. Son zamanlarda çoğu ülkede geniş çerçevede bu konuda yoğun çalışmalar yapılmaktadır [1]. Bu çerçevede atık plastiklere uygulanan proseslerin başında hidrojenasyon, hidroliz, gazlaştırma ve piroliz yöntemleri gelmektedir. Özellikle piroliz ve hidrojenasyon üzerinde en çok durulan yöntemlerdir. Bu çalışmada, atık plastiklerden polietilen tereftalat(PET)'in piroliz yöntemi ile sıvılaştırma ürünlerine dönüşümü incelenmiştir. Piroliz işleminde en önemli parametreler süre ve sıcaklıktır. Ayrıca, katalizör türü ve derişimi, gaz türü gibi parametrelerinde piroliz işlemi üzerinde etkileri bulunmaktadır. Piroliz işleminde katı, sıvı ve gaz ürünler oluşmaktadır. Proses optimizasyonuna göre sıvılaştırma ürünlerinin bileşimi değişebilmektedir. Sıvı ürün önemli ölçüde petrol türevi bileşenlerden oluşmaktadır. Piroliz işlemi esnasında yoğunlaştırılamayan gazlar; ısı değeri 40 MJ/Nm³ den daha fazla olup doğal gazdan daha üstündür. İçeriğinde hidrojen, metan, bütan, büten, etan, etilen, karbonmonoksit ve karbondioksit bulunur [2]. Uygun şartlarda depolanabilmesi halinde doğal gaz ve propan yerine kullanılabilir. Elektrik ve ısı üretmek amacıyla brülörlerde yakılabilir [3].

2. KURAMSAL TEMELLER VE UYGULAMALAR

2.1. Plastikler

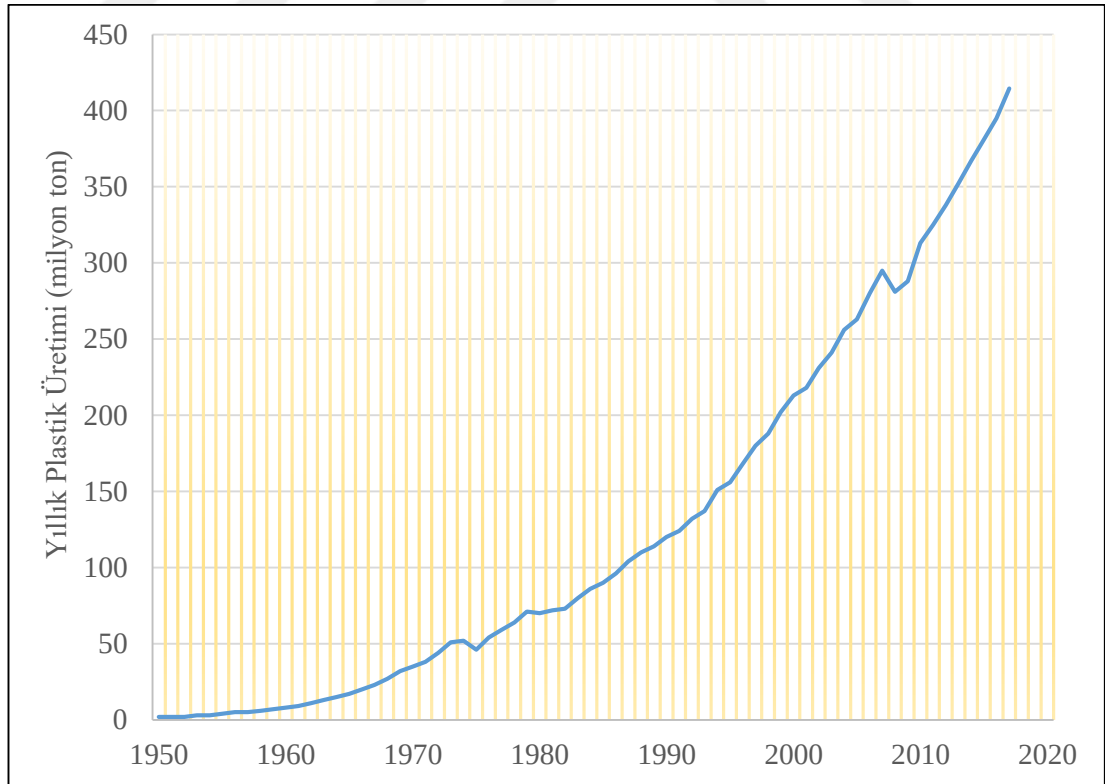
Hayatın her alanında yapılan faaliyetler sonucunda ortaya çıkan, somut ve tamamen ortadan kaldırılamayan, çeşitli yöntem ve çabalarla en iyi şekilde bertaraf edilebilecek istenmeyen maddelere atık denir [4]. Palabıyık ve Altunbaş [5] atıkları, “evsel, ticari ve/veya endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan ve tüketicisi tarafından işe yaramadığı gerekçesiyle atılan, ancak, çevre ve insan sağlığı yanında diğer toplumsal yararları nedeniyle düzenli biçimde uzaklaştırılması gereken maddeler” olarak tanımlamışlardır. Atıklar endüstriyel tüketim ve üretim faaliyetleri sonucunda ortaya çıkan ve geri dönüştürülerek tekrar üretim sürecine eklenebilen materyallerdir. Ayrıca atıklar, ekonomik bir faaliyetin sonucu olarak ortaya çıkmakta ve çevresel etkileri içeren uzaklaştırma sürecini kapsamaktadırlar. Atıklar esas olarak materyallerin ve enerjinin uygun şekilde kullanılmamaları ve süreçlerin yetersiz olması nedeniyle oluşmaktadır [6]. Atıklar kâğıt, kauçuk, plastik, atık yağlar, kurşun, bakır, cam, demir ve çelik ile alüminyum, beton, pil, röntgen filmleri ile elektronik atık ve organiklerden oluşmaktadır [7]. Atıklar, katı, sıvı ve gaz olarak gruplara ayrılabilir. Katı atıklar, genellikle bileşimine ve özelliklerine göre iki şekilde sınıflandırılabilir. Bileşimine göre katı atıklar, organik ve inert maddeler olarak alt başlıklara ayrılırlar. Organikler, kompostlanabilir ve yanabilir organikler (bitkisel, hayvansal, kâğıt, tekstil atıkları) ve biyokimyasal ayrışması zor ya da çok yavaş olan organikler (odun, kâğıt, deri, lastik, kemik, plastik atıklar) şeklinde gruplandırılır. İnert maddeler, yanmayan maddeler (cam, porselen, taş, kil atıkları)’dır. Kullanım sonrası atıklar sektörel bazda sınıflandırmaktadır. Bunlar; ev atıkları, kentsel atıklar, süper marketler, alış-veriş merkezleri, ziraat, inşaat, elektrik-elektronik, otomotiv ve ambalaj atıkları olarak sınıflandırılabilir. Kentsel atıklar içinde plastiklerden başka cam, kâğıt, metal, tekstil, inşaat, ziraat ve benzeri atıklar gibi katı atıklar da bulunmaktadır. Katı atıklar içinde plastikler hem hacim hem de miktar olarak önemli bir yer tutmaktadır [8]. Batı Avrupa’da atık plastik oranı katı atıklar içerisindeki oranı ağırlıkça % 9,1’dir. Batı Avrupa’da her yıl yaklaşık 13 milyon ton atık plastik üretilmektedir [9]. Bununla birlikte kentsel katı atık plastikleri için geri dönüşüm oranı yaklaşık %10’dur. Şekil 2.1’de görüldüğü üzere, 2015 yılı sonunda dünya plastik üretimi 400 milyon ton/yıl üzerinde olduğu görülmektedir.

Plastikler, polimer ya da yüksek molekül ağırlıklı organik moleküllerden oluşurlar. Polimerler ve organik moleküller birbirine zincir ya da dallı halde bağlanan monomer adı verilen birçok tekrarlanan birimden oluşan bir malzemedir. Plastikler genel olarak çözücülere ve ısıya karşı gösterdikleri davranışlara göre termosetler, elastomerler ve termoplastikler olmak üzere üç grupta toplanabilirler. Fiziksel olarak dallanmış ve düz zincir yapısına sahip olan polimerler, ısıtıldığında önce yumuşarlar sonra akışkan haline gelirler. Bu tip ısısal davranış gösteren polimerlere ısı ile yumuşayan anlamına gelen termoplastikler denir. Termoplastikler eritilebilen ve sürekli olarak yeniden şekillendirilebilen polimerler olarak tanımlanmaktadır. Isıtıldığında erir ve soğuduğunda sertleşirler. Termoplastiklerin geri dönüşümleri için erime sıcaklığına kadar ısıtılarak uygun bir sistem içine doldurulup soğutularak istenilen şekillere sahip plastik malzemelere dönüştürülebilirler. Termoplastik polimerlerin en önemli özelliği bir kere kalıplandıktan sonra tekrar eritilerek defalarca kalıplanabilmesidir [10]. Çevre açısından bu dönüşüm oldukça önemlidir. Çevresel etkileri açısından plastikler, UV ışınlarına dayanıklı olmaları, bozunma sıcaklıklarının yüksek olması ve doğadaki biyolojik aktivitelere karşı dirençli olmalarından dolayı uzun süre bozunmadan kalabilmektedir. Bu özelliklerinden dolayı çevreyi kirletmekte ve geri kazanımları önemli bir gereklilik haline gelmektedir. Plastiklerin, petrol türevli ürünler olması ve dünyadaki petrol rezervlerinin de sınırlı olması göz önüne alındığında, atık duruma geçen bu değerli ürünlerin geri kazanımı ülke ekonomisi ve çevre açısından oldukça önem arz etmektedir. En yaygın kullanılan termoplastikler polipropilen, polietilen, polivinil klorür, polistiren, polietilen tereftalat ve polikarbonat şeklinde sıralanabilir.

Termoplastikler mekanik veya kimyasal yollarla geri dönüştürülebilir. Mekanik geri dönüşüm, basitliği ve düşük maliyeti nedeniyle en basit yoldur. Bu ürünler orijinal yapılarında tekrar geri kullanılabilir. Bu işlemde, yalnızca termoplastik polimerler kullanılabilir, çünkü bunlar tekrar eritilebilir ve son ürünlere yeniden işlenebilirler. Kimyasal geri dönüşüm, polimerlerin kimyasal olarak monomerlere dönüştürüldüğü veya kısmen oligomerlere kimyasal reaksiyon yoluyla polimerize edildiği proses olarak tanımlanır. Bu yöntemle plastikler, monomerler, oligomerler veya diğer hidrokarbon bileşiklerinin karışımları ile başlayan hammadde malzemesi olarak kullanılmaya uygun daha küçük moleküllere dönüştürülebilirler. Polimerlerin monomerlere ayrışması için hidrojenasyon, glikoliz, gazlaştırma, hidroliz, piroliz, metanoliz, kimyasal depolimerizasyon, ısı ve katalitik parçalanma, fotodegradasyon,

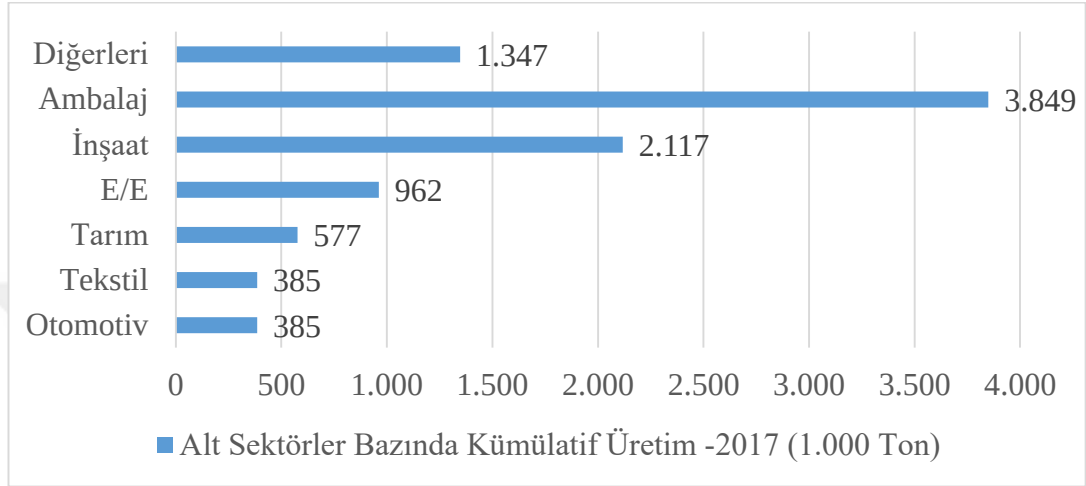
ve mikrodalga reaktöründe bozunma gibi prosesler kullanılmaktadır [11]. Bu çalışma kapsamında atık plastikler piroliz yöntemi kullanılarak sıvı yakıtlara dönüştürülecektir. Çizelge 2.1’de plastik atıkların pirolizinde gereken ısı gereksinimleri verilmiş ve Şekil 2.3’de plastiklerin geri dönüşüm kodları gösterilmiştir. Günümüzde en çok kullanılan termoplastik çeşitleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir [10];

- Polietilenler (PE),
- Polipropilen (PP),
- Polistiren (PS),
- Polivinil klorür (PVC),
- Polietilen tereftalat (PET),
- Polibütilen tereftalat (PBT),
- Stiren akrilonitril (SAN),
- Naylon,
- Akrilonitril bütadien stiren (ABS),
- Diğer termoplastikler.



Şekil 2.1 1917-2015 yılları arasında dünya plastik üretimi [12]

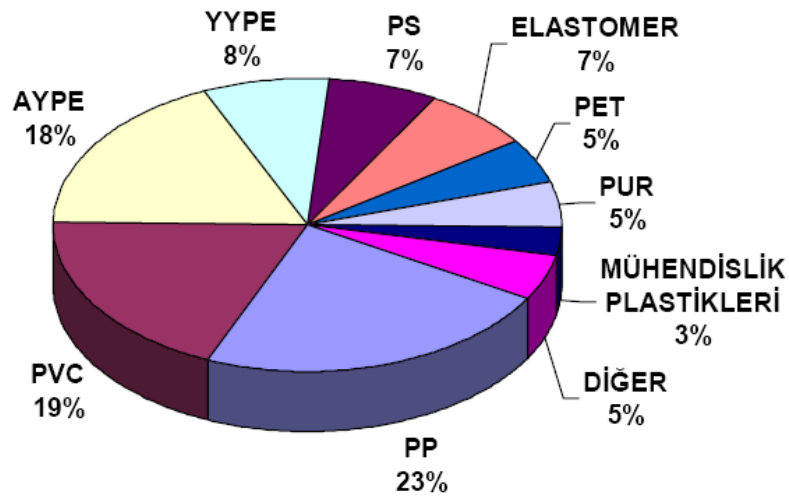
Şekil 2.2’de görüleceği üzere, alt sektörler bazında Türkiye’de 2017 yılında en çok plastik üretimi ambalaj ve inşaat sektörlerinde gerçekleşmiştir. 2017 yılında Türkiye’de toplam 9,6 milyon tonluk plastik ürün üretilmiş, bunun yaklaşık 3,8 milyon tonu plastik ambalaj ve 2,1 milyon tonu ise inşaat malzemelerinden oluşmaktadır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Alt sektörler bazında Türkiye’de 2017 yılındaki plastik üretimi [13]



Şekil 2.3 Plastik geri dönüşüm kodları [14]



Şekil 2.4 Türkiye’de plastik tüketiminin türlere göre dağılımı [15]

Çizelge 2.1 PET ve diğer plastik atıkların pirolizi için ısı gereksinimleri [16]

Atık Plastik	Q (Piroliz için gereken ısı, J/g)	C _p (20 °C'de spesifik ısı, J/g °C)
PET	214.35	1.44
PS	678.55	1.30
PE	257.65	2.30
PP	361.80	1.70
PC	148.00	1.20
ABS	473.85	1.42
PMMA	472.00	1.47
Naylon	364.15	1.70

2.2. Polietilen Tereftalat (PET)

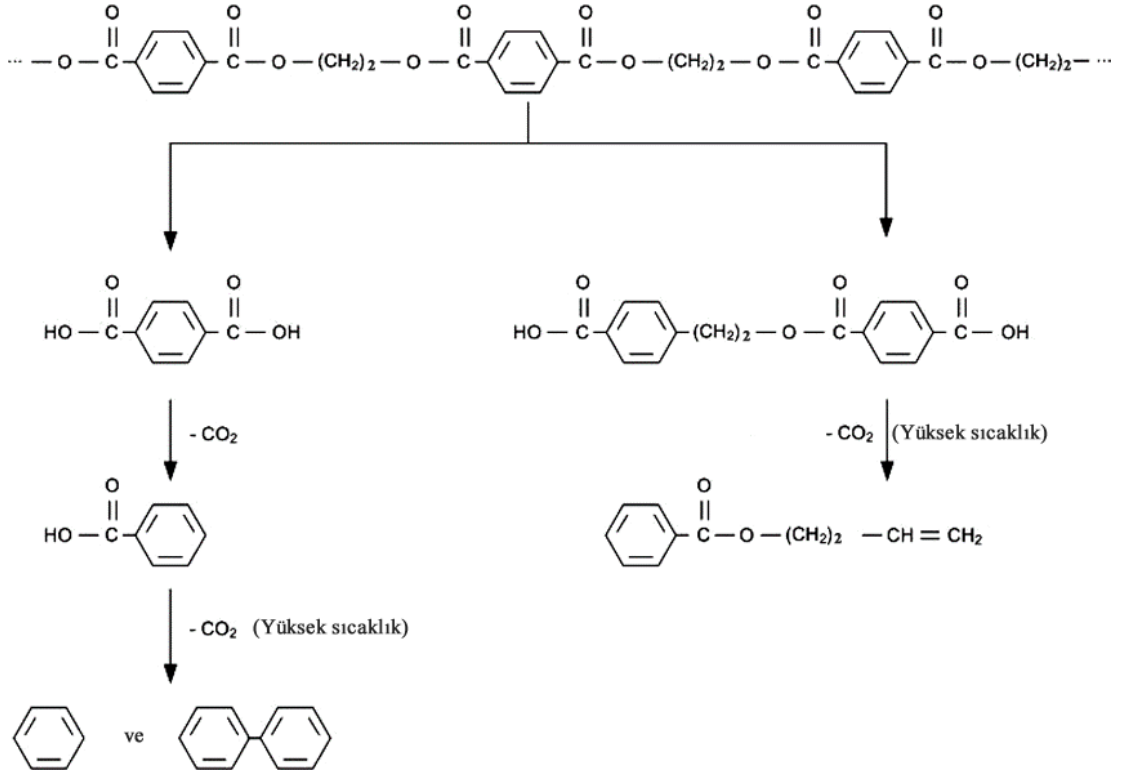
PET, termoplastikler arasında çoğu çözücülere, zayıf asitlere ve bazlara karşı yüksek dayanım yanında sağlamlık, parlaklık, yüksek darbe dayanımı ve sertlik gibi özelliklerde göstermektedir. Ayrıca PET diğer plastiklere kıyasla gaz geçirgenliği birçoğundan daha düşüktür. Kimyasal maddelere karşı olan kararlılık, termal, renklendirilebilirlik ve işlenebilirlik özelliklerinden dolayı birçok uygulamada kullanılması için tercih edilen bir ambalaj malzemesidir. Özellikle gıda, sıvı gıda ve alkolsüz içeceklerin ambalajlanmasında önemli bir materyaldir [17].

PET'le diğer ticari poliesterler içerisinde mükemmel mekanik özellikler, termal ve düşük maliyeti nedeniyle en çok tercih edilen materyaldir [18]. PET, ambalaj filmleri, meşrubat şişeleri, tekstil elyafları ve bagaj rafları, ayna arkası, elektrikli parçalar ve baş lambası reflektörleri gibi otomotiv yapısal bileşenlerinin üretiminde yaygın olarak kullanılan bir termoplastiktir [19,20]. PET'lerden eriyik eğirme ile üretilen lifler, genellikle her türlü giysi, yastık, çarşaf, halı, halatlar, hortumlar ve kordlar gibi birçok alanda kullanılmaktadır [21]. İşleme parametrelerine bağlı olarak geçirgenliğe ve yüksek bir berraklığa sahip olan PET şişeleri, filmler ve tabakalar üretiminde ideal bir aday olmasını sağlar. Ayrıca, PET'in yüksek sıcaklıklarda kimyasal maddelere karşı dayanıklı bir malzeme, oksijen ve su buharına karşı iyi bariyer özelliklerine sahip olması nedeniyle, gıdayla temas eden uygulamalar için uygun bir malzemedir. Dünyadaki meşrubat şişelerinin büyük bir kısmı PET'ten yapılmıştır [21,22]. PET'lerin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.2'de

verilmiştir. Şekil 2.5'de 390-470 °C de PET'in polimer yapısı, olası ısıl bozunma mekanizmaları ile birlikte gösterilmiştir.

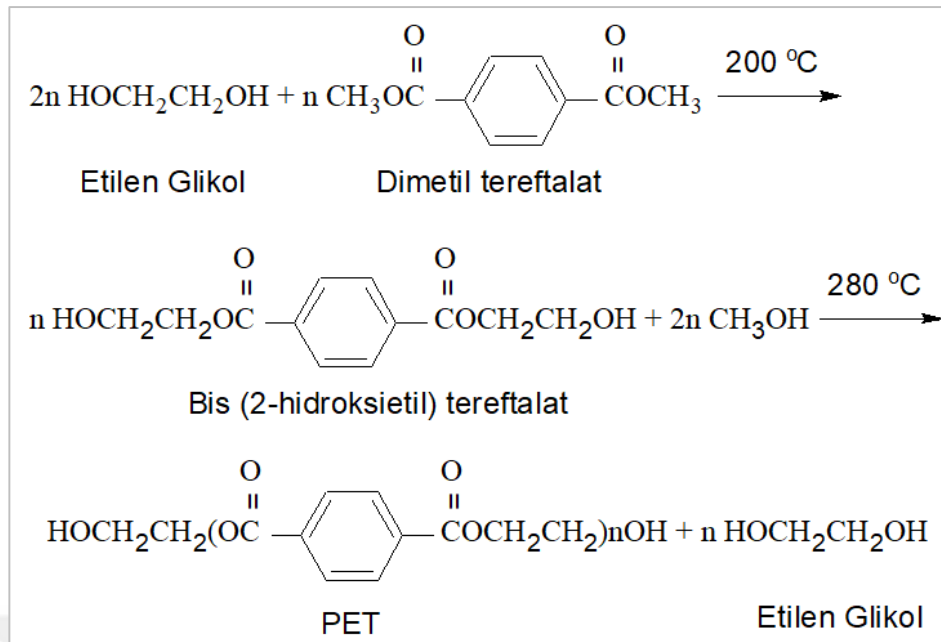
Çizelge 2.2 PET'in fiziksel ve kimyasal özellikleri [21]

Özellik	Test Metodu	Değer
Mark-Houwink parametreleri	-	$K=3,72 \times 10^{-2} \text{ (mL/g)}=0,73$
Ortalama molekül ağırlığı	-	30000-80000 (g/mol)
Yoğunluk	-	1,41 (g/cm ³)
Camsı geçiş sıcaklığı	DSC	69-115°C
Erime sıcaklığı	DSC	265°C
Kırılma kuvveti	Tensile	50 (Mpa)
Çekme dayanımı	-	1700 (Mpa)
Deformasyona uğradığı en düşük gerilme değeri	Tensile	4 (%)
Darbe dayanımı	ASTM D256-86	9/0 (J/m)
Su adsorbsiyonu (24 saat sonra)	-	0,5 (%)

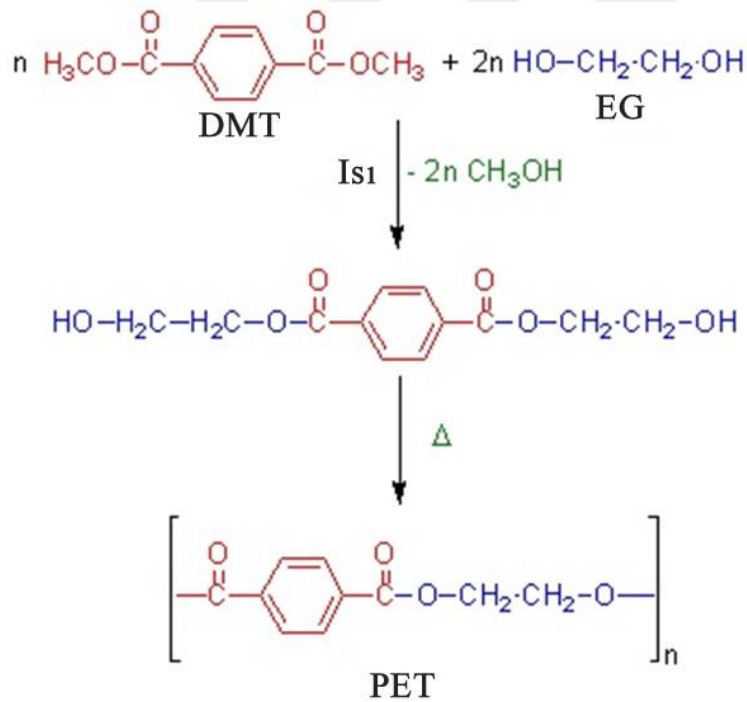


Şekil 2.5 PET ve olası ısıl bozunma mekanizmaları [16]

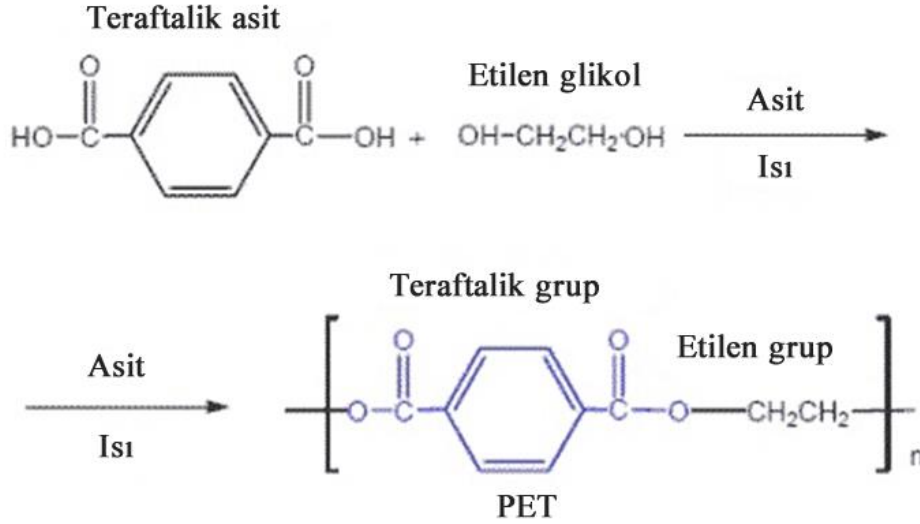
PET iki farklı yöntem ile üretilmektedir. PET'in kesikli olarak üretildiği klasik yöntem, üç aşamalı bir üretim sürecidir. Birinci aşamada 160 °C'de eritilen dimetil tereftalat, ikinci aşamada etilen glikol ile hafif bazik katalizörler varlığında, 150-200 °C sıcaklıkta reaksiyona tabi tutulmaktadır. Reaksiyon başlangıcında dimetil tereftalat'ın süblimasyonunu önlemek amacıyla sıcaklık düşük tutulmakta ve reaksiyon sonunda açığa çıkan metanol uzaklaştırılarak, bis (2-hidroksietil) tereftalat ara ürünü elde edilmektedir. Üçüncü aşamada ise bis (2-hidroksietil) tereftalat, atmosfer basıncında ve 250 °C'nin biraz üzerinde polikondenzasyona uğratılmaktadır. Reaksiyon boyunca açığa çıkan etilen glikolün fazlası uzaklaştırılmakta, takiben basıncın düşürülmesi ile sıcaklık yükseltilmekte ve ulaşılan 270-280 °C'de polikondenzasyon reaksiyonu tamamlanmaktadır [17,23]. PET'in diğer üretim yönteminde ise başlangıç maddeleri olarak tereftalik asit ve etilen glikol kullanılmaktadır. Sıcaklık tereftalik asitin düşük çözünürlüğü sebebiyle 220-260 °C'de tutulmaktadır [24]. Oluşan yan ürün su sürekli uzaklaştırılarak denge poliestерifikasyon lehine kaydırılmaktadır. Reaksiyonu katalizörsüz olarak yürütmek mümkün olmakla beraber, reaksiyonu hızlandırmak amacıyla aminler gibi bazik katalizörler veya diğer esterifikasyon katalizörleri kullanılmaktadır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra basınç azaltılarak sıcaklık yükseltilmekte ve etilen glikolün fazlası destilasyonla uzaklaştırılmaktadır [17]. PET üretiminin kimyasal denklemi Şekil 2.6, dimetiltereftalat ve etilen glikol yöntemi ile üretim Şekil 2.7, tereftalik asit ve etilen glikol yöntemi ile üretim de Şekil 2.8'te verilmiştir.



Şekil 2.6 PET üretiminin kimyasal denklemi [17]



Şekil 2.7 Dimetiltereftalat ve etilen glikol yöntemi ile PET üretimi [25]



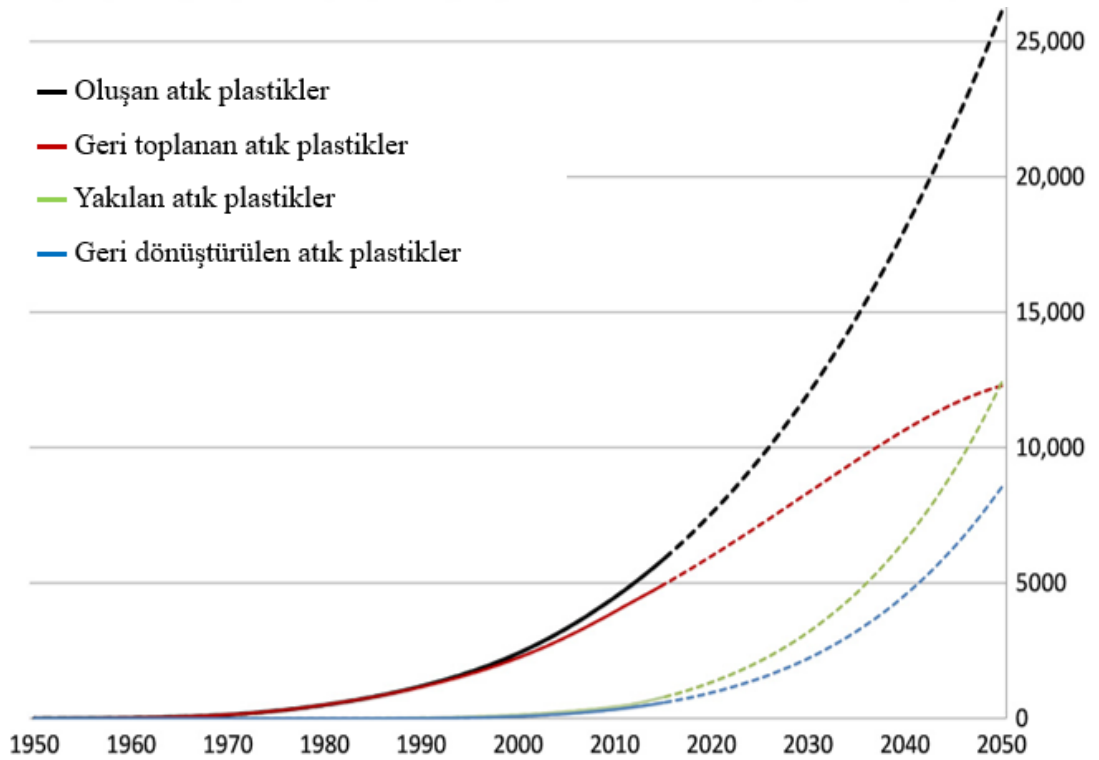
Şekil 2.8 Tereftalik asit ve etilen glikol yöntemi ile PET üretimi [25]

2.3. Atık Plastikler

Atık plastikler, tüketim ve üretim atığı olmak üzere iki gruba ayrılır. Üretim atıkları, plastiğin ilk üretimi aşamasında ortaya çıkan ve renginin, cinsinin bilindiği temiz atıklardır. Bu atıkların bünyesinde başka bir madde olmadığı için doğrudan plastik kırma makinesinde kırılır, eritilir ve granüler hale getirilir. Kullanılmış plastiklerin dönüştürülebilir atık kapsamında toplanması tüketim sonrası atıklar olarak isimlendirilir. Toplanan atık plastikler, bünyesindeki yabancı maddelerden bertaraf edilmesi amacıyla su havuzlarında bekletilir [26]. Daha sonra plastikler kimyasal yapısını koruyacak sıcaklıklarda etüvlerde kurutulur. Kurutulan plastikler kırma makinasında kırılır, eritilir ve granül hale getirilir. Plastiklerin granül hale getirilmesi eşit yoğunluğun elde edilmesi içinde önemlidir.

