

**FARKLI BİYOKÜTLE-PLASTİK ATIK
KARIŞIMLARININ TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ
YÖNTEMİ İLE BİRLİKTE PİROLİZİ
VE ELDE EDİLEN
ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU**

Özge ÇEPELİOĞULLAR
Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Ağustos-2011

JÜRİ ONAYI

Özge ÇEPELİOĞULLAR'ın “Farklı Biyokütle-plastik Atık Karışımlarının Termogravimetrik Analiz Yöntemiyle Birlikte Pirolizi ve Elde Edilen Ürünlerin Karakterizasyonu” başlıklı Kimya Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 18.07.2011 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı) : Prof. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN

.....

Üye : Prof. Dr. Gözen BEREKET

.....

Üye : Doç. Dr. Başak Burcu UZUN

.....

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET
Yüksek Lisans Tezi
FARKLI BİYOKÜTLE-PLASTİK ATIK KARIŞIMLARININ
TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ YÖNTEMİYLE BİRLİKTE PİROLİZİ
VE ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU

Özge ÇEPELİOĞULLAR
Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayşe E. PÜTÜN

2011, 154 sayfa

Bu çalışmada, biyokütle hammaddeleri olarak pamuk sapı, fındikkabuğu ve ayçiçeğinin yanı sıra önemli bir enerji bitkisi olan *Euphorbia rigida* seçilmiş, polietilen teraftalat (PET) ve polivinilklorür (PVC) ile belirli oranda (1:1, ağırlıkça) karıştırılarak piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Piroliz işlemi, termogravimetrik analiz (TGA) yöntemiyle oda sıcaklığından 800°C'ye kadar 10°C/dk ısıtma hızında ve 100 cm³/dk azot akışı altında gerçekleştirilmiştir. Piroliz deneyleri tamamlandıktan sonra, TGA'dan elde edilen veriler yardımıyla piroliz işlemine ait kinetik ifadeler türetilmiş, karışımların bozunma sıcaklıkları ve termal davranışları belirlenmiştir.

TGA'da gerçekleştirilen birlikte piroliz işlemi sonrasında aynı hammaddeler sabit yataklı reaktörde katı ve sıvı ürünler elde etmek amacıyla oda sıcaklığından, 500 °C sıcaklığa kadar 100 cm³/dk azot atmosferi altında ısıtılarak bozundurulmuşlardır. Piroliz işlemi sonucunda elde edilen ürünler FT-IR, BET, SEM ve GC-MS yöntemleri uygulanarak karakterize edilmişlerdir.

Yapılan çalışmada, biyokütle ve plastik hammaddelerinin piroliz işlemine tabi tutularak bozundurulmaları sonucunda elde edilen ürünlerin içeriği saptanmış ve içerdikleri değerli kimyasalların çevreye dost bir şekilde dönüştürülebildikleri belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyokütle, Plastik, TGA, Piroliz kinetiği, Karakterizasyon

ABSTRACT
Master of Science Thesis

**CO-PYROLYSIS OF DIFFERENT PLASTIC AND BIOMASS
WASTE MIXTURES BY THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS AND
THE CHARACTERIZATION OF PRODUCTS**

Özge ÇEPELİOĞULLAR
Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemical Engineering Program

Supervisor: Prof. Dr. Ayşe E. PÜTÜN
2011, 154 pages

In this study cotton stalk, hazelnut shells, sunflower residues besides *Euphorbia rigida* which is an important energy plant blended in definite ratio (1:1, weight) and pyrolyzed with polyvinyl chloride (PVC) and polyethylene terephthalate (PET). First, pyrolysis process was conducted with a heating rate of 10°C/min from room temperature to 800 °C in nitrogen atmosphere with 100cm³/min flow rate by thermogravimetric analyzer. After pyrolysis experiments, with the obtained TG data kinetic equations among pyrolysis process were derived, decomposition temperatures and thermal behaviors of mixtures were determined.

After co-pyrolysis experiments in TGA, raw materials were also pyrolyzed in fixed bed reactor in order to obtain solid, liquid and gas products in nitrogen atmosphere with 100 cm³/min flow rate from room temperature to 500 °C. Pyrolysis products were characterized by using FT-IR, BET, SEM and GC-MS characterization techniques.

In this study, biomass and plastic materials were converted into valuable chemicals by using pyrolysis which is one of the most important thermochemical conversion techniques. Also, the content of obtained pyrolysis products were determined.

Keywords: Biomass, Plastics, TGA, Pyrolysis kinetics, Characterization

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen, çalışmalarım boyunca bilimsel her konuda bana destek olan değerli hocam Prof. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN'e

Çalışmalarım ile yakından ilgilenip, sürekli destek veren, beni yönlendiren ve motive eden değerli hocam Prof. Dr. Ersan PÜTÜN'e

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca benimle yakından ilgilenen ve ihtiyacım olduğunda her türlü bilimsel desteğini esirgemeyen hocam Araş. Gör. Murat KILIÇ'a

Tezimin deneysel aşamasında, hammaddelerin termogravimetrik analiz yöntemiyle birlikte pirolizi esnasında yardımcı olan Mustafa ÇOBANCI'ya

Tez çalışmalarım boyunca benden manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ve her zaman yanımda olan arkadaşım Özlem YAŞAR'a

Ve yaşamım boyunca aldığım her kararında arkamda olan, bana güvenen, sevgi ve ilgilerini esirgemeyen anneme, babama ve kardeşime içtenlikle teşekkür ederim.

Özge ÇEPELİOĞULLAR

Ağustos-2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1.GİRİŞ VE AMAÇ	1
2.ENERJİ	3
2.1. Dünya’da Enerji Görünümü	4
2.2.Türkiye’de Enerji Görünümü	6
2.3. Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları.....	8
2.3.1.Güneş enerjisi.....	9
2.3.2. Rüzgar enerjisi	10
2.3.3. Jeotermal enerji	10
2.3.4. Hidrolik enerji	11
2.3.5.Hidrojen enerjisi.....	11
2.3.6. Biyokütle enerjisi	12
3.BİYOKÜTLE	13
3.1. Biyokütlenin Kimyasal Yapısı	16
3.2. Biyokütle Kaynakları	18
3.2.1.Bitkisel kaynaklar	18
3.2.2. Hayvansal artıklar	19
3.2.3. Şehir ve endüstri atıkları	19
4. PLASTİKLER	20
4.1. Plastiklerin Kullanım Alanları	20

4.2. Plastik Atıklar	21
4.2.1. Endüstriyel plastik atıklar	22
4.2.2. Şehirsel endüstriyel atıklar	22
4.3. Plastik Atıklar PVC ve PET	24
4.3.1. Polivinil klorür (PVC).....	24
4.3.2. Polietilen teraftalat (PET)	26
5.TERMOKİMYASAL DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ	28
5.1. Yanma	29
5.2. Gazlaştırma	29
5.3. Sıvılaştırma	30
5.4. Piroliz	30
5.4.1. Pirolizi etkileyen parametreler	31
5.4.2. Piroliz yöntemleri.....	34
5.4.3. Pirolizden elde edilen ürünler	34
5.4.4. Piroliz ürünlerinin saflaştırılması ve diğer yakıtlarla karşılaştırılması	36
5.4.5. Birlikte piroliz (Ko-piroliz).....	38
6.KULLANILAN BİTKİLER HAKKINDA GENEL BİLGİ	40
6.1. <i>Euphorbia rigida</i>	40
6.2. Fındık	42
6.3. Ayçiçeği	44
6.4. Pamuk.....	47
7.KARAKTERİZASYONDA KULLANILAN ALETSEL YÖNTEMLER	50
7.1. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR).....	50
7.2. Elementel Analiz	51
7.3. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi (GC-MS).....	53

7.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	54
7.5. Termal Analiz (TGA).....	56
7.6. Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı (BET).....	57
8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	60
8.1. Hammaddeye Uygulanan Analizlei	60
8.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi	60
8.1.2. Yığın yoğunluğu tayini	61
8.1.3. Nem miktar tayini	61
8.1.4. Kül miktar tayini	61
8.1.5. Uçucu madde miktar tayini	62
8.1.6. Holoselüloz miktar tayini	63
8.1.7. Yağ miktar tayini	63
8.1.8. Ekstraktif miktar tayini	64
8.1.9. Hemiselüloz miktar tayini	64
8.1.10. Lignin miktar tayini.....	64
8.1.11. Hammaddelerin elementel analizi.....	65
8.1.12. Hammaddelerin FT-IR spektrumları.....	65
8.1.13. Hammaddelerin SEM görüntüsü.....	65
8.2. Hammaddelerin Termal Analizi.....	65
8.2.1. Kinetik ifadelerin türetilmesi	66
8.3. Hammadelerin Sabit Yataklı Reaktörde Birlikte Pirolizi.....	67
8.4. Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu	68
8.4.1. Katı ve sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları	68
8.4.2. Katı ürünlerin SEM görüntüsü	69
8.4.3. Katı ürünlerin yüzey alanlarının belirlenmesi.....	69
8.4.4. Sıvı ürünlerin GC-MS analizleri	69

9. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR	70
9.1. Hammaddelerin Özellikleri	70
9.2. Hammaddelerin FT-IR Spektrumları	72
9.3. Hammaddelerin SEM Görüntüleri	75
9.3. Hammaddelerin TGA’da ısı bozundurulması	79
9.4. Karışımların TGA’da ısı bozundurulması	84
9.5. Hammaddelerin sabit yataklı reaktörde pirolizi	89
9.6. Karışımların sabit yataklı reaktörde birlikte pirolizi	91
9.7. Kinetik İfadelerin Türetilmesi	93
9.8. Katı Ürünlerin Karakterizasyonu	96
9.8.1. Katı ürünlerin FT-IR sonuçları	96
9.8.2. Katı ürünlerin SEM görüntüleri	99
9.8.3. Katı ürünlerin BET sonuçları	101
9.9. Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu	102
9.9.1. Sıvı ürünlerin FT-IR sonuçları	102
9.9.2. Sıvı ürünlerin GC-MS sonuçları	106
10. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	113
KAYNAKLAR	118
EK 1- Hammadelere ait $\ln(-\ln(1-x)/T^2)$ ’ye karşılık $1/T$ grafikleri	125
EK 2- Hammaddelerin bozunmaları esnasında oluşan reaksiyonlar	132

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. 2008 yılı Dünya Birincil Enerji tüketim payı.....	4
2.2. Dünya’da yenilenebilir enerji kullanımı (2008 yılı sonu).....	9
3.1. Fotosentez döngüsü.....	13
3.2. Van Krevelen diyagramı.....	16
3.3. Biyokütlenin ana bileşenleri.....	17
4.1. Plastiklerin kullanım alanlarına göre dağılımları.....	21
4.2. Vinil klorür ve Polivinil klorür.....	24
4.3. Vinil kloürürün eldesi.....	24
4.4. PVC’nin kullanım alanları.....	25
4.5. Polietilen teraftalat’ın eldesi.....	26
4.6. PET’in kullanım alanları.....	27
5.1. Biyokütleyle uygulanan termokimyasal süreçler ve elde edilen ürünler.....	28
5.2. Biyo-yakıtın iyileştirilmesi.....	36
6.1. <i>Euphorbia rigida</i> bitkisi genel görünümü.....	41
6.2. Dünya fındık üretiminin ülkelere göre dağılımı, 2008.....	43
6.3. Fındık bitkisi ve kabukları genel görünümü.....	44
6.4. Ayçiçeği bitkisi genel görünümü.....	45
6.5. Ayçiçeği üretiminin bölgelere göre dağılımı.....	46
6.6. Pamuk bitkisi genel görünümü.....	48
7.1. FT-IR’nin çalışma prensibi.....	51
7.2. Elementel analiz cihazının çalışma prensibi.....	53
7.3. GC-MS’in çalışma prensibi.....	54
7.4. SEM’in çalışma prensibi.....	56
7.5. Termogravimetrik analiz cihazının bölümleri.....	57

7.6. BET yüzey alanı ölçüm cihazı	59
8.1. Piroliz deney düzeneği	68
9.1. Hammaddelerin FT-IR spektrumları.....	74
9.2.Pamuk sapı'nın SEM görüntüsü	76
9.3.Fındikkabuğu'nun SEM görüntüsü	76
9.4.Ayçiçeği tarla atığı'nın SEM görüntüsü	77
9.5. <i>Euphorbia rigida</i> 'nın SEM görüntüsü	77
9.6. PET'in SEM görüntüsü	78
9.7. PVC'nin SEM görüntüsü	78
9.8.Pamuk sapının ağırlık kaybı-sıcaklık eğrisi	80
9.9. Fındikkabuğunun ağırlık kaybı-sıcaklık eğrisi.....	81
9.10. Ayçiçeği atığının ağırlık kaybı-sıcaklık eğrisi	81
9.11. <i>Euphorbia rigida</i> 'nın ağırlık kaybı-sıcaklık eğrisi	82
9.12. PET'in ağırlık kaybı-sıcaklık eğrisi	83
9.13. PVC'nin ağırlık kaybı-sıcaklık eğrisi.....	83
9.14. Pamuk sapı:PET karışımının ağırlık kaybı-sıcaklık eğrisi.....	85
9.15. Fındikkabuğu:PET karışımının ağırlık kaybı-sıcaklık eğrisi	85
9.16. Ayçiçeği atığı:PET karışımının ağırlık kaybı-sıcaklık eğrisi.....	86
9.17. <i>Euphorbia rigida</i> :PET karışımının ağırlık kaybı-sıcaklık eğrisi	86
9.18. Pamuk sapı:PVC karışımının ağırlık kaybı-sıcaklık eğrisi	87
9.19. Fındikkabuğu:PVC karışımının ağırlık kaybı-sıcaklık eğrisi.....	87
9.20. Ayçiçeği atığı:PVC karışımının ağırlık kaybı-sıcaklık eğrisi	88
9.21. <i>Euphorbia rigida</i> :PVC karışımının ağırlık kaybı-sıcaklık eğrisi.....	88
9.22. Hammaddelerin piroliz verimleri.....	91
9.23. Karışımların birlikte piroliz verimleri.....	93
9.24. Katı ürünlerin FT-IR spektrumları	97

9.25. Karışımların FT-IR spektrumları	98
9.26. Pamuk sapına ait katı ürünün SEM görüntüsü	99
9.27. Fındikkabuğuna ait katı ürünün SEM görüntüsü	100
9.28. Ayçiçeği atığına ait katı ürünün SEM görüntüsü	100
9.29. <i>Euphorbia rigida</i> 'nın katı ürününe ait SEM görüntüsü	101
9.30. Hammaddelere ait sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları	103
9.31. Karışımların sıvı ürünlerine ait FT-IR spektrumları	104
9.32. Karışımların sıvı ürünlerine ait FT-IR spektrumları	105

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Dünyadaki petrol, doğal gaz, kömür kaynaklarının ülkelere göre rezervleri...	5
2.2. Dünyadaki petrol, doğal gaz, kömür kaynaklarının ülkelere göre üretimleri...	5
2.3. Dünyadaki fosil kaynakların ülkelere göre tüketimleri.....	5
2.4. Türkiye enerji kaynakları rezervi	8
3.1. Bazı biyokütle ve fosil yakıt örneklerinin alt ısı değerleri.....	15
4.1. Plastik malzemelerin birincil ve ikincil kullanım alanları	23
5.1. Farklı yakıt kaynaklarının ve biyokütlenin H/C oranları	37
9.1. Hammaddelerin ortalama partikül boyutu aralıkları	70
9.2. Biyokütle hammaddelerin ön analiz sonuçları ve bileşenleri, ağırlıkça (%) .	72
9.3. Hammaddelerin (biyokütle ve plastik) elementel analiz sonuçları	72
9.4. Hammaddelerin FT-IR sonuçları	75
9.5. Hammaddelerin piroliz verimleri.....	90
9.6. Karışımların birlikte piroliz sonuçları.....	92
9.7. Piroliz işleminde gerçekleşen reaksiyonlara ait değerler	95
9.8. Katı ürünlerin yüzey alanları.....	102
9.10. Pamuk sapı sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları	107
9.11. Fındikkabığı sıvı ürününün GC-MS sonuçları	107
9.12. Ayçiçeği tarla atığı sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları	107
9.13. <i>Euphorbia rigida</i> sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları.....	108
9.14. PET sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları	108
9.15. PVC sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları.....	108
9.16. Pamuk sapı:PET sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları.....	109
9.17. Fındikkabığı:PET sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları	109
9.18. Ayçiçeği atığı:PET sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları.....	109

9.19. <i>Euphorbia rigida</i> ::PET sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları	110
9.20. Pamuk sapı:PVC sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları	110
9.21. Fındikkabuğu:PVC sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları	110
9.22. Ayçiçeği atığı:PVC sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları	111
9.23. <i>Euphorbia rigida</i> ::PVC sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları.....	111

1.GİRİŞ VE AMAÇ

Günümüzde dünya genelindeki enerji gereksiniminin önlenemez bir şekilde artmasına ek olarak, mevcut kaynakların yakın bir gelecekte tükenecek olması ve insan yaşamının küresel ısınma tehlikesiyle karşı karşıya olmasından dolayı insanoğlu farklı ve alternatif enerji elde edilebilecek kaynak arayışlarına yönelmektedir. Özellikle yenilenebilir enerji kaynakları, enerji potansiyellerinin yanında çevre ile uyumlu olmaları nedeniyle önemli bir ilgi odağı olmaktadır. Bu nedenle, günden güne artan enerji gereksinimi çevreyi kirletmeden, sürdürülebilir ve ekonomik olarak sağlayabilecek yenilenebilir kaynaklardan en önemlisi biyokütle enerjisidir. Biyokütle; tükenmez bir kaynak olması, her yerde yetiştirilebilmesi özellikle kırsal alanlar için sosyo-ekonomik gelişmelere yardımcı olması nedeniyle uygun ve önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir.

Türkiye sahip olduğu kısıtlı fosil kaynaklar nedeniyle büyük oranda dışa bağımlı olsa da, konumu itibariyle oldukça büyük bir tarım potansiyeline dolayısıyla biyokütle kaynağına sahiptir. Fakat tarımsal üretimin yoğun olarak yapıldığı Türkiye’de bol ve ucuz maliyetlerle sağlanabilecek durumda olan tarımsal atıklar hasat sonrası yakılarak bertaraf edilmekte ve bu durum çevre kirliliğinin yanı sıra çok büyük bir enerji potansiyelinin de boşa harcanmasına neden olmaktadır. Ek olarak, sanayileşmenin ve sosyal yaşam koşullarının sürekli ileriye gittiği günümüzde çevre kirliliğinde özellikle katı atıklar önemli bir yere sahiptir. Evsel ve endüstriyel amaçlı birçok malzemenin, özellikle de bir defa kullanılıp atılan ambalaj malzemelerinin yapımında kullanılan plastikler, katı atıkların yaklaşık olarak % 10'unu (hacimce % 30) oluşturmaktadır. Her geçen gün hızla artan plastik atıkların bertaraf edilmesinde kullanılan yakma, depolama veya gömme gibi yöntemler; çevreye verdikleri zarar, yüksek maliyetleri ve kapasite yetersizliği nedeniyle sorun teşkil etmektedirler. Bu nedenle gerek tarımsal gerekse plastik atık potansiyelinin değerlendirilebilmesi amacıyla farklı, alternatif ve çevreye dost dönüşüm teknolojilerine olan talep hızla artmaktadır. Gazlaştırma, sıvılaştırma, piroliz, yanma gibi termokimyasal dönüşüm süreçleri

arasında piroliz işlemi giderek ön plana çıkmaktadır ve günümüzde bu konuda yapılan araştırmalar büyük bir hız kazanmaktadır.

Piroliz işlemi, organik hammaddelerin havasız ortamda 700°C sıcaklığa kadar bozundurulması işlemidir. Piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürün (katran) yüksek organik içeriği sayesinde fosil yakıtların kullanıldığı ulaşım, ısıtma ve elektrik üretimi gibi birçok alanda kullanılabilirken, katı ürün (char) ise kimya/metalürji endüstrilerinde atık sulardan ağır metal ve boyar madde gibi çeşitli toksiklerin gideriminde kullanılabilmektedir.

Bu çalışmada, Türkiye'nin önemli tarımsal atık potansiyelini oluşturan pamuk sapı, fındikkabuğu ve ayçiçeği tarla atıklarının yanı sıra önemli bir enerji bitkisi olarak kabul edilen *Euphorbia rigida*, evsel ve endüstriyel plastik atıkların büyük bir kısmını oluşturan PET (polietilen teraftalat) ve PVC (polivinil klorür) ile belirli oranda (1:1 ağırlıkça) karıştırılarak piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Termogravimetrik analiz yöntemiyle gerçekleştirilen piroliz işlemi sonrasında karışımların yüksek sıcaklıklardaki termal davranışları belirlenmiş ve piroliz reaksiyonlarına ait kinetik ifadeleri türetilmiştir. Sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilen piroliz işlemi sonrasında ise elde edilen katı ve sıvı ürünlere farklı karakterizasyon teknikleri uygulanarak elde edilen ürünlerin içerikleri ve hammadde olma özellikleri saptanmıştır.

2.ENERJİ

Günümüzde enerji; ekonomik ve sosyal kalkınma için temel girdilerden birisi durumundadır ve artan nüfusa, şehirleşmeye, sanayileşmeye, teknolojinin yaygınlaşmasına paralel olarak tüketimi kaçınılmaz bir şekilde artmaktadır. Buna karşılık enerji tüketiminin mümkün olan en alt düzeyde tutulması, enerjinin tasarruflu ve verimli bir şekilde kullanılması gerekmektedir [1].

Son iki yüzyıllık süreçte fosil kökenli yakıtlar, üretim teknolojilerinde meydana gelen gelişmelerle ve ucuz olmaları nedeniyle yaygın bir kullanım alanı bulmuşlar, bunun sonucunda da yenilenebilir teknolojiler karşısında üstün bir konuma gelmişlerdir. Petrol ve kömür egemenliğine dayanan enerji çağı, 1973 yılında ortaya çıkan petrol krizi sonucunda bir güvensizlik ortamı oluşturmuştur. Böylece petrol krizi sonrasında “enerji güvenliği” ve “enerji çeşitlendirilmesi” kavramları enerji politikalarının belirleyici unsuru olmuştur [2].

Üçüncü Dünya Ülkeleri’nde 2010 yılına kadar dünya nüfusuna eklenmesi beklenen iki milyar dolayında insanla birlikte, mevcut enerji kullanım düzeyinin en az %50 ila %60 oranında artış göstereceği hesaplanmaktadır. Yapılan araştırmalar, fosil yakıt rezervlerinin azalmaya başladığını ve sürekli artan enerji talebine karşılık veremeyeceğini göstermektedir. Dünyadaki enerji tüketim hızı, fosil yakıtların oluşum hızının 300 bin katı kadardır. Bir başka ifade ile, bir günde bin yıllık bir fosil yakıt oluşumu tüketilmektedir. Sonuç olarak fosil yakıt rezervlerinin tükenmesi ve sürekli artan enerji talebini karşılayamayacak duruma gelmesi kaçınılmaz olacaktır. Yenedünya düzeni politikalarında ülkeler için iki konu önem kazanmıştır: İlki teknoloji, diğeri ise enerjidir. Teknolojik yönden geri kalmış ülkeler, bol ve ucuz enerji kaynaklarına sahip olmak zorundadırlar [3-5].

Enerji sektörü tüm enerji kaynaklarını kapsamaktadır. Enerji kaynakları, doğada var olduğu haliyle kömür, ham petrol, doğal gaz, uranyum, toryum, güneş, rüzgâr, su gücü, biyokütle ve benzerleridir. Bu doğal kaynakları, insanların yeryüzünde yürüttükleri etkinliklerde gereksinim duydukları ısı ve elektriğe dönüştüren teknolojiler, çevrim teknolojileridir.

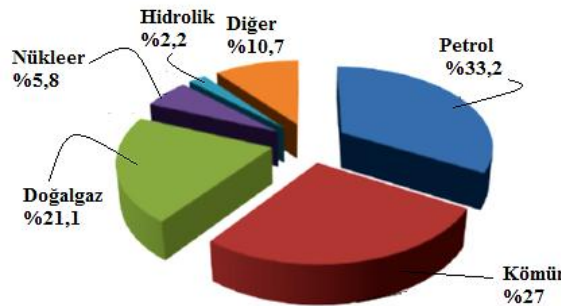
Enerji Sektörü,

- Doğal kaynaklar
- Enerji çevrim teknolojileri
- Enerji son kullanım teknolojileri
- Son kullanım taleplerinden oluşmaktadır [1].

2.1. Dünya’da Enerji Görünümü

Dünya Enerji Konseyi’nin yayınladığı son raporda, 2010 yılında günlük petrol talebinin 800 bin varil artarak günlük 85 milyon varile ulaştığı ve global finansal krize bağlı olarak 2009 yılında 3 trilyon m³ doğalgaz üretimine karşılık tüketimde %2,1 düşüş yaşandığı buna bağlı olarak 2010 yılında tüketimde bir artış beklenmediği belirtilmiştir. Bununla beraber, dünya enerji gereksiniminin yaklaşık %90’ı fosil yakıtlardan karşılandığı için, birincil enerji kaynakları enerji gereksiniminde belirleyici konumunu hala korumaktadır [6].

Uluslararası kuruluşların çalışmalarına göre; yeni teknolojiler alanında çok köklü değişiklikler olmaması halinde, en azından önümüzdeki 20 yıllık süreçte gaz ve petrole sahip olma mücadelesinin devam edeceği öngörülmektedir. Ancak bu iki kaynaktan daha fazla rezerv ömrü (yaklaşık 260 yıl) olan ve dünyadaki dağılımı çok daha homojen olan kömürün, fiyatının da diğer iki kaynağa göre daha sabit kalması beklenmekte olduğundan, bu kaynağın daha çok kullanılacağı düşünülmektedir [7].



Şekil 2.1. 2008 yılı Dünya Birincil Enerji tüketim payı

2008 yılı itibariyle dünya enerji ihtiyacı yaklaşık olarak %33,2 petrol, %27 kömür, %21,1 doğalgaz, %5,8 nükleer ve % 10,7 diğer kaynaklardan

karşılanmaktadır [8]. Dünyadaki petrol, doğal gaz, kömür kaynaklarının ülkelere göre rezerv, kullanılabilme süreleri, üretim ve tüketim değerleri Çizelge 2.1-2.2 ve 2.3’de verilmiştir. Dünya petrol rezervlerinde en büyük payı Orta Asya ülkeleri, ikinci sırayı ise Güney Amerika almaktadır. Doğal gaz rezervlerine sahip en zengin ülke ise eski Sovyet Sosyalist Cumhuriyetler Birliği ülkeleridir. Fosil kaynak rezervlerinin kullanılabilme sürelerine bakıldığında ise rezerv ömrü en fazla olan kaynak kömür, en az olan ise petroldür [9].

Çizelge 2.1. Dünyadaki petrol, doğal gaz, kömür kaynaklarının ülkelere göre rezervleri [9].

	Petrol (milyon ton)	Doğalgaz (trilyon m³)	Kömür (milyar ton)
Bölge			
Kuzey Amerika	10,2	9,16	246,1
Güney Amerika	28,5	8,06	15,0
Avrupa	18,5	63,09	272,2
Orta Asya	102	76,18	1,3
Afrika	16,9	14,76	32,0
Pasifik Asya	5,6	16,24	259,2
Toplam	181,7	187,49	825,8

Çizelge 2.2. Dünyadaki petrol, doğal gaz, kömür kaynaklarının ülkelere göre üretimleri [9].

	Petrol (milyon ton)	Doğalgaz (milyar m³)	Kömür (mtep)
Bölge			
Kuzey Amerika	628,5	813	578,1
Güney Amerika	338,5	151,6	52,9
Avrupa	854,8	973	420,4
Orta Asya	1156,4	407,2	1
Afrika	459,3	203,8	143
Pasifik Asya	383,1	438,4	2213,3
Toplam	3820,5	2987	3408,6

Çizelge 2.3. Dünyadaki petrol, doğal gaz, kömür kaynaklarının ülkelere göre tüketimleri [9].

	Petrol (milyon ton)	Doğalgaz (milyar m³)	Kömür (mtep)
Bölge			
Kuzey Amerika	1025,5	810,9	531,3
Güney Amerika	256	134,7	22,5
Avrupa	913,9	1058,6	456,4
Orta Asya	336,3	345,6	9,2
Afrika	144,2	94	107,3
Pasifik Asya	1206,2	496,6	2151,6
Toplam	3882,1	2940,4	3278,3

Gelecek yirmi yılda, küresel boyutlu ekonomik bir bunalım olmadığı takdirde, dünya genel enerji talebinin %50 artması ve 2020 yılı dünya genel enerji

tüketiminin 13,7 milyar ton eşdeğer petrol olması beklenmektedir. Dünya birincil enerji talebinde, OECD'nin talepteki mevcut %54'lük payının, 2020'de, %44 olacağı hesaplanmaktadır. Doğal gazın payının; petrol, kömür ve nükleerden aldığı paylarla, pazardaki yüzdesini yaklaşık %7 arttıracığı öngörülmektedir [10].

2.2.Türkiye’de Enerji Görünümü

Türkiye, dünya ülkeleri arasında enerji bunalımından en fazla etkilenen ülkelerden birisidir. Çünkü hızla artan nüfusuna yeni iş alanları açmaya bu arada endüstrileşmeye çalışmakta, tarımda modern yöntemleri uygulama çabasını sürdürmekte ve ülkede hızlı bir şehirleşme olgusu sürüp gitmektedir. Bu gelişmeler sonucu büyük bir enerji talebi ortaya çıkmış bulunmaktadır. Fakat Türkiye bugünkü durumda öz kaynaklarından yaptığı üretimle ülke tüketiminin ancak küçük bir kısmını karşılayabilmekte ve giderek artma eğilimi gösteren bir ölçüde dışarıdan enerji satın almaktadır.

Birincil enerji kaynaklarında dışa bağımlılık AB ülkelerinde %49,5 iken Türkiye’de %72,6’dır. Ülkemizin ekonomik koşulları ve kıt ekonomik kaynakları dikkate alındığında bu dış bağımlılığın makul bir düzeye çekilmesi için yerli kaynaklara yönelik hedeflerin konulması kaçınılmazdır [11].

Enerji arz güvenliği, ülkemiz için de önemini korumaktadır. Ülkemizin enerji arz güvenliği bağlamında son yıllarda, enerji piyasamızın rekabete dayalı ve şeffaf bir piyasa anlayışı çerçevesinde yeniden yapılandırılması, yerli ve yenilenebilir kaynak potansiyelimizin tespiti ve kullanımı, nükleer enerjinin elektrik üretimine dahil edilmesi, enerji verimliliği ve yeni enerji teknolojilerinden yararlanılması gibi alanlarda yasal ve teknik çalışmalarla önemli aşama kat edilmiştir.

Türkiye'nin temel enerji politikaları,

- Maliyet, zaman ve miktar yönünden enerjinin tüketiciler için erişilebilir olması,
- Serbest piyasa uygulamaları içinde kamu ve özel kesim imkanlarının harekete geçirilmesi,

- Dışa bağımlılığın azaltılması,
- Enerji alanında ülkemizin bölgesel ve küresel etkinliğinin artırılması,
- Kaynak, güzergah ve teknoloji çeşitliliğinin sağlanması,
- Yenilenebilir kaynakların azami oranda kullanılmasının sağlanması,
- Enerji verimliliğinin artırılması,
- Enerji ve tabii kaynakların üretiminde ve kullanımında çevre üzerindeki olumsuz etkilerin en aza indirilmesi şeklinde özetlenebilir.

1990-2008 döneminde ülkemizde birincil enerji talebi artış hızı yıllık ortalama %4,3 düzeyinde gerçekleşmiştir. Türkiye, OECD (Organisation for Economic Co-operation and Development) ülkeleri içerisinde geçtiğimiz 10 yıllık dönemde enerji talep artışının en hızlı gerçekleştiği ülke durumundadır. Aynı şekilde ülkemiz, dünyada 2000 yılından bu yana elektrik ve doğalgazda Çin'den sonra en fazla talep artışına sahip ikinci büyük ekonomi konumundadır [12].

2008 yılında ülkemizin toplam birincil enerji tüketimi 106,3 milyon tep, üretimi ise 29,2 milyon tep olarak gerçekleşmiştir. Enerji arzında %32'lik pay ile doğalgaz ilk sırayı alırken, doğalgazı %29,9 ile petrol, %29,5 ile kömür izlemiş, %8,6'lık bölüm ise hidrolik dahil olmak üzere yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanmıştır.

Türkiye, özellikle iki enerji kaynağı açısından şanslı konumdadır. Bunlar temiz ve yenilenebilir kaynak olan hidroelektrik ve 8 milyar tonun üzerindeki rezervi ile linyittir. Ancak bu kaynaklarımız, enerji üretiminde yeterince değerlendirilememiş, sadece üçte biri devreye alınabilmiştir. 2008 yılı itibarıyla Türkiye enerji kaynakları rezervi Çizelge 2.4'de verilmiştir. Bununla beraber, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı 2010 verilerine göre, Türkiye'de 2009 yılında elektrik üretiminin %48,6'sı doğalgazdan, %28,3'ü kömürden, %18,5'i hidrolik enerjiden, %3,4'ü sıvı yakıtlardan ve %1,1'i yenilenebilir kaynaklardan sağlanmıştır [12].

Çizelge 2.4. Türkiye enerji kaynakları rezervi [12].

Kaynaklar	Rezerv miktarı
Linyit (milyon ton)	
<i>Afşin-Elbistan</i>	1.915
<i>Konya-Karapınar</i>	1.280
<i>Trakya</i>	498
<i>Manisa-Soma-Eynez</i>	170
<i>Eskişehir-Alpu</i>	275
Petrol (milyon ton)	44,3
Doğalgaz (milyar m³)	6,2
Elektrik (milyar Wh/yıl)	194,1
Güneş (milyar kWh/yıl)	380
Rüzgar (MW/yıl)	8-40
Jeotermal (MW/yıl)	31.500
Hidrolik (GWh/yıl)	140
Nükleer	-

2.3. Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Birincil enerji kaynakları olarak nitelendirilen petrol, kömür ve doğalgaz kaynaklarının sürekli olarak azalması ve ayrıca enerji üretimi için kullanımları sırasında karşılaşılan ekolojik ve klimatolojik denge bozulmalarından ötürü yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır.

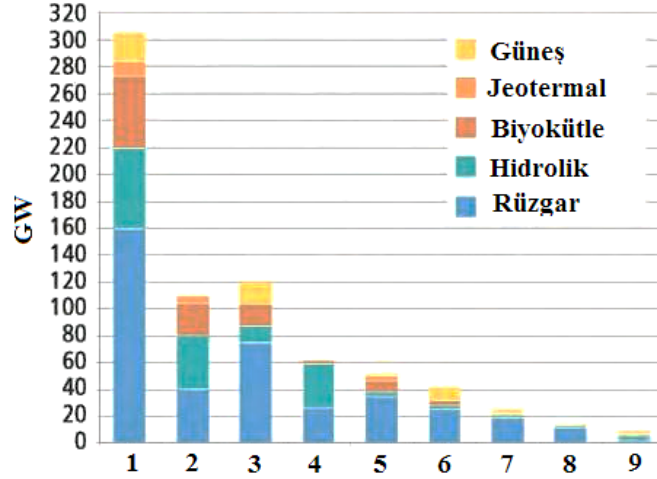
Yenilenebilir enerji, "doğanın kendi evrimi içinde, bir sonraki gün aynen mevcut olabilen enerji kaynağı" olarak tanımlanmaktadır. Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları olarak bilinen, güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, jeotermal enerji, hidrolik enerji, hidrojen enerjisi ve biyokütle enerjileri dünyanın birçok bölgesinde enerji arzına katkıda bulunmaktadır.

Yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanan bileşik faydalar ve kaynakların önemi;

- Sera gazı emisyonlarında azalma sağlaması,
- Yerel iş imkanları ve gelirlerde olumlu etki yaratarak sosyal ve ekonomik bütünleşmeye katkı sağlaması,
- Enerjide sürüm güvenliğine katkı sağlaması,
- Kaynak çeşitlendirmesine katkı sağlaması,
- Sınırlı olan fosil yakıt rezervlerinin korunması,
- Fosil yakıt arzında aksama meydana gelmesi ve buna bağlı fiyat istikrarsızlığı risklerinden sakınma,

- Elektrik ve diğer enerji kullanımlarından kaynaklanan kirliliğin azaltılması,
- Sürdürülebilir kalkınmaya katkı sağlama olarak özetlenebilir [13].

Şekil 2.2’de Dünya’da yenilenebilir enerji kullanımının ülkelere göre dağılımı verilmiştir.



Şekil 2.2. Dünya’da yenilenebilir enerji kullanımı (2008 yılı sonu)

¹Dünya, ²Gelişmekte olan ülkeler, ³AB 27 ülkeleri, ⁴Çin, ⁵ABD, ⁶Almanya, ⁷İspanya,

⁸Hindistan, ⁹Japonya

2.3.1.Güneş enerjisi

Güneş enerjisi, sınırsız bir potansiyele sahip olması, tükenmez niteliği, çevre kirliliğine yol açmaması gibi nedenlerle büyük önem kazanmış bulunmaktadır. Güneşten dünyaya gelen enerjinin yoğunluğu, atmosferin üzerinde m^2 başına 1.35 kW kadardır. Bu yoğunlukta dünya çapının kapladığı alana gelen güneş gücü 178×10^9 MW düzeydedir. Dünyanın tüm yüzeyine bir yılda düşen güneş enerjisi 814×10^6 Mtep gibi görkemli boyuttadır. Bir başka anlatımla, bir yılda gelen güneş enerjisi miktarı, bilinen kömür rezervinin 50 katı ve bilinen petrol rezervinin 800 katı kadardır [14]. Güneş enerjisinin uygulamaları doğrudan veya dolaylı olarak elektrik üretimi veya termal uygulamalar olarak iki gruba ayrılmıştır. Doğrudan elektrik üretimi, güneş pillerinin fotovoltaik çevrim yolu ile olur. Dolaylı elektrik üretimi ise güneş enerjisinin çeşitli teknolojiler ile

yoğunlaştırılması ve oluşan termal enerjinin konvansiyonel yöntemler ile elektrik enerjisine dönüştürülmesini içermektedir [15].

2.3.2. Rüzgar enerjisi

Rüzgar enerjisi, çok küçük basınç farkları altında hareket eden hava kütlesinden meydana gelmektedir. Rüzgar enerjisi hava koşullarına ve topografik şartlara göre değişim göstermektedir. Bu enerji yatay veya düşey eksenli rüzgar türbinleri ile mekanik enerjiye dönüştürülmekte, su pompalama veya elektrik üretimi amacıyla da bu mekanik enerjiden faydalanılmaktadır. Bütünüyle doğa ile uyumlu, tükenme ihtimali olmayan enerji kaynağıdır. Çevresel etkileri göz önüne alındığında ise baca gazı emisyonları, kül, asit yağmurları, küresel ısınma ve tehlikeli atık gibi sorunların bulunmadığı görülmektedir. Ekonomik açıdan rüzgar santralleri günümüzde her türlü konvansiyonel santral ile rekabet edebilecek seviyededir. Ayrıca rüzgar santrallerinin maliyetleri gelişen teknolojiye bağlı olarak sürekli düşmektedir. Rüzgar enerjisinin pek çok avantajının yanı sıra, rüzgar türbini ve rüzgar tarlaları kurulması sırasında, görsel ve estetik olarak kişileri ve çevreyi olumsuz etkilemesi, gürültü oluşturması, kuş ölümlerine neden olması, haberleşmede parazitler meydana getirmesi gibi olumsuz yönleri de vardır [16].

2.3.3. Jeotermal enerji

Jeotermal enerji, yerkabuğunun değişik katmanlarında ve ulaşılabilir derinliklerinde birikmiş ısının, doğrudan ya da ısı değiştiricilerle başka enerji türlerine dönüştürülmesiyle ekonomik olarak yararlanılan şeklidir. Yenilenebilir, sürdürülebilir, tükenmez bir enerji kaynağı olması; Türkiye gibi jeotermal enerji açısından şanslı ülkeler için bir özkaynak teşkil etmesi; temiz ve çevre dostu olması; yanma teknolojisi kullanılmadığı için sifıra yakın emisyonu neden olması; konutlarda, tarımda, endüstride, sera ısıtmasında ve benzeri alanlarda çok amaçlı ısıtma uygulamaları için ideal şartlar sunması; rüzgar, yağmur, güneş gibi meteoroloji şartlarından bağımsız olması; kullanıma hazır niteliği; fosil enerji veya diğer enerji kaynaklarına göre çok daha ucuz olması; arama kuyularının

doğrudan üretim tesislerine ve bazen de reenjeksiyon alanlarına dönüştürülebilmesi; yangın, patlama, zehirlenme gibi risk faktörleri taşımadığından güvenilir olması; % 95'in üzerinde verimlilik sağlaması; diğer enerji türleri üretiminin (hidroelektrik, güneş, rüzgar, fosil enerji) aksine tesis alanı gereksiniminin en az düzeylerde kalması; yerel niteliği nedeniyle ithalinin ve ihracının uluslararası konjonktür, krizler, savaşlar gibi faktörlerden etkilenmemesi; konutlara fuel-oil, mazot, kömür, odun taşınması gibi sorunlar içermediği için yerleşim alanlarında kullanımının rahatlığı; gibi nedenlerle büyük avantajlar sağlamaktadır [17].

2.3.4. Hidrolik enerji

Hidrolik enerji, elektrik enerjisi üretmek için akarsuların potansiyel enerjisinden faydalanılmak üzere üretilen enerjidir ve dünya elektrik üretiminin yaklaşık %21'ini karşılayan yaygın ve alternatif enerji kaynağıdır. İşletme masrafları çok düşük olan hidroelektrik santrallerin yapımı sonrasında oluşan göller ve sulama faaliyetleri sonucunda, ekosistem ve iklim gibi çevre faktörleri ve buna bağlı olarak yaşayan bitki ve hayvanlarda bir kısım değişiklikler meydana gelmektedir. Bu değişiklikler sonucu ya bazı bitki ve hayvan türleri ortadan kalkabilmekte ya da tür popülasyonlarında bir takım değişimler olabilmektedir. Barajların yapımı ile birlikte, baraj gölü ve göletler bölgesinde çok büyük bir su varlığı meydana gelmesi yöre iklimini değiştirebilmektedir. Büyük hidroelektrik santrallerinin ekolojik ve sosyoekonomik dengelerde oluşturduğu olumsuz etkileri azaltıcı tedbirler alınmalıdır [18].

2.3.5. Hidrojen enerjisi

Hidrojen enerjisi; birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak değişik hammaddelerle üretilen yapay bir yakıttır. Hidrojen karbon içermeyen bir yakıt olduğundan, fosil kaynakların oluşturduğu kirliliğe yol açmaz. Hidrojenin yakıt olarak kullanılması durumunda atmosfere atılan ürün sadece su ve su buharıdır. Elektrik üretiminden yanmaya kadar geniş bir alanda kullanılabilen bir

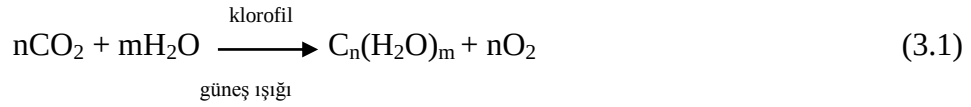
yakıttır. Hidrojen üretiminde tüm enerji kaynakları kullanılabilir. Üretilen hidrojen depolanabilmekte, boru hatları ve tankerlerle taşınabilmektedir. Hidrojenin dünyadaki gelişimi yakıt olarak kullanıldığı yakıt pili teknolojisi üzerinedir. Hidrojen, enerji pazarının çoğu alanında ve genel olarak ulaşırmada, elektrik üretiminde, endüstride, tarımda, konut ve iş yerlerinde yakıt olarak kullanılabilir. Hidrojenin alevli yanma uygulamaları patlamalı motorlar, içten yanmalı motorlar, gaz türbinleri ve jet motorları, roket motorları, ısıtma işlemlerinde görülmektedir [19].

2.3.6. Biyokütle enerjisi

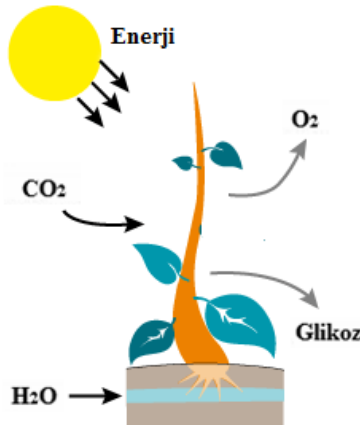
Biyokütle enerjisi, bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yoluyla kimyasal enerjiye dönüştürerek depolanması sonucu oluşan biyolojik kütle ve buna bağlı organik madde kaynaklarından üretilen enerji olarak tanımlanmakta ve yetiştiriciliğe dayalı olduğu için yenilenebilir, çevre dostu ve yerel bir kaynak olarak önem kazanmaktadır. Çevreyi kirletmeyen yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları arasında, özellikle gelişmekte olan ülkeler için uygulama alanı en geniş olanı biyokütledir. Biyokütle yalnız yenilenebilir olması ile değil, her yerde yetiştirilebilmesi, sosyoekonomik gelişme sağlaması, çevre korumasına katkısı, elektrik üretimi, kimyasal madde ve özellikle taşıtlar için yakıt elde edilebilmesi nedeni ile stratejik bir enerji kaynağı sayılmaktadır. Dünyada petrol, kömür gibi fosil enerji kaynaklarının kısıtlı olması ve çevre kirliliği problemi dolayısıyla biyokütle, enerji probleminin çözümünde giderek önem kazanmaktadır [20].

3.BİYOKÜTLE

Biyokütle terimi genel olarak yeryüzünde yetişen bitkileri ifade eder. Yunanca yaşam anlamına gelen “bios” ve kütle anlamına gelen “mass” sözcüklerinden oluşan bir terimdir. Yüzyıllık periyottan daha kısa bir süreçte yenilenebilen karada ve suda yetişen bitkiler, hayvansal artıklar, besin endüstrisi ve orman yan ürünleri ile kentsel atıkları içeren tüm madde “biyokütle” olarak tanımlanmaktadır. Canlı bitkiler güneşten gelen enerjiyi fotosentez yöntemi ile karbonhidrat moleküllerine dönüştürdüğü için biyokütle organik bir yapıya sahiptir [21]. Temel olarak güneş enerjisinin kullanıldığı ve bu enerjinin havadaki karbondioksit ile suyu, karbonhidrat, lignin ve glikoz gibi çeşitli karbon bileşikleri ile oksijene dönüştürdüğü fotosentez işlemi, bir çok basamaktan oluşmaktadır, Şekil 3.1'de fotosentez olayının şematik gösterimi verilmiştir. İlk basamakta oluşan glikoz için kimyasal tepkime basit olarak aşağıdaki şekilde yazılabilir,



Yukarıdaki denklemde her mol karbon başına 470 kJ'lük enerji absorbe edilmekte ve klorofil katalizör olarak görev yapmaktadır. Oluşan biyokütle türünün değeri, fotosentezle oluşan molekülün (karbonhidrat) fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak değişmektedir [19,21].



Şekil 3.1. Fotosentez döngüsü

Fotosentez 3000 milyar GJ/yıllık bir enerji ile 200 milyar ton karbonu, toprak veya su biyokütlesine dönüştürmek için, güneş enerjisinin sadece küçük bir kısmını kullanmaktadır. Güneşin dünyaya verdiği enerjinin yaklaşık $1,5 \times 10^{18}$ kWh/yıl olduğu ve bu konunun da dünyada tüketilen toplam enerjiden 10.000 kat büyük olduğu bilinmektedir. Dünya yüzeyine gelen bu enerjinin yaklaşık %0,1'i fotosentez olayıyla biyokütleyle dönüştürülerek depolanmaktadır. Her yıl bitkiler, enerjinin mevcut yıllık tüketiminin 10 mislini depolamaktadırlar. Bu büyük miktarlardaki enerji sadece ülkenin enerji kaynaklarını oluşturmakla kalmaz, aynı zamanda organik kimyasal endüstri için büyük oranda verimli stoklar da sağlar. Böylece değerli yenilenemez petrol ürünlerinin tüketimi korunmuş olur. Üstelik çevreye duyarlı olmanın yanı sıra ekolojik dengesizliği önlemektedir. Birikmiş bitki enerjisinden doğrudan yakılarak veya çeşitli işlemler kullanılarak, etanol, metan vs. potansiyel yakıtlar elde etmek için de faydalanılmaktadır [22].

Biyokütleli yapay malzemelerden ayıran en önemli özellik, kendilerini yenileme özelliğinde olmalarıdır. Ayrıca doğal olarak yetişmeleri, bazı iklimsel dış etkenlerin kimyasal ve biyolojik özelliklerin farklı oluşmasına neden olmaktadır. Bu durum sadece türler arasında değil, hatta aynı bitkisel materyalin değişik kısımlarında (dal, gövde, kök) bile oluşabilmektedir [23].

