

**FARKLI BİYOKÜTLELERİN VE  
BUNLARIN SENTETİK POLİMERLERLE  
BİRLİKTE PİROLİZİ, ELDE EDİLEN  
ÜRÜN ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

Eylem ÖNAL  
Doktora Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Temmuz 2007

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 050211**

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Eylem Önal'ın “Farklı Biyokütlelerin ve Bunların Sentetik Polimerlerle Birlikte Pirolyz, Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi” başlıklı **Kimya Mühendisliği** Anabilim Dalındaki Doktora Tezi, 09.07.2007 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. Ercengiz YILDIRIM	.....
Üye	: Prof. Dr. Mehmet Rıza ALTIOKKA	.....
Üye	: Prof. Dr. Tülay DURUSOY	.....
Üye	: Prof. Dr. Hayrettin TÜRK	.....

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

Enstitü Müdürü  
Prof. Dr. Altuğ İFTAR

## ÖZET

### DOKTORA TEZİ

#### FARKLI BİYOKÜTLELERİN VE BUNLARIN SENTETİK POLİMERLERLE BİRLİKTE PİROLİZİ, ELDE EDİLEN ÜRÜN ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Eylem ÖNAL  
Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayşe E. PÜTÜN

2007, 153 sayfa

Bu çalışmada, patates (*Solanum tuberosum*) ve badem (*Prunus dulcis*) kabukları ile saf ve atık yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) hammadde olarak seçilmiş ve sabit yataklı reaktörde değişik koşullarda piroliz ve birlikte pirolizleri gerçekleştirilmiştir. Piroliz sıcaklığı, sürükleyici gaz akış hızı, su buharı akış hızı, polimer oranı gibi değişkenlerin piroliz ürün verimleri üzerine etkisi incelenmiştir. Birlikte piroliz çalışmalarında en yüksek sıvı ürün verimine 5 °C/dk ısıtma hızı, 400 cm<sup>3</sup>/dk sürükleyici gaz akış hızı, 500 °C piroliz sıcaklığında ve 2:1 polimer:biyokütle oranında patates kabuklarında %46,73; badem kabuklarında %50,88 ile ulaşılmıştır. Sıvı örneklerinin spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle yapısı araştırılmıştır. Polimer/biyokütle oranının artmasının piroliz sıvı ürünlerinin alifatik fraksiyonlarında bulunan n-parafin ve olefin oranını arttırdığı belirlenmiştir. Piroliz koşullarının uygun seçimi ile patates ve badem kabuklarından, atık yüksek yoğunluklu polietilenden ve biyokütleler ile plastik karışımlarından petrole eşdeğer sıvı ürünlerin elde edilebileceği saptanmıştır.

**Anahtar Sözcükler:** Patates kabuğu, badem kabuğu, piroliz, birlikte piroliz, YYPE ve karakterizasyon

## ABSTRACT

### PhD Dissertation

## PYROLYSIS DIFFERENT BIOMASS and COPYROLYSIS OF THEM WITH SYNTHETIC POLYMERS: IDENTIFICATION OF PRODUCT PROPERTIES

Eylem ÖNAL

Anadolu University  
Graduate School of Sciences  
Chemical Engineering Program

Supervisor: Prof. Dr. Ayşe E. PÜTÜN  
2007,153 pages

In this study, potato (*solanum tuberosum*) skins, almond (*prunus dulcis*) shells and high density polyethylene and wastes were selected as raw materials. Pyrolysis of each and copyrolysis the mixtures were conducted in a fixed- bed reactor. Effect of pyrolysis temperature, sweeping gas flow rates, steam flow rates and polymer ratio on the liquid products were investigated. In copyrolysis studies, maximum oil yields were achieved as %46,73 and %50,88 , with a ratio of 2/1 of polymer to potato skin and polymer to almond shell, respectively with a heating rate of 5 °C.min<sup>-1</sup>, sweeping gas flow rate of 400 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, pyrolysis temperature of 500 °C. Structure of liquid products were identified by spectroscopic and chromatographic methods. Increasing of the polymer /biomass ratio resulted with increase of n-paraffins and olefins in the aliphatic subfractions of the liquid products. The results show that it is possible to obtain liquid products which have compositions quite similar to crude oil from pyrolysis and copyrolysis of biomass samples and high density polyethylene and waste high density polyethylene by choosing the appropriate conditions.

**Keywords:** Potato skin, almond shell, copyrolysis, pyrolysis, high density polyethylene and characterisation

## TEŞEKKÜR

Doktora çalışmam boyunca değerli zamanlarını benim için ayıran, önerileriyle çalışmalarımı yönlendiren, daima anlayış ve yardımlarını gördüğüm danışmanım değerli hocam Prof. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN'e,

Çalışmalarımnda her türlü olanağı sağlayan, büyük ilgi, destek ve yardımlarını gördüğüm değerli hocam Prof. Dr. Ersan PÜTÜN'e,

Doktora çalışmalarım için izin veren sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Zakir POYRAZ'a,

Çalışmalarımın analiz ve birçok aşamasında her zaman yardımlarını gördüğüm arkadaşlarım Yrd. Doç. Dr. Başak Burcu UZUN'a, Araş. Gör. Esin APAYDIN VAROL'a ve sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Nurgül ÖZBAY'a,

Tezimin yazım aşamasında yardımlarını gördüğüm B.M.Y.O Makina Programı Öğretim Görevlisi Telat TÜRKYILMAZ'a

Her zaman yanımda olan aileme ve eşim Oğuzhan ÖNAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Eylem Önal

Temmuz 2007

## İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>xi</b>
<b>SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>xv</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. ENERJİ</b> .....	<b>3</b>
2.1. Dünya’da Enerji Görünümü.....	3
2.2. Türkiye’de Enerji Görünümü.....	6
2.3. Enerji ve Çevre.....	8
2.4. Yenilenebilir Enerji Kaynakları.....	10
<b>3. PLASTİKLER</b> .....	<b>13</b>
3.1. Plastiklerin Kullanım Alanları.....	17
3.2. Plastik Atıklar.....	17
3.2.1. Endüstriyel plastik atıklar.....	17
3.2.2. Şehirs el plastik atıklar.....	18
3.3. En Bol Bulunan Plastik Atık Polietilen.....	18
<b>4. BİYOKÜTLE</b> .....	<b>21</b>
4.1. Biyokütle Kaynakları.....	25
<b>5. TERMOKİMYASAL SÜREÇLER</b> .....	<b>29</b>
5.1. Yanma.....	29
5.2. Gazlaştırma.....	30
5.3. Sıvılaştırma.....	30
5.4. Piroliz.....	30

5.5. Pirolizi Etkileyen Faktörler .....	31
5.6. Piroliz Yöntemleri .....	34
5.7. Pirolizden Elde Edilen Ürünler .....	36
5.8. Piroliz Ürünlerinin Saflaştırılması ve Diğer Yakıtlarla Karşılaştırılması .....	40
5.9. Birlikte Piroliz (Co-Piroliz).....	42
<b>6. PİROLİZ ÜRÜNLERİNİN İNCELENMESİNDE KULLANILAN ANALİTİKSEL YÖNTEMLER.....</b>	<b>45</b>
6.1. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR).....	45
6.2. Nükleer Manyetik Rezonans ( <sup>1</sup> H-NMR) Spektroskopisi .....	46
6.3. Gaz Kromatografisi (GC).....	47
6.4. Gaz Kromatografisi/Kütle Spektroskopisi (GC-MS).....	48
6.5. Sütun Kromatografisi .....	48
6.6. Termal Analiz.....	49
<b>7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>51</b>
7.1. Hammaddeye Uygulanan Analizler .....	51
7.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi .....	52
7.1.2. Yığın yoğunluğu tayini .....	52
7.1.3. Nem miktar tayini .....	52
7.1.4. Kül miktar tayini .....	53
7.1.5. Uçucu madde miktar tayini .....	53
7.1.6. Holoselüloz miktar tayini .....	54
7.1.7. Yağ miktar tayini .....	54
7.1.8. Ekstraktif miktar tayini .....	55
7.1.9. Hemiselüloz miktar tayini .....	55
7.1.10. Lignin miktar tayini .....	55
7.1.11. Protein miktar tayini.....	56
7.1.12. Nişasta miktar tayini .....	56
7.1.13. Hammaddenin termogravimetrik analizi.....	57
7.1.14. Hammaddenin elementel analizi .....	57

7.1.15. Piroliz Deneyleleri .....	57
7.2. Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu .....	59
7.2.1. Piroliz sıvı ürünlerinin ve alt fraksiyonlarının elementel analizi.....	59
7.2.2. Piroliz sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının <sup>1</sup> H-NMR spektrumları.....	60
7.2.3. Piroliz sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları.....	60
7.2.4. Gaz kromatogramları .....	60
<b>8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR DAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR .....</b>	<b>61</b>
8.1. Hammaddenin Özellikleri .....	61
8.2. Piroliz Çalışmalarından Elde Edilen Sonuçlar .....	64
8.3. Elde Edilen Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu .....	75
8.3.1. Sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları.....	75
8.3.2. Sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları .....	77
8.3.3. Sıvı ürünlerin <sup>1</sup> H-NMR spektroskopisi.....	84
8.3.4. Sıvı ürünlerin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması .....	94
8.3.4.1. Sıvı ürün alt fraksiyonlarının elementel analizi .....	97
8.3.4.2. Sıvı ürün n -pentan alt fraksiyonlarının gaz kromatogramları.....	102
8.3.4.3. Sıvı ürün alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları.....	115
<b>9. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER .....</b>	<b>125</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>130</b>



## ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. 2030 yılına kadar enerji talebinde kaynaklar .....	6
2.2. Küresel ısınma.....	9
3.1. Dünya plastik üretiminin ülkelere dağılımı.....	15
3.2.. Sektörler bazında dünya plastik kullanımı .....	15
3.3. Türkiye'nin dünya plastik sektöründeki payı.....	16
3.4. 2004'de Türkiye plastik tüketimi ve Avrupa'daki yeri.....	16
3.5. Farklı tipteki polietilen tiplerinin zincir yapıları.....	19
4.1. Doğal biyokütle çevrimi.....	22
4.2. Van Krevelen diyagramı .....	23
5.1. Biyokütleyle uygulanan termokimyasal süreçler ve elde edilen ürünler .....	29
5.2. Biyo-yakıtın iyileştirilmesi.....	41
6.1. Sütun kromatografisi ile piroliz ürünlerinin fraksiyonlanması .....	49
7.1. Piroliz deney düzeneği .....	58
7.2. Su buharı ile piroliz işlemlerinde kullanılan deney düzeneği .....	58
8.1. Patates, badem kabukları, saf ve atık YYPE'in (a) TGA termogramları (b) DTG eğrileri .....	62
8.2. Patates kabuklarının statik ortamda piroliz deney sonuçları.....	69
8.3. Patates kabuklarının azot (N <sub>2</sub> ) akış hızlarındaki piroliz deney sonuçları.....	70
8.4. Badem kabuklarının statik ortamda piroliz deney sonuçları.....	70
8.5. Badem kabuklarının farklı azot (N <sub>2</sub> ) akış hızlarındaki piroliz deney sonuçları .....	71
8.6. Patates kabuklarının su buharı ortamındaki deney sonuçları.....	71
8.7. Badem kabuklarının su buharı ortamındaki deney sonuçları.....	72
8.8. Saf YYPE'nin farklı azot (N <sub>2</sub> ) akış hızlarında piroliz deney sonuçları.....	72
8.9. Saf YYPE'nin farklı sıcaklıklardaki piroliz deney Sonuçları.....	73
8.10. Farklı oranlardaki saf YYPE ve patates kabuğunun birlikte piroliz deney sonuçları.....	73

8.11. Farklı oranlardaki saf YYPE ve badem kabuğunun birlikte piroliz deney sonuçları.....	74
8.12. Farklı oranlardaki atıkYYPE ve patates kabuğunun birlikte piroliz deney sonuçları.....	74
8.13. Farklı oranlardaki atık YYPE ve badem kabuğunun birlikte piroliz deney sonuçları.....	75
8.14. Patates kabuklarının (a) statik, (b) azot gazı ve (c) su buharı ortamlarındaki piroliz sıvı ürünlerinin FT-IR spektrumları.....	78
8.15. Badem kabuklarının (a) statik, (b) azot gazı ve (c) su buharı ortamlarındaki piroliz sıvı ürünlerinin FT-IR spektrumları.....	79
8.16. Saf YYPE 'in azot ortamındaki piroliz sıvı ürününün FT-IR spektrumu.....	80
8.17. Atık YYPE 'in azot ortamındaki piroliz sıvı ürününün FT-IR spektrumu.....	80
8.18. Saf YYPE/patates (1:1) azot ortamındaki piroliz sıvı ürününün FT-IR spektrumu.....	80
8.19. Saf YYPE/badem (1:1) azot ortamındaki piroliz sıvı ürününün FT-IR spektrumu.....	81
8.20. Atık YYPE/patates (1:1) azot ortamındaki piroliz sıvı ürününün FT-IR spektrumu.....	81
8.21. Atık YYPE/badem (1:1) azot ortamındaki piroliz sıvı ürününün FT-IR spektrumu.....	81
8.22. Patates kabuklarının (a) statik, (b) azot gazı ve (c) su buharı ortamlarındaki piroliz sıvı ürünlerinin <sup>1</sup> H- NMR spektrumları .....	85
8.23. Badem kabuklarının (a) statik, (b) azot gazı ve (c) su buharı ortamlarındaki piroliz sıvı ürünlerinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumları .....	86
8.24. Saf YYPE'in piroliz sıvı ürününün <sup>1</sup> H-NMR spektrumları.....	87
8.25. Atık YYPE'in piroliz sıvı ürününün <sup>1</sup> H-NMR spektrumları.....	87
8.26. Saf YYPE/patates kabuğu (1:1) nun piroliz piroliz sıvı ürününün <sup>1</sup> H-NMR spektrumları.....	88
8.27. Saf YYPE/badem kabuğu (1:1) nun piroliz sıvı ürününün <sup>1</sup> H-NMR spektrumları .....	88

8.28. AtıkYYPE/patates kabuğu (1:1) nun piroliz sıvı ürününün <sup>1</sup> H-NMR spektrumları .....	89
8.29. Atık YYPE/badem kabuğu (1:1) nun piroliz sıvı ürününün <sup>1</sup> H-NMR spektrumları .....	89
8.30. Patates kabuklarının statik ortamdaki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonu gaz kromatogramı .....	103
8.31. Patates kabuklarının azot ortamdaki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonu gaz kromatogramı .....	104
8.32. Patates kabuklarının su buharı ortamındaki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonu gaz kromatogramı .....	105
8.33. Badem kabuklarının statik ortamdaki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonu gaz kromatogramı .....	106
8.34. Badem kabuklarının azot ortamdaki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonu gaz kromatogramı .....	107
8.35. Badem kabuklarının su buharı ortamındaki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonu gaz kromatogramı .....	108
8.36. Saf YYPE'nin azot ortamdaki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonu gaz kromatogramı .....	109
8.37. Saf YYPE/Patates kabuğu (1:1) pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonu gaz kromatogramı .....	110
8.38. Saf YYPE/Badem kabuğu (1:1) pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonu gaz kromatogramı .....	111
8.39. Atık YYPE/Patates kabuğu (1:1) pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonu gaz kromatogramı .....	112
8.40. Atık YYPE/Badem kabuğu (1:1) pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonu gaz kromatogramı .....	113
8.41. Atık YYPE pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonu gaz kromatogramı .....	114
8.42. Patates kabuklarının statik ortamdaki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-pentan (a) toluen (b) metanol (c) alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu .....	116

8.43. Patates kabuklarının azot ortamındaki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-pentan (a) toluen (b) metanol (c) alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu .....	117
8.44. Patates kabuklarının su buharı ortamındaki piroliz sıvı ürünün n-pentan (a) toluen (b) metanol (c) alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu.....	118
8.45. Badem kabuklarının statik ortamdaki piroliz sıvı ürünün n-pentan (a) toluen (b) metanol (c) alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu.....	118
8.46. Badem kabuklarının azot ortamdaki piroliz sıvı ürünün n-pentan (a) toluen (b) metanol (c) alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu.....	119
8.47. Badem kabuklarının su buharı ortamındaki piroliz sıvı ürünün n-pentan (a) toluen (b) metanol (c) alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu.....	119
8.48. YYPE'in azot ortamdaki piroliz sıvı ürünün n-pentan (a) toluen (b) metanol (c) alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu .....	120
8.49. Saf YYPE/patates (1:1) azot ortamdaki piroliz sıvı ürünün n-pentan (a) toluen (b) metanol (c) alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu.....	120
8.50. Saf YYPE/badem (1:1) azot ortamdaki piroliz sıvı ürünün n-pentan (a) toluen (b) metanol (c) alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu.....	121
8.51. Atık YYPE/patates (1:1) azot ortamdaki piroliz sıvı ürünün n-pentan (a) toluen (b) metanol (c) alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu.....	121
8.52. Atık YYPE/badem (1:1) azot ortamdaki piroliz sıvı ürünün n-pentan (a) toluen (b) metanol (c) alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu.....	122
8.53. Atık YYPE'in azot ortamdaki piroliz sıvı ürünün n-pentan (a) toluen (b) metanol (c) alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu .....	122

## ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Dünyadaki petrol, doğal gaz, kömür kaynaklarının ülkelere göre rezerv, kullanılabilme süreleri, üretim ve tüketim değerleri.....	4
2.2. Türkiye enerji kaynakları rezervi .....	7
2.3. Dünya enerji CO <sub>2</sub> emisyonun bölgelere göre yıllık dağılımı.....	8
3.1. Bölgesel bazda dünya plastik malzeme tüketimi .....	14
3.2. Dünya plastik hammadde tüketimi .....	14
3.3. Düşük ve yüksek yoğunluklu polietilenin bazı özellikleri .....	18
3.4. Kullanılan saf YYPE özellikleri.....	20
4.1. Bazı biyokütle türleri ve fosil yakıtlarının kısa analizleri ve alt ısıl değerleri .....	24
4.2. Biyokütle dönüşüm süreçleri ve ürünleri .....	24
4.3. Enerji kaynağı olarak kullanılabilen biyoküteller .....	26
5.1. Yaygın olarak kullanılan piroliz yöntemleri, değişkenleri ve oluşan ürünler .....	35
5.2. Birincil ürünler bileşenleri ve uygulanan dönüşüm süreçleri .....	37
5.3. Biyo-yağ ve ağır yakıt yağının tipik özellikleri .....	38
5.4. İkincil ürünler ve saflaştırma yöntemleri .....	40
5.5. Farklı yakıt kaynaklarının ve biyokütlenin H/C oranları .....	41
6.1. Bazı titreşim türlerinin infrared bölgesinde gözlenebilme aralıkları .....	46
6.2. Bazı fonksiyonel grupların karakteristik kimyasal kayma değerleri.....	47
8.1. Patates ve badem kabuklarının kısa analiz sonuçları .....	61
8.2. YYPE'nin kısa analiz sonuçları .....	61
8.3. Hamadelere uygulanan TGA analiz sonuçları .....	61
8.4. Patates ve badem kabuklarının yapı analiz sonuçları.....	63
8.5. Patates, badem kabukları ve YYPE'nin elementel analiz ve ısıl değer sonuçları .....	63
8.6. Patates kabuklarının statik ortamda piroliz deney sonuçları.....	64
8.7. Badem kabuklarının statik ortamda piroliz deney sonuçları.....	65
8.8. Patates kabuklarının farklı azot (N <sub>2</sub> ) akış hızlarında elde edilen piroliz deney sonuçları.....	65

8.9. Badem kabuklarının farklı azot (N <sub>2</sub> ) akış hızlarında elde edilen piroliz deney sonuçları.....	65
8.10. Patates kabuklarının su buharı ortamındaki deney sonuçları.....	66
8.11. Badem kabukları su buharı ortamındaki deney sonuçları.....	66
8.12. Saf YYPE'nin farklı azot (N <sub>2</sub> ) akış hızlarında piroliz deney sonuçları.....	66
8.13. Saf YYPE'nin farklı sıcaklıklardaki piroliz deney sonuçları.....	67
8.14. Saf YYPE ve patates kabuğunun birlikte piroliz deney sonuçları .....	67
8.15. Saf YYPE ve badem kabuğunun birlikte piroliz deney sonuçları.....	68
8.16. Atık YYPE ve patates kabuğunun birlikte piroliz deney sonuçları.....	68
8.17. Atık YYPE ve badem kabuğunun birlikte piroliz deney sonuçları.....	68
8.18. Patates kabukları sıvı ürünlerinin elementel analiz ve ısııl değer sonuçları.....	75
8.19. Badem kabukları sıvı ürünlerinin elementel analiz ve ısııl değer sonuçları.....	76
8.20. Saf ve atık YYPE sıvı ürünlerinin elementel analiz ve ısııl değer sonuçları.....	76
8.21. Saf YYPE/patates kabukları; saf YYPE /badem kabukları sıvı ürünlerinin elementel analiz ve ısııl değer sonuçları .....	76
8.22. Atık YYPE/patates kabukları; atık YYPE/badem kabukları sıvı ürünlerinin elementel analiz ve ısııl değer sonuçları .....	77
8.23. Patates kabuklarının sıvı ürünlerinin FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi .....	82
8.24. Badem kabuklarının sıvı ürünlerinin FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi .....	83
8.25. Saf ve atık YYPE'in sıvı ürünlerinin FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi .....	83
8.26. Saf YYPE/Patates, Saf YYPE/Badem, Atık YYPE/Patates, Atık YYPE/Badem (1:1) sıvı ürünlerinin FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi .....	84

8.27. Patates kabukları sıvı ürününün <sup>1</sup> H-NMR spektrumundaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları .....	90
8.28. Badem kabuklarının sıvı ürününün <sup>1</sup> H-NMR spektrumundaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları .....	91
8.29. Saf YYPE, saf YYPE/patates (1:1), saf YYPE/badem (1:1) sıvı ürünlerinin <sup>1</sup> H NMR spektrumundaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları .....	92
8.30. Atık YYPE, atık YYPE/patates (1:1), atık YYPE/badem (1:1) sıvı ürünlerinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumundaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları .....	93
8.31. Patates kabuklarının farklı koşullarda elde edilen sıvı ürüne uygulanan sütun kromatografisi sonuçları .....	94
8.32. Badem kabuklarının farklı koşullarda elde edilen sıvı ürüne uygulanan sütun kromatografisi sonuçları .....	95
8.33. Saf YYPE, saf YYPE/patates (1:1), saf YYPE/badem (1:1) örneklerinin sıvı ürünlerine uygulanan sütun kromatografisi sonuçları .....	96
8.34. Atık YYPE, atık YYPE/patates (1:1), atık YYPE/badem (1:1) örneklerinin sıvı ürünlerine uygulanan sütun kromatografisi sonuçları .....	97
8.35. Patates Kabuklarının piroliz sıvı ürünlerinin n-pentan alt fraksiyonlarının elementel analiz ve ısı değer sonuçları .....	98
8.36. Patates Kabuklarının piroliz sıvı ürünlerinin toluen alt fraksiyonlarının elementel analiz ve ısı değer sonuçları .....	98
8.37. Patates Kabuklarının piroliz sıvı ürünlerinin metanol alt fraksiyonlarının elementel analiz ve ısı değer sonuçları .....	98
8.38. Badem kabuklarının piroliz sıvı ürünlerinin n-pentan alt fraksiyonlarının elementel analiz ve ısı değer sonuçları .....	99