Atık plastiklerin depolanması, yakılması ve tekrar işlenerek değerlendirilmesi sırasında oluşan problemler, plastik atıkların kimyasal yöntemlerle yakıt, enerji ve kimyasal hammaddelere (polimer, monomer) dönüştürülmesini zorunlu hale getirmiştir. Gerek mekanik ve gerekse kimyasal geri kazanımda plastik atıkların toplanması, temizlenmesi ve ayrılması geri kazanım oranını her geçen gün artırmaktadır [14]. Kimyasal geri kazanım depolimerizasyon (hidroliz, metanoliz, glikoliz), gazlaştırma (önemli ürün sentez gazı) ve ısıl bozunma (piroliz, eş-piroliz, hidrojen ortamında parçalanma (hidrojenasyon))’dan oluşmaktadır. Plastiklerin kimyasal olarak geri dönüştürülmesi başta monomerlerini üretmek gibi değerli

kimyasallara dönüştürülmesi işlemidir [26]. Plastik atıklar hidrojen ortamında ısı etkisiyle (500 °C) benzin ve motorin gibi petrokimya endüstrisinde kullanılabilecek değerli ürünlere dönüştürülebilir [14]. Örneğin; Kavuştu'nun [27] yapmış olduğu bir çalışmada, polipropilen (PP) ve polistiren (PS) atıklarını ayrı ayrı ve birlikte yaptığı piroliz çalışması sonucunda, en fazla sıvı ürün verimi (% 80,1) PP atıklarının yalnız pirolizinde elde edilmiştir. Plastik atık karışımında ise en yüksek sıvı ürün verimi % 90,5 ile PS ve PP karışımında elde edilmiştir. Elde edilen sıvı ürünün önemli ölçüde petrol türevi bileşenleri içerdiği gösterilmiştir. Türkiye'de plastik tüketiminin ağırlığını PE, PVC, PP ve PS plastikler oluşturmaktadır. PE ambalaj filmlerinde, sera örtülerinde, sulama borularında, varil, bidon ve şişe üretiminde ve ev eşyalarında, PP büyük çanta ve çuval, oryente edilmiş film ve sentetik elyaf üretiminde, sıhhi tesisat borularında ve ev eşyalarında, PVC profil, lanbri ve borularda, ambalaj filmlerinde, suni deri üretiminde, PS ise ambalaj kaplarında ve ev gereçlerinde yoğun olarak kullanılmaktadır [26]. Şekil 2.9'da verilen grafikte, plastik atık üretimi ve bertarafı gösteren grafiğe bakıldığında 2050 yılına kadar atık plastiklerin 26000 milyon ton'a ulaşacağı tahmin edilmektedir. Düz çizgiler 1950-2015 arasındaki tarihsel verileri, kesikli çizgiler ise 2050'ye kadar olası değerlerini göstermektedir [28].



Şekil 2.9 Kümülatif plastik atık üretimi ve bertarafı [28]

Günümüzde atık plastikler depolama, yakma, biyobozunma ve geri dönüşüm şeklinde değerlendirilmektedir [29].

Depolama: Tüm plastiklerin düzenli depolama alanlarında toplanmasıdır. Çok fazla depolama alanlarına ihtiyaç duyulduğundan, uygun bir yöntem olarak kabul görmemektedir. Depolama alanlarının yetersiz olduğu durumlarda plastik atıklar su yollarına kolayca nüfus ederek içme ve deniz sularına karışabilmektedir [29]. Ayrıca, plastikler depolama alanlarında ayrıştığında, kirletici maddeler toprağa ve çevreye karışabilmektedir.

Yakma: Plastikler, petrol veya doğal gazdan üretilmekte ve diğer atıklar ile kıyaslandığında daha yüksek bir depolanmış enerji değerine sahiptirler. 1 pound (£) plastikten Wyoming kömürü kadar enerji ve yakıt yağı üretebilmektedir [29]. Bununla birlikte, plastiklerin yakılmasında ortamdaki zararlı maddelerin açığa çıkmasından dolayı çevre ve sağlık üzerinde olumsuz etkileri olmaktadır. Örneğin, PVC ve halojenli katkı maddeli plastik atık karışımlarının yakılması işlemi esnasında dioksinler ve poliklorinli-bifeniller çevreye salınmaktadır.

Geri dönüşüm: Birçok plastik geri dönüştürülebilir ve geri kazanılan bu materyale ikinci bir ömür verilebilir. Bununla birlikte, plastik atıkların toplanması ve sınıflandırılması ile ilgili zorluklardan dolayı bu yöntem tam olarak kullanılmamaktadır. Pek çok gelişmekte ve bazı gelişmiş ülkelerde atık su tesislerinde toplanan plastik ve diğer atıkların umursamaz bir şekilde nehirlerle ve su kanallarına karışması önemsizlenmektedir. Her ne kadar geri dönüşüm plastik atıklarla uğraşmanın en etkili yolu olsa da, bunun yapılabilirliği halkın bilinçlendirilmesine, ekonomik uygulanabilirliğine ve geri dönüşümün daha verimli hale getirilmesi için kamu altyapılarının uygulanmasına (geri dönüşüm kutuları, özel atık toplama araçları) bağlıdır [29].

Biyobozunur Plastikler: Biyobozunur plastikler, canlı organizmaların etkisi ile ayrışan plastiklerdir. Biyobozunur plastik, çevrede doğal olarak parçalanabilir plastiktir. Biyolojik olarak parçalanabilen plastikler, özellikle organik atıklardan kolayca ayrıştırılamayan atılabilir ambalajlar için bir dizi atık yönetimi sorununu çözme potansiyeline sahiptir [29].

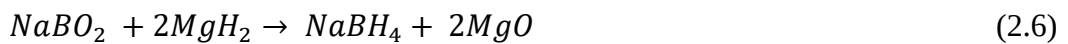
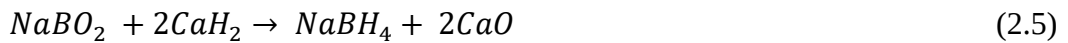
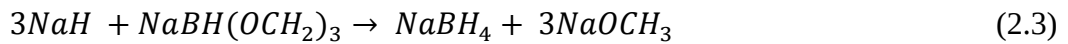
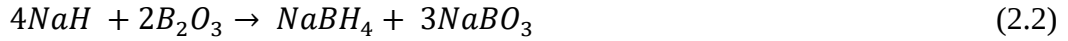
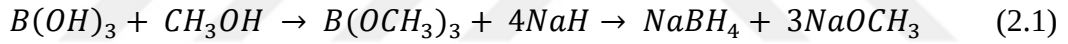
2.4. Atık Plastiklerin Pirolizinde Kullanılan Katalizörler

Yılmaz [30] yaptığı bir çalışmada, 400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C ve 600 °C sıcaklıklarda Cu-Al₂O₃, Cu-ZrO₂ ve FCC katalizörleri ile ısıl ve katalitik olarak plastiğin (PS) pirolizi sonucunda, Cu-Al₂O₃ katalizörü varlığında gerçekleştirilen pirolizde en yüksek sıvı ürün verimi, % 15 katalizör/ PS karışımı ve 550 °C sıcaklıkta % 88,05 olarak elde etmiştir. Cu-ZrO₂ varlığında gerçekleştirilen ısıl ve katalitik piroliz deneylerinde ise en yüksek sıvı ürün verimi % 15 katalizör/ PS karışımı ve 550 °C sıcaklıkta % 91,13 olarak elde edilmiştir. Ratnasari vd. [31] MCM-41 ve ZSM-5 zeolit katalizörlerini kullanarak atık plastiklerin iki aşamalı pirolizi sonucunda elde edilen yağın içeriğinde C₈-C₁₂'lerin oranının arttığını ve en fazla sıvı ürün verimi ise kütlece 1/1 MCM-41/ZSM-5 ve 1/2 plastik/katalizör oranlarında elde etmiştir. Muhammad vd. [32] kullanım ömrünü doldurmuş elektrik ve elektronik cihazlardan toplanan plastik atıkları, Zeolit ZSM-5 ve Y zeoliti varlığında yaptığı piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürün içeriğinde önemli ölçüde benzin aralığında olan aromatik yağlar (benzen, toluen ve etilbenzen) olduğunu gözlemlemiştir. Eboul-Enein vd. [33] düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) plastik atıkların katalitik (yüksek asitli HZSM-5 zeolit) koşullarda yapılan piroliz işlemiyle karbon nanomalzemelerin (CNMs) üretimini hedeflemiştir. Fe/Mo oranının hem katalitik aktivitesini hem de biriktirilmiş CNM'lerin tipi ve morfolojisi üzerinde önemli bir rolü olduğunu söylemektedir. Yapılan literatür araştırmasında atık plastiklerin pirolizinde katalizör olarak sodyum borhidrür'ün kullanılması ile ilgili her hangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada hem hidrojen verici hem de katalizör olarak sodyum borhidrür kullanılmıştır.

2.4.1. Sodyum borhidrür (NaBH₄)

Sodyum borhidrür, ilk olarak 1942'de H.J. Schlesinger, H.C. Brown, H.R. Hoeckstra ve L.R. Rapp tarafından bulunmuş ve pek çok üretim yöntemi geliştirilmiştir. Sodyum borhidrür'ün ilk üretimi ise 1954'te A.B.D.'de Schlesinger yöntemiyle gerçekleştirilmiştir [34]. Sodyum borhidrür düşük hidroliz reaksiyon ısısına sahip olduğundan kontrollü hidrojen üretimi için oldukça önemli bir yere sahiptir. Sodyum borhidrürün hidrojen taşıyıcısı olarak en önemli üstünlüğü depolanan

hidrojenin oda sıcaklığında geri alınabilmesi ve bu geri alımının katalizör eşliğinde reaksiyon mekanizmasının kolaylıkla kontrol edilebilmesidir [35]. Pek çok kimyasal reaksiyonun oluşmasında hidrojen kaynağı ve indirgen madde olarak tanımlanan borhidrürler içerisinde en çok bilineni sodyum borhidrürdür. Sodyum borhidrür, normal sıcaklık ve basınçta da çok kararlı olan ve indirgeme için oda sıcaklığında çalıştırılabilen güçlü indirgeme kabiliyetine sahiptir. Çizelge 2.3’de sodyum borhidrürün kimyasal ve fiziksel özellikleri verilmiştir. Liuab vd. [36] indirgeyici madde olarak NaBH_4 kullanarak metal organik çerçeve (MOF)-türevli Co_3O_4 ’ü bir konformal dönüşüm yoluyla üretmiş ve prosesde NaBH_4 ’ün MOF-türetilmiş Co_3O_4 ’teki Co_2^+ iyonlarının yüzey aktif bölgelerini arttırmak için etkin bir yol olduğunu ve elektrokimyasal performansını artırdığını öne sürmüşlerdir. Sodyum borhidrür, ilk olarak Schlesinger prosesi olarak bilinen yöntem ile Denklem 2.1’de görüldüğü gibi borik asidin metanol ile trimetil borata dönüşmesi ve daha sonra sodyum hidrür ile indirgenmesi sonucunda elde edilmiştir [37]. Ayrıca sodyum borhidrürün dünya genelinde, Denklem 2.2-2.6’ya benzer birçok üretim yöntemleri bulunmaktadır.



Çizelge 2.3 Sodyum borhidrürün (NaBH_4) kimyasal ve fiziksel özellikleri [38]

Kimyasal formülü	NaBH_4
Molekül ağırlığı	37.84 g/mol
Teorik H_2 içeriği	10.8 (kütlece %)
Kristal yapısı	Yüzey merkezli kübik
Erime Sıcaklığı	400 °C
Bozunma sıcaklığı	315 °C
Oluşum entalpisi	- 188,6 kJ/mol
Oluşum Gibbs enerjisi	- 123,9 kJ/mol
Entropi	101,3 J/mol.K

2.4.2. Sodyum borhidrürün kullanım alanları

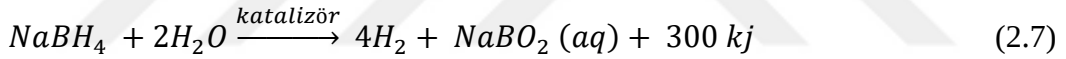
Hidrürler, özellikle gelişmiş kimya sanayiine sahip ülkelerde en önemli indirgeyiciler olarak kullanılmaktadırlar. Bunlar içerisinde sodyum borhidrür stabilitesi, kullanım kolaylığı ve diğerlerine göre daha ekonomik oluşu nedeni ile ağartma, indirgeme ve atık suların temizlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır [37]. Sodyum borhidrür, endüstriyel ölçekteki kimyasal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, kimyasal ve ilaç üretim uygulamalarında kullanılan metal tuzları ile ketonları ve aldehit içeren birçok organik kimyasal gruplar için önemli indirgeyicilerden biri olarakta kullanılmaktadır. Aynı zamanda, endüstriyel atıklardaki metal iyonları ile kimyasal süreçlerdeki karbonil ve peroksit safsızlıklarının uzaklaştırılmasında bir arıtıcı olarak kullanılmaktadır. Sodyum borhidrürün sulu çözeltileri, kâğıt endüstrisinde ağartıcı olarak kullanılan sodyum hidrosülfid elde edilmesinde kullanılmaktadır. Genel olarak sodyum borhidrürün zararlı kimyasal ve fiziksel özelliklerinin olmaması en önemli kullanım avantajlarından birisidir [39]. Ayrıca sodyum borhidrürün en büyük avantajlarından birisi oda sıcaklığı ve basıncında çalışma olanağı sunmasıdır.

Baydaroğlu [35] kraft yöntemiyle kâğıt hamuru üretiminde pişirme çözeltilisine ilave edilen NaBH_4 'ün oranı arttıkça, kappa numaralarının azaldığı ve hamurların elenmiş verimlerinin arttığını ileri sürmektedir. Ayrıca, bu hamurlardan yapılan kâğıtların optik ve fiziksel özelliklerinde NaBH_4 oranı arttıkça farklılıklar oluştuğunu ileri sürmektedir. Tutuş'da [40] yapmış olduğu bir çalışmada, NaBH_4 'ün kâğıt hamurun elenmiş verimini artırdığını, ön deneme pişirmelerinden elde edilen

hamurların kappa numaraları üzerine etkisi olduğunu ve NaBH₄ oranı arttıkça kappa numarasının azaldığını öne sürmektedir.

Sodyum borhidrür, yakıt pillerinde saf hidrojen gazı olarak ya da enerji dönüşüm sistemlerinde ise hidrojen gazı üretim prosesinde kullanılmaktadır [35]. NaBH₄, hidrojen taşıyıcı özelliğinin yanı sıra, enerji taşıyıcı olarak da birçok araştırmacı tarafından yoğun bir şekilde çalışılmaktadır [41]. Sodyum borhidrürün yakıt hücresindeki reaksiyonu Denklem 2.7’de verilmiştir.

Hidrojenin sıvılaştırılması ya da sıkıştırılması şeklinde depolanmasında, sıkıştırma işlemi için 253 °C sıcaklığa ve 204 atm basınca gereksinim vardır. Buna karşın hidrojenin hacimsel depolanma verimleri incelendiğinde, NaBH₄ içeren çözeltilerde kütlece % 30’luk çözeltinin litresi 63 g hidrojen içermektedir. Bideci [42] yüksek basınç altında sıkıştırılmış hidrojenin litresinin 23-39 g aralığında, sıvılaştırılan hidrojenin ise litresinin 71 g olduğu söylemektedir. Bu durum yüksek basınç uygulanarak ve yüksek enerji harcanarak hidrojenin sıkıştırılmasının ya da sıvılaştırılmasının yerine, sodyum borhidrür içeren çözeltilerde depolanmasının daha ekonomik ve güvenli olacağını açıkça ortaya koymaktadır.



Denklem 2.7’de verilen hidroliz reaksiyonuna göre sodyum borhidrür ve sudan oluşan yakıtın oda sıcaklığında alev almayan bir yapıya sahip olması, açığa çıkan hidrojenin yüksek saflıkta olması (karbon monoksit ve kükürt içermez) ve hidroliz reaksiyonu sonucunda herhangi bir yan reaksiyon ya da uçucu yan ürün oluşmaması hidrojen depolanmasında sodyum borhidrürü avantajlı hale getiren bir diğer önemli unsurdur [42].

2.5. Piroliz

Piroliz, organik ham maddenin ısı etkisi ile kimyasal olarak yapısının bozunması ve olası başka kimyasal maddelere dönüşmesidir. Bu bozunma sırasında organik ham maddenin yapısında meydana gelen bağ kopmaları sonucunda birçok reaktif radikaller oluşmaktadır. Bu radikaller; kararlı hale gelebilmek için seri tepkimeler sonucunda katı, sıvı ve gaz ürünleri meydana getirmektedir [43].

Katı ürün, pirolizin en ağır ürünüdür. Reaktörün alt kısmında oluşur, kül ve dönüşmeyen organik maddelerden oluşmaktadır. Piroliz, kok kömürü üretimi için yüzyıllardır kullanılmaktadır. Yüksek verimde katı ürün elde etmek için düşük sıcaklıklarda yavaş reaksiyon gerekmektedir [44]. Piroliz sonucu elde edilen katı ürünler geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Katı ürün doğrudan paketlenip gübre olarak kullanımının yanı sıra, yakıt olarak, metalürjik amaçlarla dökme demir, zırhlı plaka, elektro-manganez dökme plaka vb. üretimlerde ve kimya sanayinde aktif karbon, karbon disülfür, karbon siyahı gibi kimyasalların üretiminde kullanılabilmektedir. Ayrıca su saflaştırma işlemlerinde de tercih edilen bir yöntemdir. Düşük ısıtma hızlarında ve sıcaklıklarda katı ürünün verimi artmaktadır [45].

Piroliz sonucu elde edilen sıvı ürün, açık ve koyu kahverengi tonları arasında bir görünüme sahiptir. Pirolizden elde edilen bu sıvı ürünler suda çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı veya suda çözünebilen düşük molekül ağırlıklı organik bileşiklerdir. Sıvı ürünün nitelik ve niceliği karbon, oksijen ve hidrojen atomlarının oranlarına ve piroliz sürecinde oluşan yapı taşlarının hidrojen ile birleşimlerine bağlıdır [46]. Piroliz sonucu elde edilen sıvı ürün, doğrudan yakıt olarak kullanılabileceği gibi ileri işlemlere (rafinasyon) tabi tutularak daha değerli sentetik yakıtlara da dönüştürülebilir. Ayrıca kimyasallar için ham madde olarak da kullanılabilir [47].

Piroliz işlemi sonunda elde edilen gaz ürün, içeriğinde CO₂, H₂, CH₄ gibi bileşikler içermektedir. Elde edilen gaz ürünün kükürtlü bileşikler ya da sağlığa zararlı ve benzeri kompozisyonları içermesi hava kalitesini etkileyen bir unsur olarak görülmektedir [45].

Katı atıkların pirolizi esnasında seri ve paralel olmak üzere, çeşitli ve oldukça kompleks reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Bu karmaşık tepkimeler, biyokütlenin ara ürünlere ayrılması ya da rafinasyonu olarak da ifade edilebilir [48]. Temel piroliz reaksiyonu ve kısmi reaksiyonlar aşağıda verilmektedir [49].

Temel piroliz reaksiyonu;

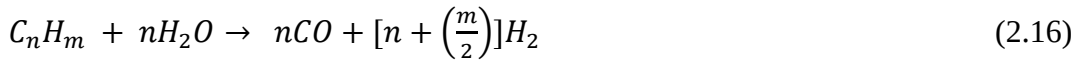
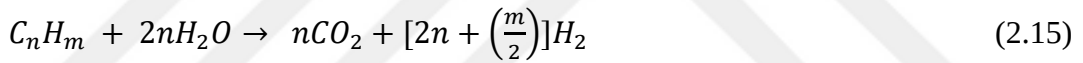


Diğer reaksiyonlar;





Biyokütlenin pirolizi ile hidrojen üretim süreci basit olarak Denklem 2.15'deki eşitlik ile ifade edilmektedir. Ancak temel reaksiyonun yanında bazı diğer reaksiyonlarda (denklem 2.16-18) aynı anda gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [50].



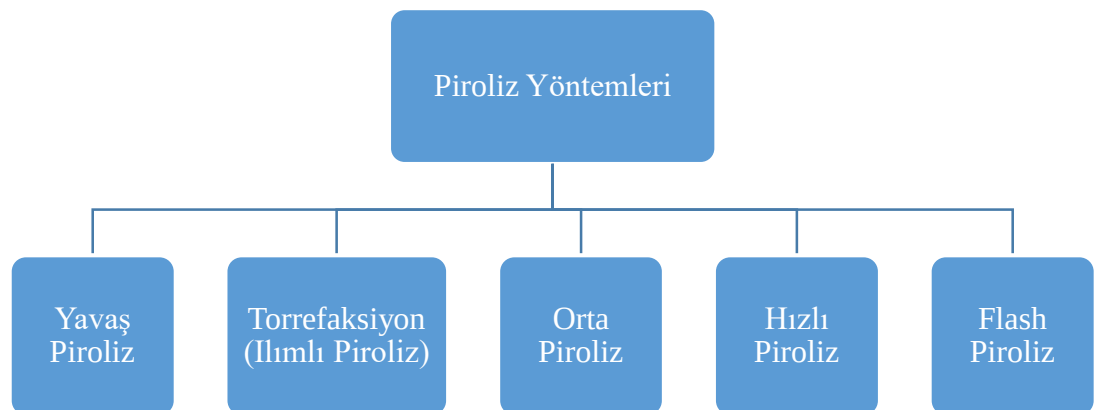
2.6. Piroliz Yöntemleri

Piroliz işlemi sırasında pirolize maruz kalan biyokütlenin kimyasal bağları oksijensiz ortamda ve yüksek sıcaklıkta ısıl olarak bozunur. Büyük hidrokarbon molekülleri daha basit moleküllere parçalanır veya düzenlenir. Genel olarak atmosfer basıncında 500 °C civarındaki reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilir. Pirolizin diğer yöntemlerle kıyaslandığında avantajları çevreye bırakılan zararlı atık maddelerin az olması, ekonomik son ürün eldesi, hava kirliliğini azaltma ve enerji açısından kendisini

desteklemesi şeklinde sıralanabilir. Isıl dönüşüm süreçlerinden olan pirolizden elde edilen birincil ürünler doğrudan kullanılabilceği gibi kimyasal işlemler uygulanarak yüksek kalitede ve değerde yakıt veya kimyasal ürünlere dönüştürülebilir. Piroliz diğer ısı dönüşüm süreçlerine göre tercih edilmektedir. Bunun nedeni, kullanımı zor ve düşük maliyetli katı biyokütle atıklarının sıvı ürünlere dönüştürebilmesidir. Ayrıca piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünlerin üretimi ve pazarlanmasına bakıldığında, taşıma ve depolama maliyetlerinin düşük, enerji yoğunluklarının ise yüksek olduğu söylenebilir. Sıvı ürünlerin elementel bileşiminde, biyokütleyle benzer ve oksitlenmiş hidrokarbonların karmaşık yapıları bulunmaktadır. Çizelge 2.4’de verilen piroliz çeşitlerine bakıldığında, özellikle yavaş piroliz süreçlerinden elde edilen sıvı ürün yakıt yerine kullanılabilir niteliktedir. Piroliz, proses sırasında uygulanan zaman ve sıcaklık parametrelerine göre Şekil 2.10’da verildiği üzere yavaş, ılımlı, orta, hızlı ve flash olmak üzere beş temel gruba ayrılmaktadır [51].

Çizelge 2.4 Piroliz çeşitleri [51]

Piroliz Türü	Zaman	Isıtma Hızı	Sıcaklık (°C)
Yavaş Piroliz	Saat-Gün	Çok Düşük	200-600
Torrefaction (İlamlı Piroliz)	20-60 dk	Düşük	230-300
Orta Piroliz	5-30 dk	Orta	500
Hızlı Piroliz	<2 s	Yüksek	500-950
Flash Piroliz	ms	Çok Yüksek	1050-1300



Şekil 2.10 Piroliz yöntemleri şeması [52]

2.6.1. Yavaş piroliz

Odun, turba, maden kömürü gibi organik maddeler havasız ortamda ve sabit yatak reaktörlerde 200-600 °C civarındaki sıcaklıklarda, uzun ısıtma zamanlarında katı ve sıvı ürünlere dönüştürülürler. Elde edilen katı son ürün karbon bakımından zengindir. Gaz ürün ise yanabilen hidrojen, karbonmonoksit, metan ve düşük molekül ağırlığa sahip hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Yavaş pirolizde, hızlı pirolize göre katı ürün verimi daha yüksektir (verim yaklaşık % 40). Fakat elde edilen gaz ve sıvı ürün verimi, daha az ve düşük enerjili olmaktadır. Ayrıca yavaş pirolizin ilk yatırım maliyeti hızlı pirolize göre daha düşük olmaktadır [53]. Yavaş pirolizde ısıtma hızı saat/gün mertebesinde iken hızlı pirolizde 102 °C/s'nin üzerindedir [47]. Yavaş piroliz geleneksel olarak uygulanan en eski bir piroliz tekniğidir. Yavaş pirolize çelik sanayinde ve metalurjide ihtiyaç duyulan kokun üretiminde sıklıkla kullanılan karbonizasyon işlemi örnek verilebilir [54]. Yavaş pirolizi hızlı pirolizden ayıran en temel özellik ısıtma hızı ve maddenin parçalanması ile elde edilen ürünlerin piroliz ortamında kalma süresidir.

2.6.2. Torrefaksiyon

Torrefaksiyon (torrefaction) ılımlı piroliz anlamında kullanılmaktadır. Torrefaksiyon düşük ısıtma hızı ile 20-60 dk arasındaki reaksiyon sürelerinde yapılan piroliz işlemidir. Örneğin odunun pirolizi dört karakteristik bölgeye ayrılmaktadır. Birinci bölge 200 °C' ye kadar olan sıcaklık bölgesi olup; CO₂, su, formik asit ve asetik asit açığa çıkmaktadır. İkinci bölge 200-280 °C sıcaklık bölgesi olup; su buharı, asetik asit, formik asit, glikoz ve bir miktar CO açığa çıkmaktadır. Üçüncü bölge 280-500 °C arasında olup yoğun bir ekzotermik reaksiyon başlamaktadır. Dördüncü bölge 500 °C'nin üstü olup burada reaksiyonlar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Torrefaksiyon bölgesi ikinci bölgedir ve sadece uçucu bazı organik maddelerin uzaklaştırılmasını ve reaktif hemiselüloz fraksiyonunun bozunmasını içermektedir [55]. Torrefaksiyon işlemi sonucunda, biyokütlenin karbon içeriği ve ısı değeri artarken, kuruma işlemi gerçekleşmektedir. Bu proses, gazlaştırma öncesi biyokütlenin enerji yoğunluğunu arttırmada önemli bir aşamadır [56].

2.6.3. Orta piroliz

Orta piroliz orta düzeyde ısıtma ile 5-60 dk reaksiyon sürelerinde yapılan piroliz işlemidir. Orta pirolizde yaklaşık aynı oranlarda katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilir. Orta piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünler fenol ve furfural türevlerince zengindir [52].

2.6.4. Hızlı piroliz

Hızlı piroliz, yüksek ısıtma hızı ile düşük reaksiyon sürelerinde yapılan piroliz işlemidir. Hızlı pirolizi etkileyen parametreler ise maddenin cinsi, ısıtma hızı, sıcaklık, basınç, partikül büyüklüğü ve ortam gibi parametrelerdir. Yavaş piroliz ile hızlı piroliz arasında uçucu ürün veriminden kaynaklı belirgin bir fark vardır. Yavaş piroliz uçucu ürün verimi hızlı pirolize göre daha yüksek oranlardadır. Düşük ısıtma hızı ve uzun kalma sürelerinden dolayı yavaş pirolizde oluşan birincil uçucu ürünler reaksiyon ortamını terk etmeye vakit bulamadan ikincil, üçüncül parçalanma ürünleri vermekte ve tekrar birleşerek daha yüksek moleküllü yapılara dönüşmektedir. Bu dönüşüm olayları ise uçucu verimini azaltmaktadır [57]. Hızlı pirolizde kalma süresi ne kadar kısa olursa sıvı ürün verimi de o derece yüksek olmaktadır.

2.6.5. Flash piroliz

1000 °C'nin üzerinde sıcaklıklarda ve milisaniye gibi reaksiyon sürelerinde gerçekleşen bir pirolizdir. Flash piroliz yeni gelişen bir teknolojidir [52].

2.7. Mikrodalga Yöntemi

Mikrodalga teknikleri ve uygulamaları, askeri ekipmanların üretim ve dizaynı üzerine çabaların yoğun olduğu II. Dünya Savaşı sırasında gelişmiştir [58]. Gıda sanayi açısından mikrodalga teknolojisindeki en önemli gelişme mikrodalga ısıtma uygulamalarıdır. Mikrodalga elektromanyetik spektrumda dalga boyunun 1 metreden kısa olduğu frekansları tanımlar. Buna göre mikrodalgalar elektromanyetik spektrumun bir parçası olup, 0.3 ve 300 GHz arasındaki frekanslarına karşılık gelen milimetrik (0.01 m) ve radyo dalgaları bölgesine düşmektedir [59]. Genel olarak ev

tipi mikrodalga ısıtmalarda 2.45 GHz, endüstriyel proseslerde 915 MHz - 2.45 GHz arasındaki frekanslar kullanılmaktadır [60].