Biyokütleden enerji üretiminde seçilen biyokütlenin özellikleri, istenilen yakıtın ve uygulanan sürecin türü önem taşımaktadır. Bir enerji kaynağı olan biyokütle çeşitlerinde aranılması gereken özellikler: nem içeriği, kalorifik değer, sabit karbon ve uçucu miktarı, kül/atık içeriği, yığın yoğunluğu ve selüloz/lignin oranıdır [19].

Tüm yenilenebilir enerji türlerinde olduğu gibi biyokütlenin de enerji kaynağı olarak kullanılmasının bazı avantajları ve dezavantajları vardır.

Avantajları;

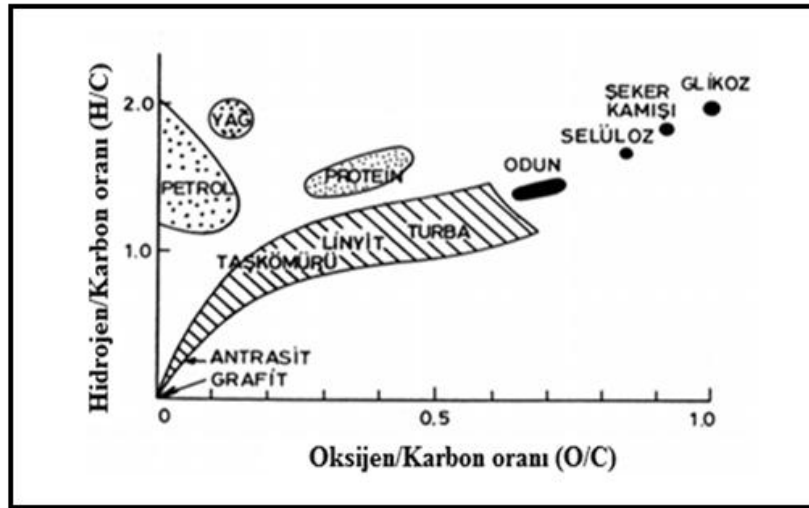
- Üretim ve çevrim teknolojilerinin iyi bilinmesi,
- Tarım alanları için rekabet oluşturarak her ölçekte enerji verimi için uygun olması,
- Düşük ışık şiddetlerinin yeterli olması, depolanabilir olması, sosyoekonomik gelişmelerde önemli olması,
- Çevre kirliliği oluşturmaması,

- Sera etkisi oluşturmaması ve asit yağmurlarına yol açmaması,
Dezavantajları;
- Düşük çevrim verimine sahip olması,
- Tarım alanları için rekabet oluşturmaması
- Su içeriğinin fazla olması şeklinde özetlenebilir [24].

Biyokütlenin ısı değeri, enerji içeriğinin bir göstergesi olup, havada yanması sonucu birim kütlesi veya hacmi başına açığa çıkan enerji miktarı olarak tanımlanır. Elde edilen ürünlerin ısı değeri, biyokütleye uygulanan termokimyasal dönüşüm yöntemine göre değişmektedir. Biyokütle kaynaklarının sentetik yakıt üretiminde kullanılmasının en önemli nedenlerinden biri sahip oldukları yüksek ısı değerleridir. Bazı biyokütle türleri ve fosil yakıtların (ham petrol, linyit ve bitümlü şistin) ısı değerleri Çizelge 3.1’de ve yakıtların ısı değerleri üzerinde önemi olan H/C ve O/C oranları Van Krevelen diyagramı ile Şekil 3.3’de verilmektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi yağlı tohumlar diğer biyokütle türlerinden daha yüksek ısı değere sahiptirler [19].

Çizelge 3.1. Bazı biyokütle ve fosil yakıt örneklerinin alt ısı değerleri [19].

Materyal	Alt Isıl Değer (MJ/kg)
Odun	20,00
Çam Ağacı	21,03
Meşe Ağacı	19,20
Buğday Sapı	16,00
Arpa Sapı	30,00
Şeker Kamışı	19,25
Pamuk Tohumu	39,77
Keten Tohumu	39,50
Kolza Tohumu	39,77
Deniz Yosunu	26,98
Ham Petrol	48,20
Linyit	26,80
Bitümlü Kömür	34,00



Şekil 3.2. Van Krevelen diyagramı [22].

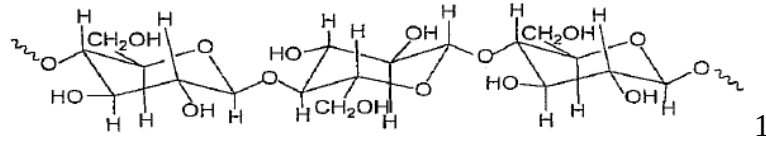
3.1. Biyokütlenin Kimyasal Yapısı

Biyokütlenin kimyasal bileşimi geleneksel olarak kullanılan katı fosil yakıtlardan oldukça farklıdır. Özellikle odun ve diğer biyokütle kaynakları oksijen içeren organik polimer yapılardan meydana gelmiştir. Yüksek molekül ağırlıklı karbonhidrat polimerler ve oligomerler (% 65-75) ve lignin (% 18-35) biyokütleyi oluşturan temel bileşenlerdir. Bunların yanı sıra düşük molekül ağırlıklı organik ekstraktifler ve anorganikler de biyokütlerde ağırlıkça % 4-10 arasında değişen oranlarda bulunur. Selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriği biyokütlenin tipine göre farklılık göstermekle birlikte tüm biyokütller için en temel üç ögeyi oluşturur [25].

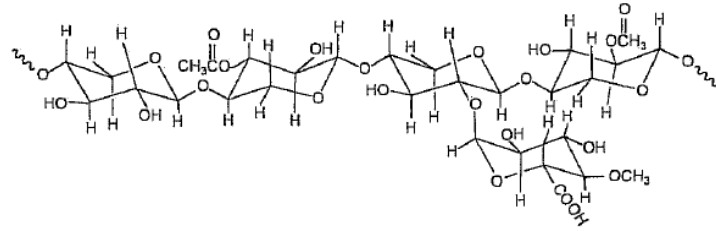
Selüloz bitkilerin hücre yapısında bulunur, bitkilerin sert ve kuvvetli olmasını sağlar. Genel olarak odunlarda ağırlıkça % 40-50 civarında selüloz bulunur. Selüloz, yüksek molekül ağırlığına sahip (300000 ile 500000 arasında) olan lineer bir polimerdir, $(C_6H_{10}O_5)_n$ formülü ile simgelenir [25,26].

Hemiselüloz $(C_5H_8O_4)_n$, bitki hücrelerinde duvar yapısını selüloz ve pektinlerle birlikte oluşturan polisakkarittir. Odunlarda ağırlıkça % 25-35 arasında bulunur. Hemiselüloz, glukoz, galaktoz, arabinoz, ksilan gibi farklı mono sakkaritlerden oluşur ve selülozdan daha düşük molekül ağırlığına sahiptir [25,26].

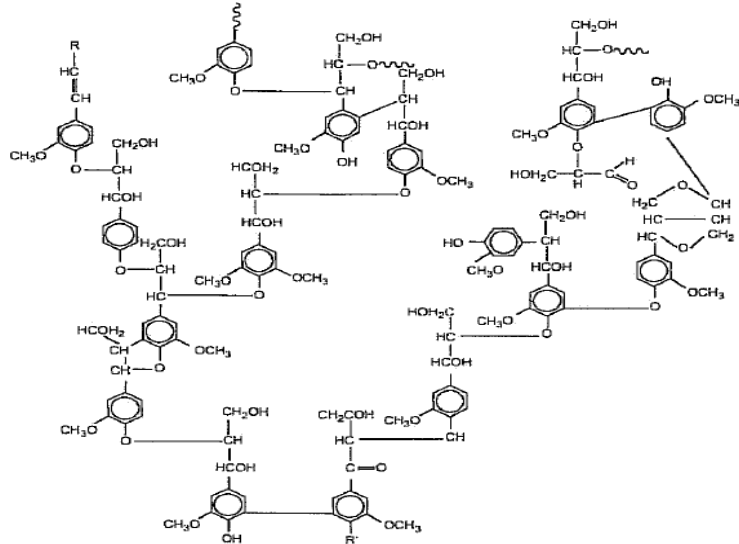
Biyokütlenin diğer önemli bileşeni ise lignindir. Tüm lignosellülozik yapılarda bulunmaktadır. Lignin, fenilpropan ve metoksi gruplarından oluşan, bir miktar da polifenolik bileşikler içeren bir polimerdir. Lignin bir karbonhidrat değildir. Ancak alifatik zincirlerle bağlanmış benzen halkalarının polimerleşmiş halidir. Hemiselüloza benzer, amorfudur ve selülozdan daha iyi çözünür. Organik asit, vanilin, sıvı yakıtlara katkı maddesi ve fenol üretiminde kullanılabilir [27].



1



2



3

Şekil 3.3. Biyokütlenin ana bileşenleri (¹Selüloz, ²Hemiselüloz, ³Lignin) [25].

Biyokütle bileşenleri arasında sayılabilecek son kısmı ise ekstraktifler oluşturmaktadır. Organik ekstraktifler su veya alkol gibi polar veya tolüen, hekzan

gibi apolar çözücüler ile biyokütleden özütlenirler. Yağlar, alkaloidler, protein, fenolik bileşikler, pektin, terpenler, nişasta gibi organik bileşikler biyokütleden özütlenen yapılara örnek verilebilir [25].

3.2. Biyokütle Kaynakları

Biyokütle kaynakları enerji üretiminde oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu enerjinin kullanımı iki genel kategoriye ayrılabilir. Birincisi modern biyokütle kullanımı, diğeri geleneksel biyokütle kullanımıdır. Modern biyokütle kullanımı oldukça geniş bir alana yayılmıştır. Geleneksel fosil enerji kaynaklarının yerine geçebileceği düşünülmektedir. Orman ağaçları, tarımsal atıklar, şehirsal atıklar, biyogaz ve enerji üretiminde kullanılan diğ ürünler bu kapsamdadır. Geleneksel biyokütle daha çok gelişmekte olan ülkelerde küçük çapta kullanılmaktadır. Ağaç yakıtları, mangal kömürü, hayvansal gübre ve bazı bitki atıkları bu kapsam içerisinde yer almaktadır [28].

Enerji üretiminde kullanılabilecek biyokütle kaynaklarını; bitkisel kaynaklar, hayvansal atıklar, şehir ve endüstri atıkları şeklinde sınıflandırabilir.

3.2.1.Bitkisel kaynaklar

Bitkisel kaynaklar olarak; orman ürünlerini, 5-10 yıl arasında büyüyen ağaç türlerini içeren enerji ormanlarını, bazı su otlarını, algleri ve enerji (C₄) bitkilerini sayabiliriz. Enerji bitkileri olan tatlı darı, şeker kamışı, mısır gibi bitkiler; diğ bitkilere göre CO₂ ve suyu daha iyi kullanırlar ve kuraklığa karşı daha dayanıklıdırlar. Bu bitkilerden alkol ve değışik yakıtlar üretilmektedir. Türkiye’de, bitki artıkları (findık ve ceviz kabuğu, pirina, ayçiçeğı küspesi, pamuk çiğiti ve mısır sapı) enerji amacıyla değılendirilmektedir. Kuru biyokütlenin ısı değeri 3800-4300 Kcal/kg arasında değışmektedir. Biyokütleden yakma yolu ile enerji elde edilmesinde yanma verimi orta kaliteli bir kömüre eş değıerdir. Ayrıca biyokütlelerin çoğu kömürden daha az miktarda kül ve kükürt içermektedir [29].

3.2.2. Hayvansal atıklar

Hayvansal atıklar toplam biyokütle enerji potansiyelinin oldukça küçük bir bölümünü oluşturur. Üretimi sınırlı olan bu kaynakların en uygun kullanımı, küçük çaplı işlemler halinde üretildikleri yerde kullanımlarıdır. Hayvan atıklarının, az gelişmiş ülkelerde katı yakıt olarak doğrudan kullanımları yaygındır. Özellikle köylerde hayvan gübresinin samanla karıştırılıp kurutulması suretiyle katı yakıt olarak kullanılması, en verimsiz kullanım şeklidir. Hayvansal atıklar ve gübrenin en verimli kullanıldıkları alan ise biyokütledir. Ülkemizde bütün hayvan gübresinin %25-30'u toprağa verilmekte, %20-25'i tezek olarak yakılmakta, geri kalanı ise kaybolmaktadır [29].

3.2.3. Şehir ve endüstri atıkları

Çöplerde depolanan, yerlerinde ve evsel atık su arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurları eğer önceden stabilize edilmemiş ve biyokimyasal aktiviteleri durdurulmamışsa, aerobik organizmalar tarafından ayrıştırılarak metan gazına dönüştürülebilirler. Bu amaçla çöp toplanan alanlarda oluşan gazları toplayacak şekilde sondaj boruları belirli bir düzene göre yerleştirilerek oluşan gazlar toplanmaktadır. Çıkan gazlar arıtılarak gaz jeneratörüne gönderilmekte ve burada elektrik elde edilmektedir. Diğer uygulama alanları ise doğal gaz sisteminde ve araçlarda yakıt olarak, kimya endüstrisinde saf metan haline getirilerek kullanılması olarak sıralanabilir. Çöp ve katı maddelerden enerji elde etmenin diğer bir yolu ise piroliz ve yüksek sıcaklıklarda yakılmalarıdır. Çöp ve katı atıkların uygun yakma tesislerinde havayla yakılması ile elde edilen enerji ısı enerjisinde veya elektrik üretiminde değerlendirilmektedir [29].

4. PLASTİKLER

4.1. Plastiklerin Kullanım Alanları

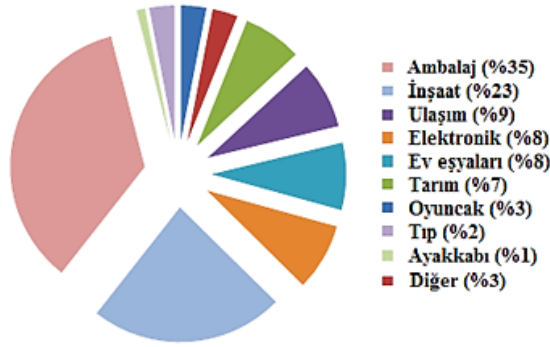
Plastik, karbonun (C), hidrojen (H), oksijen (O), azot (N) ve diğer organik ya da inorganik elementler ile oluşturduğu monomer adı verilen, basit yapıdaki moleküllü gruplardaki bağın koparılarak, polimer adı verilen uzun ve zincirli bir yapıya dönüştürülmesi ile elde edilen malzemelere verilen isimdir [30].

Polimerleri malzeme olarak kullanabilmek için işlemek gereklidir ve polimerler genellikle tek başlarına (saf olarak) işlenemezler. Polimerler, içlerine çeşitli katkı ve dolgu maddeleri karıştırılarak (örneğin, boyar maddeler-güneş ışığına karşı korumak için bazı özel katkılar-kaydırıcılar-işleme kolaylığı sağlayan diğer katkılar) bir ön karışım hazırlanır. Bu karışıma; plastik işleme karışımı denir. Bu karışımlardan farklı yöntemlerle (eritme-kalıplama gibi) plastik malzemeler elde edilir. Elde edilen şekillendirilmiş ürün, plastik olarak tanımlanır [31].

Plastikler otomotiv sanayi, elektrik sanayi, elektronik sanayi, ev eşyaları, tekstil sanayi, inşaat, ziraat, ambalaj sanayi ve kimya sanayi gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Şekil 4.1’de plastik malzemelerin farklı sektörlerdeki kullanım yüzdeleri verilmiştir. Plastik malzemeler genel anlamda termoplastik ve termoset malzemeler olmak üzere ikiye ayrılmaktadırlar. Termoplastik malzemeler, ısı etkisiyle eritilerek yeniden şekillendirebilen polimerler için kullanılan bir kavramdır. Termoplastik malzemelerin zincirleri doğrusal veya dallanmış yapıda olabilir, ancak zincirler arası çapraz bağlar gözlenmez. Bu nedenle, termoplastik malzemeler uygun çözücülerde çözünürler ve ısıtıldıklarında erirler. Termoset malzemeler ise zincirleri arasında yoğun çapraz bağlar bulunan polimerlerdir. Sahip oldukları çapraz bağlar nedeniyle ısıyla eritilemezler ve yeterince yüksek sıcaklıklarda ısıtıldıklarında bozunurlar. Ayrıca çözücülerden etkilenmedikleri varsayılır ve sıvılar içerisinde izlenebilir bir şişme göstermezler.

Termoplastiklerin tekrar kullanılabilirlik, termoset plastiklerin ise tekrar kullanılamaz özelliklerinden dolayı 80’li yıllarda alınan ve 90’lı yıllarda uygulamaya konulan çevre ile ilgili kısıtlayıcı kararlar sonucunda birçok termoset plastikte yapılan uygulama, termoplastikle üretilmeye başlanmıştır. 1992 yılından

itibaren geri döngüsü olmayan malzemelerin ambalaj sanayinde kullanımı yasaklanmıştır. Elektronik ve otomotiv sanayi gibi sektörlerde öngörülen bir süre içinde kullanılan plastiklere, geri kazanma koşulu getirilmiştir. Her polimerin kendine özgü kullanım alanı olmakla beraber, plastik üretimindeki teknolojinin gelişmesine ve çevre ile ilgili yaptırım kararlarına paralel olarak bir ve/veya bir kaç polimer kullanılarak da daha iyi fiziksel özelliklere sahip plastikler üretilmektedir. Plastik malzemeler içinde günlük yaşamda ve endüstride en çok kullanılanlar düşük yoğunluklu polietilen (DYPE), yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE), polipropilen (PP) polistiren (PS), ve polivinilklorür (PVC) ve polietilen teraftalat (PET)'tir [32].



Şekil 4.1. Plastiklerin kullanım alanlarına göre dağılımları

4.2. Plastik Atıklar

Son yıllarda pek çok ülkede bir yandan plastik atıkların oluşturduğu çevre kirliliği ortadan kaldırılmaya çalışılırken diğer yandan ele geçen atıkların değerlendirilerek ekonomiye katkı sağlanması hedeflenmektedir. Yeraltında depolama, yakma ve tekrar işleyerek değerlendirmedeki problemler, plastik atıkların kimyasal yöntemlerle enerji ve kimyasal hammaddelere dönüştürülmesini zorunlu kılmaya başlamıştır.

Plastikler, kimyasal yapıları itibariyle çok zor bozunup, parçalanabildiklerinden dolayı atıldıkları çevrede meydana getirdikleri olumsuzlukları uzun süre sürdürebilmektedirler. Plastik atıkların çevreye olan etkilerinin önlenmesinde izlenebilecek ilk yol yeraltında depolanmalarıdır.

Fakat bu atıkların büyük hacimler kaplamasının yanı sıra, depolanabilecek alanların her geçen gün azalması sonucu yeraltında depolamadan vazgeçilmektedir. Bu işlemin bir başka dezavantajı da maliyetinin yüksek olmasıdır [33]. Ayrıca, kullanım süresini dolduran plastikler, açık alanlarda biriktirildiklerinde 35–40 yıl gibi uzun süreli çevre kirliliklerini oluştururlar.

Gerek çevre gerekse de enerji ve hammadde yönünden plastik atıkların gaz ve sıvı yakıtlar ile petrokimyasal hammaddelere dönüştürülmesi bir alternatif olarak görülmekte ve batı ülkeleri tarafından bu konuda yoğun çalışmalar başlatılmış bulunmaktadır. Uygulanan proseslerin ya da izlenecek yolların başında hidroliz, gazlaştırma, hidrojenleme ve piroliz yöntemleri gelmektedir. Özellikle hidrojenleme ve piroliz, üzerinde en çok durulan yöntemlerdir [33]. Çizelge 4.1’de en çok kullanılan plastiklerin ilk kullanım alanları ve geri kazanıldıktan sonra kullanılabilecekleri alanlar özetlenmiştir [34]. Plastik atıklar, endüstriyel ve şehirsal atıklar olmak üzere iki başlık altında toplanabilir.

4.2.1. Endüstriyel plastik atıklar

Endüstriyel plastik atıklar, plastik fabrikaları ve imalathanelerindeki üretimler sonucu oluşur. Toplam üretimin %10’u civarındadır ve genel olarak az kirlilik içerirler. Peletleme ve kalıplama teknolojileri ile geri kazanılan ürünler düşük mekanik kalite ve renk özelliğine sahiptirler. Plastik atıklar heterojen ve karışık reçinelerden oluştuklarında bu yöntemler uygun değildir. Bu durumda atık plastiklerden kimyasal geri kazanım olarak tarif edilen termal parçalanma ile polimerin monomeri veya çeşitli kimyasal maddeler elde edilir [35].

4.2.2. Şehirsal endüstriyel atıklar

Şehirsal plastik atıklar kullanım sonrası oluşan kentsel katı atıkların (ev süpermarketler, alışveriş merkezleri v.b) bir kısmını oluştururlar. Kentsel atıkla içinde plastiklerden başka kağıt, metal, cam, inşaat, tarım, tekstil vs atıkları gibi atıklarda bulunmaktadır. Katı atıklar içinde plastikler gerek ağırlık olarak (yaklaşık %7) gerekse hacim olarak önemli bir yer tutmaktadır. Toplam atık

içinde plastik atıkların diğer atıklardan ve birbirinden ayrılması ile geri kazanımı önemli problemlerinden birisidir. Şehirsel atıkların başlıca bileşenleri PE, PS, PP, PET ve PVC'dir. Günümüzde plastik atıkların ayrılmasında; polimerlerin yoğunluk farkından yararlanılan, ıslak ayırma prosesleri kullanılmaktadır [36].

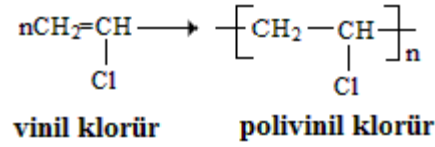
Çizelge 4.1. Plastik malzemelerin birincil ve ikincil kullanım alanları [34]

Plastiğin Uluslararası Kodu	Plastiğin Adı	Plastiğin Kısa Tanımı	Plastiğin İlk Kullanım Alanı	Geri Kazanılan Plastiğin Potansiyel Kullanım Alanı
	Polietilen teraftalat (PET)	Saydam ve tok elyaf olarak kullanılabilir.	İçecek ambalajı, uyku tulumları ve yastıklar için elyaf olarak	Çok katmanlı şişeler, deterjan şişeleri, saydam filmler ya da elyaf olarak
	Yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE)	En çok kullanılan plastiklerdendir. Genelde siyah ya da beyazdır.	Alışveriş poşetleri, buzdolabı poşetleri, temizlik malzemeleri ambalajı olarak	Deterjan şişeleri, taşıma kasaları, atık toplama bidonları ve borularda
	Plastikleştirici içermeyen polivinil klorür (UPVC)	Sert ve rijit bir plastiktir. Saydam da olabilir.	Boru veya boru parçaları olarak	Deterjan şişeleri, yer karoları, boru parçalarında
	Plastikleştirici içeren polivinil klorür (PPVC)	Esnek, elastik ve saydam bir plastiktir.	Sulama hortumları, ayakkabı tabanı, kan ve serum torbalarının bağlantılarında	Çok katmanlı hortumlar, endüstriyel yer kaplamalarında
	Düşük yoğunluklu polietilen (DYPE)	Yumuşak ve esnek bir plastiktir.	Çeşitli şişe ve kapların kapakları, sanayi torbalarında file olarak	Çöp torbaları, inşaat örtülerinde
	Polipropilen (PP)	Sert aynı zamanda esnek bir plastiktir.	Dondurma kapları, çeşitli ambalaj kaplarında	Çöp bidonları ve karayolu işaret araçlarında
	Polistiren (PS)	Rijit ve kırılgan bir plastiktir. Saydam veya camsı olabilir.	Çeşitli gıda kapları, şeffaf bardaklar ve kapaklarında	Elbise askılarında, ofis araç-gereçlerinde, CD kutularında
Diğer	Akrilikler ve naylonlar dahil diğer plastikleri kapsar.			

4.3. Plastik Atıklar PVC ve PET

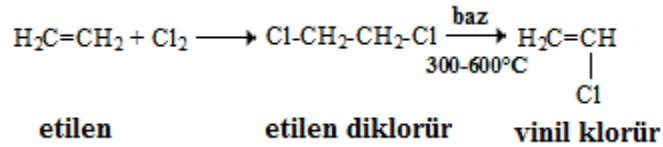
4.3.1. Polivinil klorür (PVC)

Polivinil klorür, Şekil 4.2’de verilen tepkimeyle vinil klorür monomerinden elde edilen önemli bir ticari polimerdir. Vinil klorür polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu (s-PVC), emülsiyon polimerizasyonu (e-PVC) veya yığın polimerizasyonu (m-PVC) teknikleri ile yapılır [37].



Şekil 4.2. Vinil klorür ve Polivinil klorür

Monomer olan vinil klorür, tuzun elektrolizinden elde edilen klor ile petrokimya tesislerinden sağlanan etilen arasındaki tepkimeyle üretilir.



Şekil 4.3. Vinil klorürün eldesi

PVC üretildiği haliyle işlemeye yatkın bir polimer değildir; içerisine ısı stabilizatörler, dolgu maddeleri, alevlenmeyi önleyici, renklendirici, plastikleştirici vb. katkı maddeleri katıldıktan sonra şekillendirilirler [37].

Plastikleştiriciler, PVC açısından en önemli katkı maddeleridir. Farklı miktarda plastikleştirici kullanılarak yumuşatılan polimer, değişik malzemelerin yapımında kullanılır. Bu nedenle PVC ürünlerinin özellikleri, mol kütlesi ve üretim tekniği yanında içindeki plastikleştirici miktarına da yakından bağlıdır.

Uygulamada sert PVC ve yumuşak PVC (plastikleştirici katılmış) şeklinde iki gruba ayrılır. PVC daha çok sert haliyle tkutilmektedir [37].

PVC'nin şekillendirilmesinde kullanılan en yaygın yöntemler ekstruzyon, enjeksiyon, vakum şekillendirme, dönerek kalıplama yöntemleridir. Isıl bozunmaya yatkın olduğu için ısı stabilizatörleri katılarak şekillendirilirler. Ekstruzyonla şekillendirme sıcaklığı 150-190  C arasında, enjeksiyonla şekillendirmede kalıp sıcaklığı 170-210  C arasında değişir [37].

PVC, kimyasal direnci iyi sayılabilecek bir polimerdir ve orta derişimdeki asit ve bazlardan, yağlardan, tuz çözeltilerinde etkilenmez. Ancak alkollere, eterlere, esterlere, aromatik hidrokarbonlara, kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklı değildir. Plastikleştirici katılmış polimerin kimyasal direnci daha da azalır [37].



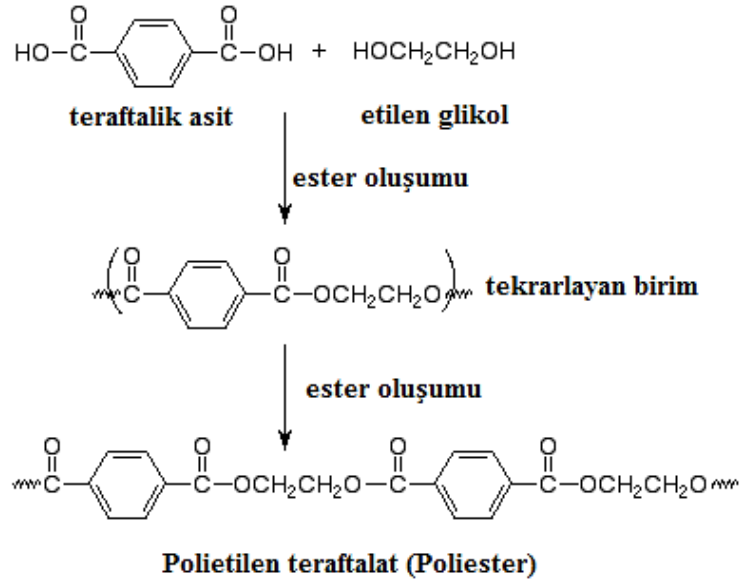
şekil 4.4. PVC'nin kullanım alanları

Sert PVC'nin kullanım sıcaklığı -5 ile 60  C arasındadır. Bu polimerden; atık su boruları, ızgara, oluk, su tesisatı parçaları, pencere çerçeveleri ve kasaları, basınç boruları, havalandırma boruları, vantilatör, yağ ve içecek kapları gibi malzemeler yapılır [30].

Yumuşak PVC'nin kullanım sıcaklığı, içerisine katılan plastikleştirici miktarına bağlı olarak -50 ile 60  C arasında değişir. Yumuşak PVC; priz, oyuncak, fiş, boru, el çantası, conta, yapışkan film, top, büro gereçleri, kırtasiye malzemeleri, hortum yapımında ayrıca ısı ve ses izolasyonu, kablo kılıflaması ve kaplama amacıyla kullanılır [37].

4.3.2. Polietilen tereftalat (PET)

Dünyadaki plastik üretiminin %18'ini oluşturan polietilen tereftalat, polyster ailesine ait termoplastik bir malzemedir. Polietilen ve polipropilenden sonra üçüncü sırada yer almaktadır. Gündelik hayatta en çok kullanılan, plastiklerin başında gelmektedir. En önemli ticari poliester olan PET, ilk kez 1944 yılında piyasaya sürülmüştür. Yinelenen biriminde hem etilen grubu hem de tereftalat grubu içerdiği için polietilen tereftalat adını alan PET etilen glikol ve tereftalik asidin reaksiyonu sonucu oluşmaktadır [37].



Şekil 4.5. Polietilen tereftalat'ın eldesi

Polietilen tereftalat polardır. Polar olduğundan moleküller arası çekim kuvveti büyüktür. Molekülleri lineerdir. Darbeye karşı dayanıklılığı azdır. Yumuşamaya başladığı sıcaklık aşağı yukarı 70-80°C arasındadır. Kristal haldeyken 140°C'nin üzerine de çıkabilir. Erime noktası, kristalizasyon derecesi ve polimerisasyon derecesine bağlı olarak 235-260°C arasındadır. PET'in kolay işlenebilir olması, kırılman olmaması, dayanıklı olması, içindeki sıvıya koku vermemesi ve hafif olması en önemli özellikleri arasında yer almaktadır. Ayrıca şeffaf olması nedeniyle gıda sektöründe tercih edilmektedir. PET'in yapısında fonksiyonel gruplar yoktur ve parçalanması zordur. PET'in en önemli kullanım

avantajı geri dönüşebilir olmasıdır. Diğer plastik malzemelerden farklı olarak polimer zincirleri, sonraki kullanımlar için eski halini almış durumdadır. PET'in çekme, gerilme ve kopma direnci çok yüksektir. Kullanım sıcaklık aralığı -50 ile 150 °C arasındadır. PET; cam elyafı, karbon elyafı, asbest, bor elyafı ile desteklendiğinde üstün özelliklere sahip malzemeler elde edilebilmektedir [38].

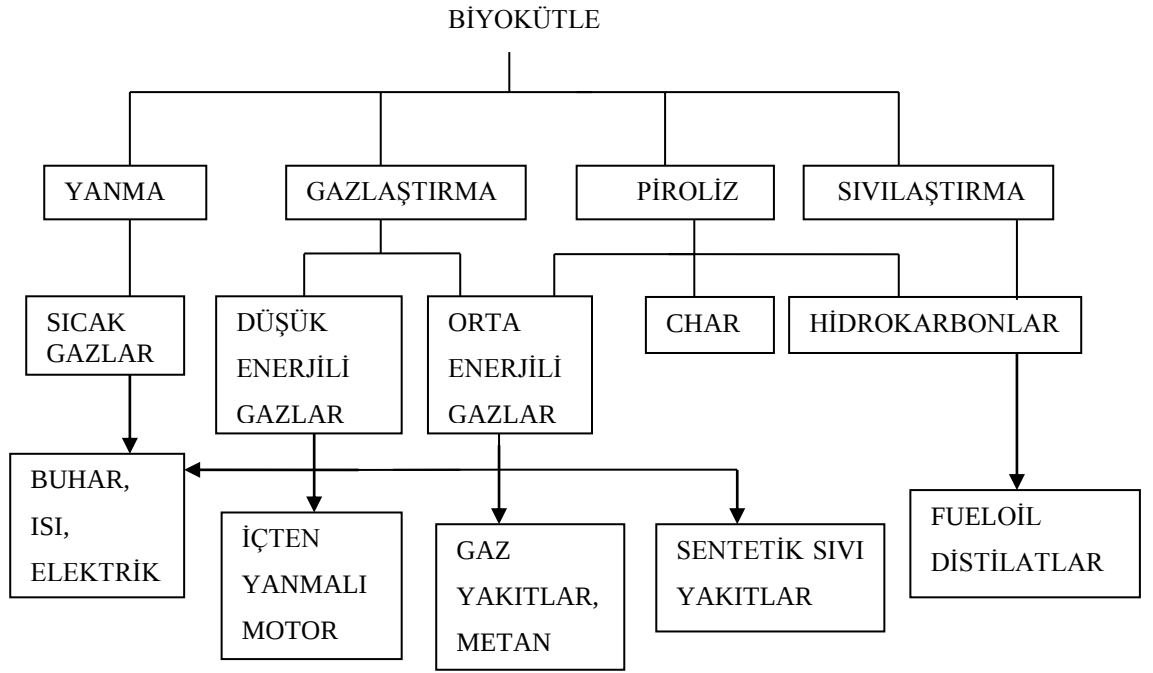
2010 yılı istatistiklerine göre 218.000 ton PET ithal edilmiş olup, 150.000 ton üretilmiştir. İthal edilen 218.000 ton'un %28'i tekstil sektöründe, kalan %72'si PET şişe üretiminde kullanılmıştır. PET, toplam plastik atıkların %5' ini oluşturmaktadır. Bu miktarın ancak %10' u gerçek anlamda fiilen toplanıp geri dönüşüm tesislerinde yeniden kazanılmaktadır [39].



Şekil 4.6. PET'in kullanım alanları

5. TERMOKİMYASAL DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ

Biyokütlenin, enerjiye dönüşümünde katı, sıvı ve gaz yakıtlar elde etmek için çeşitli teknolojiler kullanılmaktadır. Biyoetanol, biyogaz, biyodizel gibi yakıtların yanı sıra; gübre, hidrojen, metan ve odun briketi gibi birçok yakıt türü sayılabilir. Biyokütle kaynakları, kullanılan çevrim yöntemleri, bu yöntemlerle elde edilen yakıtlar ile uygulama alanları Şekil 5.1’de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Biyokütleye uygulanan termokimyasal süreçler ve elde edilen ürünler [40].

Dönüşüm süreçlerini özellikle biyokütlenin miktarı ve türü, istenilen enerji şekli, çevresel standartlar, ekonomik koşullar ve uygulanan projenin özellikleri etkilemektedir. Pek çok durumda istenen enerji şeklini öncelikle uygulanan süreç ve ardından seçilen biyokütlenin türü ve miktarı belirlemektedir. Biyokütle üç ana ürüne dönüştürülebilir. Bunlar; güç/ısı üretimi, yakıt ve yararlı kimyasallardır. Biyokütleden enerji elde etmek için termokimyasal ve biyokimyasal yöntemler olmak üzere iki temel süreç (proses) bulunmaktadır. Kimyasal yöntemler ise biyokütleden enerji elde etmek için üçüncü bir yöntemdir [40].

5.1. Yanma

Yanma işlemi, biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesinde kullanılan ve binlerce yıldır uygulanan en eski yöntemlerden birisidir. Yanma biyokütle enerjisini ısı, mekanik güç veya elektriğe dönüştürmede kullanılır. Net dönüştürme verimleri %20-40 arasında değişmektedir [41].

Biyokütlenin hava ile yanması sonucunda, biyokütlerde depolanmış olan kimyasal enerjiden soba, fırın, kazan, buhar türbini, turbo-jeneratörü gibi çok farklı ekipmanlarda ısı, mekanik güç ve elektrik üretimi gibi çok geniş alanlarda faydalanılmaktadır. Biyokütlenin yanması, 800-1000 °C civarlarında sıcak bir gazın açığa çıkmasına neden olmaktadır. Nem içeriği %50'den az olan, önceden bir kurutma işlemi uygulanmamış biyokütle türleri pratik uygulamalarda yanma için; yüksek nem içeren biyokütle türleri ise biyokimyasal yöntemler için daha uygun olmaktadır.

Endüstride küçük ve büyük ölçekli yanma tesislerinde 100-3000 MW enerji üretimi yapılmaktadır. Yüksek verimlilik sağladığı için biyokütle ile kömürün birlikte yakıldığı (co-combustion) tesisler ise oldukça ilgi çekici uygulamalardır. Biyokütlenin yakılmasıyla güç üretim tesislerinde verim % 20-40 arasında değişmektedir. Biyokütle ile kömürün birlikte yakılmasıyla, daha yüksek dönüşüm elde edilmektedir [40].

5.2. Gazlaştırma

Gazlaştırma; karbonlu maddelerin tümünün bir yakıt gazına tamamen dönüştürülmesi için katı yakıtın sınırlı miktarda oksijen veya hava ile tepkimeye girdiği bir yüksek sıcaklık (800-900 °C) sürecidir [42].

Gazlaştırma işlemi, düşük verimli enerji gazlarının oluşturulduğu hava gazlaştırma, sentez gazının (CO_2 ve H_2) olduğu O_2 gazlaştırma, sentetik doğalgaz için kullanılan hidrojen gazlaştırma olmak üzere üç grupta toplanmaktadır. Hava gazlaştırılmasından elde edilen düşük enerjili gazlar ısı ve elektrik üretimi için kullanılır. Sentez gazı ise kimya sanayinde yaygın bir uygulama alanına sahip olup düz ve dallanmış yapıdaki parafin ve olefinlerin,

aromatik hidrokarbonların, metanol, NH₃, H₂ ve asetik asit gibi önemli organik maddelerin sentezinde kullanılmaktadır [43,44].

5.3. Sıvılaştırma

Sıvılaştırma, düşük sıcaklıkta, yüksek basınçta (H₂ veya CO) ve katalizör varlığında gerçekleştirilmektedir. Sıvılaştırma ile yüksek sıvı ürün verimleri elde edilebilmektedir. Hammaddenin kurutulmasına gerek olmayan sıvılaştırmada elde edilen ürün, fiziksel ve kimyasal olarak piroliz sıvı ürünlerinden daha kararlı olup, hidrokarbon üretimi için saflaştırma işlemine ihtiyaç duyulmamaktadır. Sıvılaştırma genellikle yüksek kısmi basınçlı hidrojen ortamında yapılmakta ve piroliz işleminden elde edilen sıvı üründen daha az oksijen içermektedir. Yüksek basıncın maliyeti arttırması ve biyokütleyi besleme zorluğu, kullanılan çözücü, katı ve sıvı ürünün ayrılmasındaki zorluk bu yöntemin olumsuz yönleridir [45].

5.4. Piroliz

Piroliz işlemi, hammaddenin 750 °C sıcaklığa kadar havasız ortamda katı, sıvı ve gaz ürünler elde etmek amacıyla bozundurulması işlemi olarak tanımlanmaktadır. Bu bozunma esnasında hammaddelerin yapısında bağ kopmaları sonunda çok sayıda ve oldukça reaktif radikaller oluşur. Bu radikaller kararlı hale geçmek için bir seri tepkimeye girerek gaz, sıvı ve katı ürünleri oluştururlar. Meydana gelen katı ürüne char, sıvı ürüne ise katran adı verilmektedir [45].

Piroliz işlemi oldukça karmaşıktır. Ancak bu konuda en çok kabul gören kurama göre öncelikle birincil uçucular oluşur. Bu buharların özellikleri ısıtma hızına göre değişim gösterir. Daha sonra bu birincil buharlar yüksek sıcaklıkta ikincil reaksiyonların oluşması için yeterli sürede bekletilirse katrana ve gaz ürünlere dönüşürler. Katran ve gaz ürünlerin özellikleri sıcaklığın ve zamanın fonksiyonudur. Örneğin, biyokütle veya diğer atıklara 500 °C’de piroliz işlemi uygulandığında, bu sıcaklıkta atomlar arasındaki bağlar titreşerek gelişigüzel yerleşirler. Bu şekilde oluşan ürünler oda sıcaklığına veya daha düşük sıcaklıklara

soğutulduğunda gaz ürün (karbon atom sayısı<4), sıvı ürün (karbon atom sayısı<20) ve katı ürün (uzun karbon zincirleri) olmak üzere üç farklı fazda toplanabilirler. Piroliz işlemi sonucunda katı, sıvı ve gaz ürünlerin dışında ayrıca bazı kimyasallar ve su da oluşmaktadır. Piroliz ürünleri; güç santrallerinde, rafinerilerde, gaz türbinlerinde ve dizel motorlarında yapay yakıt olarak, güç istasyonlarında ve buhar kazanlarında katı-sıvı karışımı halinde yakıt olarak, demir çelik endüstrisinde kok kömürü olarak kullanılabilirler [45].

5.4.1. Pirolizi etkileyen parametreler

Piroliz ürün dağılımını ve kalitesini piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, parçacık boyutu, piroliz ortamı, reaktör geometrisi, hammaddenin cinsi ve özellikleri, basınç, katalizör gibi parametreler etkilemektedir. Aşağıda pirolizi etkileyen başlıca parametreler verilmiştir.

Sıcaklık: Piroliz sıcaklığı uçucu maddenin miktar ve bileşimini etkileyen önemli bir parametredir. Kömür, bitümlü şist ve katranlı kum yavaşça ısıtıldığında; uçucu maddenin ortaya çıkışı 350–400 °C de maksimuma ulaştıktan sonra, 500 °C civarında düşmektedir. Buna aktif “ısı (termal) bozunma safhası” denilmektedir. Pirolizin başlıca üç safhası vardır. 1. safha 100-300 °C arasındadır. Uçucu maddenin çıkışı çok fazla olmayıp, genellikle karbonoksitler ve su oluşmaktadır. Bozunmanın ikinci evresini oluşturan aktif safhada bütün uçucu maddenin % 75’i açığa çıkmaktadır. Üçüncü kademede ise genellikle kömür için geçerlidir. Burada char oluşumuyla birlikte ikinci bir gazlaştırma meydana gelmekte ve bunu takiben yoğunlaşmayan gazlardan özellikle hidrojen oluşmaktadır. Pirolizin bütün safhalarında ve özellikle yüksek sıcaklıkta birincil uçucu ürünlerle, ikincil parçalanma reaksiyonları ve char’dan meydana gelen gazlaşma reaksiyonları sonucu oluşacak ürünlerin ayırt edilebilmesi önem taşımaktadır [45].

Isıtma hızı: Pirolizde ürün dağılımını ve kimyasal yapıyı etkileyen önemli bir parametre de ısıtma hızıdır. Organik bir maddenin pirolizinin yavaş veya hızlı olduğuna; varılacak son piroliz sıcaklığına karakteristik reaksiyon süresinden daha

abuk veya daha az bir sürede varılıp, varılmayacağına göre karar verilmektedir. Bir organik maddenin termal bozundurulmasının reaksiyona girmeden kalan madde miktarına göre, birinci mertebeden reaksiyon olarak tanımlandığı bilinmektedir. Bütün maddenin düzgün bir şekilde birinci mertebeden bozunması olarak temsil edildiğı bir piroliz süreci, kompleks organik maddelerin piroliz reaksiyonları için de düşünülmektedir. Bu esnada uçucu verimi hızının kalan uçucu maddeyle orantılı olduğı varsayılmaktadır. Birinci mertebeden bir reaksiyon Eşitlik 4.1’de gösterilmiştir.

$$\frac{dV}{dT} = k(V_x - V) \quad (5.1)$$

V: Burada kalan uçucu madde

V_x: Uzun bir reaksiyon süresinden sonra salınan uçucu madde miktarı

En basit modelde hız sabiti (k) Arrhenius ifadesi ile Eşitlik 5.2’de gösterilmiştir:

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (5.2)$$

Burada;

A: Frekans faktörü

E: Aktivasyon enerjisidir.

Bu ifade karakteristik reaksiyon süresi kavramına uygunluk sağlamaktadır. Herhangi bir reaksiyonun karakteristik reaksiyon süresi t_R ile karakteristik ısıtma süresi ise t_H olarak gösterilmektedir. Reaksiyon t_H>t_R ise yavaş , t_H<t_R ise hızlı olarak değerlendirilmektedir [46].

Parçacık boyutu: Parçacık boyutunun artması ile pirolizle oluşan uçucuların gaz atmosferine geçiş yolu uzamaktadır. Başka bir ifade ile, kötü transferi sınırlaması söz konusu olmaktadır. Bu nedenle, uçucular yüzeyle daha uzun süre temas etmekte ve ikincil reaksiyonların oluşmasına neden olmaktadır. Bunlar, uçucuların çeşitli yüzey etkileşimi sonucu koklaşma reaksiyonlarına girip, yeniden polimerize olmaları veya sıcak katı yüzeylerde çeşitli parçalanma reaksiyonlarına uğramalarıdır. Koklaşma tüm piroliz verimini düşürürken, yüzeyde parçalanma reaksiyonları sıvı verimini azaltıp, gaz verimini arttırma yönünde etki etmektedir. Ayrıca piroliz ortamında sürükleyici gaz kullanarak kötü transferi sınırlamasını ortadan kaldırmak mümkündür [47].

Piroliz ortamı: Ürün dağılımı ve yapısını etkileyen diğer bir parametre de pirolizin gerçekleştiği ortamdır. Piroliz, normal, sürükleyici gaz (N_2 , He gibi), hidrojen (hidropiroliz) ve su buharı gibi ortamlarda gerçekleştirilebilmektedir. Sürükleyici gaz olarak N_2 , He gibi gazlar kullanılmaktadır. Sürükleyici gaz, piroliz sırasında meydana gelen piroliz buharlarını hızlı bir şekilde ısıtılma, parçalanma, polimerleşme ve yoğunlaşma gibi ikincil reaksiyonlara girmeden uzaklaştırmakta ve sıvı ürün veriminde artış sağlamaktadır. Pirolizin hidrojen atmosferinde yapılmasına “hidropiroliz” denilmektedir. Hidrojen, birincil uçucularla ve bozunan organik maddeyle katı üründen daha hızla reaksiyona girerek, uçucu madde miktarını arttırmakta ve ortamdaki serbest radikalleri kararlı hale getirerek, ikincil reaksiyonların oluşumunu engellemektedir [46].

Basınç: Basınç, uçucu madde verimini etkiler ve yüksek basınç ile tepkimede kalma süresi azalır. Yüksek basınç parçalanma reaksiyonlarını hızlandırarak, hafif hidrokarbon gazlarının artmasına neden olmakta, düşük basınçlarda ise katran ve hafif yağların verimlerinin daha fazla olmasına neden olmaktadır [46].

Katalizör: Hızlı pirolizden elde edilen ürünler, katalizörlerle daha yararlı ürünlere (kimyasal ürünlere ve yakıtlara) dönüştürülebilmektedir. Zeolit katalizörleri varlığında piroliz buharları katalitik olarak parçalandığında, benzin ve dizel yakıt kaynama aralığında aromatik ve diğer hidrokarbon ürünleri elde edilmektedir. HZSM-5, ZSM-5, H-Y, alumina-silika gibi katalizörle kullanılabilir. Katalizörün yüzey alanı, gözenek genişliği ve asitliliği katalizi etkileyen önemli parametrelerdir [48].

5.4.2. Piroliz yöntemleri

Piroliz işlemleri yavaş piroliz ve hızlı-ani piroliz olmak üzere iki başlıkta toplanır. Bu iki yöntem, ürün verimleri ve bileşimleri bakımından birbirinden farklıdır. Kalma süresinin uzun olduğu yavaş ısıtma hızlarında uygulanan pirolizde, katı ürün verimi maksimum düzeydedir. Düşük sıcaklıklarda ısıtma

hızının ürün dağılımı ve bileşiminde oldukça önemli bir etkisi varken; yüksek sıcaklıklarda önemli bir etkisi yoktur. Isıtma hızı sadece düşük sıcaklıklarda önemlidir. Çünkü yüksek sıcaklıklarda ürün dağılımı ve bileşimi benzer bir eğilim göstermektedir. Yüksek ısıtma hızlarında yüksek sıvı ve gaz ürün elde edilmektedir [49].

Yüksek miktarda sıvı ürün elde edilmek istendiğinde ise, yüksek ısıtma hızında çalışılmalıdır [45].

Hızlı piroliz, biyokütleden sıvı ürün veriminin yüksek olması amaçlandığında kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemin uygulanması için gerekli koşullar:

- (1) çok yüksek ısıtma hızları ($>1000^{\circ}\text{C}/\text{dakika}$),
- (2) öğütülmüş biyokütle (parçacık boyutu $<1\text{mm}$),
- (3) iyi bir sıcaklık kontrolü (500°C),
- (4) piroliz buharlarının hızlıca soğutulmasıdır.