8.39. Badem kabuklarının piroliz sıvı ürünlerinin toluen alt fraksiyonlarının elementel analiz ve ısıl değer sonuçları.....	99
8.40. Badem kabuklarının piroliz sıvı ürünlerinin metanol alt fraksiyonlarının elementel analiz ve ısıl değer sonuçları.....	99
8.41. Saf YYPE' in piroliz sıvı ürünün n-pentan, toluen, metanol fraksiyonlarının elementel analiz ve ısıl değer sonuçları.....	100
8.42. Atık YYPE' in piroliz sıvı ürünün n-pentan, toluen, metanol fraksiyonlarının elementel analiz ve ısıl değer sonuçları.....	100
8.43. Saf YYPE/Patates (1:1) piroliz sıvı ürünün n-pentan, toluen, metanol fraksiyonlarının elementel analiz ve ısıl değer sonuçları.....	100
8.44. Saf YYPE/Badem (1:1) piroliz sıvı ürünün n-pentan, toluen, metanol fraksiyonlarının elementel analiz ve ısıl değer sonuçları.....	101
8.45. Atık YYPE/Patates (1:1) piroliz sıvı ürünün n-pentan, toluen, metanol fraksiyonlarının elementel analiz ve ısıl değer sonuçları.....	101
8.46. Atık YYPE/Badem (1:1) piroliz sıvı ürünün n-pentan, toluen, metanol fraksiyonlarının elementel analiz ve ısıl değer sonuçları.....	101
8.47. Patates kabuklarının statik, azot ve su buharı ortamdaki sıvı ürünlerinin altfraksiyonlarının FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi	
8.48. Badem kabuklarının statik, azot ve su buharı ortamdaki sıvı ürünlerinin alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi .....	123
8.49. Saf YYPE, Saf YYPE/Patates, Saf YYPE/Badem, (1:1) sıvı ürünlerinin alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi .....	124
8.50. Atık YYPE, Atık YYPE/Patates, Atık YYPE/Badem (1:1) sıvı ürünlerinin alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi .....	124



## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

ABS	:	Akrilonitril Bütadien Stiren
AB	:	Avrupa Birliği
ABD	:	Amerika Birleşik Devletleri
ASTM	:	American Society for Testing and Materials
AYPE	:	Alçak yoğunluklu polietilen
BİBAM:		Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi
FID	:	Alev iyonlaşma dedektörü
LAYPE	:	Lineer alçak yoğunluklu polietilen
Mtep	:	Milyon ton petrol eşdeğeri
MTA	:	Maden Tetkik Arama Enstitüsü
OECD	:	Ekonomik İşbirliği ve Kalkınma Teşkilatı
PA	:	Poliamit
PC	:	Polikarbonat
PE	:	Polietilen
PET	:	Polietilen tereftalat
PP	:	Poipropilen
PUR	:	Poliüretan
PVC	:	Polivinil klorür
QGCv	:	Üst ısı değeri
SAN	:	Stiren akrilonitril
TPE	:	Termoplastik Elastomer
TGA	:	Termogravimetrik analizi
TMS	:	Trimetilsilan
TSE	:	Türk Standartları Enstitüsü
YYPE	:	Yüksek yoğunluklu polietilen

## 1. GİRİŞ

Bir yandan enerji ve kimyasal hammadde gereksiniminin karşılanabilmesi diğer yandan çevrenin korunabilmesi dünyanın karşı karşıya bulunduğu sorunların başında gelmektedir.

İnsanların gereksinimlerinin karşılanmasında ve gelişmenin sağlıklı olarak sürdürülmesinde gerekli olan enerji; özellikle sanayi, konut ve ulaştırma gibi sektörlerde kullanılmaktadır. Ancak enerji; yaşantımızdaki vazgeçilmez yararlarının yanı sıra üretim, çevrim, taşınım ve tüketim esnasında büyük oranda çevre kirlenmesine de yol açmaktadır. Nüfus artışına, sanayinin gelişmesine paralel olarak kurulan büyük ölçekli enerji üretim ve çevrim sistemleri ekolojik dengeyi büyük ölçüde etkilemektedir. Petrol ve petrol ürünlerinin yakıt olarak kullanılması sonucu atmosfere atılan gazların küresel ısınmaya yol açması sonucu dünya ciddi bir tehdit altındadır. Bu gazlar atmosferde bir tabaka oluşturup dünyanın yüzeyine gelen ışınların yansıtılarak dünyayı terk etmesine engel olmakta ve bu da aşırı ısınmaya yol açmaktadır [1].

Dünya'da nüfus artışına paralel olarak, enerji gereksinimi her yıl yaklaşık %4-5 oranında artmakta, buna karşılık fosil yakıt rezervleri hızla azalmaktadır. Yapılan hesaplamalara göre en geç 2030-2050 yılları arasında petrol, kömür, doğal gaz rezervleri tükenme aşamasına gelecek ve ihtiyacı karşılayamayacaktır [2].

Fosil kaynakların azalmakta olması araştırmacıları bu yakıtların alternatifini aramaya ve yenilenebilir kaynaklar için çalışmaya yöneltmiştir. Yenilenebilir enerji kaynakları içinde en büyük teknik potansiyele biyokütle sahiptir. Ana bileşenleri karbonhidrat olan bitkisel ve hayvansal kökenli tüm maddeler "Biyokütle Enerji Kaynağı", bu kaynaklardan üretilen enerji ise "Biyokütle Enerjisi" olarak tanımlanmaktadır. Biyokütle, yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yoluyla doğrudan kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu oluşmaktadır. Fotosentez ile enerji içeriği yaklaşık  $3.10^{21}$  J/yıl olan organik madde oluşmaktadır. Bu değer dünya enerji tüketiminin 10 katı enerjiye karşılık gelmektedir. Odun (enerji ormanları, çeşitli ağaçlar), yağlı tohum bitkileri (kolza, ayçiçek, soya v.b), karbonhidrat bitkileri (patates, buğday, mısır, pancar, enginar, v.b.), elyaf bitkileri (keten, kenaf, kenevir, sorgum, miskantus, v.b.), protein

bitkileri (bezelye, fasulye, buğday v.b.), bitkisel artıklar (dal, sap, saman, kök, kabuk, v.b.), hayvansal atıklar ile şehirselle ve endüstriyel atıklar biyokütle enerji teknolojileri kapsamında değerlendirilmekte ve geleneksel yakıtlara alternatif çok sayıda katı, sıvı ve gaz yakıtlar üretilmektedir [3,4].

Plastik maddeler de günlük yaşamımızın hemen hemen her alanına girmiş ve tüketimindeki artış tüm dünyada üzerinde önemle durulması gereken bir çevresel problem olmuştur [5,6].

Şehirselle atıklar %59-63 oranında selülozik maddelerden oluşurken, atıkların başka bir bileşeni olan plastikler büyük bir ekonomik ve çevresel problem oluşturmaktadır. Biobozunabilir olmayan bu atık plastiklerin gömülmesinin konvansiyonel çözümü çok pahalı olmaktadır. Bu maddelerin oldukça yüksek kalorifik değerlerinden dolayı yakılmaları alternatif olabilirse de onların bütün kimyasal ve enerji potansiyelini geri kazanmak için uygun bir yol değildir. Bu uygulama dioksitler, furanlar, ağır metaller ve hidrojen klorür gibi kabul edilemez emisyonlar sonucunda problemler üretmektedir [7].

Atık maddeleri tekrar kullanılabilir ürünlere dönüştürerek geri kazanma doğru bir yöntemdir. Son yıllarda plastiklerin sıvı hidrokarbonlara bozunması enerji kaynağı olarak atık plastiklerden yararlanmak açısından oldukça fazla dikkat çekmektedir. Atık plastikleri faydalı ürünlere dönüştürme de en gelişmiş yöntem piroliz olmuştur. Plastikler toplam atıkların ağırlık olarak %7-9 unu hacimce %20-30 unu oluşturmaktadır. Atık olarak tanımlanan plastiklerin %50-70 ini ise paketleme materyalleri oluşturmaktadır. Bütün paketleme atıklarının %89 u yaklaşık %63 oranında polietilen içeren poliolefinlerdir (PE, PP, PS, PVC). Şehirselle atıklarda plastiklerin bulunmasına ek olarak imalat ve gıda endüstrilerinden toplanan atıklar da plastiklerin oranını yükseltebilmektedir [7,8].

Atık plastikler ile kömürün birlikte prosesi yaygın olarak çalışılmış olmasına karşın, YYPE, AYPE, PP, PS ve karışık plastikler ile biyokütlenin birlikte pirolizi üzerine daha az miktarda araştırma bulunmaktadır.

Bu çalışmamızda patates ve badem kabukları ile yüksek yoğunluklu polietilen atıkları hammadde olarak seçilmiş ve bunların farklı koşullarda pirolizleri ve birlikte pirolizleri gerçekleştirilerek, sıvı yakıt üretimleri amaçlanmıştır.

## 2. ENERJİ

Ülkelerin ekonomik ve sosyal gelişmelerinin sürükleyici unsuru ve en temel gereksinimi enerjidir. Bu nedenle ülke yönetimini üstlenenler, enerjiyi kesintisiz, güvenilir, temiz ve ucuz yollardan bulmak ve bu kaynakları da mutlaka çeşitlendirmek durumundadırlar. Bazı geleneksel enerji kaynakları ile geri kalmış teknolojilerin kullanımı doğal hayatta geri dönülmez bozulmalara yol açmaktadır. Bu nedenle “sürdürülebilir kalkınma” kavramı gündeme gelmiştir. Buna paralel olarak da, yalnız enerji kaynağı teminini ve enerji üretimini temel alan planlamanın yerini, gelişmiş toplumlarda enerji-ekonomi-ekoloji dengesini özenle gözetilen planlama anlayışı ile, kaynak çeşitliliğini ve jeopolitik gerçekleri dikkate alan enerji güvenliği modelleri almaya başlamıştır. Çağdaş enerji politikalarında hedef, yalnızca kişi başına kullanılan enerji ya da elektrik tüketim miktarını arttırmak değil, enerjiyi en verimli biçimde kullanabilecek sistemleri geliştirerek, en az enerji harcaması ile en fazla işi üretebilecek, iletecek ve tüketecek yapıyı kurabilmektir [4].

Enerji sektörü tüm enerji kaynaklarını kapsamaktadır. Enerji kaynakları, doğada varolduğu 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 [4].

### 2.1. Dünya’da Enerji Görünümü

21. Yüzyıl’a girerken dünya, yılda 8,8 milyar ton petrol eşdeğeri enerji tüketmiştir. Bu tüketimin yaklaşık %40’ı petrolden, %25’i kömürden, %24,7’si doğal gazdan, %7,6’sı nükleerden ve %2,6’sı da hidroelektrikten elde edilmiştir. Petrol, kömür ve doğal gaz birincil enerji kaynaklarıdır. Dünya enerji gereksiniminin yaklaşık %90’ı fosil yakıtlardan karşılandığı için, birincil enerji kaynakları enerji gereksiniminde belirleyici konumunu korumaktadır [2].

Dünya fosil rezervlerinin %70'i kömür, %14'ü petrol ve geriye kalan %16'sını ise doğal gaz oluşturmaktadır. Fosil kaynaklar elektrik üretiminin %63'ünü karşılamakta olup, en büyük pay kömürdedir.

Dünyadaki petrol, doğal gaz, kömür kaynaklarının ülkelere göre rezerv, kullanılabilme süreleri, üretim ve tüketim değerleri Çizelge 2.1'de verilmiştir. Dünya petrol rezervlerinde en büyük payı Ortadoğu ülkeleri, ikinci sırayı ise Kuzey Amerika almaktadır. Doğal gaz rezervlerine sahip en zengin ülke ise eski Sovyet Sosyalist Cumhuriyetler Birliği (SSCB) ülkeleridir. Fosil kaynak rezervlerinin kullanılabilme sürelerine bakıldığında ise rezerv ömrü en fazla olan kaynak kömür, en az olan ise petroldür [9].

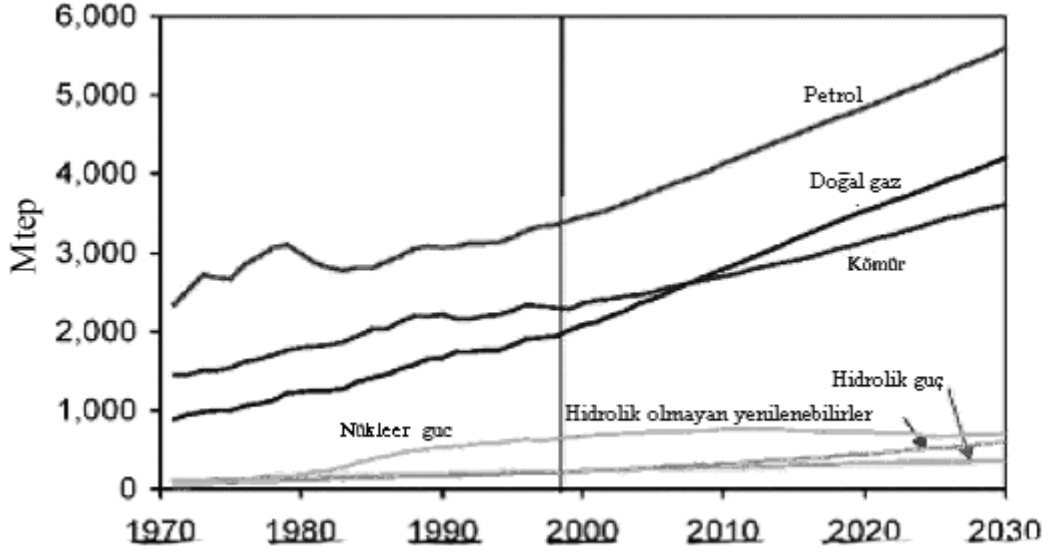
**Çizelge 2.1.** Dünyadaki petrol, doğal gaz, kömür kaynaklarının ülkelere göre rezerv, kullanılabilme süreleri, üretim ve tüketim değerleri [9]

Dünya Fosil Yakıt Rezervleri			
Bölge	Petrol (Milyar Ton)	Doğal Gaz (Trilyon m <sup>3</sup> )	Taşkömürü (Milyar Ton)
Kuzey Amerika	8,4	7,3	139,8
Orta ve Güney Amerika	12,9	6,3	13,7
Avrupa	2,7	5,1	80,4
Eski SSBC Ülkeleri	9,0	56,7	132,7
Ortadoğu	91,50	49,5	-
Afrika	10,0	11,2	0,2
Asya ve Okyanusya	5,9	10,3	107,9
Toplam Dünya	140,4	146,4	474,7
Dünya Fosil Yakıt Rezervlerinin Kullanılabilme Süreleri (Yıl)			
Bölge	Petrol	Doğal Gaz	Kömür
Kuzey Amerika	14	11	239
Orta ve Güney Amerika	38	66	474
Avrupa	8	18	161
Eski SSBC Ülkeleri	24	82	>500
Ortadoğu	87	>100	175
Afrika	28	98	268
Asya ve Okyanusy	16	40	164
Toplam Dünya	41	62	230

**Çizelge 2.1.** (Devam) Dünyadaki petrol, doğal gaz, kömür kaynaklarının ülkelere göre rezerv, kullanılabilir süreleri, üretim ve tüketim değerleri [9]

Dünya Fosil Yakıt Üretimleri								
Bölge	Petrol (Mtep)		Doğal Gaz (Mtep)		Kömür (Mtep)		Toplam (Mtep)	
Kuzey Amerika	641,1		666,1		624,5		1931,7	
Orta ve Güney Amerika	340,2		85,7		31,5		457,4	
Avrupa	329,4		254,2		254,4		838,0	
Eski SSBC Ülkeleri	370,0		590,5		185,9		1146,4	
Ortadoğu	1052,0		168,6		0,8		1551,4	
Afrika	355,0		102,3		122,1		579,4	
Asta ve Okyanusya	364,5		229,4		884,3		1478,2	
Toplam Dünya	3452,2		2096,8		2103,5		7652,5	
Dünya Fosil Yakıt Tüketimleri								
Bölge	Petrol		Doğal Gaz		Kömür		Toplam	
	Mtep	%	Mtep	%	Mtep	%	Mtep	%
Kuzey Amerika	1047	46	651	29	581	25	2379	28
Orta ve Güney Amerika	219	68	84	26	21	6	424	5
Avrupa	755	50	400	27	348	23	1603	19
Eski SSBC Ülkeleri	182	22	483	58	171	20	936	11
Ortadoğu	215	56	158	42	7	2	480	6
Afrika	116	46	47	19	89	35	352	5
Asta ve Okyanusya	929	44	241	12	913	44	2183	26
Afrika	116	46	47	19	89	35	352	5
Toplam Dünya	3463	45	2064	27	2130	28	8357	100

Dünya Enerji Ajansı'nın "World Energy Outlook 2002" raporunda, dünya birincil enerji tüketiminin 2030 yılına kadar Şekil 2.1'de yer aldığı gibi artmasının beklendiği ifade edilmektedir. Kaynaklar bazında bakıldığında, üç fosil kaynağın, bugün olduğu gibi, birincil enerji tüketiminde, önümüzdeki on yıllarda da toplamda %90'a yakın bir ağırlıkla belirleyici olacağı anlaşılmaktadır. Doğal gazın, 2010'dan itibaren, kömürü geçmesi beklenmektedir [10].



Şekil 2.1. 2030 yılına kadar enerji talebinde kaynaklar [10]

Önümüzdeki yirmi yılda, küresel boyutlu ekonomik bir bunalım olmadığı takdirde, dünya genel enerji talebinin %50 artması ve 2020 yılı dünya genel enerji tüketiminin 13700 milyon (13,7 milyar) ton petrol eşdeğeri 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 [2].

## 2.2. Türkiye'de Enerji Görünümü

Ülkemiz, bir taraftan önemli petrol üreticileri olan Azerbaycan ve Ortadoğu ülkeleri ile diğer taraftan da petrol tüketicisi olan Avrupa ülkeleri arasında doğal bir "enerji köprüsü" oluşturmaktadır. Ülkemizin güneyinde bulunan Ceyhan limanı, gelecekteki potansiyel Hazar Denizi petrollerini olduğu kadar bugünkü Irak petrollerinin Avrupa piyasalarına ulaştırmak için önemli bir çıkış noktasıdır [11].

Türkiye, 2001 yılında 77 milyon ton petrol eşdeğeri (mtep) enerji tüketmiş, buna karşın yaklaşık 26,3 mtep enerji üretimi gerçekleştirmiştir. Yerli üretimin, tüketimi karşılama oranı %35'dir ve ülkemiz, enerji gereksiniminin %65'ini ithalat yoluyla karşılamaktadır. Mevcut politikalar sürdürüldüğü takdirde, 2020 yılı enerji tüketimimizde ithalatın payının %78'e yükseleceği tahmin edilmektedir. Enerji Bakanlığı tahminlerine göre, enerji tüketimimizin 2010

yılında 154 mtep, 2020 yılında ise 282 mtep, enerji üretimimizin ise, 2010'da 42 mtep, 2020 yılında 62 mtep düzeyinde olacağı tahmin edilmektedir. Bu nedenle de ülkemizde alternatif enerji kaynaklarının daha etkin kullanılması ve modern enerji üretimine yatırımların yapılması gerekmektedir [2].

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. 2001 yılı itibarıyla Türkiye enerji kaynakları rezervi Çizelge 2.3'de verilmiştir.

**Çizelge 2.2.** Türkiye enerji kaynakları rezervi [9]

Kaynaklar	Görünür	Muhtemel	Mümkün	Toplam
Taşkömürü (Mton)	428	456	245	1126
Linyit (Mton) Elbistan	3357	0	0	3357
Linyit (Mton) Diğer	3982	626	110	4718
Linyit Toplam	7339	626	110	8075
Asfaltit (Mton)	45	29	8	82
Bitümler (Mton)	555	1086	-	1641
Hidrolik(GWh/yıl)	125000	-	-	125000
Hidrolik MW/Yıl	34729	-	-	34729
Ham petrol (Mton)	43.1	-	-	43.1
Doğal gaz(Milyar m <sup>3</sup> )	8.8	-	-	8.8
Nükleer Kaynak(Ton)	9129	-	-	9129
Tabii Uranyum Toryum	380000	-	-	380000
Jeotermal(MW/yıl)	-	-	0	0
Elektrik	200	-	4300	4500
Termal	2250	-	28850	31100
Güneş(Mtep)	-	-	-	-
Elektrik	-	-	-	8.8
Termal	-	-	-	26.4

Türkiye'nin üretilebilir petrol rezervi, yaklaşık 1 milyar varildir. Bu rezervin bugüne kadar yaklaşık %70'i tüketilmiş olup, kalan rezervimiz 296 milyon varildir (43,1 milyon ton). Türkiye yılda yaklaşık 25 milyon ton hampetrol tüketmekte, bunun %89'unu ithal etmektedir [2].

Türkiye'nin, 2001 yılı sonu itibarı ile, kalan mevcut üretilebilir doğal gaz rezervleri 8,8 milyar metre küptür. 2002 yılı gaz tüketimimiz 17.4 milyar metreküp olmuştur. İthalatımızın çok büyük bir kısmı (yaklaşık %66'sı) Rusya



Federasyonu'ndan, Ukrayna-Moldova-Romanya-Bulgaristan üzerinden geçen mevcut boru hattı ile yapılmaktadır.