Kısa sürede yüksek sıcaklıklara ulaşabildiği için enerji ve zaman tasarrufu açısından mikrodalga, başta gıda endüstrisi olmak üzere birçok alanda kullanılmakta ve gün geçtikçe kullanım alanı yaygınlaşmaktadır. Bir elektromagnetik enerji formu olan mikrodalga ile gerçekleştirilen ısıtma işlemi, mikrodalga radyasyonunun, ısıtılacak materyalin yapısında bulunan su ve çeşitli iyonlar tarafından emilimi ile gerçekleşmektedir [34]. Bu nedenle mikrodalga ile ısıtma, mikrodalga fırının özelliklerinden daha çok, içerisine konulan materyalin özelliklerine (başlangıç sıcaklığı, miktarı, şekli, içeriği, yoğunluğu ve içine konulduğu kabın yapıma malzemesi gibi) bağlıdır [34].

Endüstride kullanılan birçok mikrodalga sistemi 5-100 kW arasında değişen mikrodalga gücünde çalışmaktadır. Sistemin gücü arttıkça, aynı miktardaki kütleyi ısıtma hızı da artmaktadır. Bu duruma bağlı olarak mikrodalga içerisindeki kütlenin ısıtılma süresi azaltılmaktadır. Mikrodalga içerisine konulan gıda vb. kütlesi ile istenilen ısıtmanın gerçekleşmesi için gerekli olan mikrodalga gücü arasında doğrudan bir ilişki vardır. Büyük cisimler genellikle küçük cisimlere göre daha fazla mikrodalga gücü absorbe edebilmektedir. Ancak büyük cisimlerin mikrodalga fırın içerisinde ısıtılması daha uzun sürede gerçekleşmektedir. Eğer toplam kütle az ise kesikli bir sistem işlem için daha uygundur. Kütle arttıkça, bantlı sistemlerin kullanımı daha elverişli olmaktadır [61]. Mikrodalga ile ısıtılacak gıdanın boyutu, uygulanan elektromanyetik dalga boyuna veya penetrasyon derinliğine göre değişmektedir. Ayrıca mikrodalga içerisine konulan maddenin şekli ne kadar düzgün olursa, o derece homojen ısınacaktır. Keskin köşe ve kenarlar daha fazla ısınacağı için bunların aşırı ısınmasından kaçınmak gerekmektedir. Mikrodalgalar içerisindeki malzemeye her taraftan nüfuz ettikleri için malzemenin şekli mikrodalga ile ısıtmada önemli bir etkiye sahiptir. Mikrodalga ile ısıtma için ideal şekil küredir. Küreden sonra en iyi şekil silindirdir [62]. Mikrodalga ısıtma, dielektrik malzeme (ısıtılacak materyal) ile değişken yüksek frekanslı elektromanyetik alan arasındaki etkileşimin bir sonucudur [63]. Dielektrik özellikleri bilinen hammaddeler mikrodalgaları absorblayan, ileten, yalıtkan ve karışık absorblayıcı şeklinde gruplanırlar. Mikrodalganın absorblama özelliğinin iyileştirilmesi için katalizör olarak karbon, aktif karbon ve grafit kullanılabilir [64].

Yang vd. [65] atık lastiklerin pirolizinde mikrodalga destekli reaktör kullanarak pyro-oil ve gazlar elde etmiştir. Bu piroliz sonucunda elde edilen ürünün ısı değeri maksimum 43.70 MJ/kg olarak saptanmıştır. Khaghanikavkani vd. [66] 14825 cm³ hacimli mikrodalga reaktör ile 352 cm³ hacimli geleneksel bir reaktörü kıyaslandığında, mikrodalga reaktördeki ısı dağılımının daha homojen olduğunu saptamıştır. Bu da gösteriyor ki, plastiğin pirolizinde mikrodalga reaktörler termal reaktörlerden daha hızlıdır. Mikrodalga reaktörlerde uygulamanın başarı sağlaması maddenin hacimsel sıcaklığıyla ilgilidir. Bu özellik klasik ısıtmayla kıyaslandığında uygulama süresince zaman ve enerji tasarrufu sağlamaktadır [67]. Mikrodalga, düşük ısı iletkenliği gösteren maddeleri ısıtmak için sağlıklı ve güvenilir bir yoldur [68]. Mikrodalga reaktörlerin biyokütleyi etkin ve kısa bir sürede parçalaması en iyi bilinen kimyasal teknolojilerden birisidir. Mikrodalga doğrudan reaktöre veya reaktörün belirli bir kısmına verilebilmektedir [69]. Mikrodalga ile pirolizde, reaksiyon sürecinde en önemli parametreler, reaktöre yüklenen biokütlenin tipi ve boyutu, biyokütledeki nem ve su değeri, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, mikrodalga çıkış gücü, mikrodalga yansıma türü ve tasarımı, reaktörün karıştırılması ve diğer etkiler şeklinde sıralanabilir [70]. Mikrodalga reaktörler ile atıkların pirolizinde mikrodalga ısıtma etkisinin araştırılması önemlidir [71]. Mikrodalga ile pirolizde, elektromanyetik dalgalar anlık olarak bileşen boyunca iletilebilirler. Mikrodalga piroliz teknolojisinin en önemli avantajları, anlık ve daha büyük hacimsel ısıtma sağlaması, artan ürün kalitesi ve daha etkin kimyasal etkileşim sağlamasıdır [72]. Geleneksel bir fırındaki pirolizde önemli ölçüde elektrik enerjisi kullanılır ve piroliz boyunca ikinci parçalanma reaksiyonlarının meydana gelmesinden dolayı, ürün kalitesi yetersizdir. Günümüzdeki mikrodalga piroliz teknolojisi, geleneksel piroliz metodlarıyla karşılaştırıldığında daha avantajlı olmaktadır [73].

2.8. Pirolizi Etkileyen Parametreler

Pirolizi etkileyen parametreler; piroliz sıcaklığı, parçacık boyutu, ısıtma hızı, basınç, katalizör, piroliz süresi, tepkime koşulları vb.'dir. Bu parametreler piroliz prosesinde ürün verimini etkilemektedir. Bu parametrelerin en önemlileri ısıtma hızı, piroliz süresi ve sıcaklıktır [45]. Piroliz sıcaklığı ürünün verimi üzerindeki en önemli parametrelerden biridir. Yüksek piroliz sıcaklıklarında sıvı ve gaz ürünün verimleri artmaktadır. Düşük sıcaklıklarda ise katı ürünün verimi artmaktadır. Oluşacak

ürünlerin kimyasal yapısı üzerinde de etkisi bulunan sıcaklığın ürün miktarlarının değişiminde de etkisi vardır [45]. Pirolizde genellikle belli sıcaklıklara kadar sıvı ve gaz dönüşümleri artarken belli sıcaklıktan sonra sıvı veriminde azalma olmakta ve gaz ürünlere dönüşüm artmaktadır. Netice olarak, seçilen ısıtma hızına ve ısıtma sıcaklığına göre buhar fazdaki gaz ve sıvı ürünlerin oranları değiştirilebilmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda gaz ve sıvı ürünlerin karbonize olmalarından dolayı katı miktarında artma görülür. Dolayısıyla elde edilmek istenilen fraksiyona göre sıcaklığın seçilmesi daha etkili sonuçlar vermektedir [74].

Pirolizde ısıtma hızına etki eden durumlar ise, reaktör tipi ve parçacık boyutunun etkisidir. Pirolizde parçacık boyutunun piroliz verimi üzerine etkisi de söz konusudur. Parçacık boyutlarının arttırılması durumunda, parçacık içinde ısıtma hızı düşmektedir. Parçacık boyutları küçük olan parçacıklara çok hızlı bir ısıtma işlemi gerçekleştirildiği taktirde, yüksek uçucu madde verimi söz konusu olmaktadır. Isıtma hızının, yüksek sıcaklık değerlerinde ürün dağılımı ve bileşimi üzerinde önemli bir etkisi olmazken, düşük sıcaklık değerlerinde çok önemli bir etkisi vardır. Yüksek ısıtma hızlarında gerçekleştirilen pirolizde, yüksek verimle gaz ve sıvı ürün elde edilmesi mümkündür. Homojen bir ısınma sağlamanın yanı sıra ısı ve kütle transferleri de etkin bir şekilde gerçekleşmektedir. Basınç da uçucu madde verimini etkileyen etmenlerden biridir. Yüksek basınç parçalanma reaksiyonlarını hızlandırarak hafif hidrokarbon gazlarının artmasına sebep olurken, düşük basınç ise katran ve hafif yağ verimlerini yükseltmektedir [75]. Yüksek basınç kullanılan piroliz işlemlerinde uçucu maddelerin alıkonulma süresinin artması sıvı ürünlerin azalmasına neden olmaktadır. Piroliz işlemi, pirolizin gerçekleştiği ortamda normal veya sürükleyici inert gazlar kullanılarak yapılabilmektedir. Sürükleyici gaz olarak kullanılan gazlara azot helyum, neon, argon gibi inert gazlar örnek verilebilir. Bu sürükleyici inert gazlar piroliz buharlarının ikincil bir reaksiyona girmeden hızlıca uzaklaştırılmasını sağlamaktadır. İnert ortamı vakum ile sağlamak da mümkündür. Bu gazların akış hızları da pirolizde kullanılan maddenin özelliklerine göre ürün dağılımı üzerinde etkisi vardır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Deneyisel çalışmalarda atık PET su şişeleri kullanılmıştır. Atık plastikler Şekil 3.1'de gösterilen; yaklaşık 0,5-1,0 cm boyutlarına ufaltılmış, temizlendikten sonra alüminyum kağıt üzerine serilerek laboratuvar atmosferinde 24 saat süreyle kurutulmuş, kapaklı plastik şişeler konularak deneylerde kullanılmak üzere saklanmıştır. Bütün deneylerde bu şekilde hazırlanmış örnekler kullanılmıştır.



Şekil 3.1 Deneyde kullanılan atık plastikler

3.1.1. Deneyisel çalışmada kullanılan kimyasallar

Piroliz deneylerinde çözücü olarak tetralin (Merck) ve yardımcı çözücü olarak THF (reaktör ve karıştırıcı çeperlerine yapışmış tanecik ya da sıvı ürünleri temizlemek için) kullanılmıştır. Sıvılaştırma deneyleri sonunda elde edilen sıvı ürünlerin sınıflandırılması için çeşitli çözücüler (Sigma-Aldrich marka hekzan, toluen ve THF) kullanılmıştır. Katalitik sıvılaştırma deneylerinde katalizör ve hidrojen verici olarak sodyum borhidrür (Merck) kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan temel ve yardımcı kimyasalların fiziksel özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Deneylerde kullanılan temel ve yardımcı kimyasalların fiziksel özellikleri

Kimyasalın Adı	Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Erime noktası (°C)	Yoğunluk (g/cm ³)	Kaynama noktası (°C)
Tetralin	C ₁₀ H ₁₂	132	-31	0,973	206
Tetrahidrofuran	C ₄ H ₈ O	72	-65	0,888	65
Hekzan	C ₆ H ₁₄	86	-94	0,659	69
Toluen	C ₇ H ₈	92	-95	0,866	110,8
Sodyum borhidrür	NaBH ₄	37,83	400	1,070	500

3.1.2 Deneysel çalışmada kullanılan alet ve düzenekler

Piroliz deneyleri, kesikli, tam karıştırmalı, 500 ml hacmindeki bir otoklavda (PARR 4575/4842) yapılmıştır. Mikrodalga ön işlem deneyleri ise ev tipi mikrodalga fırın (Vestel MD-GD X2) kullanılarak yapılmıştır. Sıvılaşma ürünlerini ayırmak için soxhlet düzeneği (Şekil 3.11), çözücülerin destilasyonu için Rotary Evaporatör (Büchi R-200, V-800) cihazı, örneklerin kurutulmasında Şekil 3.2’de verilen vakum etüvü (NÜVE-EV 018 modeli), ısıtma ve karışırmalar için devri ve sıcaklığı ayarlanabilir magnetik karıştırıcılı ısıtıcılar (Heidolph MR 3001), kül ve uçucu madde analizlerinde 1200 °C’ye kadar çıkabilen bir kül fırın (Gemo DT 742) ile sıvılaştırma esnasında oluşan gaz ürünlerin hacmini ölçmek için bir gazometre (Alexander Wright London) kullanılmıştır. Mikrodalgadaki sıcaklık ölçümlerinde lazer pirometre (Trotec TP10), tartımlar için hassas terazi (BEL 200 ve Radwag WTB 3000) kullanılmıştır.

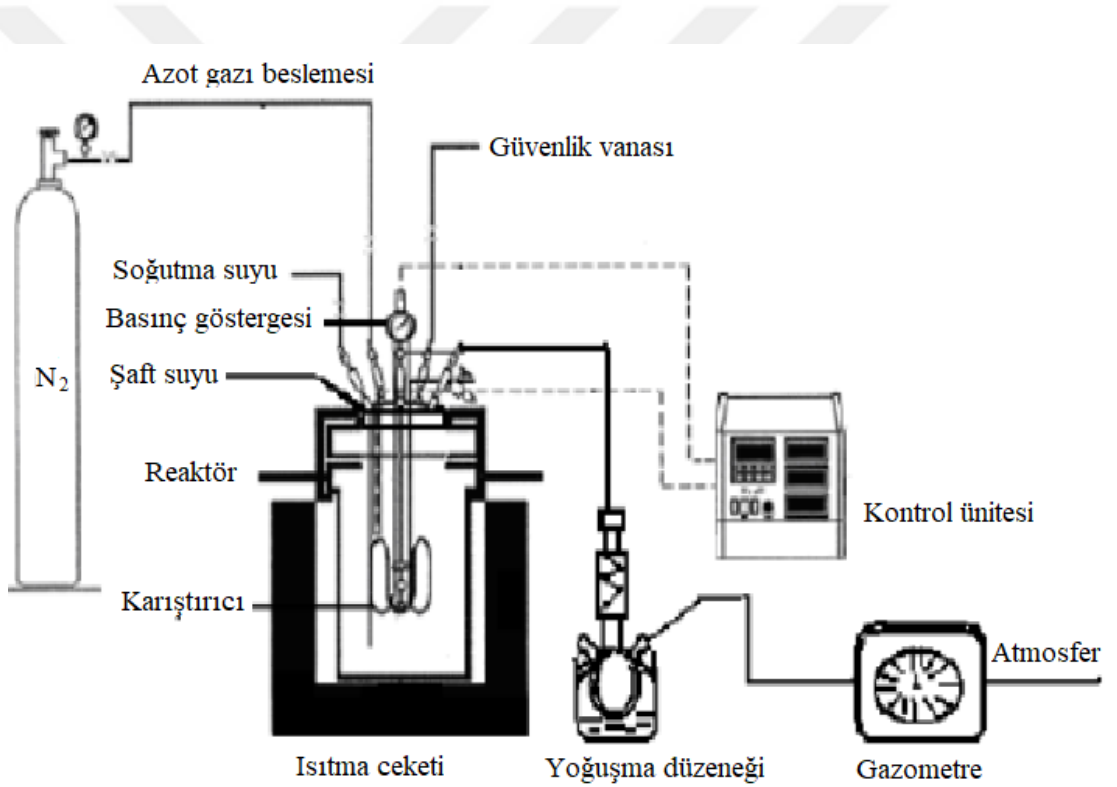


Şekil 3.2 Vakum etüvü (örneklerin kurutulması) sistemi

3.2 Yöntem

3.1.2. Kesikli reaktör deneyleri

Kesikli reaktörler, endüstriyel proseslerde geniş kullanım alanı olan, ürün karıştırması, kesikli distilasyon, kristalizasyon, kimyasal reaksiyonlar, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, polimerizasyon gibi çok çeşitli proseslerin gerçekleşmesine yardımcı olan birimlerdir [76]. Sıvılaştırma deneyinde kullanılan deney düzeneği grafiksel olarak Şekil 3.3’de [70], kesikli reaktöre ait fotoğraf ise Şekil 3.4’de sunulmuştur. Şekil 3.4’den görüleceği üzere, deney sistemi; azot (N_2) gazı tüpü, otoklav, yoğuşturucu, gazölçer ve sıcaklık kontrol biriminden oluşmaktadır.



Şekil 3.3 Kesikli reaktör deney sistemi [70]

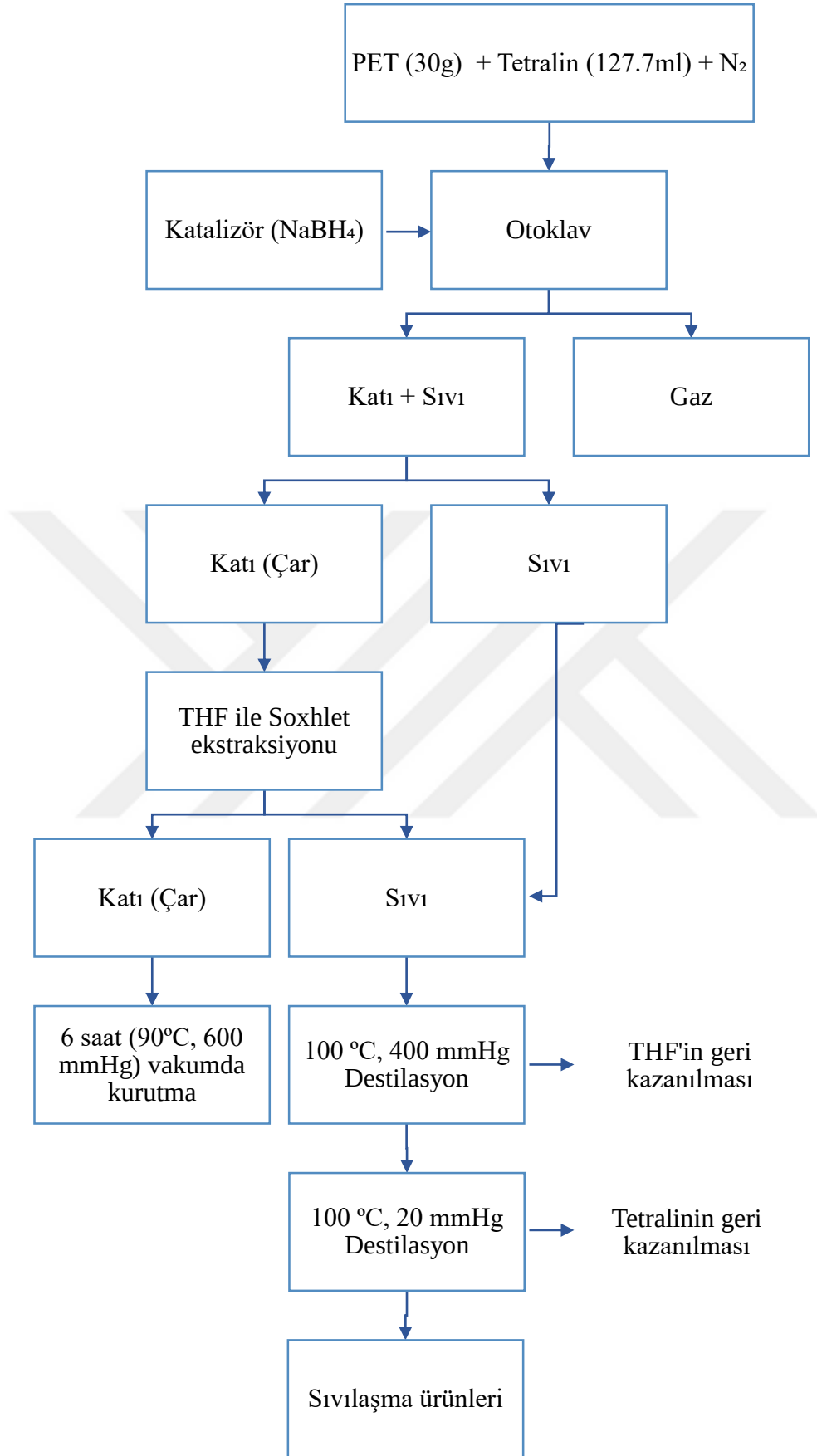


Şekil 3.4 Deneyde kullanılan kesikli reaktör sistemi

Piroliz deneyleri azot gazı ortamında 500 ml hacmindeki yüksek basınçlı kesikli bir reaktörde (PARR) yapılmıştır. Piroliz deneyleri katalitik ve katalitik olmayan koşullar altında yapılmıştır. Katalitik olmayan koşullarda atık plastiğin sıvılaştırma verimlerini incelemek üzere yürütülen deneylerde, duyarlı olarak tartılan 30 g PET ve çözücü olarak tetralin kullanılarak 1/4 oranında katı (PET)/çözücü reaktöre konulup kapatılmıştır. Katalitik piroliz deneylerinde katı miktarının %3'ü oranında ($\approx 0,9$ g) katalizör olarak sodyum borhidrür (NaBH_4) ilave edilmiştir. Kesikli reaktörde; reaksiyon sistemindeki havayı uzaklaştırmak için gaz giriş vanasından ortama 20 bar N_2 gazı verilerek sonra gaz çıkış vanası açılarak ortamdaki hava uzaklaştırılmıştır. Daha sonra gaz çıkış vanaları kapatılmış başlangıç azot basıncı 20 bar oluncaya kadar reaksiyon ortamına azot gazı basılmıştır. Otoklavda herhangi bir kaçağın olup olmadığını kontrol etmek için 10 dk bekletilmiş reaktör basınç göstergesinde bir düşme olup olmadığı kontrol edilmiştir. Bu şekilde sistem deney yapmaya hazır hale getirildikten sonra, sırasıyla ısıtıcı ve karıştırıcı açılmış seçilen reaksiyon sıcaklığına ulaşana kadar ısıtıcı yardımıyla reaktör ısıtılmıştır. Piroliz deneylerinde reaktör sistemi yaklaşık $5\text{ }^\circ\text{C/dk}$ hızla ısıtılmıştır. Bu da piroliz işleminin orta piroliz koşullarında gerçekleştiğini göstermektedir. Seçilen reaksiyon sıcaklığına ulaşıldığında reaksiyon süresi başlatılmıştır. Isıtma, reaksiyon ve soğutma sürelerince karıştırıcı çalıştırılmıştır. Reaksiyon süresi bittikten sonra sırasıyla ısıtıcı kapatılıp ortam sıcaklığı $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin

altına indiğinde karıştırıcı kapatılmış, reaksiyon ortamında gazlarla beraber asıltı halinde bulunan çok küçük taneciklerin çökmesine izin vermek için yaklaşık 30dk bekletilmiştir. Daha sonra sıcaklık 50 °C'nin altına indiğinde reaktörün gaz boşaltım vanası açılarak gaz ürünler yaş gazometrede toplam hacimleri ölçüldükten sonra atmosfere verilmiştir. Gaz boşaltım işlemi sona erdikten sonra reaktör sıcaklığının ortam sıcaklığına soğuması için yaklaşık 20 dk beklenilmiş ve sonra reaktör açılarak içindeki katı + sıvı ürünler bir behere boşaltılmıştır. Reaktör ve karıştırıcı çeperlerine yapışmış tanecik ya da sıvı ürünleri temizlemek için yaklaşık 50 ml THF kullanılmıştır. Sıvılaşma kesikli reaktör deneylerinin basit akım şeması Şekil 3.5'de verilmiştir.





Şekil 3.5 Kesikli reaktör piroliz deneyleri akım şeması

3.1.3. Mikrodalga ön işlemler deneyler

Mikrodalga deneylerinde; Şekil 3.6'da görüldüğü üzere, atık plastik ve çözücü 500 ml'lik bir behere konularak Şekil 3.7'de gösterilen ev tipi mikrodalga içerisine %100 verimle 3, 6, 8 ve 10 dk konularak ön işlem yapılmıştır. Mikrodalgadaki ortam sıcaklığı Şekil 3.9'da verilen lazer termometre kullanılarak ölçülmüştür. Ön işleme tabi tutulan atık plastik örnekleri kesikli reaktöre konularak, piroliz işlemi yapılmıştır. Katalitik koşullarda da aynı işlemler tekrarlanarak reaktör kabına katalizör olarak NaBH_4 ilave edilerek piroliz deneyleri yapılmıştır. Mikrodalgada ön işlem görmüş atık plastik ve kesikli reaktör deneyleri akım şeması Şekil 3.8'de verilmiştir. Mikrodalga ön işleminde behere konulan PET ve tetralinin reaksiyon süresi bitimindeki sıcaklık-zaman değişimi Çizelge 3.2'de verilmiştir. Katalitik koşullardaki piroliz deneyleri, PET (30 g) ve tetralin (127,7 ml) 3-10 dk aralığında mikrodalgada ön işlem yapıldıktan sonra katalizör (sodyum borhidrür) eklenerek kesikli reaktöre konularak gerçekleştirilmiştir. Katalitik olmayan koşullardaki piroliz deneyleri, PET (30 g) ve tetralin (127,7 ml) 3-10 dk aralığında mikrodalgada ön işlem yapıldıktan sonra kesikli reaktöre konularak piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.2 Mikrodalga işleminde ulaşılan sıcaklıkların zamanla değişimi

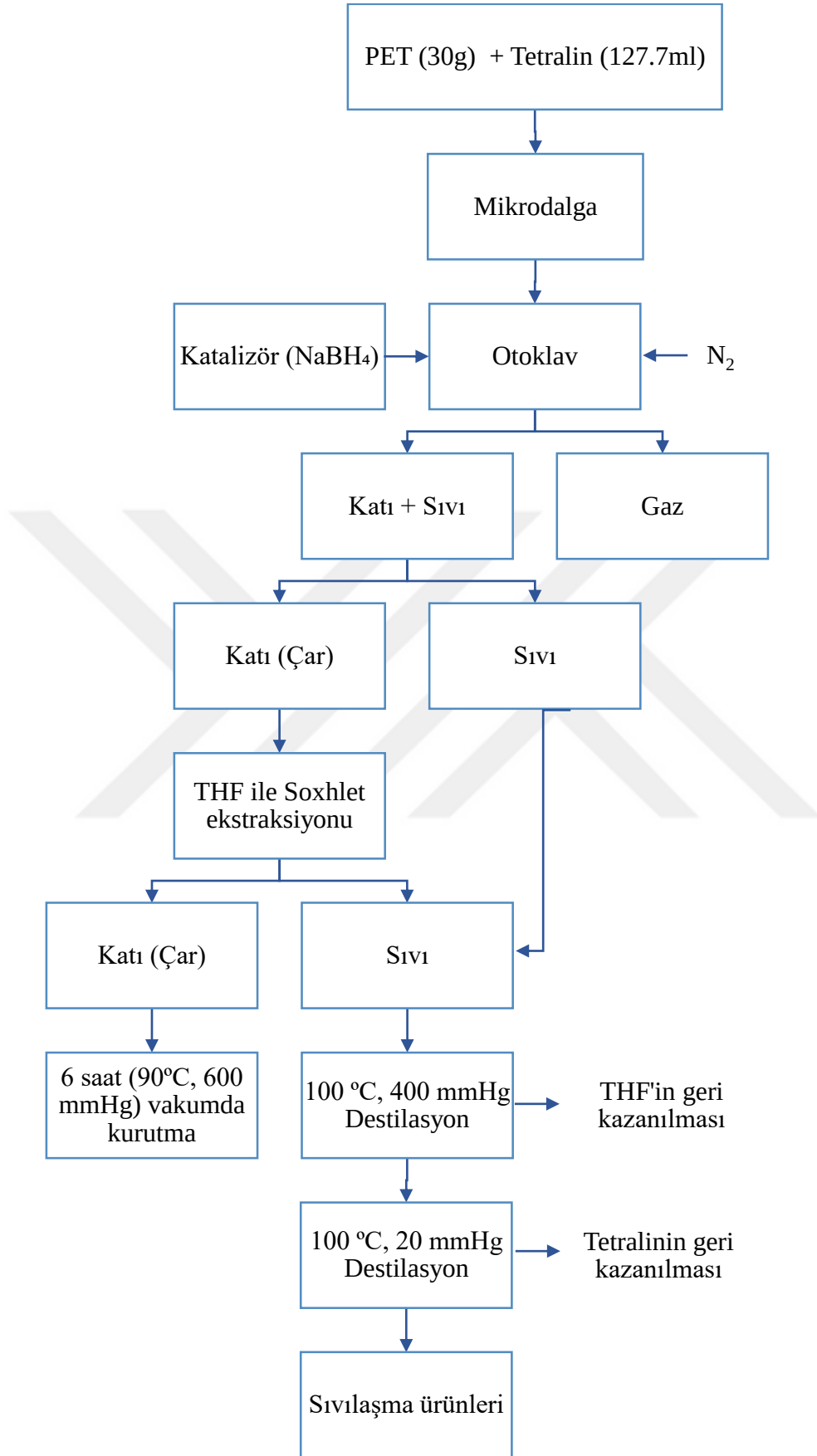
İşlem Süresi (dk)	Sıcaklık (°C)
3	100
6	135
8	155
10	165



Şekil 3.6 Deneyde kullanılan PET, çözücü ve 500ml beher



Şekil 3.7 Mikrodalga deney düzeneği



Şekil 3.8 Mikrodalgada ön işlem görmüş atık plastik örneklerinin kesikli reaktör deneyleri akım şeması



Şekil 3.9 Trotec TP10 lazer pirometre

3.2. Katı ve Sıvı Ürünlerinin Ayrılması

Reaksiyon sonunda reaktör kabında bulunan ürünler Şekil 3.10’da gösterilen görseldeki süzme düzeneği yardımıyla birbirinden ayrılmıştır. Süzme işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürünler bir kapaklı cam şişede saklanmış, bir miktar çözünmüş sıvı ürün içeren katı (çar) ise Şekil 3.11’de gösterilen yaklaşık 220 ml THF kullanılarak soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Ekstraksiyon işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürün toplama şişesine eklenmiş ve katı ise vakum koşulları altında vakum etüvünde kurutulmuştur.



Şekil 3.10 Katı – sıvı ayırma düzeneği



Şekil 3.11 Soxhlet ekstraksiyon düzeneği

3.3. Sıvılaştırma Ürünlerinin Sınıflandırılması

Piroliz sonucu elde edilen sıvılaştırma ürünleri, çözünürlük gruplarına göre genellikle üç ana gruba ayrılmaktadır [77]. Bunlar sırasıyla;

- Yağlar (Molekül ağırlığı~250 g/mol),
- Asfaltanlar (Molekül ağırlığı ~500 g/mol),
- Preasfaltanlar (Molekül ağırlığı ~1200 g/mol) dir [77].