Bu yöntem ile elde edilen sıvı ürünler yüksek oranlarda oksijenli bileşikler ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar içerirler. Bu nedenle sıvı ürünlerin yakıt olarak kullanılmalarından önce karakterize edilmeleri ve kalitelerinin artırılması gerekir [49].

5.4.3. Pirolizden elde edilen ürünler

Piroliz sonucu elde edilen ürünler katı (char), sıvı (katran) ve gaz olmak üzere üç ana başlıkta toplanmaktadırlar.

Katı ürün: Hammaddelerin pirolizi ile katı ürün üretimi (char) amaçlandığında lignin içeriği yüksek hammaddeler ve ortalama piroliz sıcaklıkları tercih edilir. Pirolizin oksijensiz ortamda gerçekleştirilmesi ürün kalitesi açısından önemlidir. Katı ürün yavaş piroliz yoluyla günler ya da saatler süren reaksiyonlarla elde edilebilmektedir. Ürünün ısı değeri $22\text{-}28\text{ MJ/kg}$ ve kül içeriği ise kullanılan hammaddeye bağlı olarak $\%2\text{-}20$ arasında değişmektedir. Hızlı veya flash piroliz işlemlerinde çok yüksek ısıtma hızlarında çok düşük katı ürün verimi elde edilmektedir. Katı ürün tek başına yakıt olarak kullanılabildiği gibi sıvı ürün

ve/veya su ile karıştırılarak da kullanılabilir. Kül içeriklerinin fosil katı yakıtlara göre düşük olması ve yakıldıklarında atmosfere ek CO₂ gibi zararlı gazların salınımının olmaması katı ürünlerin avantajları arasındadır. Katı ürünlerin bir başka kullanım şekilleri de karbon içeriklerinin yüksekliği nedeniyle doğrudan veya bir aktifleşme basamağının ardından aktif karbon olarak değerlendirilmesidir [45].

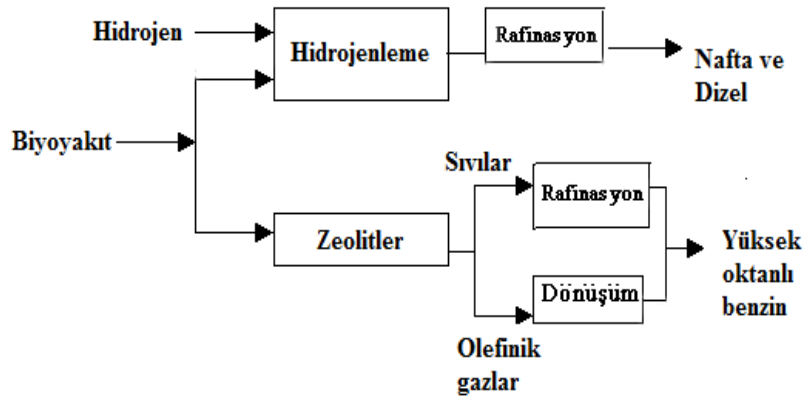
Sıvı ürün: Piroliz sıvısı; su ve piroliz basamakları sonucunda yoğunlaştırılan organik bileşenlerden oluşan bir karışımdır. Piroliz buharlarının oluşumu sırasındaki zaman ve sıcaklık profili, meydana gelecek olan sıvı ürünün bileşimini ve kalitesini etkilemektedir. Yüksek sıcaklıklar organik buharlarda kırılmalara ve daha kısa yapıların oluşumuna neden olmaktadır. Piroliz sıvısı, yapısında bulunan üç anahtar grubun depolimerizasyonu ve parçalanma reaksiyonları sonucu oluşmuş farklı büyüklükteki moleküllerden meydana gelmiştir. Petrol yakıtlarının aksine, piroliz sıvısı genel olarak ağırlıkça 15-20 % gibi yüksek oranda oksijen içermektedir. Bu oksijenin büyük bir kısmı sıvının yapısında bulunan 200'den fazla bileşikten gelmektedir. Bu bileşiklerin oluşumu ise, kullanılan hammaddenin cinsine ve proses koşullarına (sıcaklık, ısıtma hızı ve alıkonma süresi) bağlıdır. Ayrıca, sıvı ürün önemli miktarda su içermektedir. Belirlenen diğer önemli gruplar ise hidroksialdehitler, hidroksiketonlar, şekerler, karboksilik asitler ve fenolik bileşikleridir. Piroliz sonucu elde edilen sıvı ürün, kullanımı, taşınması ve depolanabilmesi gibi özellikleri bakımından oldukça elverişlidir. Bu nedenle elde edilen sıvı ürün birçok alanda kullanılmaktadır. Biyoyakıt, kazanlar (boiler), fırın, modifiye motor ve türbin gibi pek çok uygulamada elektrik ve ısı enerjisi üretimi için dizel ve benzin yerine kullanılabilir [50].

Gaz ürün: Hammaddelerin pirolizinden elde edilen gaz ürün CO, CO₂, H₂, CH₄, ve az miktarlarda C₂H₄, C₂H₆ içerir. Piroliz sonucunda elde edilen gaz ürün genellikle 15-22 MJ/m³ üst ısı değere sahiptir. Genellikle biyokütle kükürt içermediğinden SO_x gibi çevreye zararlı ürünler piroliz sonunda oluşmaz. Gaz ürünün ısı değeri bir biyokütle pirolizinde veya biyorafineri ünitesinde yakıt olarak kullanılmaya yeterlidir. Ayrıca, gazlaştırma sürecinde hammaddenin

kurutulmasında, güç santrallerinde, yakıt hücrelerinde veya gaz yakıtla çalışan motorlarda kullanılabilir [51].

5.4.4. Piroliz ürünlerinin saflaştırılması ve diğer yakıtlarla karşılaştırılması

Piroliz sonucu elde edilen biyo-yakıt, ısı değeri düşük, kararsız ve koroziftir. Bunun iyileştirilmesi (upgrading) için genelde iki yöntem önerilmektedir (Şekil 5.2). Birinci yöntem yüksek basınçta hidrojen ve karbon monoksit ile tepkime veya hidrojen verici bir çözücü kullanarak katalitik hidrojenasyon işlemi yapmaktır. İkinci yöntem ise atmosferik koşullarda, zeolitler kullanılarak, elde edilen sıvı ürünün iyileştirilmesidir [51].



Şekil 5.2. Biyo-yakıtın iyileştirilmesi [53].

Biyokütleden özütlenen ve biyolojik ham petrol olarak adlandırılan özüt ve piroliz sıvı ürününün, yapay yakıt olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesi amacıyla, öncelikle bunların H/C oranlarının ticari yakıtlarla karşılaştırılması gerekmektedir. Farklı yakıt kaynaklarının elementel analizleri sonucu elde edilen H/C oranları ve molar gösterimleri Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Farklı yakıt kaynaklarının ve biyokütlenin H/C oranları [54].

Yakıt Kaynağı	H/C Oranı	Molar Gösterimi
Kömür	0,8	CH _{0,8}
Hampetrol	1,3	CH _{1,3}
Benzin	2,0	CH _{2,0}
Metan	4,0	CH _{4,0}
Biyokütle	1,5 – 2,0	CH _{1,5} – CH _{2,0}

Katı yakıtlarda, H/C oranı arttıkça, yakıt sıvı yakıt özelliğine yaklaşmaktadır. Karbon içeren maddelerin dönüşümü ile gaz ve sıvı yapay yakıtlar elde edilebilmektedir. Bu maddeler içinde en uygun olanları ise kömür ve bitümlü şistlerdir. Bu hammaddelerin bileşimi, uçucu madde ve H/C oranı veriminin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Daha yüksek H/C oranına sahip bir yakıt üretmek için yapılar dönüşümde, ham fosil yakıt; direk, indirekt ve piroliz yoluyla hidrojenlendirilebilir. Direk hidrojenlemede, hammadde buharla reaksiyona sokulmaktadır. H/C oranı arttıkça sıvı ürün verimi artmaktadır [54].

Elde edilen biyolojik ham petrolün ve piroliz katranının ısıl değerleri, bilinen yakıt kaynaklarının ve biyokütle bileşenlerinin ısıl değerleri ile karşılaştırılabilir.

Piroliz sonucu elde edilen ürün yapısının bilinmesi, seçilecek rafinasyon yöntem ve koşulları, son ürün seçimi ve proses ekonomisi konularında yararlı olacaktır. Ayrıca katı ve sıvı ürün yapıları hakkındaki bilgileri kullanarak proses tasarımında özgün ürün seçiciliğine gitmek, çok güç bir işlem olmasına karşın, araştırmacıların amaçları arasında yer almaktadır.

Piroliz örneği içerisinde bulunan organik yapı hakkında doğrudan bilgi elde edebilme olanakları sınırlıdır. Son yıllarda katı hal nükleer manyetik rezonans spektroskopisindeki (NMR) gelişmelerle bu konuda bazı ilerlemeler kaydedilmiştir. Sıvı ürün analizleri açısından molekül ağırlığıyla (MA) orantılı olarak ürün analizinde tanım ve ölçüm güçlükleri söz konusudur. Örnek olarak molekül ağırlığı 400'den daha küçük olan sıvıların kapiler kolon kromatografisi ve kütle spektroskopisi ile analizleri yapılabilir. Molekül ağırlığı 400-450'yi aştığında yaklaşım doğrudan ölçmek yerine, molekül karakterizasyon olarak

gelişmektedir. Yapı içerisindeki aromatik, naftenik ve parafinik karbon oranları kullanılarak ortalama yapı konusunda fikir edinilebilir [48].

Bu amaçla alifatik ve aromatik grupların analizi ^1H (proton) ve ^{13}C NMR yardımıyla gerçekleştirilebilir. NMR sonuçlarının yanısıra, piroliz ürünlerinin belirlenmesinde, elementel analiz, IR ve molekül ağırlıklı dağılımları (sayı ve ağırlık bazında) kullanılmaktadır. Değişik proseslerle piroliz sonucu binlerce organik bileşik elde etmek mümkündür. Bu bileşiklerin yapılarının analiz edilebilmesi için çözünürlük ve polarite gibi değişik bazlarda sınıflandırılarak analiz edilmeleri, ayrıntıya inebilmek açısından gerekli olabilmektedir [48].

5.4.5. Birlikte piroliz (Ko-piroliz)

Oniki Avrupa ülkesinde belediye atıklarının bileşimi incelendiğinde; %65'inin selüloz veya lignin türevli, %15'inin polimer bazlı ve %20'sinin ise inorganik maddelerden oluştuğu saptanmıştır. Biyokütle atıkları gibi polimerik atıklarda çevresel problemlere yol açmaktadır. Bu nedenle, özellikle gelişmiş ülkelerde biyokütle-polimer atıklarının birlikte piroliz yöntemi ile değerlendirilerek; çevre dostu yakıtlara ve değerli kimyasallara dönüştürülmesi günümüzde giderek önem kazanmaktadır [55].

İlk basamakta 400°C 'de biyokütle örneği tümüyle ısıl olarak parçalanmaktadır. Termal (TGA) analiz sonuçları biyokütlenin ister tek başına ister polimerle karıştırılmış olsun, ısıl olarak bağımsız bir şekilde parçalandığını göstermektedir. Ancak biyokütle ve polimerin birlikte pirolizinde bozunma sıcaklığı 400°C 'nin daha altında gerçekleşmektedir. 400°C 'de oluşan katı ürün biyokütlenin pirolizinden kaynaklanmaktadır. 400°C 'de biyokütlenin pirolizinde oluşan alifatik oligomerlerle oksijenli gruplar birleşerek katı ürünü meydana getirmektedir. Yani bu sıcaklıkta oluşan dehidrasyon, dehidrojenasyon ve polimerik reaksiyonlar aromatik karbonlu katıyı oluşturmaktadırlar. Bu nedenle reaksiyon ortamında bulunan katı ürün ortama radikal vermekte ve polimerin ısıl olarak parçalanmasından kaynaklanan (poliolefinik zincirlerin homolitik parçalanması) poliolefin fragmanlarını doyurarak, hafif sıvı ürünlerin verimini yükseltmektedir. Bu nedenle oluşan hafif sıvı ürünlerin yapısında, 2- alkenler

yoğun şekilde gözlenmektedir. Birlikte pirolizden elde edilen sıvı ürün hafif sıvı ürünler (olefinler, parafinler, benzen, toluen, ve ksilen gibi bazı aromatikler) ve ağır sıvı ürünlerden (%80'den fazla yüksek molekül ağırlıklı olefinler, parafinler ile biyokütleden gelen polar bileşikler) oluşmaktadır [55].

6. KULLANILAN BİTKİLER HAKKINDA GENEL BİLGİ

6.1. *Euphorbia rigida*

Biyoyakıt için iyi bir potansiyel kaynak olan *Euphorbia*, dünyanın ılıman iklimli tropikal bölgelerinde yayılan lateksli otlar familyasına dahil küçük ağaççık topluluklarıdır. Pek çok türü kalın ve kuru yerlere alışıktır bitkilerdir. Görünüşte kaktüse benzerler fakat sütlü lateksinden dolayı bunlardan farklıdır. Özellikle tropikal bölgelerde yaklaşık 300 türü rapor edilmiştir [56].

Euphorbia'nın farklı türleri besin ve endüstri bitkilerinin yetiştirilmesine elverişli olmayan verimsiz, çölümsü kıraç ya da yarı kıraç arazilerde yetişmektedir. En çok görüldüğü yerler Kuzey Afrika, Batı Amerika, İtalya, Yunanistan, Kıbrıs, Türkiye ve Japonya'dır.

Dünyada lateks (süt benzeri özsu) üretebilen 2000'den fazla bitki türü olduğu bilinmektedir. Bunlardan 9 tanesi bir veya çok yıllık büyüyen *Euphorbia* olup, bazıları yenilenebilir enerji kaynağı olarak halen dünyada yaygın olarak incelenmektedir. Türkiye'de 80 kadar *Euphorbia* türünün bulunduğu bilinmektedir [57].

Euphorbia, hidrokarbonca zengin lateks içerdiğinden sıvı üretimi için uygun bir potansiyel oluşturmaktadır. *Euphorbia*'dan özütlenen sıvı hidrokarbonlar benzin ve benzer yakıtlara dönüşebildiği gibi belirli kimyasal işlemlerden sonra da petrokimya ve ilaç endüstrisinde kullanılmaktadır [56].

Euphorbia türlerinin her birinin lateks bileşenlerinde yapılan analizler lateks ağırlığının yaklaşık %25-30'unu oluşturan düşük molekül ağırlığına sahip kısmının önemli derecede enerji içerdiğini göstermiştir. Bunların %95'ten fazlasını steroidal triterpenoidler oluşturmakta olup, ısı değeri 9800kcal/kg'dır [58].

Euphorbia türlerinin sütü tahriş edici ve kuvvetli müshil bir etkiye sahiptir. Tohumlarında bulunan yağ da müshil özelliktedir. Bu nedenle eskiden bu bitkilerin sütü veya yağı müshil olarak kullanılırdı. Haricen sütü sigillerde kullanılmaktadır [59].

Tohumlarında koruyucu bir yağ, sütünde reçine, euphorbon, kauçuk, nişasta, tanen, fermentler ve anorganik tuzlar bulunmaktadır [58].

Kauçuk, sabit yağ ya da karbonhidrat içeriklerin dolaylı *euphorbia* ailesinin pek çok türü büyük ekonomik öneme sahiptir. Buna ek olarak bu aile geniş kimyasal içeriğe sahiptir. Toksik özelliklerinden sorumlu ana bileşenleri lektinler ve diterpen esterlerdir [58].

Dünya üzerinde coğrafi olarak çok değişik bölgelerde yetişmekte olan *Euphorbia* türleri, *Euphorbia tirucalli*'den *Euphorbia lathyris*'e kadar uzanmaktadır. *Euphorbia tirucalli*, tropik çöl arazilerinde suya gereksinimi olamadan kendiliğinden yetişmektedir. *Euphorbia lathyris* ise Kuzey Amerika da yetiştirilmektedir.

Euphorbia rigida bir ya da iki yıllık belirgin mavimsi-yeşil bir bitkidir. Odunsu depo kökten, 3-4 cm'li dar mızrak şeklinde sık yapraklar ise gövdedendir. Gövde yaprakları 2-7x0.5-1.7 cm büyüklükte, kalın ve etli meyveleri ovoid-konik üç köşeli 6-7 mm çapında seyrek papillidir. Çiçeklenme zamanı Mart-Ağustos ayları arasında olup deniz seviyesi ile 2000 m yükseklikler arasında yetişmektedir [60].



Şekil 6.1. *Euphorbia rigida* bitkisi genel görünümü

6.2. Fındık

Fındık, huşgiller (Betulaceae) familyasından *Corylus* cinsini oluşturan çalı ve ağaç türlerinin ortak adıdır. Kuzey yarımkürenin ılıman bölgelerinde yetişen, çalimsı veya alçak boylu, tek evcikli, erkek ve dişi çiçek ayrı ağaçta, ayrı yerlerde olan bitkilerdir. Basit, yuvarlak yaprakların kenarları çift dişli, ucu sivridir. Çiçekler yapraklardan hemen önce ilkbaharda açar [61].

Fındık ağacı türlere bağlı olarak çalı formunda olduğu gibi, 15-20 m'ye kadar da boylanır. Kültür çeşitlerinin çoğu 3-4 m boyundadırlar. Bununla beraber bazı memleketlerdeki tek gövdeli ağaç şeklinde yetiştirilir. Fındık ağacının kökleri fazla derinlere gitmez. Kazık kök yoktur. Kışın yaprağını dökerler. Fındık çeşitlerinin çoğu kendine kısırdır. Yani yabancı dölleme ile daha iyi verim alınır. Fındık bir yıl dinlenir, bir yıl meyve verir. Buna periyozite denir. Fındığın 15 kadar türü varsa da, meyvecilik bakımından önemli olan ve iktisadi olarak kültürü yapılan türler *C. avellana* (Adi fındık) *C. colurna* (Türk fındığı), ve *C. maxima* (Lambert fındığı) dır. Yabani fındık türleri Kuzey Yarımkürenin ılıman iklim kuşağında Japonya'dan Kuzey Amerika'ya kadar görülmesine rağmen kültür fındıklarının ana vatanını Karadeniz kıyılarının doğu kısmı teşkil eder.

Kabuklu fındık 1,5-2,5 cm uzunluğunda olup, iç verimi ortalama % 50 civarındadır. Fındık ağacı nemli, ılımlı iklim bitkisidir. Yurdumuzda başlıca fındık yetiştirilen alanlar, ekolojik şartlar bakımından en elverişli alanlar Karadeniz kıyılarıdır. Bu kıyıda fındık ziraati vadileri takiben kıyıda içerlere doğru en çok 60 km kadar genişlediği gibi, kıyıda 750 metre yüksekliğe çıkar. Fındık bitkisi ve kabuğu Şekil 6.2'de görülmektedir.

İç fındığın bileşiminde ortalama olarak % 4'ü su, % 65,4'ü yağ, % 15,6 protein, % 2,6 selüloz, % 0,98 azotsuz ekstrakt maddeler ve % 1,55 kül vardır. Yağ ve proteinler bakımından önemli bir besin maddesidir. Fındık, vitamin bakımından da iyi bir kaynaktır. En fazla B vitamini bulunur. 100 gram iç fındıkta 0,54 mg B vitamini, ayrıca az miktarda A ve C vitaminleri de vardır. Külünde % 0,29 Ca, %35 P ve % 0,0041 Fe bulunur. Zengin bir besin maddesi olan fındığın 1000 gramı 725 kalori sağlar. Fındık meyvesi, yemiş olarak büyük miktarda tüketildiği gibi, pastacılıkta, helvacılıkta, tatlıcılıkta ve özellikle çikolata

endüstrisinde de geniş ölçüde kullanılır. Kabuğundan yakacak olarak istifade edilir. Fındık yağı eczacılıkta ve kokuculukta da kullanılır [61].

Fındık bademden sonra dünyada en yaygın yetiştiriciliği yapılan sert kabuklu meyvedir. Dünyada fındık tüketiminin tamamına yakın kısmı (% 91), Avrupa Birliği ve diğer Avrupa ülkeleri tarafından gerçekleştirilmekte ve büyük ölçüde (% 80'i) çikolata ve şekerleme sanayinde ham madde olarak kullanılmaktadır. Fındık üretimi bakımından, Dünya'da ilk sırayı Türkiye almaktadır. Amerikan Tarım Bakanlığı verilerine göre Dünya fındık ihracatı 2000-2008 döneminde ortalama 540 bin ton (kabuklu fındık cinsinden) olup, bunun % 85'ini Türkiye gerçekleştirmiştir. Türkiye'de yetiştigi yerler Doğu Karadeniz bölgesi (Ordu, Trabzon, Giresun); Zonguldak ve Bolu'dur. Diğer önemli fındık ihracatçısı ülkeler İtalya, Almanya (re-export), ABD ve İspanya'dır.



Şekil 6.2. Dünya fındık üretiminin ülkelere göre dağılımı, 2008

¹Türkiye, ²İtalya, ³Amerika, ⁴İspanya, ⁵Diğer

Fındık bitkisinin ağırlıkça %40-60'ının kabuk olduğu bilinmektedir. Türkiye'nin 2009 yılı fındık üretiminin 500 bin ton olduğu göz önüne alınırsa sadece 2009 yılında ortalama 250 bin ton fındık kabuğu tarımsal atık açığa çıkmıştır. Bu kadar büyük bir potansiyel kaynağın sadece yakılarak değerlendirilmeye çalışılması büyük bir enerji israfıdır. Bu nedenle fındık kabuğunun termokimyasal yöntemler kullanılarak değerlendirilmesine yönelik yapılan çalışmalar önem kazanmaktadır [61].



Şekil 6.3. Fındık bitkisi ve kabukları genel görünümü

6.3. Ayçiçeği

Ayçiçeği (*Helianthus annuus*), papatyagiller (Asteraceae) familyasından çekirdekleri ve yağı için yetiştirilen sarı çiçekli bir tarım bitkisidir [30].

Ayçiçeği tohumu Türkiye'ye ilk olarak 1924-1928 yılları arasında Bulgaristan ve Romanya'dan gelen göçmenler tarafından getirilmiş, göçmenlerin yerleşme yeri olan Trakya'da ev bahçelerinde süs bitkisi olarak ekilmiş, daha sonra ve 1933'de kurulan ilk hidrolik presle köylüye değişme (tohuma karşı yağ) yöntemiyle yağ çıkarılmaya başlanmıştır. İkinci Dünya Savaşı sırasında yaklaşık 1944'de ilk olarak Almanya'ya 45 ton ayçiçek tohumu ihraç edilmiş bu durum ekimi teşvik etmiş ve 1955 yıllarına kadar yılda 40.000 tona kadar ihracat yapılmıştır. 1950 yıllarında Trakya'ya iyice yayılmış olan ayçiçeği ekimi bu tarihten sonra Marmara'ya, daha sonra az olmakla birlikte İç Anadolu ve Karadeniz bölgelerine de yayılmıştır [62].

Ayçiçeği, yetişme periyodu boyunca 100-150 gündür. Derin ve kazık kök sistemine sahip olması nedeniyle, kuraklığa dayanımı fazladır. Her türlü toprakta yetişmesine rağmen, iyi drenajlı, pH (6,5 - 7,5) 'a sahip ve su tutması yüksek toprakları daha fazla sever. Taban suyu yüksek, asitli topraklardan hoşlanmaz.

Tuzluluğa dayanması ortadır. Ayçiçeğinin çimlenmesi için en az toprak sıcaklığı 8-10 °C olmalıdır. Bu nedenle genelde Nisan ayı başı-Mayıs ortası arasında ekimi yapılır. Erken ekim, verimi önemli ölçüde arttırır. Ayçiçeği soğuğa dayanıklı olup, genelde ilk donlardan 4-6 yapraklı devreye kadar zarar görmez. Ancak ısıнын - 4 °C'nin altına düşmesiyle oluşan dondan oldukça fazla etkilenir.

Dış ülkelerde olduğu gibi, ülkemizde de yağ tüketim açığını, bitkisel yağ üretimi ile karşılamak zorunluğu vardır. Birçok ülkeye, özellikle Avrupa ülkelerine oranla Türkiye'de çeşitli yağlı tohumlu bitkileri üretmek olanağı mevcuttur. İklim ve toprak koşulları uygundur. Üretilen yağlı tohumlu bitkilerin çoğu bir yıllıktır [63].

Türkiye'de ayçiçeğinin en önemli tüketim biçimi yağlık olarak tüketimdir. Ayçiçeğinin hem sıvı yağ hem de margarin sanayinde kullanılması ayçiçeğinin önemini artırmaktadır. Bundan başka diğer tüketim amaçları da bulunmaktadır. Ülkemizde yıllık bitkisel yağ tüketimi kişi başına 20 kg civarındadır. Ayçiçeği yağı ayçiçeği tohumundan elde edilmektedir ve tohumunda genellikle % 40 civarında yağ bulunmaktadır. 1 kg ham ayçiçeği yağı elde etmek için gerekli ayçiçeği tohumu miktarı yaklaşık 2,4 kg civarındadır [64].



Şekil 6.4. Ayçiçeği bitkisi genel görünümü

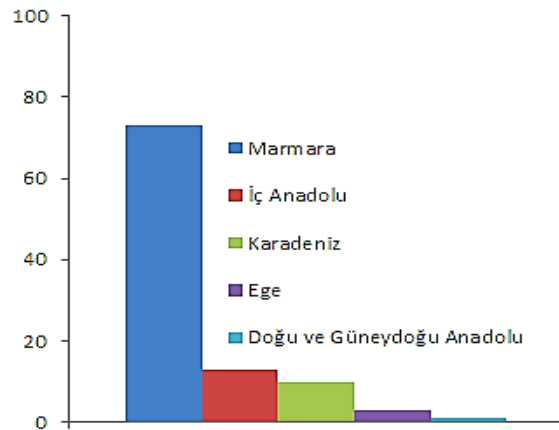
Ayçiçeğinin yağı çıkarıldıktan sonra geriye kalan küspede yüksek oranda protein bulunmaktadır (kabuklu % 32,3, kabuksuz % 46,8). Bu nedenle ayçiçeği

küspesi, karma yem üretiminde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Soya küspesinden sonra metabolize enerji değeri en yüksek olan yağlı tohum küspesidir. Dünya yağlı tohum küspe üretiminin % 6,8'i ayçiçeğinden karşılanmaktadır.

Ayçiçeği yağında bulunan yüksek orandaki linoleik yağ asidi kurumayı çabuklaştırıcı özelliğe sahiptir. Bu nedenle yağlı boya yapımında ihtiyaç duyulan bir üründür. Ayrıca kağıt, plastik sabun ve kozmetik ürünler yapımında hammadde olarak da kullanılmaktadır. Ayçiçeği tanesi kavrularak çerez olarak da tüketilmektedir. Bunun yanında kuşyemi olarak da kullanılmaktadır.

2008 yılı verilerine göre dünya toplam yağlı tohumlar üretimi 392 milyon ton olarak gerçekleşti. Ayçiçeği yaklaşık 30 milyon ve yüzde 7,8 payla 4. sırada yer aldı. Dünya ayçiçeği üretiminde; Rusya, Ukrayna, AB, Hindistan, Arjantin, Çin ve ABD en yüksek paya sahip ülkeler.

Türkiye’de ekimi yapılan yağ bitkileri arasında ise birinci sırayı ayçiçeği almaktadır. Ülkemizin bitkisel yağ tüketiminde ayçiçeği yağının yüzde 70’lik bir payı vardır. Türkiye’de yıllara göre değişmekle beraber yaklaşık 550-600 bin hektar alanda ayçiçeği ekimi yapılmaktadır. Buna göre ayçiçeği ekiliş alanlarının %73’ü Trakya-Marmara, %13’ü İç Anadolu, %10’u Karadeniz, %3’ü Ege ve %1’i Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgeleri’ndedir (Şekil 6.4)



Şekil 6.5. Ayçiçeği üretiminin bölgelere göre dağılımı

Hasat sonrası kalan sapları ile tohum kabukları yakacak olarak değerlendirilmektedir. Sapların yakılmasından sonra elde edilen külde yüksek

oranda (%36-40) potasyum bulunmaktadır. Bu küller gübre olarak değerlendirilmektedir [65].

6.4. Pamuk

Pamuk (*Gossypium hirsutum*), ebegümecigiller (Malvaceae) familyasından anavatanı Hindistan olan bir bitki türüdür. Arkeolojik kanıtlar gerek Hindistan gerek Güney Amerika'da birbirinden bağımsız olarak 6000 ila 7000 yıl önce pamuğun değişik türlerinin tarımının yapıldığı ve giyimde kullanıldığını göstermektedir. Eski dünyaya pamuk Hindistan'daki Harappa uygarlığından gelmiştir [30]. Osmanlı imparatorluğu, 13. ve 14. yüzyılda, pamuk tarımını, Balkanlar, Suriye, Irak ve Mısır'dan başlayarak genişletmiş; Mısır'dan getirilen pamuk tohumları, Ege ve Çukurova Bölgelerinde çiftçilere ücretsiz dağıtılmış, bu konuda üreticilere sağlanan diğer desteklerle birlikte pamuk üretimi özendirilmiş; verilen teşvikler sayesinde pamuk üretiminde önemli gelişmeler kaydedilmiştir [66].

Pamuk bitkisi kök, sap, yaprak, çiçek ve tohumdan oluşmaktadır. Tür ve varyetesine göre 60-120 cm, ağaç halinde olanlar ise 5-6 m boylanabilir. Pamuk 30-100 cm derine, 50-80 cm yanlarına uzanan kazık köke sahiptir. Toprak yüzeyinin 8-10 cm altında ilk yan kökler meydana gelir Bunlar yatay olarak büyürler. Yan köklerin sayıları 3-4 tanedir. Her biri tekrar dallanarak etrafa yayılır. Epidermis hücrelerinin dışa doğru uzaması ile sayısız emici tüyler meydana gelir. Genel olarak kök toprakta dik olarak ya da bir süre sonra zigzag çizerek devam eder. Uygun koşullarda kök uzunluğu 1.5 m ye kadar ulaşabilir (Şekil 6.5).

Pamuk bitkisi, yaygın ve zorunlu kullanım alanıyla insanlık açısından, yarattığı katma değer ve istihdam olanaklarıyla da üretici ülkeler açısından büyük ekonomik öneme sahiptir. Artan nüfus, doğal elyafa olan ilginin giderek artması ve yaşam standardının yükselmesi, pamuk bitkisine olan talebi de artırmaktadır. Buna karşın, sınırlı sayıda ülkenin ekolojisi pamuk tarımına el verdiğinden, Dünya üretiminin yaklaşık % 80'i, Türkiye'nin de içinde olduğu sekiz ülke tarafından gerçekleştirilmektedir.

Günümüzde, Türkiye, pamuk ekim alanı yönünden Dünya’da yedinci; birim alandan elde edilen lif pamuk verimi yönünden dördüncü; pamuk üretim miktarı yönünden altıncı; pamuk tüketimi yönünden beşinci; pamuk ithalat yönünden dördüncü ülke konumundadır.

Türkiye, organik pamuk üretimi yönünden de Dünya’nın en önde gelen ülkelerinden birisidir. Türkiye’de pamuk üretimi, genelde, Ege, Antalya, Çukurova ve Güneydoğu Anadolu bölgelerimizde yoğunlaşmıştır.

Pamuk ekim alanlarının, özellikle 1960’lı yıllardan sonra, Çukurova bölgesinde sürekli bir düşüş gösterdiği (400.000 hektardan 130.000 hektara); GAP bölgesinde, özellikle 80’li yıllardan, 2000’li yıllara kadar hızlı bir artış trendi (80.000-330.000 hektar) içinde olduğu; Ege bölgesinde, yıllara göre 200.000-260.000 hektar arasında değişim gösterdiği; Antalya bölgesinde ise, yine, özellikle 90’lı yıllardan sonra sürekli bir azalış (30.000-8.000 hektar) eğilimi içinde olduğu dikkati çekmektedir [67].



Şekil 6.6. Pamuk bitkisi genel görünümü

Türkiye’de, tarımı yapılan pamukların hepsi, *Gossypium hirsutum* L. türüne ait pamuk çeşitleridir. Ekolojik farklılıklar yanında uygulanan pamuk üretim tekniklerindeki farklılıklar, pamuk üretim bölgelerimizde yetiştirilen

Çeşitlerin, birbirlerinden oldukça farklı genetik yapıya sahip olmasına neden olmuştur.

Günümüzde pamuk üretimindeki temel amaçlar, yüksek verim yanında, lif teknolojik özelliklerinin geliştirilmesi, erkencilik, ırır randımanının yükseltilmesi, hastalık ve zararlılara karşı dayanıklılık ve üretim masraflarının azaltılabilmesi şeklinde özetlenebilir.

Pamuk hasadından sonra tarlada kalan saplar endüstriyel anlamda oldukça büyük bir atık potansiyeli oluşturmaktadır. Hasat sonra tarlada kalan pamuk sapları genellikle köylerde yakılarak ısınma amaçlı kullanılmaktadır [67].

7. KARAKTERİZASYONDA KULLANILAN ALETSEL YÖNTEMLER

7.1. Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT-IR)

İnfrared spektroskopisi ürünlerdeki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla uygulanan bir yöntemdir.

İnfrared spektroskopisi, moleküllerin titreşim hareketleri tarafından infrared ışınlarının absorplaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. İnfrared ışınlarının dalga boyları 780 nm'den 1000000 nm'ye kadar geniş bir bölgede değiştiğinden dört absorpsiyon bölgesine ayrılarak incelenir. Bunlar:

- 1) Yakın infrared absorpsiyon bölgesi (780-2500 nm)
- 2) Orta infrared absorpsiyon bölgesi (2500-50000 nm)
- 3) Uzak infrared absorpsiyon bölgesi (50000-100000 nm)
- 4) En çok kullanılan absorpsiyon bölgesi (2500-15000 nm)'dir [68].

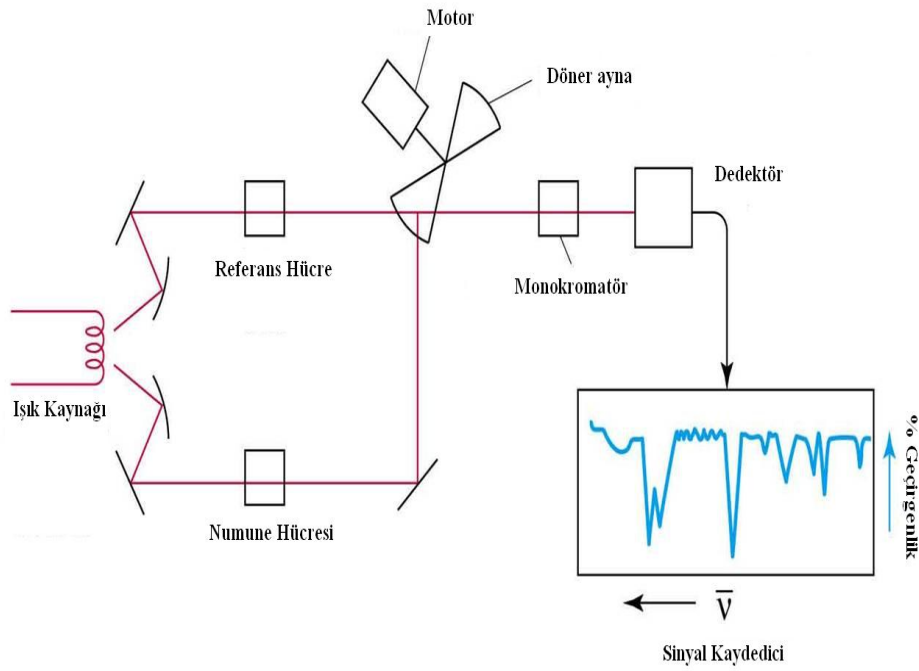
İnfrared absorpsiyonlarını ölçmek için kullanılacak cihazlarda, bu ışınları devamlı olarak verecek bir kaynak ve bu kaynaktan gelen ışınlara hassas bir dedektör bulunur. Nerst çubuğu, Globalar çubuğu, Tungsten filament lambası, akkor haline getirilmiş tel sargı, civa ark lambası ve karbondioksit lazeri kullanılan ışın kaynaklarındandır. İnfrared dedektörleri ise piroelektrik dedektörler, fotoiletken dedektörler, termal dedektörler olmak üzere genel olarak üçe ayrılır [68].

İnfrared spektroskopisi yapı analizinde de kullanılır. Her maddenin kendine özgü infrared spektrumu vardır. Homonükleer (N_2 , O_2 , Cl_2 gibi) moleküller hariç tüm moleküller infrared ışınlarını adsorplarlar ve infrared spektrumu verirler [68,69].

Katı maddelerin spektrumları katı halde nujol veya potasyum bromür içinde veya çözelti haline getirilerek alınır. KBr, IR alanında absorpsiyon yapmadığı için tercih edilmesine rağmen kolay nem kapalı bir madde olduğundan OH bölgesinde pik vererek spektrumun karışmasına neden olabilir. Katı örneklerden disk hazırlamakta kullanılan genel yöntem toz haline getirilmiş örneklerle KBr'nin 1/100 oranında karıştırılması ve uygun basınçta sıkıştırılmasıdır. Katı bir maddenin spektrumunun alınmasında kullanılan diğer bir yöntem de onu uygun bir çözücüde derişik bir çözelti (%0,1-1,0 gibi) haline getirmektir. Örnek

sıvı halde ise bir disk üzerine küçük bir damla alınır ve aynı cinsten iki disk arasında çok ince bir film haline getirilir. Düşük sıcaklıklarda kaynayan maddelerin ve gazların spektrumları da özel olarak yapılmış vakumlu kaplar kullanılarak alınır [68,69].

Spektrum incelenirken iki ana bölgeye ayrılır. Öncelikle dalga sayısı 3600-1200 cm^{-1} aralığında pik veren fonksiyonel gruplar belirlenir. Ardından parmak izi bölgesi adı verilen 1200-600 cm^{-1} dalga sayısı arasında moleküldeki küçük yapısal ve bileşim değişiklikleri belirlenir [68-70].



Şekil 7.1. FT-IR'nin çalışma prensibi

7.2. Elementel Analiz

Elementel analiz, hammaddenin içerdiği karbon (C), hidrojen (H), azot (N), kükürt (S) ve oksijen (O) içeriğinin belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Elementel analiz cihazının çalışma prensibi Şekil 7.2'de verilmiştir.

C, H ve N Tayini

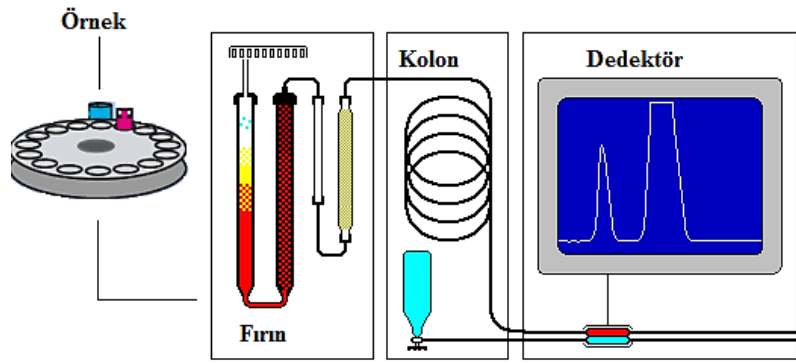
Mikro veya yarı mikro bir terazide tartılan ve temiz bir kalay kaba konan yaklaşık 1 mg numune önceden 1030 °C sıcaklığa ısıtılmış ve içinden helyum gazı geçirilen bir kuvars boruya konur. Numunenin boruya konmasından sonra helyum gazı geçici olarak oksijence zenginleştirilir ve çok kısa bir süre boruya gönderilir. Boruda aniden bir yanma meydana gelir. Yanmadan sonra sisteme tekrar saf helyum gönderilir. Yanma sonucu meydana gelen gaz karışımı krom trioksit (Cr_2O_3) üzerinden geçirilir. Böylece yanma kantitatif olarak tamamlanır. Bunlardan sonra yanma gazları karışımı 650°C'deki bakır üzerinden geçirilir. Karışım bakır üzerinden geçerken, hem oksijenin fazlası bakır oksit olarak bağlanır hem de azot oksitlenir, azota (N_2) indirgenir. Bundan sonra gaz karışımı helyumla boyu 2 m, sıcaklığı 100°C olan bir kromatografi kolonuna gönderilir. Karışımında bulunan H_2O , CO_2 ve N_2 gazları kolonda ayrılır ve termal bir iletkenlik detektörüne gönderilir. Detektör sinyalleri de potansiyometrik bir kayıt ediciye yollar ve karışımın kromatogramı alınır. Böyle cihazlar zaman zaman kalibre edilmelidir. Kalibrasyonda çeşitli standart maddeler kullanılır. Bu standartlardan bir tanesi sikloheksanon-2,4-dinitrofenilhidrazondur [68].

Oksijen Tayini

Organik bir çözücüyle iyice temizlenen ve ondan sonra oksijensiz ortamda 400 °C sıcaklıkta kurutulan bir gümüş numune kabına, dikkatle tartılmış yaklaşık 1 mg numuneden konur ve kap 1060 °C sıcaklıktaki kuvars boruya yerleştirilir. Maddedeki oksijenin kantitatif olarak karbon monoksit'e dönüştürmek için yüzeyi nikel kaplı karbon yüzey üzerinden geçirilir. Karbon monoksit dönüşümünü hızlandırmak için taşıyıcı gaza bir miktar klorohidrokarbon gazı da ilave edilebilir. Bundan sonra piroliz gazları (oksijensiz yerde yüksek sıcaklığa kadar ısıtılmış maddelerden çıkan gazlar) 100°C'deki kromatografi kolonuna gönderilir. Kolon elek gözü 5 Å olan bir moleküler elek ile doldurulmuştur. Moleküler elekten CO gazı geçtiği halde öteki gazlar (N_2 , H_2 ve CH_4) geçemez. Elekten geçen gaz detektörden geçer ve kromatografik pik verir [68].

Kükürt Tayini

İçindeki kükürt tayin edilecek numune, C,H,N tayininde olduğu gibi oksijenle yakılır. Numunedeki kükürdün tamamının SO₂'ye dönüştürülmesi için, gaz karışımı tungsten (VI) oksit (WO₃) üzerinden geçirilir. Bundan sonra yanma gazları içinde kalan oksijen karışımı kızgın bir bakır üzerinden geçirilir. Sonunda gaz karışımı 80 °C sıcaklıktaki *poropak kromatografi kolonuna* gönderilir. SO₂ diğer gazlardan ayrılır ve termal iletkenlik detektörüyle tayin edilir [68].



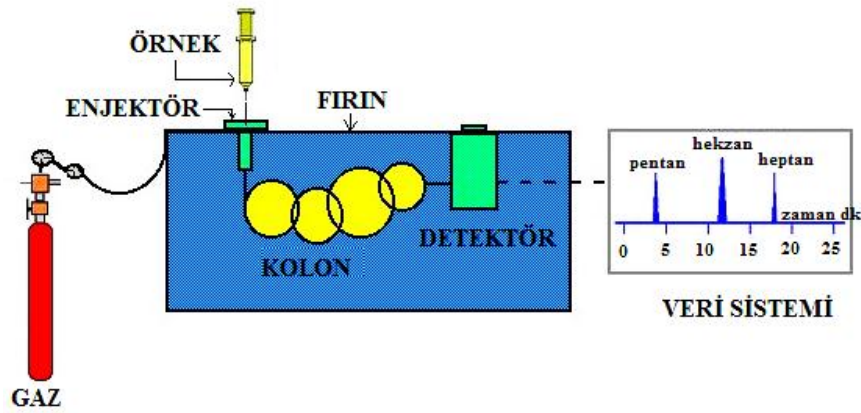
Şekil 7.2. Elementel analiz cihazının çalışma prensibi

7.3. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi (GC-MS)

Kütle spektrometresi, yüksek duyarlılığı ve tarama çabukluğu ile bir gaz kromatografadan elde edilen çok az miktardaki maddelerin yapısı hakkında bilgi edinmek için en uygun yoldur. İki tekniğin birleştirilmesi, doğal ve sentetik karışımlardaki bileşenlerin yapı analizleri için uygun bir yöntem oluşturur. GC-MS özellikle uçucu bileşenler için oldukça duyarlı, seçici ve ayırım gücü yüksektir. Bu nedenle piroliz sıvı ürünlerindeki alifatik ve aromatik hidrokarbon yapılarının belirlenmesi için oldukça yararlı bir yöntemdir [71]. Gaz kromatografisi cihazının çalışma prensibi Şekil 7.3’de verilmiştir.

Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi, kromatograf ve spektrometre arasındaki ara yüzey bir jet ayırıcı olarak tanımlanır. Böylece kromatografadan

ıkan fazla miktarda taşıyıcı gaz pompalanarak uzaklaştırılır ve elektron çarpması tekniğinin kullanıldığı iyonlaşma odasındaki basıncı yükseltmesi önlenir. Kapiler kolonlu bir gaz kromatograf ve yüksek basıncın uygulandığı kimyasal iyonlaştırma tekniğı kullanılırsa bir ayırıcıya gerek kalmayabilir. GC–MS’de kütle spektrometresi dedektör olarak da kullanılabilir. Spektrometrede elde edilen toplam iyon akımı, kromatografda kullanılan alev iyonlaşması veya elektron yakalama dedektörlerinin yerine geçebilir. Sistemde elde edilen bilgilerin en iyisi, bilgisayar kontrollü bir veri sistemine bağlanarak değerlendirilir [71].



Şekil 7.3. GC-MS’in çalışma prensibi

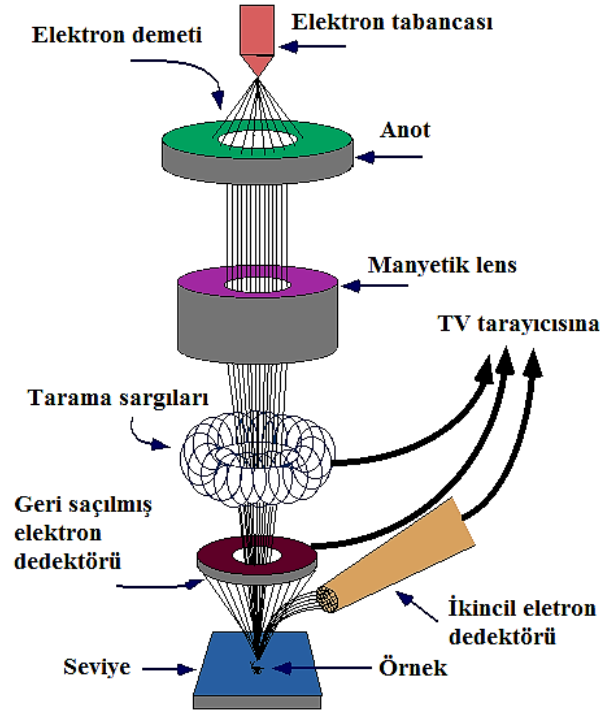
7.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

İnsan gözünün çok ince ayrıntıları görebilme olanağı sınırlıdır. Bu nedenle görüntü iletimini sağlayan ışık yollarının merceklerle değıştirilerek, daha küçük ayrıntıların görülebilmesine olanak sağlayan optik cihazlar geliştirilmiştir. Ancak bu cihazlar, gerek büyütme miktarlarının sınırlı oluşu gerekse elde edilen görüntü üzerinde işlem yapma olanağının olmaması nedeniyle araştırmacıları bu temel üzerinde yeni sistemler geliştirmeye itmiştir. Elektronik ve optik sistemlerin birlikte kullanımı ile yüksek büyütmelerde üzerinde işlem ve analizler yapılabilen görüntülerin elde edildiğı cihazlar geliştirilmiştir. Elektro optik prensipler çerçevesinde tasarlanmış taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM), bu amaca hizmet eden cihazlardan birisidir. Taramalı Elektron Mikroskobu, birçok dalda araştırma-geliştirme çalışmalarında kullanımı yanında,

mikro elektronikte yonga üretiminde, sanayinin değişik kollarında hata analizlerinde, biyolojik bilimlerde, tıp ve kriminal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. İlk ticari taramalı elektron mikroskobu 1965'de kullanılmaya başlanmış, bundan sonra teknik gelişmeler birbirini izlemiştir.

Taramalı Elektron Mikroskopunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların örnek üzerine odaklanması, bu elektron demetinin örnek yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve örnek atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir.

Çalışma prensibi, Taramalı Elektron Mikroskobu Optik Kolon, Örnek Hücresi ve Görüntüleme Sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır (Şekil 7.4). Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları örneğe doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti örnek üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin örnek yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya örnek üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve örnek 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile örnek girişi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ısımaları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve örnek yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır [72].