Ülkemizde; biyokütlenin enerji üretimindeki payı %4,4 olup, sadece odun, bitki ve hayvan atık-artıklarından yakacak olarak ısınma ve pişirmede yararlanılmakta ve maalesef dünyadaki modern biyokütle kullanım eğiliminin dışında kalınmaktadır. Oysa Türkiye'de hayvansal ve bitkisel artık miktarı 10,3 Mtep değerinde olup, bu değer ülkemiz enerji tüketiminin %13'üne karşılık gelmektedir. Ayrıca ülkemiz enerji ormancılığına uygun (kavak, söğüt, kızılâğaç, okalipüt, akasya gibi hızlı büyüyen ağaçlar) 4 milyar hektar devlet orman alanına sahiptir [12].

### 2.3. Enerji ve Çevre

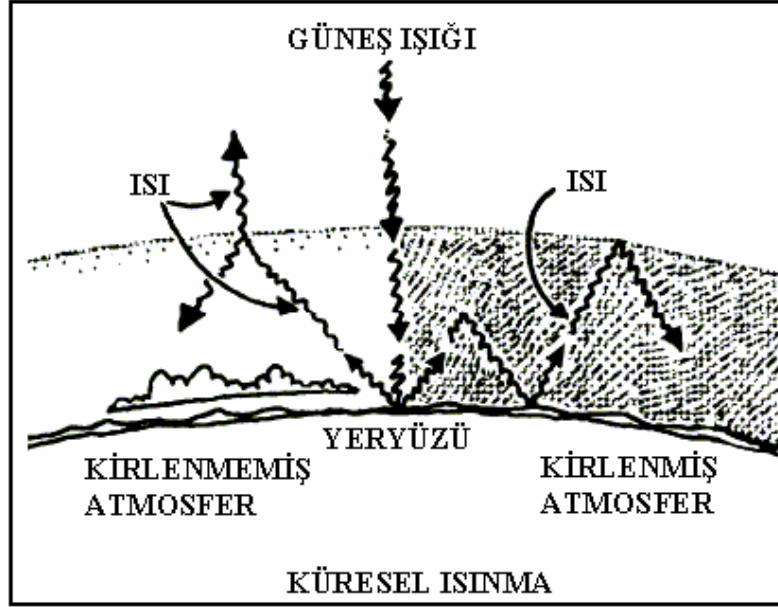
Petrol, doğal gaz, kömür gibi yenilenemeyen enerji kaynaklarının aşırı tüketimi çevreyi ve insan sağlığını giderek daha fazla tehdit eder hale gelmiştir. Fosil yakıtlar yakıldığında karbondioksit (CO<sub>2</sub>), karbonmonoksit (CO), metan (CH<sub>4</sub>), kükürtdioksit (SO<sub>2</sub>), partikül madde, azotoksitler (NO<sub>x</sub>), kurum ve kül açığa çıkmaktadır. Açığa çıkan gazlar sera etkisine neden olmaktadır. Dünyadaki fosil kaynaklarının tüketimi, atmosferdeki CO<sub>2</sub> konsantrasyonunu %116 oranında arttırmıştır [13,14]. Çizelge 2.3'de dünya CO<sub>2</sub> emisyonunun bölgelere göre yıllık dağılımları verilmiştir. 1993 yılından bu yana CO<sub>2</sub> konsantrasyonu %14 oranında artmıştır. Tüm dünyada CO<sub>2</sub> emisyonu artışının sınırlandırılması sorun olup, çözüm yollarından biri yeni ve yenilenebilir kaynaklarının kullanılması olmaktadır [15,16].

**Çizelge 2.3.** Dünya enerji CO<sub>2</sub> emisyonun bölgelere göre yıllık dağılımı, (milyon ton CO<sub>2</sub>) [15]

Bölge	1993	1995	1997	1999	2000	2001	2002
Kızye, Orta ve Güney Amerika	6751	6971	7369	7755	7755	7674	7711
Batı Avrupa	3510	3565	3691	3632	3816	3883	3853
Eski SSCB.	3721	3161	2949	2985	2992	3033	3016
Orta Doğu	858	921	998	1080	1106	1143	1191
Afrika	774	817	859	864	884	906	918
Asya	5981	6672	7028	7041	7338	7589	7844
Dünya <sup>R</sup>	21,596	21,107	22,893	23,137	23,891	24,228	24,533

<sup>R</sup>: Yuvarlanmış

Güneş ışınlarının yeryüzüne çarpması sonucu oluşan ısı enerjisinin uzaya geri dönmesi gerekmektedir. Oysa fosil yakıtların yanması sonucu ortaya çıkan CO<sub>2</sub> gazının ısı tutma özelliğinden dolayı ısı enerjisinin bir kısmının atmosferde kalması sonucu dünya ısınmakta ve iklim değişiklikleri meydana gelmektedir (Şekil 2.2). Bu olay sera etkisi olarak tanımlanmaktadır.



Şekil 2.2. Küresel ısınma [13]

1900'lerden 2000'lere kadar atmosferin ortalama sıcaklığı 0,5 derece artmış ve iklim değişikliğinin zincirleme sonuçları yavaş yavaş yaşamı etkilemeye başlamıştır. Bu durum son yıllarda yoğun hava kirliliğine, sel, fırtına ve doğal afetlerin hızla artmasına neden olmuştur. Sıcaklığın yükselmesi ile deniz seviyesinde bulunan birçok adada yerleşim alanları, buzulların erimesi ve su seviyesinin yükselmesinden dolayı boşaltılmıştır. Birçok bitki ve hayvan soyu tükenmektedir. Bu durumda doğal denge bozulacak ve yaşam şartları ağırlaşacaktır. Tatlı su göllerinin ve nehirlerin asitlenmesi, ekinlerin tahrip olması ve yerel hava kirliliği de enerji üretiminden doğan parçacık, SO<sub>2</sub> ve NO<sub>x</sub> emisyonlarından kaynaklanmaktadır. Asit yağmurları nedeniyle birçok doğal eko sistem tamamen ölmüş, doğadaki gıda ve madde zinciri ile ağır metaller insan vücuduna besinlerle girmeye başlamıştır. Küresel ısınmanın, uzun vadede öngörülen sonuçları ise daha düşündürücüdür. Ortalama sıcaklık artışı bu hızla

devam ederse, 2020 yılında deniz seviyesinin bir metreye kadar yükseleceği, bazı kentlerin sular altında kalacağı tahmin edilmektedir [2]. Bu olumsuzluklardan dolayı yenilenebilir enerji kaynakları her geçen gün daha fazla önem kazanmaktadır [13].

#### **2.4. Yenilenebilir Enerji Kaynakları**

Yenilenebilir enerji, doğanın kendi evrimi içinde, bir sonraki gün aynen mevcut olabilen enerji kaynağı olarak tanımlanabilir. Çevreyi kirleten ve tükenmesi kaçınılmaz olan birincil enerji kaynaklarının yerini alabilecek, çevre kirliliği yaratmayan, yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları; güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, jeotermal enerji, hidrolik enerji, hidrojen enerjisi ve biyokütle enerjisi başlıkları altında incelenebilir [17,18].

Güneş; kütlenin enerjiye çevrildiği ve saniyede milyonlarca ton mertebesinde enerjinin üretildiği sonsuz bir enerji kaynağıdır. Her yıl dünya atmosferinden yaklaşık  $7 \times 10^{14}$  MWh lık güneş enerjisi geçmektedir. Güneş enerjisinin ancak çok az bir bölümü dünyaya ulaşır ve bu değer dünyanın bir yıllık enerji tüketiminin 2000 katından daha fazladır. Fakat buna rağmen günümüzdeki kullanım alanları kısıtlıdır. 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 düzeyindedir. Bir başka anlatımla, bir yılda gelen güneş enerjisi miktarı, bilinen kömür rezervinin 50 katı ve petrol rezervinin ise 800 katıdır [19].

Güneş enerjisinden ısı yöntemlerle sıcak su ve dolaylı olarak elektrik üretilebileceği gibi fotovoltaik hücreler kullanılarak da doğrudan elektrik üretilebilir [20].

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 [21].

Jeotermal enerji yer kabuğunun çeşitli derinliklerinde birikmiş olan ısının oluşturduğu, sıcaklıkları atmosfer sıcaklığının üstünde olan sıcak su, buhar, ve gazlar olarak tanımlanır. Çevre dostudur, temizdir, suyun ısıtılması ve buharlaştırılması için fosil enerjiye gereksinimi yoktur. Yer altı sularının, paslanmaya, çürümeye, kireçlenmeye neden olması ve içerdiği bor, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> gibi maddeler nedeniyle uygulamada bazı teknolojik önlemlerin alınması gerekmektedir. Jeotermal kuyular CO<sub>2</sub> üretimi için kaynak olarak kullanılabilir. Kabuklaşma sorunu akışkana kimyasal inhibitör katılmasıyla çözülmüştür. Kullanılan jeotermal akışkanın çevreye zararlı etkisini azaltmak için yeraltına geri verme (reenjeksiyon) uygulaması geliştirilmiştir. Jeotermal enerji günümüzde ekonomik olarak, enerji-dönüşüm teknolojileri ile elektrik üretiminde veya doğrudan ısıtmacılıkta, kağıt, dokuma, kerestecilik ve ağaç kaplama endüstrilerinde kullanılır [1].

Hidrolik enerji, mevcut akarsu kaynaklarının bir türbin vasıtasıyla enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi ile elde edilen ve dünya elektrik üretiminin yaklaşık %21'ini karşılayan alternatif enerji kaynağıdır. Hidroelektrik enerjinin avantajı maliyetinin düşük olması, kirlilik oluşturmaması ve yaklaşık %80 oranında yüksek bir verime sahip olmasıdır [20].

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. Kullanılan

hammadeler ise su, fosil yakıtlar, biyokütle materyalidir. Bugün dünyada 500-600x10<sup>9</sup> m<sup>3</sup> hidrojen fosil yakıtlardan üretilerek kullanılmaktadır. Ancak yakıt hidrojenin temelde sudan, yenilenebilir enerjilerle üretilmesi istenmektedir. Üretilen hidrojen depolanabilmekte, boru hatları ve tankerlerle taşınabilmektedir. Hidrojenin dünyadaki gelişimi yakıt olarak kullanıldığı yakıt pili teknolojisi üzerinedir [18].

Biyokütle enerjisi, uygun bitkilerin yetiştiriciliğine bağlı olduğu için yenilenebilir, çevre dostu ve yerli kaynak olarak değer kazanmaktadır. Bu enerji kaynağı klasik ve modern enerji kaynağı olarak iki grupta incelenir. Klasik biyokütle enerjisi, ormanlardan elde edilen odun, yakacak olarak kullanılan bitki ve hayvan artıklarından oluşur. Bitkisel ve hayvansal kökenli bütün maddeler biyokütle enerji kaynağıdır. Bu kaynaklardan üretilen enerji biyokütle enerji adı alır. Modern biyokütle kaynakları; enerji ormancılığı ürünleri, orman ve ağaç endüstrisi artıkları, enerji tarımı ürünleri, kentsel atıklar, tarım kesiminin bitkisel ve hayvansal atıkları, tarımsal endüstri atıkları olarak sayılabilir. Biyokütle kütleler çeşitli yakıt teknikleri ile işlenerek katı, sıvı ve gaz yakıtlara dönüştürülür. Biyokütle yakıt üretmek için piroliz, hidrojen gazlaştırma, hidrojenlendirme, parçalayıcı distilasyon, asit hidroliz tekniklerinden yararlanılmaktadır [1].

### 3. PLASTİKLER

Plastikler, polimerlerden katkı maddesi katılarak (veya katılmadan saf polimerden) veya modifiye edilerek üretilen maddelerdir. Polimer, karbonun hidrojen, oksijen, azot ve diğer organik ve inorganik elementlerin çeşitli kombinasyonları ile oluşan ve monomerler olarak adlandırılan küçük molekül gruplarının birbirlerine bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimerlerin kullanım yerine göre, plastikler, kauçuklar, fiberler, kaplamalar ve yapıştırıcılar olmak üzere çeşitli uygulamaları vardır [22].

Polimerler doğrudan plastik üretiminde kullanıldığı gibi, plastik üründe istenen bazı özelliklere bağlı olarak bünyesine birçok katkı maddeleri katılarak da işlenebilir. Bu katkılar, antioksidanlar, antistatik ajanlar, birleştirici ajanlar, dolgu maddeleri, ısıl stabilizörler, kaydırıcılar, plastikleştiriciler, renklendiriciler, viskozite düşürücüler ve dayanıklılığı artırıcılar gibi plastiğe son kullanımda özellik veren maddelerdir. Bunların katkı oranı ve cinsi plastiğin kullanım amacına ve cinsine göre değişmektedir.

Geniş anlamda, polimerler ısıya karşı gösterdikleri davranışa göre termoplastikler, termosetler olarak sınıflandırılabilir.

Termoplastikler sıcaklıkla yumuşayan ve hatta belli sıcaklıkların üstünde akma özelliği gösteren ve bu özelliğinden dolayıda tekrar basınçla çeşitli formlarda şekillendirilebilen polimerlerdir. Ayrıca uygun çözücülerde çözünebilir “çözücü döküm” gibi yöntemlerle çeşitli formlara dönüştürülebilirler. Molekül yapıları genelde düz zincirli yapıdadır ve kullanıldığı sıcaklıklar termosetlere göre daha düşük sıcaklıklardır. Polietilen, polipropilen, polistiren ve polivinil klorürü, polietilen tereftalat örnek olarak verilebilir. Termoplastikler paketleme, fotoğraf ve magnetik bant, meşrubat kapları ve otomobillerin çeşitli parçaları, döşemecilik gibi geniş bir uygulama aralığında kullanılır. Termoplastikler bugünün modern dünyasında pazarlamanın en büyük payını oluştururlar [23].

Termosetler, polimer zincirlerinin çapraz bağlanmalarından meydana gelen polimerlerdir. Dolayısıyla çözünmez ve erimez polimerlerdir. Bir kere şekillendirdikten sonra tekrar çözmek veya eritmekle şekillendirilemezler. Epoksi, poliester, üre-formaldehit (melamin), fenol-formaldehit (fenolik) bu grupta

sayılabilir.

1990 yılında 86 milyon ton olan dünya plastik malzeme tüketimi, 2003 yılında 176 milyon tona çıkmıştır. Tüketimin 2010 yılında 250 milyon tona çıkması beklenmektedir. Bölgesel bazda değerlendirildiğinde, dünya plastik malzeme tüketiminde Japonya dışındaki Güney Asya, Kuzey Amerika ve Batı Avrupa ülkelerinin en büyük paya sahip oldukları Çizelge 3.1’de gözlenmektedir. Dünya plastik hammaddelerinin cinslerine göre tüketimi Çizelge 3.2’de verilmekte olup, tüketim artış hızı en yüksek mamuller PET ve PVC dir.

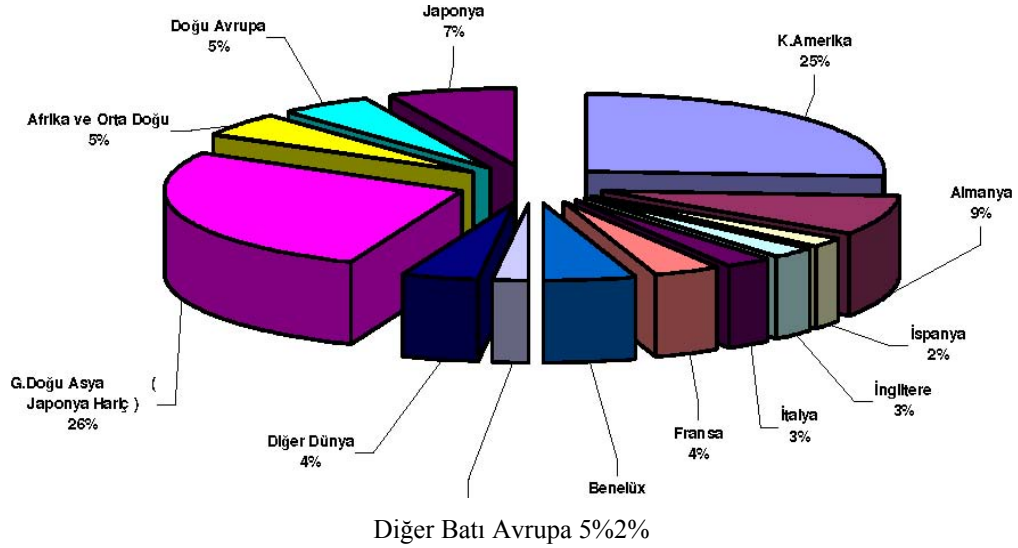
**Çizelge 3.1.** Bölgesel bazda dünya plastik malzeme tüketimi [24]

	1990	2003	2010 (Tahmin)
Milyon Ton	86	176	250
Tüketimin Dağılımı %			
Afrika – Orta Doğu	4,00	6,00	5,50
Orta Avrupa	6,00	3,50	4,00
Latin Amerika	4,00	5,50	5,50
Japonya	12,00	6,00	5,50
Güney Asya (Japonya Hariç)	16,50	32,00	36,00
K. Amerika	29,00	25,00	24,00
Batı Avrupa	28,50	22,00	19,50
Toplam	100	100	100

**Çizelge 3.2.** Dünya plastik hammadde tüketimi [24]

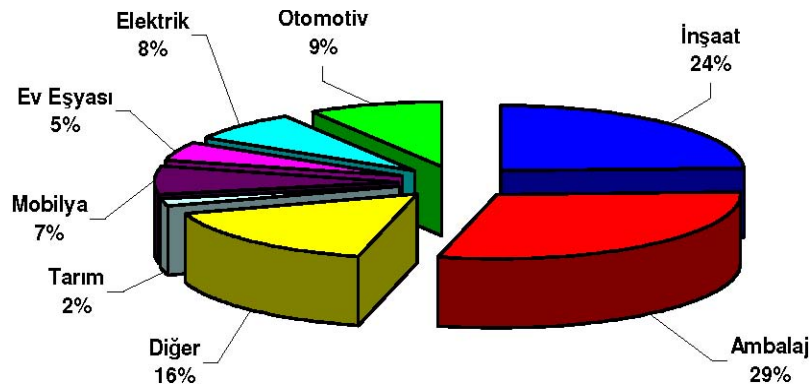
	Milyon Ton	Milyon Ton	Yıllık Artış Hızı %
	2003	2010	
PE-LD /LCD	31,70	43,50	4,60
PE-HD	25,70	37,50	5,50
PP	35,40	53,40	6,00
PVC	28,60	38,00	4,20
PS+EPS	14,60	19,80	4,40
ABS/ASA/SAN	6,20	9,30	6,00
PA	2,20	3,40	6,50
PC	2,20	3,80	8,00
PUR	10,00	14,50	5,50
PET	9,10	17,50	10,00

Dünya plastik malzeme üretiminde de, tüketimi yönlendiren K. Amerika, Güney Doğu Asya ve Batı Avrupa ülkelerinin ağırlıklı olarak önlerde yer aldıkları Şekil 3.1’de görülmektedir.



Şekil 3.1. Dünya plastik üretiminin ülkelere dağılımı [24]

Dünya plastik tüketimini yönlendiren sektörlerin başında ambalaj sanayii %29 ile birinci sırada olup, bunu %24 ile inşaat sanayii izlemektedir. Sektörler bazında dünya plastik kullanımı Şekil 3.2’de verilmiştir.

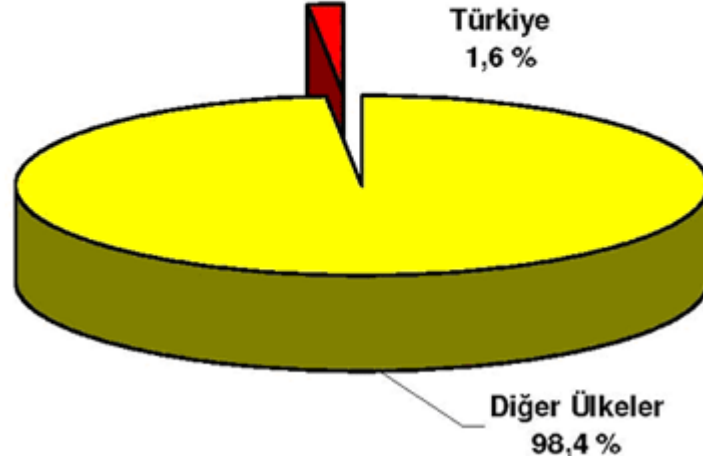


Şekil 3.2. Sektörler bazında dünya plastik kullanımı [24]

Türk plastik sanayinin dünya plastik sektörü içindeki payı %1,6 düzeyindedir. Diğer taraftan Türkiye, plastik işleme kapasitesi ile Avrupa’da İspanya’dan sonra 6. sırada yer alırken, Avrupa’da sentetik elyaf üretiminde ikinci, pencere profilinde de üçüncü sıradadır. 2004’de plastik sanayii %12,7

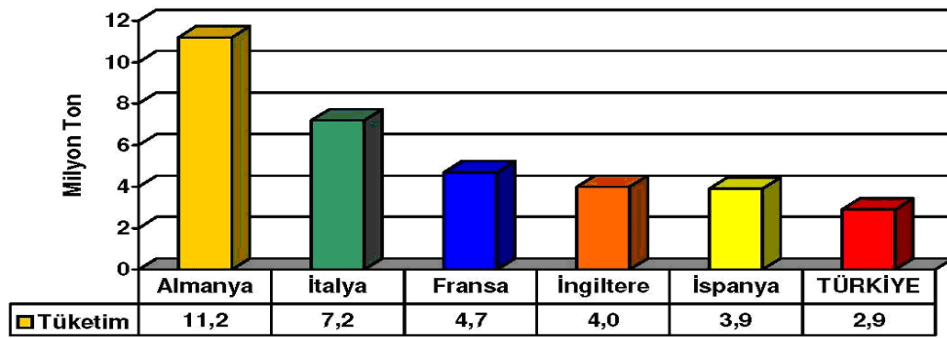


büyüme kaydetmiştir. Türkiye'nin dünya plastik sektöründeki payı Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3. Türkiye'nin dünya plastik sektöründeki payı [24]

Ülkemiz tekstil ürünleri açısından dünyada önde gelen ülkelerden biridir. Gerek sentetik iplik ve elyaf gerekse bunlardan imal edilen dokumalar konusunda dünya çapında üretim ve ihracat yapılmaktadır. Akrilik, polyester, polyamid ve polipropilen başlıca işlenen plastik türlerini oluşturmaktadır. PVC, EVA, TPE ve poliüretanın taban üretiminde kullanıldığı ayakkabı sektöründe de önemli üretim ve ihracat bulunmaktadır. Türkiye 2004 yılında 3 milyon tona yaklaşan plastik malzeme tüketimi ile Avrupa ülkeleri içinde İspanya'dan sonra altıncı sırasını korumuştur.(Şekil 3.4.)