Bu tür gruplandırma, çözünebilir ürünlerin çeşitli çözücülerdeki çözünme durumlarına göre yapılmaktadır. Örneğin, pentanda (C_5H_{12}) (veya hekzan C_6H_{14} 'da) çözünebilirler yağlar, C_5H_{12} 'da çözünmeyip C_7H_8 'de (veya benzen (C_6H_6 'da)

çözünebilenler asfaltlenler, C_7H_8 'de çözünmeyip C_4H_8O 'da çözünebilenler ise preasfaltlenler olarak adlandırılmışlardır. Yağlar, sıvılaştırma ürünleri içinde en çok istenilen grubu oluşturmakta olup molekül ağırlığı 100-300 g/mol arasında değişmektedir. Yağlar genellikle eterler, tiyoeterler, polinükleer bileşikler ve bazik olmayan azotlu bileşiklerden oluşmaktadır. Asfaltlenler ağırlıklı olarak fenoller, bazik azotlu bileşikler ve eterler gibi mono-fonksiyonel bileşiklerden oluşmaktadır. Molekül ağırlığı 300-700 g/mol aralığında değişmektedir. Preasfaltlenler çok fonksiyonlu bileşiklerden oluşmaktadır. Molekül ağırlığı 400-2000 g/mol arasında değişmektedir [78]. Sıvılaştırma ürünlerinin çeşitli çözücülerdeki çözünürlük ve distillenebilirliği Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3 Sıvılaştırma ürünlerinin özellikleri [78]

Sıvılaştırma Ürünleri	Çözünürlük			
	THF	Benzen veya Toluen	Pentan veya Hekzan	Distillenebilirlik
Yağlar	+	+	+	% 60-80
Asfaltlenler	+	+	-	% 10-20
Preasfaltlenler	+	-	-	Distillenemez

(+) : Çözünür, (-) : Çözünmez

Sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen sıvılaştırma ürünleri çözünürlük farklarına dayanılarak alt gruplara (preasfaltlen, asfaltlen ve yağlar) ayrılmıştır. Sıvılaştırma ürünleri Şekil 3.12'de ki akım şeması uygulanarak sınıflandırılmıştır. 500 ml hacmindeki balonun içerisindeki sıvılaştırma ürünlerinin üzerine 250 ml hekzan ilave edilerek bir manyetik karıştırıcı yardımıyla yaklaşık olarak 12 saat karıştırılmıştır. Daha sonra elde edilen karışım süzgeç kâğıdından süzülerek çözünmeyen ürünlerin ayrılması sağlanmıştır. Katı faz 50 ml hekzan ile yıkanarak tekrar süzülüp çözünen kısımlar yukarıdaki çözeltiyle birleştirilmiştir. Elde edilen çözelti bir döner buharlaştırıcı yardımıyla vakum altında distillenerek hekzan geri kazanılmıştır. Geride kalan ürün yağlar olarak adlandırılmıştır. Katı fazda bulunan ürünleri sınıflandırarak birbirinden ayırmak için bu ürünler yaklaşık 250 ml toluen eklenerek bir manyetik karıştırıcı yardımıyla yaklaşık 12 saat işlemiyle karıştırılmıştır. Daha sonra çözünen ve

çözünmeyen ürünler süzmek suretiyle birbirinden ayrılmıştır. Çözünebilir ürünleri tam olarak uzaklaştırabilmek için katı faz yaklaşık 50 ml toluen ile yıkanmıştır. Süzülerek ayrılan katı ürün vakumda kurutularak toluende çözünmeyen ürün olan preasfalten (PAS) miktarı tespit edilmiştir. Çözelti fazı ise vakum altında bir döner buharlaştırıcı yardımıyla distillenerek toluen geri kazanılmıştır. Geride kalan, distillenemeyen kısım ise, vakum koşullarında kurutularak hekzanda çözünmeyen toluende çözünen ürün olan asfalten (AS) miktarı tespit edilmiştir [76]. Piroliz sonunda elde edilen ürünlerin dönüşümleri aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

Çar verimi;

$$\% \text{ Çar (kkt)} = \text{Çar miktarı (kkt, g)} / \text{örnek (kkt, g)} \times 100 \quad (3.1)$$

Toplam dönüşüm oranı (Sıvılaşma ürünleri + gazlar);

$$\% \text{ Toplam dönüşüm} = 100 - \% \text{ Çar (kkt)} \quad (3.2)$$

Piroliz ürünlerinin dönüşüm oranları:

Preasfalten (PAS):

$$\% \text{ PAS} = \text{PAS (g)} / \text{örnek (kkt, g)} \times 100 \quad (3.3)$$

Asfalten (AS):

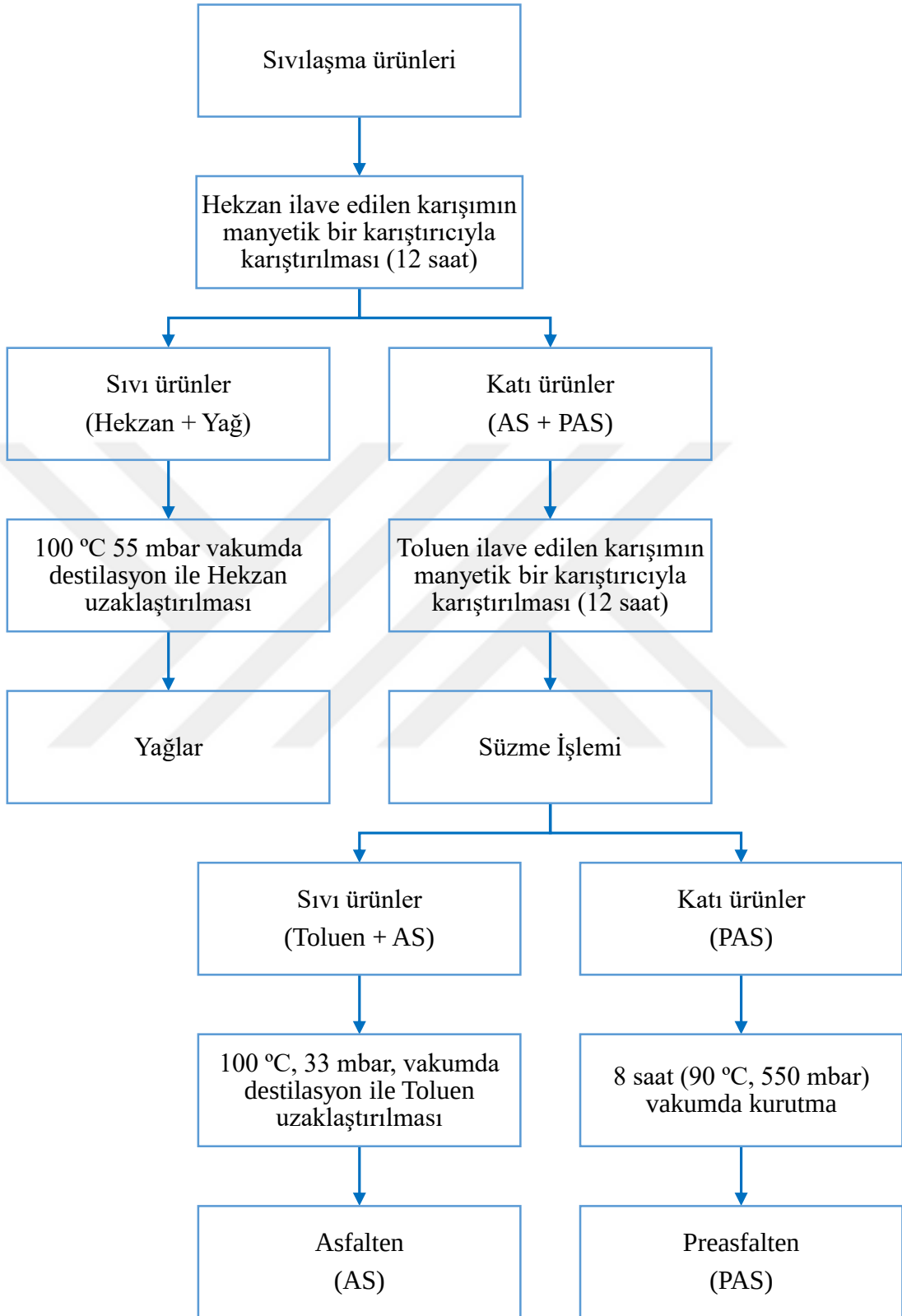
$$\% \text{ AS} = \text{AS (g)} / \text{örnek (kkt, g)} \times 100 \quad (3.4)$$

Yağ (Y):

$$\% \text{ Y} = \text{Y (g)} / \text{örnek (kkt, g)} \times 100 \quad (3.5)$$

Yağ+gaz (Y+G):

$$\% (\text{Yağ+gaz}) = \% \text{ Toplam dönüşüm (kkt)} - (\% \text{ PAS} + \% \text{ AS}) \quad (3.6)$$



Şekil 3.12 Sıvılaştırma ürünlerinin sınıflandırılması

3.4. Ham Örnek ve Ürünlerin Analizleri

3.4.1. Kısa analizler

Deneylerde kullanılan PET örneklerinin kısa analizleri aşağıda kısaca açıklanmıştır.

Nem tayini: Seramik krozenin içerisine 8 g atık plastik konularak fırında 105 °C sıcaklıkta örneğin ağırlığı sabit kalıncaya kadar (yaklaşık olarak 4 saat) bekletilmiştir. Numunenin nem miktarı Denklem 3.7’de verilen eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\% Nem = \frac{(m_1 - m_2)}{m} \times 100 \quad (3.7)$$

m_1 : Alınan örnek ağırlığı + kurutma kabının ağırlığı, (g)

m_2 : Kurutulmuş örnek + kurutma kabının ağırlığı, (g)

m : Örnek miktarı, (g)

Kül tayini: ASTM D2584’ye göre, duyarlı olarak tartılmış yaklaşık 1 g numune 650 °C’de bir kül fırınında yakılarak sabit tartıma getirilmiştir. Numunenin kül miktarı Denklem 3.8’de verilen eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır [81].

$$\% Kül = \frac{a}{m} \times 100 \quad (3.8)$$

Burada;

a : Kül miktarı, (g)

m : Örnek ağırlığı, (g)

Uçucu madde tayini: Hassas olarak tartılmış yaklaşık 1g örnek kapaklı bir kroze içerisinde, 900 °C sıcaklıktaki kül fırınında 7 dakika ısıtılıp, tartım farkından uçucu madde miktarı hesaplanmıştır. Örneğin uçucu madde miktarı Denklem 3.9’da verilen eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\% VM = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 - M_1 \quad (3.9)$$

Burada;

m_1 : Kapaklı boş krozenin ağırlığı (g),

m_2 : Isıtma işleminden önce içerisindeki numune ve krozenin ağırlığı (g),

m_3 : Isıtma işleminden sonra içerisindeki kalıntı ve krozenin ağırlığı(g),

M_1 : Örneğin nem içeriği (%),

VM : Örneğin uçucu madde miktarı (%).

Sabit karbon: Nem, kül ve uçucu madde yüzdelerinin toplamı 100'den çıkarılmasıyla hesaplanmıştır.

$$Sabit karbon = 100 - (\% VM + \% Kül + \% Nem) \quad (3.10)$$

3.4.2. Elementel analizler

Hem deneysel çalışmada kullanılan hammaddelerin (PET) hem de piroliz işlemi sonucunda elde edilen kalıntının (çar) elementel analizleri yapılmıştır. Elementel analiz yapılırken, boş numune cihaza atılarak ilk önce standart kalibrasyon yapılır. Malzeme numune yoluna koyularak cihaz çalıştırılır ve fırına geçer. Fırın sıcaklığı 1100 °C ve numunenin okunma süresi yaklaşık 3 dk'dır. Örneklerin elementel analizleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde (İBTAM) bulunan LECO marka CHNS-932 cihazı ile yapılmıştır. C, H, N ve S yüzdeleri toplamının 100'den çıkarılmasıyla yüzde oksijen "O" miktarı hesaplanmıştır;

$$\% O = 100 - (\% C + \% H + \% N + \% S) \quad (3.11)$$

3.4.3. GC-MS analizleri

Katalitik ve katalitik olmayan koşullarda atık plastiğin pirolizi sonucunda elde edilen hafif sıvı ürünler (yağlar), motorin ve benzin numuneleri (Petrol Ofisi istasyonundan alınmıştır) nitel ve nicel analizleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi'nde bulunan, Çizelge 3.4'de verilen çalışma koşullarında, Agilent 6890N GC ve 5973 MS düzeneği kullanılarak yapılmıştır. Yağ

grubundaki bileşenlerin analizlerini yapabilmek için elde edilen yağ çok ince süzgeç kâğıdından geçirilerek, elde edilen temiz yağ örnekleri hacimce 1:1 hekzan karışımları hazırlanarak analizler yapılmıştır.

Çizelge 3.4 GC-MS çalışma koşulları tablosu

MS parametreleri	EM voltajı: 47 V Çözücü bekleme süresi: 1,00 dk
Dedektör set parametreleri	Isıtma: 250 °C H ₂ akışı: 40 mL/dk Hava akışı: 450 mL/dk,
Kolon parametreleri	Kolon: HP-INNOWAX Capillary nominal Film kalınlığı: 0,25 µm Uzunluk: 60 m Çap: 250 µm Mode: Sabit akış Dedektör: MSD Basınç: 27,27 psi Akış: 1,7 mL/dk Ortalama hız: 34 cm/s
Giriş parametreleri	Kullanılan gaz: He Isıtma: 250 °C Basınç: 27,25 psi Toplam akış: 54,9 mL/dk
Enjektör özellikleri	Hacmi: 2µL

3.4.4. Isıl değer analizleri

Atık plastiğin kesikli bir reaktörde pirolizi sonucunda elde edilen çarların yakıt özelliklerinin ve ham örneğin ısıl değerinin belirlenebilmesi için ısıl değer analizleri yapılmıştır. Krozeye yaklaşık 1 g numune konularak cihaza yerleştirilir, bir tane yakma ipliği iletken tele bağlanır, ipin ucu krozenin içindeki numuneye gömülür ve en son olarak da kalorimetre bombası kapatılarak katı örnekler için birim cal/g ayarlanarak cihaz çalıştırılır. Analizler, İnönü Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü'nde bulunan IKA C/1 marka kalorimetre cihazı ile yapılmıştır.

3.4.5. X-ışını difraktometresi (XRD) analizi

Deneyisel çalışmada kullanılan hammaddelerin ve piroliz işlemi sonucunda elde edilen çarların kristal yapılarını tespit etmek için X-ışını toz kırınım yöntemi kullanılmıştır. X-ışınları toz kırınım desenleri Rigaku Miniflex 600 bilgisayar kontrollü X-ışını difraktometresi ile $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) kaynağı kullanılarak elde edilmiştir. Taramalar $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ aralığında 0.05 derece steple, dakikada 2 derecelik hızla kaydedilmiştir.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Ham Örneklerin Analizleri

Deneylerde kullanılan atık plastik örneğinin kısa analizlerine ait (kül, nem ve uçucu madde) deneysel veriler Çizelge 4.1’de, kısa analiz sonuçları Çizelge 4.2’de ve elementel analizler Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Atık plastiğin (PET) kısa analiz deney verileri

PET	Örnek Miktarı (g)	Boş Kroze Ağırlığı (m ₁)(g)	İşlemden Önce Kroze + Örnek (m ₂)(g)	İşlemden Sonra Kroze + Kalıntı (m ₃)(g)
Kül	1,001	49,788	50,788	49,788
Nem	8,009	32,743	40,752	40,726
Uçucu Madde	1,003	49,769	50,773	49,885

Çizelge 4.2 Atık plastiğin (PET) kısa analiz sonuçları

Analiz Türü	Atık Plastik (PET)
Kül (%)	0,0
Nem (%)	0,3
Uçucu madde (%)	88,3
Sabit Karbon* (%)	11,4

*: Farktan hesaplanmıştır.

Çizelge 4.3 Atık plastiğin elementel analiz sonuçları

Örnek Adı	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O* (%)
PET	61,86	4,38	0,0	0,0	33,76

*: Farktan hesaplanmıştır.

4.2. Çarların Analizleri

Atık plastiğin katalitik ve katalitik olmayan koşullarda mikrodalga ile ön işlem görmüş ve ham atık plastiğin kesikli bir reaktörde pirolizi sonucunda elde edilen katı kalıntının (çar) kül analizleri Çizelge 4.4’de verilmiştir. Çizelge 4.4’de görüleceği üzere, çarların kül içerileri katalitik olmayan koşullarda sıfır iken, katalitik koşullarda yüksek reaksiyon sıcaklıklarında artmaktadır. Yüksek reaksiyon sıcaklıkları ve katalitik koşullarda dönüşümün artması ve katalizör kullanımı sonucunda çarın kül içeriği artmıştır. Deney sonunda elde edilen katı ürünlerin (çar) elementel analizleri Çizelge 4.5’de verilmiştir. Çizelge 4.5’de görüldüğü üzere, katalitik koşullarda, düşük reaksiyon sıcaklıklarında çarların C ve H içerikleri yüksek iken, reaksiyon sıcaklığının artmasıyla dönüşüm arttığından, çarın C ve H içeriği azalmıştır. Bu durum yüksek sıcaklıklarda piroliz sıvılaştırma veriminin yüksek olduğunu gösterilmektedir. Ancak aynı koşullarda, katalitik olmayan durumlarda çarların C ve H içerikleri katalitik koşullara göre daha yüksek çıkmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 400 °C ve reaksiyon süresinin 15-90 dk aralığında değiştirilmesi durumunda reaksiyon süresinin artmasıyla dönüşüm arttığından, çarların C ve H içerikleri azalmıştır.

Mikrodalga ön işlemlili piroliz deneylerinin elementel analizlerine bakıldığında, Çizelge 4.6’da görüldüğü üzere, hem katalitik hem de katalitik olmayan koşullarda, mikrodalga ön işlem süresinin çarların C ve H içeriklerinde önemli bir değişikliğe yol açmadığı görülmektedir. Ancak aynı koşullarda, katalitik olmayan durumlarda dönüşümün azalması sonucunda çarların C ve H içerikleri katalitik koşullara göre daha yüksek çıkmıştır. Çizelge 4.5 ve 4.6’da da görüleceği üzere, aynı koşullarda ve katalitik olmayan durumda, yalnız kesikli reaktör ve mikrodalga ön işlemlili piroliz sonucu elde edilen çarların C ve H içerikleri yalnız kesikli reaktör yöntemine göre daha düşük çıkmıştır. Aynı koşullarda ve katalitik durumda, yalnız kesikli reaktör ve mikrodalga ön işlemlili piroliz sonucu elde edilen çarların C ve H içerikleri yalnız kesikli reaktör yöntemine göre daha yüksek çıkmıştır. Mikrodalga ön işlemlili piroliz sonucunda toplam dönüşümdeki kısmi artış, çarların C ve H içeriklerinde kısmi bir azalmaya neden olmuştur.

Çizelge 4.4 Çarların kül analizleri

Deney No	Katalizör Miktarı (g)	Reaksiyon Süresi (dk)	Sıcaklık (°C)	Alınan Çar Miktarı (g)	Boş Kroze (g)	Kroze + Çar (g)	Kroze + Kül (g)	Kül (%)
1	0,900	30	325	1,002	29,851	30,853	29,883	3,19
2	0,900	30	350	1,008	31,712	32,720	31,750	3,77
3	0,900	30	375	1,001	29,961	30,963	30,043	8,18
4	0,900	30	400	1,005	31,713	32,719	31,799	8,55
5	0,900	30	425	1,008	31,645	32,654	31,733	8,72
6	---	30	325	1,003	33,262	34,265	33,262	0,00
7	---	30	350	1,008	39,187	40,195	39,187	0,00
8	---	30	375	1,007	31,144	32,151	31,144	0,00
9	---	30	400	1,002	39,275	40,277	39,275	0,00
10	---	30	425	1,006	31,644	32,650	31,644	0,00
11	0,900	15	400	1,009	31,759	32,768	31,835	7,53
12	0,900	60	400	1,008	28,830	29,839	28,923	9,22
13	0,900	90	400	1,006	34,091	35,097	34,181	8,95
14	---	30	400	1,003	33,010	34,015	33,010	0,00
15	---	30	400	1,009	43,231	44,240	43,231	0,00
16	---	30	400	1,007	44,735	45,742	44,735	0,00
17	---	30	400	1,002	22,902	23,904	22,902	0,00
18	0,900	30	400	1,007	32,692	33,699	32,792	9,93
19	0,904	30	400	1,009	31,360	32,370	31,456	9,50
20	0,904	30	400	1,008	32,415	33,423	32,511	9,52
21	0,902	30	400	1,008	31,760	32,768	31,856	9,52

Çizelge 4.5 Kesikli reaktörde elde edilen çarların elementel analizleri

Deney No	Katalizör Derişimi (%)	Reaksiyon Süresi(dk)	Sıcaklık (°C)	C (%)	H (%)	O* (%)
1	3	30	325	60,13	4,70	35,12
2	3	30	350	59,22	4,65	36,10
3	3	30	375	58,67	4,38	36,94
4	3	30	400	50,11	3,31	46,57
5	3	30	425	51,55	3,22	45,19
6	---	30	325	63,70	4,55	31,69
7	---	30	350	63,87	4,51	31,61
8	---	30	375	61,54	4,13	34,29
9	---	30	400	57,62	3,71	38,64
10	---	30	425	57,56	3,53	38,89
11	3	15	400	55,80	3,84	40,34
12	3	60	400	47,49	3,36	49,15
13	3	90	400	51,22	3,12	45,65

*: Farktan hesaplanmıştır.

Çizelge 4.6 Mikrodalga ön işlem sonucu elde edilen çarların elementel analizleri

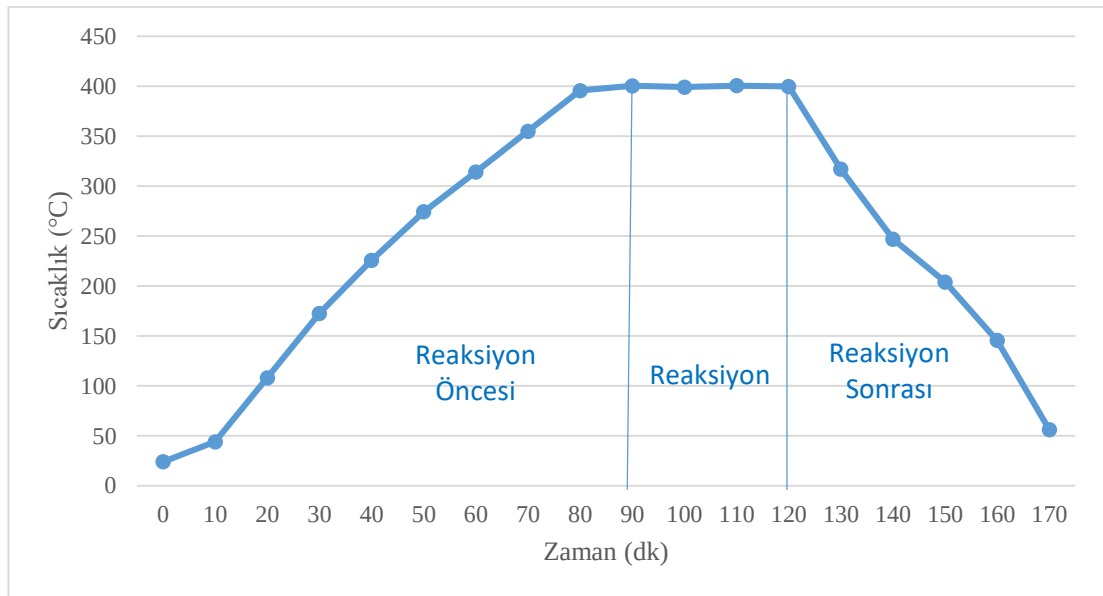
Deney No	Katalizör Derişimi (%)	Mikrodalga Ön İşlem Süresi (dk)	Mikrodalga Sıcaklığı (°C)	C (%)	H (%)	O* (%)
14	---	3	100	57,48	3,64	38,88
15	---	6	135	56,50	3,38	40,12
16	---	8	155	57,11	3,47	39,42
17	---	10	165	56,44	3,45	40,11
18	3	3	100	56,93	3,47	39,60
19	3	6	135	54,65	3,54	41,81
20	3	8	155	54,32	3,44	42,24
21	3	10	165	53,93	3,54	42,53

*: Farktan hesaplanmıştır.

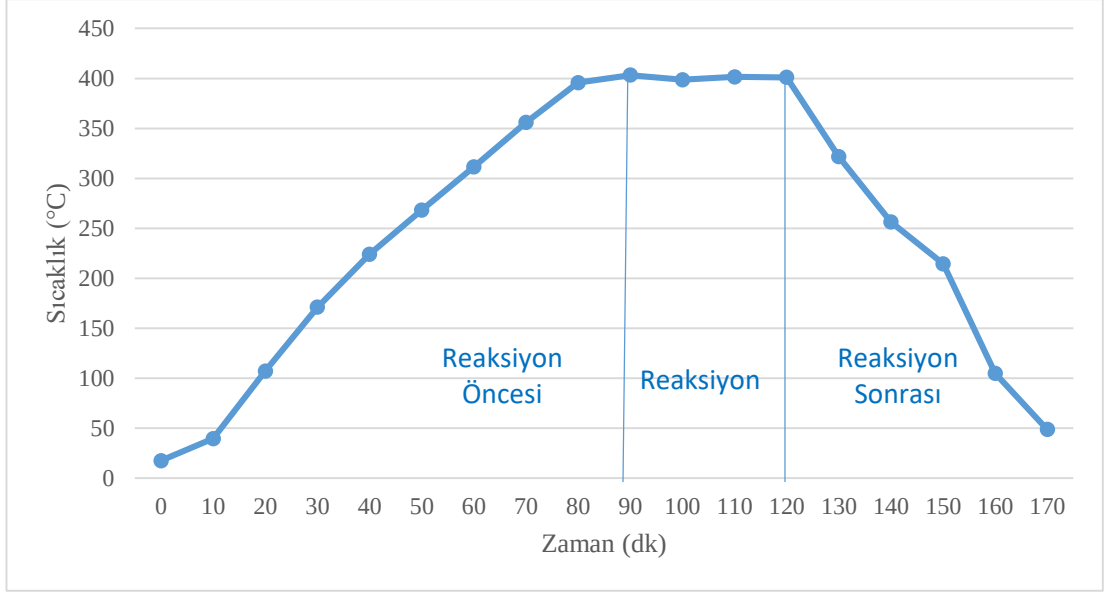
4.3. Kesikli Reaktör Piroliz Deneyleri

4.3.1. Reaksiyon süresi ile basınç ve sıcaklıktaki değişimler

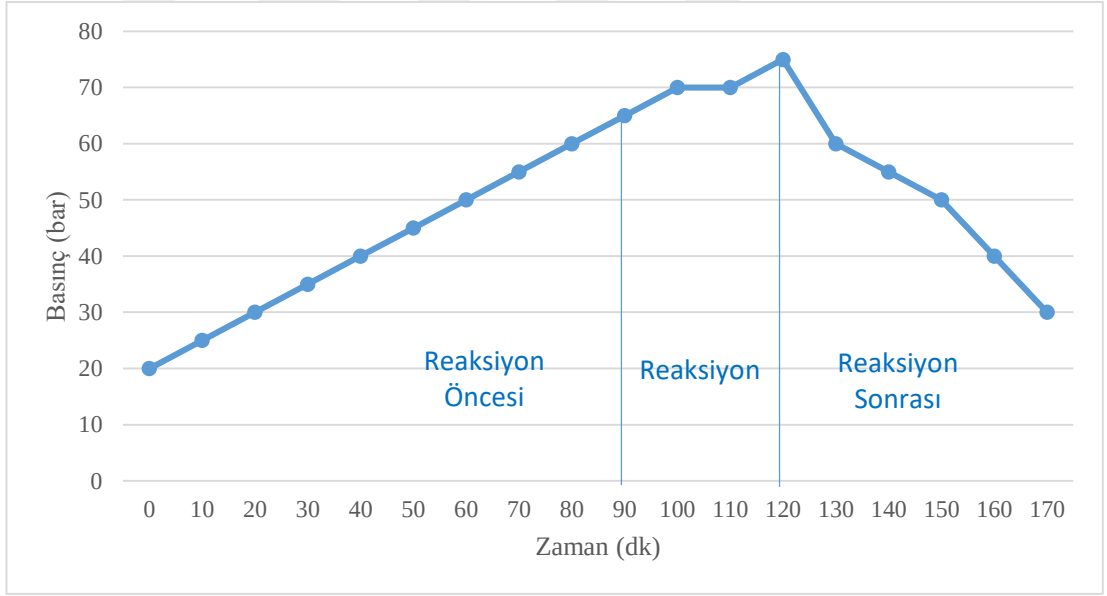
Katalitik ve katalitik olmayan koşullarda gerçekleştirilen piroliz deneylerinin sıcaklık-zaman değişimleri Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de, basınç-zaman ilişkisi ise Şekil 4.3 ve 4.4’da verilmiştir. Şekil 4.1 ve 4.2’de görüldüğü üzere, hem katalitik hem de katalitik olmayan durumda, yaklaşık 90 dk içerisinde reaksiyon sıcaklığına (400 °C) ulaşılmıştır. Bu da yaklaşık 4-5 °C/dk ısıtma hızıyla sağlanmıştır. Reaksiyon sonrası reaksiyon sıcaklığı yaklaşık 400 °C’de 50 °C’ye ortalama 50 dakikada soğutulmuştur. Şekil 4.1 ve 4.2’de görüleceği üzere reaksiyon süresi boyunca reaksiyon sıcaklığında önemli ölçüde bir değişim olmamıştır. Şekil 4.3 ve 4.4’de görüleceği üzere, hem katalitik hem de katalitik olmayan durumda başlangıçta kesikli reaktöre 20 bar soğuk azot gazı basılmıştır. Daha sonra reaktör sisteminin ısıtılmaya başlamasıyla reaksiyon sıcaklığına kadar (400 °C) basınç doğrusal bir şekilde artmıştır. Katalitik koşullarda, reaksiyon süresi boyunca reaksiyon basıncı 60 bar’dan yaklaşık 65 bar’a, katalitik olmayan koşullarda ise 65 bar’dan yaklaşık 75 bar’a artmıştır. Reaksiyon süresi bitiminde ise reaktör sisteminin soğutulmaya başlanması ile hem katalitik hem de katalitik olmayan koşullarda reaksiyon basıncı yaklaşık 30-35 bar’a azalmıştır.



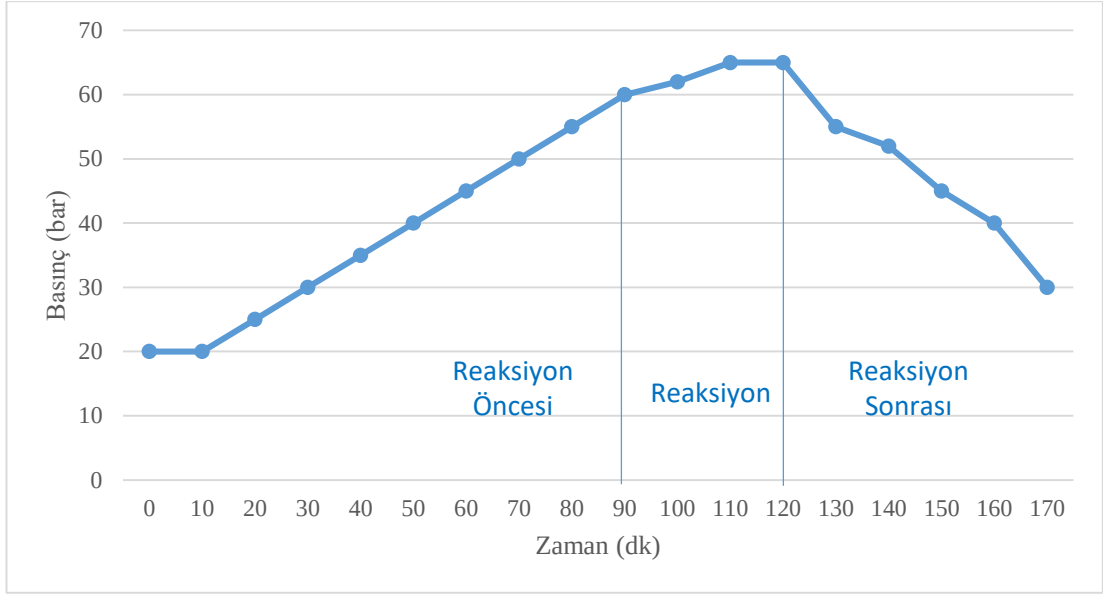
Şekil 4.1 **Katalitik olmayan koşullarda** reaktör içi sıcaklığın zamanla değişimi (reaksiyon sıcaklığı 400 °C, reaksiyon süresi 30 dk)



Şekil 4.2 **Katalitik koşullarda** reaktör içi sıcaklığın zamanla değişimi (reaksiyon sıcaklığı 400 °C, reaksiyon süresi 30 dk)



Şekil 4.3 **Katalitik olmayan koşullarda** reaktör içi basıncın zamanla değişimi (reaksiyon sıcaklığı 400 °C, reaksiyon süresi 30 dk)



Şekil 4.4 **Katalitik koşullarda** reaktör içi basıncın zamanla değişimi (reaksiyon sıcaklığı 400 °C, reaksiyon süresi 30 dk)

4.3.2. Reaksiyon sıcaklığının dönüşüm üzerindeki etkisi

Katalitik ve katalitik olmayan koşullarda elde edilen çar verimi, gaz hacmi ve toplam dönüşüm oranları Çizelge 4.7’de verilmiş ve Şekil 4.5-4.6’da gösterilmiştir.