Şekil 7.4. SEM'in çalışma prensibi

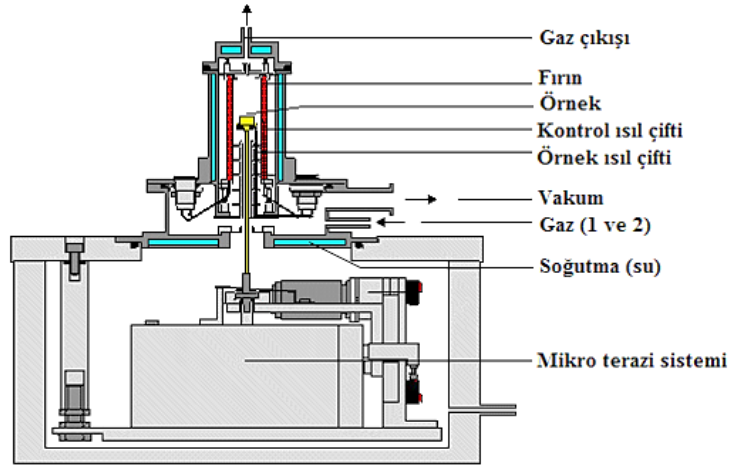
7.5. Termal Analiz (TGA)

Bir maddenin veya bu maddenin türevlerinin belli bir sıcaklık programı altında özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin incelenmesi, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısıнын ölçülmesi için kullanılan yöntemlerin tümüne termal analiz yöntemleri (TA) denir.

Termogravimetrik analiz ise termal analiz yöntemlerinden biridir. Bu yöntemde programlı olarak arttırılan veya azaltılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütlesinde meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenir. Sonuçta elde edilen sıcaklık kütle eğrilerine termogram veya termal bozunma eğrileri denilir. Sıcaklık artışı sonucunda oluşan kütle kayıpları, genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasıyla meydana gelir.

Termogravimetri cihazı hassas bir terazi, iyi bir fırın, kütle ve sıcaklık değişimini otomatik olarak kaydeden bir sistem, inert gazlı bir temizleyici ve analiz sırasında gaz kesebilen veya değiştirebilen parçalardan oluşmuştur (Şekil

7.5). Örneğin oksijenle teması sonucunda oluşacak olan yanma olayını engellemek için sistemden azot veya argon gazı geçirilir. Ayrıca fırın içerisinde oluşan parçalanma ürünlerinin fırın içerisinde kalması, parçalanmanın daha yüksek sıcaklıklarda oluşmasına neden olur. Bu nedenle de sistemden sürekli inert geçirilerek fırının içi temizlenmelidir. Böylece parçalanma daha düşük sıcaklıklarda başlar ve biter [68].



Şekil 7.5. Termogravimetrik analiz cihazının bölümleri

7.6. Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı (BET)

Tozların veya gözenekli malzemelerin toplam yüzey alanı ölçümlerinin standardını, düşük sıcaklık gaz adsorblama tekniği sağlar. Gaz adsorblama yöntemi ile yüzey alanı ölçülmesi temel olarak ölçüm yapılacak numune yüzeyinde gaz moleküllerinin tek tabaka oluşturması için gerekli gaz miktarının ölçülmesine dayanır. Bir katının ya da sıvının sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemi olması konsantrasyon değişmesine yol açar. Adsorbsiyon olarak adlandırılan bu olay şu özellikleri gösterir;

- Adsorbsiyon seçimsel olaydır. Aynı adsorban tarafından bazı gazlar az veya çok bazıları hiç adsorblanmaz.

- Adsorbsiyon çok hızlı olaydır. Adsorbanın doymuşluğa yaklaşması oranında hızı azalır.
- Adsorbsiyon sadece adsorbanın yüzey alanına değil kimyasal yapısına ve geçirdiği yüzey işlemlere de bağlıdır. Gözenekli ve tanecikli yüzeylerin, adsorblayıcı güçleri fazladır.
- Adsorbanma birim kütlesi veya hacmi tarafından adsorblanan gaz miktarı, gazın konsantrasyonu yahut kısmi basıncı ile orantılıdır. Yalnız adsorban doyduğunda gazın basıncının artırılmasının etkisi yoktur.
- Adsorbsiyon iki yönlü bir olaydır. Eğer gazın basıncı azaltılırsa adsorblanmış gaz serbest bırakılır.

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

B.E.T teorisine göre;

- Katının yüzeyi monomoleküler bir tabaka tarafından kaplanmadan önce bir takım multi moleküler tabakalar oluşur.
- Adsorbsiyon dengesi gerçekleştiğinde tabakalardan herbiri için bir denge hali oluşur.
- Birinci tabaka dışında bağ enerjisinin sorumlu kuvvetleri gazın sıvılaşmasındaki kuvvetlerin aynıdır. Bu varsayımlar ile B.E.T. izotermi için bulunan bağıntı aşağıdaki denklemde verilmiştir.

$$V = V_m \frac{c P}{(P_o - P[1 + (c-1)P/P_o])} \quad (7.1)$$

Burada;

V: P basıncında ve T sıcaklığındaki adsorblanmış gazın standart koşullara göre hesaplanmış hacmi

P_o: T sıcaklığında adsorblanmış cismin doymuş buhar basıncı

V_m: Yüzey bir monomoleküler tabaka tarafından kaplandığında adsorblanmış gaz hacminin standart koşullardaki değeri

c : Verilen herhangi bir sıcaklıktaki sabit değeri [73].



Şekil 7.6. BET yüzey alanı ölçüm cihazı

8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan çalışmada, pamuk sapı, fındikkabuğu ve ayçiçeği tarla atıklarının yanı sıra *Euphorbia rigida*; evsel ve endüstriyel plastik atıkların büyük bir kısmını oluşturan PET (polietilen teraftalat) ve PVC (polivinil klorür) ile belirli oranda (1:1, ağırlıkça) karıştırılarak hem termogravimetrik analiz yöntemiyle hem de sabit yataklı reaktörde birlikte piroliz işlemlerine tabi tutulmuşlardır.

Çalışmada öncelikle pamuk sapı, fındikkabuğu, ayçiçeği tarla atıkları ve *Euphorbia rigida*'da bulunan nem, uçucu madde, kül, holoselüloz, hemiselüloz, lignin ve yağ miktarı tayinleri yapılarak örneklerin özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca hammaddelerin elementel analizi yapılmış, FT-IR spektrumları alınmıştır.

Özellikleri belirlenen hammaddelere; ilk olarak, termogravimetrik analiz yöntemiyle birlikte piroliz işlemi uygulanmıştır. Sonra, karışımların yüksek sıcaklıklardaki termal davranışları belirlenmiş ve piroliz reaksiyonlarına ait kinetik ifadeleri türetilmiştir. Sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilen piroliz işlemi sonrasında ise elde edilen katı ve sıvı ürünlere farklı karakterizasyon teknikleri uygulanarak elde edilen ürünlerin özellikleri saptanmıştır.

Deneylerde elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları ve SEM görüntüleri alınmış, bunların yanı sıra BET ile yüzey alanları belirlenmiştir. Sıvı ürünlerin ise FT-IR ve GC-MS spektrumları alınmıştır.

8.1. Hammaddeye Uygulanan Analizlei

8.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi

Hammadde, “Retsh–Vibra SK-1 type” değirmende öğütüldükten sonra, Retsh–Vibra AS 200 basic ASTM elek setinde altı farklı parçacık boyutu elde etmek üzere elenmiş ve ortalama parçacık boyutu belirlenmiştir.

8.1.2. Yığın yoğunluğu tayini

Hammaddenin yığın yoğunluğunun belirlenmesi için, elenmemiş örnekten hacmi ve ağırlığı bilinen küp şeklindeki kapaklı kutuya sıkıştırılmadan konulur. Örnek ve kap tartılır. Yığın yoğunluğu aşağıdaki formülden hesaplanır.

$$\text{Yığın yoğunluğu} = \frac{g_2 - g_1}{V} \quad (8.1)$$

Eşitlikte;

g_1 = Boş kutunun ağırlığı, (g)

g_2 = Örnek ve kutunun toplam ağırlığı, (g)

V = Kutunun hacmi, (cm³)

8.1.3. Nem miktar tayini

Analiz için hazırlanan örnekten, saat camının üzerine, % 0,2 duyarlılıkta bir miktar alınarak, 103±2°C a ayarlanmış etüvde bekletilir. İki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar 2 saat daha bu sıcaklıkta tutulup, işlem tekrarlanır. Nem miktarı, örneğin ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D 2016-74).

$$\text{Nem miktarı (\%)} = \frac{g_1 - g_2}{g_2} \quad (8.2)$$

Eşitlikte;

g_1 = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_2 = Etüvde kurutulduktan sonraki ağırlığı, (g)

8.1.4. Kül miktar tayini

Hammaddeden, ~ 2 g tartılır ve sabit tartıma getirilmiş kroze konulur, üzeri örtülerek tartılır. Daha sonra örnek, sıcaklığı 100–105°C ye ayarlanmış bir etüvde kurutulur. Bir saat sonra etüvden çıkartılan krozenin kapağı kapatılarak, desikatörde soğutulur ve tartılır. Bu işleme iki tartım arasındaki fark, 0,1 mg oluncaya kadar devam edilir ve etüvdeki kuru örnek ağırlığı bulunur. Kroze içindeki hammadde, krozenin kapağı açık olarak tüm karbon giderilinceye kadar

sıcaklığı 580°C–600°C arasında ayarlanmış fırında yakılır. Isıtma işlemi, yavaş olmalı ve yakılan örneğin alev almaması gerekir. Yakma işleminden sonra fırından çıkartılan krozenin, kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğuması sağlanır. Bu işlem, yarım saat ara ile iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar tekrarlanır. Kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D 1102-84).

$$\text{Kül (\%)} = \frac{g_1}{g_2} \times 100 \quad (8.3)$$

Eşitlikte;

g_1 = Kül ağırlığı, (g)

g_2 = Fırındaki kuru örneğin ağırlığı, (g)

8.1.5. Uçucu madde miktar tayini

Sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş örnekten 0,1 mg duyarlılıkta ~ 1 g tartılır. Kroze kapağı ile örtülerek 950°C ± 20°C deki fırına konulur. Örneğin yanmamasına dikkat edilmelidir. Kroze fırında tam olarak 7 dk bekletildikten sonra, fırından çıkarılarak desikatörde soğutulur ve tartılır. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM E 897–82).

$$\text{Uçucu madde miktar tayini (\%)} = \left[\frac{g_1 - g_2}{g_1} - M \right] \times 100 \quad (8.4)$$

Eşitlikte;

g_1 = Kullanılan örneğin ağırlığı, (g)

g_2 = Örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı, (g)

M = Kullanılan örneğin nem yüzdesi

8.1.6. Holoselüloz miktar tayini

Öğütülmüş örnekten 0,001 g duyarlılıkta 3 gram tartılmış, 200 mL 0,255 N H₂SO₄ çözeltisi ile kaynatılmış, daha sonra süzölmüştür. Süzgeç kağıdı, saf su ile yıkanarak, örnek kaynatma kabında 200 mL 0,313 N NaOH çözeltisi ile kaynatıldıktan sonra tekrar süzölmüştür. Saf su ile yıkandıktan sonra bir kez daha 25 mL 0,255 N H₂SO₄ ile yıkanmış ve etanol ile susuzlaştırılmıştır. Süzgeç

kağıdında kalan kısım, daha önceden sabit tartıma getirilmiş yakma kapsülüne alınarak, 103 ± 2 °C sıcaklıkta etüvde iki tartım arasındaki fark 0,001 g oluncaya kadar tutulmuştur. Etüvde kurutma işleminden sonra, 550 ± 15 °C'de kapsül, sabit tartıma gelinceye kadar yakma işlemine devam edilmiş ve holoselüloz miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

$$\text{Holoselüloz miktarı (\%)} = \frac{g_1 - g_2}{g_0} \times 100 \quad (8.5)$$

Eşitlikte;

g_0 = Örneğin ağırlığı, (g)

g_1 = Kurutma işleminden sonra kapsül ve külün toplam ağırlığı, (g)

g_2 = Yakma işleminden sonra kapsül ve külün toplam ağırlığı, (g)

8.1.7. Yağ miktar tayini

Öğütülmüş örnekten 10 g tartılarak kartuşun içine konulmuştur. Kartuş ekstraksiyon cihazına yerleştirilmiş ve balona yeterli miktarda n-hekzan çözücüsü konularak, dört saatlik ekstraksiyon işleminden sonra çözücü+yağ karışımı alınmış ve çözücüsü uzaklaştırılmıştır. Yağ miktarı aşağıdaki formülden hesaplanmıştır .

$$\text{Yağ miktarı (\%)} = \frac{m_1 \times 100}{m_0} \quad (8.6)$$

Eşitlikte;

m_1 = Çözücüden uzaklaştırılmış yağ miktarı

m_0 = Örneğin başlangıçtaki ağırlığı

8.1.8. Ekstraktif miktar tayini

Nem içeriği belirlenmiş G_0 gram biyokütle örneği, hacimce 2: 1 oranında benzen:etanol karışımıyla sabit sıcaklıkta 3 saat boyunca özütlenmiştir. Özütlenmiş katı havada kurutulduktan sonra, $105-110$ °C sıcaklığındaki bir etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuş, daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulmuştur. Hassas terazide tartılmış (G_1 ,g), ve ekstraktiflerin miktarı aşağıdaki formülden hesaplanmıştır.

$$W_1 (\text{ağ.}\%) = \frac{G_0 - G_1}{G_0} \times 100 \quad (8.7)$$

8.1.9. Hemiselüloz miktar tayini

Ekstraktifleri belirlenen G_1 gram örnek bir balona konulduktan sonra içerisine 150 mL NaOH çözeltisi (20g/L) ilave edilmiş ve balonun üzerine bir geri soğutucu takılarak 3,5 saat ısıtılmıştır. İçerisinde hiç Na^+ iyonu kalmayınca dek saf su ile yıkanmış ve örnek açık havada kurutulduktan sonra, 105-110 °C olan bir etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutma işlemine devam edilmiştir. Daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulmuş ve hassas teraziyle tartılmış (G_2 ,g) hemiselüloz miktarı aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$W_2 (\text{ağ.}\%) = \frac{G_1 - G_2}{G_0} \times 100 \quad (8.8)$$

8.1.10. Lignin miktar tayini

Nem oranı belirlenmiş olan örnekten 1 g alınır ve önce 4 saat %95'lik etil alkolle, sonra 6-8 saat alkol-benzen karışımı (1 hacim etil alkol + 2 hacim benzen) ile özütlenir. Özütlemekten sonra 50 ml alkolle yıkanır. Örnek bir behere aktarılır. Üzerine 400 ml sıcak su eklenir ve 100°C sıcaklıkta su banyosunda 3 saat bekletilir. Süzülür, 100 ml sıcak su ile ardından 50 ml alkolle yıkanır. Örnek havada kurumaya bırakılır. Havada kuruyan örnek, küçük bir behere alınır, 15 ml soğuk %72'lik H_2SO_4 çözeltisi eklenerek manyetik karıştırıcıda 2 saat karıştırılır. Örnek 1 litrelik balona alınır, üzerine 560 ml saf su eklenir ve 4 saat boyunca kaynatılır. Çözelti süzülür. Çökelek 500 ml sıcak suyla yıkanır. Örnek daha önceden sabit tartıma getirilmiş bir kroze alınır, sabit tartıma gelinceye kadar 100-105°C etüvde kurutulur. Kroze içinde kalan lignin miktarı olarak tartılır.

$$W_3 (\text{ağ.}\%) = \frac{G_4(1-W)}{G_3} \times 100 \quad (8.9)$$

8.1.11. Hammaddelerin elementel analizi

Hammaddelerin içerdği azot, karbon, hidrojen ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz, Carlo Erba EA 1108 cihazında gerçekleştirilmiştir.

8.1.12. Hammaddelerin FT-IR spektrumları

Hammaddelerin FT-IR spektrumları, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan Bruker Tensor 27 model cihaz ile alınmıştır. Spektrumu alınacak örnekler önceden kurutulmuş KBr ile % 1 örnek ve % 99 KBr oranlarında karıştırılarak pelletler basılmış ve $4000-400\text{cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında spektrumları çekilmiştir.

8.1.13. Hammaddelerin SEM görüntüsü

Hammaddelerin SEM görüntüleri, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Malzeme Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan Zeiss EUO 50 model cihaz ile çekilmiştir.

8.2. Hammaddelerin Termal Analizi

Bu çalışmada kullanılan hammaddeler, Anadolu Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, termal araştırma laboratuvarında bulunan termogravimetrik analiz cihazında (NETZSCH STA 409 PC/PG) piroliz işlemine tabi tutulmuşlardır. Ön ve elementel analizleri tamamlanan biyokütle-plastik hammaddeleri kütlece 0:100, 50:50 ve 100:0 oranlarında karıştırılmış ve oda sıcaklığından 800°C 'ye kadar $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında, $100\text{cm}^3/\text{dk}$ azot atmosferi altında ısıtılarak bozundurulmuşlardır. TGA'dan elde edilen veriler yardımıyla piroliz işlemine ait kinetik ifadeler türetilmiştir.

8.2.1. Kinetik ifadelerin türetilmesi

TGA analizi sonucunda elde edilen verilerden ve hammaddelere ait ağırlık kaybı-sıcaklık eğrilerinden yararlanılarak piroliz esnasında oluşan reaksiyonların kinetik ifadeleri türetilmiştir. Piroliz işlemi esnasında paralel olarak gerçekleşen birden fazla ve reaksiyon dereceleri 1'den küçük reaksiyonlar oluşabilmektedir. Bu nedenle başlangıç için genel olarak biyokütle ve plastik maddelerin pirolizinin 1. dereceden reaksiyon olduğu varsayılmıştır. Gerçekleşen reaksiyonlar, aşağıdaki basit formülle açıklanmaktadır:

$$\frac{dx}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-x) \quad (8.10)$$

Formülde, A; frekans faktörü (dk^{-1}), E; aktivasyon enerjisi (kJ/mol), T; sıcaklık (K), t; zaman (dk) ve x; piroliz dönüşümünü (birimsiz) ifade etmektedir. Piroliz dönüşümü aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

$$x = \frac{W_o - W_t}{W_o - W_f} \quad (8.11)$$

formülde W_o ; başlangıç örnek ağırlığı (mg), W_t ; t anında ya da T sıcaklığında kalan örnek ağırlığı (mg), W_f ise piroliz sonunda kalan örnek ağırlığını (mg) ifade etmektedir. Sabit ısıtma hızında (H), gerçekleşen piroliz işlemi için, $H = \frac{dT}{dt}$ ifadesi eşitlik 8.11'de yerine konulur ve integre edilirse aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-x)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{HE}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (8.12)$$

Eşitlik 8.12'de yer alan $\ln(-\ln(1-x)/T^2)$ ifadesi $1/T$ 'ye karşılık grafiğe geçirildiğinde lineer bir doğru elde ediliyorsa, bu gerçekleşen reaksiyonun 1. dereceden olduğunu ve denklemdeki $\ln\left[\frac{AR}{HE}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right]$ ifadesinin sabit olduğunu göstermektedir. Eğer elde edilen doğru lineer değil ise birden fazla reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Elde edilen lineer doğrunun eğiminden $(-E/R)$ aktivasyon enerjisi hesaplanır. Frekans faktörü (A) ise doğrunun eksenini kestiği noktanın yardımıyla ve $W_t = (W_o + W_f)/2$ anında kalan kütleyle denk gelen sıcaklık değeri alınarak hesaplanır [74].

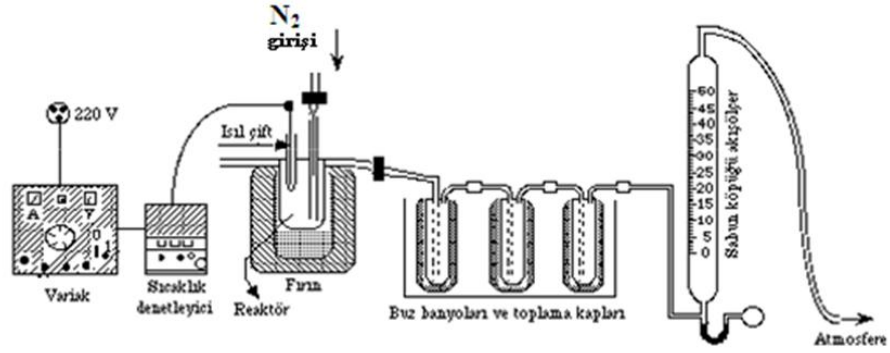
8.3. Hammadelerin Sabit Yataklı Reaktörde Birlikte Pirolizi

Biyokütle-plastik karışımlarının TGA’da 800°C’ye kadar ısıtılarak bozundurulması sonucunda elde edilen veriler yardımıyla karışımların yüksek sıcaklıklardaki termal davranışları belirlenmiştir. Deneysel sonuçlara göre biyokütle ve plastik malzemeleri için ortak bozunma sıcaklığının 500°C olduğu saptanmıştır.

Sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilen piroliz deneyleri Anadolu Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü araştırma laboratuvarında bulunan reaktörde gerçekleştirilmiştir (Şekil 8.1). Reaktör 316 paslanmaz çelikten yapılmış olup, 400 cm³ hacmindedir ve reaktörü çevreleyen 2000 W ısıtıcı rezistanslı, asbest ile izole edilmiş fırın bulunmaktadır. Deneylerde ortalama parçacık boyutunda 10 g hammadde tartılarak reaktörün içine yerleştirilmiştir.

Piroliz işlemi öncesinde kütlece belirli oranlarda karıştırılmış (0:100, 50:50, 100:0), kısa, ön ve elementel analizleri tamamlanmış biyokütle-plastik karışımları oda sıcaklığından, TGA’da her iki hammadde için de uygun olduğu belirlenen 500°C sıcaklığa kadar 10°C/dk ısıtma hızında ısıtılarak bozundurulmuştur. Deney süresince reaktör sıcaklığı fırının üst tarafından reaktörün içine yerleştirilen ısı-çift ile denetlenmiştir. Deneylerde, denetleme panelinden istenen sıcaklık ve ısıtma hızına ayarlanmış, piroliz sıcaklığı istenen değere geldikten sonra deneye son verilmiş ve reaktör soğumaya alınmıştır.

Piroliz işlemi sonunda, sıvı toplama kaplarına birikmiş olan sıvı ürün-su karışımı, diklorometan (DCM) çözücüsü ile yıkanarak alınmış ve oluşan su ayrılarak, miktarı belirlenmiştir. Sıvı ürün ise, Na₂SO₄’dan geçirildikten sonra döner buharlaştırıcıda çözücüsünden uzaklaştırılmış ve verimi hesaplanmıştır. Reaktörde kalan katı ürün, doğrudan tartılarak verimi hesaplanmıştır. Deneyler süresince sistemi terk eden gaz ürün akış hızı ve retort sıcaklığı sürekli ölçülmüştür. Azot ortamında gerçekleştirilen piroliz işleminde, sürükleyici gaz olarak azotun kullanıldığı deneyler için akış hızı ayarlanarak (100 cm³/dk) reaktöre üst kısımdan bağlantı yapılmış, hammaddenin tamamının akışkan ile teması sağlanmıştır.



Şekil 8.1. Piroliz deney düzeneği

8.4. Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu

8.4.1. Katı ve sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları

Piroliz sonucunda elde edilen katı ve sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan Bruker Tensor 27 model cihaz ile alınmıştır. Katı ürünlerin FT-IR spektrumları KBr tekniği kullanılarak alınmıştır. Buna göre, spektrumu alınacak örnekler önceden kurutulmuş KBr ile % 1 örnek ve % 99 KBr oranlarında karıştırılarak pelletler basılmış ve $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında spektrumları çekilmiştir. Sıvı ürünlerin ise aynı dalga boyu aralığında KBr cam tekniği kullanılarak spektrumları alınmıştır.

8.4.2. Katı ürünlerin SEM görüntüsü

Katı ürünlerin SEM görüntüleri, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Malzeme Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan Zeiss EVO 50 model cihaz ile çekilmiştir.

8.4.3. Katı ürünlerin yüzey alanlarının belirlenmesi

Piroliz işlemi sonucunda elde edilen katı ürünlerin (char) yüzey alanlarının belirlenmesi Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan Quantachrome Autosorb 1 cihazı kullanılarak belirlenmiştir. 30-70 mg olarak tartılan örnekler ilk aşamada gaz giderme işlemi uygulanmış, ardından örneklerin 77 K'de N₂ adsorpsiyon izotermi alınmıştır. Örneklerin yüzey alanları BET eşitliği ile hesaplanmıştır.

8.4.4. Sıvı ürünlerin GC-MS analizleri

Piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin yapılarını belirlemek amacıyla Anadolu Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, araştırma laboratuvarında bulunan HP 5973 quadropole dedektörlü HP 6890 gaz kromatografi cihazı kullanılmıştır.

9. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu çalışmada, biyokütle hammaddeleri olarak seçilen pamuk sapı, fındikkabuğu, ayçiçeği tarla atıkları ve *Euphorbia rigida*, plastik hammaddeleri olarak seçilen PET ve PVC ile belli oranda (1:1, a:a) karıştırılarak piroliz işlemine tabi tutulmuştur. İlk olarak hammaddelerin ısıl bozunma davranışlarının belirlenebilmesi amacıyla piroliz işlemi termogravimetrik analiz yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Daha sonra TGA'dan elde edilen veriler yardımıyla piroliz işlemine ait kinetik ifadeler çıkarılmış, ağırlık kaybının gerçekleştiği en yüksek sıcaklıkta katı ve sıvı ürünler elde etmek amacıyla sabit yataklı reaktörde piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Son olarak piroliz işleminde elde edilen katı ve sıvı ürünler FT-IR, GC-MS, BET ve SEM kullanılarak karakterize edilmişlerdir.

Bu bölümde sırasıyla, hammaddelerin özellikleri, TGA'da gerçekleştirilen ısıl bozundurma işlemi ve ısıl bozunma kinetikleri, sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilen piroliz işleminin ürün verimleri, katı ve sıvı ürünlerin karakterizasyonu verilecektir.

9.1. Hammaddelerin Özellikleri

Çalışmada kullanılan biyokütle örnekleri, hasattan sonra yakılarak bertaraf edilmeye çalışılan tarım atıkları (pamuk sapı, fındikkabuğu, ayçiçeği atığı) ve *Euphorbia rigida* olarak seçilmiştir. Örnekler, havada kurutulmuş, çeneli kırıcıda kırılmış ve daha sonra öğütülmüştür. Öğütme işlemi sonrasında, ortalama partikül boyutları hesaplanmıştır. Örneklerle ait ortalama partikül boyutu aralıkları Çizelge 9.1'de verilmiştir. Piroliz deneylerinde ortalama partikül boyutundaki hammaddeler kullanılmıştır.

Çizelge 9.1. Hammaddelerin ortalama partikül boyutu aralıkları

Hammadde	Ortalama partikül boyutu
Pamuk sapı	0,425-0,85
Fındikkabuğu	0,85-1,80
Ayçiçeği atığı	0,85-1,80
<i>Euphorbia rigida</i>	0,425-1,25

Hazırlanan örnekler ön analiz işlemleri uygulanmış ve sonuçlar Çizelge 9.2’de verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi en yüksek uçucu madde miktarına %75,05 ile *Euphorbia rigida*’ya aittir. Yüksek uçucu madde miktarı piroliz sıvı verimini olumlu yönde etkileyen önemli parametreler arasında yer almaktadır. Bu da *Euphorbia rigida*’nın önemli bir enerji bitkisi olduğu gerçeğini doğrulamaktadır. *Euphorbia rigida*’yı %68,98 ile fındikkabuğu, %65,26 ile ayçiçeği tarla atığı ve %64,92 ile pamuk sapı izlemektedir. Bununla birlikte, kül miktarı da piroliz sonucunda elde edilen katı ürün verimini etkileyen parametrelerdendir. Hammaddenin içerdiği kül miktarıyla piroliz sonucunda elde edilecek olan katı ürün veriminin ters orantılı olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, piroliz işlemine tabi tutulacak hammaddelerde minimum kül içeriğinin olması aranan bir özelliktir. Bu çalışmada, sahip olduğu sert yapısı nedeniyle % 0,711 ile minimum kül miktarı fındikkabuğunda saptanmıştır. Düşük kül miktarı, elde edilecek katı ürün verimini arttırmaktadır. Ayrıca, hammaddelerin içerdiği sabit karbon miktarı aktif karbon olarak değerlendirilebilmeleri açısından önem taşımaktadır. En yüksek sabit karbon içeriğinin ise %22,10 ile pamuk sapında olduğu görülmektedir.

Yapılan ön analiz deneylerine ek olarak hammaddelerin bileşenleri belirlenmiştir ve sonuçlar Çizelge 9.2’te verilmiştir. Buna göre en yüksek holoselüloz ve yağ miktarı pamuk sapında (%72,75 ve % 6,80), ekstraktif madde ve hemi selüloz miktarı ayçiçeği tarla atığında (%14,04 ve %35,18), lignin miktarı ise %37,92 ile *Euphorbia rigida*’da bulunmaktadır.

Seçilen biyokütle örnekleriyle birlikte piroliz işleminde kullanılmak üzere plastik hammadde olarak PET ve PVC tercih edilmiştir. Plastik örneklerden PET atık su şişelerinin çeneli kırıcıda kırıldıktan sonra öğütülmesi sonucunda kullanılırken, atık PVC örnekleri Eskişehir’de bulunan Dünya Plastik A.Ş.’den temin edilmiştir. Biyokütle ve plastik hammaddeleri elementel analize tabi tutulmuş ve sonuçlar Çizelge 9.3’te verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, *Euphorbia rigida*’nın ve PET’in en yüksek karbon içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. En yüksek oksijen içeriğinin ise %43,31 ile pamuk sapında olduğu gözlemlenmiştir.

Çizelge 9.2. Biyokütle hammaddelerin ön analiz sonuçları ve bileşenleri, ağırlıkça (%)

Analiz	Yöntem	Pamuk sapı	Fındıkkabuğu	Ayçiçeği atığı	<i>Euphorbia rigida</i>
Nem	ASTMD 2016-74	7,46	10,94	6,05	3,02
Kül	ASTMD 1102-84	5,52	0,711	9,34	6,72
Uçucu Madde	ASTME 897-8	64,92	68,98	65,26	75,05
Sabit karbon*	Hesaplama*	22,10	19,36	19,35	15,21
Holoselüloz	TS 4431	72,75	72,61	65,45	48,67
Yağ	TS 769	6,80	5,01	4,25	5,15
Ekstraktif	[75]	5,63	5,36	14,04	12,55
Hemiselüloz	[75]	21,68	25,48	35,18	29,50
Lignin	[75]	22,16	23,46	20,94	37,92

*Sabit karbon= 100 - (Nem+ Kül+ Uçucu madde) eşitliğinden hesaplanmıştır.

Çizelge 9.3. Hammaddelerin (biyokütle ve plastik) elementel analiz sonuçları

	Bileşen (%)						
	C	H	N	O*	H/C	O/C	Isıl Değer *(MJ/kg)
Hammadde							
Pamuk sapı	47,95	5,50	3,24	43,31	1,38	0,68	16,3
Fındıkkabuğu	56,37	5,62	5,96	32,05	1,19	0,43	21,4
Ayçiçeği atığı	47,91	5,27	8,65	38,17	1,32	0,59	16,9
<i>Euphorbia rigida</i>	54,17	5,70	1,30	38,3	1,25	0,52	19,8
PET	75,21	3,90	4,89	16,00	0,62	0,16	28,2
PVC	55,98	6,14	0,54	37,34	1,32	0,50	21,1

* $338,2 \times C + 1442,8 \times (H - \frac{O}{8}) + 94,2 \times S$ eşitliğine göre belirlenmiştir.

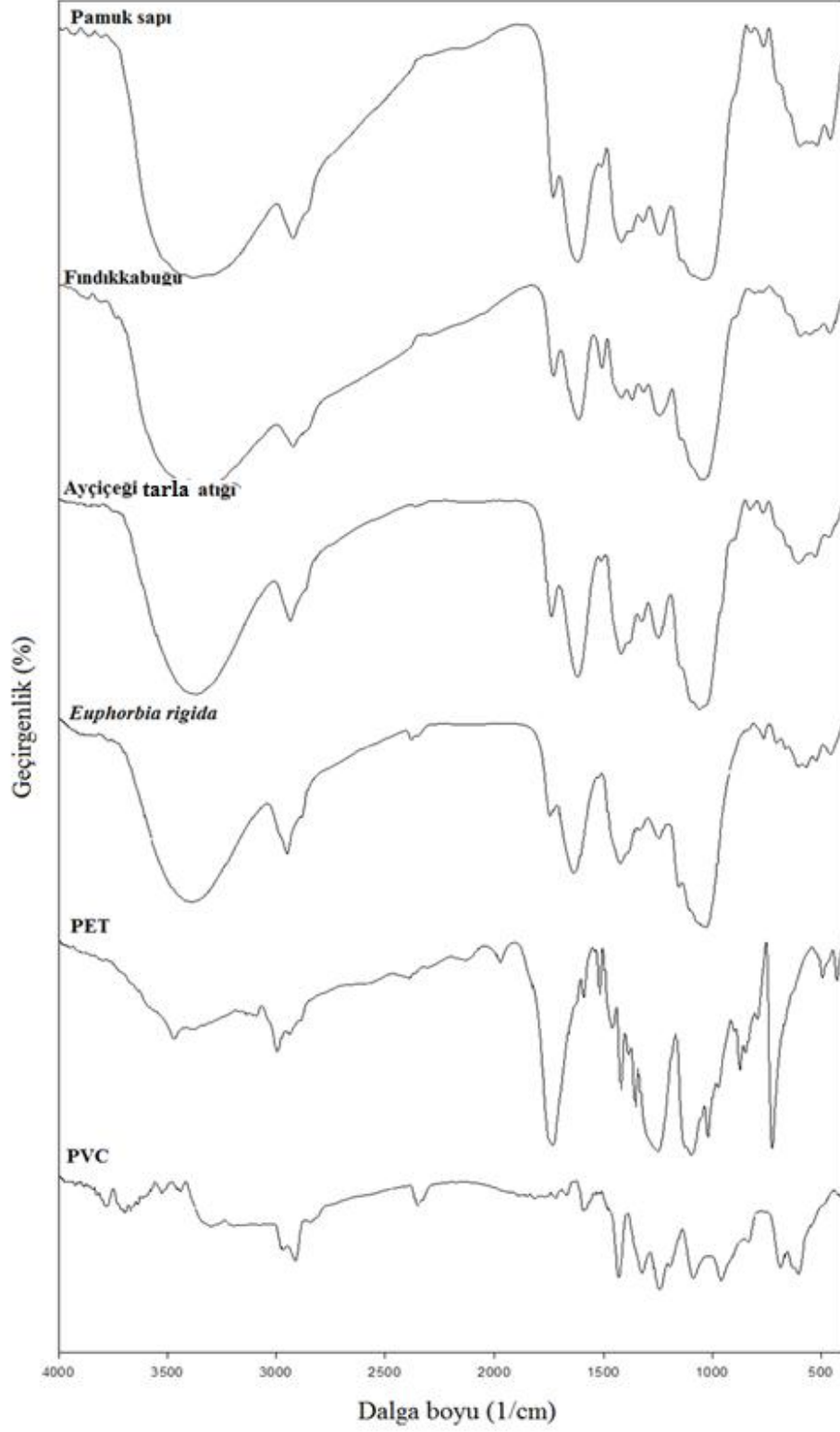
9.2. Hammaddelerin FT-IR Spektrumları

Piroliz işlemi öncesinde hammaddeye uygulanan ön ve elementel analizler tamamlandıktan sonra hammaddelerin sahip olduğu fonksiyonel grupları belirlemek amacıyla FT-IR spektrumları çekilmiştir. FT-IR sonuçları Şekil 9.1’de ve Çizelge 9.4’te verilmiştir.

Biyokütlelerin FT-IR spektrumları incelendiğinde, birçok ortak fonksiyonel gruba sahip oldukları görülmektedir. Tüm biyokütle örneklerinde 3600-3200 cm⁻¹ aralığında gözlemlenen geniş ve yaygın -OH bandı alkol, fenol ve karboksilik asitlerin varlığını işaret etmektedir. 3000-2800 cm⁻¹ dalga boyu aralığında görülen pikler ise C-H gerilmelerine aittir ve yapının alkan olduğunu

göstermektedir. $1750-1600\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen şiddetli piklerin aromatik yapılarda bulunan olefinik $C=C$ ve $C=O$ titreşimlerinden kaynaklandığı belirlenmiştir. $1490-1325\text{ cm}^{-1}$ aralığında meydana gelen, metil ve metilen gruplarının varlığına işaret eden $C-H$ piklerini $C-O$ eğilimleri takip etmektedir. Biyokütlenin bileşiminde bulunan lignin aromatik yapıları oluşturur ve spektrumlarında 1060 cm^{-1} civarında görülen şiddetli $C-O$ titreşim pikleri ligninin varlığını desteklemektedir.

Plastik hammaddelerin FT-IR spektrumları incelendiğinde ise biyokütle örnekleriyle yapılarındaki temel farklılıklar açıkça görülmektedir. Plastik hammaddelere ait spektrumlarda $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında $C-H$ gerilimlerine ait pikler görülmektedir. Polietilen teraftalat (PET), diğer polimerden farklı olarak $3100-3000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında, aromatik yapının varlığına işaret eden $C-H$ piklerine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu aralıkta meydana gelen piklerin nedeni yapıdaki benzen halkasıdır. Polivinilklorür'ün (PVC) ise PET'den farklı olarak $C-Cl$ bağına sahip olduğu, $600-800\text{ cm}^{-1}$ aralığında bu bağın sebep olduğu piklerden anlaşılmaktadır.



Şekil 9.1. Hammaddelerin FT-IR spektrumları

Çizelge 9.4. Hammaddelerin FT-IR sonuçları

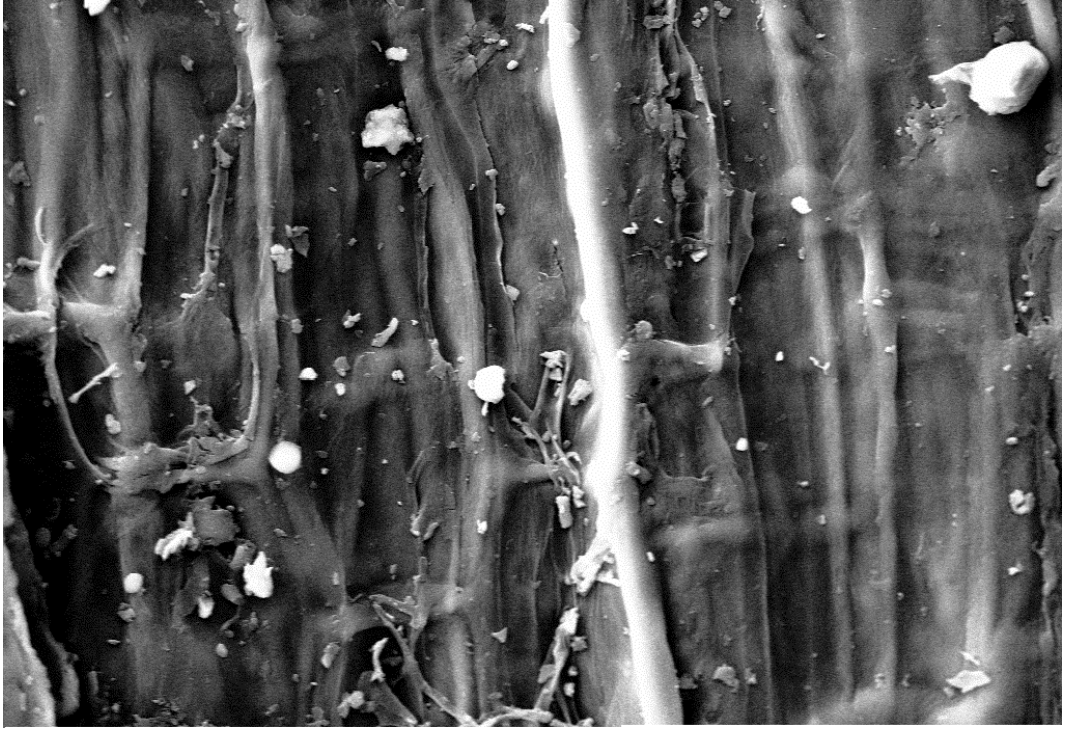
Frekans aralığı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Gruplar	Bileşik sınıfı	Pamuk sapı	Fındıkkabuğu	Ayçiçeği atığı	<i>Euphorbia rigida</i>	PET	PVC
3600-3200	O-H (esneme)	Polimerik OH, Su içeriği	+	+	+	+	-	-
3100-3010	C-H (esneme)	Aromatik halka	-	-	-	-	+	-
3000-2800	C-H (esneme)	Alkanlar	+	+	+	+	+	+
1775-1650	C=O (esneme)	Ketonlar aldehitler karboksil ik asitler	+	+	+	+	+	-
1680-1575	C=C (esneme)	Alkenler	+	+	+	+	-	-
1490-1325	C-H (eğilme)	Alkanlar	+	+	+	+	+	+
1300-950	C-O (esneme)	Alkoller Fenol ester,eter	+	+	+	+	+	-
800-600	C-Cl	Halojenli bileşik	-	-	-	-	-	+

9.3. Hammaddelerin SEM Görüntüleri

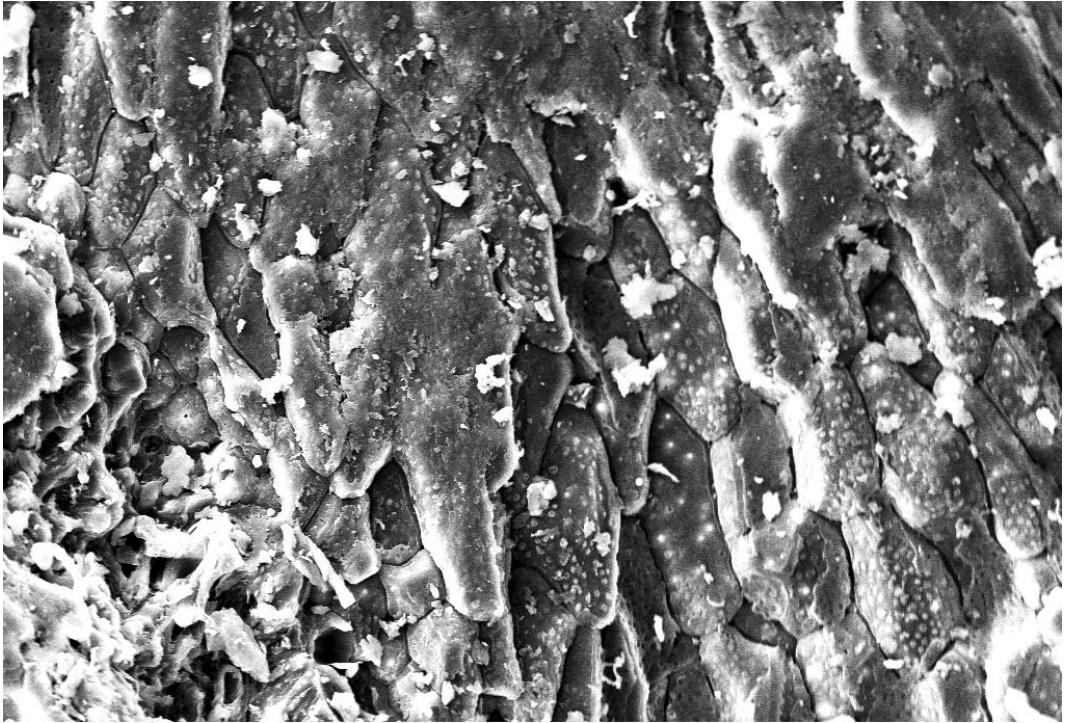
Hammaddelere ait SEM görüntüleri Şekil 9.2-9.7’de verilmiş olup, biyokütle örneklerinin lignoselülozik yapıya sahip olduğu ve kapalı kanallardan oluştuğu görülmektedir. Özellikle pamuk sapı, fındıkkabuğu ve ayçiçeği tarla atığının (Şekil 9.2, 9.3 ve 9.4) yüzeylerinin düzensiz, girintisiz çıkıntısız bir yapıya sahip olduğunu, tamamen kapalı kanallardan oluştuğu ve morfolojilerinin birbirine oldukça benzediği gözlemlenmiştir.

Bunlardan farklı olarak, *Euphorbia rigida*’nın yüzeyinde ise (Şekil 9.5) kapalı kanallardan ziyade tomurcuğa benzer yapılara rastlanmış, bu da *Euphorbia rigida*’nın yüzey morfolojisinin diğer örneklerden farklı olduğunu göstermektedir.

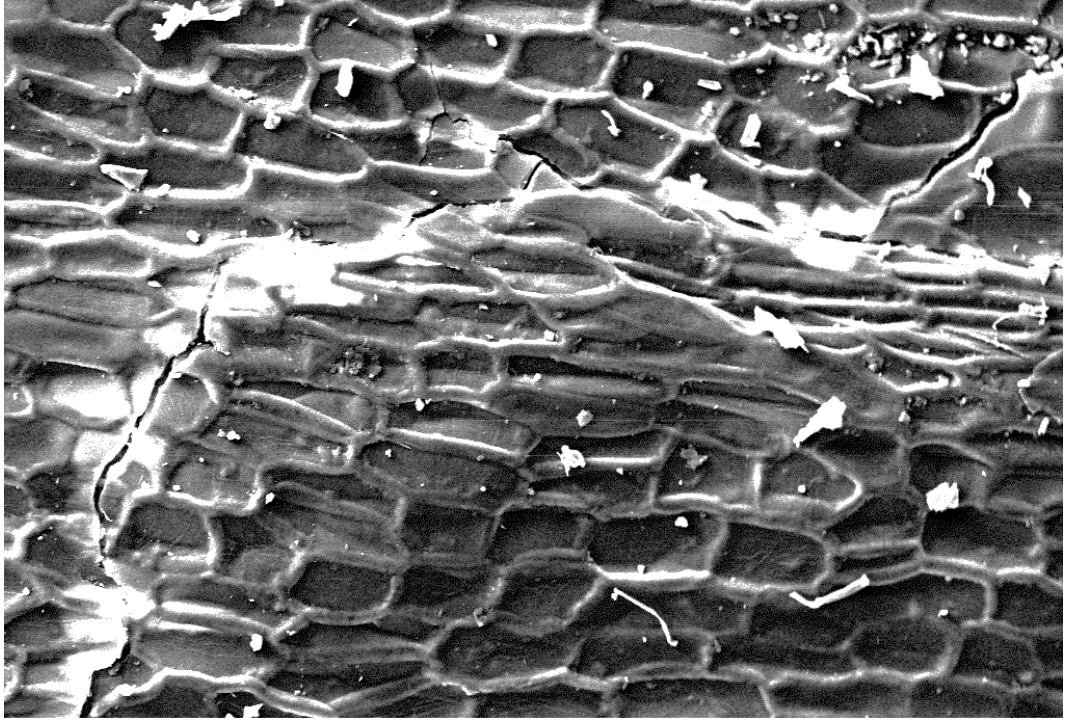
Plastik malzemelerin SEM görüntüleri kendi aralarında kıyaslandığında PET’in PVC’ye kıyasla daha kapalı bir yüzeyi olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca SEM görüntüleri incelendiğinde PVC’nin tozsuz bir malzeme olduğu açıkça görülmektedir.