Şekil 3.4. 2004'de Türkiye plastik tüketimi ve Avrupa'daki yeri [22]

### **3.1. Plastiklerin Kullanım Alanları**

Plastikler otomotiv sanayi, elektrik sanayi, elektronik sanayi, ev eşyaları, tekstil sanayi, inşaat, ziraat, ambalaj sanayi ve kimya sanayi gibi birçok alanda kullanılmaktadır. 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 plastikle yapılan uygulama, termoplastikle üretilmeye başlanmıştır. 1992 yılı itibarı ile 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. Termoplastikler içinde en çok kullanılanlar polistiren (PS), alçak yoğunluklu polietilen (AYPE), yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE), polipropilen (PP) ve polivinilklorür (PVC) dir. [22].

### **3.2. Plastik Atıklar**

Bugünün modern toplumunda kullanılan plastikler; günlük aktiviteler için önemli katkılar sağlamaktadır. Çevre kirliliğine yol açan unsurların başında gelen katı atıkların (ağırlıkça %7 ve hacimce %10 dolayında) büyük kısmını plastik atıklar oluşturmaktadır. Plastik atıklar kökenlerine göre endüstriyel ve şehirselle plastik atıklar olarak sınıflandırılabilir. Farklı kaliteye ve özelliklere sahip olduklarından, farklı yönetim stratejilerine tabi tutulurlar [25].

#### **3.2.1. 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 oluştuğlarında 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 [25].

### 3.2.2. Şehirsel plastik atıklar

Şehirsel plastik atıklar kullanım sonrası oluşan kentsel katı atıkların (ev, süpermarketler, alışveriş merkezleri v.b) bir kısmını oluştururlar. Kentsel atıklar içinde plastiklerden başka kağıt, metal, cam, inşaat, ziraat, 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 geri kazanımın önemli problemlerinden birisidir. Şehirsel atıkların başlıca bileşenleri PE, PS, PP ve PVC dir. Günümüzde plastik atıkların ayrılmasında; polimerlerin yoğunluk farkından yararlanılan, ıslak ayırma prosesleri kullanılmaktadır [26].

### 3.3. En Bol Bulunan Plastik Atık Polietilen

Polietilen dünyada tüketilen termoplastikler içinde miktar açısından en büyük paya sahiptir. Son istatistikler alçak ve yüksek polietilenin birlikte şehirsel atıkların yarısını oluşturduğunu göstermektedir [27].

En önemli petrokimyasallardan birisi olan etilen değişik teknikler ile polimerize edilir ve düşük molekül ağırlıklı vakslardan; yüksek yoğunluklu polietilene (YYPE) kadar çeşitlilikte ürünler üretilir.

Polietilenin alçak yoğunluklu polietilen (AYPE), lineer alçak yoğunluklu polietilen ve yüksek (LAYPE) yoğunluklu polietilen (YYPE) olmak üzere üç tipi vardır. Üç farklı polietilenin bazı özellikleri Çizelge 3.3’de verilmiştir.

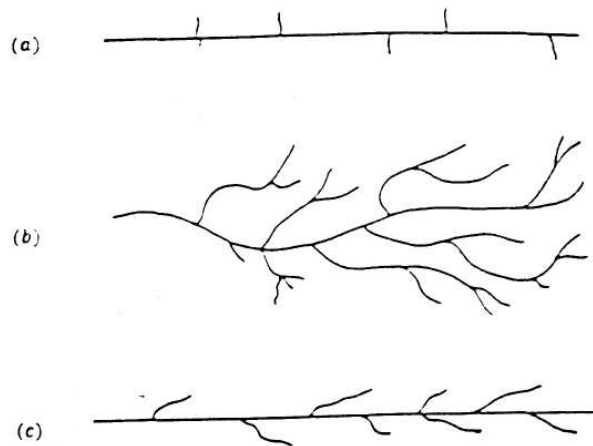
**Çizelge 3.3.** Düşük ve yüksek yoğunluklu polietilenin bazı özellikleri [28]

Özellik	AYPE	LAYPE	YYPE
Yoğunluk, g/cm <sup>3</sup>	0,92 - 0,93	0,922 - 0,926	0,95-0,96
Gerilme direnci x1000psi	0,9-2,5	1,8-2,9	2,9-5,4
Uzama, %	550 - 600	600 - 800	20- 120
Kristallenme,%	65	-	95

Alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) serbest radikal polimerizasyonu ile üretilir. Başlatıcı olarak oksijen ve peroksit ilave edilmiş etilen, yüksek basınç (2000-3000 atm) ve sıcaklıkta (200 °C) polimerleştirilir. Etilen dönüşüm oranı %10-20 civarında tutulur, dolayısıyla dönüşmeyen etilen seyreltici görevi görür. Böylece hem ısı transferi kolaylaşır hem e molekül ağırlığı kontrol edilebilir. AYPE 'nin molekül kütlesi 6000-40000 dolayındadır. Etilenin serbest radikal polimerizasyonu dallanmış molekül üretir. AYPE'nin dallanmış zincir yapısı onun kristallenme derecesini ve yoğunluğunu düşürür [23].

Yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE), etilenin alçak basınç (100 kg<sub>f</sub>/cm<sup>2</sup>) altında, 80-90°C de Ziegler-Natta (titanyum tetrakörür/trietil alüminyum alkil) tipi katalizör veya Philips (krom oksit esaslı) tipi katalizörlerin etkisi ile polimerizasyona uğraması sonucu elde edilen bir termoplastiktir. Toz veya pellet (granül) halinde üretilebilir [29].

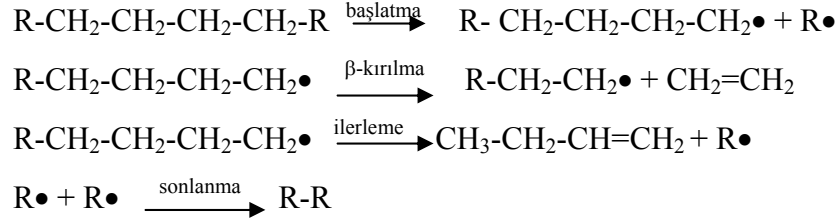
Etilen katı Ziegler tipi katalizör ile çözücü içinde polimerize edilir. Katalizör varlığında basıncın azaltılması ile dallanma azalır. Etilen molekülleri katalizör kompleksine bağlanır. Bu bağlanmanın zincirleme bir reaksiyon ile yayılması ile polimerizasyon ilerler. Reaksiyon ekzotermiktir. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra çözücü geri kazanılır, polimer ürün ekstrakte edilir. Tek geçişte etilen dönüşümü %90'nın üzerindedir. Üç farklı polietilenin farklı zincir yapıları Şekil 3.5'de verilmiştir.



Şekil 3.5. Farklı tipteki polietilen tiplerinin zincir yapıları, (a) YYPE, (b) AYPE, (c) LAYPE [28]

Plastiklerin pirolizi üzerine yapılan çalışmaların çoğu, en bol bulunan atık

plastik polietilen üzerinedir [26]. Oksijensiz ortamda polietilen için mümkün olan ısıl bozunma mekanizması aşağıdaki gibidir: [30].



Deneylerde kullanılan saf YYPE PETKİM Petrokimya Holding A.Ş tarafından üretilmiştir ve Çizelge 3.4’de verilen özelliklere sahiptir.

**Çizelge 3.4.**Kullanılan saf YYPE özellikleri [31]

Özellik	Değer
Yoğunluk ( 23 °C ),g/cm <sup>3</sup>	0,962 - 0,966
Erime Akış Hızı (2160 g, 190 °C),g/10d	0,25 - 0,45
Erime noktası, °C	134

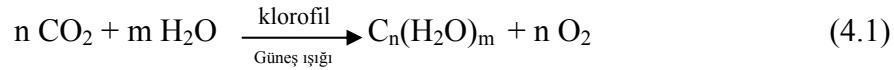
YYPE kullanım alanları şişirme ile kalıplama (kimyasal maddeler için büyük hacimli kaplar, gaz yağı bidonları, büyük boy oyuncaklar, deterjan şişeleri, küçük hacimli kaplar), injeksiyon ile kalıplama, (şişe ve meyva kasaları imalatında), film ekstrüzyon (market torbaları, çöp torbaları, ağır hizmet torbaları, ince dayanaklı film), ekstrüzyon ile boru imalatı (su dağıtımı, kanalizasyon, sulama dağıtım şebekelerine ait borular) şeklinde özetlenebilir.

#### 4. BİYOKÜTLE

Biyokütle, günümüzde dünyada yaşanan enerji sorununa ve yenilenemeyen enerji kaynaklarının çevreye verdiği zararlara alternatif bir enerji kaynağıdır.

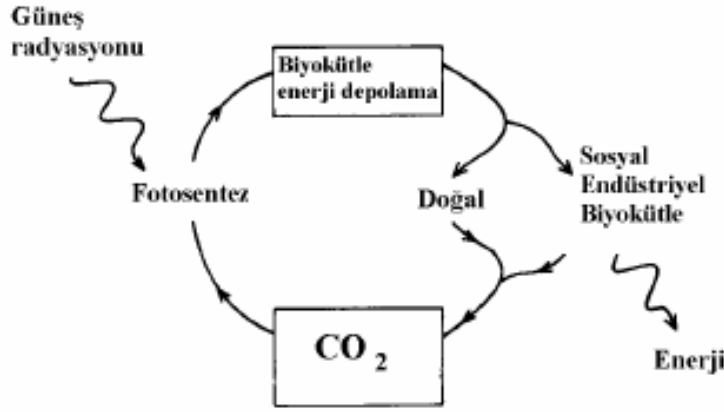
Biyokütle, Yunanca yaşam anlamına gelen bios'dan ve kütle anlamına gelen mass sözcüklerinden oluşan bir terimdir. Yüzyıllık periyottan daha kısa bir süreçte yenilenebilen karada ve suda yetişen bitkiler, hayvansal artıklar, besin endüstrisi ve orman yan ürünleri ile kentsel atıkları içeren tüm madde "biyokütle" olarak tanımlanmaktadır [32].

Biyokütle, yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yolu ile kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu oluşmaktadır. Bitkiler havadaki karbondioksiti ve topraktaki suyu fotosentez yoluyla yanabilir organik ürünlere dönüştürürler. Birincil organik ürün karbonhidrattır ve aşağıdaki reaksiyonda  $C_n(H_2O)_m$  olarak gösterilmektedir.



Yukarıdaki denklemde her mol karbon başına 470 kJ'lük enerji absorbe edilmekte ve klorofil katalizör olarak görev yapmaktadır. Bu kuru maddenin oksijenle yanması sonucu 16 MJ/kg lık ısı açığa çıkmaktadır. Oluşan biyokütle türünün değeri, fotosentezle oluşan molekülün (karbonhidrat) fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak değişmektedir [32, 33].

Yüzyıllardır insanlar bu kimyasal bağlardan dolayı oluşan enerjiyi yakacak ya da besin değeri olan bitkileri yiyecek olarak tüketmektedirler. Biyokütle yandığında önce  $\text{CO}_2$  ve bu oluşan  $\text{CO}_2$  doğal döngü içerisinde fotosentezle tekrardan biyokütleyle dönüşmektedir (Şekil 4.1). Bu nedenle biyokütle yandığı zaman atmosferdeki net karbondioksit konsantrasyonunu değiştirmemektedir. İçerisindeki kükürt ve azot konsantrasyonu oldukça düşük olduğundan temiz bir enerji kaynağıdır. H/C oranı ise oldukça yüksektir [33,34].



Şekil 4.1. Doğal biyokütle çevrimi [34]

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, alkali metal içeriği, yığın yoğunluğu ve selüloz/lignin oranıdır [33].

Biyokütlenin nem içeriği türlerine göre değişmektedir. Nem içeriği, ağaçlarda %20, buğday sapında %16 iken kanalizasyon atıklarında %97'dir. Isıl dönüşüm yöntemlerinde seçilen biyokütlenin nem içeriğinin %50'nin altında olması istenirken, biyolojik dönüşüm yöntemlerinde yüksek nem içeriği istenmektedir [32,33].

Biyokütlenin kül içeriği yaklaşık %5 civarındadır. Yüksek kül içeriği biyokütlenin enerji içeriğini düşürmektedir. Ayrıca kül içeriği ve yığın yoğunluğu biyokütlenin nakliye ve depolanmasında maliyeti yükseltmektedir [32, 33].

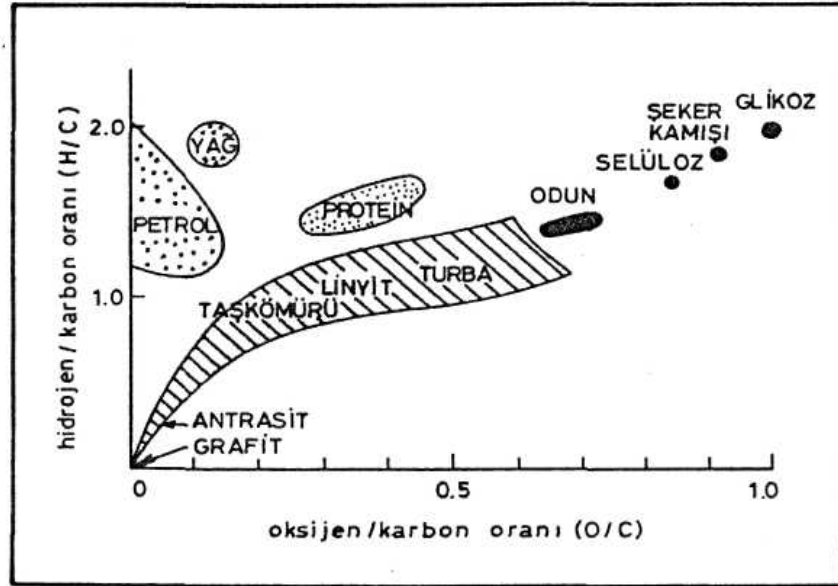
Biyokütlenin içerisinde bulunan Na, K, Mg, P ve Ca gibi elementler termokimyasal süreçlerde sorunlar yaratmaktadır. Alkali metallerinin silisyum ile reaksiyonu sonucunda oluşan kül yapışkan bir hal alarak, sıvı üründen ayrılamaz ve birlikte taşınırlar. Yakıt olarak bu sıvının bir fırın veya kazanda (boiler) yakılması, hava çıkışında tıkanıklıklara neden olmaktadır [33].

Selüloz/lignin oranı özellikle biyokimyasal süreçler için önem taşımaktadır. Bitkisel biyoküteller %40-50 selüloz, %20-30 hemiselüloz, %20-25 lignin içermektedir. Selülozun biyolojik bozunması (biyodegradasyonu) ligninden

çok daha kolaydır. Özellikle etanol üretiminde seçilen biyokütlenin yüksek oranda selüloz/hemiselüloz içermesi gerekmektedir [33].

Biyokütle içerisindeki kimyasal enerji, uçucu madde ve sabit karbon olarak depolanmıştır. Uçucu madde ve sabit karbon biyokütlenin kolay alevlenebilmesi, gazlaştırılabilmesi ve oksitlenebilmesinin bir ölçüsüdür [33].

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, biyokütleyle 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 yakıtlarının kısa analizleri ve alt ısı değerleri Çizelge 4.1'de ve yakıtların ısı değerleri üzerinde önemli olan H/C ve O/C oranları Van Krevelen diyagramı ile Şekil 4.2'de verilmektedir. Çizelgeden de görüldüğü gibi yağlı tohumlar diğer biyokütle türlerinden daha yüksek ısı değere sahiptirler [33].



Şekil 4.2. Van Krevelen diyagramı [35]



**Çizelge 4.1.** Bazı biyokütle türleri ve fosil yakıtlarının kısa analizleri ve alt ısıl değerleri [33]

Biyokütle	Nem (%)	Uçucu madde (%)	Sabit Karbon (%)	Kül (%)	Alt Isıl Değer
Odun	20,00	82,00	17,00	1,00	18,60
Buğday Sapı	16,00	59,00	21,00	4,00	17,30
Arpa Sapı	30,00	46,00	18,00	6,00	16,10
Linyit	34,00	29,00	31,00	6,00	28,80
Bitümlü Kömür	11,00	35,00	45,00	9,00	34,00
Çam Ağacı	8,00	19,00	71,00	1,60	21,03

Biyokütle elektrik/ısı enerjisi, taşıt yakıtı, kimyasal besleme stoğu olmak üzere üç ana ürüne dönüştürülebilir. Yeni-yenilenebilir enerji kaynakları içinde en büyük potansiyele sahip olan biyokütleden; doğrudan yakılarak veya çeşitli süreçlerle yakıt kalitesi artırılıp, mevcut yakıtlara eşdeğer özelliklerde alternatif biyoyakıtlar (kolay taşınabilir, depolanabilir ve kullanılabilir yakıtlar) elde edilerek enerji teknolojisinde değerlendirilmektedir. Uygulamadaki başarısını kanıtlamış ürünlerine örnek olarak, Çizelge 4.2’deki biyoyakıtlar verilebilir. Bu yakıtlar içinde biyogaz, biyoetanol ve biyomotorin önde yer almaktadır. Özellikle gelişmekte olan ülkelerde etanol ve metanol gibi sıvı biyoyakıtların kullanımı ile petrol ithalatı azalarak ekonomik fayda sağlanacaktır [36].

**Çizelge 4.2.** Biyokütle dönüşüm süreçleri ve ürünleri [36]

Biyokütle Dönüşüm Süreçleri	Ürün
Biyometanlaştırma Süreçleri	Biyogaz
Biyofotoliz Süreçleri	Hidrojen
Fermentasyon Süreçleri	Biyoetanol
Piroliz Süreçleri	Pirolitik sıvı
Gazlaştırma Süreçleri	Gaz yakıt
Karbonizasyon Süreçleri	Biyokömür
Esterleşme Süreçleri	Biyomotorin-Biyodizel

Biyokütle buhar ve sıcak su üretmek için yakma kazanlarında yakılarak fosil yakıtlar gibi kullanılabilirdiği gibi, yakılarak elektrik enerjisi de elde edilebilmektedir. Doğrudan yakmanın en büyük alternatifi ise piroliz ve gazlaştırmadır. Biyokütleden elde edilen sıvı ürün özellikle ulaşımda

kullanılabilecek yakıtların yerini alabileceğinden, önemli bir yeri vardır. Biyoyakıt, kazanlar (boiler), fırın, modifiye motor ve türbin gibi pek çok uygulamada elektrik ve ısı üretimi için dizel ve benzin yerine kullanılabilir. Aynı zamanda bu sınıftan gıda tatlandırıcıları, reçineler, tarım kimyasalları, gübre gibi bir çok kimyasal madde özütlenir ya da türetilebilir. Asetik asit, hidrojen, levoglukosan, koruyucular (preservatives), gübre, yapıştırıcı, gıda tatlandırıcıları, hidroksiasetaldehit, reçineler ve şekerler elde edilebilecek kimyasallar arasında sayılmaktadır [37].

Gazlaştırıcılar biyokütleyi yanabilen gazlara (biyogaz) dönüştürmek için kullanılır. Biyokütlenin gazlaştırılmasıyla elde edilen gaz yakıt doğal gazın kullanıldığı yerlerde küçük modifikasyonlar yapılarak kullanımı yaygınlaştırılabilir ve gelecekte kolaylıkla doğalgazın kullanıldığı yerlerde enerjinin büyük kısmı bu yakıttan sağlanabilir. Üretilen bu gaz hidrojen ve karbon monoksit yönünden zengin olduğundan kimya sanayinde ana madde olarak da kullanılabilir [38].

Biyokütle yenilenebilir, kolay bulunur ve yetiştirme yerine adapte edilebilir bir enerji kaynağıdır. Ürünler kullanım amaçlarına uygun yetiştirilebilirler. Yüksek nem içermesi, düşük yoğunlukta olması ve homojen olmaması gibi olumsuzluklara sahiptir. Fakat biyokütle kaynağının konsantrasyonunu arttıran dönüşüm teknolojileri ile bu sorunun üstesinden gelinebilmektedir.

Biyokütleden elde edilen enerji az masrafla üretilmesi, çevre kirliliğine neden olmaması, atmosferdeki CO<sub>2</sub>'i kullanarak sera etkisini azaltması, doğal dengeyi bozmaması nedeniyle önemini arttırmaktadır.

İnsanoğlu için daima önemli bir enerji kaynağı olan biyokütlenin günümüzde dünyanın enerji ihtiyacının %14'üne katkıda bulunduğu, 2050'lerde dünyanın bugün yaklaşık 400 EJ/yıl olan birincil enerji kaynak tüketiminin yarısını ve elektrik üretiminin %60'ının karşılanabileceği tahmin edilmektedir. Daha verimli biyokütle üretimi ve dönüşümü sağlayacak teknolojilerin geliştirilmesi ile gelişmekte olan ülkelerde biyokütle kullanımı artacaktır [33].

#### **4.1. Biyokütle Kaynakları**

Enerji üretiminde kullanılabilecek biyokütle kaynaklarını; bitkisel ve

hayvansal atıklar, şehir ve endüstri atıkları şeklinde sınıflandırabiliriz [20]. Enerji kaynağı olarak kullanılabilen bazı biyokütle kaynakları Çizelge 4.3’de verilmiştir.

**Çizelge 4.3.** Enerji kaynağı olarak kullanılabilen biyoküteller [35]

Enerji Bitkileri	C <sub>4</sub> bitkiler
	Kısa dönem ormanları
	Yarıkurak alan bitkileri
Tarımsal/Orman Ürünleri	Bitki atıkları
	Odun atıkları/ ağaç kabuğu
	Talaş
	Pirinç sapı
	Hindistan cevizi kabuğu
	Pamuk, ayçiçeği, mısır vb tarım atıkları
	Hurma yağıatığı
Gıda Prosesi Atıkları	Elek atıkları, kaba atıklar
	Kahve ve çay talaşı
	Küspe
	Aktive edilmiş atıklar
	Bitkisel atıklar
Kağıt Hamuru ve Kağıt	Hamur sıvısı
	Birincil tasfiye çamuru
	Aktive edilmiş atıklar
Şehirselle ve Diğer atıklar	Kanalizasyon atıkları
	Çöp
	Çöpten üretilen yakıtlar (biyogaz vb.)
	Endüstriyel biyokütle atıklar

**Bitkisel Kaynaklar:** Bitkisel kaynaklar olarak; orman ürünlerini, 5-10 yıl arasında büyüyen ağaç türlerini içeren enerji ormanlarını, bazı su otlarını, algleri ve enerji (C<sub>4</sub>) bitkilerini sayabiliriz. Enerji bitkileri olan tatlı sorgum, şeker kamışı, mısır gibi bitkiler; diğer bitkilere göre CO<sub>2</sub> ve suyu daha iyi kullanmakta, kuraklığa karşı daha dayanıklı olmakta ve fotosentetik verimleri daha yüksek bulunmaktadır. Bu bitkilerden alkol ve değişik yakıtlar üretilmektedir. Bitki artıkları, fındık ve ceviz kabuğu, prina, ayçiçeği kabuğu, çığit ve mısır gibi artıklar enerji amacıyla değerlendirilmektedir. Kuru biyokütlenin ısı değeri 3800-4300 kcal/kg arasında değişmektedir. Biyokütleden yakma yolu ile enerji elde edilmesinde yanma verimi orta kaliteli bir kömüre eşittir. Ayrıca biyokütellerin

çoğu kömürden daha az miktarda kül ve kükürt içermektedir.