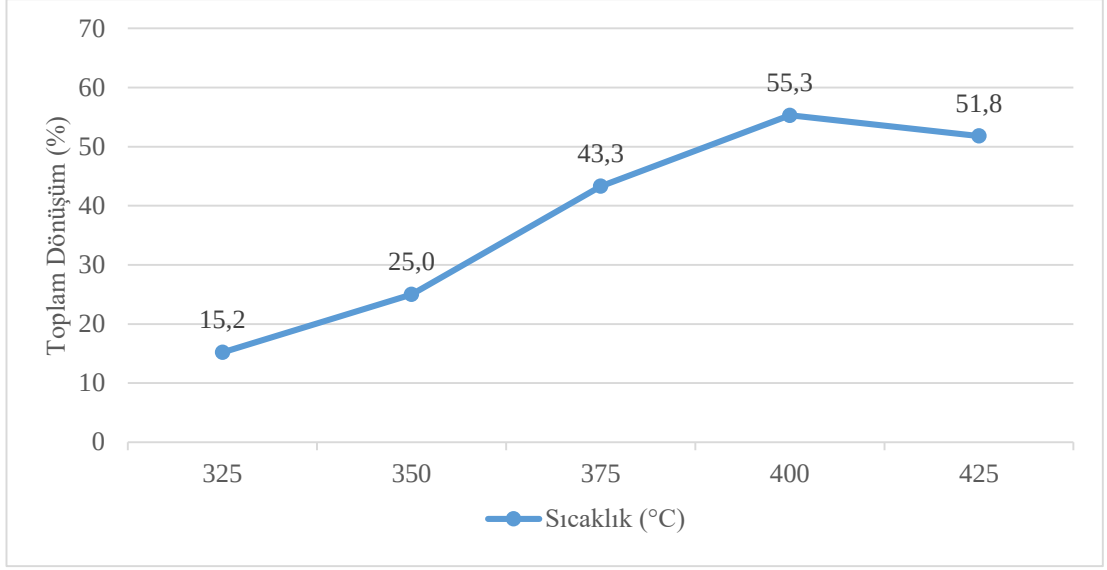
Çizelge 4.7 ve Şekil 4.5’de görüleceği üzere, katalitik koşullarda, reaksiyon sıcaklığının 325 °C’den 400 °C’ye artırılması sonucunda toplam dönüşüm % 15,2’den % 55,3’e artarken, 400 °C’den sonra kısmi bir azalma olmuştur. Reaksiyon sıcaklığının 325 °C’den 375 °C’ye artırılması sonucunda PAS+AS verimi % 8,3’den % 34,1’e artarken, yağ+gaz verimi % 6,9’dan % 9,2’ye artmış, 375 °C’den sonra PAS+AS verimi % 7,2’ye azalırken, yağ+gaz verimi % 44,6’ya artmıştır. PET’in katalitik koşullarda dönüşüm mekanizması dikkate alındığında, reaksiyon sıcaklığının artmasıyla bozunma ürünlerinin hafif ürünlere dönüşümünün artması sonucunda, yağ+gaz verimi artmaktadır. Reaksiyon esnasında oluşan gaz hacmi ise 14,5 L’den 19 L’ye artmıştır. Yüksek reaksiyon sıcaklıklarında sıvılaşma ürünlerinin de gazlara dönüşmesi sonucunda gaz hacmi artmıştır. Çizelge 4.7 ve Şekil 4.5’de görüleceği üzere, katalitik olmayan koşullarda, reaksiyon sıcaklığının 325 °C’den 425 °C’ye artırılması sonucunda toplam dönüşüm % 9,4’den % 53,1’e artmıştır. Gaz hacmi ise 12 L’den 17,5 L’ye artmıştır. Çizelge 4.7 ve Şekil 4.5-4.6’dan görüleceği üzere, hem katalitik hem de katalitik olmayan koşullarda, düşük reaksiyon sıcaklıklarında toplam

dönüşüm çok düşük iken, yüksek reaksiyon sıcaklıklarında (375 °C ve üzeri) önemli ölçüde arttığı görülmüştür.

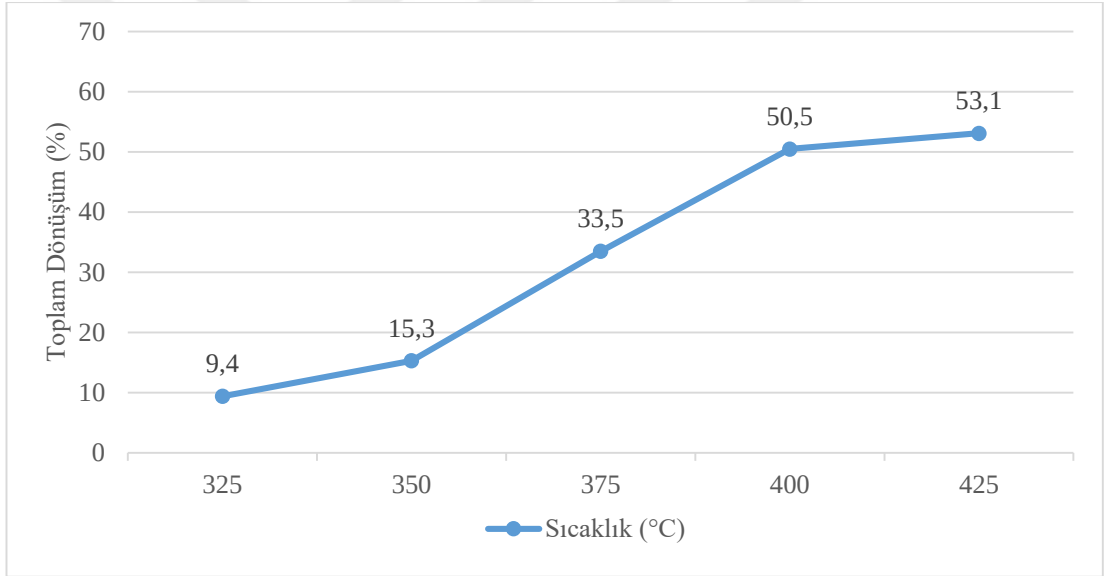
Yüksek reaksiyon sıcaklıklarında, hem katalitik hem de katalitik olmayan koşullarda oluşan sıvı ürünlerin de gaz fazına geçmesi sonucunda, gaz hacminde kısmi artışlar olmuştur. Belirtilen koşullarda atık plastik bozunarak sıvı ve gaz ürünlere dönüşmüştür. Hem katalitik hem de katalitik olmayan koşullarda reaksiyon sıcaklığının 325 °C'den 425 °C'ye artırılması sonucunda sıvılaşma ürünlerinin rengi sıcaklık artışıyla önemli ölçüde değişmiştir. Toplam dönüşüm ve sıvı ürün verimleri, özellikle yağ+gaz verimleri dikkate alındığında, katalitik koşullarda uygun reaksiyon sıcaklığının 400 °C ve reaksiyon süresinin 30 dk, katalitik olmayan koşullarda ise en yüksek toplam dönüşüm 425 °C ve 30 dk reaksiyon koşullarında elde edilmiştir. Ancak yağ+gaz verimi (% 44,6) temel alındığında, uygun reaksiyon sıcaklığının 425 °C olduğu ileri sürülebilir.

Çizelge 4.7 Ham örneğin katalitik ve katalitik olmayan koşullarda kesikli bir reaktörde pirolizi sonucunda elde edilen çar verimleri, gaz hacmi, toplam ve sıvılaşma ürünleri dönüşümleri

Deney No	Örnek Miktarı (PET, g)	Katalizör Derişimi (%)	Süre (dk)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Çar Verimi (% , kkt)	Toplam Dönüşüm (% , kkt)	PAS + AS (% , kkt)	Yağ + Gaz (% , kkt)	Gaz Hacmi (L)
1	30,00	3	30	325	84,8	15,2	8,3	6,9	14,5
2	30,00	3	30	350	75,0	25,0	12,1	12,9	13,0
3	30,00	3	30	375	56,7	43,3	34,1	9,2	14,0
4	30,01	3	30	400	44,7	55,3	26,7	28,6	15,5
5	30,00	3	30	425	48,2	51,8	7,2	44,6	19,0
6	30,00	---	30	325	90,6	9,4	9,3	0,1	12,0
7	30,00	---	30	350	84,7	15,3	14,2	1,1	12,5
8	30,00	---	30	375	66,5	33,5	29,4	4,1	14,0
9	30,00	---	30	400	49,5	50,5	31,8	18,7	17,5
10	30,00	---	30	425	46,9	53,1	9,3	43,7	17,5
11	30,01	3	15	400	58,6	41,4	--	--	13,0
12	30,01	3	60	400	49,1	50,9	--	--	14,2
13	30,00	3	90	400	48,3	51,7	--	--	13,5



Şekil 4.5 **Katalitik koşullarda** toplam dönüşümün sıcaklıkla değişimi

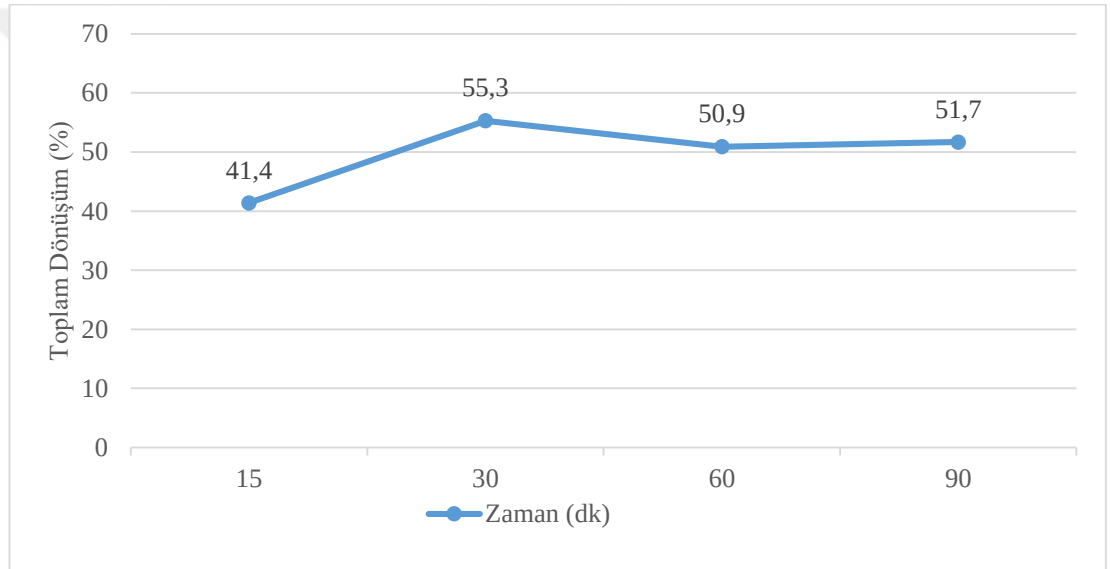


Şekil 4.6 **Katalitik olmayan koşullarda** toplam dönüşümün sıcaklıkla değişimi

4.3.3. Reaksiyon süresinin toplam dönüşüm üzerindeki etkisi

Ham atık plastiğin katalitik koşullarda, 15-90 dk reaksiyon sürelerinde kesikli bir reaktörde pirolizi sonucunda elde edilen çar verimi, gaz hacmi ve toplam dönüşümler Çizelge 4.7’de verilmiş ve Şekil 4.7’de gösterilmiştir. Çizelge 4.7 ve Şekil 4.7’de görüleceği üzere, katalitik koşullarda, reaksiyon süresinin 15 dk’dan 30 dk’ya artırılması sonucunda toplam dönüşüm yaklaşık % 41,4’den % 55,3’e artarken, 30 dk’dan sonra toplam dönüşümde kısmi bir azalma olmuştur. Reaksiyon süresinin 15

dk'dan 30 dk'ya artmasıyla, piroliz işlemi sonucu oluşan kararsız bileşiklerin (radikaller) etkin bir şekilde hidrojen ile doyurulmaları sonucunda toplam dönüşüm artarken, yüksek reaksiyon sürelerinde kararsız bileşiklerin önemli ölçüde azalması ve ortamda yeterli miktarda hidrojen bulunmaması nedeniyle kararsız bileşiklerin tekrar birleşerek daha yüksek molekül ağırlıklı bileşiklere dönüşümü sonucunda toplam dönüşümde kısmi bir azalma olmuştur. Gaz hacmi ise ilk 30 dakikada 13 L'den 15,5 L'ye artarken, 30 dk'dan sonra 13,5 L'ye azalmıştır. Yüksek reaksiyon sürelerinde, dönüşümdeki kısmi azalma sonucunda gaz hacminde de azalma meydana gelmiştir. Toplam dönüşüm ve sıvı ürün verimleri dikkate alındığında, katalitik koşullarda uygun reaksiyon süresinin 30 dk olduğu ileri sürülebilir.



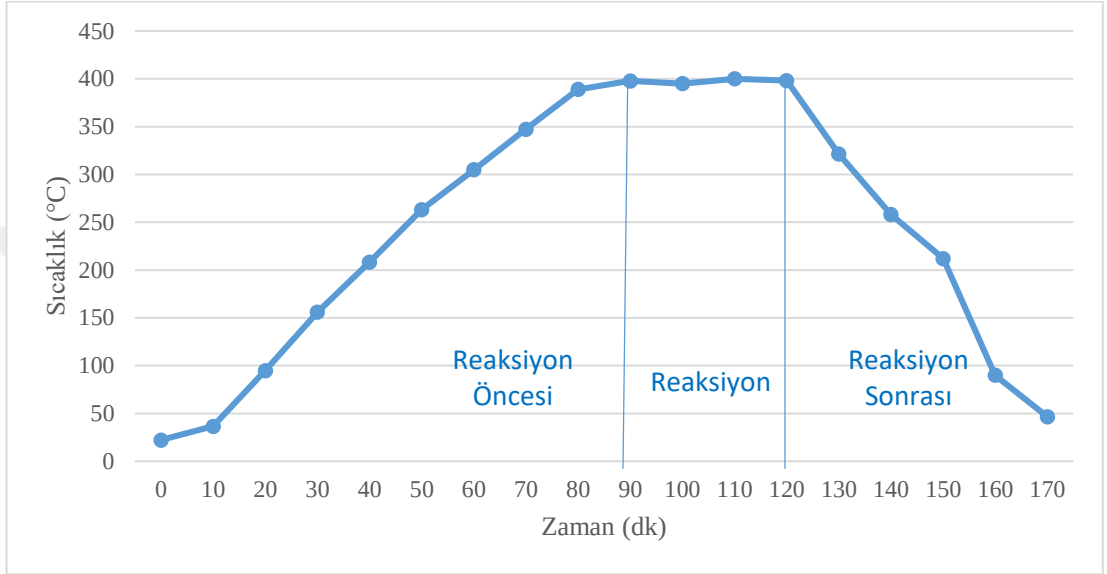
Şekil 4.7 Katalitik koşullarda toplam dönüşümün reaksiyon süresiyle değişim

4.4. Mikrodalga Ön İşlemli Piroliz Deneyleri

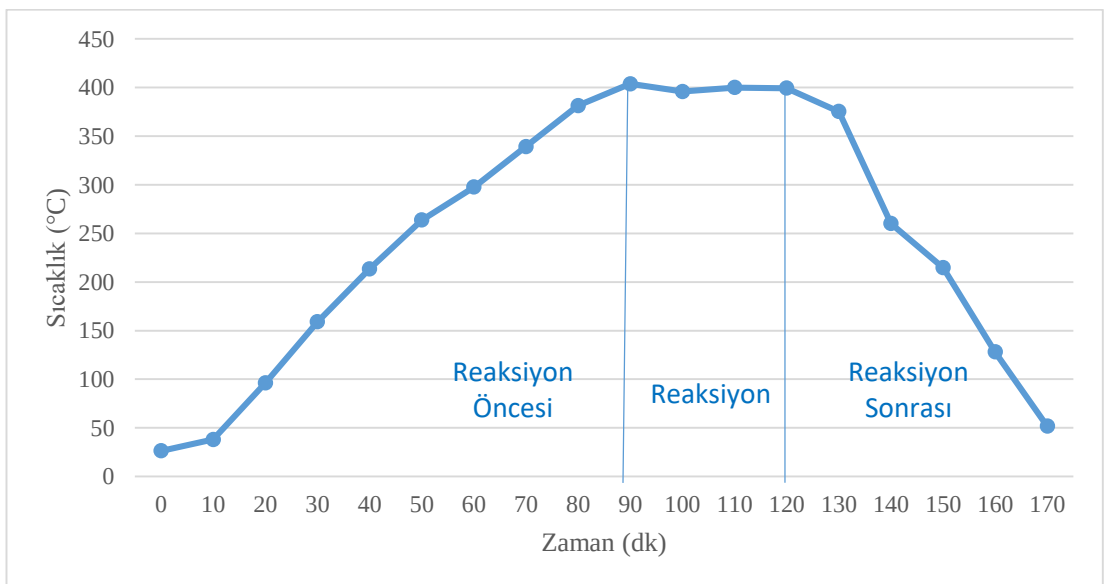
4.4.1. Reaksiyon süresi ile basınç ve sıcaklıktaki değişimler

Mikrodalgada ön işlem görmüş atık plastik örneklerinin katalitik ve katalitik olmayan koşullarda gerçekleştirilen piroliz deneylerinin sıcaklık-zaman değişimleri Şekil 4.8 ve 4.9'da, basınç-zaman ilişkisi ise Şekil 4.10 ve 4.11'de gösterilmiştir. Şekil 4.8 ve 4.9'da görüldüğü üzere, hem katalitik hem de katalitik olmayan durumda, yaklaşık 90 dk içerisinde reaksiyon sıcaklığına (400 °C) ulaşılmıştır. Daha sonra reaktör sisteminin ısıtmaya başlanmasıyla reaksiyon sıcaklığına kadar (400 °C)

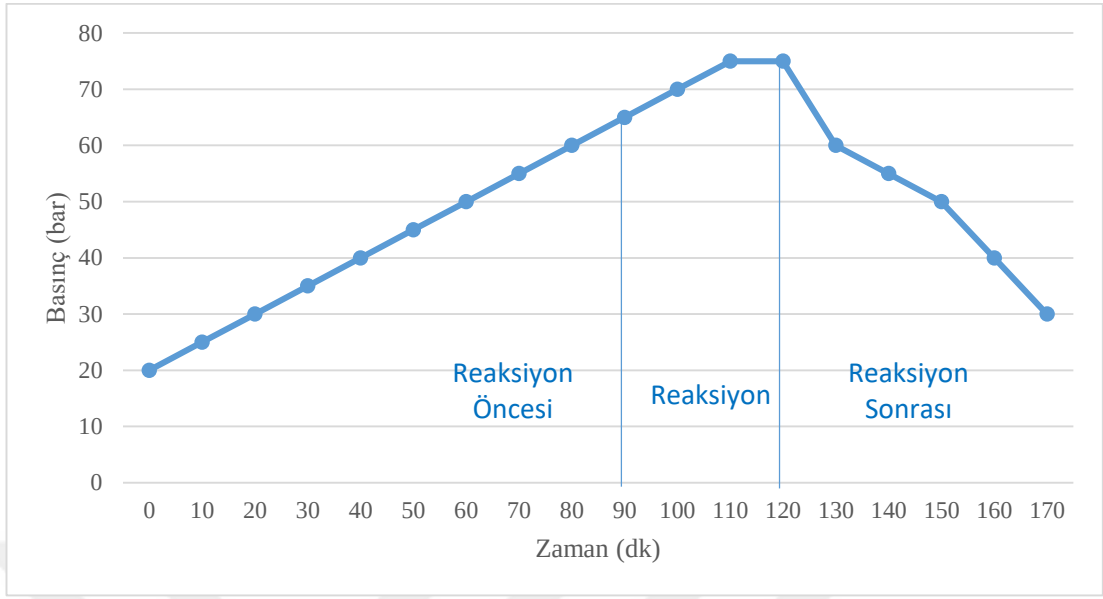
basınç doğrusal bir şekilde artmıştır. Katalitik koşullarda, reaksiyon süresi boyunca reaksiyon basıncı 55 bar'dan yaklaşık 70 bar'a, katalitik olmayan koşullarda ise 65 bar'dan yaklaşık 75 bar'a artmıştır. Dolayısıyla, mikrodalga ile ön işlem görmüş atık plastiklerin kesikli reaktörde pirolizi esnasındaki sıcaklık-zaman ve basınç-zaman değişimlerinin ham örnek pirolizindeki değişimlerle yaklaşık olarak aynı olduğu görülmüştür.



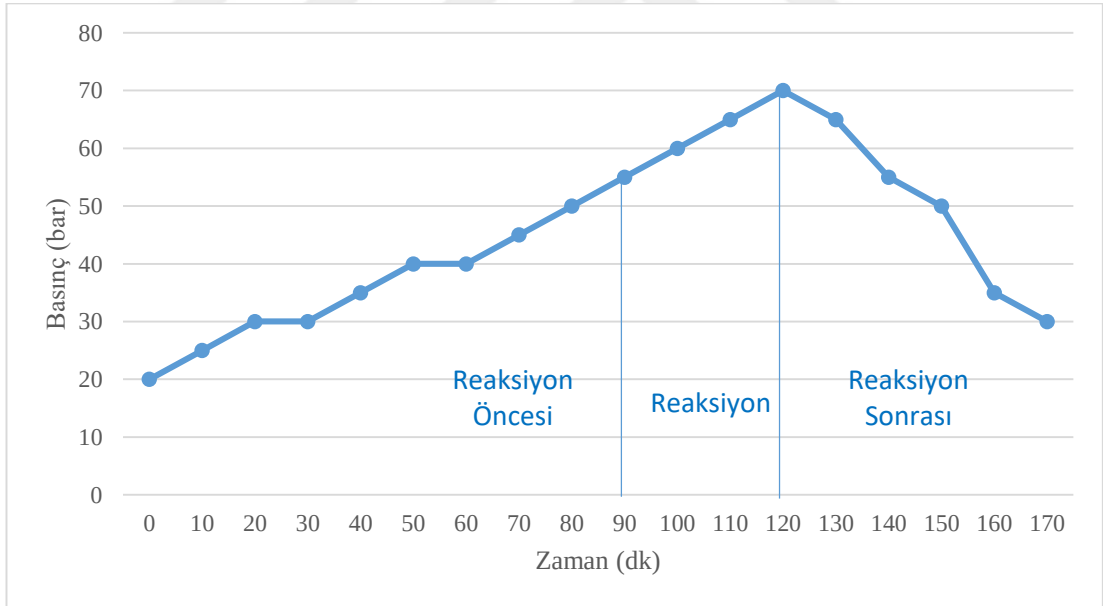
Şekil 4.8 **Katalitik olmayan koşullarda, 3 dk mikrodalgada ön işlem görmüş örneğin, reaktör içi sıcaklığın zamanla değişimi** (reaksiyon sıcaklığı 400 °C, reaksiyon süresi 30 dk)



Şekil 4.9 **Katalitik koşullarda, 3 dk mikrodalgada ön işlem görmüş örneğin, reaktör içi sıcaklığın zamanla değişimi** (reaksiyon sıcaklığı 400 °C, reaksiyon süresi 30 dk)



Şekil 4.10 **Katalitik olmayan koşullarda, 3 dk** mikrodalgada ön işlem görmüş örneğin, reaktör içi basıncın zamanla değişimi (reaksiyon sıcaklığı 400 °C, reaksiyon süresi 30 dk)

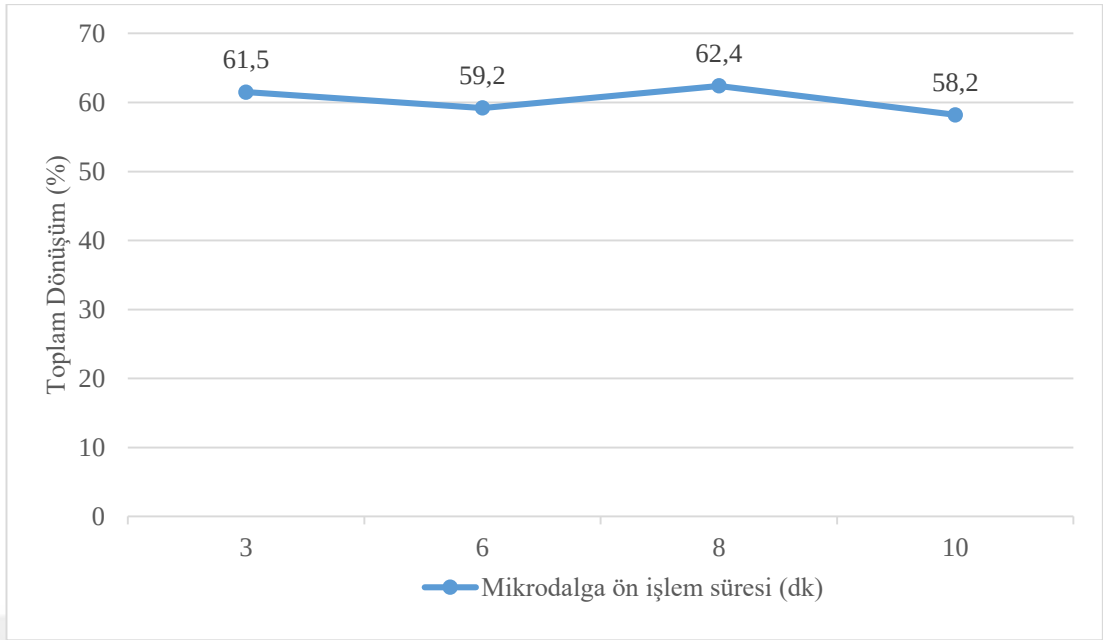


Şekil 4.11 **Katalitik koşullarda, 3 dk** mikrodalgada ön işlem görmüş örneğin, reaktör içi basıncın zamanla değişimi (reaksiyon sıcaklığı 400 °C, reaksiyon süresi 30 dk)

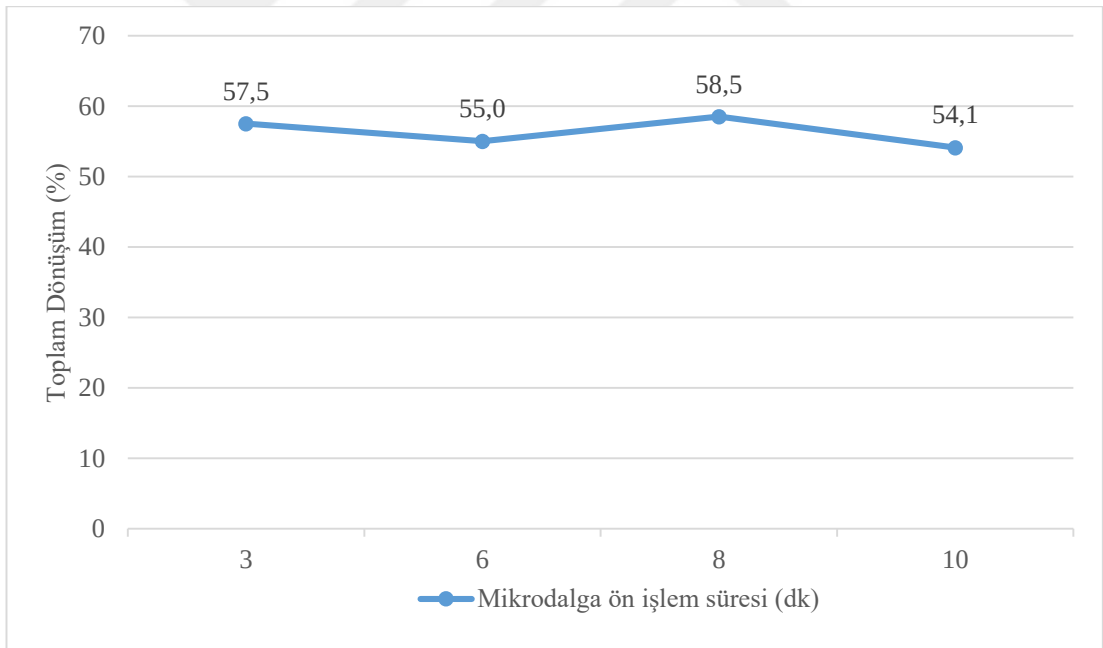
4.4.2. Mikrodalga ön işlem süresinin dönüşüm üzerindeki etkisi

Mikrodalgada ön işlem görmüş atık plastik örneklerinin katalitik ve katalitik olmayan koşullarda kesikli bir reaktörde pirolizi sonucunda elde edilen çar verimi, gaz hacmi ve toplam dönüşüm oranları Çizelge 4.8’de verilmiş ve Şekil 4.12, 4.13’de gösterilmiştir. Çizelge 4.8 ve Şekil 4.12’de görüleceği üzere, katalitik koşullarda, kesikli reaktör sıcaklığı 400 °C, reaksiyon süresi 30 dk ve mikrodalga ön işlem süresinin 3 dk’dan 10 dk’ya artırılması sonucunda toplam dönüşüm yaklaşık % 61,5’den % 58,2’ye azalırken, gaz hacmi 14 L’den 9,5 L’ye azalmıştır. Yağ+gaz verimi ise en fazla 8 dk mikrodalgada ön işlem süresinde % 38,7 olarak elde edilmiştir. Çizelge 4.8 ve Şekil 4.13’de görüleceği üzere, katalitik olmayan koşullarda ise mikrodalga ön işlem süresinin 3 dk’dan 10 dk’ya artırılması sonucunda toplam dönüşüm % 57,5’den % 54,1’e değişirken, gaz hacmi 15,5 L’den 14,0 L’ye azalmış ve yağ+gaz veriminde önemli ölçüde bir değişiklik gözlenmemiştir. Şekil 4.12 ve 4.13’de görüldüğü üzere, katalitik ve katalitik olmayan koşullarda, 400 °C reaksiyon sıcaklığında, toplam dönüşüm ve yağ+gaz verimine göre, mikrodalgada ön işlem süresinin 8 dk olarak seçilmesi uygun görülmüştür. Mikrodalgada ön işlem görmüş örneklerin katalitik koşullardaki toplam dönüşüm ve yağ+gaz verimleri, katalitik olmayan koşullara göre daha yüksek oranda elde edilirken, katalitik koşullardaki gaz hacmi katalitik olmayan koşullara göre daha düşüktür.