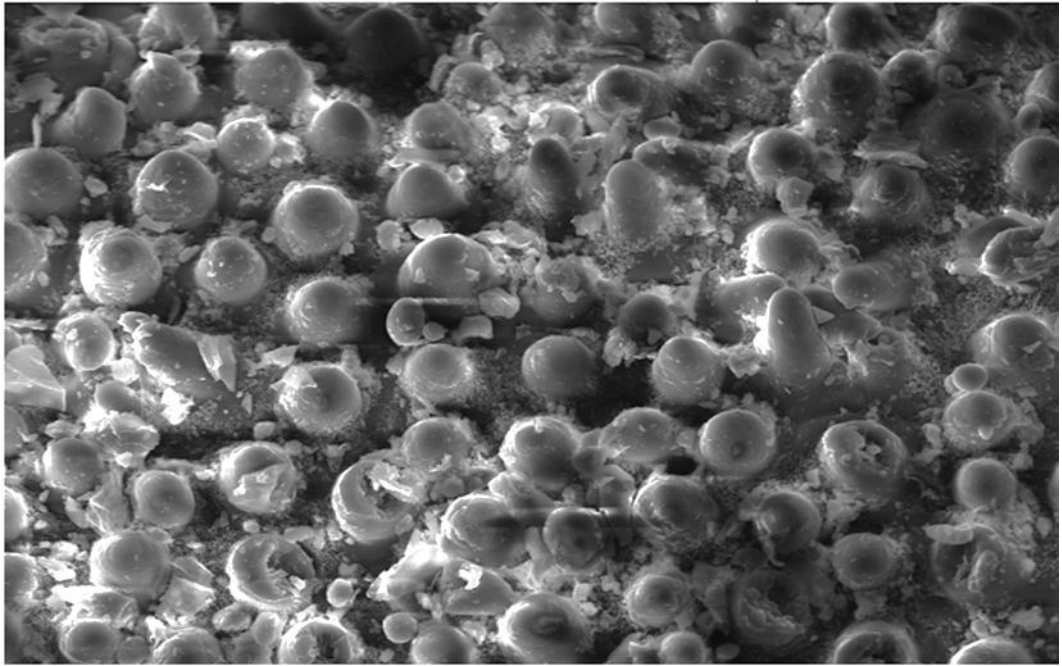
Şekil 9.2.Pamuk sapı'nın SEM görüntüsü



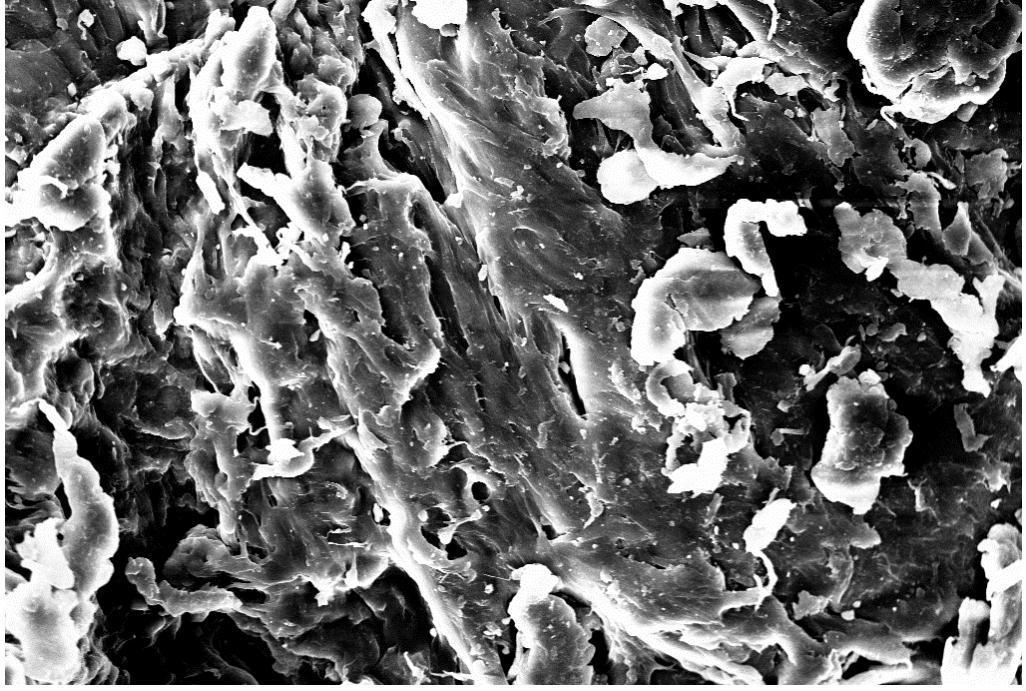
Şekil 9.3.Fındıkkabığı'nun SEM görüntüsü



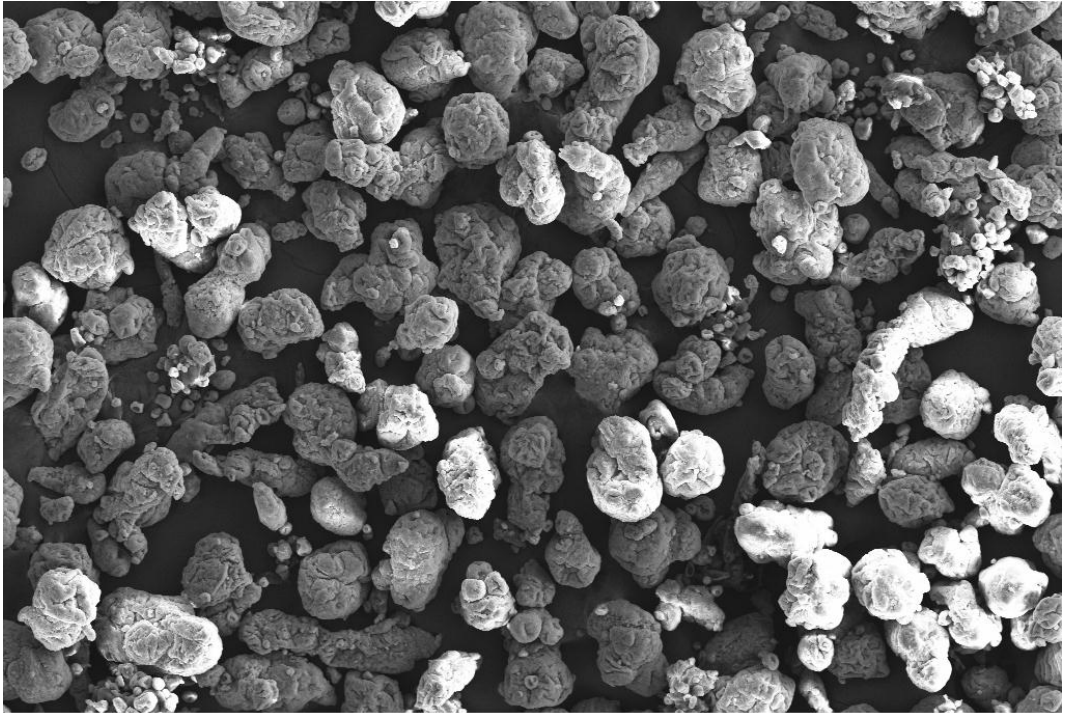
Şekil 9.4. Ayçiçeği tarla atığı'nın SEM görüntüsü



Şekil 9.5. *Euphorbia rigida*'nın SEM görüntüsü



Şekil 9.6. PET'in SEM görüntüsü



Şekil 9.7. PVC'nin SEM görüntüsü

9.3. Hammaddelerin TGA’da ısı bozundurulması

Hammaddelerin TGA’da ısı bozundurulması işlemi sonucunda meydana gelen ağırlık kaybı-sıcaklık eğrileri aşağıda verilmiştir (Şekil 9.8-13). Eğriler incelendiğinde, sıcaklığın artmasıyla yapıda meydana gelen ağırlık kayıplarının da doğru orantılı olarak arttığı açıkça görülmektedir. Yapısal farklılıkları nedeniyle biyokütle ve plastik hammaddelerinin bozunma eğrilerinin farklı davranışlar gösterdiği belirlenmiştir.

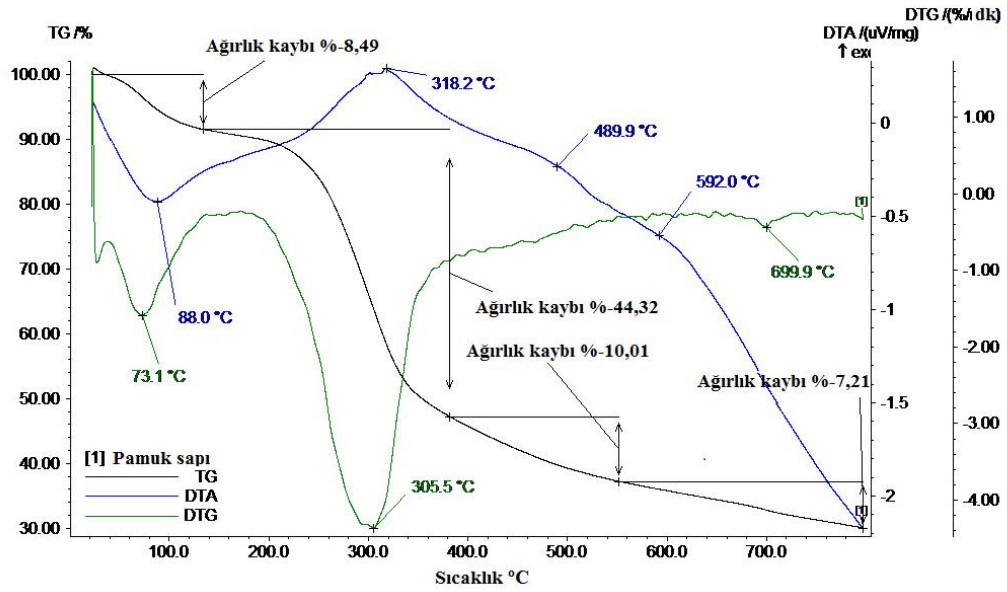
Ağırlık kaybı-sıcaklık eğrileri incelendiğinde, pamuk sapı, fındikkabuğu, ayçiçeği tarla atığı ve *Euphorbia rigida*’nın termal bozunma davranışlarının üç basamakta gerçekleştiği saptanmıştır. Bunlar;

- i)serbest suyun uzaklaşması,
- ii) yapıdaki uçucuların uzaklaşması,
- iii) selüloz-lignin yapısının bozunması olarak sınıflandırılabilir [74].

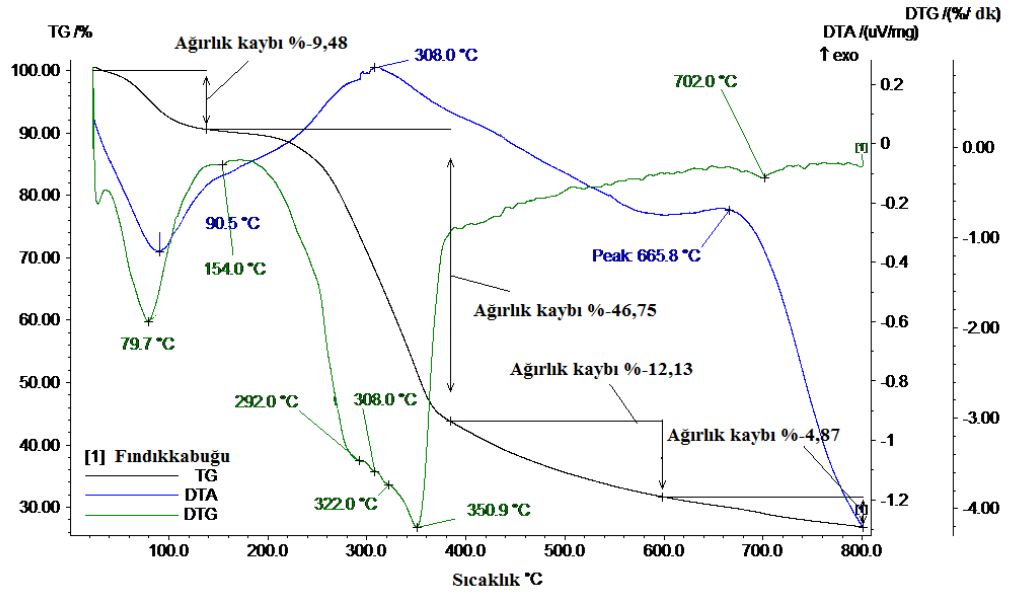
Eğriler incelendiğinde, ilk aşamada, 20-120°C sıcaklık aralığında meydana gelen ağırlık kayıpları, hammaddelerin yapılarında bulunan nemin uzaklaşması sonucunda meydana geldiği belirlenmiştir. Hammaddelere ait ön analiz sonuçları incelendiğinde (Çizelge 9.2), içerdikleri neme bağlı olarak oluşan ağırlık kayıplarının pamuk sapı için toplamda, %7,46, fındikkabuğu için %10,94, ayçiçeği için %6,05 ve *Euphorbia rigida* için ise %3,02’lik kısmını oluşturduğu söylenebilir.

Yapıda bulunan nemin uzaklaşmasından sonra, ikinci aşamada sıcaklığın daha da artmasıyla birlikte, biyokütlelerin yapısında bulunan uçucu bileşiklerin uzaklaştığı belirlenmiştir. Bu aşama, piroliz reaksiyonlarının olduğu ve hammaddenin kütle kaybının en fazla olduğu kısımdır. Genellikle 150 °C civarında başlayan kütle kaybı 400°C’ye kadar devam eder. Eğriler incelendiğinde, 150°C sıcaklıkta bozunmaya başlayan yapıdan 250-300°C’ye kadar uçucu çıkışının ve buna bağlı olarak ağırlık kaybının devam ettiği belirlenmiştir. Çizelge 9.2. incelendiğinde, pamuk sapının toplamda , % 64,92, fındikkabuğunun %68,98, ayçiçeğinin %65,26 ve *Euphorbia rigida*’nın ise %75,05’lik uçucu madde içeriğine sahip olduğu ve artan sıcaklıkla birlikte uçucu maddelerin yapıdan uzaklaştığı ve meydana gelen ağırlık kayıplarının en önemli nedeninin uçucu madde çıkışı olduğu söylenebilir.

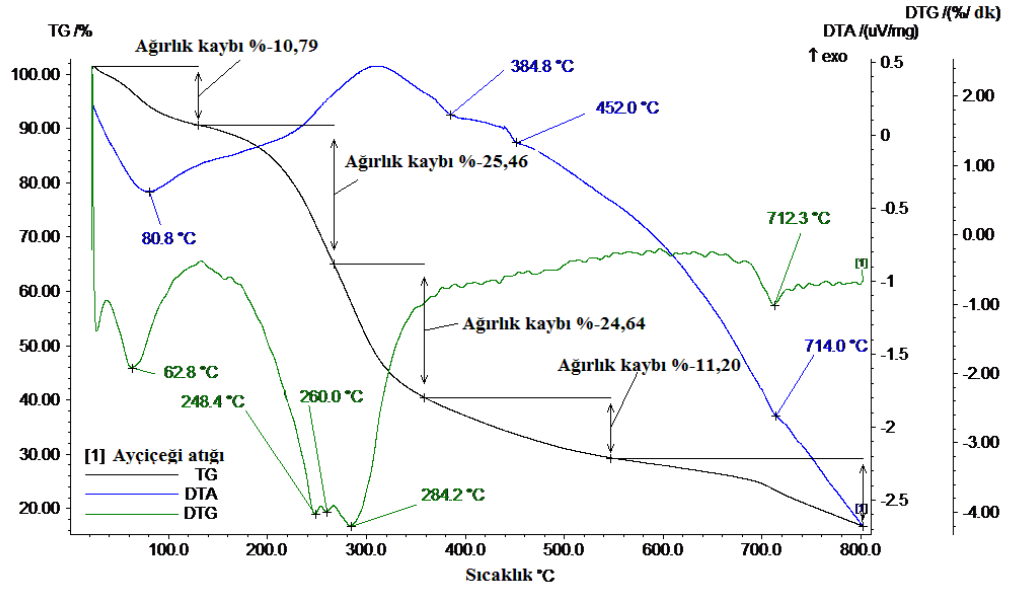
Son bölümde ise kütle kaybı giderek azaldığı ve neredeyse sabit bir hal aldığı gözlemlenmiştir. Bu durum, karmaşık yapıdan geriye sadece char ve külün kalmasından kaynaklanmaktadır. Biyokütle örneklerinin büyük kısmını meydana getiren selüloz ve ligninin yaklaşık olarak 300°C civarında ve son aşamada bozunmaya başladığı belirlenmiştir. Lignin, biyokütlelerin %4-35'ini meydana getiren ve bozunması oldukça zor olan karmaşık bir yapıdır. Artan sıcaklıkla birlikte bozunmaya başlayan selülozik yapının yanında ligninde bozunmaya başlar ve yaklaşık olarak 400°C'ye kadar selülozik yapının bozunması sonucunda meydana gelen ağırlık kayıplarının devam ettiği belirlenmiştir. 400°C ve üzerindeki sıcaklıklarda bozunmanın daha yavaş hızlarda devam ettiği sonucuna varılmıştır. Bunun en önemli nedeni yapıdan uzaklaşacak herhangi bir bileşiğin kalmamış olması, geriye sadece kül ve char kalmış olmasıdır [74].



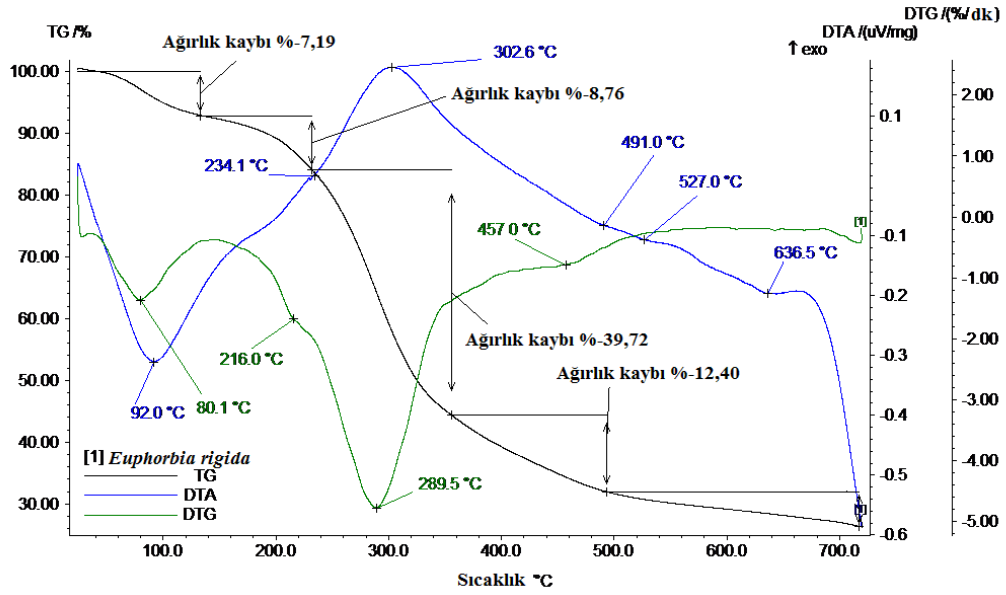
Şekil 9.8. Pamuk sapının ağırlık kaybı-sıcaklık eğrisi



Şekil 9.9. Fındikkabuğunun ağırlık kaybı-sıcaklık eğrisi



Şekil 9.10. Ayçiçeği atığının ağırlık kaybı-sıcaklık eğrisi



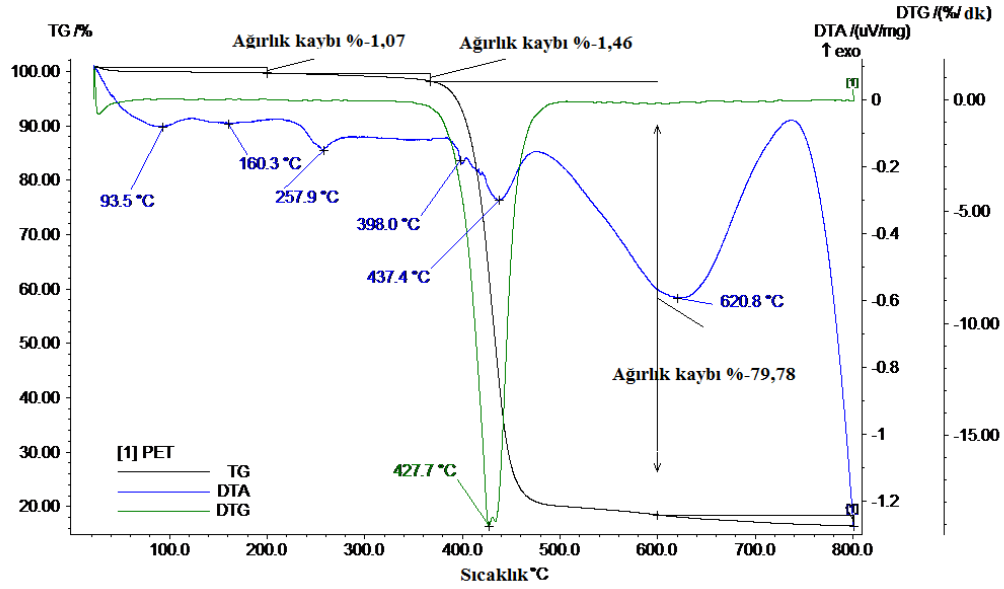
Şekil 9.11. *Euphorbia rigida*'nın ağırlık kaybı-sıcaklık eğrisi

Plastik malzemelere ait ağırlık kaybı-sıcaklık eğrileri (Şekil 9.12 ve 9.13) incelendiğinde biyokütlelerden farklı olarak, tek aşamada bozundukları belirlenmiştir. Bunun en önemli nedeni, plastik malzemelerin biyokütlelere göre daha basit bir yapıya sahip olmasıdır [74].

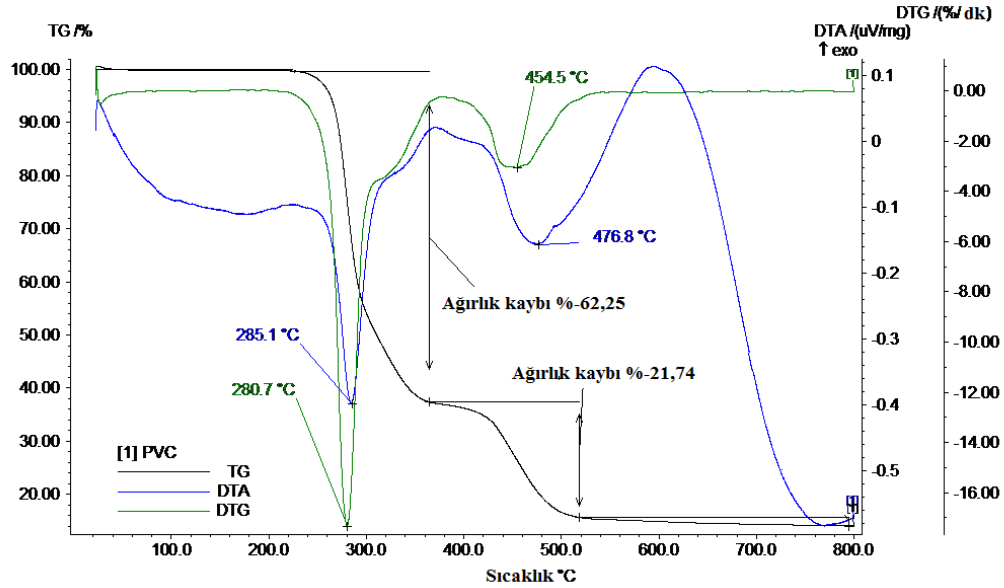
Plastiklerin bozunmaya başladığı sıcaklığın yaklaşık olarak 200°C civarında olduğu söylenebilir. Artan ısının etkisiyle, yapıda meydana gelen ağırlık kayıpları da artmıştır. Sıcaklık 450°C'ye ulaştığında, plastik malzemelerin yapısı tamamen bozunmuş ve bu sıcaklıklardan daha yüksek sıcaklıklarda herhangi bir ağırlık kaybı eğrisi saptanamamıştır.

PET ve PVC'nin bozunma eğrileri kendi aralarında karşılaştırıldığında, PVC'nin PET'e göre daha kolay bozunduğu belirlenmiştir. PVC'de meydana gelen maksimum ağırlık kaybına ait pik yaklaşık 280,7 °C'de gözlenirken, PET'de 427,7 °C sıcaklıkta gözlemlenmiştir. Bu farklılık, PVC'nin yapısında bulunan ve elektronegativitesi oldukça yüksek bir halojen olan klor (Cl)'dan kaynaklanmaktadır. Cl⁻, yüksek sıcaklıklara çıkıldığında, yapıdan kolayca uzaklaşan bir elementtir, buna bağlı olarak PVC'nin yüksek sıcaklık bölgesinde PET'e kıyasla daha uçucu bir plastik olduğu söylenebilir. Paralel olarak, PET yapısında bulundurduğu ve normal koşullarda bozunması oldukça güç olan benzen halkası nedeniyle PVC'ye kıyasla daha yüksek sıcaklıklarda bozunmaya

uğramaktadır. Plastik malzemelerin sahip oldukları bu yapısal farklılıklar, bozunmanın meydana geldiği sıcaklık aralıklarının farklı olmasına sebep olmuştur [74].



Şekil 9.12. PET'in ağırlık kaybı-sıcaklık eğrisi



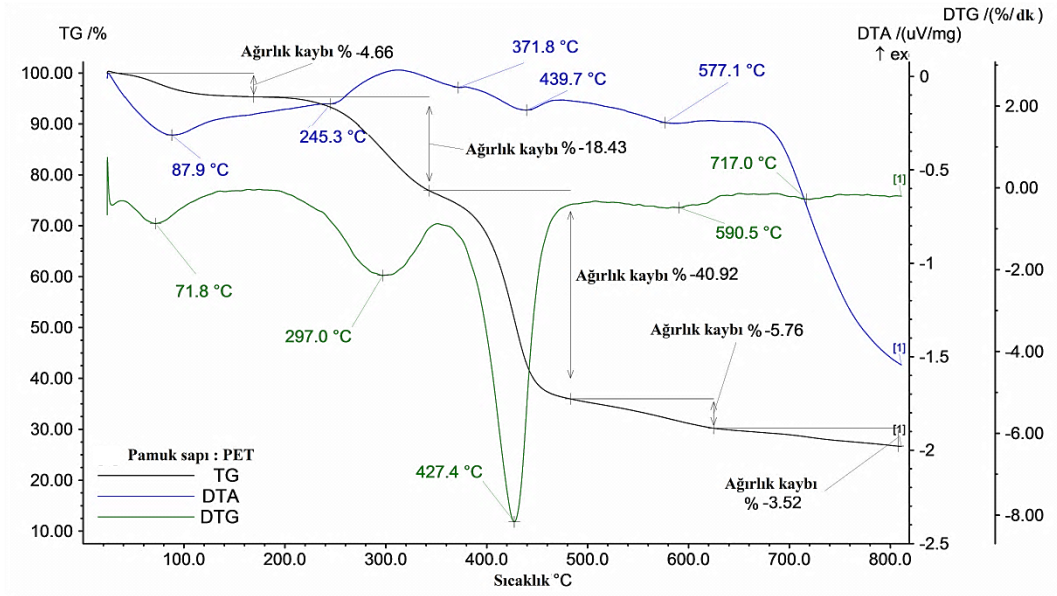
Şekil 9.13. PVC'nin ağırlık kaybı-sıcaklık eğrisi

9.4. Karışımların TGA’da ısı bozundurulması

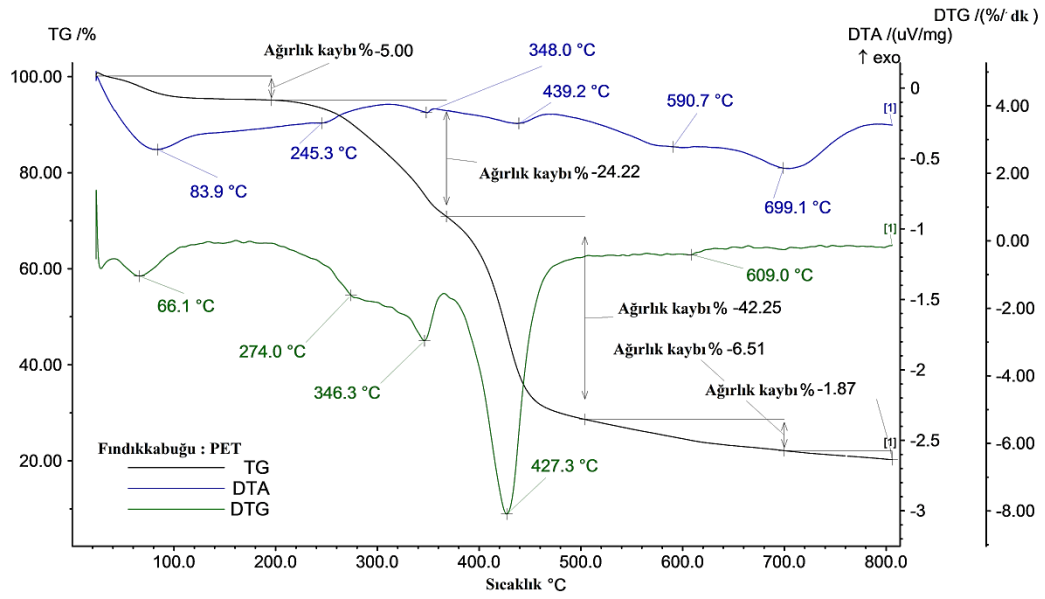
Ağırlıkça, 1:1 oranında karıştırılmış biyokütle-plastik karışımlarının ağırlık kaybı-sıcaklık eğrileri aşağıda verilmiştir. Eğriler incelendiğinde, birlikte piroliz esnasında her iki örneğe ait mekanizmanın aynı anda yürüdüğü belirlenmiştir.

İlk aşamada oda sıcaklığından yaklaşık 120°C’ye kadar karışımdaki biyokütlenin sahip olduğu nemin uzaklaşmasından dolayı meydana gelen ağırlık kayıpları belirlenmiştir. Oluşan ağırlık kayıplarının biyokütle örneklerinin yapısında bulunan nem miktarı ile orantılı olduğu belirlenmiştir (Çizelge 9.2).

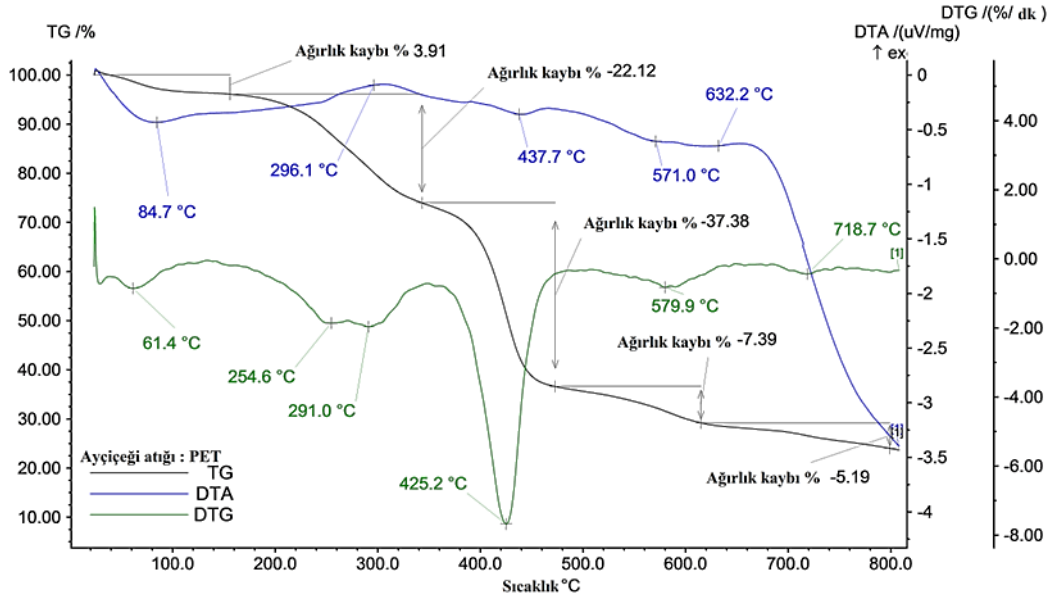
Daha sonraki aşamada artan sıcaklıkla birlikte, 250-300°C civarında karışımdaki biyokütle sahip olduğu uçucu maddeleri kaybederken, plastik malzemeler de bozunmaya başlamıştır. 300-400 °C sıcaklık aralığında görülen büyük piklerin plastik malzemelerin yapısında meydana gelen maksimum ağırlık kayıplarından kaynaklandığı belirlenmiştir. 450°C civarında plastik malzemelerin bozunması tamamlanırken, biyokütlenin yapısındaki selüloz ve lignin bozunmaya devam etmiştir. 500°C ve üzeri sıcaklıklarda kalan maddeyi kül ve char oluşturduğundan büyük ölçüde bir ağırlık kaybı meydana gelmediği gözlemlenmiştir. Kısacası karışımların termal eğrileri incelendiğinde hem biyokütle hem de plastik malzemelerin bozunma davranışlarını içerdiği belirlenmiştir.



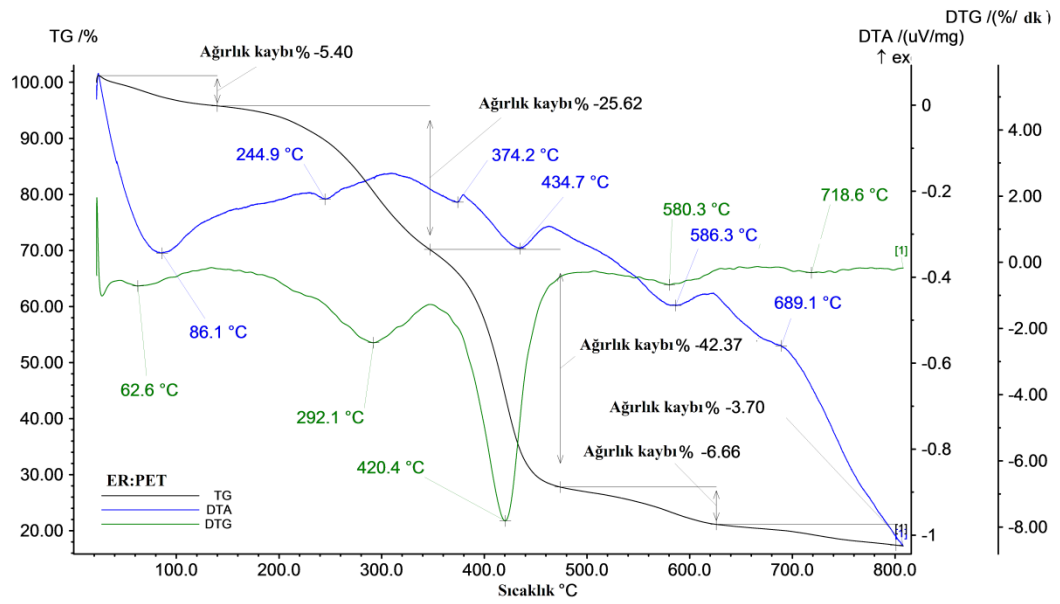
Şekil 9.14. Pamuk sapı:PET karışımının ağırlık kaybı-sıcaklık eğrisi



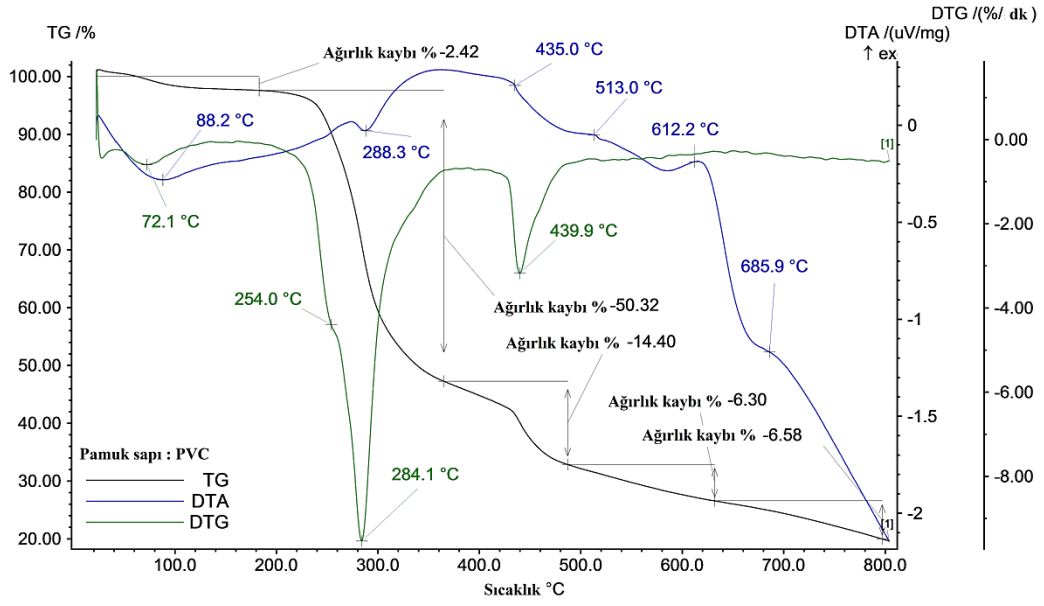
Şekil 9.15. Fındıkkabığı:PET karışımının ağırlık kaybı-sıcaklık eğrisi



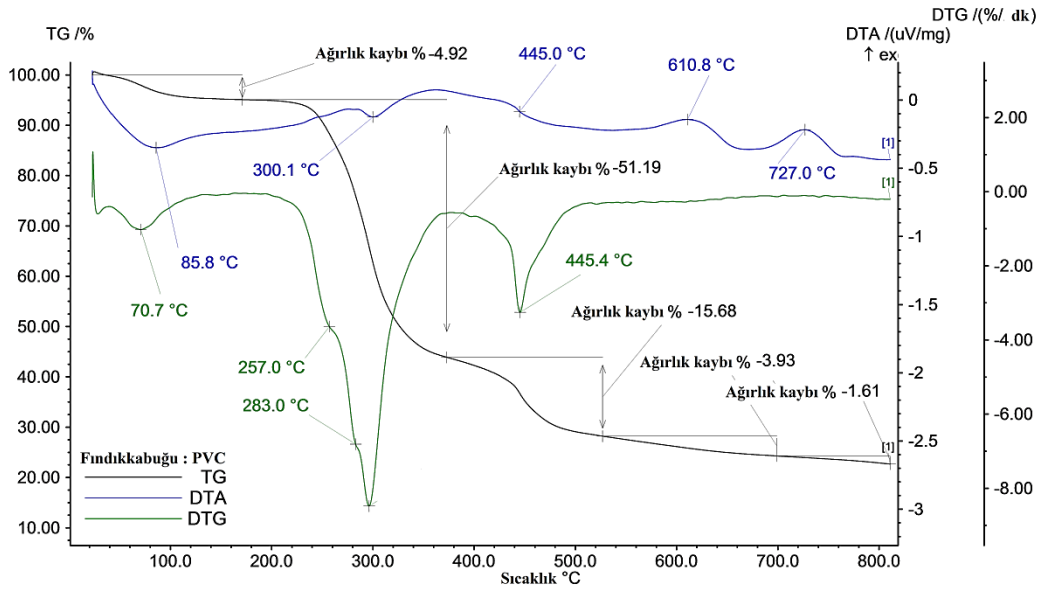
Şekil 9.16. Ayçiçeği atığı:PET karışımının ağırlık kaybı-sıcaklık eğrisi



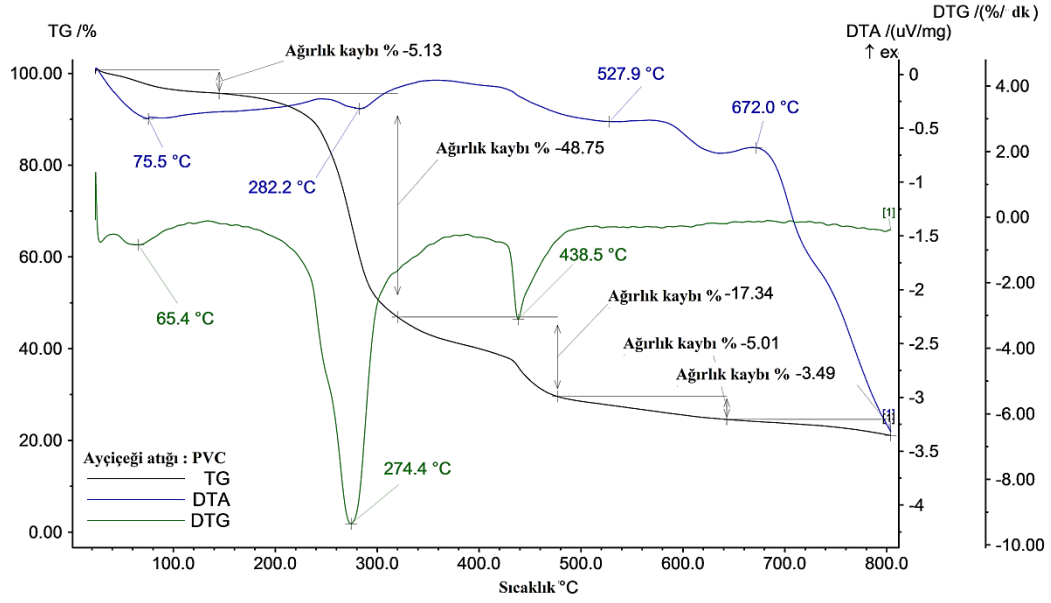
Şekil 9.17. Euphorbia rigida:PET karışımının ağırlık kaybı-sıcaklık eğrisi



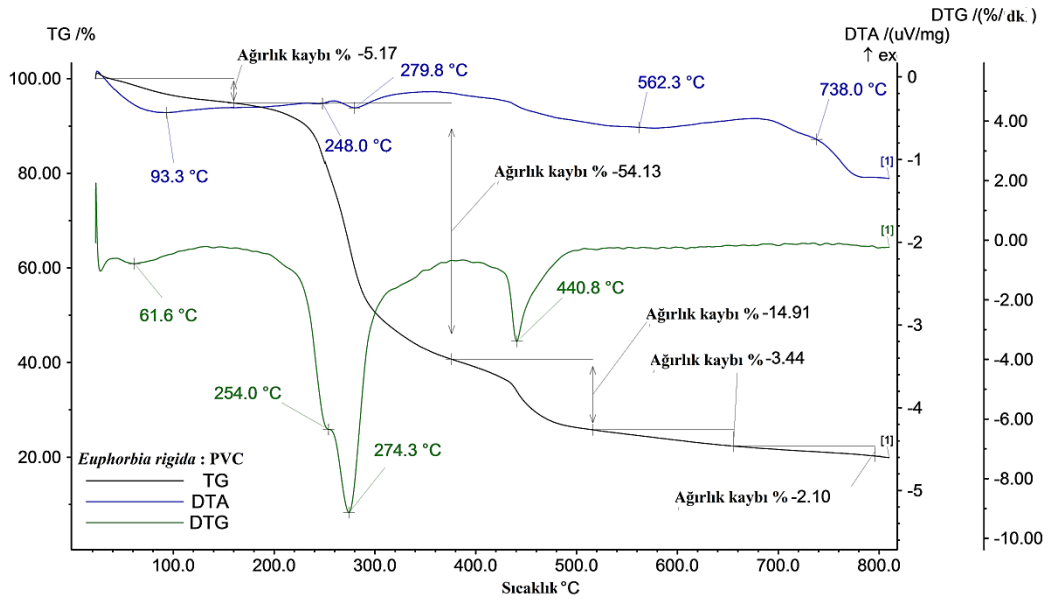
Şekil 9.18. Pamuk sapı:PVC karışımının ağırlık kaybı-sıcaklık eğrisi



Şekil 9.19. Fındıkkabığı:PVC karışımının ağırlık kaybı-sıcaklık eğrisi



Şekil 9.20. Ayçiçeği atığı:PVC karışımının ağırlık kaybı-sıcaklık eğrisi



Şekil 9.21. Euphorbia rigida:PVC karışımının ağırlık kaybı-sıcaklık eğrisi

9.5. Hammaddelerin sabit yataklı reaktörde pirolizi

Hammaddelerin TGA’da gerçekleştirilen bozundurma işlemlerinden sonra sabit yataklı reaktörde piroliz işlemleri gerçekleştirilmiştir. Piroliz sıcaklığının belirlenmesinde TGA’da bozundurma sonucunda meydana gelen ağırlık kaybı-sıcaklık eğrilerinden faydalanılmıştır. Hem biyokütle hem de plastik malzemeler için ortak bozunma sıcaklığının 500°C olduğu belirlenmiş ve sabit yataklı reaktörde yapılan piroliz işlemleri bu sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Buna göre hammaddeler oda sıcaklığından 500°C sıcaklığa kadar 10 °C/dk ısıtma hızında ve 100 cm³/dk azot akış hızında katı ve sıvı ürünler elde etmek amacıyla piroliz işlemine tabi tutulmuşlardır.

Sabit yatakta gerçekleştirilen piroliz işlemi sonrasında katı, sıvı ve gaz ürün verimleri hesaplanmış, sonuçlar Şekil 9.22 ve Çizelge 9.5’de verilmiştir. Buna göre, plastik malzemelerin pirolizi sonucunda, biyokütle örneklerinden farklı olarak katı ürün oluşmadığı belirlenmiştir.

Artan sıcaklıkla birlikte plastik malzemeler ağırlıklı olarak sıvı ve gaz ürünler verecek şekilde bozunmuşlardır. Biyokütle örnekleriyle karşılaştırıldığında, plastiklerin bozunması sonucunda elde edilen gaz ürün veriminin oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu beklenen bir sonuçtur ve TGA’da bozunma işleminde meydana gelen ağırlık kayıplarıyla paralellik göstermektedir. Bunun en büyük nedeni, plastiklerin biyokütlelere göre daha basit bir yapıya sahip olmaları buna bağlı olarak yüksek sıcaklıklarda çok kolay bozunmaya uğramalarıdır. Deney sonuçları da 500°C sıcaklığın plastik malzemelerin gazlaşması için yeterli olduğunu, bu sıcaklıkta gerçekleştirilen piroliz işlemi sonucunda katı ve sıvı ürün verimi düşerken gaz ürün veriminin arttığını göstermiştir.

Plastik malzemelerin sıvı ürün verimleri kendi aralarında kıyaslandığında, PET’in sıvı ürün veriminin PVC’den elde edilen sıvı ürün verimine göre oldukça yüksek olduğu saptanmıştır. Bunun en büyük nedeni, PET’in PVC’ye göre daha karmaşık bir polimer olmasıyla açıklanabilir. PVC ve PET’in Şekil 4.2 ve 4.5’de verilen açık formülleri incelendiğinde PET’in yapısında PVC’den farklı olarak, bozunmayı zorlaştıran benzen halkasına sahip olduğu görülmektedir. Benzen halkasının normal şartlarda bozundurulması oldukça zor olduğundan, PET’in

500°C’de bozundurulması sonucunda diğer plastik malzemeye göre daha yüksek sıvı ürün verimine sahip olduğu belirlenmiştir. Diğer yandan, PVC’nin yapısında bulunan ve elektronegativitesi oldukça yüksek bir halojen olan klor, yapının kolay bozunmasına, buna bağlı olarak yüksek sıcaklıklara çıkıldığında gazlaşmanın yüksek oranlarda gerçekleşmesine neden olmaktadır. Çizelge 9.5 incelendiğinde PET’in sıvı ürün veriminin %23,10 ve PVC’nin ise %12,30 olduğu görülmektedir. Buna bağlı olarak deneysel sonuçlar, hammaddelerin sahip oldukları yapısal farklılıkların piroliz sonucunda elde edilecek ürün verimleri üzerinde büyük rol oynadığını göstermektedir. Biyokütle örneklerinin piroliz sonucunda elde edilen katı, sıvı, gaz ve su verimleri Çizelge 9.5’te verilmiştir.

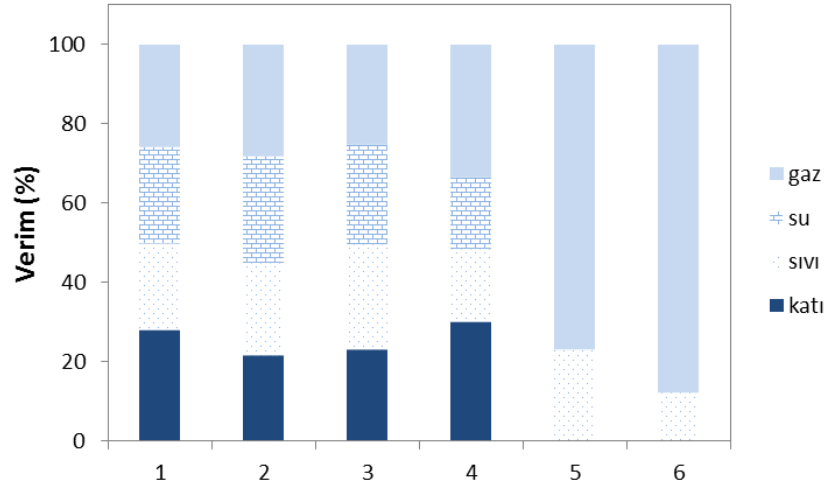
Çizelge 9.5. Hammaddelerin piroliz verimleri

Hammadde	Katı	Sıvı	Su	Gaz
Pamuk sapı	28,01	21,72	24,36	25,91
Ayçiçeği	21,69	23,17	27,12	28,02
<i>Euphorbia rigida</i>	23,12	26,26	25,45	25,17
Fındıkkabuğu	30,10	18,22	18,17	33,51
PET	-	23,10	-	76,90
PVC	-	12,30	-	87,70

Pamuk sapı ve ayçiçeği tarla atığının sıvı ürün verimlerinin (%21,72 ve %23,17) birbirine daha yakın olduğu fakat fındıkkabuğunun sıvı ürün (%18,22) veriminin bu iki tarım atığına kıyasla daha düşük olduğu görülmüştür. Ayçiçeği ve pamuk bitkileri yetiştikleri iklim ve üretilme amaçlarından dolayı benzer özellikler gösterdiklerinden, piroliz sonucu sıvı ürün verimlerinin birbirlerine yakın olması beklenen sonuçlardan biridir. Fındıkkabuğunun sıvı ürün veriminin düşük olması ise sahip olduğu odunsu yapısıyla açıklanabilir. Çalışmada tarım atıklarıyla birlikte kullanılan ve önemli bir enerji bitkisi olduğu bilinen *Euphorbia rigida*’nın sıvı ürün veriminin diğer bitkilere kıyaslandığında oldukça fazla olduğu görülmüştür. Bunun en önemli nedenleri, *Euphorbia rigida*’nın yüksek uçucu madde miktarına ve lignin içeriğine sahip olmasıdır.