Bitkisel kaynaklı biyokütleden elde edilen etil alkol ve metanol, alternatif yakıt çeşitleri olarak özellikle gelişmekte olan ülkelerde, petrol ürünleri yerine kullanılmaya başlamıştır. Etil alkol; alkollü içkilerde, kimya sanayiinde, fuel-oil yanında kazan yakıtı veya benzin yakıtı olarak kullanılmaktadır. Biyokütle kökenli sentetik akaryakıt kapsamında yer alan alkol karışımı benzin ve bitkisel yağ karışımı motorin dışında, bazı enerji bitkilerinden elde edilen yağlar dizel yakıtı yerine kullanılabilir.

**Hayvansal Atıklar:** Hayvansal gübrenin samanla karıştırılıp kurutulması suretiyle elde edilen tezeğin köylerde yakıt olarak kullanımı oldukça yaygındır. Bu durum, hayvansal atıkların en verimsiz kullanım şeklidir. Hayvan atıklarının enerji amaçlı kullanımında en uygun yöntem, atıktan biyogaz üretimidir. Biyogaz; hayvansal gübrenin oksijensiz fermentasyonu sonucu elde edilen özellikle metan ve CO<sub>2</sub> karışımından oluşan biyogaz üretiminden sonra elde edilen fermente gübrenin, fermente olmamış gübreye oranla %20-25 daha verimli olduğu belirtilmektedir. Ülkemizde biyogaz üretim potansiyeli 2,8 – 3,9 milyar m<sup>3</sup> olarak belirlenmiştir [39].

**Şehir ve Endüstri Atıkları:** Kentsel atıklar; çöpler, tüketilen ve kullanılan yiyecek, giyecek v.b. atıklardan oluşur. Çoğu yüksek oranda yanabilen sıvı ve katı yakıt içeren kent çöpleri, kuru temel üzerinden %80 e varan oranlarda organik madde içermektedir. Bu çöpler, daha yüksek oranlarda oksijen ve nem içermelerinin dışında, bileşimce yenilenemeyen yakıtlara benzerler, çoğu kömürden daha düşük miktarda kükürt ve kül içermektedir. Çöplerin organik maddesinin yarısından fazlasını kağıt-kağıt ürünleri, tekstil ve odun atıkları oluşturmaktadır

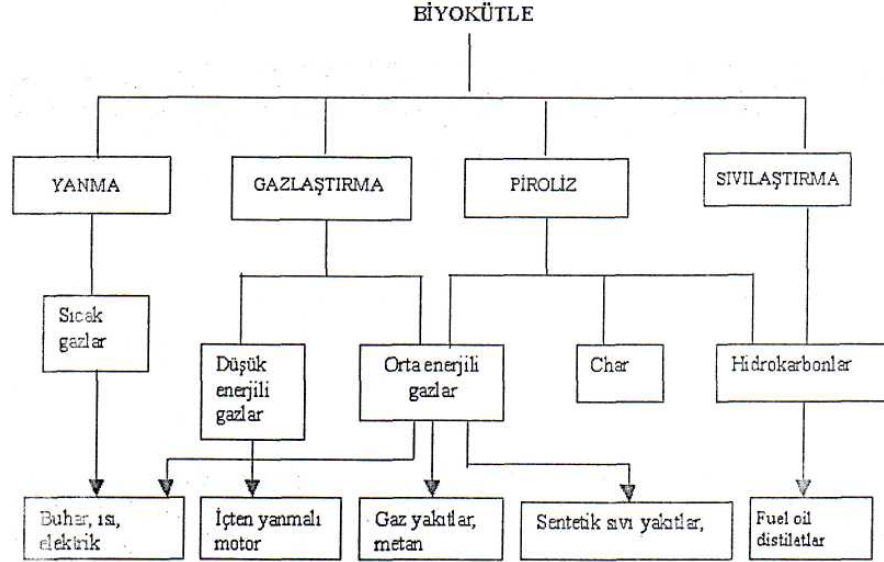
Çöplerde depolanan ve evsel atık su arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurları eğer önceden stabilize edilmemiş ve biyokimyasal aktiviteleri durdurulmamışsa, aerobik organizmalar tarafından ayrıştırılarak metan gazına dönüştürülebilirler. Bu amaçla çöp toplanan alanlarda oluşan gazları toplayacak şekilde 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 [34,40].

Endüstriyel atıklar ise; işleme, paketlenme, taşıma, pazarlama ve diğer işlemler sonucu oluşan atıklardır. Bunlar; seramik, kauçuk, parça metaller, kağıt, karton, plastik, tekstil gibi atıklardan oluşmaktadır. Yıllık üretilen endüstriyel atık miktarı 150 milyon ton olup, organik madde içerikleri minimum %40 dır [21]. Ancak biyokütlenin enerji üretimi amacıyla geniş oranda kullanımını engelleyen bazı problemler vardır [41].

## 5. TERMOKİMYASAL SÜREÇLER

Biyokütlenin enerji içeriği yüksek, katı, sıvı ve gaz yakıtlarla, bazı kimyasallara dönüştürülmesinde yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve piroliz olmak üzere başlıca dört ısıl dönüşüm süreci kullanılmaktadır. Bu süreçlerden elde edilen ara ve son ürünler Şekil 5.1’de verilmektedir [42, 43].



Şekil 5.1. Biyokütleye uygulanan termokimyasal süreçler ve elde edilen ürünler [43]

### 5.1. Yanma

Biyokütlenin hava ile yanması sonucunda, biyokütlerde depolanmış olan kimyasal enerjiden soba, fırın, kazan, buhar türbini, turbo-jenaratörü gibi çok farklı ekipmanlarda ısı, mekanik güç ve elektrik üretimi gibi geniş alanlarda faydalanılmaktadır. Biyokütlenin yanması, 800-1000 °C civarlarında sıcak bir gazın çıkmasına neden olmaktadır. Yanma için kullanılan biyokütle kuru (>%85 kuru madde) olmalıdır. Nemli hammaddelerde enerjinin bir kısmı biyokütlerdeki nemi buharlaştırmak için kullanılacağından yanma verimi düşer. Endüstride küçük ve büyük ölçekli yanma tesislerinde 100-3000MW enerji üretimi yapılmaktadır. Biyokütlenin yakılmasıyla güç üretim tesislerinde verim %20-40 arasında değişmektedir [44, 45].

## 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 [46].

Gazlaştırma işlemi, düşük verimli enerji gazlarının oluşturulduğu hava gazlaştırma, sentez gazının (CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>) oluştuğu O<sub>2</sub> 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 [29]. Sentez gazı ise kimya sanayinde yaygın bir uygulama alanına sahip olup düz ve dallanmış yapıdaki parafin ve olefinlerin, aromatik hidrokarbonların, metanol, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub> ve asetik asit gibi önemli organik maddelerin sentezinde kullanılmaktadır [47, 48].

## 5.3. Sıvılaştırma

Sıvılaştırma, düşük sıcaklıkta, yüksek basınçta ve katalizör (H<sub>2</sub> veya CO) varlığında gerçekleştirilen ve maksimum sıvı ürün elde edilen bir ısıl süreçtir. Hammaddenin kurutulmasına gerek olmayan sıvılaştırmada elde edilen ürün, fiziksel ve kimyasal olarak, piroliz sıvı ürünlerinden daha karardır ve hidrokarbon üretimi için saflaştırma işlemlerine gerek yoktur. Sıvılaştırma genellikle yüksek kısmi basınçlı hidrojen ortamında yapılmakta ve piroliz işleminde elde edilen üründen daha düşük oksijen içeren ürün vermektedir. Yüksek basıncın maliyeti arttırması ve biyokütlenin besleme işleminin zorluğu, ayrıca kullanılan çözücü ve katı üründen sıvı ürünün ayrılmasındaki zorluk bu yöntemin en olumsuz yönleridir [49].

## 5.4. Piroliz

Piroliz, organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılarak bozundurulmasıdır. Bu bozunma esnasında biyokütlenin yapısında bağ kopmaları sonunda çok sayıda ve oldukça reaktif radikaller oluşur ve bu radikaller kararlı hale geçmek için bir seri tepkimeye girerek gaz, sıvı ve katı ürünleri oluştururlar. Bu bozundurma işlemi; katı yakıt açısından değerlendirildiğinde karbonizasyon, sıvı ve gaz yakıt açısından değerlendirildiğinde ise piroliz olarak adlandırılır.

Karbonizasyon işleminde ulaşılan son sıcaklık ürünün yapısını etkilemektedir. Piroliz genelde düşük sıcaklıkta 500-800°C de gerçekleşir. Sıvı ürün çıkışı 300°C dolaylarında başlamakta ve 550- 600°C ye kadar devam etmektedir. Gaz ürün çıkışı ise, 900-1000°C ye kadar devam etmektedir. Karbonizasyon işlemi üçe ayrılmaktadır: Düşük sıcaklık karbonizasyonu; karbonizasyon sıcaklığı 600°C'e kadar olan işlemlerdir. Orta sıcaklık karbonizasyonu; karbonizasyon sıcaklığı 900°C e kadar olan işlemlerdir. Yüksek sıcaklık karbonizasyonu; karbonizasyon sıcaklığı 900°C den yüksek olan işlemlerdir [42].

Oksijensiz ortamda ısıl bozundurma ile gerçekleşen piroliz (500-800°C), gazlaştırma (800-1100°C) ile karşılaştırıldığında, daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Ürünlerin miktarları piroliz yöntemlerine ve tepkime parametrelerine bağlıdır [48].

Bir piroliz veya gazlaştırma işleminin termal verimi, yanma ısısının; orijinal yakıttaki ürünlerin en yüksek yanma ısılarına oranı olarak tanımlanır. Sistemin karmaşıklığına bağlı olmakla birlikte bu oran 0,6 ile 0,85 arasındadır.

Piroliz, değerlendirilmesi zor biyokütle ve atıkların daha değerli ürünlere dönüştürülmesinde tercih edilen yoldur. Elde edilen ürünlerin taşınma, depolama, yakılmalarının kolay olması ve bu ürünlerin pek çok sentezlerde kullanılabilinir olması pirolizin önemini artırmaktadır [48, 50].

## **5.5. Pirolizi Etkileyen Faktörler**

Piroliz sıcaklığı başta olmak üzere ısıtma hızı, basınç, parçacık boyutu, piroliz ortamı, katalizör, reaktör geometrisi ve reaksiyon süresi piroliz verimlerini etkileyen parametrelerdir.

Piroliz sıcaklığı uçucu maddenin miktar ve bileşimini etkileyen önemli bir parametredir. Kömür, bitümlü şist, katranlı kum ve biyokütle yavaşça ısıtıldığında uçucu maddenin ortaya çıkışı 350-400°C'de meydana gelir ve 450 °C'de maksimuma ulaştıktan sonra 500 °C civarında düşer. Buna aktif termal bozunma safhası denir. Pirolizin başlıca üç safhası vardır: 1. kademe 100-300 °C arasındadır. Uçucu maddenin çıkışı çok fazla olmayıp, salınan genellikle karbonoksitler ve sudur. Bozunmanın 2. evresini oluşturan aktif safhada bütün uçucu maddenin 0,75'i oluşur ve 3. kademe genellikle kömür için geçerlidir.



Burada char oluşumuyla birlikte ikinci bir gazlaştırma meydana gelir ve bunu takiben yoğunlaşmayan gazlar özellikle hidrojen oluşur. Pirolizin bütün safhalarında ve özellikle yüksek sıcaklıkta olanlarda birincil uçucu ürünlerle ikincil kreaking reaksiyonları ve char'dan meydana gelen gazlaşma reaksiyonları sonucu oluşacak ürünlerin ayrılması önemlidir [51].

Isıtma hızının piroliz işlemlerinde en belirgin etkisi uçucu verimi üzerinedir. Organik bir maddenin pirolizinin yavaş veya hızlı olduğuna; varılacak son piroliz sıcaklığına karakteristik reaksiyon süresinden daha çabuk veya daha az bir sürede varılıp, varılmayacağına göre karar verilir. Bir organik maddenin termal dekompozisyonunun reaksiyona girmeden kalan maddenin miktarına göre; 1. mertebeden reaksiyon olarak tanımlandığı bilinir. Bu varsayım bütün maddenin düzgün bir şekilde 1. mertebeden bozunma olarak temsil edildiği, bir piroliz prosesinin kompleks organik maddelerin piroliz reaksiyonları için düşünülebilir. Bu esnada uçucu verimi miktarının, kalan uçucu maddeyle orantılı olduğu varsayılır. Birinci mertebeden bir reaksiyon Eşitlik 5.1'de gösterilmiştir.

$$dV/dT = k (V_x - V) \quad (5.1)$$

V : Kalan uçucu madde

V<sub>x</sub> :Uzun bir reaksiyon süresinden sonra salınan uçucu madde miktarı

En basit modelde hız sabiti (k) Arrhenius ifadesi ile Eşitlik 5.2'de gösterilmiştir.

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

Burada

A: Frekans faktörü

E: Aktivasyon enerjisidir.

Bu ifade karakteristik reaksiyon süresi kavramına uygunluk sağlamaktadır. Herhangi bir reaksiyonun karakteristik reaksiyon süresi  $t_R$  ile gösterilir  $t_H$  karakteristik ısıtma süresidir ve  $t_H > t_R$  yavaş,  $t_H < t_R$  hızlı olarak değerlendirilmektedir.

Parçacık boyutu piroliz verimini etkiler ve ısıtma hızıyla ilgilidir. Büyük parçalar çok daha yavaş ısınacağından, ortalama partikül büyüklüğü sıcaklıkları daha düşük olacaktır. Böylece uçucu verimlerinin daha düşük olması beklenir. Partikül büyüklükleri yeteri derecede küçük ise düzgün bir şekilde ısınacaktır.

Kömür taneciklerinde yapılan çalışmalarda elde edilen verilere göre 50 mikron altında tanecik büyüklüğünün verime etkisi yoktur [51].

Basınç da uçucu verimini etkiler. Yüksek basınçlar verimi düşürür, düşük basınç ise artırır. Bununla beraber yüksek basınç kraking reaksiyonlarını artırır ve böylece uçucu HC gazlarının artmasına neden olur. Bunun tersi de mümkün olup düşük basınçlarda katran ve hafif yağların verimleri daha fazladır. Pirolizin hidrojen atmosferinde yapılmasına hidropiroliz denir ve bu işlem uçucu madde miktarını artırır ve bu düşük molar kütleli hidrokarbonların verimine paralel olarak artar. Hidropiroliz termal dekompozisyona hidrojenin katılımı olarak tanımlanır. Char'ın hidrojenle gazlaştırılması demek değildir. Hidrojen primer uçucularla ve bozunan organik maddeyle hızla reaksiyona girer. Kömür pirolizinde 800°C civarında hidrojenin en yüksek reaktiviteye ulaştığında birkaç saniyelik bir reaksiyon süresi gözlenir. Uçucu madde veriminin artması serbest radikal parçacıklarının hidrojenasyonu ile kararlı hale gelerek yeniden polimerize olarak char oluşturmamalarına bağlanabilir

Hızlı pirolizden elde edilen ürünler, katalizör kullanımıyla daha yararlı ikincil ürünlere dönüştürülebilmektedir. Doğal katalizörlerin kullanılmasıyla yüksek verimde kimyasal ürünler elde edilmiş, fakat bu katalizörlerin ortamdaki uzaklaştırılması, ürün verimi ve bileşimini olumsuz yönde etkilemiştir. Bunların yerine zeolit katalizörleri varlığında piroliz buharları katalitik olarak parçalandığında, benzin ve dizel yakıt kaynama aralığında aromatik ve diğer hidrokarbon ürünleri elde edilmiştir [52].

Pirolizin gerçekleştirildiği ortam ürün dağılımını etkileyen diğer bir parametredir. Biyokütlenin pirolizi; normal, sürükleyici gaz, subuharı ve hidrojen (hidropiroliz) ortamlarında yapılmaktadır. Sürükleyici gaz olarak N<sub>2</sub>, He, Ar gibi gazlar kullanılmaktadır.

Sıvı ürün veriminin normal piroliz ortamına göre, sürükleyici gaz ortamında arttığı görülmüştür. Bunun nedeni, sürükleyici gazın oluşan birincil piroliz ürünlerini hızla ortamdaki uzaklaştırıp, ikincil tepkimelerin oluşmasını önlenmesi ve dolayısıyla kütle iletim sınırlamasının ortadan kaldırmasıdır. İkincil tepkimelerin oluşumu, ya katı yüzeyinde tekrardan katı ürünün birikmesi şeklinde ya da ortamdaki hızla uzaklaştırılmayan buharların (ürünlerin) çok düşük molekül ağırlıklı

moleküllere dönüşümü şeklinde olmaktadır [53].

Sürükleyici gaz ortamında yapılan biyokütlenin pirolizinde oluşan buhar çok çabuk yoğunlaşmamaktadır. Yoğunlaşmayı sağlamak için soğutma kuru buz ile yapılmaktadır [54].

Pirolizde, sıvı ürün veriminin maksimum olması istenmektedir. Verimin düşmesinde, oluşan sıvı ürünlerin yeniden polimerleşmesi veya gaz ürün miktarının artması etkili olmaktadır. Verimi arttırabilmek için hammadde, basınç altında hidrojen atmosferinde pirolizlenmekte ve sıvı ürün veriminin yüksek olması sağlanmaktadır [55].

Hidrojen atmosferinde yapılan pirolize "hidropiroliz" denilmektedir. Hidropiroliz sonucu uçucu ürün verimi ve düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonların oranları artmaktadır. Hidrojen ortamında, organik bileşikler ve birincil ürünler katı üründen daha hızlı bozunmaktadırlar. Hidropiroliz ortamında, yeniden polimerleşme en aza inmekte ve oluşan serbest radikaller hidrojenlenerek kararlı hale gelmektedirler. Düşük basınçlı piroliz işlemlerinde, uçucu bileşenlerin alıkonma zamanları da düşmektedir. Düşük basınçlarda ve orta derece sıcaklıklarda sıvı ürün veriminin arttığı gözlenmektedir [56,57].

Su buharının, piroliz ortamına olumlu etkisi olduğu, bunun mikro yapıya sızan buharın uçucu maddelerin desorpsiyonunu hızlandırarak hidrojen bağlarının kırılması sonucu polimerleşmeyi önlediği ve sıvı ürün verimini de arttırdığı bulunmuştur. Subuharının etkisi, verim artışının yanısıra ürün dağılımını polar yapıdan, alifatik ve daha az nötral aromatik yapıya doğru kaydırmaktadır. Bu değişimde kırılma mekanizmasının önemli rol oynaması nedeniyle ürünlerin dağılımının küçük moleküllere doğru kayması, süreçleme ve hidrojen tüketimi açısından olumlu gelişmeler olarak görülmüştür. Ayrıca subuharının enjeksiyonu ile sıvı ürün dağılımındaki asfalten oranı düşerken, nötral aromatik oranı artmaktadır [55,58].

## **5.6. Piroliz Yöntemleri**

Piroliz yöntemleri; geleneksel, flash, hızlı, hidropiroliz, vakum ve ultra piroliz olarak sınıflandırılabilir. Yaygın olarak kullanılan piroliz yöntemleri, değişkenleri ve oluşan ürünler Çizelge 5.1' de verilmiştir.

**Çizelge 5.1.** Yaygın olarak kullanılan piroliz yöntemleri, değişkenleri ve oluşan ürünler [42]

Yöntem	Alıkonma zamanı	Isıtma hızı	Maksimum sıcaklık (°C)	Ana Ürün
Karbonizasyon	Saatler-günler	Çok düşük	400	Aktif kömür
Geleneksel	5-30 dk	Düşük	600	Biyoyakıt, aktif kömür ve gaz
Hızlı	0,5-5 s	Biraz yüksek	650	Biyoyakıt
Flash Sıvı Gaz	<1s <1s	Yüksek Yüksek	<650 <650	Biyoyakıt Kimyasal maddeler ve yakıt gazı
Ultra	<0,5 s	Çok yüksek	1000	Kimyasal maddeler ve yakıt gazı
Vakum	2-30 s	Orta	400	Biyoyakıt
Hidropiroliz	< 10 s	Yüksek	<500	Biyoyakıt ve kimyasal maddeler
Metanla piroliz	< 10 s	Yüksek	>700	Kimyasal maddeler

Hızlı veya flash piroliz maksimum sıvı ürün elde etmek için kullanılır. Yüksek sıcaklıklarda ve hızlı ısıtma hızında yapılan pirolizde moleküler parçalanma çok hızlı olur Flash piroliz veya flash hidropiroliz bir kaç saniyelik veya daha az reaksiyon süreli işlemlerdir. Tüm flash piroliz süreçleri yüksek sıcaklıklarda kısa etkileşim zamanına sahiptirler. Flash piroliz genellikle atmosferik basınçta, hidropiroliz ise çoğu 20 MPa'lık bir basınçta gerçekleşmektedir.

Flash pirolizde etkileşim zamanı ile birlikte tepkime sıcaklığı da önemli olmaktadır. 400°C nin altındaki flash piroliz işlemlerinde, reaksiyon yavaş olmakta ve gaz ile katı ana ürünü oluşturmaktadır. 400-600°C arasındaki sıcaklıklarda ise, yoğunlaşabilen sıvı ürün miktarı en yüksek değere ulaşmakta ve daha sonra düşüş göstermektedir. Sıcaklığın artması ile gaz ürün veriminde artış görülmekte ve 650°C den sonra gaz, ana ürün olmaktadır. 700°C nin üzerindeki sıcaklıklarda, yüksek ısıtma hızlarında, kısa alıkonma zamanlarında maksimum verimde gaz ürünler (ağırlıkça %80 e kadar) elde edilmekte ve bu sıcaklıklarda moleküler parçalanma çok hızlı olmaktadır. Flash piroliz işlemleri istenilen ürüne bağlı olarak,

400-1200°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilebilmektedir [42, 59].