Elde edilen sonuçlara göre, atık plastik örneklerinin mikrodalgada belirtilen süre ve sıcaklıklarda ön işlem görmesinin piroliz verimi üzerinde önemli bir etkisi olmazken, katalizör ve hidrojen verici olarak kullanılan NaBH_4 hem toplam dönüşüm hem de sıvılaşma ürünleri verimini artırmıştır. Piroliz işlemi esnasında oluşan radikallerin hidrojenle etkin ve hızlı bir şekilde doyurulması önemli olduğundan, katalizör ve özellikle hidrojen verici olarak kullanılan NaBH_4 ’ün piroliz işleminde etkin bir rol oynadığı ileri sürülebilir. Mikrodalgada ön işlem sıcaklığının düşük olmasından dolayı, ön işlemin hem toplam dönüşüm hem de sıvılaşma ürünleri verimleri üzerinde önemli bir etki yapmadığı görülmüştür.



Şekil 4.12 **Katalitik koşullarda** toplam dönüşümün mikrodalga ön işlem süresiyle değişimi



Şekil 4.13 **Katalitik olmayan koşullarda** toplam dönüşümün mikrodalga ön işlem süresiyle değişimi

Çizelge 4. 8 Mikrodalga ön işlemleri örneklerin katalitik ve katalitik olmayan koşullarda kesikli bir reaktörde pirolizi sonucu elde edilen çar verimleri, toplam ve sıvılaştırma ürünleri dönüşümleri

Deney No	Örnek Miktarı (PET, g)	Katalizör Derişimi (%)	Mikrodalga İşlem Süresi (dk)	Mikrodalga Sıcaklığı (°C)	Kesikli Reaktör Sıcaklığı (°C)	Çar Verimi (% kkt)	Toplam Dönüşüm (% kkt)	PAS + AS (% kkt)	Yağ + Gaz (% kkt)	Gaz Hacmi (L)
14	30,01	---	3	100	400	42,5	57,5	27,7	29,8	15,5
15	30,00	---	6	135	400	45,0	55,0	29,3	25,7	14,0
16	30,00	---	8	155	400	41,5	58,5	26,8	31,7	14,5
17	30,00	---	10	165	400	45,9	54,1	31,5	22,5	14,0
18	30,01	3	3	100	400	38,5	61,5	27,3	34,2	14,0
19	30,00	3	6	135	400	40,8	59,2	26,6	32,6	11,5
20	30,00	3	8	155	400	37,6	62,4	23,7	38,7	9,0
21	30,00	3	10	165	400	41,8	58,2	25,1	33,0	9,5

4.5. Ham ve Ön İşlem Görmüş Atık Plastik Örneklerinin Kesikli Reaktörde Pirolozi Sonucunda Elde Edilen Toplam Dönüşüm ve Sıvılaşma Ürünleri Verimlerinin Karşılaştırılması

Ham ve ön işlem görmüş atık plastik örneklerinin kesikli reaktörde pirolizi sonucunda elde edilen sıvılaşma ürünleri Çizelge 4.9’da verilmiştir. Çizelge 4.9’da görüleceği üzere, ham örneğin katalitik koşullarda, 400 °C, 30 dk ve % 3 katalizör derişiminde kesikli bir reaktörde pirolizi sonucunda toplam dönüşüm % 55,3, AS % 19,4, PAS % 7,2 ve yağ+gaz % 28,6 oranında elde edilmiştir. Katalitik olmayan koşullarda ise toplam dönüşüm % 50,5, AS % 21,2, PAS % 10,6 ve yağ + gaz % 18,7 oranında elde edilmiştir. Mikrodalgada 8 dk ön işlem görmüş örneğin katalitik koşullarda, 400 °C, 30 dk ve % 3 katalizör derişimin de pirolizi sonucunda toplam dönüşüm % 62,4, AS % 21,5, PAS % 2,2 ve yağ + gaz % 38,7 oranında elde edilmiştir. Katalitik olmayan koşullarda ise toplam dönüşüm % 58,5, AS % 23,4, PAS % 3,4 ve yağ+gaz % 31,7 oranında elde edilmiştir. Çizelge 4.9’dan da görüleceği üzere, ham örneğin pirolizinde reaksiyon esnasında oluşan gaz hacmi 17,5 L’den (katalitik olmayan koşullarda) 15,5 L’ye (katalitik koşullarda) azalmıştır. Williams vd. [79] yaptıkları bir çalışmada, atık plastik (LDPE, HDPE, PP, PS, PVC ve PET) karışımlarını akışkan yataklı bir reaktörde, sisteme 450 °C’de sıcak azot besleyerek, 500-700 °C arasında yapılan piroliz işlemi sonucunda; sıcaklığın 500 °C’den 650 °C’ye artırılmasıyla gaz verimi % 9,79’dan % 88,76’ya artmış, reaksiyon sıcaklığının 500 °C’den 550 °C’ye artırılması sonucunda yağ veriminde önemli ölçüde bir değişim olmazken, sıcaklığın artmasıyla yağ veriminin azaldığı belirtilmiştir.

Mikrodalgada 8 dk ön işlem görmüş örneklerin toplam dönüşümleri yaklaşık olarak aynı iken, gaz hacmi 14,5 L’den (katalitik olmayan koşullarda) 9 L’ye (katalitik koşullarda) azalmıştır. Ham ve mikrodalgada 8 dk ön işlem görmüş örneklerin katalitik koşullarda toplam dönüşümleri yaklaşık olarak aynı iken, gaz hacmi 15,5 L’den (ham örnek) 9 L’ye (ön işlem görmüş) azalmıştır. Ham ve mikrodalgada 8 dk ön işlem görmüş örneklerin katalitik olmayan koşullarda toplam dönüşümleri yaklaşık olarak aynı iken, gaz hacmi 17,5 L’den (ham örnek) 14,5 L’ye (ön işlem görmüş) azalmıştır. Çizelge 4.9’dan da görüleceği üzere, mikrodalga ile ön işlem görmüş örneklerin katalitik koşullardaki pirolizinde elde edilen yağ+gaz verimi ham örneğe göre daha yüksek, gaz hacmi ise daha düşük bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre, hem ham hem de ön işlem görmüş örneklerin katalitik ve katalitik olmayan koşullardaki toplam

dönüşümler yaklaşık olarak aynı iken, katalitik koşullardaki yağ+gaz verimi katalitik olmayan koşullara göre daha yüksek elde edilmiştir. Katalitik koşullardaki gaz hacmi katalitik olmayan koşullara göre daha düşük bulunmuştur. Mikrodalga ön işleminin, piroliz ürünlerinden gaz hacmini azalttığını ve dolayısıyla yağ verimini artırdığını göstermektedir. Buna göre, hafif sıvı ürün (yağ) verimi temel alındığında, yapılan piroliz işlemlerinin etkinliği büyükten küçüğe doğru, *katalitik koşullarda mikrodalgada ön işlem görmüş örneğin pirolizi > katalitik olmayan koşullarda mikrodalgada ön işlem görmüş örneğin pirolizi > katalitik koşullardaki ham örneğin pirolizi > katalitik olmayan koşullardaki ham örneğin pirolizi* şeklinde sıralanabilir. Burada, mikrodalgada ön işlem görmüş örneklerin katalitik koşullardaki pirolizinin ham örneğin hem katalitik hem de katalitik olmayan koşullardaki pirolizine göre daha avantajlı olduğu görülmektedir. Williams vd. [80] yaptıkları bir çalışmada, atık plastik olarak PET kullanılarak kesikli bir reaktörde azot ve hidrojen gazı ortamlarında yapılan pirolizi işlemi sonucunda, azot ortamında % 15 yağ, % 32 gaz ve % 53 atık elde edilirken, hidrojen gazı ortamında % 27, yağ % 32 gaz ve % 41 atık elde edilmiştir. Buradan da görüldüğü üzere, ortamda hidrojen verici olarak hidrojen gazının kullanılması yağ verimini artırmıştır. Bu çalışmada ise, hidrojen verici olarak hem tetralin hem de sodyum borhidrür (NaBH_4) kullanılmış ve yukarıda belirtilen çalışma [80] ile benzer koşullarda % 28,6 yağ+gaz elde edilmiştir. Sodyum borhidrür (NaBH_4) aynı zamanda katalitik olarak ta etki yapmıştır.

Çizelge 4.9 Ham ve ön işlem görmüş atık plastik örneklerinin kesikli bir reaktörde pirolizi sonucunda elde edilen toplam dönüşüm ve sıvılaşma ürünleri verimleri

Deney No	Örnek (PET, g)	Katalizör Derişimi (%)	Mikrodalga Ön İşlem Süresi (dk)	Toplam Dönüşüm (% , kkt)	AS (% , kkt)	PAS (% , kkt)	Yağ + Gaz (% , kkt)*	Gaz Hacmi (L)
4	30,0	3	---	55,3	19,4	7,2	28,6	15,5
9	30,0	---	---	50,5	21,2	10,6	18,7	17,5
16	30,0	---	8	58,5	23,4	3,4	31,7	14,5
20	30,0	3	8	62,4	21,5	2,2	38,7	9,0

* Farktan hesaplanmıştır.

4.6. Yağların GC-MS Analizleri

Atık plastiğin katalitik ve katalitik olmayan koşullarda ham ve mikrodalga ile ön işlem görmüş örneklerin kesikli bir reaktörde pirolizi sonucunda elde edilen sıvılaştırma ürünlerinden yağların GC-MS analizlerinde elde edilen olası bileşikler Çizelge 4.10-13’de verilmiş ve Şekil 4.14-17’de ilgili kromatogramlar gösterilmiştir. Piroliz deneyleri 325-425 °C, 15-90 dk, katı/sıvı oranı 1/4, katalizör derişimi % 3 koşullarında yapılmıştır. Piroliz sonucu elde edilen sıvılaştırma ürünleri çözünürlük guruplarına göre sınıflandırılmış ve en hafif fraksiyon olan yağların (hekzanda çözünebilen) karakterize edilmesi için GC-MS analizleri yapılmıştır.

Çizelge 4.10-13’de görüleceği üzere, ham ve mikrodalgada ön işlem görmüş örneklerin katalitik ve katalitik olmayan koşullarda, 400 °C ve 30 dk pirolizi sonucunda elde edilen sıvılaştırma ürünlerinden yağların GC-MS analiz sonuçlarına göre, ürünlerin aromatik, tek ve çok halkalı aromatik bileşikler ve poliaromatik bileşiklerden oluştuğu görülmektedir. Aromatik bileşikler önemli ölçüde benzen ve türevleri şeklinde, poliaromatik bileşikler ise önemli ölçüde naftalin ve türevleri şeklinde bulunmaktadır. Hafif sıvı ürünlerinde (yağlar) bulunan en önemli olası bileşikler sırasıyla “Cyclopropylphenylmethane”, “Naphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-“, “Naphthalene, 1,2-Methyl-“, “Naphthalene, 1,2-Dimethyl-“, “Naphthalene, 2-Ethyl-, 2-Ethyl-naphthalene”, “Azulene”, “Naphthalene, 2-Methyl-“, “1,3-Dimethylindane”, “1,4-Methanonaphthalen-9-ol, 1,2,3,4-Tetrahydro-“, “Benzene, 1,4-Dimethyl-2-Pentenyl-“, “Benzene, 1-Ethylbuta-1,3-Dienyl-“, “Benzenecarboxylic Acid”, “Phenanthrene, 1,2,3,4-Tetrahydro-“, “Phenanthrene, 4,5-Dimethyl-“, “1h-Indene, 2,3-Dihydro-1-Methyl-3-Octyl-“, “2,2’-Binaphthalene, 5, 5', 6, 6', 7, 7', 8, 8'-Octahydro-“, “1-Decyl-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene”, “1-Decyl Tetralin”, “1-Butyl-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene” dir.

Elde edilen sıvılaştırma ürünlerinin petrol türevi bileşenlerle karşılaştırılması için bir Petrol Ofisi istasyonunda temin edilen motorin ve benzin numunelerinin GS-MS analiz sonuçları Çizelge 4.14 ve 4.15’de verilmiş ve Şekil 4.18 ve 4.19’da gösterilmiştir. Çizelge 4.14 ve 4.15’de verilmiş ve Şekil 4.18 ve 4.19’da görüleceği üzere, bu çalışmada elde edilen sıvılaştırma ürünlerinden yağların nitel ve nicel olarak petrol türevi ürünler olan motorin ve benzin numunelerine benzer içerikte bileşenlerden oluştuğu ileri sürülebilir.

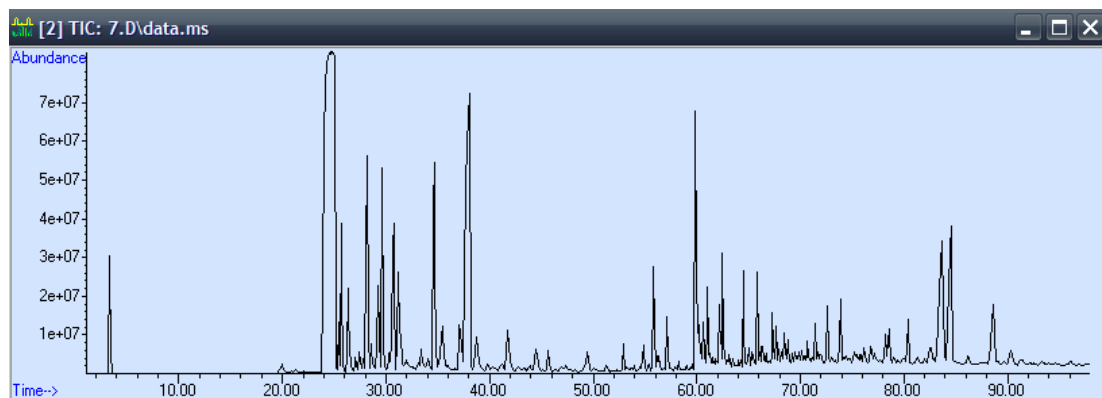
Buradan görüldüğü üzere, sıvılaştırma ürünleri bileşiminin önemli ölçüde petrol türevi bileşenlerden oluştuğu söylenebilir. Çizelge 4.10'de görüleceği üzere, katalitik olmayan koşullarda elde edilen yağların bileşiminde yaklaşık % 31,01 Cyclopropylphenylmethane, % 11,18 Naphthalene, 1-Ethyl-, % 4,34 1,3-Dimethylindane, % 3,94 Benzenecarboxylic Acid, % 3,70 1,4-Methanonaphthalen-9-ol, 1,2,3,4-Tetrahydro-, % 3,27 Naphthalene, 1,2-Methyl-, % 2,62 Azulene gibi bileşikler bulunmaktadır. Mikrodalga ön işlemlili katalitik ve katalitik olmayan koşullar elde edilen yağların da önemli ölçüde benzer bileşiklerden oluştuğu görülmüştür. Ancak, Çizelge 4.10-4.13'de görüldüğü üzere, piroliz koşullarına bağlı olarak yağların kalitatif ve kantitatif bileşiminde değişiklikler olmuştur. Özellikle, mikrodalga ön işlemlili katalitik ve katalitik olmayan koşullarda elde edilen yağların kalitatif ve kantitatif bileşimi önemli ölçüde değişmiştir. Williams vd. [80] yaptıkları bir çalışmada, atık plastik olarak PET kullanılarak kesikli bir reaktörde azot ve hidrojen gazı ortamlarında yapılan piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin önemli ölçüde n-alkan, alken, tek halkalı aromatik bileşikler ve poliaromatik bileşiklerden oluştuğu belirtilmiştir.

Çizelge 4.10 Ham örneğin katalitik olmayan koşullarda kesikli bir reaktörde pirolizi sonucu elde edilen yağların GC-MS analizi

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Muhtemel Bileşik Adı	Toplamdaki Miktar (Bolluk %)
1	24.730	31.01	Cyclopropylphenylmethane, Benzene	68
2	25.405	0.52	Benzocycloheptene	94
3	25.680	1.26	(2-methyl-1-butenyl)-Benzene, Naphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-5-Methyl-	93
4	26.343	1.12	Naphthalene, 1,2-Dihydro-	93
5	27.076	0.16	Alpha.,.Beta.,.Beta.-Trimethylstyrene	93
6	27.442	0.30	(1-Methyl-Penta-2,4-Dienyl)-Benzen	83
7	27.768	0.17	1,4-Ethanonaphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-	87
8	28.169	3.70	1,4-Methanonaphthalen-9-ol, 1,2,3,4-Tetrahydro-	87
9	28.541	0.40	Naphthalene, 2-Ethyl-11,2,3,4-Tetrahydro-	95
10	29.227	1.52	1,4-Methanonaphthalen-9-Ol, 1,2,3,4-Tetrahydro-	74
11	29.605	2.62	Azulene	93
12	30.337	0.25	Naphthalene, 1,2-Dihydro-2-Methyl-	43
13	30.715	2.69	Benzene, 1,4-Dimethyl-2-Pentenyl-	72
14	31.161	2.05	Benzene, 1-Ethylbuta-1,3-Dienyl	91
15	33.376	0.42	Naphthalene, 1,2-Methyl-	93
16	34.623	3.27	Naphthalene, 1,2-Methyl-	90
17	35.424	1.39	Butylated Hydroxytoluene	93
18	37.106	1.19	Naphthalene, 1,2-Ethyl-	97
19	38.056	11.18	Naphthalene, 1-Ethyl-	60
20	38.743	1.02	Naphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-1- Pentyl	91
21	41.736	1.16	Naphthalene, 1-Propyl-	93
22	44.488	0.61	Pentanedinitrile, 3,3-Bis(Cyanomethyl)-2-Ethyl-	83
23	45.638	0.39	1(2h)-Naphthalenone, 3,4-Dihydro	93
24	49.449	0.54	Butyl Naphthalene	76
25	52.905	0.32	1-Naphthalenol, 1,2,3,4-Tetrahydro	95
26	54.839	0.40	(4-Benzylphenyl)Methanol	62
27	55.840	1.29	2,3-Dihydro-1h-Phenalene	81
28	56.206	0.36	Benzene, 1,1'-Ethylidenebis-	91
29	57.128	0.66	Benzene, 1,1'-Ethylidenebis-	91
30	59.886	3.94	Benzenecarboxylic Acid	91
31	60.635	0.58	2,2'-Dimethylbiphenyl	96
32	61.053	0.92	Phenanthrene, 9,10-Dihydro-	95
33	62.163	1.13	Phenanthrene, 1,2,3,4-Tetrahydro-	94
34	62.512	0.79	Benzoic Acid, 4-Methyl-	96
35	64.492	0.71	4-Ethylbenzoic Acid	97
36	65.058	0.24	Anthracene, 9,10-Dihydro-2-Methyl-	91

Çizelge 4.10 (devam)

37	65.373	0.22	1,1'-Biphenyl, 2,2'-Diethyl-	90
38	65.825	1.00	Benzene, 1,1'-(1,2-Dimethyl-1,2-Ethenediyl)bis-, (Z)-	87
39	66.363	0.38	4,5-Diphenylocta-1,7-Diene(Meso)	70
40	66.712	0.22	5,6,7,8-Tetrahydro-1-Phenylnaphthalene	89
41	67.319	0.53	Anthracene	95
42	67.685	0.44	4,5-Diphenylocta-1,7-Diene(Meso)	46
43	67.936	0.14	Pyridine, 2-(5-Methyl-3-Phenyl-1h-1,2,4-Triazol-1-yl)-	95
44	68.469	0.44	2,7-Dimethyanthraquinone	87
45	68.789	0.25	1,1-Di(P-Tolyl)Ethylene	93
46	69.487	0.15	Anthracene, 1-Methyl-	95
47	70.145	0.33	4-Pentenoic Acid, 5-Phenyl-	45
48	70.712	0.26	Phenanthrene, 4-Methyl-	86
49	71.438	0.47	Anthracene, 2-Ethyl-	96
50	71.724	0.27	Phenanthrene, 4,5-Dimethyl-	90
51	72.606	0.69	1-Ethyl-1,2,3,4- tetrahydronaphthalene	72
52	73.870	0.76	4,5-Diphenylocta-1,7-Diene(Meso)	74
53	75.215	0.48	2,6-Dimethyl-N-(2-Methyl-.Alpha.-Phenylbenzyl)Aniline	41
54	76.159	0.25	1,2-Benzenedicarboxylic Acid, Dipropyl Ester	62
55	76.823	0.25	N,N-Dimethylthiocarbamic Acid, 3-Phenylbut-2-Enyl Ester	84
56	78.219	0.43	1-Octyl-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	81
57	78.551	0.57	1-Octyl-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	70
58	80.387	0.56	1,2-Ethanediol, Dibenzoate	72
59	82.539	0.62	1h-Indene, 2,3-Dihydro-1,6-Dimethyl-	58
60	83.638	4.34	1,3-Dimethylindane	64
61	84.524	3.47	1,3-Dimethylindane, 1h-Indene,3-Dihydro-1,3-Dimethyl	60
62	88.644	1.76	1h-Indene, 2,3-Dihydro-1-Methyl-3-Octyl-	72
63	90.298	0.47	2,2'-Binaphthalene, 5, 5', 6, 6', 7, 7', 8, 8'-Octahydro-	97



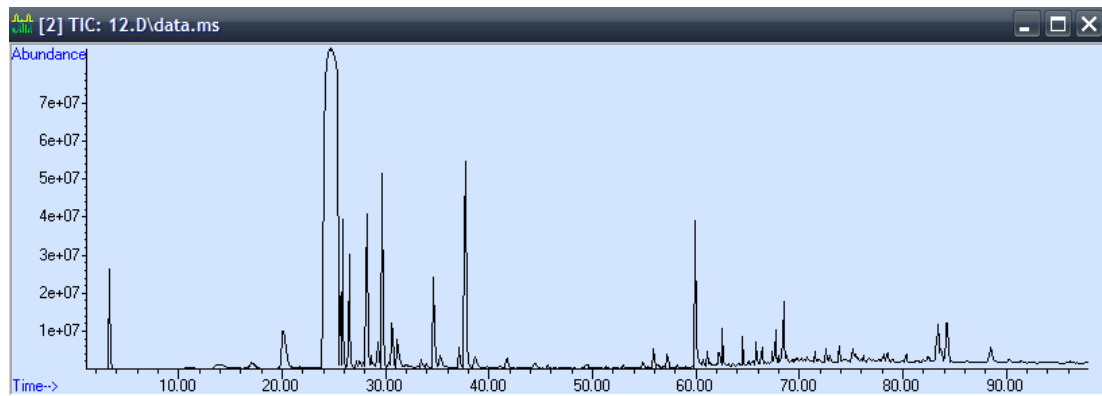
Şekil 4.14 Ham örneğin **katalitik olmayan koşullarda** kesikli bir reaktörde pirolizi sonucu elde edilen yağların GC-MS kromatogramları

Çizelge 4.11 Ham örneğin katalitik koşullarda kesikli bir reaktörde pirolizi sonucu elde edilen yağların GC-MS analizi

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Muhtemel Bileşik Adı	Toplamdaki Miktar (Bolluk %)
1	14.024	0.59	Naphthalene, Decahydro-, Cis-	98
2	17.057	0.57	Benzene, Butyl-	93
3	20.032	2.46	Benzene, 1-Ethenyl-3-Ethyl-	91
4	24.661	57.24	Cyclopropylphenylmethane, (Cyclopropylmethyl) Benzene	68
5	25.600	0.52	Benzocycloheptene	91
6	25.817	1.21	Benzene, (2-Methyl-1-Butenyl)-	95
7	26.458	1.49	Naphthalene, 1,2-Dihydro-	95
8	27.488	0.17	(1-Methyl-Penta-2,4-Dienyl)-Benzene	87
9	27.808	0.12	1,4-Ethanonaphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-	90
10	28.157	3.75	1,4-Methanonaphthalen-9-ol, 1,2,3,4-Tetrahydro-	83
11	28.564	0.34	Naphthalene, 2-Ethyl-1,2,3,4-Tetrahydro-	96
12	29.233	0.70	2-Methyl-1,2-Dihydronaphthalene	64
13	29.645	3.72	Azulene	93
14	30.635	1.25	Naphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-1-Propyl-	94
15	31.150	0.83	(1-Ethylbuta-1,3-Dienyl) Benzene	91
16	33.444	0.15	Naphthalene, 2-Methyl-	96
17	33.965	0.12	1-Butyl-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	76
18	34.640	1.93	Naphthalene, 2-Methyl-	95
19	35.310	0.42	Butylated Hydroxytoluene	94
20	37.101	0.49	Naphthalene, 1-Ethyl-	97
21	37.747	6.35	Naphthalene, 1,7-Dimethyl-	91
22	38.680	0.49	Naphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-1- Pentyl-	91
23	41.747	0.38	Naphthalene, 1-Propyl-	94
24	44.471	0.23	3-(2-Ethylphenoxy) Pyridazine	83
25	45.730	0.09	1(2h)-Naphthalenone, 3,4-Dihydro-	93
26	49.489	0.17	Naphthalene, 1-Butyl-	87
27	52.951	0.06	1-Naphthalenol, 1,2,3,4-Tetrahydro	93
28	54.862	0.17	(4-Benzylphenyl) Methanol	50
29	55.886	0.37	Naphthalene, 1-(2-Propenyl)-	81
30	57.231	0.34	1-Methyl-2-[2-(2-Methylphenyl)Ethyl]Benzene	50
31	58.221	0.06	2-Acetyl-3-Amino-6,6-Dimethylbicyclo[3.1.0]Hex-2-Ene	46
32	59.920	2.05	Benzenecarboxylic Acid	91
33	60.675	0.12	1,1'-Biphenyl, 2,3'-Dimethyl-	95
34	61.082	0.22	Phenanthrene, 9,10-Dihydro-	96
35	62.237	0.37	3-(Phenylethynyl)Cyclohexene	86
36	62.546	0.38	Benzoic Acid, 4-Methyl-	96

Çizelge 4.11 (devam)

37	64.515	0.27	4-Ethylbenzoic Acid	97
38	65.070	0.08	9,10-Dihydro-2-Methyl-Anthracene	78
39	65.505	0.10	3-Hydroxy-1,10,10-Trimethyl-4-Oxatricyclo-	59
40	65.831	0.36	3-Ethoxyphenylacetone, Hydroxyoxime	91
41	66.392	0.34	Naphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-1-Pentyl-	74
42	67.416	0.20	Anthracene	94
43	67.685	0.48	5,5-Diphenyl-2(5h)-Furanone	38
44	67.948	0.13	2(5h)-Furanone, 5,5-Diphenyl-	64
45	68.463	1.32	Phenol, 4-(3-Ethyl-1h-Inden-2-yl)-	90
46	69.745	0.21	Isobutyric Acid, Hexadecyl Ester	70
47	71.490	0.14	Phenanthrene, 4,5-Dimethyl-	91
48	72.594	0.26	4,5-Diphenylocta-1,7-Diene(Meso)	80
49	73.865	0.34	4,5-Diphenylocta-1,7-Diene(Meso)	72
50	75.186	0.38	Oleic Acid	95
51	75.472	0.28	1,4-Benzenedicarboxylic Acid, Methyl Ester	60
52	76.800	0.14	2,2'-Binaphthalene, 1,1',2,2',3,3',4,4'-Octahydro-	86
53	78.190	0.17	1-Octyl-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	70
54	78.528	0.20	1-Octyl-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	70
55	82.442	0.22	2-Methoxyphenylacetylene, 1-Ethynyl-2-Methoxybenzene	64
56	83.357	1.24	1-Decyl-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene, Naphthalene	53
57	83.661	0.37	2,2'-Binaphthalene, 1,1',2,2',3,3',4,4'-Octahydro-	97
58	84.244	1.27	1-Decyl-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	53
59	88.484	0.67	1-Butyl-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	59



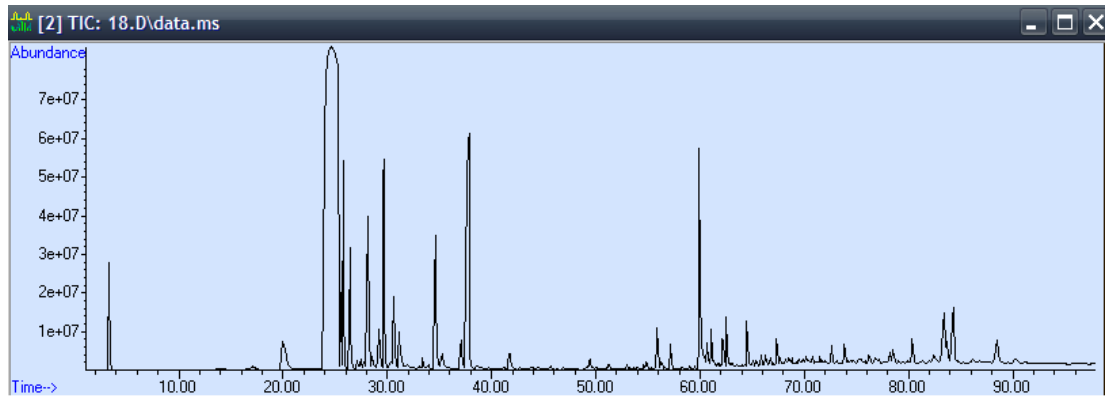
Şekil 4.15 Ham örneğin **katalitik koşullarda** kesikli bir reaktörde pirolizi sonucu elde edilen yağların GC-MS kromatogramları

Çizelge 4.12 Mikrodalga ile ön işlem görmüş örneğin katalitik koşullarda kesikli bir reaktörde pirolizi sonucu elde edilen yağların GC-MS analizi

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Muhtemel Bileşik Adı	Toplamdaki Miktar (Bolluk %)
1	20.032	0.45	Benzene, 1-Ethenyl-3-Ethyl-	91
2	24.673	45.28	Naphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-	60
3	25.508	0.52	Benzocycloheptene	93
4	25.748	1.29	Benzene, (2-Methyl-1-Butenyl)-	93
5	26.412	1.29	Naphthalene, 1,2-Dihydro-	94
6	27.105	0.20	1h-Indene, 2,3-Dihydro-4,7-Dimethyl	94
7	27.465	0.25	Benzene, 1-(2-Cyclopenten-1-Yl)-4-Methyl-	83
8	27.791	0.15	1,4-Ethanonaphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-	80
9	28.169	4.22	1,4-Methanonaphthalen-9-ol, 1,2,3,4-Tetrahydro-	90
10	28.552	0.37	Naphthalene, 2-Ethyl-1,2,3,4-Tetrahydro-	95
11	29.233	1.10	2-Methyl-1,2-Dihydronaphthalene	64
12	29.634	3.37	Azulene	92
13	30.652	1.94	Naphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-1-Propyl-	91
14	31.150	1.60	(1-Ethylbuta-1,3-Dienyl)Benzene	91
15	33.433	0.25	Naphthalene, 1-Methyl-	86
16	34.629	2.65	Naphthalene, 1-Methyl-	97
17	35.339	1.13	Butylated Hydroxytoluene	93
18	37.112	0.76	Naphthalene, 1-Ethyl-	97
19	37.868	8.56	Naphthalene, 2-Ethyl-	83
20	38.703	0.76	Naphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-1-Pentyl-	94
21	41.741	0.64	Naphthalene, 1-Propyl-	94
22	44.477	0.43	Pentanedinitrile, 3,3-Bis(Cyanomethyl)-2-Ethyl-	83
23	49.495	0.31	Butyl Naphthalene	83
24	51.223	0.30	1(2h)-Naphthalenone, 3,4-Dihydro-	80
25	54.862	0.29	(4-Benzylphenyl) Methanol	52
26	55.869	0.74	Naphthalene, 1-(2-Propenyl)	90
27	56.241	0.19	(1,1'-Biphenyl)-4-Ethanol	93
28	57.168	0.43	Benzene, 1,1'-Ethylidenebis-	91
29	59.914	2.83	Benzenecarboxylic Acid	94
30	60.664	0.24	1,1'-Biphenyl, 2,3'-Dimethyl-	96
31	61.076	0.44	Phenanthrene, 9,10-Dihydro-	96
32	62.226	0.63	Anthracene, 1,2,3,4-Tetrahydro-	86
33	62.541	0.52	Benzoic Acid, 4-Methyl-	96
34	64.521	0.39	4-Ethylbenzoic Acid	97
35	65.070	0.15	5h-Dibenzo(A,D)Cyclohepten-5-ol	86
36	65.505	0.18	3-Hydroxy-1,10,10-Trimethyl-4-Oxatricyclo, Tridecane	59