Katı ürün verimleri incelendiğinde ise % 30,10 ile maksimum verim fındıkkabuğunda elde edilmiştir. Literatür çalışmaları da bu sonucu desteklemektedir. Kabuklu bitkilerle yapılan piroliz çalışmaları incelendiğinde yüksek katı verimlerinin elde edildiği belirlenmiştir.

Bitkilerin yetiştikleri iklim, bölge, içerdikleri uçucu madde, lignin, selüloz miktarı ve piroliz işlemi için kullanılan kısmı (sap, kabuk, yaprak) piroliz sonucunda elde edilecek olan katı ve sıvı ürün verimlerini önemli ölçüde etkilemektedir.



Şekil 9.22. Hammaddelerin piroliz verimleri

(¹Pamuk sapı, ²Ayçiçeği, ³Euphorbia rigida, ⁴Fındıkkabuğu, ⁵PET, ⁶PVC)

9.6. Karışımların sabit yataklı reaktörde birlikte pirolizi

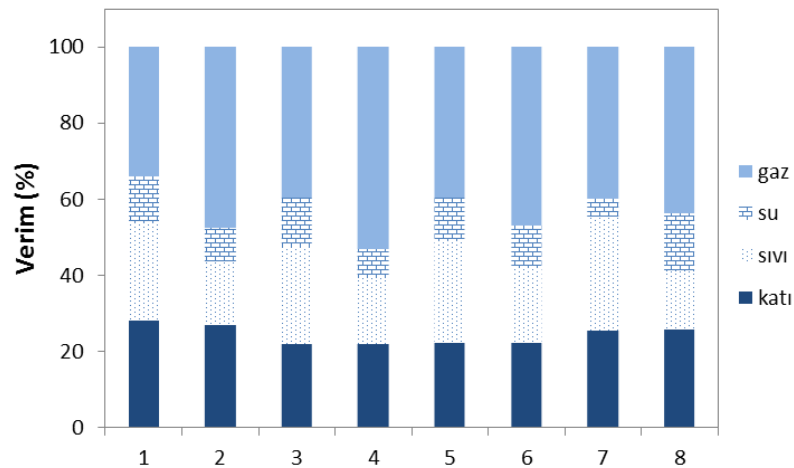
Ağırlıkça 1:1 oranında karıştırılan örneklerle ait birlikte piroliz verimleri Çizelge 9.6 ve Şekil 9.23'te verilmiştir. Biyokütle-plastik karışımlarının deney sonuçları incelendiğinde, özellikle biyokütle-PET karışımlarının sıvı ürün verimlerinde meydana gelen artış açıkça görülmektedir. Pamuk sapının sıvı ürün verimi %21,72 iken, PET ile kütlece 1:1oranında karıştırıldığında sıvı ürün veriminin % 25,87'ye, ayçiçeği tarla atığının sıvı ürün verimi %23,17 iken % 25,56'ya, fındıkkabuğunun sıvı ürün verimi % 18,22 iken % 29,89'a ve *Euphorbia rigida*'nın sıvı ürün verimi %26,26 iken % 27,01'e yükseldiği belirlenmiştir. Sıvı ürün verimlerinde meydana gelen bu artış, birlikte piroliz esnasında oluşan sinerjik etkilerle açıklanmaktadır. PET'in yapısında bulunan ve normal şartlar altında parçalanması oldukça zor bir bileşik olan benzen nedeniyle biyokütle-PET karışımlarının sıvı ürün veriminde artış olduğu belirlenmiştir. Fakat biyokütle-PVC karışımlarının sıvı verimleri incelendiğinde ise sıvı ürün

verimlerinin hem biyokütle hem de plastik hammaddelerinin sıvı ürün verimlerine göre azaldığı gözlenmiştir. Bunun en önemli nedeni, PVC'nin yüksek sıcaklıklarda gaz ürün veriminin yüksek olmasıdır. Bu nedenle, biyokütle-PVC karışımlarının sıvı ürün verimi azalmıştır. Paralel olarak biyokütle-PVC karışımlarının gaz ürün verimlerinde artış gözlemlenmiştir. Ayrıca plastik malzemelerin katı ürün vermemesi nedeniyle, oluşan katı ürün karışımındaki biyokütleden kaynaklanmaktadır.

Biyokütle-plastik karışımlarının birlikte piroliz sonuçları göz önüne alındığında, tarım atıklarının belirli oranda PET ile karıştırılması ile hem farklı türdeki atıklar değerlendirilmiş hem de daha yüksek sıvı ürün verimleri elde edilmiştir. Burdan yola çıkarak biyokütle-PET hammaddelerine piroliz yerine ko-piroliz işleminin uygulanmasının daha uygun olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 9.6. Karışımların birlikte piroliz sonuçları

Karışımlar	Katı	Sıvı	Su	Gaz
Pamuk sapı+PET	27,95	25,87	12,05	34,13
Pamuk sapı+PVC	27,06	16,60	8,84	47,50
Ayçiçeği+PET	21,91	25,56	12,97	39,56
Ayçiçeği+PVC	21,84	17,48	7,55	53,13
<i>Euphorbia rigida</i> +PET	22,33	27,01	11,02	39,64
<i>Euphorbia rigida</i> +PVC	22,12	19,86	11,02	47,00
Fındık kabuğu+PET	25,50	29,89	4,80	39,81
Fındık kabuğu+PVC	25,78	15,18	15,42	43,62



Şekil 9.23. Karışımların birlikte piroliz verimleri

(¹Pamuk sapı+PET, ² Pamuk sapı+PVC, ³Ayçiçeği+PET, ⁴Ayçiçeği+PVC, ⁵*Euphorbia rigida*+PET, ⁶*Euphorbia rigida*+PVC, ⁷Fındık kabuğu+PET, ⁸Fındık kabuğu+PVC)

9.7. Kinetik İfadelerin Türetilmesi

TGA’da gerçekleştirilen ısıl bozundurma sonucunda elde edilen veriler yardımıyla çizilen sıcaklık-ağırlık kaybı eğrileri ve $\ln(-\ln (1-x)/T^2)$ ’ye karşılık $1/T$ grafikleri (EK-1) incelendiğinde, biyokütle ve plastik örneklerinin farklı bozunma sıcaklığına ve süresine sahip oldukları belirlenmiştir. Ek olarak, hammaddelerin sahip oldukları yapısal farklılıklar nedeniyle, $\ln(-\ln (1-x)/T^2)$ ’ye karşılık $1/T$ grafikleri incelendiğinde de bu durum açıkça görülmektedir.

$\ln(-\ln (1-x)/T^2)$ ’ye karşılık $1/T$ eğrileri incelendiğinde hammaddelerin ve karışımların bozunma işleminin kademeli olarak gerçekleştiği göze çarpmaktadır. Piroliz işlemi esnasında aynı anda meydana gelen ve mertebesi 1’den küçük birçok reaksiyon meydana gelmektedir. Oluşan bu reaksiyonlar, piroliz mekanizmasını oluşturmaktadır (EK-2). $\ln(-\ln (1-x)/T^2)$ ’ye karşılık $1/T$ eğrileri çizildikten sonra bu reaksiyonlar mertebeleri 1 olan reaksiyonlara bölünmüştür. Bölme işlemi esnasında deneme-yanılma yöntemi kullanılmıştır. Mertebesi 1. dereceden reaksiyonları elde edebilmek için eğriler lineer doğrular elde edilecek şekilde meydana gelen ağırlık kayıpları da dikkate alınarak bölünmüştür. Pirolizi oluşturan reaksiyonlar belirlendikten sonra her reaksiyon için dönüşüm aralığı, sıcaklığı, aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 9.7’de verilmiştir.

Biyokütle örneklerinin bozundurulması sonucunda, piroliz mekanizmasının genel olarak 3 basamaktan oluştuğu belirlenmiştir. Bu üç aşamanın daha önce açıklandığı gibi

- i) serbest suyun uzaklaşması,
- ii) yapıdaki uçucuların uzaklaşması,
- iii) selüloz-lignin yapısının bozunması olarak sınıflandırılabilir.

Plastik örneklerden PET’in bozunmasının 2, PVC’nin ise 3 reaksiyondan oluştuğu saptanmıştır. Piroliz esnasında oluşan reaksiyonların sayısı kullanılan hammaddenin yapısıyla ilgili olduğu için biyokütle ve plastik örneklerinin piroliz mekanizmaları bu noktada da farklılık göstermektedir.

Biyokütle-plastik karışımlarının pirolizi esnasında gerçekleşen reaksiyonların sayısı en az 5 ve üzeri olarak belirlenmiştir. Bunun en önemli

nedeni, birlikte piroliz esnasında biyokütle-plastik örneklerinin bozunma mekanizmalarının iç içe geçmiş olması ve paralel yürümesidir.

Çizelge 9.7 incelendiğinde biyokütle örneklerinin bozundurulabilmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisinin 30-90 kJ/mol aralığında olması gerektiği belirlenmiştir. Genel olarak, biyokütle örneklerinin büyük bir kısmının bozunması 400°C'ye kadar devam ettiği ve maksimum dönüşümün son basamakta gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Plastik malzemeler ile biyokütle örnekleri kıyaslandığında, plastik malzemelerin bozundurulabilmesi için daha fazla aktivasyon enerjisine ihtiyaç olduğu sonucuna varılmıştır. Plastik malzemelerin yüksek sıcaklık bölgesinde bozundurulabilmesi için yaklaşık olarak 100-400 kJ/mol'lük bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç olduğu belirlenmiştir.

Biyokütle-plastik karışımlarının bozunma mekanizmaları incelendiğinde meydana gelen ağırlık kayıplarının maksimum dönüşümün genellikle 3. basamakta meydana geldiği, bu sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda önemli ölçüde ağırlık kayıpları oluşmadığı belirlenmiştir. Ayrıca R² değerlerinin 1'e çok yakın çıkması 1.dereceden reaksiyonlara ait eğrilerin lineer olduğunu dolayısıyla yapılan çalışmanın doğruluğunu göstermektedir.

Çizelge 9.7. Piroliz işleminde gerçekleşen reaksiyonlara ait değerler

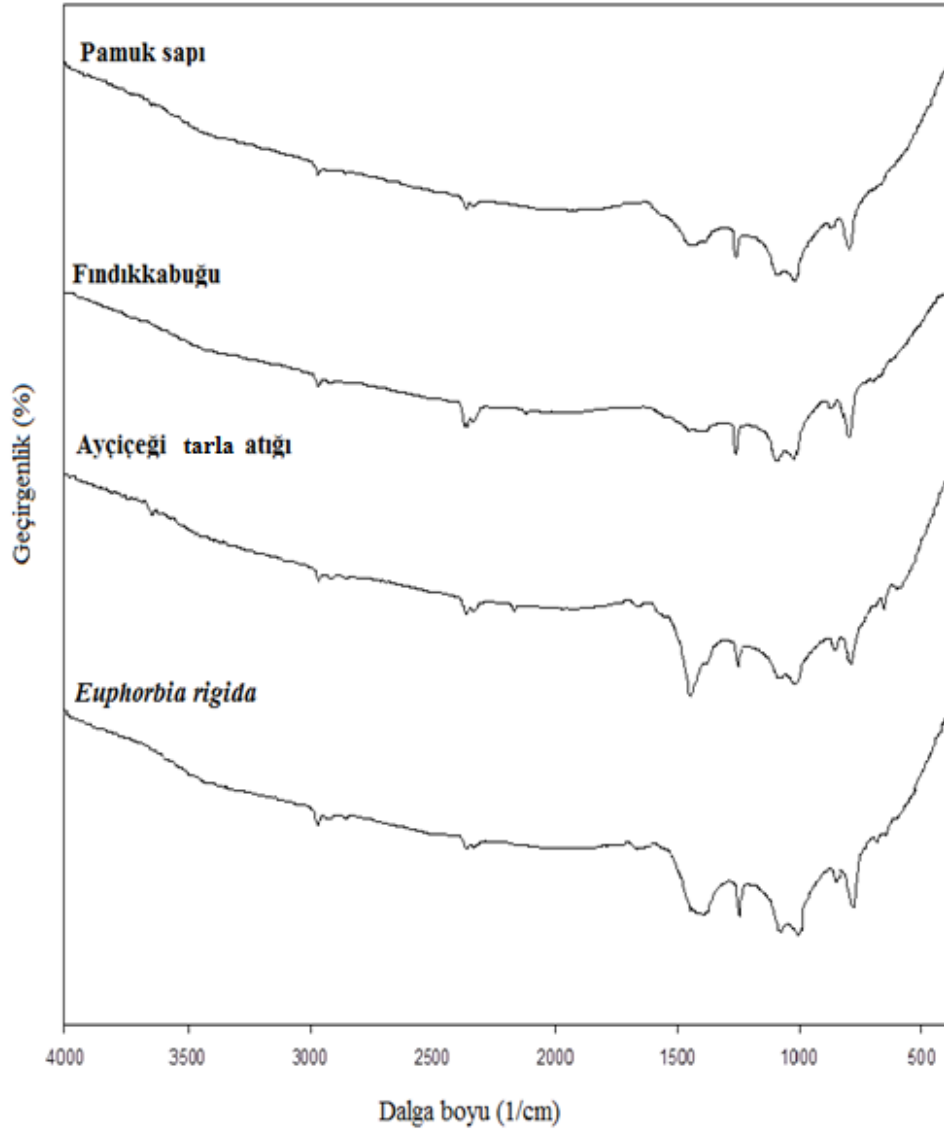
Örnek	Sıcaklık (°C)	Dönüşüm Aralığı(%)	E (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	R ²
Pamuk sapı	42-102	0,6-12	67,42	6,63x10 ⁹	0,9742
	107-202	13-19	38,9	1,26x10 ⁴	0,9358
	207-382	20-99	79,48	3,63x10 ⁶	0,9636
Fındıkkabuğu	28-108	0-14	62,81	1,11x10 ⁹	0,9667
	113-203	15-19	38,53	1,21x10 ⁴	0,9267
	208-383	19-99	82,45	5,02x10 ⁶	0,9714
Ayçiçeği	37-77	1-9	72,67	2,25x10 ¹¹	0,9732
	82-192	10-25	30,64	1,4x10 ³	0,9298
	197-362	27-99	74,2	2,6x10 ⁶	0,9637
<i>Euphorbia rigida</i>	39-99	0-8	74,66	7,85x10 ¹⁰	0,9836
	104-224	9-25	36,13	2,49x10 ³	0,9416
	229-359	26-99	88,87	3,82x10 ⁷	0,9606
PET	373-443	0,4-81	347,4	6,4x10 ²⁵	0,9905
	448-503	88-99	172,6	9,31x10 ¹¹	0,9703
PVC	222-292	0,8-48	246,78	1,8x10 ²³	0,9942
	297-387	53-75	108,12	8,3x10 ⁸	0,9683
	392-522	75-99	191,32	1,2x10 ¹³	0,9718
PS:PET	34-89	0-4,7	68,59	1,78x10 ¹⁰	0,9935
	94-144	5,1-6,9	72,95	3,86x10 ⁹	0,9534

	149-214	7-7,9	76,57	$1,14 \times 10^8$	0,9635
	219-369	8,1-39	89,02	$2,82 \times 10^7$	0,9623
	374-504	40-99	171,48	$1,52 \times 10^{12}$	0,9179
FK:PET	38-88	0-4,9	73,94	$1,46 \times 10^{11}$	0,9865
	93-133	5,2-6,1	85,50	$3,36 \times 10^{11}$	0,9752
	138-208	6,2-6,8	61,79	$3,23 \times 10^6$	0,9389
	213-348	7-35	93,36	$7,35 \times 10^7$	0,9721
	353-503	37-99	139,04	$6,36 \times 10^9$	0,9724
AKS:PET	43-98	0-4,5	66,63	$7,8 \times 10^9$	0,9642
	103-188	4,6-6,7	50,24	$3,01 \times 10^5$	0,9565
	193-303	7-29	91,20	$2,45 \times 10^9$	0,9716
	308-378	30-40	123,55	$9,65 \times 10^9$	0,9461
	383-443	41-83	315,82	$3,73 \times 10^{23}$	0,9863
	448-548	85-92	104,64	$2,81 \times 10^6$	0,9379
	553-648	93-99	261,32	$2,62 \times 10^5$	0,9470
ER:PET	42-97	0-3,9	63,36	$2,14 \times 10^9$	0,9749
	102-177	4,2-6,5	52,19	$1,11 \times 10^6$	0,9550
	182-292	6,7-24	86,43	$9,79 \times 10^7$	0,9706
	297-377	26-44	115,28	$2,16 \times 10^9$	0,9393
	382-447	45-88	277,45	$4,96 \times 10^{20}$	0,9810
	452-557	89-95	112,80	$8,02 \times 10^6$	0,9382
	562-637	96-99	316,34	$3,89 \times 10^{18}$	0,9510
PS:PVC	67-137	0-3,1	51,08	$6,13 \times 10^7$	0,9386
	142-187	3,2-3,6	108,82	$4,01 \times 10^{12}$	0,9674
	192-322	3,7-65	139,11	$4,37 \times 10^{12}$	0,9933
	327-387	68-79	157,78	$5,72 \times 10^{12}$	0,9464
	392-502	80-99	190,13	$1,75 \times 10^{13}$	0,9736
FK:PVC	38-138	0-6,4	45,06	$1,53 \times 10^6$	0,9417
	143-188	6,5-6,9	96,31	$1,55 \times 10^{11}$	0,9563
	193-333	7-72	135,99	$1,65 \times 10^{12}$	0,9853
	338-408	74-82	127,17	$8,33 \times 10^7$	0,9403
	413-503	83-99	23,29	$3,46 \times 10^{15}$	0,9523
AKS:PVC	33-113	0-6	45,88	$3,6 \times 10^6$	0,9716
	118-203	6,1-9,6	66,24	$1,6 \times 10^7$	0,9884
	208-293	10-66	146,98	$7,47 \times 10^{13}$	0,9942
	298-393	68-83	95,05	$3,8 \times 10^7$	0,9343
	398-508	84-99	197,72	$5,68 \times 10^{13}$	0,9548
ER:PVC	33-113	0-6,4	42,10	$8,4 \times 10^5$	0,9748
	118-193	6,6-9,4	65,41	$8,27 \times 10^7$	0,9768
	198-328	9,8-74	113,41	$2,31 \times 10^{10}$	0,9782
	333-408	75-83	135,46	$3,34 \times 10^{10}$	0,9480
	413-503	84-99	228,60	$9,56 \times 10^{15}$	0,9346

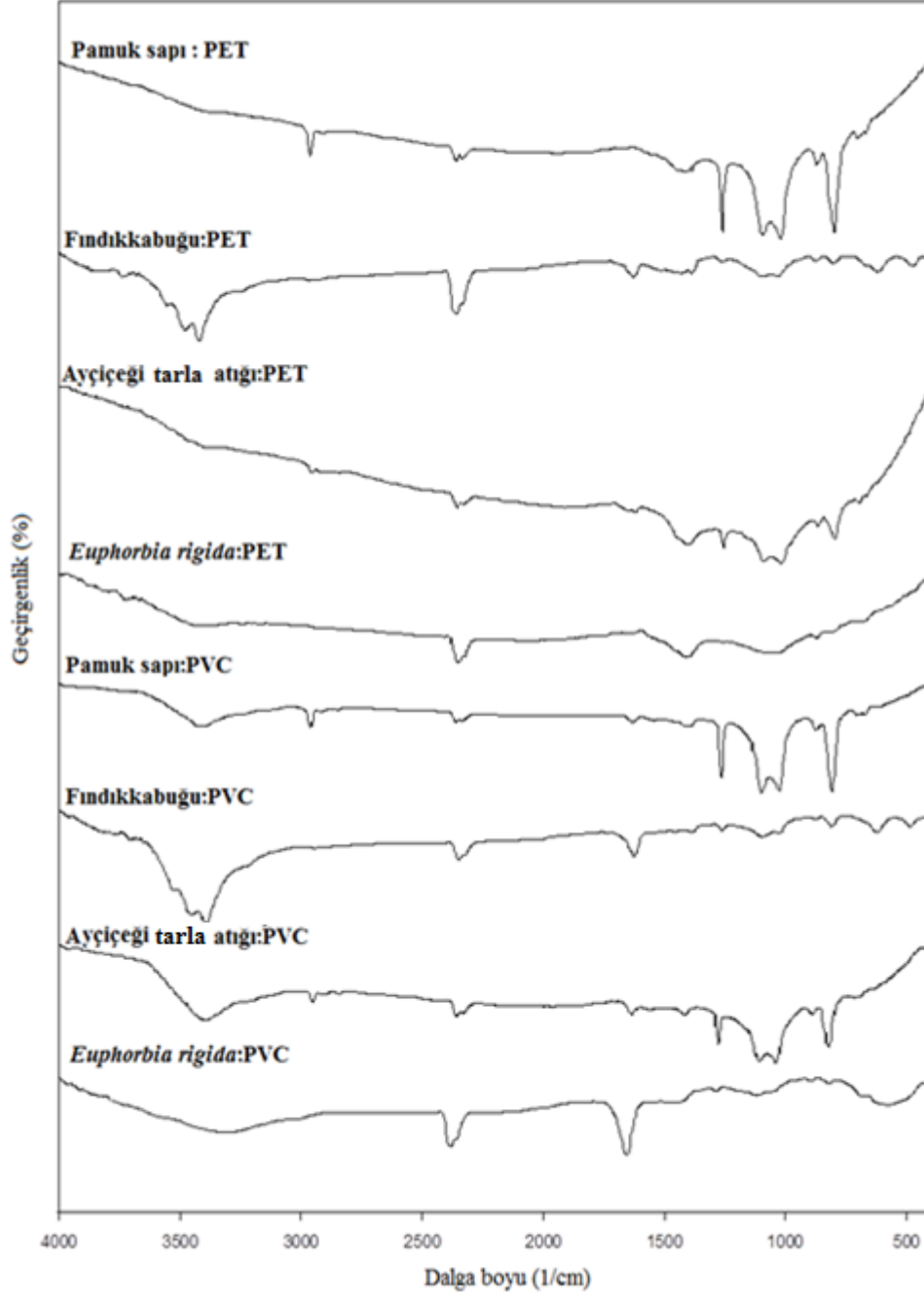
9.8. Katı Ürünlerin Karakterizasyonu

9.8.1. Katı ürünlerin FT-IR sonuçları

Piroliz katı ürünlerinin içerdikleri fonksiyonel gruplarını belirleyebilmek amacıyla FT-IR spektrumları çekilmiştir. Elde edilen FT-IR sonuçları Şekil 9.24’de verilmiştir. Katı ürünlerin FT-IR spektrumları hammaddelerin FT-IR spektrumlarıyla karşılaştırıldığında 3600 cm^{-1} civarında görülen ve hammaddelerin yapısında bulunan nemden kaynaklanan -OH bandına ait pikin piroliz sonrasında sıcaklığın etkisiyle kaybolduğu belirlenmiştir. Ek olarak, 3600 cm^{-1} ’deki -OH pikini takip eden ve yapıdaki alifatik grupların varlığına işaret eden, $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen C-H gerilimlerinin de yüksek sıcaklık etkisiyle yok olduğu sonucuna varılmıştır. $1550\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ ’de görülen pikin C-C doymamış bağ esnemelerinden aromatik C=C titreşimlerine ait olduğu; $1430\text{-}1410\text{ cm}^{-1}$ ’de yer alan piklerin C-H eğilme titreşimlerinden -CH_3 ’e ait olduğu belirlenmiştir. Plastik malzemelerin bozunma süreci yaklaşık olarak 500°C civarında tamamlandığı için herhangi bir katı ürün kalıntısı gözlemlenmemiştir. Dolayısıyla başlangıçta reaktöre konulan hammaddenin tamamının sıvı ve gaz ürüne dönüştüğü saptanmıştır.



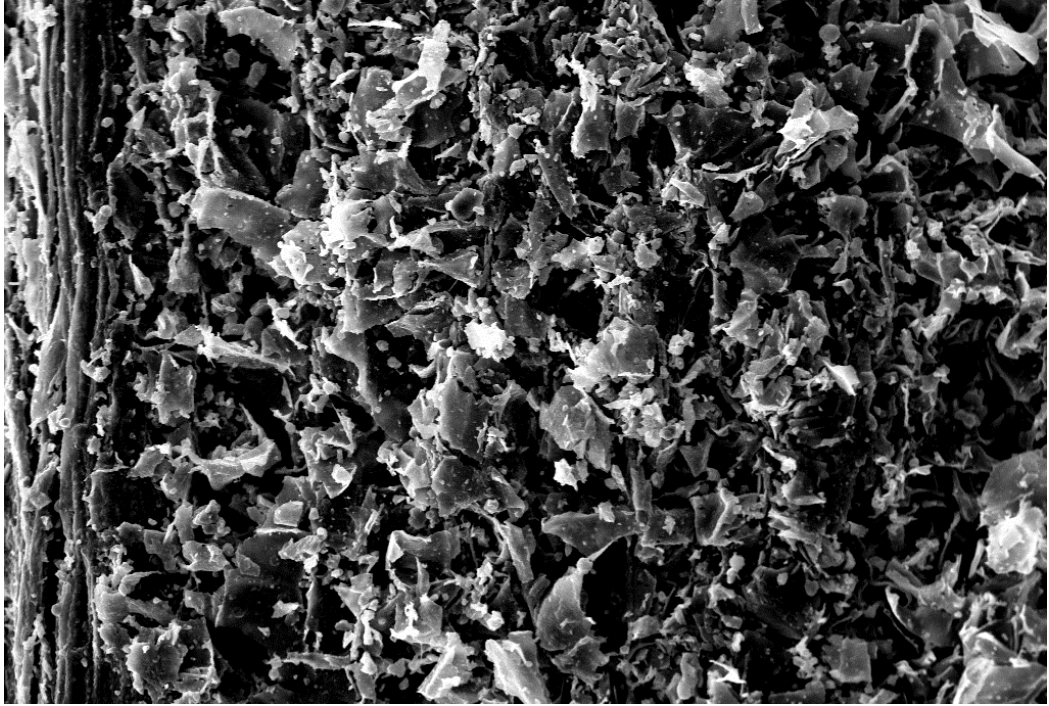
Şekil 9.24. Katı ürünlerin FT-IR spektrumları



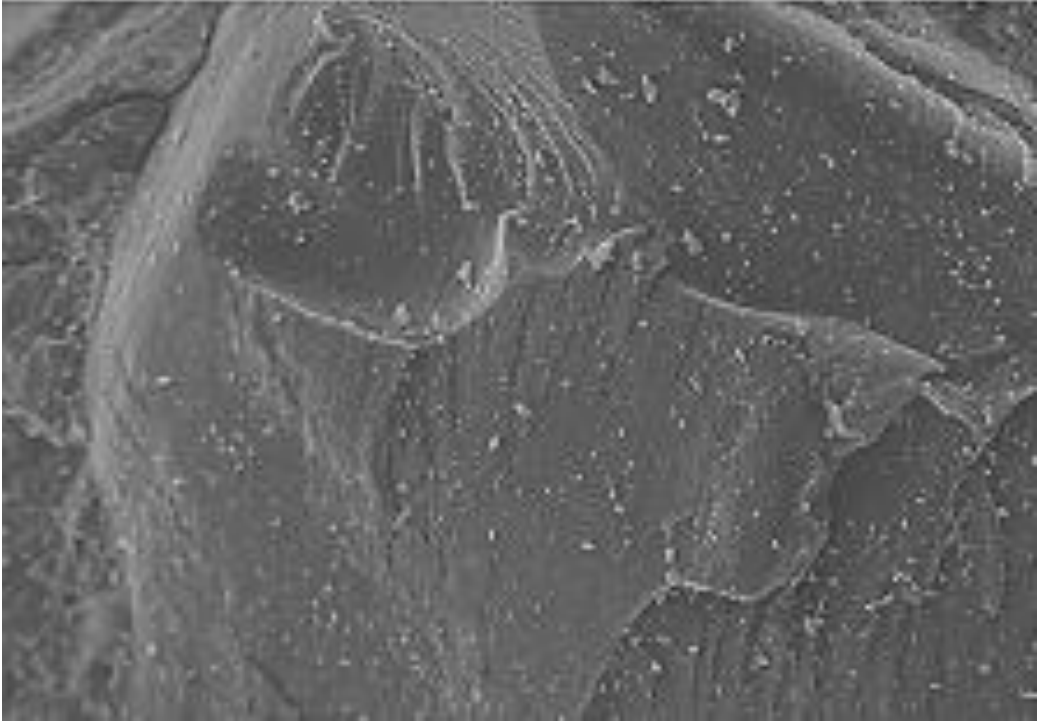
Şekil 9.25. Karışımların FT-IR spektrumları

9.8.2. Katı ürünlerin SEM görüntüleri

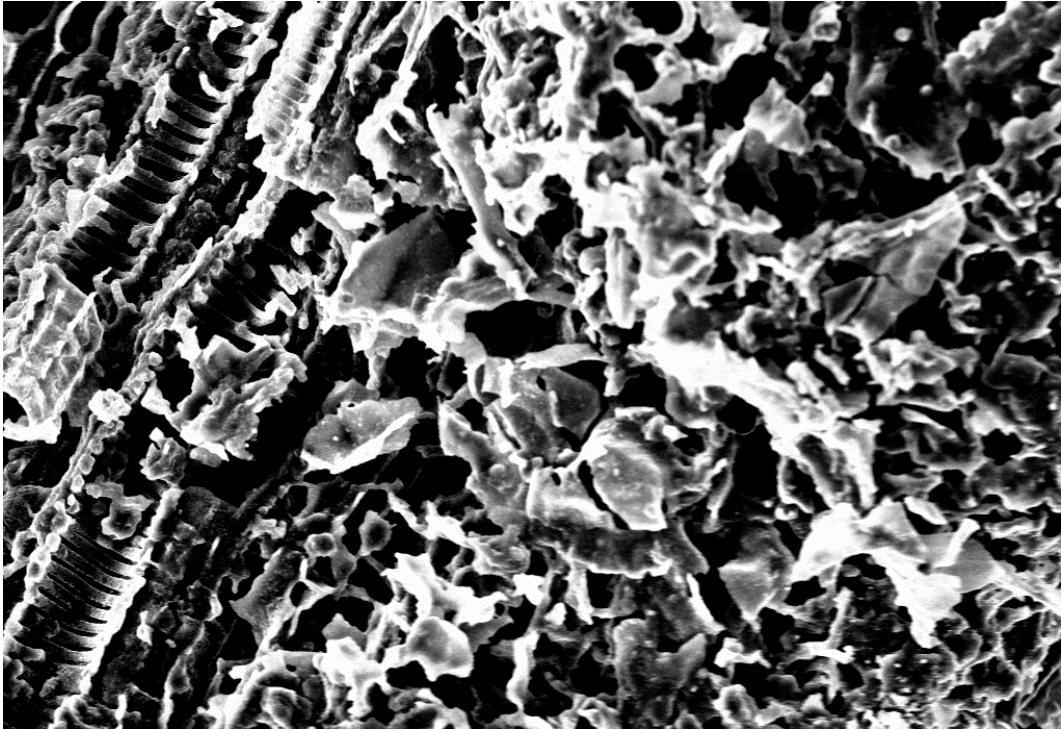
Katı ürünlere ait SEM görüntüleri Şekil 9.26-9.29’da verilmiştir. Elde edilen SEM görüntüleri hammaddelerin SEM görüntüleriyle karşılaştırıldığında yüksek sıcaklığın etkisiyle kapalı olan gözenek yapısında açılmalar meydana geldiği saptanmıştır. Katı ürünlerin yüzey morfolojilerinin hammaddelerinkine göre farklı olmasının en önemli nedeni yüksek sıcaklıklarda yapılan piroliz işleminde hammaddelerin yapılarında bulunan uçucuların uzaklaşmasıdır. Uçucu maddelerin uzaklaşması sonucunda yapı daha gözenekli bir hale gelmektedir. Plastik malzemelerin bozunma işlemi 400°C civarında tamamlanmış olup, geriye katı ürün kalmamıştır. Bu nedenle sadece biyokütle örneklerine ait katı ürünlerin SEM görüntüleri verilmiştir.



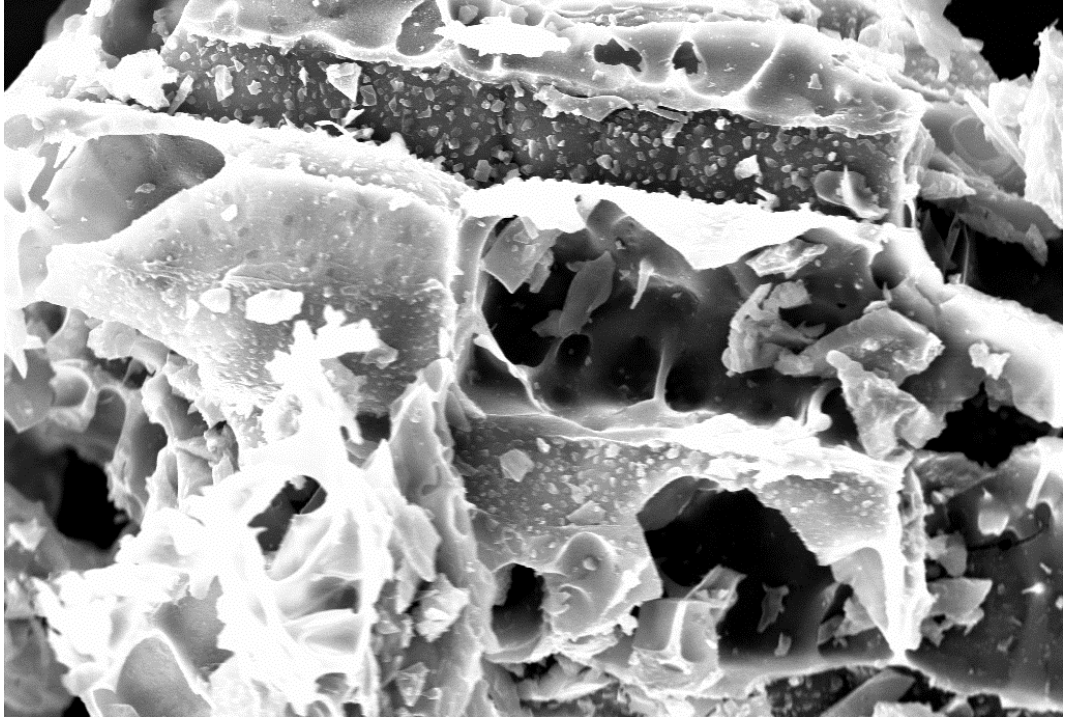
Şekil 9.26. Pamuk sapına ait katı ürünün SEM görüntüsü



Şekil 9.27. Fındıkkabuğuna ait katı ürünün SEM görüntüsü



Şekil 9.28. Ayçiçeği atığına ait katı ürünün SEM görüntüsü



Şekil 9.29. *Euphorbia rigida*’nın katı ürününe ait SEM görüntüsü

9.8.3. Katı ürünlerin BET sonuçları

Piroliz işlemi sonrasında elde edilen katı ürünlerin karakterizasyonunda yüzey alanının belirlenmesi elde edilen ürünün yüksek sıcaklığa maruz kaldıktan sonra gözenek yapısında meydana gelen değişimlerin belirlenmesinde yardımcı olan bir yöntemdir.

Çizelge 9.8’de biyokütle örneklerinin piroliz sonrası elde edilen katı ürünlerinin yüzey alanları verilmiştir. Plastik malzemeler piroliz işlemi sonrasında katı ürün vermediklerinden yüzey alanı çalışmaları biyokütlelere ait char’lar üzerinden yürütülmüştür. Buna göre fındikkabuğundan elde edilen char’ın yüzey alanının diğer katı ürünlerin yüzey alanından fazla olduğu ve artan sıcaklıkla birlikte gözenekliliğin artmasına bağlı olarak yüzey alanında arttığı sonucuna varılmıştır.

Çizelge 9.8. Katı ürünlerin yüzey alanları

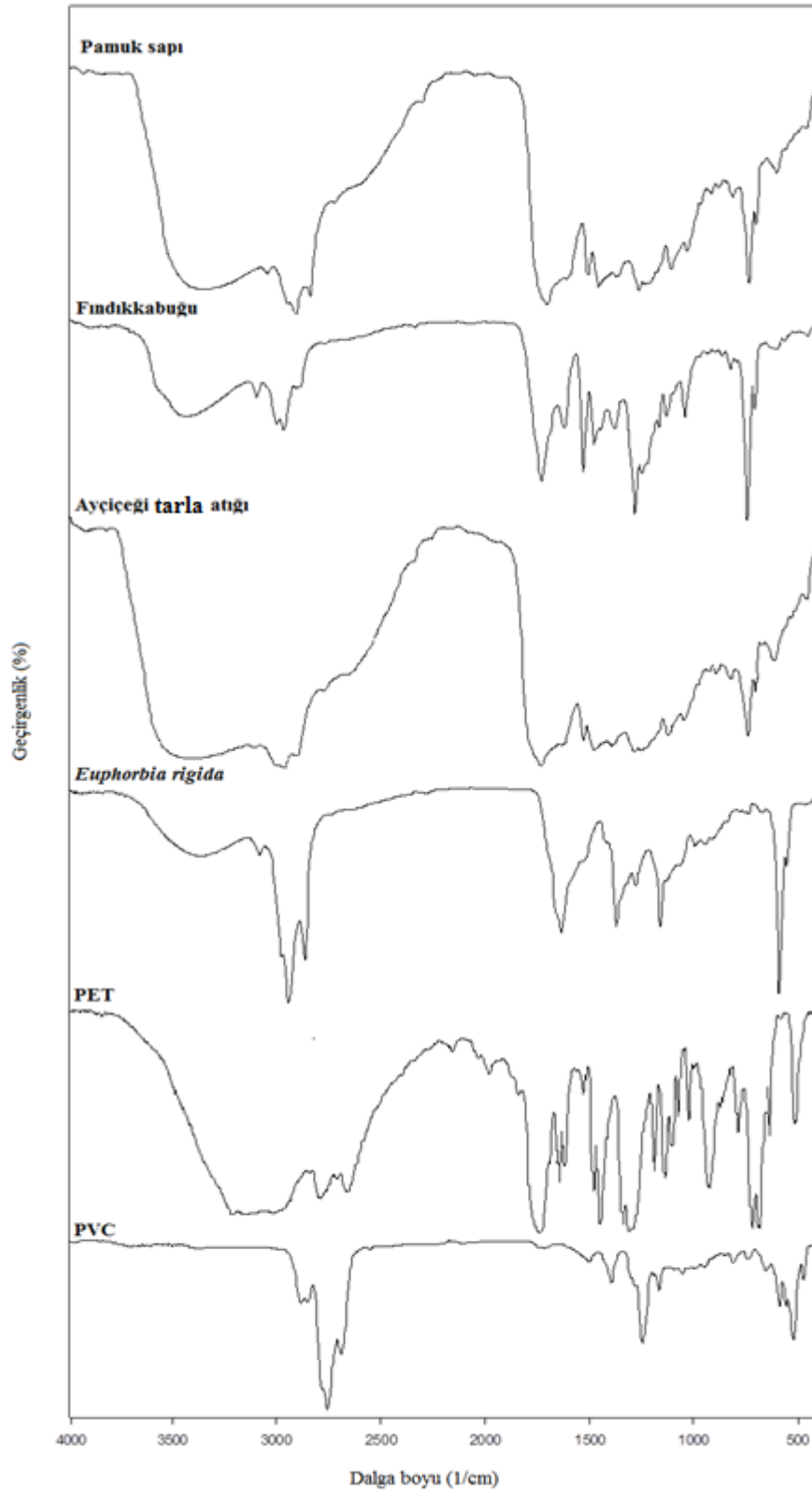
Katı ürün	Yüzey alanı (m ² /gr)
Pamuk sapı	7,92
Fındikkabuğu	74,48
Ayçiçeği tarla atığı	8,15
<i>Euphorbia rigida</i>	7,92

9.9. Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu

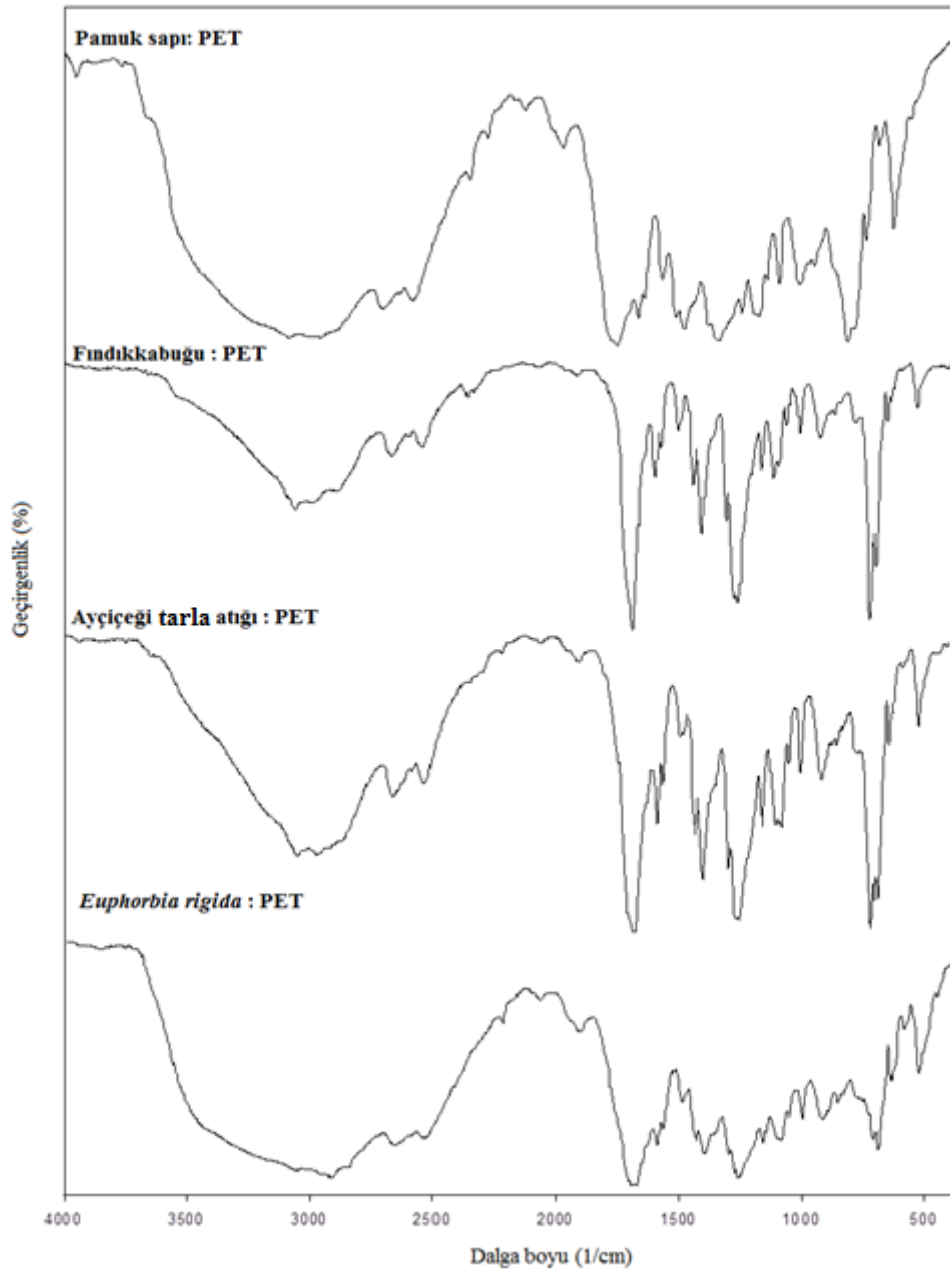
9.9.1. Sıvı ürünlerin FT-IR sonuçları

Sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilen piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürünlere ait FT-IR spektrumları Şekil 9.30, 9.31 ve 9.32’ de verilmiştir. Katı ve sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında sıvı ürünün yapısında oldukça değerli kimyasallar bulunduğu gözlemlenmiştir.

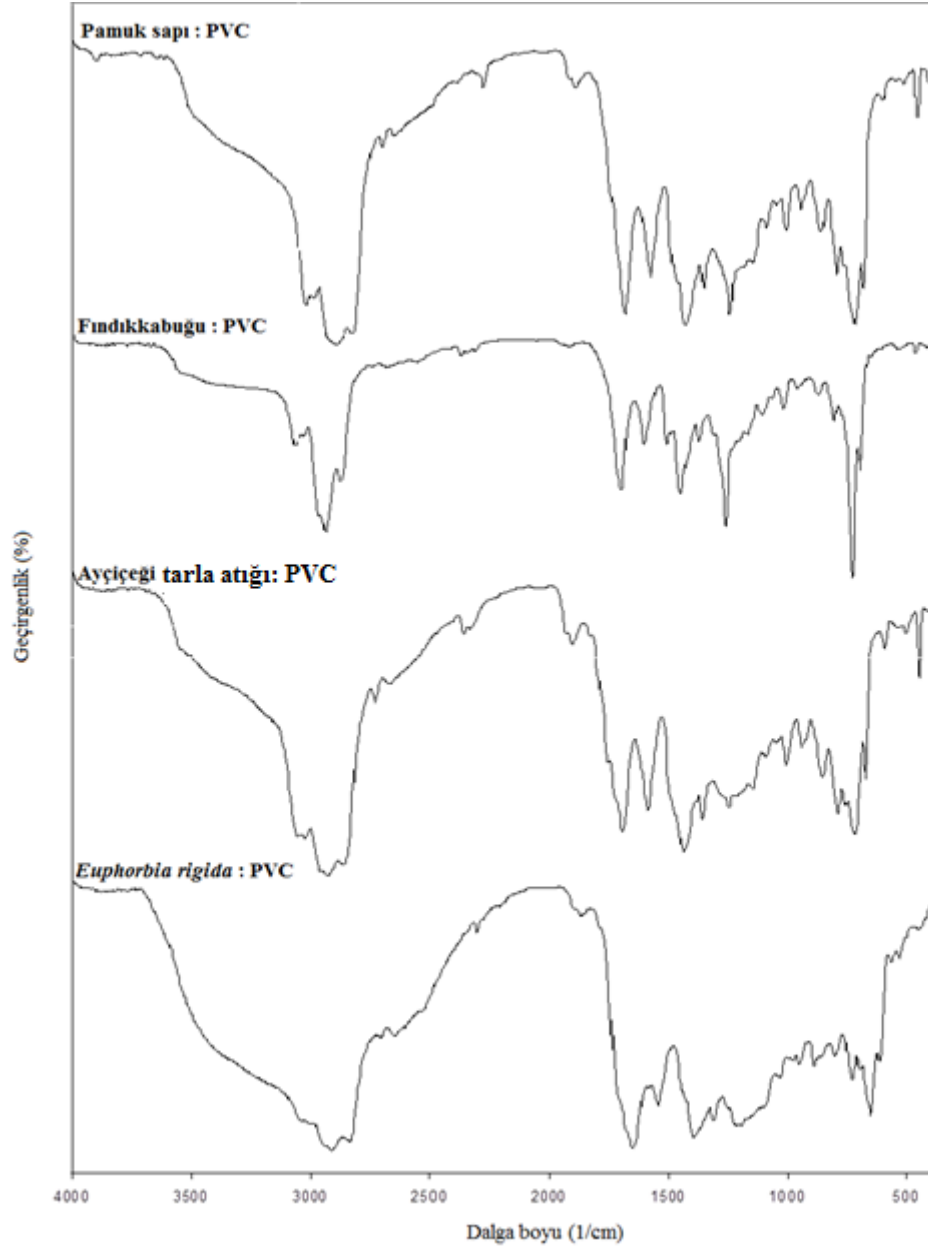
Başlangıç olarak, sıvı ürünlerde görülen 3400-3000 cm⁻¹ dalga boyu civarında merkezlenen yayvan O-H gerilim titreşimleri hidroksil gruplarının varlığını göstermektedir. 3040-3000 cm⁻¹ dolaylarındaki bandın aromatik C-H gerilimlerine ait olduğu, bunu takiben 2980-2850 cm⁻¹ dalga boyları arasındaki gerilme bandının ikinci bir C-H (alifatik) yapının varlığına işaret ettiğini göstermektedir. 1275-1200 cm⁻¹’de eter bantları; 1600, 1500, 1580 ve 1450 cm⁻¹’de görülen aromatik C=C bandı ve 1770-1700 cm⁻¹’de arasında karbonil gerilme bantları görülmektedir. 1650 - 1750 cm⁻¹ arasında yer alan titreşimler ise C=O bağlarına aittir ve keton veya aldehitlerin varlığına işaret etmektedir. Alkenlerin varlığı ise 1550-1650 cm⁻¹ ve 875 - 950 cm⁻¹ civarlarında görülen titreşimlerden anlaşılmaktadır.