Flash piroliz ile geleneksel piroliz arasındaki ara basamak, hızlı piroliz olarak bilinmektedir [52].

Bu tür piroliz işlemlerinde kuru besleme temeline göre, ağırlıkça %70 in üzerinde sıvı ürün elde edilmektedir. Bu işlem çok yüksek ısıtma hızında (1000°C/s veya 10000°C/s) kısa alıkonma zamanında, 650°C'nin altındaki sıcaklıklarda ve sıvı piroliz ürünlerinin hızla soğutulması ile gerçekleşmektedir [42, 60].

Karbonizasyon, maksimum aktif kömür üretimi için düşük ısıtma hızlarında yapılan piroliz işlemidir. Burada aktif kömürün yanında oluşan gaz ve sıvı ürünler enerji üretim süreçleri için kullanabilen yan ürünler verir. Yavaş piroliz, uzun yıllar kömürlerde uygulanan klasik bir yöntemdir. İnsanlığın taş devrinden sonra metalleri üretmeye başlaması ile daha kaliteli yakıta ihtiyaç duymuş ve koklaştırma yöntemlerini uygulamaya başlamıştır. Zamanımızda metalurjide, özellikle çelik endüstrisinde gerekli olan kokun üretiminde uygulanan karbonizasyon işlemi yavaş pirolizin en bilinen, tipik bir örneğidir. Ayrıca sasol prosesinde gazlaştırma ve piroliz işlemi beraber uygulanmaktadır. Yavaş pirolizde ısıtma hızı 1-10 °C/dk dır [20,45].

Geleneksel piroliz, 600°Cden düşük sıcaklıklarda ve uygun ısıtma hızlarında yapılmakta ve eşit miktarlarda gaz, sıvı, katı ürün elde edilmektedir. Gaz ürün için 650°C nin üzerindeki sıcaklıklar kullanılırken sıvı ürün için düşük sıcaklıklar tercih edilir [59, 61].

## **5.7. Pirolizden Elde Edilen Ürünler**

Pirolizden elde edilen birincil ürünler, doğrudan doğruya kullanabileceği gibi, saflaştırma işlemlerinden sonra ikincil ürünlere dönüştürülerek de kullanılabilir. Elde edilen ürünler çeşitli kimyasal bileşikler veya yakıtlardır.

### **A) Birincil ürünler**

Birincil ürünler; uygulanan dönüşüm teknolojisine bağlı olarak gaz, sıvı, katı ürün şeklinde olabilir. Birincil ürünler, bileşenleri ve uygulanan dönüşüm süreçleri Çizelge 5.2' de verilmiştir.

**Çizelge 5.2.** Birincil ürünler bileşenleri ve uygulanan dönüşüm süreçleri [42]

Ürün	Tanımlama	Bileşenleri	Isıl süreç
Yakıt gazı	LHV	CO, H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub>	Piroliz, hava ile gazlaştırma
	MHV	CO, H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> ve daha yüksek molekül ağırlıklı hidrokarbonlar	Piroliz, O <sub>2</sub> ile gazlaştırma
Sıvı	Piroliz sıvısı, birincil	Su- çözünmeyen oksijenli bileşikler	Piroliz, flash
	Piroliz sıvısı, ikincil	Su- çözünmeyen oksijenli bileşikler	Piroliz, yavaş
	Piroliz sıvısı	Suda çözünmeyen oksijenli bileşikler	Sıvılaştırma
	Katı ürün -katran bulamacı	Aktif karbon, katran	Piroliz, flash
	Katı ürün-su bulamacı	Aktif karbon, su, düzenle	Piroliz
Sulu	Atık su	Su- çözünebilir oksijenli bileşikler, asetik asit gibi.	Piroliz, sıvılaştırma, gazlaştırma
Katı	Aktif karbon		Piroliz
Isı	Sıcak gaz		Yanma

**a) Katı ürün;**

Piroliz, aktif karbon üretiminde kullanıldığında kuru beslemenin ağırlıkça %30-40'ı oranında ürün verimi sağlanabilir. Katı ürün yavaş piroliz yoluyla günler ya da saatler süren reaksiyonlarla elde edilebilmektedir. Ürünün ısıl değeri 22-28 MJ/kg ve kül içeriği ise biyokütleyle bağlı olarak %2-20 arasında değişmektedir. Hızlı veya flash piroliz işlemlerinde çok yüksek ısıtma hızlarında çok düşük katı ürün verimi elde edilmektedir. Katı ürün metalurjide (bakır, bronz, çelik, nikel ve elektromanganez üretiminde) ve kimya endüstrisinde (CS<sub>2</sub>, CO, Ca<sub>2</sub>C, SiC, sodyum siyanat, aktif karbon, karbon siyahı, gaz kimyasalları, adsorbent, gübre ilacı üretimi) kullanım alanı bulmaktadır [42].

**b) Gaz ürün;**

Pirolizden elde edilen gaz ürün besleme ve süreç parametrelerine bağlı olarak 15-22 MJ/Nm<sup>3</sup> civarında orta ısıl değerli bir yakıt gazıdır. Gaz ürün karmaşık parçalanma süreçlerinden elde edilen, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, doymuş ve doymamış hidrokarbonları içermektedir. Gaz ürün güç santrallerinde, ısıtma

işlemlerinde, beslemenin kurutulmasında kullanılmaktadır [42, 62].

### c) Sıvı ürün

Pirolizden elde edilen sıvı ürünler, su ve suda çözünen düşük molekül ağırlıklı organik bileşiklerle, biyo-yakıt olarak adlandırılan suda çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Sıvı ürünün karmaşık yapısı, ligninin bozunması ve fenolik bileşiklerin oluşması ve bunların karşılıklı etkileşiminden kaynaklanmaktadır [50, 59,62].

Elde edilen sıvı ürünün piroliz sıvısı, biyo-yakıt, biyo-ham yakıt, biyo yakıt odun sıvısı, odun distilatı, pirolitik katran olmak üzere birçok ismi bulunmaktadır. Ham piroliz sıvısı koyu kahverengi, kompleks yapıda oksijenli hidrokarbonlarla, yüksek miktarda su içeren bir sıvıdır. Biyoyakıtın içerisinde bulunan asılı katı, alkali metaller, düşük pH, yüksek viskozite, su içeriği, yüksek sıcaklıkta bozunma gibi olumsuz özellikleri bulunmaktadır. Bundan dolayı petrolden türeyen yakıtlar ile odunun pirolizinden elde edilen biyo-yağ elementel kompozisyonu arasında farklılıklar vardır ve Çizelge 5.3’de gösterilmiştir.

**Çizelge 5.3.** Biyo-yağ ve ağır yakıt yağının tipik özellikleri [63]

Fiziksel özellik	Biyo-yağ	Ağır Yakıt Yağı
Nem içeriği(%)	15-30	0,1
pH	2,5	-
Spesifik gravite	1,2	0,94
Elementel Kompozisyon (%)		
C	54-58	85
H	5,5-7,0	11
O	35-40	1,0
N	0-0,2	0,3
Kül	0-0,2	0,1
HHV(MJ/kg)	16-19	40
Viskozite (50 °C) (cP)	40-100	180
Katı (%)	0,2-1	1
Distilasyon Atığı (%)	50 ve üzeri	1

Sıvı ürün içerisindeki su içeriği, ürünlerin ısı değerlerinin ve viskozitelerinin düşmesinde, pH’ında, fiziksel-kimyasal kararlılığında ve saflaştırma işlemlerinde etkili olmaktadır. Ortamdaki su, normal sıcaklıkta

distilasyon ile veya 100°C dolaylarında buharlaştırma ile uzaklaştırılmamaktadır. Çünkü 100°C ve daha yüksek sıcaklıkta yapılan işlemlerde, sıvının fiziksel ve kimyasal yapısında değişiklikler olmaktadır [59, 63].

Piroliz sıvılarının oksijen içeriği yüksek olup ağırlıkça %35-40 aralığındadır ve biyokütle sıvı ürününün enerji içeriğinin düşmesine neden olmaktadır. Biyokütle sıvı ürününün enerjisi konvensiyonel yakıtlardan yaklaşık %50 daha düşüktür. Kuru veya düşük nem içeriğine sahip bir biyokütleden elde edilen sıvı ürünün ısıl değeri 16-25 MJ/kg arasında değişmektedir Düşük pH; sıvı ürün organik asitler içerdiğinden korozyona neden olmaktadır. Sıvı ürünün bozunması 100°C dolaylarında veya daha yüksek sıcaklıklarda, polimerizasyona ve yapıda çok fazla oksijenli bileşikler bulunmasına bağlı olarak gerçekleşmektedir. Ortamda hava bulunmasında bozunmaya neden olmaktadır [59].

### **B) İkincil ürünler**

İkincil ürünler, birincil ürünlerden elde edilen hidrokarbon yakıtları, oksijen içeren yakıtlar, hidrojen ve amonyak gibi kimyasal maddelerden oluşmaktadır. Çizelge 5.4 de ikincil ürünler ve saflaştırma teknolojileri verilmektedir. Biyokütlenin pirolizinden elde edilen ikincil ürünler, yakıt ve elektrik üretiminde de kullanılmaktadır.

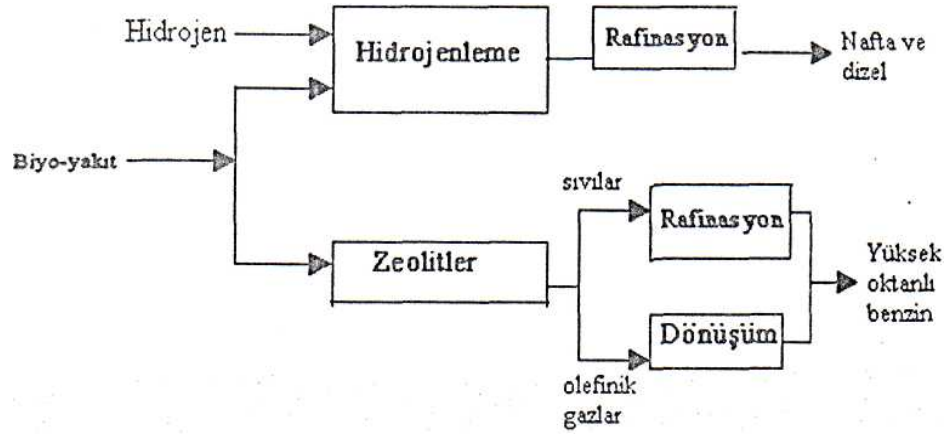


**Çizelge 5.4.** İkincil ürünler ve saflaştırma yöntemleri [42]

İkincil ürün	Isıl süreç	Saflaştırma teknolojileri
Hidrokarbon yakıtları		
Benzin	Piroliz Piroliz Sıvılaştırma Metanol ile gazlaştırma	Hidrojenle zenginleştirme + arıtma Zeolit katalizörü kullanımı + arıtma Hidrojenle zenginleştirme + arıtma Mobil yöntemi ile benzine dönüşüm
Dizel	Piroliz Piroliz Sıvılaştırma Metanol ile gazlaştırma	Hidrojenle zenginleştirme + arıtma Zeolit katalizörü kullanımı + MOGD Hidrojenle zenginleştirme + arıtma MOGD
Fuel-oil	Piroliz Sıvılaştırma	Kararlı hale getirme Kararlı hale getirme
Oksijenli yakıtlar		
Metanol	Gazlaştırma	Sentez
Yakıt alkolü	Gazlaştırma	Sentez
Güç	Piroliz Gazlaştırma Yanma	Türbin Motor, türbin veya Rankine çevrimi Rankine çevrimi
Kimyasal maddeler		
Hidrojen	Gazlaştırma	Dönüşüm
Amonyak	Gazlaştırma	Sentez
Özel kimyasallar	Piroliz Sıvılaştırma	Özütleme veya dönüşüm Özütleme veya dönüşüm

### 5.8. Piroliz Ürünlerinin Saflaştırılması ve Diğer Yakıtlarla Karşılaştırılması

Kimyasal yapısı karmaşık olan biyokütleden pirolizle elde edilen birincil ürünler çok miktarda oksijenli bileşik içermektedir. Oksijen miktarı yüksek olan bileşikler düşük ısı enerjili olup, kararsız ve korozif özelliklere sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı bu tür bileşiklerin ortamdaki uzaklaştırılması gerekmektedir. Bunun içinde iki uygun yöntem vardır. Bunlar, hidrojenle zenginleştirme ve zeolit katalizör kullanımıdır [64, 65].



Şekil 5.2. Biyo-yakıtın iyileştirilmesi [43]

Hidrojenleme zenginleştirme, biyo-yakıt içerisindeki oksijenin suya dönüştürülerek ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Hidrojenle reaksiyon aşağıdaki gibi karakterize edilebilir.



Biyo-yakıt Hidrokarbonlar (nafta eşdeğeri)

Az miktarda oksijen içeren biyo-yağ hidrojenasyon ile benzin ve dizelin kaynama noktası aralığında ürünlere dönüştürülmektedir.

Zeolit katalizörü kullanılarak yapılan saflaştırma işleminde düşük molekül ağırlıklı benzine eşdeğer sıvı hidrokarbonlar üretilmekte ve oksijen ortamdan  $CO_2$  olarak uzaklaştırılmaktadır.



Biyo-yağ Benzin, v.d. Karbondioksit

Biyokütleden elde edilen sıvı ürünlerin yapay yakıt olarak kullanılabilirliğinin belirlenmesi amacı ile ticari yakıtlarla karşılaştırılmasında ilk olarak H/C oranları ve daha sonra da ısı değerleri karşılaştırılır. Farklı yakıt kaynaklarının molar gösterimleri ve H/C oranları Çizelge 5.5' de verilmiştir.

Çizelge 5.5. Farklı yakıt kaynaklarının ve biyokütlenin H/C oranları [56]

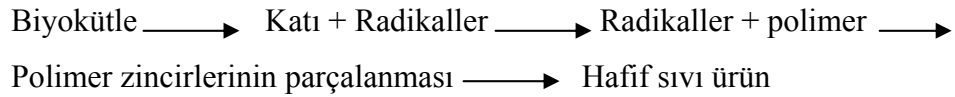
Yakıt kaynağı	H/C Oranı	Molar gösterim
Kömür	0,8	$CH_{0,8}$
Benzen	1,0	$CH_{1,0}$
Ham petrol	1,3	$CH_{1,3}$
Benzin	2,0	$CH_{2,0}$
Metan	4,0	$CH_{4,0}$
Biyokütle	1,5-2,0	$CH_{1,5}-CH_{2,0}$

Biyokütlenin külsüz kuru bazda ısı içeriği, yaklaşık 20 GJ/t'dur ve yüksek nem içeriği bu değerin düşük olmasında etkili olmaktadır. Kuru biyokütlenin düşük ısı değere sahip olmasının temel nedeni, yapının oksijen içeriği ve bu oksijenin, C ve H ile birleşerek oksitlenmesi ya da yanmasıdır. Bunun yanında biyokütleyle uygulanan ısı dönüşüm süreçleriyle veya biyokimyasal işlemlerle ısı değeri artırılabilir [58].

### 5.9. Birlikte Piroliz (Co-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 piroliz yöntemi ile değerlendirilerek; çevre dostu yakıtlara ve değerli kimyasallara dönüştürülmesi günümüzde giderek önem kazanmaktadır [66].

Biyokütle ve polimerin birlikte pirolizi esnasında; biyokütle polimerden daha düşük sıcaklıklarda bozunmakta ve polimerin bozunma sıcaklığını da düşürmektedir. Sharpov ve arkadaşları tarafından birlikte pirolizin mekanizması aşağıdaki gibi açıklanmıştır [66].



Görüldüğü gibi, ilk basamakta 400 °C'de biyokütle örneği tümüyle ısı olarak parçalanmaktadır. Termal (TGA) analiz sonuçları biyokütlenin ister tek başına ister polimerle karıştırılmış olsun, ısı 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. Polietilen ve polipropilen gibi poliolefinik polimerler, yaklaşık olarak %14 oranında hidrojen içermekte olup, biyokütle ile birlikte pirolize tabi tutulduklarında hidrojen verici gibi davranmaktadırlar. Bu nedenlerden dolayı biyokütle-polimer pirolizi daha yüksek sıvı ürün, daha düşük katı ve gaz ürün oluşumuyla sonuçlanmaktadır.

Biyokütle polimer karışımlarının birlikte pirolizinde, karışımdaki polimer oranının yükseltilmesi, sıvı ürün verimlerini ve sıvı ürün içerisindeki düşük molekül ağırlıklı uçucu bileşiklerin oranını arttırmaktadır. Bu durum biyokütle ve polimerin birlikte pirolizinde görülen sinerjik etki olarak açıklanmaktadır. 400 °C'de yapılan birlikte piroliz deneylerinde biyokütle sabit oranlarda katı, su ve gaz ürün vermekte; elde edilen sıvı ürünlerin bileşimi (polimerden) genel olarak polimerin orjinine bağlı olup; karışım içindeki biyokütlenin oranıyla çok az ilişkisi bulunmaktadır [66].

Jakab ve arkadaşları odun tozu, lignin, selüloz, odun kömürü ve polipropilenin termal bozunmasını termogravimetrik metodlar kullanarak araştırmışlardır. Biyokütle varlığının polipropilenin termal bozunma sıcaklığını düşürdüğünü, monomer ve dimerleri arttığını bulmuşlardır [67].

Rutkowski ve Kubacki tarafından selüloz (C), polistiren (PS) ve selüloz/polistiren (C/PS) karışımlarının (3:1, 1:1, 1:3) pirolizi gerçekleştirilmiştir. Piroliz işlemi 5 dm<sup>3</sup>/saat Ar sürükleyici gazı ortamında, 5 °C/dk ısıtma hızında dikey pyrex bir reaktörde yapılmış, örnekler 500 °C'ye kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat bekletilmiştir. Polistirenin pirolizinden en yüksek sıvı ürün verimi %94,8 olarak elde edilmiştir. Selüloza polistiren ilavesi biyo-yağın asit sayısı, viskozite ve yoğunluk gibi özelliklerini geliştirerek sıvı ürünlerin kalitesini

yükseltmiştir. Hekzan ve benzen kullanılarak, sıvı ürünler sütun kromatografisinde fraksiyonlanmıştır. Sıvı ürünler ve alt fraksiyonlarının FT-IR ve GC-MS analizleri yapılarak, selüloza polistiren ilavesinin pirolitik sıvıların kimyasal yapısını değiştirdiği saptanmıştır. Selüloz sıvı ürününün daha çok karboksilik asit, fenol, aldehit keton, eter ve esterleri yüksek oranlarda içeren oksijenli bileşiklerden ve az miktarda doymamış lineer hidrokarbonlardan oluştuğu görülmüştür. Selüloz/polistiren karışımları sıvı ürününün, polistirenden elde edilen sıvı ürüne çok benzer özellikler taşıdığı belirlenmiş, PS ve C/PS pirolizinden elde edilen pirolitik sıvıların stiren, naftalin ve türevleri ile C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> alkil benzenlerini yüksek miktarda; oksijenli bileşikleri ise az miktarda içerdiği bulunmuştur. C/P oranının azalması hidrokarbon artışını sağlamıştır [68].

Sharpov ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada odun biyokütlesi (kayın ağacı, çam ağacı odunu, selüloz, lignin) ve çeşitli polimerlerin (orta yoğunlukta polietilen, izoataktik ve ataktik propilen) birlikte pirolizi gerçekleştirilmiştir. Sıvı ürün yüksek miktarda distillenebilir hafif bileşenler (kaynama noktası < 180 °C) ve benzen ile ekstrakte edilebilir ağır bileşenler olmak üzere iki fraksiyona ayrılmıştır. Distile edilebilir sıvılar (hafif bileşenler) gaz kromatografisiyle; ağır fraksiyonlar ise geleneksel sıvı kromatografisi, <sup>1</sup>H-NMR ve IR ile karakterize edilmiştir. Birlikte pirolizden elde edilen sıvı fraksiyonlarda ana ürünler lineer alkanlar, C<sub>9</sub> olefinleri, 2,4-dimetil -1-hepten ve 4,6-dimetil-2-hepten, 3n karbon sayılı 2-alkenler olarak belirlenmiştir. Poliolefinler ile biyokütlenin birlikte pirolizindeki sinerjik etki, daha yüksek verimde distile edilebilir hafif ürün eldesiyle açıklanmıştır [66].

## 6. PİROLİZ ÜRÜNLERİNİN İNCELENMESİNDE KULLANILAN ANALİTİKSEL YÖNTEMLER

Piroliz ürünlerinin incelenmesinde kullanılan analitiksel yöntemler; infrared spektroskopisi, nükleer magnetik rezonans spektroskopisi, gaz kromatografisi gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi, sütun kromatografisi ve termal analizdir.

### 6.1. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)

Infrared spektroskopisi, piroliz ürünlerindeki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla uygulanan bir yöntemdir.

Infrared spektrofotometresinde ışık, bir organik bileşikten geçirildiğinde temel frekanslar soğurulur, diğer frekanslar ise soğurulmaksızın sistemi terk ederler. Eğer soğurma veya geçirgenlik yüzdesi, frekansa karşı grafiğe geçirilirse bir "Infrared spektrumu" elde edilir. Kırmızı ötesi spektrum iki türlü bilgi verir: (i) Organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar bulunur, (ii) iki organik bileşiğin aynı olup olmadığı anlaşılır. Genellikle frekans yerine dalga sayısı kullanılır. Infrared ışık soğurulması, bir molekülün, titreşim, dönme hareketlerinde ve dipol momentinde değişikliklere neden olur [69,70].

Kırmızı ötesi ışınması, elektromagnetik spektrumda görünür bölge ve mikro dalgalar arasında bulunur ve dalga boyu 0,8-500  $\mu\text{m}$  (dalga sayısı 12500-20  $\text{cm}^{-1}$ ) olan ışımadır. 0,8-2,5  $\mu\text{m}$  (12500-4000  $\text{cm}^{-1}$ ) bölgesine yakın kırmızı ötesi, 2,5-25  $\mu\text{m}$  (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) bölgesine kırmızı ötesi ve 25-500  $\mu\text{m}$  (400-20  $\text{cm}^{-1}$ ) bölgesine uzak kırmızı ötesi denir. Bazı kaynaklarda kırmızı ötesi ışınmanın sınırı 2,5-15  $\mu\text{m}$  (4000-666  $\text{cm}^{-1}$ ) olarak verilir. Kırmızı ötesi spektrumları her iki sınır içinde de kaydedilebilir. Çizelge 6.1' de bazı titreşimler için gözlenen ve şiddeti oldukça yüksek olan bazı bantların dalga sayısı aralıkları verilmiştir.