Çizelge 4.12 (devam)

37	65.837	0.67	Benzene, 1,1'-(1,2-Dimethyl-1,2-Ethenediyl)Bis-, (Z)-	87
38	66.397	0.59	Naphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-1-Pentyl-	68
39	67.387	0.29	Anthracene	94
40	67.691	0.74	3-(4-Methoxy-3-Tert-Butyl-5-Methylphenyl) Propanol	90
41	67.954	0.19	2,7-Dimethyanthraquinone	91
42	68.474	1.09	Phenol, 4-(3-Ethyl-1h-Inden-2-yl)-	91
43	68.812	0.15	1-Propene, 2-(3-Methylphenyl)-1-Phenyl-, (Z)-	89
44	69.756	0.19	N-Hexadecanoic Acid \$\$ Hexadecanoic Acid	96
45	70.180	0.14	3-Butenoic Acid, 4-Phenyl- \$\$ Styrylacetic Acid	49
46	70.763	0.14	Phenanthrene, 4,5-Dimethyl-	91
47	71.484	0.22	Phenanthrene, 4,5-Dimethyl-	93
48	72.606	0.45	Naphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-1-Propyl-	72
49	72.995	0.15	5-(2-Propyldienyl) Dibenzo[b,f]Cycloheptane	91
50	73.876	0.57	Naphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-1-Pentyl-	74
51	75.198	0.88	9-Octadecenoic Acid, (E)-	95
52	76.205	0.19	Phthalic Acid, Octyl Propyl Ester	53
53	76.811	0.18	2-Methoxyphenylacetylene	60
54	78.213	0.31	1-Octyl-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	64
55	78.545	0.41	Naphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-1-Octyl-	76
56	82.499	0.24	1h-Indene, 2,3-Dihydro-4-Propyl-	68
57	82.814	0.33	Benzothieno[2,3-C]Pyridine-2(1h)-Ethanol, 3,4-Dihydro-1-Phenyl-,	86
58	83.472	2.93	1-Decyl-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	62
59	84.370	2.27	1-Decyl-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene, 1-Decyl Tetralin	62
60	88.553	1.23	1-Butyl-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	81
61	90.264	0.35	2,2'-Binaphthalene, 5,5',6,6',7,7',8,8'-Octahydro-	98



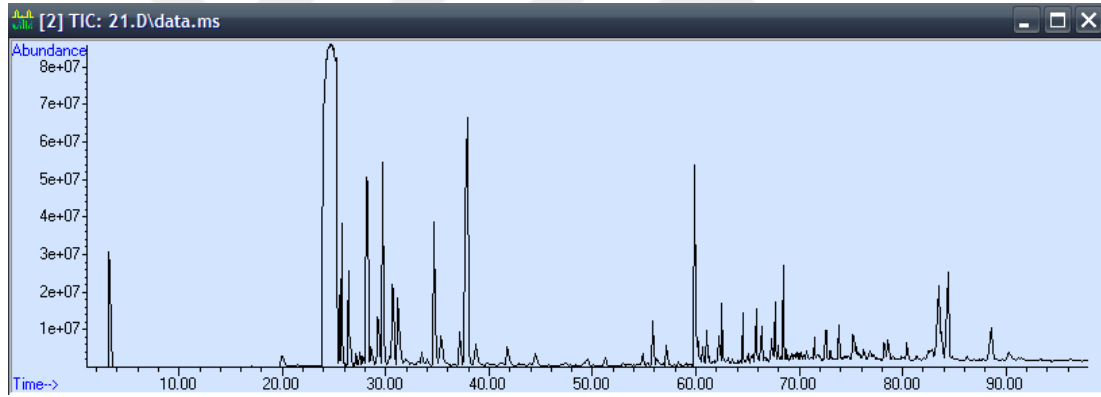
Şekil 4.16 Mikrodalga ile ön işlem görmüş örneğin **katalitik koşullarda** kesikli bir reaktörde pirolizi sonucu elde edilen yağların GC-MS kromatogramları

Çizelge 4.13 Mikrodalga ile ön işlem görmüş örneğin katalitik olmayan koşullarda kesikli bir reaktörde pirolizi sonucu elde edilen yağların GC-MS analizi

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Muhtemel Bileşik Adı	Toplamdaki Miktar (Bolluk %)
1	17.057	0.22	Benzene, Butyl-	81
2	19.986	1.65	Benzene, 1-Ethenyl-4-Ethyl-	91
3	24.695	51.69	Cyclopropylphenylmethane	68
4	25.806	1.86	Naphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-5-Methyl-	83
5	26.441	1.62	Naphthalene, 1,2-Dihydro-	95
6	27.127	0.19	1h-Indene, 2,3-Dihydro-4,7-Dimethyl	94
7	27.471	0.21	(1-Methyl-Penta-2,4-Dienyl)-Benzene	68
8	27.803	0.15	1,4-Ethanonaphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-	76
9	28.157	3.56	1,4-Methanonaphthalen-9-ol, 1,2,3,4-Tetrahydro-	80
10	28.558	0.32	Naphthalene, 2-Ethyl-1,2,3,4-Tetrahydro-	95
11	29.239	1.05	Naphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-1-Propyl-	49
12	29.639	3.92	Azulene	92
13	30.652	1.93	Naphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-1-Propyl-	91
14	31.150	1.16	(1-Ethylbuta-1,3-Dienyl)Benzene	91
15	33.422	0.25	Naphthalene, 1-Methyl-	90
16	33.971	0.13	1-Butyl-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	76
17	34.623	2.66	Naphthalene, 2-Methyl	96
18	35.310	0.63	Butylated Hydroxytoluene	91
19	37.095	0.68	Naphthalene, 1-Ethyl-	97
20	37.810	7.61	Naphthalene, 2-Ethyl-, 2-Ethyl-naphthalene	83
21	41.741	0.57	Naphthalene, 1-Propyl-	93
22	45.707	0.09	1(2h)-Naphthalenone, 3,4-Dihydro-	94
23	49.454	0.36	Naphthalene, 1-Butyl-	90
24	51.223	0.14	1(2h)-Naphthalenone, 3,4-Dihydro-	72
25	52.933	0.06	1-Naphthalenol, 1,2,3,4-Tetrahydro	94
26	54.839	0.15	1,1'-Biphenyl, 2-Ethyl-	86
27	55.852	0.77	Naphthalene, 1-(2-Propenyl)-	81
28	56.218	0.24	4-Ethylbiphenyl	94
29	57.133	0.45	Benzene, 1,1'-Ethylidenebis-	91
30	59.897	3.60	Benzenecarboxylic Acid	95
31	60.652	0.51	1,1'-Biphenyl, 2,3'-Dimethyl-	96
32	61.064	0.72	Cis-Stilbene	95
33	62.180	0.51	Phenanthrene, 1,2,3,4-Tetrahydro-	94
34	62.535	0.62	Benzoic Acid, 4-Methyl-	96
35	64.509	0.42	4-Ethylbenzoic Acid	97
36	65.058	0.10	Anthracene, 9,10-Dihydro-2-Methyl-	91

Çizelge 4.13 (devam)

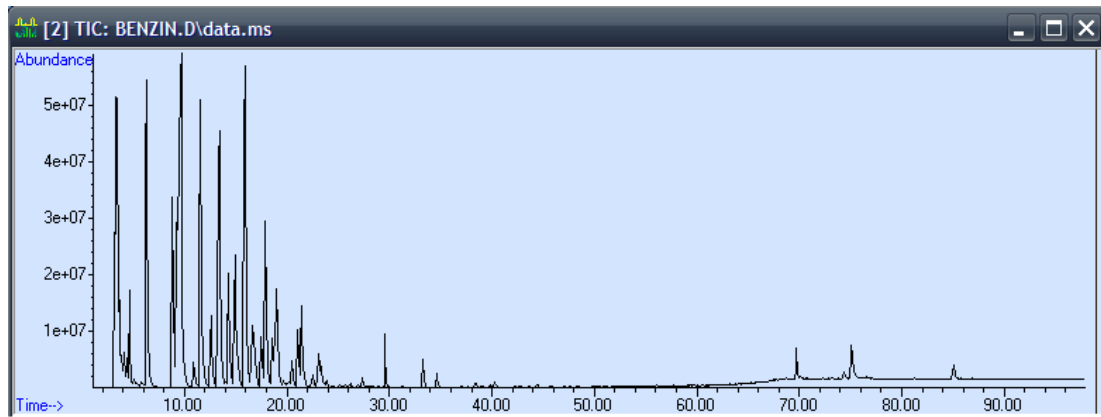
37	65.384	0.10	1,1'-Biphenyl, 2,2'-Diethyl-	87
38	65.836	0.19	Benzene, 1,1'-(1,2-Dimethyl-1,2- Henediyl)Bis-, (Z)-	93
39	66.243	0.15	4-N-Propylbenzoic Acid	87
40	66.723	0.11	5,6,7,8-Tetrahydro-1-Phenylnaphthalene	95
41	67.370	0.30	Anthracene	94
42	68.188	0.08	N-[2-[1,4-Naphthoquinonyl]]-.Alpha-Amino-P-Toluenesulfonamide	93
43	68.800	0.08	1,1-Di(P-Tolyl)Ethylene	89
44	69.527	0.06	Phenanthrene, 1-Methyl-	86
45	69.876	0.08	1h-Cyclopropa[l]Phenanthrene,1a,9b-Dihydro-	91
46	70.752	0.10	Phenanthrene, 4-Methyl-	81
47	71.496	0.09	Anthracene, 2-Ethyl-	92
48	76.805	0.11	2,2'-Binaphthalene, 1,1',2,2',3,3',4,4'-Octahydro-	87
49	78.185	0.21	1-Octyl-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	76
50	90.241	0.20	2,2'-Binaphthalene, 5,5',6,6',7,7',8,8'-Octahydro-	94



Şekil 4.17 Mikrodalga ile ön işlem görmüş örneğin **katalitik olmayan koşullarda** kesikli bir reaktörde pirolizi sonucu elde edilen yağların GC-MS kromatogramları

Çizelge 4.14 Benzinin GC-MS analizi

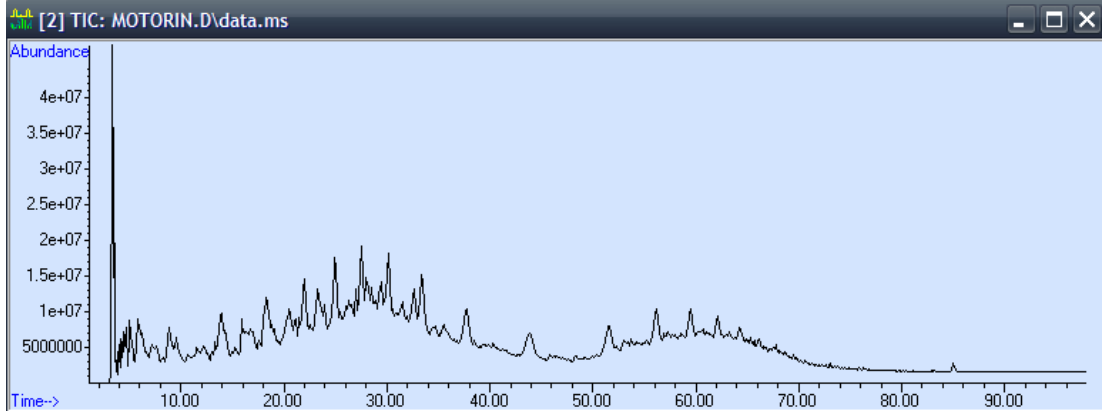
Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Muhtemel Bileşik Adı	Toplamdaki Miktar (Bolluk %)
1	6.259	8.14	Toluene	90
2	8.829	4.98	Benzene, 1,3-dimethyl-	93
3	9.298	4.68	p-Xylene	97
4	9.635	13.07	o-Xylene	90
5	11.541	8.44	Benzene, 1,3-dimethyl-	91
6	12.582	1.95	Benzene, propyl-	91
7	13.395	9.12	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	90
8	14.264	3.53	Benzene, 1,3,5-trimethyl-	97
9	14.911	4.19	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	95
10	15.901	10.56	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	87
11	16.673	3.13	Benzene, 1-methyl-3-propyl-	90
12	17.486	1.48	p-Cymene	91
13	17.904	4.40	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	97
14	18.567	1.07	p-Cymene	90
15	19.031	4.23	p-Cymene	87
16	21.085	1.37	p-Cymene	93
17	21.405	2.48	p-Cymene	90
18	69.705	1.01	n-Hexadecanoic acid	96
19	75.083	1.37	Octadec-9-enoic acid	94



Şekil 4.18 Benzinin GC-MS kromatogramı

Çizelge 4.15 Motorinin GC-MS analizi

Pik No	Tutulma Süresi (dk)	Alan (%)	Muhtemel Bileşik Adı	Toplamdaki Miktar (Bolluk %)
1	5.773	2.58	N-Decane	90
2	8.840	1.33	Undecane	94
3	13.892	2.81	Dodecane	94
4	16.702	1.51	14-.Beta.-H-Pregna, 14-.Beta.-Pregna, 14b-Pregnane	64
5	18.316	4.48	Tridecane	95
6	20.524	3.14	Tetradecane, Isotetradecane, N-Tetradecane	50
7	21.114	1.08	Benzene, 1-Methyl-2-(1-Methylethyl), O-Cymene, O-Isopropyltoluene	70
8	21.983	3.24	N-Tetracosane	95
9	23.305	3.82	Nonahexacontanoic Acid	45
10	23.963	1.24	14-.Beta.-H-Pregna, 14-.Beta.-Pregna, 14b-Pregnane	42
11	24.970	4.83	Pentadecane	96
12	26.338	4.18	14-.Beta.-H-Pregna, 14-.Beta.-Pregna, 14b-Pregnane	93
13	26.973	1.31	1h-Cyclooctapyrazole, 6,7-Dihydro-, 6,7-Dihydro-1h-Cyclooctapyrazole, 6,7-Dihydro-2h-Cyclooctapyrazole	86
14	27.534	4.16	N-Hexadecane, N-Eicosane, N-Tetracosane	94
15	28.003	2.72	Naphthalene, 1,2,3,4-Tetrahydro-1, 4-Dimethyl-	90
16	28.478	1.63	14-.Beta.-H-Pregna, 14-.Beta.-Pregna, 14b-Pregnane	60
17	28.901	1.35	Hexadecane, 2-Methyl-	93
18	29.422	2.89	Pentadecane, 2,6,10,14-Tetramethyl	90
19	30.166	5.14	Pentadecane, N-Tetracosane	89
20	31.499	3.21	2h-Inden-2-One, 1,3-Dihydro-1,1,3,3-Tetramethyl-, 2-Indanone, 1,1,3,3-Tetramethyl-, 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-Dihydro-2h-Inden-2-One	86
21	32.609	2.90	Hexadecane, 2,6,10,14-Tetramethyl-	94
22	33.416	3.82	N-Octadecane	90
23	34.680	1.24	Dotriacontyl Heptafluorobutyrate, Triaccontyl Pentafluoropropionate	90
24	35.527	1.62	14-.Beta.-H-Pregna, 14-.Beta.-Pregna, 14b-Pregnane	83
25	37.736	1.79	N-Hexadecane, N-Tetracosane	90
26	43.910	1.80	N-Eicosane, N-Tetracosane	94
27	51.606	2.14	N-Octadecane	93
28	56.166	2.73	N-Tetracosane	86
29	58.638	1.07	1,2-Benzisothiazole, 3-(Hexahydro- 1h-Azepin-1-Yl)-, 1,1-Dioxide	91
30	59.519	2.33	N-Eicosane, N-Hexadecane	93
31	60.681	1.49	1-Hexacosene	95
32	62.134	1.96	N-Eicosane	92
33	64.286	1.28	Hexacosane	97



Şekil 4.19 Motorinin GC-MS kromatogramı

4.7. Çarların Isıl Değer Analizleri

Atık plastiğin katalitik ve katalitik olmayan koşullarda mikrodalga ile ön işlem görmüş ve ham atık plastiğin kesikli bir reaktörde pirolizi sonucunda elde edilen kalıntının (çar) ısıl değer analizleri Çizelge 4.16’da verilmiştir. Çizelge 4.16’da görüldüğü üzere, katalitik ve katalitik olmayan koşullarda piroliz sonucu elde edilen çarların ısıl değerleri reaksiyon sıcaklığı arttıkça toplam dönüşümün artması sonucu azalmıştır. Ancak katalitik olmayan koşullarda dönüşümün katalitik koşullara göre daha düşük olmasından dolayı, çarların ısıl değerleri artmıştır. Örneğin katalitik koşullarda (deney no:4) elde edilen çarın ısıl değeri 4079 cal/g’ iken, katalitik olmayan koşullarda (deney no:9) 4725 cal/g’dır. Benzer şekilde katalitik koşullar ve uygun reaksiyon sıcaklığında (400 °C) reaksiyon süresinin 15 dakikadan 90 dakikaya artırılması sonucunda çarların ısıl değerleri ilk 30 dakikada azalırken, daha sonra sürenin artmasıyla önemli bir değişimin olmadığı gözlemlenmiştir. Dolayısıyla atık plastiklerin hem katalitik hem de katalitik olmayan koşullarda en uygun reaksiyon sıcaklığının 400 °C ve reaksiyon süresinin 30 dk olduğu söylenebilir. Çizelge 4.5, 4.6 ve 4.16’da görüleceği üzere, çarların elementel analizleri ve ısıl değerleri göz önüne alındığında, çarların uygun yöntemlerle yeniden değerlendirilmesinin uygun olacağı düşünülmektedir. Bu kapsamda, piroliz sonucu elde edilen çarlar yalnız ya da biyokütle/linyit ile birlikte sıvılaştırılması, gazlaştırılması ve yakılması şeklinde değerlendirilebilir.

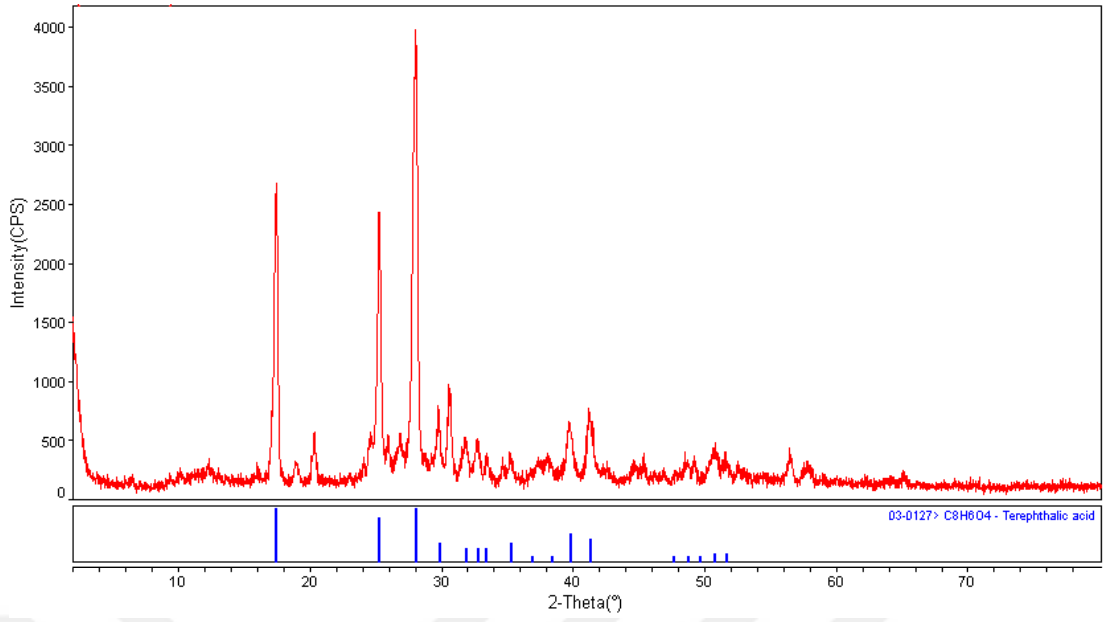
Çizelge 4.16 Piroliz sonucu elde edilen çarların ısııl değerleri

Deney No	Örnek miktarı (PET, g)	Katalizör Derişimi (%)	Mikrodalga Ön İşlem Süresi (dk)	Reaksiyon Süresi (dk)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Üst Isıl Değer (Cal/g)
1	30,00	3	---	30	325	5361
2	30,00	3	---	30	350	5519
3	30,00	3	---	30	375	4479
4	30,01	3	---	30	400	4079
5	30,00	3	---	30	425	4201
6	30,00	---	---	30	325	5971
7	30,00	---	---	30	350	5938
8	30,00	---	---	30	375	5495
9	30,00	---	---	30	400	4725
10	30,00	---	---	30	425	4680
11	30,01	3	---	15	400	4668
12	30,00	3	---	60	400	4264
13	30,00	3	---	90	400	4297
14	30,01	---	3	30	400	4584
15	30,00	---	6	30	400	4693
16	30,00	---	8	30	400	4681
17	30,00	---	10	30	400	4741
18	30,01	3	3	30	400	4492
19	30,00	3	6	30	400	4354
20	30,00	3	8	30	400	4312
21	30,00	3	10	30	400	4304

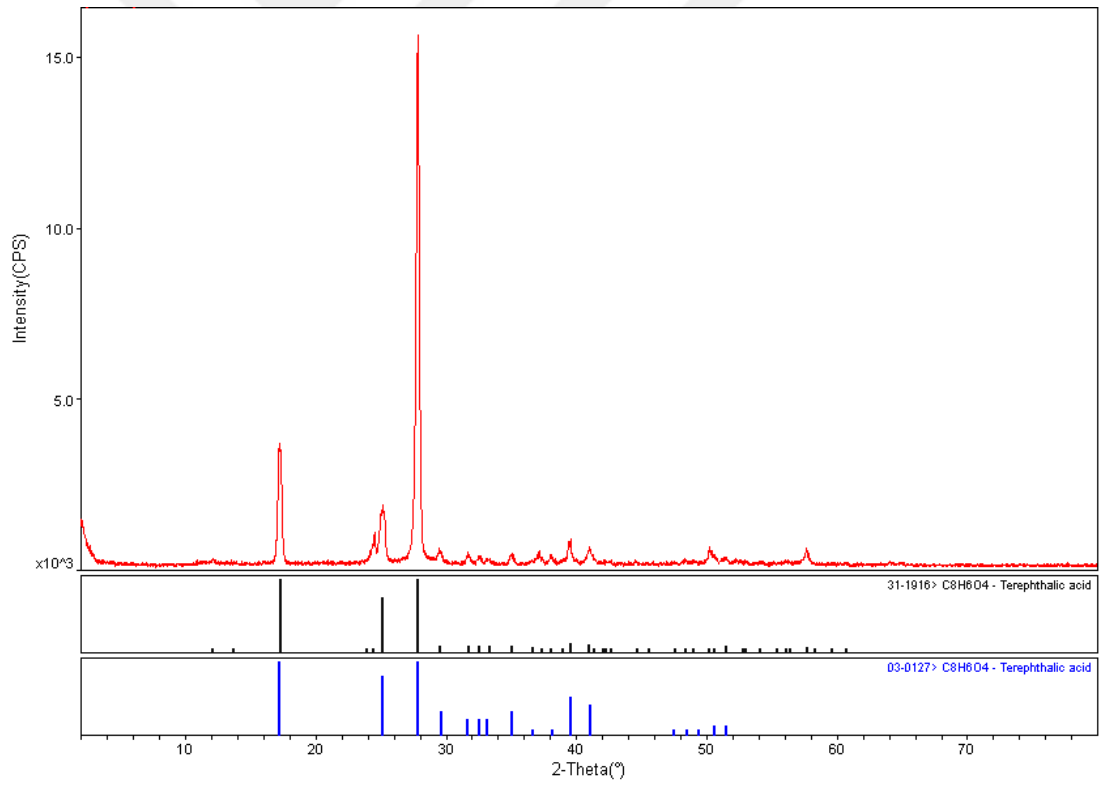
4.8. Çarların X-Işını Difraktometresi (XRD) Analizleri

Ham ve ön işlem görmüş atık plastik örneklerinin kesikli reaktörde pirolizi sonucunda elde edilen kalıntının (çar) XRD analizleri Çizelge 4.17’de verilmiş ve Şekil 4.20-4.23’de gösterilmiştir. Çizelge 4.17 ve Şekil 4.20-4.23’de görüldüğü üzere, ham ve ön işlem görmüş atık plastiğin katalitik koşullarda pirolizi sonucunda elde edilen çarlar önemli ölçüde kristal yapıda tereftalik asit ($C_8H_6O_4$) ve bor’lu bileşiklerden oluşurken, katalitik olmayan koşullarda ise tereftalik asitten oluşmaktadır. Şekil 4.20-4.23’de görüldüğü üzere, ham ve ön işlem görmüş atık plastik örneklerinin katalitik koşullarda pirolizi sonucu elde edilen çarların molekül ağırlığı

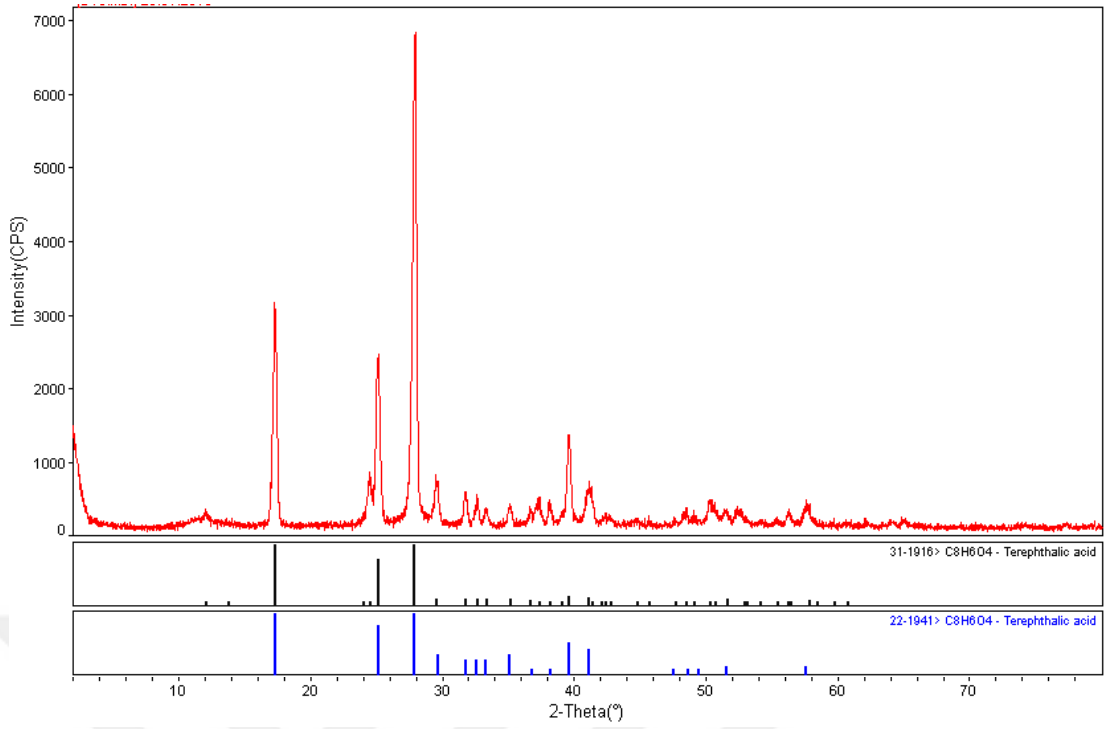
katalitik olmayan kořullara göre daha dűřűktűr. Mikrodalgada ۆn iřlem gۆrműő atık plastiklerin pirolizinde elde edilen arların molekűl ağırlığı ham ۆrneęe göre daha dűřűktűr. Katalitik olmayan kořullarda PET bűyűk oranda molekűler yapısını korumaktadır. Bunun nedeni, ortam kořulları polimer űzerinde herhangi bir deęiřiklik yapamamaktadır. Ancak, katalitik kořullarda durum deęiřmektedir. Nitekim XRD spektrumlarında PET'e ait temel pikin, pik yűkseklięi ۆnemli ۆlűde deęiřmektedir (saf PET için). PET + ۆzűcű mikrodalgada ۆn iřlem gۆrműő arların ana pikine ait pik yűkseklięi ۆnemli ۆlűde dűřmektedir. Bu da mikrodalga ile PET zincirlerinin kırıldığı gۆstermektedir. PET + ۆzűcű + katalizۆr kesikli reaktۆrde reaksiyona sokulduğunda, PET zincirlerindeki kırılma daha da artmaktadır. Temel pik yűkseklięi 15000'den 4000 deęerine dűřmektedir. Nitekim sıvı verimi PET + ۆzűcű + katalizۆr kullanılarak yapılan deneylerde daha fazla çıkmakta, XRD verileri bu sonucu desteklemektedir (deney no:9'da sıvı verimi % 50,5 ve yaę+gaz verimi % 18,7 iken deney no:4'de % 55,3'e ve yaę+gaz verimi 28,6 yűkselmektedir). Ancak, mikrodalgada ۆn iřleminden sonra reaktۆrde yapılan deneylerde sıvı ve yaę+gaz verimi ham kořullara göre daha fazla artmaktadır. Bunun nedeni, mikrodalga ile polimer zincirleri kırılmakta ve gevřemekte olduęundan daha sonra reaktۆr sisteminde bu durum daha da artmaktadır. Dolayısıyla, hem sıvı hem de yaę+gaz verimleri artmaktadır (deney no:9'da, sıvı verimi % 50,5 ve yaę+gaz verimi % 18,7, deney no:4'de, sıvı verimi % 55,3 ve yaę+gaz verimi 28,6' iken, deney no:16'da, sıvı verimi % 58,5 ve yaę+gaz verimi % 31,7, deney no:20'de, sıvı verimi % 62,4 ve yaę+gaz verimi % 38,7'ye artmaktadır).