Şekil 9.30. Hammaddelere ait sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları



Şekil 9.31. Karışımların sıvı ürünlerine ait FT-IR spektrumları



Şekil 9.32. Karışımların sıvı ürünlerine ait FT-IR spektrumları

9.9.2. Sıvı ürünlerin GC-MS sonuçları

Genel olarak tüm biyokütle katranları; fenolik bileşikler, aldehitler, ketonlar, karboksilik asitleri içermektedir. Biyokütle hammaddesinin ana bileşenlerini oluşturan selüloz ve hemiselülozun bozunması sonucunda oluşan bileşikler de karbohidratlardır. Ligninin bozunmasıyla oluşan bileşikler ise hidroksifenoller, guaiakoller ve syringollerdir. Biyokütle örneklerine ait sıvı ürünlerin GC-MS sonuçları incelendiğinde yapıda sıcaklığın etkisiyle parçalanma sonucu meydana gelen kimyasalların yanı sıra bazı hidrokarbonların da bulunduğu gözlemlenmiştir.

Plastik malzemelerin pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünler genellikle polar olmayan hidrokarbonlar içerdiğinden önemli bileşiklerin çoğunun biyokütle bazlı sıvı ürünlerde mevcut olduğu belirlenmiştir.

Plastik malzemelerin sıvı ürünleri incelendiğinde yapıda ağırlıklı olarak kimyasalların bulunduğu sonucuna varılmıştır. Özellikle PET'in sıvı ürününde büyük miktarda (yaklaşık %50) benzoik asit açığa çıktığı belirlenmiştir. Fakat asidik bileşikler korozif olmaları nedeniyle sıvı üründe istenmeyen bileşikler olarak bilinmektedirler. Burdan yola çıkarak yüksek sıcaklıklarda bozunmaya uğrayan PET'in sıvı ürününün ağırlıklı olarak korozif kimyasal içerdiği söylenebilir. PVC'nin GC-MS sonuçları incelendiğinde ise bozunan yapıdan geriye ağırlıklı olarak benzen ve naftalen türevleri kaldığı gözlemlenmiştir.

Karışımların GC-MS sonuçlarında ise karışımda bulunan her iki malzemenin bozunması sonucu açığa çıkan ürünleri barındırdığı, farklı herhangi bir ürün oluşmadığı belirlenmiştir.

Sıvı ürünlere ait GC-MS sonuçları Çizelge 9.10-9.23'te verilmiştir. Bileşikler cihazda alıkonma sürelerine göre sıralanmıştır. Alanı, %1'den küçük olan bileşikler çizelgelerde yer almamaktadır.

Çizelge 9.10. Pamuk sapı sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları

Alıkonma zamanı (dk)	Bileşik Adı	Alan (%)
5,135	Diklorometan	11,48
12,185	Fenol,2-metoksi	8,42
15,166	Fenol,2-metoksi-4-metil	5,14
17,564	Benzenetanol,2-metoksi	8,314
18,519	2-metoksi-4-vinilfenol	5,06
19,526	Fenol, 2,6-dimetoksi	7,41
21,969	4,5-dimetoksi-2-metilfenol	1,82
22,021	Fenol,2-metoksi-4-(1-propenil)	7,22
23,903	2,3,5-Trimetoksitoluen	5,45
27,892	Fenol,2,6-dimetoksi-4-(2-propenil)	4,49
32,435	Metil palmitat	2,02
32,566	1,4-Sikloheksadimetanamin	4,26
32,652	Misk amber	3,03
33,127	1,3-Diamino-2-propanol	3,31
48,090	1-Heptadekanamin	1,96
50,677	Heneicosane	4,75
53,877	Gibberellin	8,89

Çizelge 9.11. Fındikkabuğu sıvı ürününün GC-MS sonuçları

Alıkonma zamanı (dk)	Bileşik Adı	Alan (%)
5,084	Furfural	2,92
9,123	Fenol	1,03
10,422	2-Siklopenten-1-on,2-hidroksi-3-	2,03
11,212	Fenol,2-metil-	1,53
11,864	Fenol,4-metil-	3,05
12,225	Fenol,2-metoksi	14,98
13,930	Fenol,2,4-dimetil-	1,72
14,754	Fenol,2-metoksi-3-metil-	2,07
15,246	Fenol,2-metoksi-4-metil-	16,41
15,561	1,2-Benzendiol	2,10
17,626	Fenol,4-etil-2metoksi-	12,72
18,055	1,2-Benzendiol,4-metil-	1,55
19,944	Fenol,2-metoksi-4propil-	3,08
22,078	Fenol,2metoksi-4-(1-propenil)-	8,17
24,098	2-metoksi-4-propil-fenol	2,75
29,425	Eugenol	1,62
39,736	Dihidrostilbenzen	1,84

Çizelge 9.12. Ayçiçeği tarla atığı sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları

Alıkonma zamanı (dk)	Bileşik Adı	Alan (%)
5,999	2,3-Bütadion	2,91
6,903	Diklorometan	1,88
12,173	Fenol,2-metoksi-	8,66
17,563	Benzenetanol	5,63
18,513	2-Metoksi-4-vinilfenol	3,57
19,526	Fenol,2,6-dimetoksi-	7,83

21,964	4,5-Dimetoksi-2-metilfenol	2,15
22,021	Fenol,2-metoksi-4-(1-propenil)	5,39
23,903	2,4-Dimetil-3-(metoksikarbonil)-5-etilfuran	5,26
26,787	1-Asetil-2,3-naftalendiol	2,64
24,892	Fenol,2,6-dimetoksi-4-(2-propenil)-	5,79
32,412	Antrasen,9-metil-	2,76
37,848	Nikel,siklopentadienil-(dimetilamino)benzil-ol	1,51
40,200	1-Metilizotwistane	3,82
48,084	Eicosane	2,80

Çizelge 9.13. *Euphorbia rigida* sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları

Alıkonma zamanı (dk)	Bileşik Adı	Alan (%)
11,206	Fenol,2-metil-	1,35
12,173	Fenol,2-metoksi	1,06
13,964	Fenol,2,4-dimetil-	2,10
14,502	Fenol,4-etil-	1,85
17,581	Fenol,4-etil-2-metoksi-	1,22
20,499	2-Tetradecene	1,24
32,595	Misk amber	15,6
36,440	Z-9-Pentadecenol	1,17
42,362	Pentacosane	1,23
48,153	Siklotetracosane	13,05
50,762	1-Nonadecene	4,05
53,515	Octacosane	1,42
54,320	Lanosterol	1,27
55,277	9,19-Siklolanost-24-en-3-ol,(3.beta)	10,10

Çizelge 9.14. PET sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları

Alıkonma zamanı (dk)	Bileşik Adı	Alan (%)
13,592	1-Propanon,3—kloro-1-fenil-.beta.-Kloropropiofenon	2,47
16,911	Benzoik asit	49,93
20,373	Bifenil	9,20
21,666	Difenilmetan	3,24
22,370	4-Vinilbenzoik asit	2,50
26,427	Benzofenon	2,20
26,953	O-Dimetiaminobenzeladehit	3,21
27,342	4-Asetilbenzoik asit	4,60
32,732	Bifenil-4-karboksilik asit	3,93
36,869	1-Bütanon,1-fenil-	1,23
37,419	m-Terfenil	1,41

Çizelge 9.15. PVC sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları

Alıkonma zamanı (dk)	Bileşik Adı	Alan (%)
13,541	1H-İnden,2,3-dikloro-5-metil	2,92
14,874	Azulen	6,96
17,964	Naftalen,1-metil-	14,87
20,201	Bifenil	2,01
20,567	Naftalen,2-etil	2,78
20,659	Naftalen,1-etil	1,27

21,317	Benzen,1-siklohekzen-1-il-	2,30
25,179	9H-Floren	3,29
25,631	Benzen,1,1-metilen-	5,23
28,178	9H-Floren,9-metil-	3,55
29,528	Antrasen	5,05
31,857	Fenantren,1-metil-	2,34
32,360	1H-Siklopropalfenantren,1a,9b-dihidro-	2,19
38,517	Naftalen,1-(fenilmetil)-	1,71
41,825	Trifenilen	1,32

Çizelge 9.16. Pamuk sapı:PET sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları

Alıkonma zamanı (dk)	Bileşik Adı	Alan (%)
9,055	Benzonitril	1,46
12,322	Benzoik asit,metil ester	1,42
16,906	Benzoik asit	5,583
20,299	Bifenil	7,67
21,598	Difenilmetan	1,55
23,108	1,1-Bifenil,4-metil-	1,61
23,326	1,4-Benzenkarboksilik asit, dimetilester	2,25
26,330	Benzofenon	1,36
27,405	1,4-Benzenkarboksilik asit	7,40
33,310	Hekzadekanoik asit	1,36
37,339	m-Terfenil	2,20

Çizelge 9.17. Fındikkabuğu:PET sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları

Alıkonma zamanı (dk)	Bileşik Adı	Alan (%)
11,510	Asetofenon	1,70
12,259	Fenol,2-metoksi-	2,38
12,397	Benzoik asit, metil ester	2,01
13,564	1,2-1-Propanon,1-fenil-	2,43
15,258	Fenol,2-metoksi-4-metil-	2,26
16,917	Benzoik asit	52,5
20,356	Bifenil	20,356
23,377	1,4-Benzendikarboksilik asit,dimetil ester	1,11
26,370	Benzofenon	2,19
27,182	4-Asetilbenzoik asit	5,32
32,452	(1,1-Bifenil)-3-karboksilik asit	2,11
36,658	m-Terfenil	2,07

Çizelge 9.18. Ayçiçeği atığı:PET sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları

Alıkonma zamanı (dk)	Bileşik Adı	Alan (%)
8,357	Benzaldehit	1,60
9,078	Benzonitril	1,79
11,504	Etanon,1-fenil-	1,94
12,339	Benzoik asit,metil ester	1,40
13,353	1,2-Propandion,1-fenil-	2,03
14,548	Benzoik asit	56,09
19,457	Benzoik asit,4-metil-	7,13

20,327	Bifenil	7,48
25,214	9H-Fluoren	1,82
27,474	1,4-Benzendikarboksilik asit,dimetil ester	6,85
32,269	(1,1-Bifenil)-3-karboksilik asit	1,23

Çizelge 9.19. *Euphorbia rigida*:PET sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları

Alıkonma zamanı (dk)	Bileşik Adı	Alan (%)
9,055	Benzonitril	3,40
11,487	Etanon,1-fenil-	4,22
12,311	Benzoik asit,metil ester	1,55
13,512	Benzenasetik asit,.alfa.-okzo-,metil ester	3,86
14,537	Benzoik asit, etil ester	7,2
16,905	Benzoik asit	17,49
20,287	Bifenil	13,27
20,739	4-Etilbenzoik asit	3,6
21,597	Difenilmetan	3,10
22,879	1,1-Bifenil,4-metil-	3,79
24,842	3-Metiliden-2,3,4,5-tetrahidro-1,4-benzoksazepin-5-on	1,27
25,191	9H-Fluoren	2,72
26,318	Benzofenon	6,59
26,850	1,4-Benzendikarboksilik asit,dimetil ester	7,06
28,670	9H-Flouren-9-on	1,41
29,505	Fenantren	1,06
32,206	Bifenil-4-karboksilik asit	1,86
36,526	9H-Flouren,9-fenil-	1,44
36,635	m-Terpenil	2,87
43,804	Siklotetracosane	1,77

Çizelge 9.20. Pamuk sapı:PVC sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları

Alıkonma zamanı (dk)	Bileşik Adı	Alan (%)
14,868	Naftalen	2,34
17,935	Naftalen,1-metil-	13,23
18,382	Naftalen,2-metil-	14,60
20,556	Naftalen,2-etil-	6,11
20,722	1,1-Bifenil,2-metil-	7,54
21,203	Naftalen,2,7-dimetil-	10,6
21,306	Naftalen,1,8-dimetil-	6,14
22,084	Naftalen,1,4-dimetil-	3,41
25,156	Fluoren	3,00
27,909	9H-Fluoren,2-metil-	11,34
29,494	Fenantren	8,96
31,834	1H-Siklopropalfenantren,1a,9b-dihidro-	10,58

Çizelge 9.21. Fındikkabuğu:PVC sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları

Alıkonma zamanı (dk)	Bileşik	Alan (%)
14,851	Naftalen	3,36
17,924	Naftalen,1-metil-	10,45
18,376	Naftalen,2-metil-	9,22
20,190	Bifenil	3,79
20,636	Naftalen,2-etil	1,79

20,716	Naftalen,1-(2-propenil)-	7,01
21,197	Naftalen,1,7-dimetil-	3,20
21,294	Naftalen,2,6-dimetil	3,36
21,689	Naftalen,1,3-dimetil-	4,08
21,775	Naftalen,2,3-dimetil	2,77
25,151	9H-Fluoren	3,76
25,348	1,1-Bifenil,2-metil-	7,98
27,903	9H-Fluoren,2-metil-	2,30
29,477	Fenatren	7,25
31,823	1H-Siklopropalfenantren,1a,9b-dihidro-	11,51
32,412	Fenantren,1-metil-	2,29

Çizelge 9.22. Ayçiçeği atığı:PVC sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları

Alıkonma zamanı (dk)	Bileşik Adı	Alan (%)
13,867	Benzen,1-metil-2-(2-propenil)-	1,30
14,857	Naftalen	8,64
17,186	Benzen,(1,3-dimetilbütıl)-	2,55
17,930	Naftalen,1-metil-	20,95
20,556	Naftalen,2-etil-	5,30
20,722	1,1-Bifenil,2-metil-	9,63
21,203	Naftalen,2,7-dimetil-	6,56
21,306	Hekzandionik asit,dietil ester	4,31
25,157	Fluoren	3,00
27,909	9H- Fluoren,2-metil-	8,65
29,488	Fenantren	6,79
31,943	Fenantren,1-metil-	3,16
32,320	1H-Siklopropalfenantren,1a,9b-dihidro-	5,97
37,693	11H-Benzofluoren	3,03

Çizelge 9.23. *Euphorbia rigida*:PVC sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları

Alıkonma zamanı (dk)	Bileşik Adı	Alan (%)
5,610	Diklorometan	4,02
6,411	Benzen,1,4-dimetil	5,75
8,837	Benzen,1-etil-2-metil-	3,80
9,238	Benzen,1,2,3-trimetil-	1,61
10,474	Benzen,siklopropil-	3,56
11,418	Benzen,1-metil,2-propil-	2,15
11,990	İndan,1-metil-	5,14
13,335	1H-İnden,2,3-dihidro-5metil-	1,79
14,840	Naftalen	10,87
15,246	1H-İnden,2,3-dihidro-1,3-dimetil	2,57
17,174	Benzen,(1,3-dimetilbütıl)-	2,16
17,924	Naftalen,1-metil-	16,26
20,161	Bifenil	1,61
20,545	Naftalen,2-etil-	3,73
20,711	1,1-Bifenil,2-metil-	2,73
21,197	Naftalen,1,3-dimetil-	2,41
21,294	Naftalen,1,7-dimetil-	2,26
21,769	Naftalen,1,4-dimetil-	1,51
25,145	Flouren	1,24
25,574	Benzen,1,1-metilenbis	1,44
27,897	9H-Flouren,2-metil-	5,2
29,477	Fenantren	3,75

31,937	Antrasen,2-metil-	2,46
32,303	1H-Siklopropalfenantren,1a,9b-dihidro-	2,51
47,165	Heneicosane	2,88

10. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Enerji, ekonomik ve sosyal kalkınma için temel girdilerden birisi durumundadır. Artan nüfus, şehirleşme, sanayileşme, teknolojinin yaygınlaşması ve refah artışına paralel olarak enerji tüketimi kaçınılmaz bir şekilde büyümektedir. Dünyadaki enerji üretim teknolojileri büyük çapta fosil kökenli enerji kaynaklarına bağımlıdır. Bu kaynakların gelecek için rezervlerinin tükenmekte olması ve çevreye verdikleri zararlar insanları yeni enerji kaynaklarını araştırmaya yöneltmektedir.

Biyokütle enerjisi, tükenmeyen, çevre dostu bir kaynak olduğu ve pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün taşıtlarda yakıt kaynağı olarak kullanılabilmesi nedeniyle ön plana çıkmaktadır. Özellikle hasat sonrasında değerlendirilmeyen tarla atıklarının enerji kaynağı olarak değerlendirilmesine yönelik yapılan çalışmaların sayısı artmaktadır. Ek olarak, yaşamın artık her alanında karşımıza çıkan ve kentsel katı atıkların en büyük kısmını oluşturan plastik malzemelerin çevreye dost bir şekilde geri dönüşümü oldukça büyük bir problem teşkil etmektedir. Bu nedenle tarla atıklarının, katı plastik atıklarla belirli oranlarda karıştırılarak piroliz işlemine tabi tutularak bozundurulmasına yönelik araştırmalar prosesin ekonomik ve çevre dostu olmasının yanı sıra elde edilen ürünlerin değerli kimyasallar içermesinden dolayı büyük önem kazanmaktadır.

Yapılan çalışmada, pamuk sapı, fındikkabuğu, ayçiçeği tarla atıklarının yanı sıra *Euphorbia rigida* biyokütle, PET ve PVC atıkları ise plastik hammaddeleri olarak seçilmiştir. Seçilen hammaddelere çeşitli ön analiz işlemleri uygulandıktan sonra oda sıcaklığından 800 °C'e kadar 10 °C/dk ısıtma hızında ve 100 cm³/dk azot atmosferi altında termogravimetrik analiz yöntemiyle piroliz işlemine tabi tutulmuşlardır. TGA'dan elde edilen veriler ışığında hammaddeler ve karışımlara ait kinetik ifadeler türetilmiş ve yüksek sıcaklıklardaki termal bozunma davranışları belirlenmiştir. Bunların yanında incelenen termal bozunma davranışları sonucunda 500°C sıcaklığın hem biyokütle hem de plastik malzemelerin sabit yataklı reaktörde pirolizi için uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Aynı hammaddeler oda sıcaklığından 500°C'ye kadar diğer koşullar TGA'da gerçekleştirilen piroliz işlemiyle (10 °C/dk ısıtma hızında ve 100 cm³/dk azot atmosferi altında) aynı tutulmak koşuluyla bozundurulmuşlardır. Piroliz

işlemi sonucunda elde edilen katı ve sıvı ürünler çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılarak karakterize edilmişlerdir. Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır:

- Örneklerin TGA’da gerçekleştirilen pirolizi sonucunda elde edilen eğriler incelendiğinde, sıcaklığın artmasıyla yapıda meydana gelen ağırlık kayıplarının da doğru orantılı olarak arttığı açıkça görülmektedir. Yapısal farklılıkları nedeniyle biyokütle ve plastik hammaddelerinin bozunma eğrilerinin farklı davranışlar gösterdiği belirlenmiştir.
- Biyokütle örneklerinin termal bozunma davranışlarının üç basamakta gerçekleştiği saptanmıştır. Bunlar; serbest suyun uzaklaşması, yapıdaki uçucuların uzaklaşması, selüloz-lignin yapısının bozunması olarak sınıflandırılabilir. Eğriler incelendiğinde, ilk aşamada, 20-120 °C sıcaklık aralığında meydana gelen ağırlık kayıpları hammaddelerin yapılarında bulunan nemin uzaklaşması sonucunda meydana geldiği belirlenmiştir. Yapıda bulunan nemin uzaklaşmasından sonra, ikinci aşamada sıcaklığın daha da artmasıyla birlikte, biyokütlelerin yapısında bulunan uçucu bileşiklerin uzaklaşmıştır. Bu aşama, piroliz reaksiyonlarının olduğu ve hammaddenin kütle kaybının en fazla olduğu kısımdır. Genellikle 150 °C civarında başlayan kütle kaybı 400°C’ye kadar devam eder. Eğriler incelendiğinde, 150°C sıcaklıkta bozunmaya başlayan yapıdan 250-300°C’ye kadar uçucu maddelerin çıktığı, sıcaklığın artmasıyla birlikte sonraki basamaklarda yapıdaki selüloz ve lignin bozunmaya başladığı belirlenmiştir.(300-500 °C)
- Plastik örneklerin bozunmaya başladığı sıcaklığın yaklaşık olarak 200 °C civarında olduğu saptanmıştır. Artan sıcaklığın etkisiyle, yapıda meydana gelen ağırlık kayıpları da artmıştır. Sıcaklık 450°C’ye ulaştığında, plastik malzemelerin yapısı tamamen bozunmuş ve bu sıcaklıklardan daha yüksek sıcaklıklarda herhangi bir ağırlık kaybı eğrisi saptanamamıştır. PET ve PVC’nin bozunma eğrileri kendi aralarında kıyaslandığında, PVC’nin PET’e göre daha kolay bozunduğu görülmüştür. PVC’de meydana gelen

maksimum ağırlık kaybına ait pik yaklaşık 280,7 °C’de gözlenirken, PET’de 427,7 °C sıcaklıkta gözlemlenmiştir.

- Biyokütle-plastik karışımlarının bozunma eğrileri incelendiğinde, birlikte piroliz esnasında her iki örneğe ait mekanizmanın aynı anda yürüdüğü belirlenmiştir. İlk aşamada oda sıcaklığından yaklaşık 120°C’ye kadar karışımdaki biyokütlenin sahip olduğu nemin uzaklaşmasından dolayı meydana gelen ağırlık kayıpları belirlenmiştir. Oluşan ağırlık kayıplarının biyokütle örneklerinin yapısında bulunan nem miktarı ile orantılı olduğu belirlenmiştir. Daha sonraki aşamada artan sıcaklıkla birlikte, 250-300°C civarında karışımdaki biyokütle sahip olduğu uçucu maddeleri kaybederken, plastik malzemeler de bozunmaya başlamıştır. 300-400 °C sıcaklık aralığında görülen büyük piklerin plastik malzemelerin yapısında meydana gelen maksimum ağırlık kayıplarından kaynaklandığı belirlenmiştir. 450°C civarında plastik malzemelerin bozunması tamamlanırken, biyokütlenin yapısındaki selüloz ve lignin bozunmaya devam etmiştir.
- Yapılan TGA çalışmaları sonucunda, biyokütle örneklerinin bozundurulabilmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisinin 30-90 kJ/mol aralığında olması gerektiği belirlenmiştir. Genel olarak, biyokütle örneklerinin büyük bir kısmının bozunması 400°C’ye kadar devam ettiği ve maksimum dönüşümün son basamakta gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Plastik malzemelerin yüksek sıcaklık bölgesinde bozundurulabilmesi için yaklaşık olarak 100-400 kJ/mol’lük bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç olduğu belirlenmiştir. Plastik malzemeler ile biyokütle örnekleri kıyaslandığında, plastik malzemelerin bozundurulabilmesi için daha fazla aktivasyon enerjisine ihtiyaç olduğu sonucuna varılmıştır.
- Sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilen deney sonuçları incelendiğinde, plastiklerin sıvı verimlerinin biyokütle örnekleriyle karşılaştırıldığında daha az olduğu saptanmıştır. Ayrıca plastik örneklerin sıvı verimleri kendi aralarında kıyaslandığında PET’in sahip olduğu karmaşık yapısı nedeniyle PVC’ye göre daha yüksek sıvı ürün verimine sahip olduğu belirlenmiştir. Pamuk sapı ve ayçiçeği tarla atığının sıvı ürün verimlerinin (%21,72 ve

%23,17) birbirine daha yakın olduğu fakat fındikkabuğunun sıvı ürün (%18,22) veriminin bu iki tarım atığına kıyasla daha düşük olduğu görölmüştür.

- Karışımları sabit yataklı reaktördeki pirolizleri sonucunda, pamuk sapının sıvı ürün verimi %21,72 iken, PET ile kütlece 1:1 oranında karıştırıldığında sıvı ürün veriminin % 25,87'ye, ayçiçeği tarla atığının sıvı ürün verimi %23,17 iken % 25,56'ya, fındikkabuğunun sıvı ürün verimi 18,22 iken % 29,89'a ve *Euphorbia rigida*'nın sıvı ürün verimi %26,26 iken % 27,01'e yükseldiği belirlenmiştir. Sıvı ürün verimlerinde meydana gelen bu artış, birlikte piroliz esnasında oluşan sinerjik etkilerle açıklanmaktadır. PET'in yapısında bulunan ve normal şartlar altında parçalanması oldukça zor olan aromatik yapı nedeniyle biyokütle-PET karışımlarının sıvı ürün veriminde artış olduğu belirlenmiştir. Fakat biyokütle-PVC karışımlarının sıvı verimleri incelendiğinde ise sıvı ürün verimlerinin hem biyokütle hem de plastik hammaddelerinin sıvı ürün verimlerine göre azaldığı gözlenmiştir.
- Plastik örnekler 500 °C civarında katı ürün vermedikleri için karakterizasyon işlemleri biyokütle örneklerine ait katı ürünler üzerinden yürütölmüştür.
- Sabit yataklı reaktörden elde edilen katı ürünlerin FT-IR spektrumları hammaddelere ait FT-IR spektrumlarıyla karşılaştırıldığında, yüksek sıcaklığın etkisiyle önemli birçok fonksiyonel grubun yok olduğu belirlenmiştir. Buna bağılı olarak sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları incelendiğinde, hidrokarbonlar açısından oldukça zengin sıvı ürün elde edildiği sonucuna varılmıştır.
- Katı ürünlerin SEM spektrumları incelendiğinde yüksek sıcaklıkların etkisiyle yapının daha gözneklı bir hale geldiği belirlenmiştir. Buna paralel olarak yapılan BET yüzey alanı ölçümleri maksimum yüzey alanı fındikkabuğunda elde edilmiştir.
- Sıvı ürünlere ait GC-MS sonuçları incelendiğinde, biyokütle katranlarının genel olarak fenolik bileşikler, aldehitler, ketonlar, karboksilik asitleri, plastik katranlarının ise ağırlıklı olarak asit ve naftalin türevlerini içerdiği belirlenmiştir. Plastik malzemelerin sıvı ürünleri incelendiğinde yapıda

ağırlıklı olarak kimyasalların bulunduğu sonucuna varılmıştır. Özellikle PET'in sıvı ürününde büyük miktarda (yaklaşık %50) benzoik asit açığa çıktığı belirlenmiştir. PVC'nin GC-MS sonuçları incelendiğinde ise bozunan yapıdan geriye ağırlıklı olarak benzen ve naftalen türevleri kaldığı gözlemlenmiştir.

- Yapılan çalışma sonucunda, hasat sonrasında yakılarak bertaraf edilmeye çalışılan tarım atıklarının (ayçiçeği, pamuk sapı tarla atıkları), doğada uzun süre bozunmadan kalan ve büyük ölçüde çevre kirliliğine neden olan plastik atıklarla (PET ve PVC), termokimyasal dönüşüm süreçleri arasında önemli bir yere sahip olan piroliz işlemine tabi tutularak bozundurulmaları sonucunda içerdikleri değerli kimyasalların çevreye dost bir şekilde dönüştürülebildikleri saptanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Anonim (2003), *Türkiye'nin enerji sorunları ve çözüm önerileri*, TÜGİAD Yayınları, İstanbul.
- [2] Çukurçayır, M. A., Sağır, H., *Enerji sorunu, çevre ve alternatif enerji kaynakları*, 2008.
- [3] Gupta, A., *Üçüncü dünya ülkelerinde çevre ve kalkınma*, Kabalcı Yayınları, İstanbul, 1993.
- [4] Yılmaz, İ., İlbaş, M., Su, Ş., “Türkiye rüzgar enerjisi potansiyelinin değerlendirilmesi”, *Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, TMMOB Yayınları, Kayseri, 399-401, 2003.
- [5] Önder, İ., “Yeni dünya düzeni ve enerji politikaları”, *Türkiye Üçüncü Enerji Sempozyumu*, TMMOB Yayınları, Ankara, 8-18, 2001.
- [6] Enerji Raporu, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, ISSN: 1301-6318, Ankara, 2010.
- [7] Erdi, H., “Enerji sektörü ve teşvikler”, *Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi Türkiye 10. Enerji Kongresi*, İstanbul, 2006.
- [8] Özden, S. Y., *Enerji parametreleriyle Türkiye'nin konumu ve geleceği*, II. Dünya Enerji Konseyi, Türk Milli Komitesi, 8 Mayıs, Ankara, 2009.
- [9] Anonim, *Statistical Review of World Energy*, BP, London, 2010.
- [10] Anonim, *World Energy Outlook*, International Energy Agency, France, 2002.
- [11] Arısoy, A., Ateşok, G., Bayülken, A., *Türkiye'de enerji ve geleceği*, İTÜ Görüşü, İstanbul, 2007.

- [12] <http://www.enerji.gov.tr/index.php?dil=tr&sf=webpages&b=enerji&bn=215&hn=12&nm=384&id=384>
- [13] Terzi, Ü., ve Güney, İ., “Ülkemiz enerji kaynaklarının değerlendirilmesi”, *Türkiye 7. Enerji Kongresi Bildiriler Kitabı*, Ankara, I, 351-364, 1997.
- [14] Güneş, M., *Fotovoltaik sistemin sağladığı elektrik enerjisi ile çalışan bir uygulama sisteminin tasarımı*, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 1999.
- [15] Duffie, J.A., ve Beckman, W.A., *Solar Engineering of Thermal Processes*, John Wiley and Sons Inc., 1991.
- [16] Mendilcioğlu, M., “Enerjinin tasarruflu kullanılması, rüzgar ve güneş enerjileri ve Türkiye’deki uygulamalar”, *Elektrik-Elektronik-Bilgisayar Mühendisliği 7. Ulusal Kongresi*, Ankara, 1997.
- [17] www.jeotermaldernegi.com.tr.
- [18] Oktit, Ş., “Fotovoltaik güneş pilleri ve güç sistemleri dün, bugün, yarın”, *Türkiye’de 8. Enerji Kongresi, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Gelişimi*, Cilt II, Ankara, 47-62, 2000.
- [19] Ültanır, M.Ö., “Hidrojen enerjisi ve Türkiye’de hidrojene geçiş sorunları”, *Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (1)*, İzmir, 549-563, 1994.
- [20] Türe, E., “Elektrik enerjisi depolamanın önemi ve yeni gelişmeler”, *Ulusal Enerji Verimliliği Kongresi*, Ankara, 269-277, 2000.
- [21] Probstein, R.F. ve Hicks, R.E., *Synthetic Fuels*, Mc Graw Hill, New York, 96- 100, 381-400, 1983.
- [22] Anonim, *"Biyokütle Enerjisi"*, Youth For Habitat- Türkiye, 2006.

- [23] Şahin, H.T., *Lignoselülozik maddelerin asit hidrolizi* , Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Isparta, 50-53.
- [24] Anonim, Temiz Enerji Yayınları, Biyokütle Enerjisi
- [25] Mohan, D., Pittman, C.U. ve Steele, P.H., “Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review,” *Energy and Fuels*, **20**, 848-889, 2006.
- [26] Klass, D.L., *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*, Academic Press, USA, 1998.
- [27] Kirk, O., *Encyclopedia of Chemical Tech.*, 3rd Eds., John Wiley and Sons Inc., New York, **11**, 336, 1980.
- [28] Benk A., Delibaş, A., Özkan, M., Çoban, A., “Bitki atıklarının katı yakıt olarak değerlendirilmesi”, *Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi Bildiriler Kitabı*, TMMOB Yayınları, Kayseri, 259-265, 2003.
- [29] Mckendry, P., “Energy production from biomass (part 1): overview of biomass”, *Bioresouce Tech.*, **83**, 37-46, 2002.
- [30] www.wikipedia.com
- [31] Bozoğlu, C., *Bitümlü şist-plastik karışımlarını piroliz ürünlerinin değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2008
- [32] Karaduman, A., *Plastik atıkların geri kazanımının araştırılması*, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1998.
- [33] Hanoğlu, C., Sağlam, M., Yüksel, M., Ballice, L., “Plastik atıkların geri kazanılması”, *Ekoloji-Çevre Dergisi*, **15**, 1995
- [34] Eker Akdoğan, A., “*Plastik Malzemelerin Geri Kazanımı*”, PETKİM, İzmir, 2009.

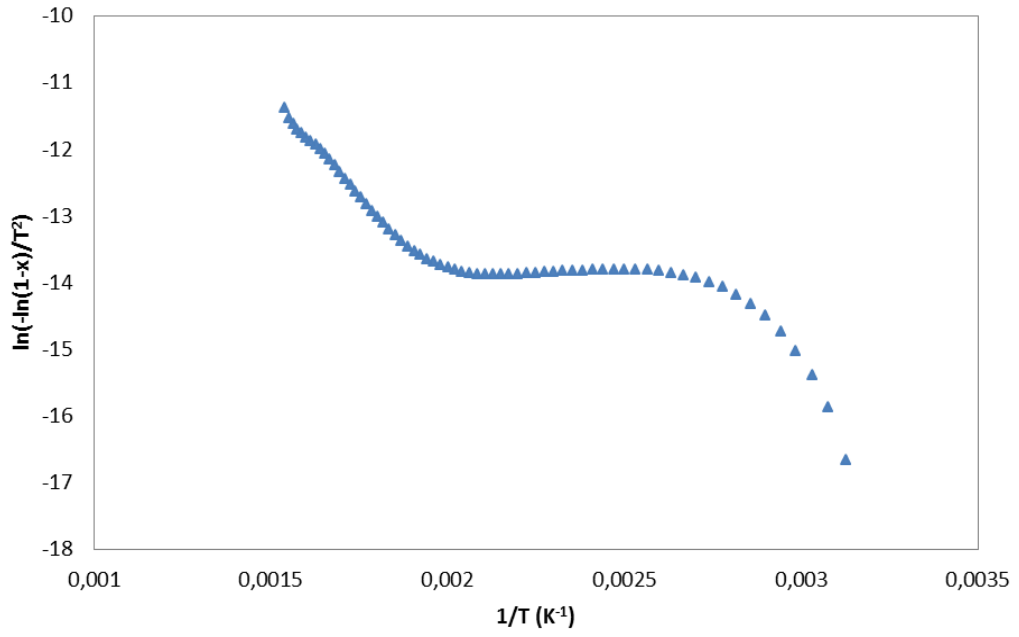
- [35] Bennet, R.A., “*Recycled plastics: Product applications and potential emerging Technologies in plastic recycling*”, ACS Symp., **513**, 26-38, 1992.
- [36] Buekens, A.G. ve Huang, H., “Catalytic plastic cracking for recovery of gasoline range hydrocarbons from municipal plastic wastes resources”, *Conservation and Recycling*, **23**, 163-181, 1998.
- [37] Saçak, M., *Polimer Teknolojisi*, Gazi Kitapevi, Ankara, 2005
- [38] Acar, I., *Polietilen teraftalat atıklarının hidroksiaminlerle reaksiyon ara ürünlerinin araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1996
- [39] Awaja, F., Pavel, D., “Recycling of PET”, *European Polymer Journal*, **41**, 1453-1477, 2005.
- [40] Carlo, N.H., Geertjevan, H. ve Pcfaaij, A., “Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-middle and long-term”, *Biomass and Bioenergy*, **28**, 384-410, 2005.
- [41] Akgül, M., “Biyokütlenin yakıt potansiyeli olarak değerlendirilmesi”, *Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi Bildiriler Kitabı*, TMMOB Yayınları, Kayseri, 281-283, 2003.
- [42] Bridgewater, A.V., *Review of thermochemical biomass conversion*, Crown Company, UK, 76, 1991.
- [43] Bridgewater, A.V., *The thermochemical processing system, Thermochemical processing of biomass*, A.V. Bridgewater (Eds.), Butterworths, UK, 35-52, 1984.
- [44] Buekens, A.G. ve Schoeters, J.G., “European experience in the pyrolysis and gasification of solid wastes”, *Conservation and Recycling*, **9**, 253-269, 1986.

- [45] Bridgewater, A.V., Bridge, S.A., “A review of pyrolysis and pyrolysis technologies, *Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation*”, A.V., Bridgewater ve G.Grassi (Eds), Elsevier Applied Science, London, 11-92, 1991.
- [46] Rahman A. N. E., Akmal, M. A. ve Prasad, K. B. S., “Pyrolysis of solid wastes”, *Journal of Scientific & Industrial Research*, **60**, 52-59, 2001.
- [47] Ekinçi, E. ve Okutan, H. “*Piroliz - Düşük Sıcaklık Karbonizasyonu, Kömür*”, KURAL, O.(Editör) , İstanbul, 638-642, 1991.
- [48] Probst, R.F. ve Hicks, R.E., *Synthetic fuels, Mc Graw-Hill Book Company*, New York, 490 ,1982.
- [49] Tsai, W.T., Mi, H.H., Chang, Y.M., Yang, S.Y. ve Chang, J.H., “Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in bio-crudes from induction heating pyrolysis of biomass wastes”, *Bioresource Technology*, **98**, 1133-1137, 2007.
- [50] Vigouroux, R. Z., “*Pyrolysis of biomass*”, Doktora Tezi, Royal Institute of Technology, Department of Chemical Engineering and Technology, Chemical Technology, Kungl Tekniska Hogskolan, **144**, 1104-3466, Stockholm, 2001.
- [51] Gonzales, J.F., Ramiro, A., Gonzales-Garcia, C.M., Ganan, J., Encinar, J.M., Sabio, E. ve Rubiales, J. “Pyrolysis of almond shells. Energy applications of fractions” , *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 3003-3012, 2005.
- [52] Bridgewater, A.V., “Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass”, *Catalysis Today*, **29**, 285-295, 1996.
- [53] Mckendry, P., “Energy production from biomass (part 2): conversion technologies”, *Bioresource Tech.*, **83**, 47-54, 2002.
- [54] Williams P.T. ve Brindle, A.J., “Aromatic chemicals from catalytic pyrolysis of scrap tyres”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67,143-164, 2003.

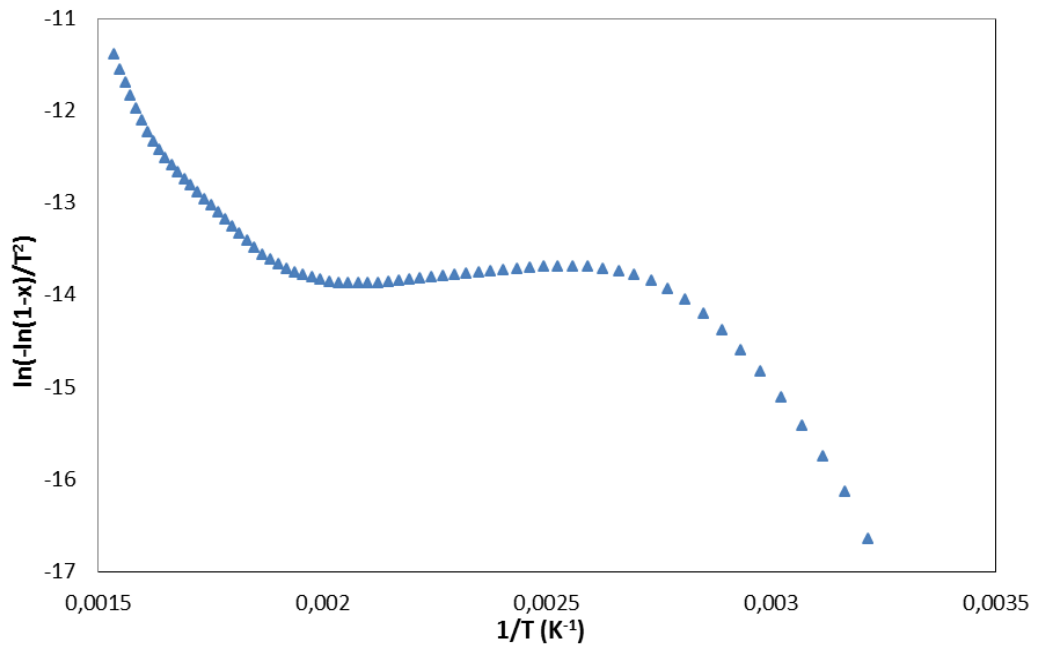
- [55] Marin, N., Collura, S., Sharypov, V.I., Beregovtsova, N.G., Baryshnikov, S. V., Kutnetzov, B.N., Cebolla, V. ve Weber, J.V, “Copyrolysis of wood biomass and synthetic polymers mixtures. Part II: Characterisation of the liquid phases”, *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, **65**, 15-41, 2002.
- [56] Seshagirirao, K. ve Prasad M.N.V., *Euphorbia Latex Biochemicals, Other Than Hydrocarbons: Applications*, Biomass for Energy, Industry and Environment, 6 E.C. Conference , G. Grassi, A. Collina and H. Zibetta (Eds.), Elsevier applied Science, London and New York, 2, 700-704, 1992.
- [57] Polinin, O., Huxley A. ve Myrsinites, E., *Flowers of Meditterian*, Chatto and Ltd., London, 118-119, 1981.
- [58] Nemethy E.K., “Biochemicals as an energy resource”, *CRC Critical Rey., Plant Sci.*, **2**, 117-129, 1984.
- [59] Baytop, T., *Türkiye’de Bitkiler ile Tedavi*, Nobel Tıp Kitabevi, 2. Baskı, İstanbul, 1999.
- [60] Davis, P.H., *Flora of Turkey*, Edinburg at the University Press, 613-614 1982.
- [61] Zhang, T., Walawender, W.P., Fan, L.T., Fan, M., Daugaard, D., ve Brown, R.C., “Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation”, *Chemical Engineering Journal*, **105**, 53-59, 2004.
- [62] Kurt A., Yamankaredeniz R., “Türkiye’de Bitkisel Yağ Üretiminde Ayçiçeğinin Yeri Ve Önemi”, *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, Cilt 12, Sayı 2-3, 1981.
- [63] Ilıslu, K., *Yağ Bitkileri ve Islahı*, Çağlayan Kitabevi, 1-40, İstanbul, 1973.
- [64] Arıoğlu, H., *Yağ Bitkileri Yetiştirme Ve Islahı*, Ç.Ü.Z.F. Ders Kitabı, Yayın No:220, Adana, 1999.
- [65] Arıoğlu, H. H., *Yağ Bitkileri Yetiştirme Ve Islahı Ders Kitabı*, Genel Yayın No:220, Ders Kitapları Yayın No:A-70. Adana, 2000.

- [66] Gençer, O., Özüdoğru, T., Kaynak, M. A., Yılmaz, A., ÖREN, N., “Türkiye’de Pamuk Üretimi ve Sorunları”, *Türkiye Ziraat Mühendisliği VI. Teknik Kongresi*, TMMOB Ziraat Mühendisleri Odası, Ankara, Cilt I, S:459-479, Milli Kütüphane, 2005.
- [67] Gençer, O., Pembeden Pamuğa. Efsaneden Tarihe, Tarihten Bugüne Adana: Köprübaşı Yapı Kredi Yayınları-1392, S: 591-599, İstanbul, 1999.
- [68] Gündüz, T., *İnstrumental Analiz*, 6. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 2002.
- [69] Smith, B.C., *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, CRC Press, USA, 1996.
- [70] Bellamy, L.J., *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Chapman and Hall, London, Great Britain, 1975.
- [71] Erdik, E., *Organik kimyada spektroskopik yöntemler*, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 532, 1993.
- [72] Kılıç, M., *Euphorbia rigida’ dan elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon özelliklerinin ve kinetiğinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2009.
- [73] Yurtseven, İ., Can, F., Çolak, L., “Toz karakterizasyonu”, *I. Ulusal Nükleer Yakıt Teknolojisi Sempozyumu*, ÇNAEM, İstanbul, 1997.
- [74] Brebu M., Uçar S., Vasile C., Yanık J., “Co-pyrolysis of pine cone with synthetic polymers”, *Fuel*, **89**, 1911-1918, 2011.
- [75] Çıtıroğlu, M., Madralı, Ş., Pütün, A.E. ve Ekinci, E., “Çeşitli Türk bitümlü şist ve linyitlerinin hidropirolizi”, *Türkiye 5. Enerji Kongresi Teknik Oturum Tebliğleri*, Ankara, Cilt 3, 387-402 (1990).