Organik bileşiklerde, fonksiyonel gruplar için belli gerilme ve eğilme titreşimleri vardır ve kırmızı ötesi spektrumunda, soğurma bandlarının görüldüğü 4000-1500  $\text{cm}^{-1}$  bölgesine fonksiyonlu grup bölgesi denir. 1500-400  $\text{cm}^{-1}$  bölgesindeki soğurma bandları ise tek tek fonksiyonlu gruplardan çok molekülün tümünün titreşmesine (iskelet titreşmeleri) ait parmak izi bölgesidir ve iki bileşiğin aynı olup olmadığını anlamak için incelenir.

**Çizelge 6.1.** Bazı titreşim türlerinin infrared bölgesinde gözlenebilme aralıkları [69]

Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Fonksiyonel Grup	Yorumu
3600-3400	O-H gerilme	Alkol, asit ve fenol
3040-3000	C-H gerilme	Aromatik halka
2980-2930	$\nu_{as}$ alifatik C-H gerilme	Alifatik CH <sub>3</sub> ve CH <sub>2</sub>
2870-2850	$\nu_s$ alifatik C-H gerilme	Alifatik CH <sub>3</sub> ve CH <sub>2</sub>
1770-1700	C=O gerilme	Aldehit, keton, ester ve eter
1625-1590	C=C gerilme	Olefinik
1600,1580, 1500,1450	C=C gerilme	Aromatik
1465,1450 ve 1380	Alifatik C-H eğilme	Alifatik CH <sub>3</sub> ve CH <sub>2</sub>
1350-1260	O-H eğilme	Birincil ve ikincil alkoller
1275-1070	$\nu_{as}$ C-O-C gerilme	Olefinik ve aromatik viniller
1150-1070	$\nu_s$ C-O-C gerilme	Alifatik eterler

## 6.2. Nükleer Manyetik Rezonans (<sup>1</sup>H-NMR) Spektroskopisi

Nükleer Manyetik Rezonans (<sup>1</sup>H-NMR) spektroskopisi, moleküldeki atomların çekirdeklerinin manyetik alanda rezonansa girerek elektromanyetik ışımının belli bir bölgesini soğurmaları olayının gözlenmesine dayanır. Çizelge 6.2' de bazı fonksiyonel grupların karakteristik kimyasal kayma değerleri gösterilmiştir.

NMR spektrumları bazı atom çekirdekleri tarafından elektromagnetik ışımının radyo dalgaları (radyo frekansı, kısaca rf) bölgesinin soğurulması sonucu ortaya çıkar. Hem atom ve hem de kütle numaraları çift olanlar hariç (yani spin kuantum sayısı sıfırdan farklı) tüm atom çekirdekleri küçük bir mıknatıs gibi davranırlar. Yani magnetik momentleri vardır. Manyetik alan yokluğunda çekirdekler yani manyetik momentleri her tarafa yönelirler. Güçlü bir manyetik alanda ise, çekirdekler alanla aynı veya zıt yönde yönelirler ve bu yönelmeler sırasıyla düşük ve yüksek enerji düzeylerine karşılık gelir. Düşük enerji seviyesinde bulunan çekirdeklerin sayısı yüksek enerji seviyesinde bulunanlardan daha fazladır. Düşük enerji düzeyine gelen durumda rf ışımaları soğurulursa, çekirdeklerden bir kısmı yüksek enerji seviyesine geçer ve yüksek enerjili

durumdan tekrar düşük enerjili duruma dönerler. Bu olaylar sırasıyla soğurma (uyarma) ve durulma olarak bilinir. Soğurulan rf ışımasının frekansı uygulanan manyetik alan şiddetiyle orantılıdır. Sonuçta dinamik denge kurulur ve buna çekirdeğin manyetik rezonansı denir. Karşılık gelen soğurma bandı bir sinyal olarak kısaca NMR piki kaydedilir [69].

**Çizelge 6.2.** Bazı fonksiyonel grupların karakteristik kimyasal kayma değerleri [71]

Fonksiyonel Grup		Kimyasal Kayma %
Siklopropan		0,2
Primer Hidrokarbonlar	R-CH <sub>3</sub>	0,9
Sekonder Hidrokarbonlar	R <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	1,3
Tersiyer Hidrokarbonlar	R <sub>3</sub> CH	1,5-1,6
Alkoller	R-OH	1,0-5,5
Karbonil Bileşikleri	-CO-CH-	2,0-2,7
Asetilenik Proton	-C=CH-	2,0-3,0
Benzilik	Ar-CH-	2,2-3,0
Alkoller	-CH-OH	3,4-4,0
Eterler	RO-CH	3,3-4,0
Esterler	RCOOCH-	3,7-4,1
Olefinler	-C=CH	4,5-6,5
Aromatlar	Ar-H	6,0-8,5
Asitler	R-COOH	10,0-14,0

### 6.3. Gaz Kromatografisi (GC)

Bir karışımda gaz halinde bulunan veya kolayca buharlaştırılabilen bileşenlerin birbirinden ayrılması için kullanılan kromatografi yöntemlerinin genel adı gaz kromatografisidir. Bu yöntemde hareketli faz; helyum, azot veya argon gibi bir taşıyıcı gazdır. Kolon içinde kalan sabit faz silika, alümina veya karbon gibi katı bir madde ise yöntemde gaz-katı kromatografisi denir [72].

Analiz edilecek karışım genelde sisteme 1 µl olarak enjekte edilir, orada hemen buharlaşır ve sürükleyici gaz (He) ile kolona girer. Karışımdaki bileşenlerin polariteleri aynı fakat uçuculukları farklı ise, daha çok uçucu olan hareketli fazda daha kısa süre kalır, az uçucu olan bileşenlerden daha önce



sürüklenir ve dedektörde elektrik sinyali olarak kaydedilerek zamanın fonksiyonu olarak tanımlanırlar. Ayırmanın sonucu, yazıcıdan kromatogram olarak alınır ve her pik tek bir bileşiği gösterir. Piroliz ürünlerinin yapı aydınlatılmasında kullanılan en uygun dedektör FID'dir [69].

#### **6.4. Gaz Kromatografisi/Kütle Spektroskopisi (GC-MS)**

Kütle spektrometresi, yüksek duyarlılığı ve tarama çabukluğu ile bir gaz kromatografıdan 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 ayırma gücü yüksektir. Bu nedenle piroliz sıvı ürünlerindeki alifatik ve aromatik hidrokarbon yapılarının belirlenmesi için oldukça yararlı bir yöntemdir [69].

Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi, kromatograf ve spektrometre arasındaki ara yüzey bir jet ayırıcı olarak tanımlanır. Böylece kromatografıdan çıkan 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 tekniği kullanılırsa bir ayırıcıya gerek kalmayabilir. GC-MS de kütle spektrometresi dedektör olarak da kullanılabilir. Spektrometrede elde edilen toplam iyon akımı, kromatografıta kullanılan alev iyonlaşması veya elektron yakalama dedektörlerinin yerine geçebilir. Sistemde elde edilen bilgilerin en iyisi, bilgisayar kontrollü bir veri sistemine bağlanarak değerlendirilir.

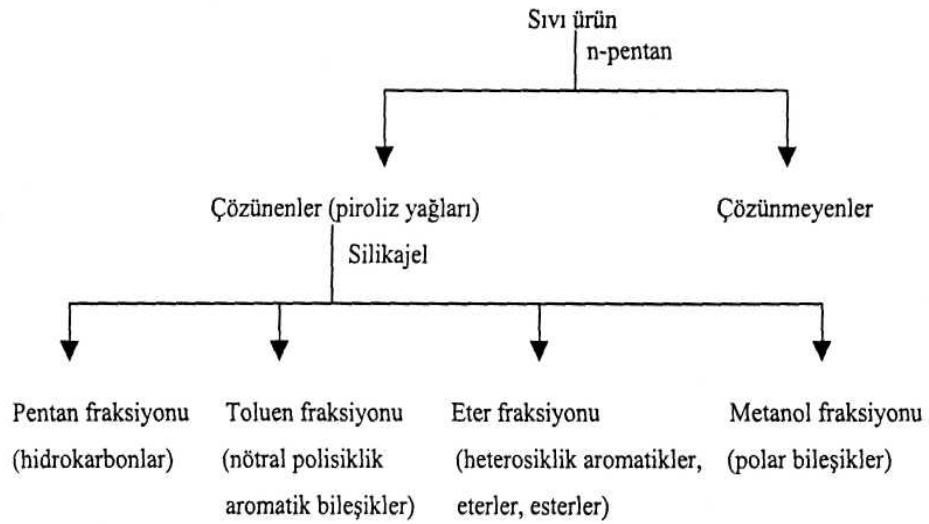
#### **6.5. Sütun Kromatografisi**

Sütun kromatografisinde hareketsiz faz, yüzey alanı geniş, gözenekli bir adsorbandır. En çok kullanılan adsorbanlar silika ( $\text{Si}_2\text{O}$ ) ve alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dır. Bu yöntem ile ayırma, karışımdaki bileşenlerin polaritelerine göre olur. Adsorbanın yüzeyindeki moleküllerin adsorpsiyonu, adsorban ve adsorbe olan moleküllerin karşılıklı etkileşimi ile ilgilidir. Bu karşılıklı zayıf etkileşimler; dispersiyon, dipol-dipol, hidrojen bağları ve zayıf kovalent bağlar şeklinde olmaktadır [55,73].

Adsorpsiyonun kuvveti, yapıdaki fonksiyonel gruplara ve

adsorbanıdoğasına; adsorpsiyon dengesi ise, kullanılan çözücünün polaritesine bağlıdır. Adsorpsiyon kuvvetleri her molekül için farklıdır. Örneğin, alkil gruplarında, adsorban yüzeyinde sadece dispersiyon kuvvetleri olduğundan, bu gruplar oldukça zayıf adsorbe olurlar. Fakat alkollerde, dipol-dipol ve hidrojen bağlarının karşılıklı etkileşimlerinden dolayı, bunlar yüzeye daha kuvvetli çekilirler. Polar adsorbanlar (silika, alumina) polar çözücülerini tercih ederler ve kromatografik ayırım artan polariteye göre olur. Bazı organik bileşiklerin ayırımı aşağıdaki sıraya göre olmaktadır [55, 73]. Doymuş hidrokarbonlar < alkil halojenürler, aromatikler < eterler < esterler, ketonlar, aldehitler < alkoller, aminler.

Bartle ve arkadaşları tarafından önerilen sütun kromatografisi ile piroliz ürünlerinin fraksiyonlanması Şekil 6.1'de görülmektedir [55].



Şekil 6.1. Sütun kromatografisi ile piroliz ürünlerinin fraksiyonlanması [55]

Bu yöntemde, sıvı ürün öncelikle n-pentanda çözünen ve çözünmeyen şeklinde, daha sonra da n-pentanda çözünenler, silikajel sütunda alt fraksiyonlara ayrılırlar. Alt fraksiyonlara ayırma işlemi, artan polariteye bağlı olarak farklı çözücüler kullanılır.

## 6.6. Termal Analiz

Bir maddenin veya bu maddenin türevlerinin belli bir sıcaklık programı altında özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin incelenmesi, tepkimede

absorplanan veya açığa çıkan ısının ölçülmesi için kullanılan yöntemlerinin hepsine termal analiz metotları (TA) denir. Termal analiz yöntemlerinden en çok kullanılanlar; termogravimetri (TG) ve diferansiyel tarama kalorimetrisidir (DTA).

Termogravimetri (TG) yönteminde programlı olarak arttırılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütlelerinde 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 meydana gelen kütle kayıpları genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasıdır.

Diferansiyel termal analiz (DTA) yönteminde örnek ve termal olarak inert olan referans maddeye aynı sıcaklık programı uygulanır. İkisi arasındaki fark, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Bu iki madde bir arada ısıtılır. Sıcaklık düzgün bir şekilde arttırılır. TG deki gibi sadece kütle kaybına bağımlı olmadığı için daha geniş bir kullanım alanı vardır. Isının absorblandığı veya açığa çıktığı her örneğe uygulanabilir. Örnekteki kimyasal tepkime, faz değişimi veya yapısal bir bozunma sonucunda örnek ile referans arasında bir sıcaklık farkı oluşur. Örneğin sıcaklığı ( $T_o$ ) ve referans maddesinin sıcaklığı ( $T_r$ ) arasındaki  $\Delta T$  farkı sürekli olarak kaydedilir [55,74].

## 7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada; patates, badem kabukları ve YYPE'in pirolizi ile bunların karıştırılarak birlikte pirolizi yapılmıştır. Bu amaçla öncelikle örnekler ön analiz (nem, kül, uçucu madde, sabit karbon) ve ardından holoselüloz, hemiselüloz, lignin, yağ, protein ve ekstraktif analizleri uygulanarak, hammaddelerin özellikleri belirlenmiş ve ayrıca hammaddelerin termogravimetrik analizi ile pirolitik davranışı incelenmiştir. Daha sonra statik, azot gazı ve su buharı ortamlarında biyokütle örneklerine piroliz işlemi yapılmış, piroliz sıcaklığı, azot gazı ve su buharı akış hızlarının ürün verimlerine etkisi araştırılmıştır. Sonrada YYPE'nin farklı sıcaklıklarda azot ortamında pirolizi yapılmıştır. İkinci aşamada optimum sıcaklık ve azot akış hızında, badem ve patates kabukları farklı oranlarda saf ve atık YYPE ile karıştırılarak birlikte piroliz işlemleri gerçekleştirilmiştir. Burada biyokütleyle karıştırılan polimer oranlarının ürün içeriklerine etkisi araştırılmıştır.

Piroliz ve birlikte piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR spektrumları alınmış, elementel analizi yapılarak ısıl değerleri belirlenmiştir. Daha sonra elde edilen sıvı ürünler, sütun kromatografisi ile alt fraksiyonlarına ayrılarak verimleri hesaplanmış, FT-IR spektrumları alınmış, elementel analizleri gerçekleştirilerek molar gösterimleri saptanmıştır. N-pentan alt fraksiyonlarının GC-MS spektrumları alınmıştır. Bazı katı ürün örneklerinin FT-IR spektrumları alınmış ve elementel analizleri de yapılmıştır.

### 7.1. Hammaddeye Uygulanan Analizler

Patates (*Solanum tuberosum*) patlıcangiller familyasından yer altı yumru gövdesi yenen bir yıllık otsu bitkidir. Patatesin 100 gramında karbonhidrat 17,1 g, protein 2,1g, C vitamini 20 mg kadardır. Türkiye'de patatesler; Sakarya, Kocaeli, İzmir, Ödemiş, Kayseri, Niğde, Kırklareli, Eskişehir, Kütahya, Samsun, Ordu yörelerinde yetiştirilir. Türkiye'de yıllık yaklaşık patates üretimi 44,5 Mt olmaktadır [75].

Badem (*Prunus dulcis*), gülgiller familyasından ve anayurdu Asya'nın güneybatısı olan, geniş ölçüde tohumla üretiminin yapıldığı, yeşil kabuklu bir meyve türüdür. En fazla badem üretimi yapan ülkeler sırasıyla; ABD, İspanya, İran, Fas, Suriye, İtalya, Yunanistan ve Türkiye'dir [34]. Ülkemizde bol

üretilmesi ve her iki kabuğun hiçbir şekilde değerlendirilmemesi nedeniyle çalışmamızda biyokütle örnekleri olarak; patates (*Solanum tuberosum*) kabukları ve badem (*Prunus dulcis*) kabukları seçilmiştir. Patates kabukları İzmit Kar cips fabrikasından, badem kabukları Muğla Datça yöresinden temin edilmiştir. Laboratuarda kuru ve gölgede kurutulmaya bırakılan hammaddeler, öğütülerek saklanmıştır. Deneylerde kullanılan saf YYPE, PETKİM'den atık YYPE ise Eskişehir Nur plastikten alınmıştır.

### 7.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi

Hammaddeler, "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.

### 7.1.2. Yığın yoğunluğu tayini

Hammaddenin yığın yoğunluğunun belirlenmesi için, elenmemiş örnekten hacmi ve ağırlığı bilinen küp şeklindeki kapaklı kutuya sıkıştırılmadan konulmuş, örnek ve kutu tartılarak, yığın yoğunluğu aşağıdaki formülden hesaplanmıştır [76].

$$\text{Yığın yoğunluğu} = [(g_2 - g_1)/V] \quad (7.1)$$

Burada;

$g_1$  = Boş kutunun ağırlığı, (g)

$g_2$  = Örnek ve kutunun toplam ağırlığı, (g)

$V$  = Kutunun hacmi, (cm<sup>3</sup>)

### 7.1.3. Nem miktar tayini

Sabit tartıma getirilmiş saat camına, hazırlanan örneklerden %0,2 duyarlılıkta bir miktar alınmış ve 103±2 °C a ayarlanmış etüvde bekletilmiştir. Etüve konulan örnek 2 saat arayla desikatörde soğutularak tartılmış, bu işleme iki tartım arasındaki fark %0,6 oluncaya kadar devam edilmiştir. Nem miktarı, örneğin ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır [77].

$$\text{Nem (\%)} = [(g_1 - g_2)/g_2] \times 100 \quad (7.2)$$

Burada;

$g_1$  = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

$g_2$  = Fırında kurutulduktan sonraki ağırlığı, (g)

#### 7.1.4. Kül miktar tayini

Boş bir porselen kroze ve kapağı 600 °C'deki fırına konulmuş, fırından çıkartıldıktan sonra desikatörde soğutulmuş ve iki tartım arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar bu işlem tekrarlanmıştır. Daha önceden öğütülerek hazırlanan hammaddeden, ~ 2 g tartılmış ve sabit tartıma getirilmiş kroze konulmuş ve üzeri örtülerek tartılmıştır. Daha sonra örnek, sıcaklığı 100-105 °C'ye ayarlanmış bir etüvde kurutulmuştur. Bir saat sonra etüvden çıkartılan krozenin kapağı kapatılarak, desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır. Bu işleme iki tartım arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar devam edilmiştir. Soğutma ve tartım işlemi sırasında krozenin ve hammaddenin, havanın nemini absorplamamasına dikkat edilmiştir. Kroze ve kapağı ile hammaddenin beraber tartımından kroze+kapak ağırlığı çıkartılarak etüvdeki kuru örnek ağırlığı bulunmuştur.

Kroze içindeki örnek, krozenin kapağı açık olarak tüm karbon giderilinceye kadar fırında yakılmıştır. Fırın sıcaklığı 580-600 °C arasında tutulmuş ve örneğin alev almasını önlemek için yavaş olarak ısıtma işlemi yapılmıştır. Yakma işleminden sonra fırından çıkartılan krozenin kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğuması sağlanmış, bu işlem yarım saat ara ile iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar tekrarlanmıştır. Kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır [78].

$$\text{Kül}(\%) = (g_1/g_2) \times 100 \quad (7.3)$$

Bu eşitlikte;

$g_1$  = Kül ağırlığı, (g)

$g_2$  = Fırındaki kuru örneğin ağırlığı, (g)

#### 7.1.5. Uçucu madde miktar tayini

Sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş örnekten 0,1 mg duyarlılıkta ~ 1 g tartılmıştır. Kroze kapağı ile örtülerek 950±20°C deki fırına konulmuş ve örneğin yanmamasına dikkat edilmiştir. Kroze fırında tam 7 dakika bekletildikten sonra, fırından çıkarılarak desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır [79].

$$\text{Uçucu madde miktarı} (\%) = [(g_1 - g_2)/g_1] - M \times 100 \quad (7.4)$$

Burada;

$g_1$  = Kullanılan örneğin ağırlığı, (g)

$g_2$  = Örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı, (g)

M = Kullanılan örneğin nem yüzdesi

#### 7.1.6. Holoselüloz miktar tayini

Öğütülmüş örnekten 0,001 g duyarlılıkta 3 gram tartılmış, 200 mL 0,255 N  $H_2SO_4$  çözeltisi ile kaynatılmış, daha sonra süzölmüştür. Süzgeç kağıdı saf su ile yıkanmış ve bu 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  $H_2SO_4$  ile yıkanmış ve etanol ile susuzlaştırılmıştır. Süzgeç kağıdında kalan kısım daha önce sabit tartıma getirilmiş yakma kapsülüne alınmış ve  $103 \pm 2$  °C sıcaklıkta etüvde iki tartım arasındaki fark 0,001 g oluncaya kadar tutulmuştur. Etüvde kurutma işleminden sonra  $550 \pm 15$  °C'de kapsül sabit tartıma gelinceye kadar yakma işlemine devam edilmiş ve holoselüloz miktarı ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır [80].

$$\text{Holoselüloz miktarı (\%)} = [(g_1 - g_2)/g_0] \times 100 \quad (7.5)$$

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)

#### 7.1.7. Yağ miktar tayini

Öğütülmüş örnekten 10 g tartılarak, kartuş 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 [81].

$$\text{Yağ miktarı} = (m_1 \times 100) / m_0 \quad (7.6)$$

Eşitlikte;

$m_1$  = Çözücüden uzaklaştırılmış yağ miktarı

$m_0$  = Örneğin başlangıçtaki ağırlığı

### 7.1.8. 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 bekletilmiş ve daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulmuştur. Hassas terazide tartılmış ( $G_1, g$ ) ve ekstraktiflerin miktarı aşağıdaki formülden hesaplanmıştır [82].

$$W_1 (\text{ağ.}\%) = \frac{G_0 - G_1}{G_0} * \%100 \quad (7.7)$$

### 7.1.9. 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  $\text{Na}^+$  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 [82].

$$W_2 (\text{ağ.}\%) = \frac{G_1 - G_2}{G_0} * \%100 \quad (7.8)$$

### 7.1.10. Lignin miktar tayini

Nem oranı ve ekstraktifleri belirlenmiş örnekten 1 gram alınarak, ağırlığı sabit tartıma getirilmiş bir behere konulmuş ve hassas terazide tartılmıştır ( $G_3, g$ ). Örnek içerisine %72'lik 30 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi ilave edilerek 8-15°C'de 24 saat bekletilmiştir. Daha sonra 500 mL'lik bir balona konularak üzerine 300 mL saf su ilave edilmiş ve bir geri soğutucu altında bir saat boyunca bir ısıtıcıda kaynatılmıştır. Soğutulduktan sonra süzölmüş ve saf su ile sülfat iyonu kalmayınca kadar yıkanmıştır. Önce açık havada sonra da sabit tartıma gelinceye kadar 105-110 °C olan bir etüvde kurutulmuştur. Daha sonra oda sıcaklığına kadar bir desikatörde soğutulmuş ve hassas terazide tartılarak ( $G_4, g$ )



lignin miktarı aşağıdaki formülle hesaplanmıştır [82].