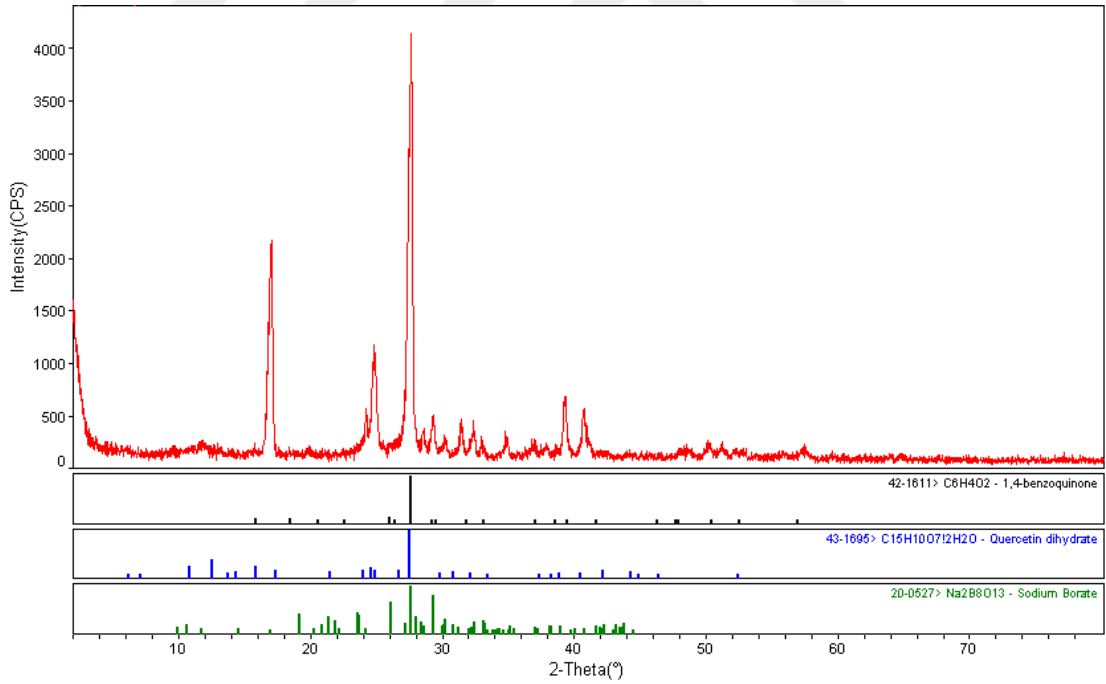
Şekil 4.20 Ham örneğin katalitik koşullarda pirolizi sonucunda elde edilen çarın XRD analizi (**deney no:4**)



Şekil 4.21 Ham örneğin katalitik olmayan koşullarda pirolizi sonucunda elde edilen çarın XRD analizi (**deney no:9**)



Şekil 4.22 Ham örneğin katalitik olmayan koşullarda pirolizi sonucunda elde edilen çarın XRD analizi (**deney no:16**)



Şekil 4.23 Ham örneğin katalitik koşullarda pirolizi sonucunda elde edilen çarın XRD analizi (**deney no:20**)

Çizelge 4.17 Ham örneğin katalitik koşullarda pirolizi sonucunda elde edilen çarın XRD analizi (**deney no:4**)

2-Theta	d(A)	BG	Yükseklik	% I	Alan	FWHM
6.574	13.4347	89	161	4.1	29.0	0.342
7.099	12.4410	81	115	2.9	11.4	0.285
8.211	10.7593	80	114	2.9	10.6	0.264
9.381	9.4200	111	177	4.5	18.2	0.235
10.216	8.6516	140	215	5.5	18.0	0.204
12.337	7.1688	176	296	7.6	35.0	0.248
15.198	5.8248	120	171	4.4	5.0	0.084
15.988	5.5389	163	240	6.1	10.5	0.116
17.420	5.0865	140	2641	67.5	926.3	0.315
18.980	4.6718	139	292	7.5	51.5	0.286
20.320	4.3668	147	523	13.4	115.0	0.260
22.961	3.8701	129	191	4.9	20.4	0.279
24.043	3.6984	209	297	7.6	9.7	0.094
24.620	3.6129	155	525	13.4	265.2	0.609
25.221	3.5282	247	2284	58.3	901.4	0.376
25.923	3.4342	310	526	13.4	40.5	0.159
26.565	3.3527	293	378	9.7	40.5	0.405
26.840	3.3190	315	544	13.9	64.8	0.240
28.039	3.1796	309	3915	100.0	1673.1	0.394
29.205	3.0554	272	356	9.1	21.7	0.219
29.721	3.0034	278	742	19.0	143.9	0.264
30.540	2.9247	248	919	23.5	225.7	0.286
31.818	2.8101	211	499	12.7	123.3	0.364
32.720	2.7347	200	482	12.3	106.3	0.320
33.359	2.6837	171	339	8.7	53.5	0.271
34.580	2.5917	146	316	8.1	44.8	0.224
35.141	2.5517	130	367	9.4	125.3	0.449
36.701	2.4467	173	235	6.0	10.4	0.142
37.356	2.4052	239	320	8.2	26.6	0.279
37.983	2.3670	199	341	8.7	113.0	0.676
38.278	2.3494	227	300	7.7	33.4	0.389
39.601	2.2739	199	624	15.9	217.6	0.435
41.120	2.1933	203	712	18.2	267.0	0.446
42.576	2.1216	192	251	6.4	16.0	0.230
44.562	2.0316	150	292	7.5	75.2	0.450
44.593	2.0303	148	259	6.6	79.3	0.607
45.261	2.0018	162	326	8.3	41.4	0.215

Çizelge 4.17 (devam)

46.123	1.9664	151	209	5.3	12.4	0.182
46.959	1.9333	143	207	5.3	15.7	0.209
47.697	1.9051	154	222	5.7	9.1	0.113
48.421	1.8783	147	314	8.0	122.6	0.624
49.118	1.8533	167	315	8.0	45.5	0.261
50.224	1.8150	176	271	6.9	64.0	0.572
50.739	1.7978	202	437	11.2	124.9	0.452
51.561	1.7711	198	323	8.3	48.7	0.331
52.404	1.7445	165	300	7.7	38.8	0.244
52.860	1.7306	145	221	5.6	42.3	0.473
53.100	1.7233	139	227	5.8	30.6	0.296
53.679	1.7061	133	183	4.7	4.3	0.073
54.013	1.6963	136	182	4.6	29.6	0.547
56.379	1.6306	144	407	10.4	96.0	0.310
57.402	1.6039	131	248	6.3	82.2	0.597
57.760	1.5949	131	267	6.8	100.5	0.628
58.063	1.5873	137	247	6.3	25.3	0.196
58.852	1.5678	125	195	5.0	12.4	0.150
59.961	1.5415	116	175	4.5	18.1	0.260
60.866	1.5207	104	152	3.9	12.5	0.222
62.103	1.4933	96	168	4.3	31.2	0.368
63.660	1.4605	107	152	3.9	21.9	0.413
64.956	1.4345	106	209	5.3	35.4	0.292
68.116	1.3754	88	126	3.2	5.4	0.121
70.717	1.3311	86	130	3.3	3.6	0.070
71.544	1.3177	74	121	3.1	11.4	0.206
71.881	1.3124	71	104	2.7	17.8	0.457
72.278	1.3061	71	107	2.7	10.4	0.247
73.642	1.2853	90	128	3.3	7.6	0.170
75.969	1.2516	79	112	2.9	5.1	0.131
76.452	1.2449	74	107	2.7	4.0	0.102
76.958	1.2379	81	117	3.0	21.1	0.499

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Ham atık plastik (PET) ve mikrodalga ile ön işlem görmüş örneklerin, katalitik ve katalitik olmayan koşullarda kesikli bir reaktörde piroliz işlemi sonucunda elde edilen sonuçlar kısaca aşağıda özetlenmiştir.

- Piroliz deneylerinde kullanılan ham atık plastik önemli ölçüde uçucu madde ve sabit karbondan oluşmaktadır. Kül ve nem oranları çok düşüktür.
- Ham atık plastiğin katalitik koşullarda, 30 dk reaksiyon süresi ve 1/4 katı/çözücü oranlarında, reaksiyon sıcaklığının 325 °C'den 425 °C'ye artırılması sonucunda toplam dönüşümün artmasıyla, çarların kül içeriği % 3,19'dan % 8,72'ye artarken, katalitik olmayan koşullarda ise kül içermemektedir.
- Mikrodalga ile 3, 6, 8 ve 10 dk ön işlem görmüş örneklerin, katalitik koşullarda kesikli reaktörde 400 °C'de pirolizi sonucu elde edilen çarların kül içeriği yaklaşık % 10, katalitik olmayan koşullarda ise kül içermemektedir.
- Ham atık plastiğin katalitik koşullarda, reaksiyon sıcaklığının 325 °C'den 425 °C' artırılması sonucunda elde edilen çarların C içeriği % 60,13'dan % 51,55'e azalırken, oksijen içeriği % 35,12'den % 45,19'a artmıştır. Katalitik olmayan koşullarda ise C içeriği % 63,70'den % 57,56'ya azalırken, oksijen içeriği % 31,69'dan % 38,89'a artmıştır. Bu sonuçlardan da görüleceği üzere, reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak dönüşümün artması ve çar veriminin azalması sonucunda, çarın organik madde içeriği azalmıştır.
- Mikrodalga ile 3, 6, 8 ve 10 dk ön işlem görmüş örneklerin, katalitik koşullarda kesikli bir reaktörde pirolizi sonucu elde edilen çarların C içeriği % 56,93'den % 53,93'e azalırken, oksijen içeriği % 39,60'dan % 42,53'e artmıştır. Katalitik olmayan koşullarda ise çarın C ve H içeriğinde önemli ölçüde bir değişim olmamıştır. Buradan mikrodalga ön işleminin piroliz işlemi üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir.
- Katalitik koşullar ve düşük reaksiyon sıcaklıklarında çarların kül içerikleri azalmıştır. Düşük reaksiyon sıcaklıklarında atık plastik parçalanma reaksiyonlarının yavaşlaması sonucu çar verimi artmaktadır.

- Katalitik koşullarda ve düşük reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen çarların C ve H içerikleri yüksek iken, reaksiyon sıcaklığının artmasıyla azalmıştır. Bu durum yüksek sıcaklıklarda piroliz veriminin yüksek olduğunu göstermektedir.
- Mikrodalga ön işlemlili katalitik ve katalitik olmayan koşullarda yapılan piroliz deneylerinde, mikrodalga ön işlem süresinin artmasıyla atık plastiğın yapısı üzerinde önemli ölçüde bir etki yapmadığından, çarların C ve H içeriklerinde önemli ölçüde bir değışim olmamıştır.
- Ham örneğın katalitik koşullarda kesikli bir reaktörde, reaksiyon sıcaklığının 325 °C'den 425 °C'ye artırılması sonucunda toplam dönüşüm % 15,2'den % 51,8'e, gaz hacmi ise 14,5 L'den 19 L'ye artmıştır. Piroliz reaksiyonlarında reaksiyon sıcaklığının artmasıyla parçalanma reaksiyonları arttığından, toplam dönüşüm ve gaz hacmi artmaktadır.
- Ham örneğın katalitik olmayan koşullarda kesikli bir reaktörde, reaksiyon sıcaklığının 325 °C'den 425 °C'ye artırılması sonucunda toplam dönüşüm % 9,4'den % 53,1'e, gaz hacmi ise 12 L'den 17,5 L'ye artmıştır.
- Mikrodalga ile 3, 6, 8 ve 10 dk ön işlem görmüş örneklerin, kesikli bir reaktörde, 400 °C reaksiyon sıcaklığında, katalitik koşullarda piroliz işlemi sonucunda elde edilen toplam dönüşümün katalitik olmayan koşullardakine göre daha yüksek, gaz hacminin ise daha düşük olduğu görülmüştür.
- Ham atık plastik örneklerinin kesikli bir reaktörde katalitik olmayan koşullarda, 400 °C reaksiyon sıcaklığında piroliz işlemi sonucunda yağ+gaz verimi % 18,7'i iken, katalitik koşullarda % 28,6'ya artmıştır. Buradan, piroliz deneylerinde kullanılan sodyum borhidrürün hem katalitik hem de hidrojen verici olarak etki yaptığı ileri sürülebilir.
- Mikrodalgada ön işlem görmüş örneklerin kesikli bir reaktörde katalitik olmayan koşullarda, 400 °C reaksiyon sıcaklığında piroliz işlemi sonucunda yağ+gaz verimi yaklaşık % 31,7'i iken, katalitik koşullarda % 38,7'ye artmıştır. Daha öncede belirtildiğı üzere mikrodalga ön işlemi toplam dönüşüm üzerinde önemli bir etki yapmazken, yağ+gaz verimini artırmıştır. Ham atık plastiğın katalitik koşullarda pirolizi sonucunda elde edilen yağ+gaz verimi % 28,6 iken, mikrodalgada ön işlem görmüş örneklerin ise % 38,7'ye artmıştır.

- Ham ve mikrodalgada ön işlem görmüş örneklerin pirolizinde elde edilen çarların ısıt ısıt değeri piroliz koşullarına bağı olarak yaklaşık 4000-6000 cal/g arasında değışmektedir. Katalitik koşullardaki çarların ısıt değeri katalitik olmayan koşullara göre daha düşüktür. Katalitik koşullardaki atık plastik dönüşümünün katalitik olmayan koşullara göre daha etkin olması sonucunda, çarların ısıt değeri azalmıştır.
- Ham ve mikrodalgada ön işlem görmüş örneklerin katalitik ve katalitik olmayan koşullarda pirolizi sonucunda elde edilen sıvılaşıma ürünlerinden yağların önemli ölçüde tek ve çok halkalı aromatik bileşikler ve poliaromatik bileşiklerden oluştuğu ön görülmüştür. Aromatik bileşikler önemli ölçüde benzen ve türevleri şeklinde, poliaromatik bileşikler ise naftalin ve türevleri şeklinde bulunduğı belirlenmiştir.
- Ham ve mikrodalgada ön işlem görmüş örneklerin pirolizi sonucunda elde edilen çarların XRD sonuçlarına göre, katalitik koşullarda çarların önemli ölçüde kristal formda tereftalik asit ($C_8H_6O_4$) ve bor'lu bileşiklerden oluşurken, katalitik olmayan koşullarda ise tereftalik asitten oluştuğı görülmüştür.

5.2. Öneriler

Yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen bilgi ve birikimler doğrultusunda bu alanda yapılacak daha sonraki çalışmalar için aşağıda belirtilen hususlara dikkat edilmesinin önemli olduğunu ön görmekteyim:

- Kesikli reaktör koşullarında yapılan piroliz deneylerinin mikrodalga reaktör sistemi kullanılarak yapılması,
- Piroliz işlemlerinde azot gazı yerine hidrojen gazının kullanılarak sıvılaşıma ürünleri verimi, özellikle yağ verimi üzerindeki etkisinin incelenmesi,
- Piroliz işlemlerinde farklı katalizörlerin kullanılarak toplam dönüşüm ve yağ+gaz verimi üzerindeki etkisinin incelenmesi,
- Piroliz deneylerinin vakum ve atmosferik koşullarda yapılması,
- Piroliz deneylerinin yüksek ve düşük ısıtma hızlarında yapılması,
- Piroliz sıvılaşıma ürünlerinden yağlardan değeri kimyasalların izolasyonu,

- Piroliz işlemlerinde elde edilen çarların etkin bir şekilde değerdendirilebilme yollarının araştırılması,
- Piroliz deneylerinin farklı mikrodalga çalışma gücü (2-80 kW) ve frekanslarında (1-100 GHz) koşullarında yapılmasıdır.



6. KAYNAKLAR

- [1] C. Hanoğlu, M. Sağlam, M. Yüksel, L. Ballice, *Plastik atıkların geri kazanılması*, **Ekoloji**, 15, (1995) 20-21.
- [2] Yavuz Demirci, Turgay Dere, Mustafa Talha Gönüllü, *Adıyaman ilinde piroliz teknolojisini kullanarak ömrünü tamamlamış lastiklerden aktif karbon üretimi*, **Adıyaman Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi**, 1, (2014) 31-41.
- [3] R.J. Harper, R.L. Stone, *Cationic cotton plus easy care*, **Textile Chemist and Colorist**, 11, (1986) 33-35.
- [4] Nezir Aydın, *Katı atık yönetiminde optimal planlama için bulanık doğrusal programlama yaklaşımı*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2007.
- [5] H. Palabıyık, D. Altunbaş, *Kentsel katı atıklar ve yönetimi, çevre sorunlarına çağdaş yaklaşımlar: ekolojik, ekonomik, politik ve yönetsel perspektifler*, **Beta Yayıncılık**, (2004) 103-124.
- [6] A. İdikut, *Avrupa Birliği'nde atık yönetimi, stratejiler, uygulama alanları ve Türkiye ile entegrasyonu*, **İller Bankası Dergisi**, 5, (1999) 5-19.
- [7] Türkiye Çevre ve Eğitim Vakfı (TÜRÇEV), *Çöp-Atık El Kitabı*, Ankara, 2011.
- [8] Ali Karaduman, *Plastik atıkların geri kazanımının araştırılması*, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 1998.
- [9] T.P. Williams and E. Slaney, *Analysis prducts from the pyrolysis liquefaction of single plastics and waste plastics mixtures*, **Resources, Conversation and Recycling**, 51, (2007) 754-769.
- [10] Ufuk Öksüz, *Polietilen atıkların pirolizi sonucu oluşan sıvı ürünlerin oksidasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2006.
- [11] M. E. Grigore, *Methods of recycling, properties and applications of recycled thermoplastic polymers* **Recycling**, (2017).
- [12] Anonim. (2018). *Plastic Pollution*, <https://ourworldindata.org/plastic-pollution> (erişim tarihi:01 Aralık 2018).
- [13] Anonymous. (2017). <https://www.pagev.org/upload/files/Hammadde%20Yeni%20Tebliğ%20Bilg.%203/Türkiye%20Plastik%20%20Sektörü%20İzleme%20Raporu%202017.pdf> (on-line access on 01 Aralık 2018).

- [14] Mehmet Gökkaya, *Plastik atıkların petrokimyasal atıklarla katalitik eş-pirolizi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara 2013.
- [15] Anonim. (2012).
https://issuu.com/ekonomiajandasi/docs/ekonomi_ajandasi_mayis (erişim tarihi:01 Ocak 2019).
- [16] A. Brems, J. Baeyens, C. Vandecasteele and R. Dewil, *Polymeric Cracking of Waste Polyethylene Terephthalate to Chemicals and Energy*, **Journal of the Air & Waste Management**, 61:7, (2011) 721-731.
- [17] Ardalan Zarrabi Ahrabi, *Pet atıkları kullanılarak kompozit malzeme üretiminin araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2009.
- [18] L. A. Utracki, *Commercial polymer blends*, **Springer Science & Business Media**, (2013).
- [19] F. Awaja, F. Daver, E. Kosior and F. Cser, *The effect of chain extension on the thermal behaviour and crystallinity of reactive extruded recycled PET*, **Journal of thermal analysis and calorimetry**, 78, (2004) 865-884.
- [20] P. G. Galanty and J. J. Richardson, *Polyethylene Terephthalates(PET)*, ASM International, **Engineering Plastics, Engineered Materials Handbook**, 2, (1988) 172-176.
- [21] B. Lepoittevin and P. Roger, *Poly(ethylene terephthalate)*, **Handbook of Engineering and Speciality Thermoplastics**, (2011) 97-125.
- [22] G. Kannan, S.E. Grieshaber and W. Zhao, *Thermoplastic Polyesters*. Handbook of Thermoplastics, (2016) 319-347.
- [23] H. K. Reimschuessel, *Poly(ethylene terephthalate) formation, mechanistic and kinetic aspects of the direct esterification process*, **Ind. Eng. Chem. Prod. Res.** (1980) 117-125.
- [24] Gözde Oğuz Korkut. *Polietilen Tereftalat Esaslı Plastik Ambalajın Ozon ile Dezenfeksiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, 2015.
- [25] Anonymous. (2019). <http://www.tudosobreplasticos.com/en/materiais/pet.asp> (on-line access on 01 Şubat 2019).
- [26] Nimet İnkaya, *Atık plastiklerin karayolunda kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 2016.
- [27] Sena Kavuştı, *Polistiren ve poliolefin plastik atıkların eş-pirolizi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2013.

- [28] R. Geyer, J. R. Jambeck, K. L. Law, *Production, use, and fate of all plastics ever made*, DOI: 10.1126/sciadv.1700782, 3, (2017) 700-782.
- [29] Anonymous. (2016). <http://blog.nus.edu.sg/plasticworld/2016/09/06/x-methods-of-plastic-waste-disposal-and-possible-complications/> (on-line access on 15 Aralık 2018).
- [30] Dilek Yılmaz, Polistirenin akışkan yatak reaktörde katalitik pirolizi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2012.
- [31] D. K. Ratnasari, M. A. Nahil, P. T. Williams, *Catalytic pyrolysis of waste plastics using staged catalysis for production of gasoline range hydrocarbon oils*, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 124, (2017) 631-637.
- [32] C. Muhammad, J. A. Onwudili, P. T. Williams, *Catalytic pyrolysis of waste plastic from electrical and electronic equipment*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, ISSN: 0165-2370, 113, (2015) 332-339.
- [33] A. A. Aboul-Enein, A. E. Awadallah, *Production of nanostructured carbon materials using Fe–Mo/MgO catalysts via mild catalytic pyrolysis of polyethylene waste*, **Chemical Engineering Journal**, ISSN: 1385-8947, 354, (2018) 802-816.
- [34] R.M. Adams, *Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes*, **John Wiley and Sons**, New York, (1964).
- [35] Ferhat Orhan Baydaroğlu, *Sodyum borhidrürün hidrolizinden hidrojen eldesi için etkin katalizörlerin geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Kocaeli, 2013.
- [36] S. Liuab, T. Denga, X. Hub, X. Shia, H. Wanga, T. Qina, X. Zhanga, J. Qic, W. Zhanga, W. Zhenga, *Increasing surface active Co_2+ sites of MOF-derived Co_3O_4 for enhanced supercapacitive performance via $NaBH_4$ reduction*, **Electrochimica Acta**, 289, (2018) 319-323.
- [37] M.S.U. Bilici, *Enerji Taşıyıcısı Hidrojen, Hidrojen Taşıyıcısı Sodyum Borhidrür*, **TMMOB Maden Mühendisleri Odası**, (2004).
- [38] M.S.U. Bilici, *Sodyum borhidrür üretim yöntemleri. II. Uluslararası Bor Sempozyumu (23- 25 Eylül 2004)*, Osmangazi Ünivesitesi, Eskişehir, (2004) 119–125.
- [39] Erdem GÖNTEKİ, *Sahil çamı (pinus pinaster ait.) Yongalarından kraft yöntemiyle kağıt hamuru üretimine $NaBH_4$ 'ün etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Zonguldak, 2006.

- [40] A. Tutuş, *Borlu bileşiklerin kâğıt hamuru üretimi ve ağartmada kullanılması*, I. Ulusal Bor Çalıştayı Bildiriler Kitabı, Ankara, (2005) 399-404.
- [41] U.B. Demirci, P. Miele, *Sodium tetrahydroborate as energy/hydrogen Carrier, its history*, **Comptes Rendus Chimie**, (2008) 1-8.
- [42] Fethiye Bideci, *Trimetil borat ile sodyum borhidrür üretimi*, Yüksek Lisans, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2008.
- [43] Nagehan Merve Kutlu, *Göynük bitümlü şistin polipropilen ve katalizör varlığında pirolizi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2010.
- [44] P. McKendry, *Energy production from biomass*, **Bioresource Technology**, 83 (2002) 37–46.
- [45] Selçuk Doğan, *Kamışın (phragmites australis) pirolizi ve piroliz ürünlerinin değerlendirilebilirliğinin araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyon, 2017.
- [46] Pınar Acar Bozkurt, *Atık lastik-kömür karışımlarının piroliz ve kritik üstü ekstraksiyonla değerli ürünlere dönüştürülmesi*, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2011.
- [47] Hatice Berat Akkuř, *Bazı katıların pirolizi ve ortak pirolizinden elde edilen katı ürünlerin karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 2009.
- [48] Behiye Elif Tiftik, *Çay fabrikası atığının pirolizi ve piroliz ürünlerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2006.
- [49] W. Iwasaki, *A consideration of the economic efficiency of hydrogen production from biomass*, **Int. J. Hydrogen Energy**, 28 (9), (2002) 939-944.
- [50] A. Demirbař, *Yields of hydrogen-rich gaseous products via pyrolysis from selected biomass samples*, **Fuel**, 80(13), (2001) 1885-1891.
- [51] H. S. Kambo, A. Dutta, *A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production , physico-chemical properties and applications*, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 45, (2015) 359–378.
- [52] Gökçen AKGÜL, *Biyokömür: üretimi ve kullanım alanları*, **S.Ü. Müh. Bilim ve Tekn. Derg.**, ISSN: 2147-9364, 5:4, (2017) 485-499,
- [53] T.R. Brown, M.M. Wright, R.C. Brown, *Estimating Profitably of Two Biochar Production Scenarios: Slow Pyrolysis vs Fast Pyrolysis*, (2010) 1- 2.
- [54] Hürriyet Erřahan, *Beypazarı linyitlerinin çabuk (flash) pirolizi*, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 1988.

- [55] İ. Üçgöl, G. Akgöl, *Biyokütle Teknolojisi*, **Yekarum Dergi**, 1, (2010) 3-11.
- [56] Sibel Barışçı, *Tekstil atıklarından piroliz yöntemi ile enerji elde edilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gebze, 2011.
- [57] S. Yaman, *Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks*, **Energy Conversion & Management**, 45, (2004) 651–671.
- [58] S. Yaman, *Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks*, **Energy Conversion & Management**, 45, (2004) 651–671.
- [59] Işıl Acar, *Polietilen tereftalatın (PET) biyolojik bozunabilen ara ürünlerle modifikasyonu*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 2003.
- [60] Ü. İ. Konak, M. Certel and, S. Helhel, *Gıda Sanayisinde Mikrodalga Uygulamaları*, **Gıda Teknolojileri Dergisi**, 4, (2009), 20-31.
- [61] A. K. Datta, and R. C. Anantheswaran, *Handbook of Microwave Technology for Food Applications*, New York- Basel, (2001).
- [62] Demet Büyükkoyuncu, *Mikroalganın Hacim İçerisinde Dağılımının Sıcaklık Profiline Etkisinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2012.
- [63] R.S. Chavan, S.R. Chavan, *Microwave baking in food industry*, **International Journal of Dairy Science**, 5, (2010) 113-127.
- [64] J.A. Menendez, A. Arenillas, B. Fidalgo, Y. Fernandez, L. Zubizarreta, E.G. Calvo, J.M. Bermudez, *Microwave heating processes involving carbon materials*, **Fuel Processing Technology**, 91, (2011) 1–8
- [65] A. L. C. Yang, F. N. Ani, *Controlled microwave-induced pyrolysis of waste rubber tires*, **International Journal of Technology**, 2, (2016) 314-322.
- [66] E. Khaghanikavkani, M.M. Farid, J. Holdem, A. Williamson, *Microwave pyrolysis of plastic*, **J Chem Eng Process Technol**, doi:10.4172/2157-7048.1000150, 4:150, (2013).
- [67] Y. V. Bykov, K. I. Rybakov, V. E. Semenov, *High-temperature microwave processing of materials*, **Journal of Physics D: Applied Physics**, 34 (2001) 55-75.
- [68] S.S. Lam, H.A. Chase, *A review on waste to energy processes using microwave pyrolysis*, **Energies**, 5, (2012) 4209.
- [69] J. S. Klepfer, T, W. Honeycutt, V. Sharivker, G. Tairova, *Process and reactor for microwave cracking of plastic materials*, US6184427B1, February 2001.

- [70] Cemil Koyunoğlu, *Elbistan linyiti ve biyokütlenin katalitik koşullarda birlikte sıvılaştırılması*, Yüksek Lisans tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2010.
- [71] Z. Abubakar, A.A. Salema, F.N. Ani, *A new technique to pyrolyse biomass in a microwave system: effect of stirrer speed*, **Bioresource Technology**, 128, (2013) 578–585.
- [72] Y. Fernandez, A. Arenillas, J.A. Menendez, *Microwave heating applied to pyrolysis*, **Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials**, InTech, (2011) 723–752.
- [73] T.J. Appleton, R.I. Colder, S.W. Kingman, I.S. Lowndes, A.G. Read, *Microwave technology for energy-efficient processing of waste*, **Applied Energy**, 81, (2005) 85–113.
- [74] Ali Karaduman, *Lastik atıkların geri kazanımının araştırılması*, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 1998.
- [75] Onur Tosun, *Kütahya-Seyitömer bitümlü şistinin düşük yoğunluklu polietilenle (dype) karışımının, farklı sıcaklıklarda pirolizinden elde edilen sıvı fazların karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2010.
- [76] Mesut Karta, *Elbistan linyiti, turba ve biyokütlenin sıvılaştırma olanaklarının araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2016.
- [77] Hüseyin Karaca, *Katalizör emdirme yöntemi ile bazı Türk linyitlerinin sıvılaştırılması*, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 1998.
- [78] S. Pişkin, O. Kural, *Kömürlerin sıvılaştırılması*, **Kömür Kimyası ve Teknolojisi**, İstanbul, (1988) 411.
- [79] E. A. Williams, P. T. Williams, *Analysis of products derived from the fast pyrolysis of plastic waste*, **Journal of Analpical and Applied Pyrolysis**, 40-41, (1997) 347-363.
- [80] P. T. Williams and E. Slaney, *Analysis of products from the pyrolysis and liquefaction of single plastics and waste plastic mixtures*, **Resources, Conservation and Recycling**, 51, (2007) 754–769.
- [81] Anonymous. (2019). <http://www.intertek.com/polymers/testlopedia/ash-content-analysis/> (on-line access on 23 Şubat 2019).

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Mikail OLAM

Doğum Yeri ve Tarihi: 26.04.1979

Adres: Çöşnük Mah. Eşref Bitlis Cad. Ümit Sok. No:2/13 Battalgazi/Malatya

E-Posta: mikailolam@hotmail.com

Lisans: Fırat Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Elektronik Bilgisayar Eğitimi Bölümü, Bilgisayar Öğretmenliği

Yüksek Lisans (Varsa): Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı

Mesleki Deneyim ve Ödüller: MEB, Öğretmen

Yayın Listesi:

M. Olam, İ. H. Şanlıtürk, N.Tosun, *Converting a pixel graphic into toolpath for machining on a CNC milling machine*, Proc. of the International Conference on Advances in Information Processing and Communication Technology - IPCT 2016, (2016) 59-61.

H. Karaca, B. Çavuşoğlu, M. Olam, *The effects of process parameters on the co-liquefaction of Elbistan lignite and apricot kernel shell*, World Multidisciplinary Earth Sciences Symposium, WMESS 2018, 3-7 Eylül, 2018, Prag, Çek cumhuriyeti.

H. Karaca, M. Olam, B. Çavuşoğlu, *The characterization of the products obtained by co-liquefaction of Elbistan lignite and apricot kernel shell*, World Multidisciplinary Earth Sciences Symposium, WMESS 2018, 3-7 Eylül, 2018, Prag, Çek cumhuriyeti.