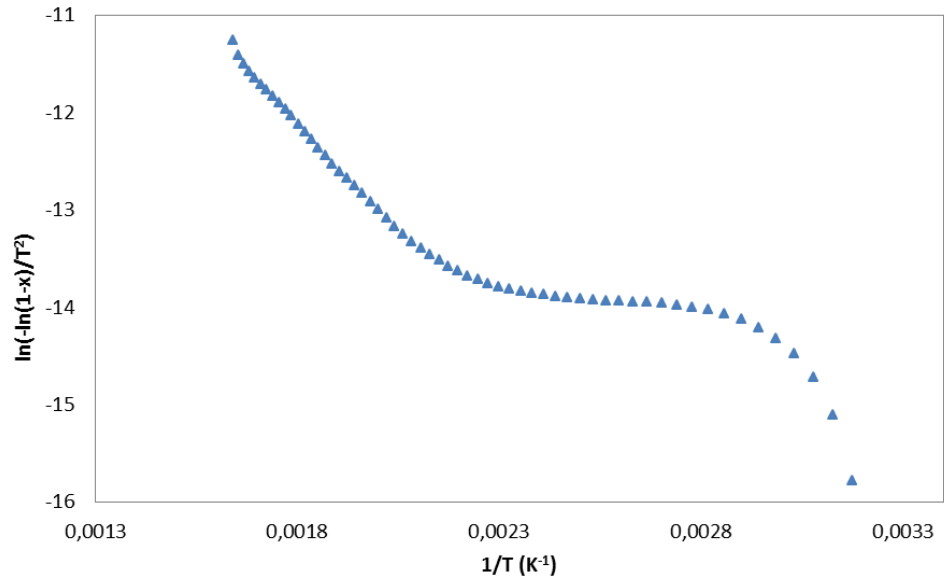
EK 1- Hammadelere ait $\ln(-\ln(1-x)/T^2)$ 'ye karşılık $1/T$ grafikleri



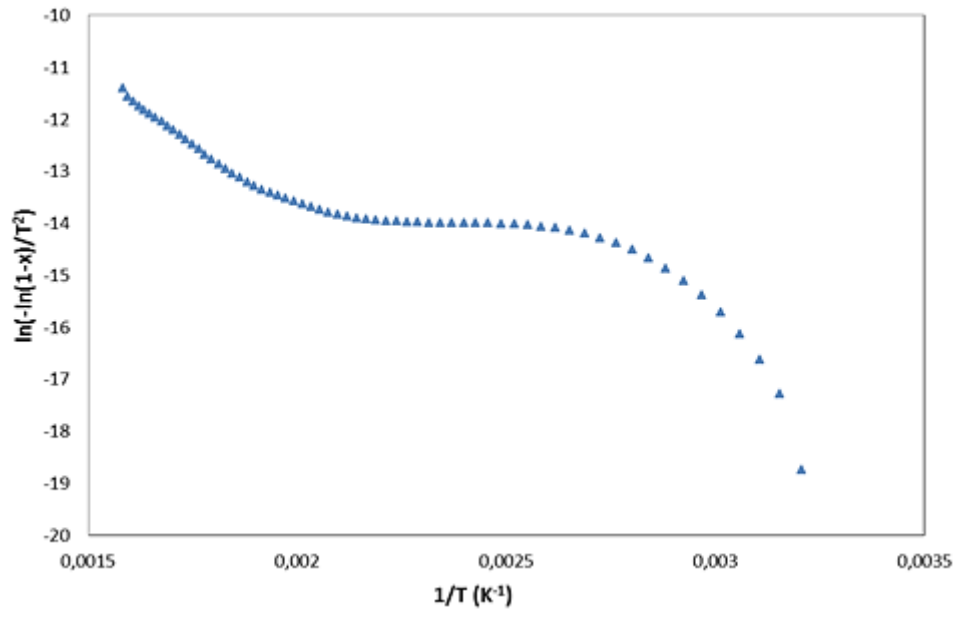
Şekil 1. Pamuk sapı için çizilen eğri



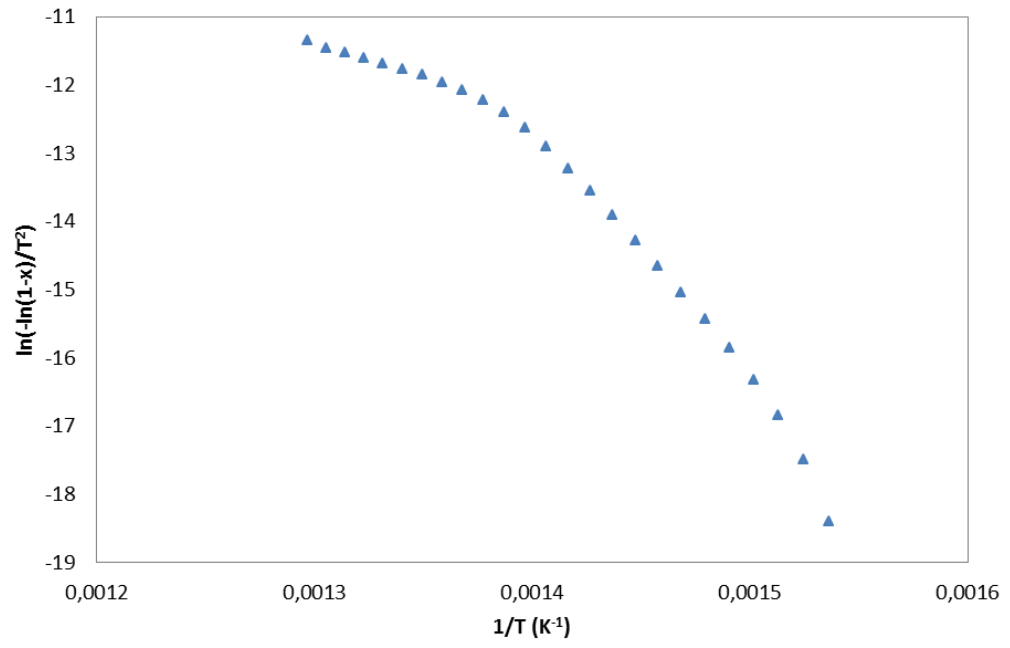
Şekil 2.Fındıkkabugu için çizilen eğri



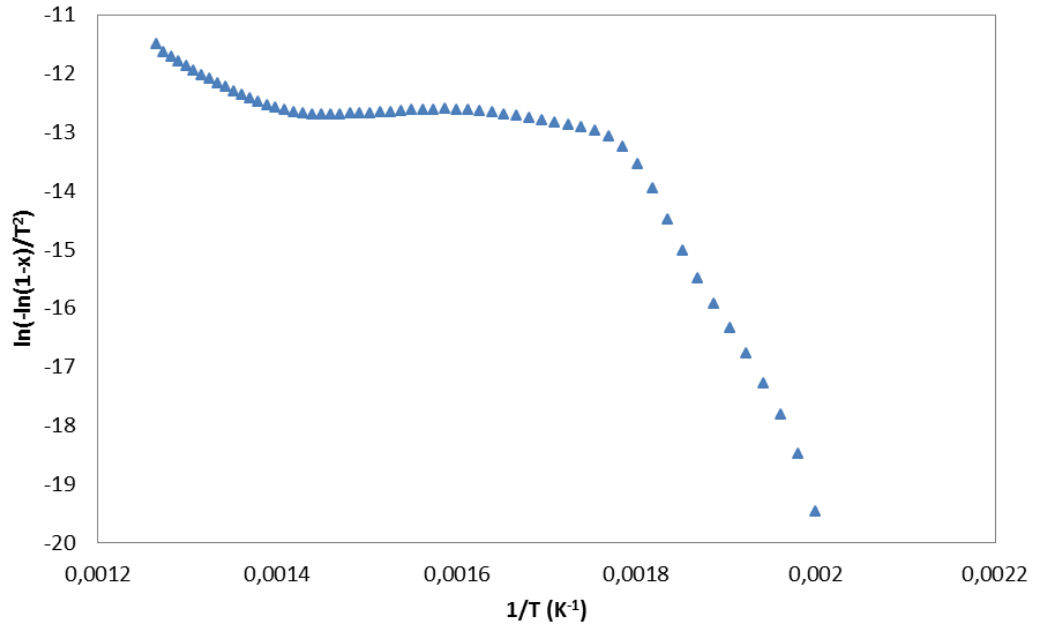
Şekil 3. Ayçiçeği atığı çizilen eğri



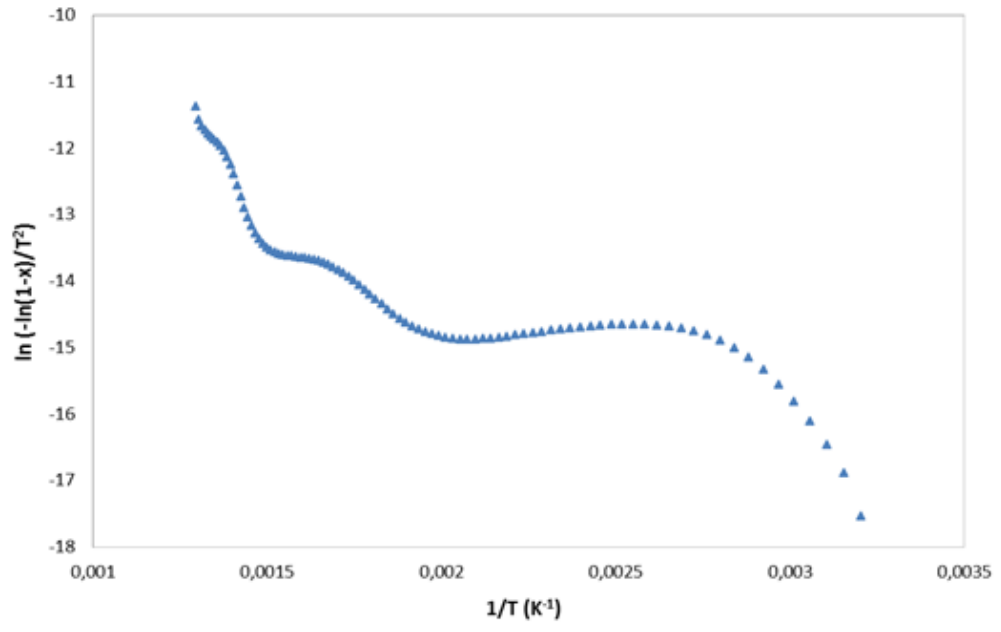
Şekil 4. Euphorbia rigida için çizilen eğri



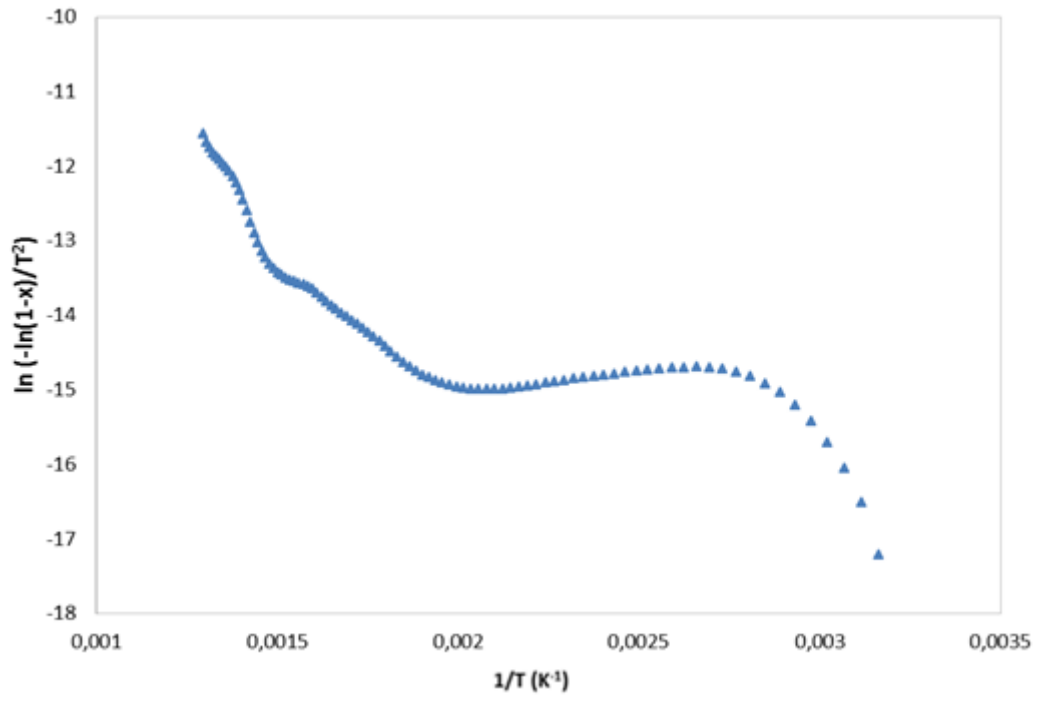
Şekil 5.PET için çizilen eğri



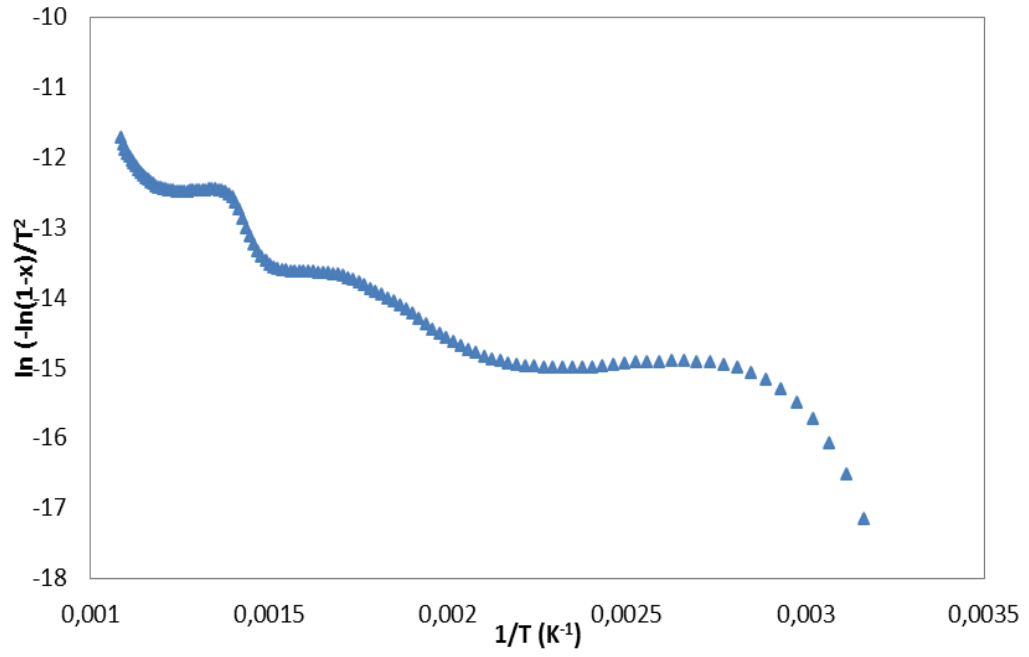
Şekil 6.PVC için çizilen eğri



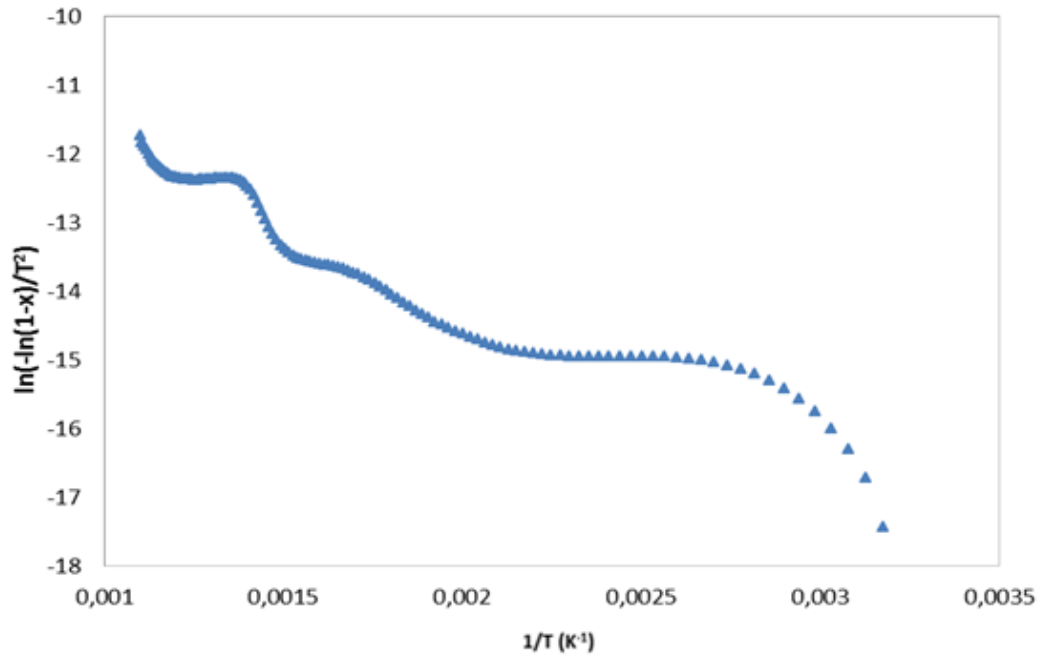
Şekil 7.Pamuk sapı:PET için çizilen eğri



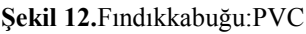
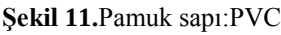
Şekil 8.Fındıkkabuğu:PET için çizilen eğri

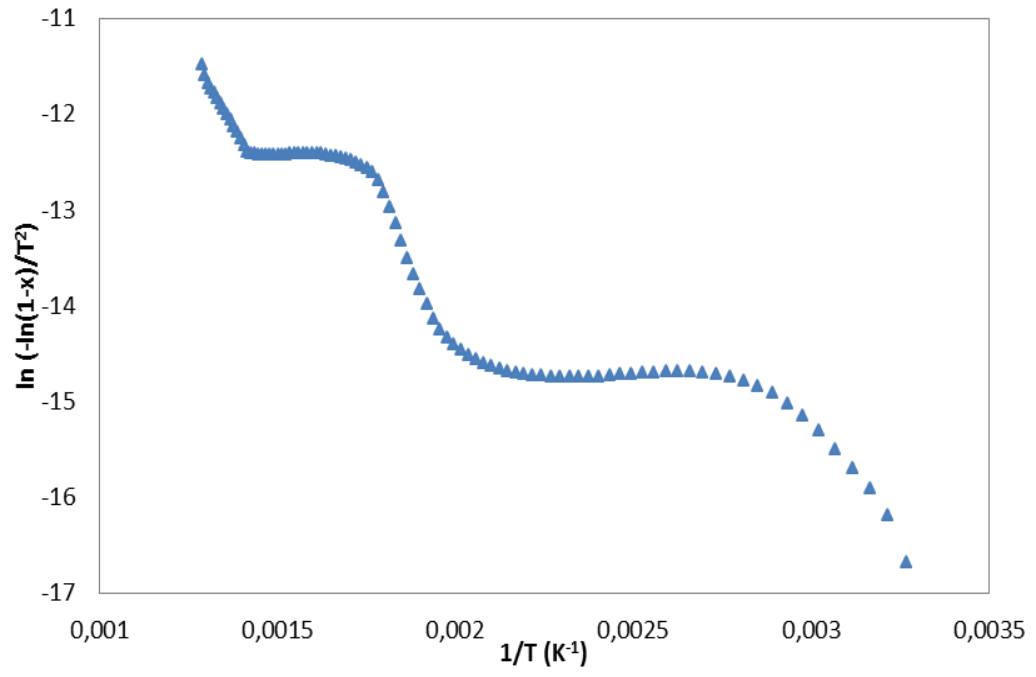


Şekil 9.Ayçiçeği atığı:PET için çizilen eğri

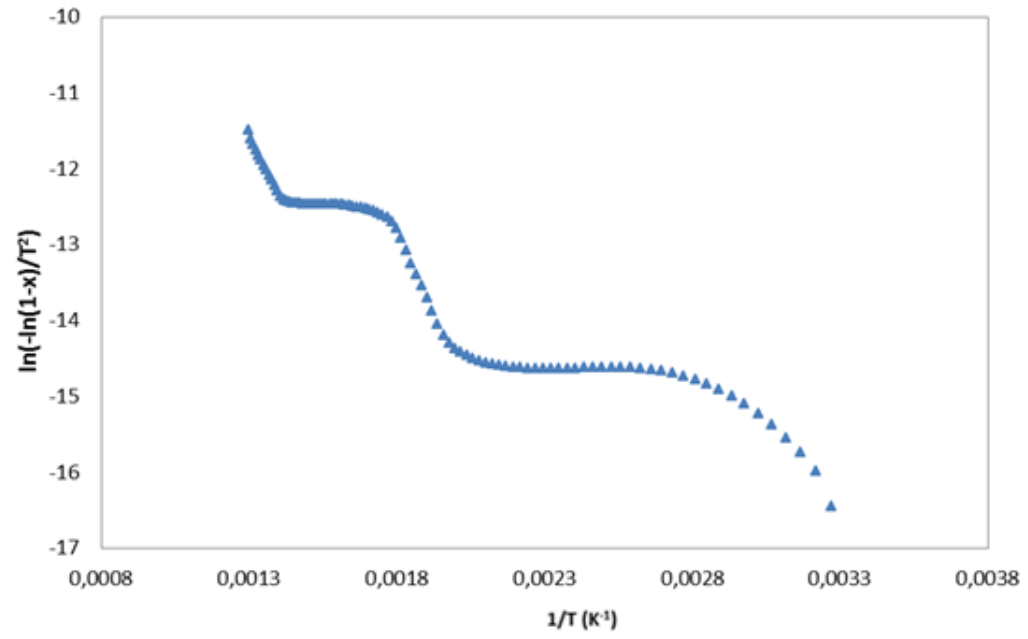


Şekil 10.*Euphorbia rigida*:PET



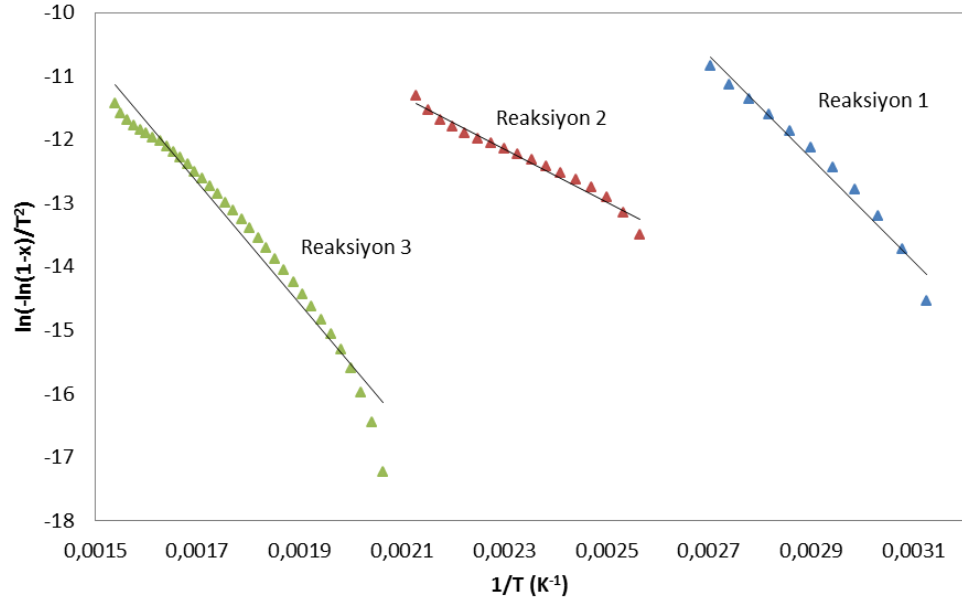


Şekil 13. Ayçiçeği atığı: PVC

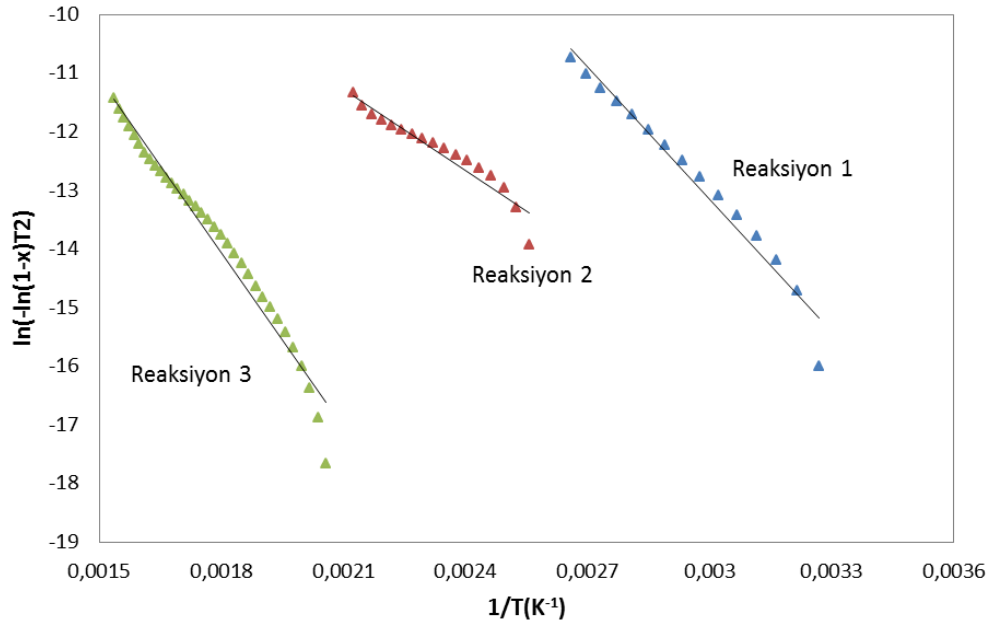


Şekil 14. *Euphorbia rigida*: PVC

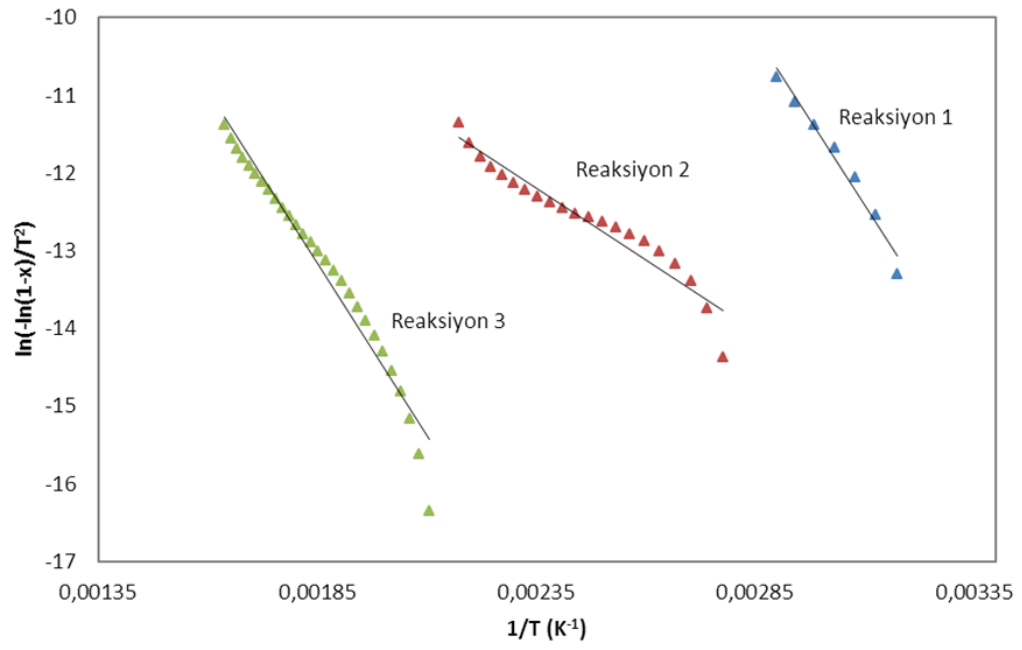
EK 2- Hammaddelerin bozunmaları esnasında oluşan reaksiyonlar



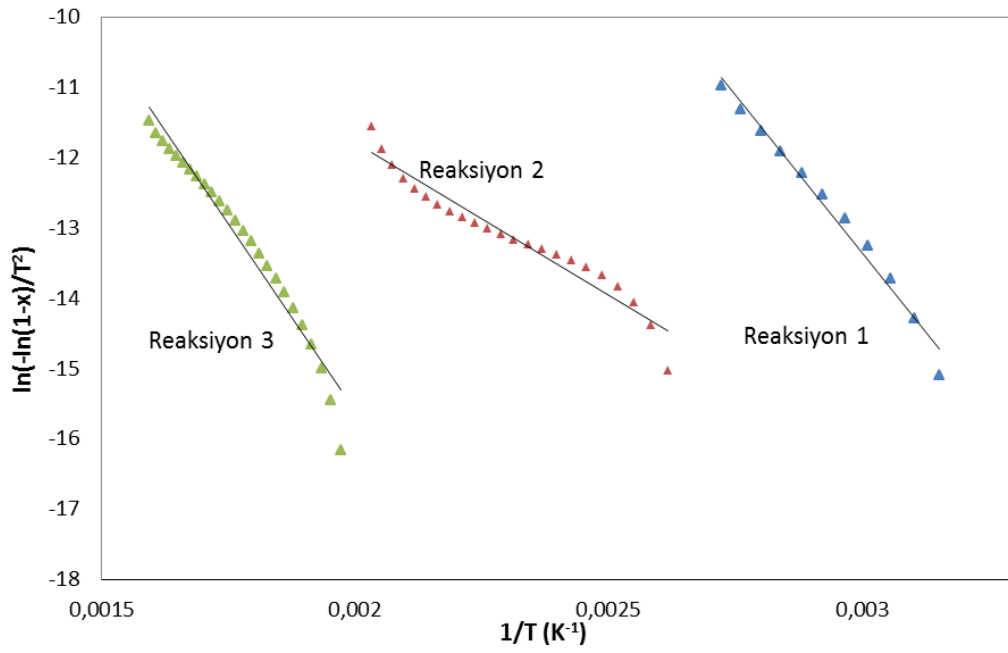
Şekil 1. Pamuk sapının bozunması esnasında oluşan reaksiyonlar



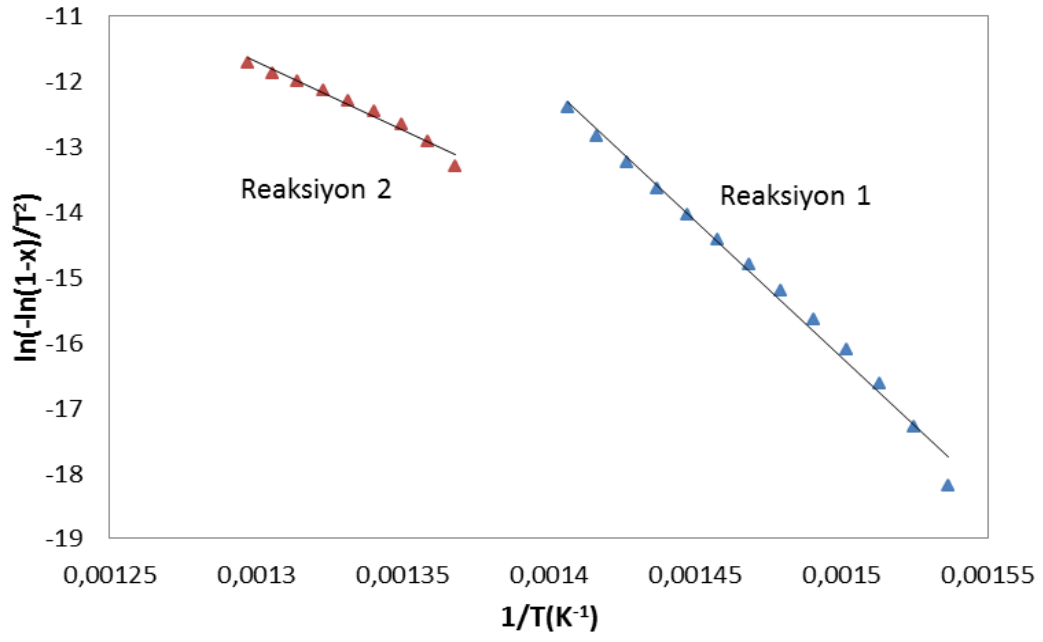
Şekil 2. Fındık kabuğu'nun bozunması esnasında oluşan reaksiyonlar



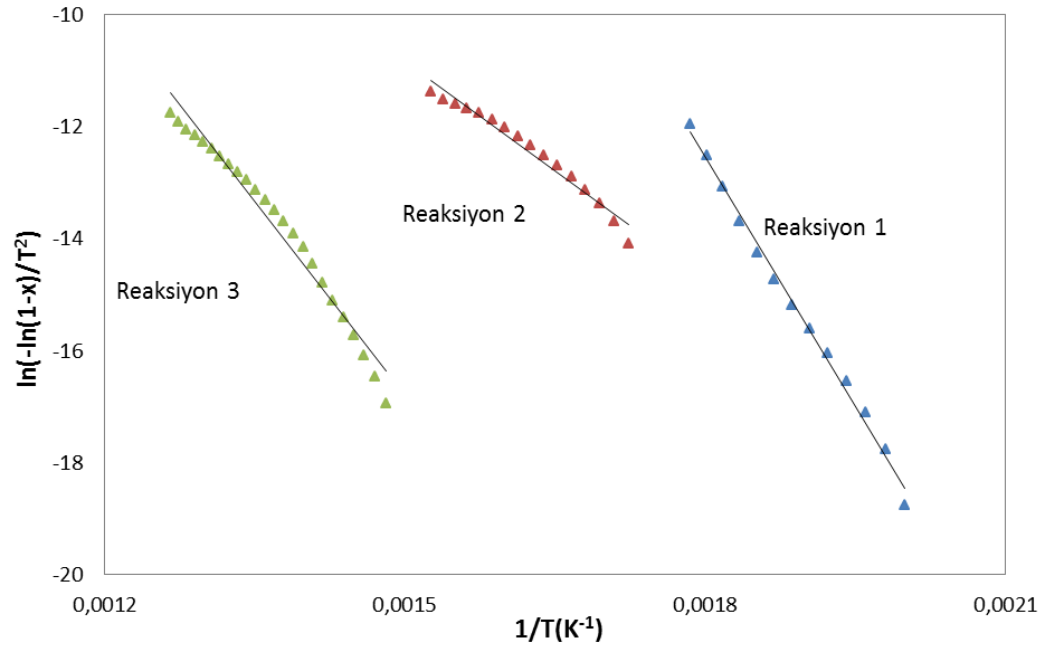
Şekil 3. Ayçiçeği atığının bozunması esnasında oluşan reaksiyonlar



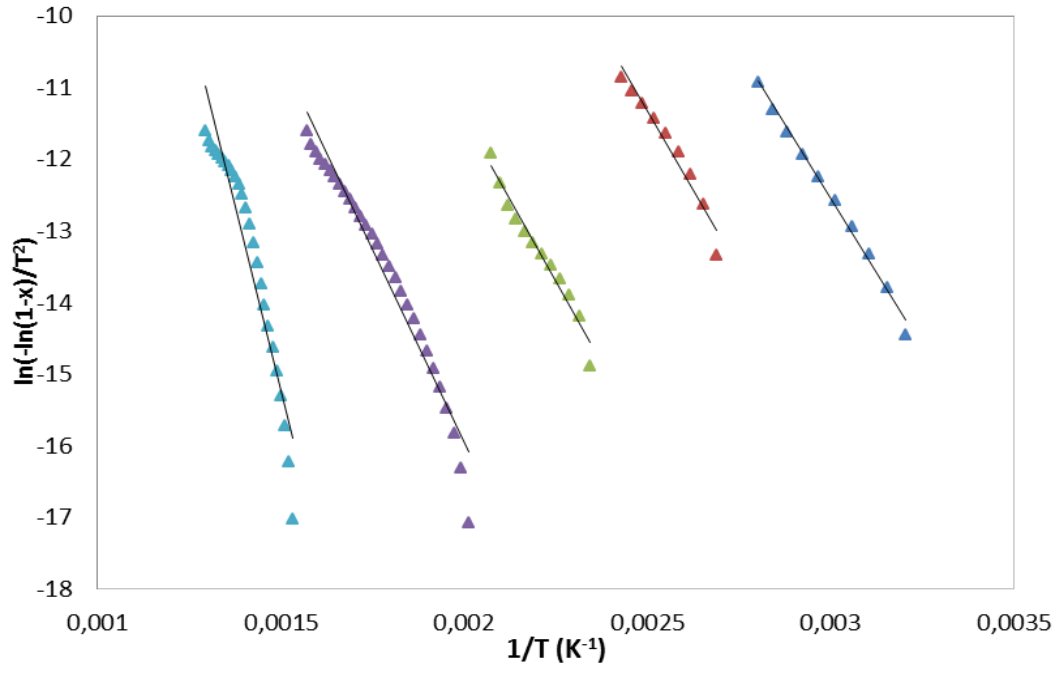
Şekil 4. *Euphorbia rigida*'nın bozunması esnasında oluşan reaksiyonlar



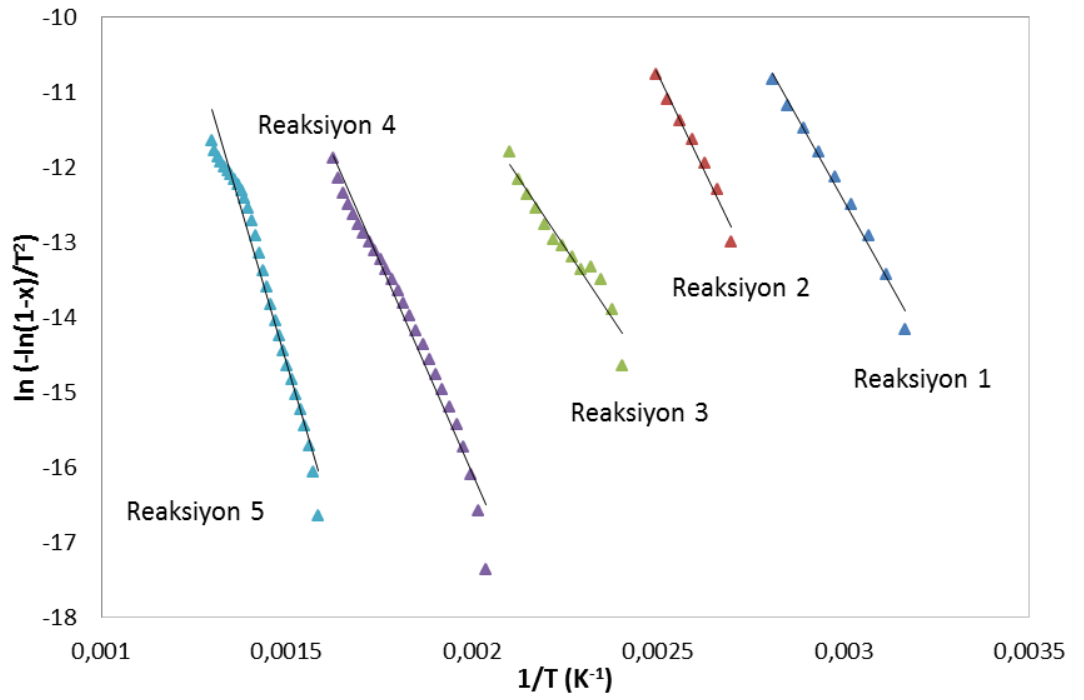
Şekil 5.PET'in bozunması esnasında oluşan reaksiyonlar



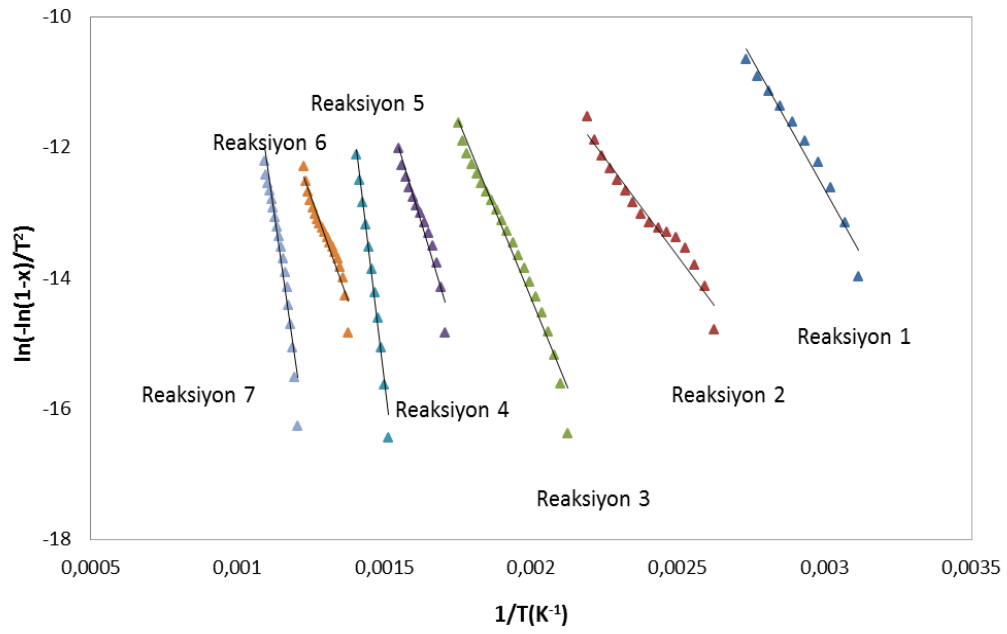
Şekil 6.PVC'nin bozunması esnasında oluşan reaksiyonlar



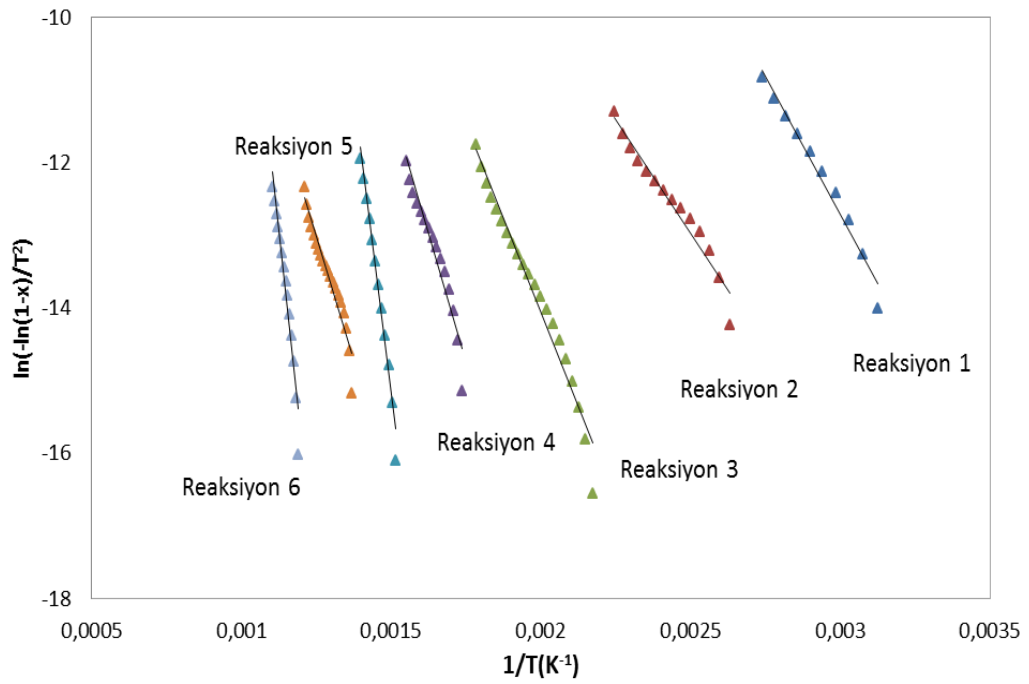
Şekil 7.Pamuk sapı:PET'in bozunması esnasında oluşan reaksiyonlar



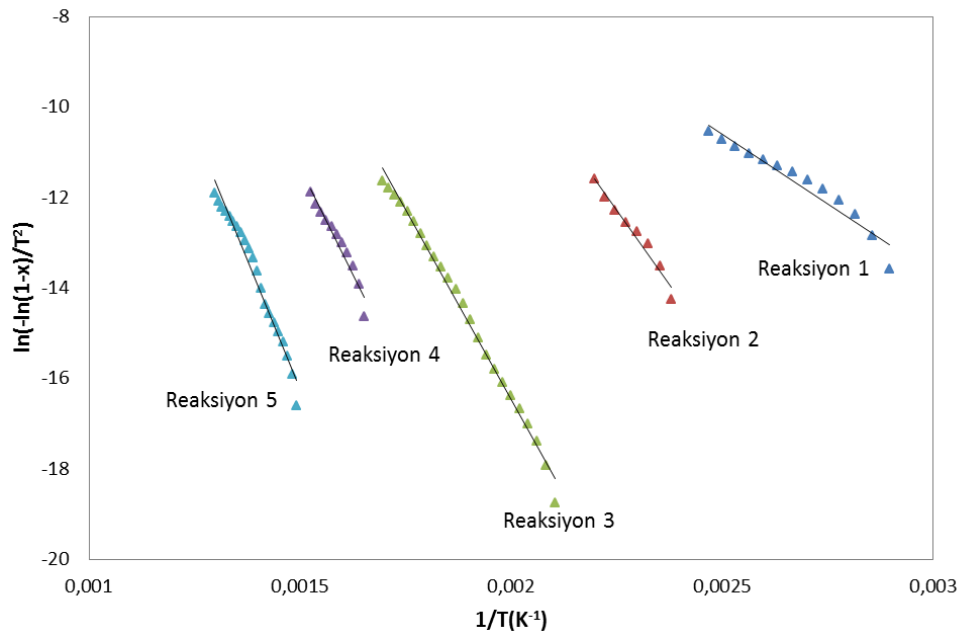
Şekil 8.Fındıkkabuğu:PET'in bozunması esnasında oluşan reaksiyonlar



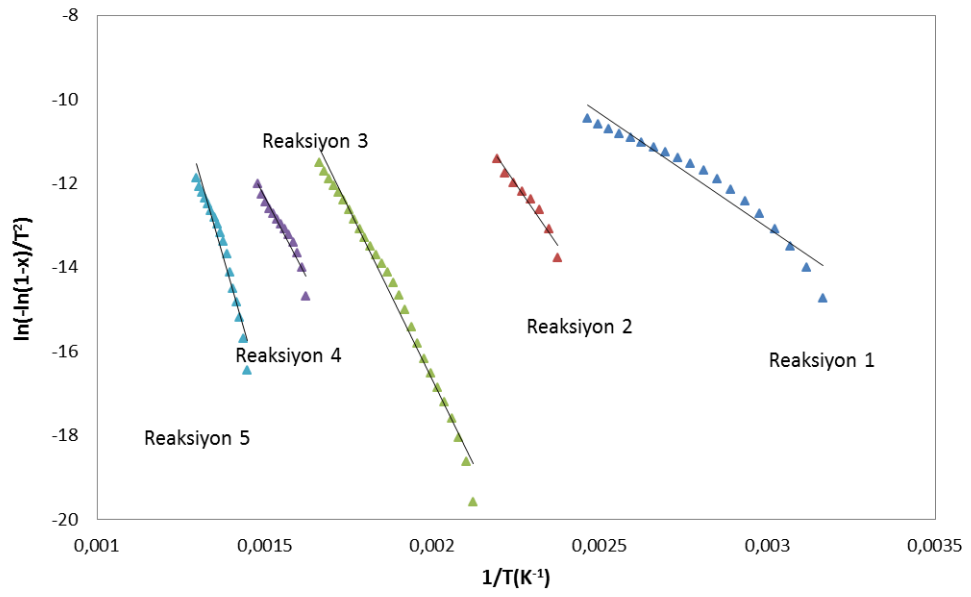
Şekil 9. Ayçiçeği: PET'in bozunması esnasında oluşan reaksiyonlar



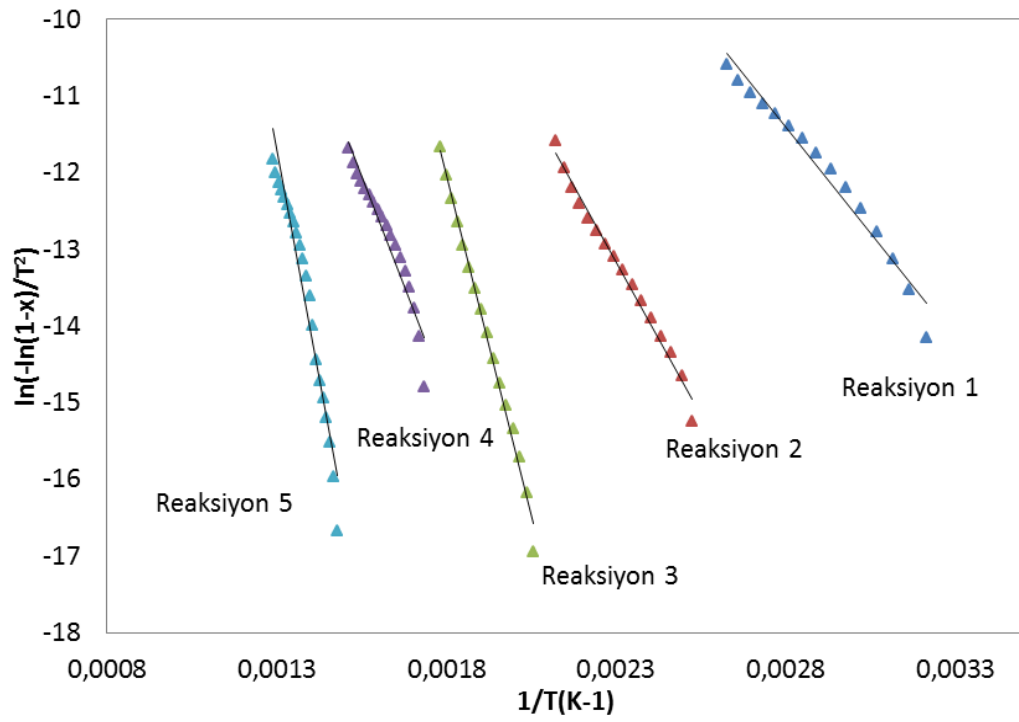
Şekil 10. *Euphorbia rigida*: PET'in bozunması esnasında oluşan reaksiyonlar



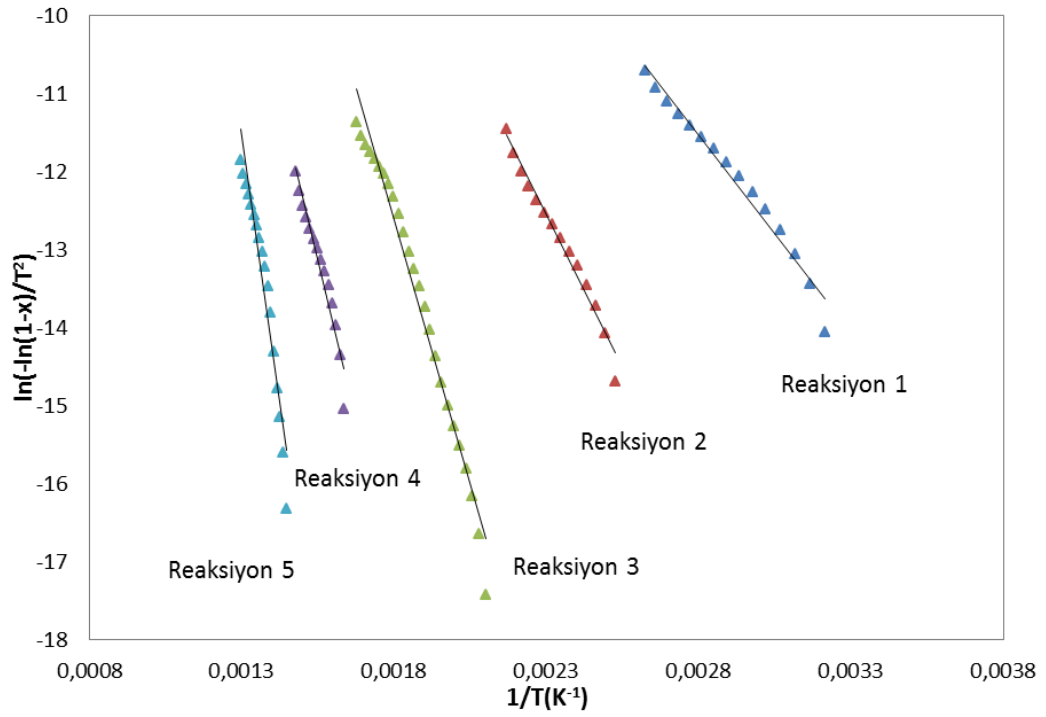
Şekil 11.Pamuk sapı:PVC'nin bozunması esnasında oluşan reaksiyonlar



Şekil 12.Fındıkkağı: PVC'nin bozunması esnasında oluşan reaksiyonlar



Şekil 13. Ayçiçeği: PVC'nin bozunması esnasında oluşan reaksiyonlar



Şekil 14. *Euphorbia rigida*: PVC'nin bozunması esnasında oluşan reaksiyonlar