$$W_3 \text{ (ağ.\%)} = \frac{G_4(1-W_1)}{G_3} \quad (7.9)$$

#### 7.1.11. Protein miktar tayini

Örnek 0,1-1 gram arasında hassas terazide tartılmış ve yakma tüpüne yerleştirilmiştir. Üzerine bir spatül  $\text{CuSO}_4$ , 10 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve 1-2 damla  $\text{H}_2\text{O}_2$  ilave edilmiş, 410 °C'de 2 saat boyunca yakılmıştır. Yakma işlemi bittikten sonra soğuması için beklenmiş ve hızlı distilasyon işlemine geçilmiştir. Bir beher içerisine 20 mL indikatörleri (brom kresol ve metil kırmızısı) içeren borik asit (%1-4) çözeltisi konularak cihaza 100 mL distile su ve 50 mL NaOH beslenmiştir. Beherde toplanan amonyum 0,1 N HCl ile titre edilmiş ve protein miktarı aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır [83].

$$\% \text{Protein} = \frac{(V_s N_s - V_b N_s) * \%100}{G_o} \quad (7.10)$$

Burada;

$V_s$ : Titre edilen asitin hacmi (mL)

$N_s$ : Titre edilen asitin normalitesi

$V_b$ : Kör numune için gerekli asit miktarı (mL)

$F_b$ : Protein faktörü (6,25)

$G_o$  = Örnek ağırlığı (g)

#### 7.1.12. Nişasta miktar tayini

Analitik terazide tartılan 1 g kadar örnek üzerine %5'lik alkollü KOH çözeltisinden 5 ml konarak hamur yapılır. 50 ml daha alkollü KOH'den ilave edip su banyosunda 15 dk ısıtılır. Soğuduktan sonra Büchner hunisi üzerine konan süzgeç kağıdından süzülür. Böylece örnek ve yağ süzüntüye alınarak ortamdan uzaklaştırılır. Kalıntı iki kez alkollü KOH çözeltisi ile 25 ml olmak üzere iki kez yıkanır. Süzüntüye 25 ml %80'lik alkol konarak tekrar süzgeç kağıdından süzülür. Kalıntı I ve II birleştirilir. 25ml %0,7'lik sulu KOH çözeltisi ilave edilerek çöken nişasta sıcak su banyosunda 30 dakika bekletilerek pelteleştirilir. Soğutulmadan 250 ml balonjojeye alınıp soğutulur. Sonra su ile 250 ml tamamlanır. Buradan 25 ml pipetle alınan çözelti santrifüj tüpüne konur. Fenolftalein belirtecine karşı

%5'lik asetat çözeltisinden katılır. Bir cam bagetle kalıntı parçalanır. Üzerine 25 ml %80'lik alkol katılıp önceden tartımı alınan Goosch krozesinden süzülür. Kurutulduktan sonra tartım yapılır. Nişasta aşağıdaki formülden hesaplanır [84].

$$\%Nişasta = \frac{g_1 - g_2}{g_0} \times 100 \quad (7.11)$$

Eşitlikte;

$g_0$  = Örneğin ağırlığı, (g)

$g_1$  = Boş Kroze, (g)

$g_2$  = Kroze + Kalıntı, (g)

### 7.1.13. Hammaddenin termogravimetrik analizi

Hammaddenin termogravimetrik analizi Linseis Thermowaage L 81 cihazı kullanılmıştır. Termogravimetrik analiz ile hammaddenin içerdiği nem, kül ve uçucu madde miktarları belirlenmiştir.

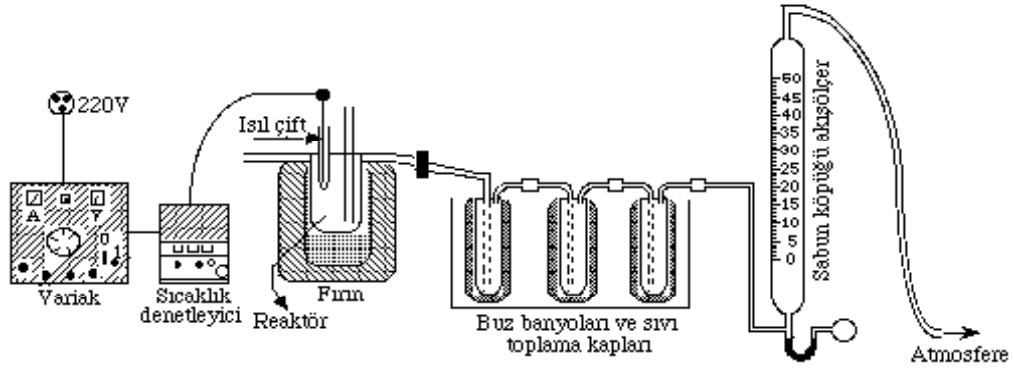
### 7.1.14. Hammaddenin elementel analizi

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

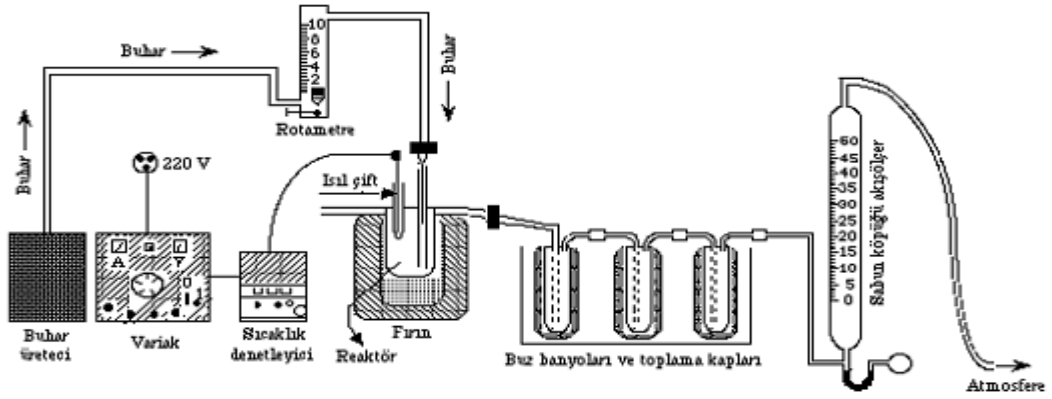
### 7.1.15. Piroliz Deneyleri

Şekil 7.1 ve 7.2'de görüldüğü gibi hammaddenin pirolizinde modifiye edilmiş sabit yataklı Heinze reaktör kullanılmıştır. Piroliz işlemleri, 316 paslanmaz çelikten yapılmış 400 cm<sup>3</sup> hacmindeki reaktör ve bu reaktörü çevreleyen 2000 watt ısıtıcı rezistanslı, asbest ile izole edilmiş fırında gerçekleştirilmiştir.

Deney süresince reaktör sıcaklığının denetlenebilmesi amacıyla, fırının üst tarafından sisteme ısı-çift yerleştirilmiştir. Isıl çiftten alınan sıcaklık ölçüm değerleri denetleme panelinde bulunan sayısal göstergeler ile izlenmiştir. Deney sistemindeki tüm bağlantılar konik sızdırmaz bağlantı elemanları olup, sürükleyici gaz boru hattında FT-37 hidrolik çelik çekme boru kullanılmıştır. Reaktöre girmeden hemen önce akış hızının tam olarak ayarlanabilmesi için 316 paslanmaz çelik Swagelok iğne vana kullanılmıştır.



Şekil 7.1. Piroliz deney düzeneği



Şekil 7.2. Su buharı ile piroliz işlemlerinde kullanılan deney düzeneği

Deneye başlamadan önce sürükleyici gaz akış hızı rotametre ile su buhar akış hızı buhar üreticisinde bulunan kademeler ile ayarlanmıştır. Örneklerinden 10 g tartılarak, sabit yataklı reaktöre yerleştirilmiştir. Piroliz düzeneğinin diğer birimleri ile gerekli bağlantılar yapılmıştır. Deneylerde, denetleme panelinden istenen sıcaklık ve ısıtma hızına göre sisteme uygulanacak voltaj ayarlanarak deney süresince, piroliz sıcaklığı istenen değere geldikten sonra, tepkimenin tamamlanması için yarım saat daha bu sıcaklıkta beklenilmiş, gaz çıkışının olmadığı gözlemlendikten sonra deneye son verilmiştir.

Piroliz işlemi sonunda, sıvı toplama kaplarına birikmiş olan sıvı ürün (katran)-su karışımı, diklorometan ile yıkanarak alınmış ve su ayrılarak, miktarı belirlenmiştir. Sıvı ürün (katran) ise,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dan geçirildikten sonra döner buharlaştırıcıda çözücüsünden kurtarılmış ve verimi saptanmıştır. Reaktörde kalan katı ürün (char), doğrudan tartılarak verimi bulunmuştur. Gaz ürün verimi ise,

toplam kütle denkliğinden hesaplanmıştır. Her deneyin sonucu kuru külsüz bazda ve en az üç deney sonucunun ortalaması olarak verilmiştir.

## **7.2. Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu**

Piroliz sıvı ürününün içerdiği hidrokarbonları (alkanlar, alkenler, dallanmış alkenler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar) ve polar bileşikleri ayırabilmek amacıyla sütun kromatografisi uygulanmıştır. 70-230 Mesh parçacık boyutundaki silikajel 600°C de 8 saat aktive edilmiş ve işlem sonunda üzeri alüminyum folyo ile kapatılarak etüvde bekletilmiştir. Kromatografi için 100 cm uzunluğunda ve 1,5 cm iç çapındaki bir sütun kullanılmış, sütunun en altına cam yünü ve onun üzerine (sütunun %2/3ü kadar) aktive edilmiş silikajel doldurulmuştur.

Sütun kromatografisi ile fraksiyonlama işleminden önce, hammaddeden elde edilen sıvı üründen yaklaşık bir gram tartılmış ve 50 mL n-pentanda bir gece bekletilmiştir. n-Pentanda çözünmeyen kısım ayrıldıktan sonra, çözünenlerin içerdiği çözücü döner buharlaştırıcıda uçurularak, kalan kısım tartılmış ve n-pentanda çözünenlerin verimi hesaplanmıştır. Daha sonra bir miktar aktive edilmiş silikajel ile hamur haline getirilmiş ve önceden hazırlanan sütunun üst kısmına konulmuştur. Bu fraksiyonlama işleminde sırasıyla yaklaşık 200'er mL pentan, toluen ve metanol kullanılmıştır. Sütundan önce alifatik hidrokarbonlar, sonra aromatik hidrokarbonlar ve en son olarak da polar bileşikler alınmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen sıvı ürünün FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumları alınmış, elementel analizi yapılmış ve ısı değeri belirlenmiştir. Daha sonra sıvı ürünün n-pentanda çözünenlerinin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması sonucu elde edilen bu alt fraksiyonların önce elementel analizleri yapılarak ısı değerleri, sonra FT-IR spektrumları alınarak fonksiyonel grupları belirlenmiştir. Ayrıca n-pentan alt fraksiyonunun gaz kromatogramı alınmış ve hidrokarbon dağılımı saptanmıştır.

### **7.2.1. Piroliz sıvı ürünlerinin ve alt fraksiyonlarının elementel analizi**

Sıvı ürünün içerdiği azot, karbon, hidrojen ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz, Carlo Erba EA 1108 cihazında gerçekleştirilmiştir.

### **7.2.2. Piroliz sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının <sup>1</sup>H-NMR spektrumları**

Deneyle sonucunda elde edilen sıvı ürünün farklı kimyasal yapılarının belirlenmesi amacıyla <sup>1</sup>H NMR spektrumu Anadolu Üniversitesi, BİBAM laboratuvarında Jeol EX90A FT-NMR Spektrometre cihazında, iç standart olarak TMS ve çözücü olarak dötorokloroform kullanılarak alınmıştır.

### **7.2.3. Piroliz sıvı ürün ve alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları**

Sütun kromatografisi alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları, Jasco FT-IR-300 E Model Fourier Transform Infrared Spectrometer (Japonya) ve Bruker marka Tensor 27 model FT-IR cihazlarından alınmıştır.

### **7.2.4. Gaz kromatogramları**

Piroliz sıvı ürünlerinin n-pentan alt fraksiyonlarına HP (Hewlett Packard) 6890 model gaz kromatograf, sürükleyici gaz olarak helyum, ince film kaplı (30 m \*0,25 µm iç çapı; 0,25 mm film kalınlığında) HP-5 ve HP-ULTRA 1 (50 m \*0,32 mm; 0,52 mm film kalınlığında) kapiler kolonlar (Hewlett Packard, USA), veri toplayıcı ünite, bilgisayar ve yazıcı kullanılarak yapılmıştır.

## 8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR DAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu bölümde öncelikle deneysel çalışmalarda kullanılan badem ve patates kabuklarının ısı değerleri; kısa, yapı ve elementel analiz sonuçları ile atık plastik olarak seçilen YYPE'in nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon değerleri verilmiştir. Daha sonra sabit yataklı piroliz reaktöründe farklı piroliz koşullarında gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlar çizelgeler ve şekiller halinde gösterilmiştir. Sonrada piroliz ve birlikte piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürün ve bazı katı ürünlere uygulanan spektroskopik ve kromatografik analiz sonuçları da şekil ve çizelgeler halinde verilmiştir.

### 8.1. Hammaddenin Özellikleri

Hammaddelerin kısa analiz sonuçları Çizelge 8.1 ve 8.2' de, TGA ile elde edilen sonuçlar Çizelge 8.3'de verilmiştir.

**Çizelge 8.1.** Patates ve badem kabuklarının kısa analiz sonuçları

Analiz	Yöntem	Patates Kabukları %Ağırlık	Badem Kabukları %Ağırlık
Nem	ASTMD 2016-74	10,74	8,80
Kül	ASTMD-1102-84	9,69	1,34
Uçucu Madde	ASTME 897-8	70,11	72
Sabit C	Hesaplama*	9,46	17,63

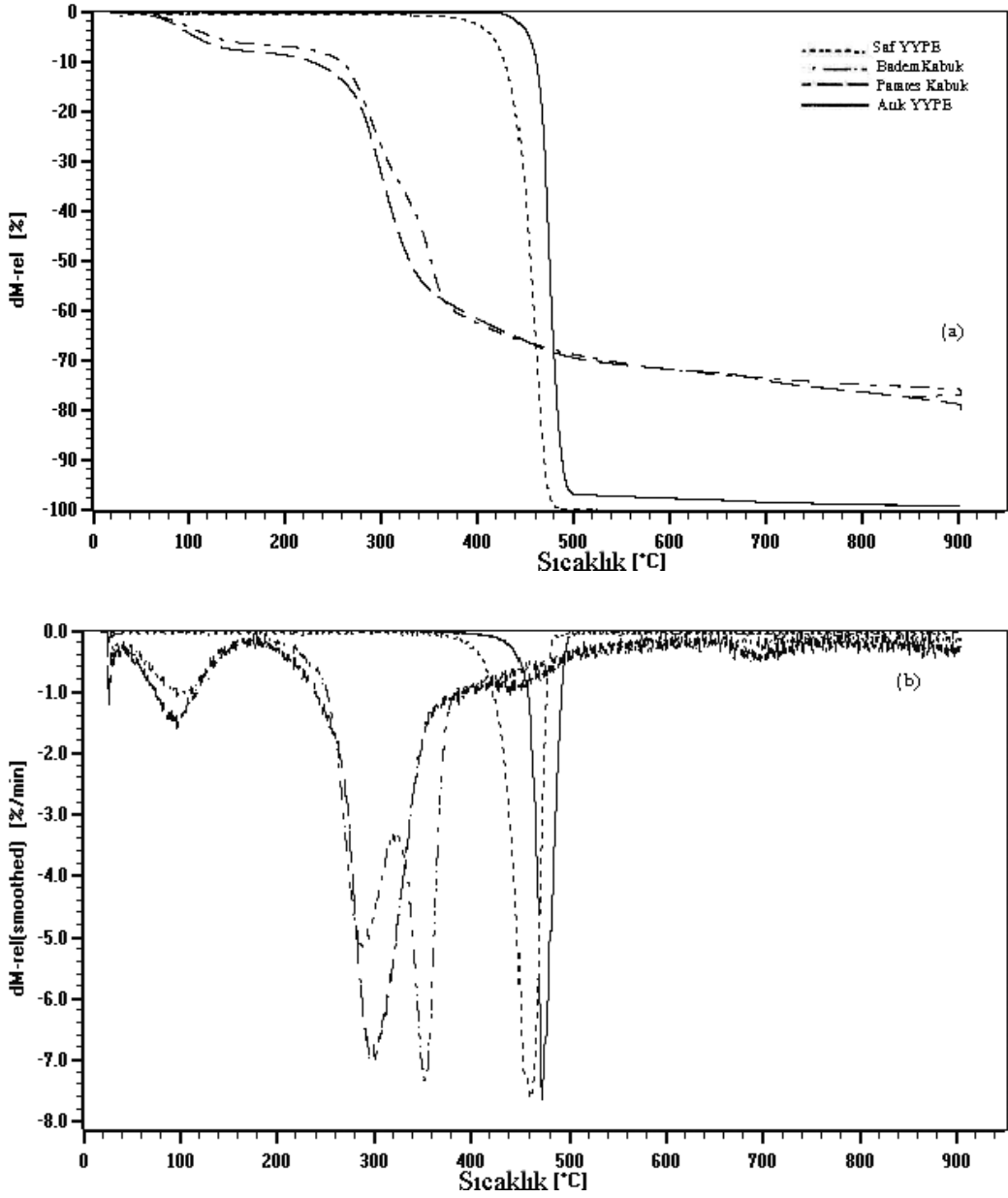
\*Sabit C = 100 – (Nem+ Kül+ Uçucu madde)

**Çizelge 8.2.** YYPE'nin kısa analiz sonuçları

Analiz (alındığı gibi)	Saf YYPE %Ağırlık	Yöntem	Atık YYPE %Ağırlık
Nem	0,37	ASTMD 2016-74	0,69
Kül	0,17	ASTMD-1102-84	0,26
Uçucu Madde	99,57	ASTME 897-8	99,05

**Çizelge 8.3.** Hammaddelere uygulanan TGA analiz sonuçları

TGA	Patates Kabuğu %Ağırlık	Badem Kabuğu %Ağırlık	Saf YYPE %Ağırlık	Atık YYPE %Ağırlık
Nem	7,14	7,12	-	-
Uçucu Madde	70,19	67,75	99,99	100
Sabit Karbon+Atık	22,67	25,13	-	-



Şekil 8.1. Patates, badem kabukları, saf ve atık YYPE'in (a) TGA termogramları (b) DTG eğrileri

Şekil 8.1'de görüldüğü gibi patates kabuklarının ısı bozunması 220 °C de başlamıştır. 293 °C ve 443 °C lerde iki maksimum bozunma sıcaklığı vermiş ve 700 °C'de sona ermiştir. Badem kabukları 200 °C'de ısı olarak bozunmakta 650 °C'de sona ermektedir. 286,2 °C, 332,1 °C ve 349,4 °C de üç maksimum sıcaklık vermiştir. Saf YYPE'nin bozunma sıcaklığı 420-500 °C arasındadır. 470 °C maksimum bozunma sıcaklığıdır. Atık YYPE'de ise ısı bozunma 400 °C'de başlayıp 500 °C'de bitmekte 458 °C'de maksimum vermektedir.

Hammaddelere uygulanan yapı analiz sonuçları Çizelge 8.4'de, elementel

analiz ve ısıl değer sonuçları ise Çizelge 8.5’de verilmiştir.

**Çizelge 8.4.** Patates ve badem kabuklarının yapı analiz sonuçları

Analiz (Kuru Külsüz Baz)	Yöntem	Patates Kabuğu %Ağırlık	Badem Kabuğu %Ağırlık
Holoseülüz	TS 4431	59,78	56,25
Yağ	TS 769	0,105 <sup>a</sup>	8,50
Toplam Azot	ASTM E-258-67	0,65	0,242
Protein	ASTM E-258-67	4,025 <sup>a</sup>	1,51
Ekstraktifler	[85]	19,50 <sup>b</sup>	12,92
Hemiselüloz	[85]	13,12 <sup>b</sup>	24,37
Selüloz	Farktan	46,66 <sup>a</sup>	31,88
Lignin	[85]	0,80 <sup>b</sup>	28,50
Nişasta	TS 6812	14,28	-
Yığın Yoğunluğu (kg/m <sup>3</sup> )	ASTM E 873-82	250	730

<sup>a</sup>: Alındığı gibi <sup>b</sup>: Kuru temelde

**Çizelge 8.5.** Patates, badem kabukları ve YYPE’nin elementel analiz ve ısıl değer sonuçları

Bileşen	Patates Kabukları (%)	Badem Kabukları (%)	YYPE (%)
C	79,77	50,2	86,21
H	6,86	5,76	13,79
N	2,88	0,18	-
O (Farktan)	10,49	43,90	-
H/C	1,03	0,73	1,92
O/C	1,58	0,66	-
Molar Gösterim	CH <sub>1,03</sub> N <sub>0,031</sub> O <sub>1,58</sub>	CH <sub>0,73</sub> N <sub>0,003</sub> O <sub>0,66</sub>	CH <sub>1,92</sub>
Isıl Değer (MJ/kg)	34,99	17,29	49,06

Patates, badem kabukları ve YYPE’in ısıl değerleri sırasıyla Dulong formülü kullanılarak 34,99; 14,88 ve 49,06 MJ/kg olarak bulunmuştur. Dulong Formülü:

$$Q_{GCV} \text{ (MJ/kg )} = 33,83C + 144,30(H - O/8) \quad (8.1)$$

Burada C, H ve O sırasıyla karbon, hidrojen ve oksijenin kütle kesirleridir.



## 8.2. Piroliz Çalışmalarından Elde Edilen Sonuçlar

Deneysel çalışmalarda, piroliz sıcaklığı, sürükleyici gaz (N<sub>2</sub>) ve su buharı akış hızları gibi piroliz parametreleri ile polimer biyokütle oranının piroliz ürün verimlerine ve özelliklerine olan etkisi incelenmiştir.

Yapılan çalışmaların ilk aşamasında badem ve patates kabuklarına sabit yatak reaktörde, yavaş piroliz koşullarında, statik, sürükleyici gaz ve su buharı ortamlarında piroliz işlemi uygulanmıştır. Daha sonra YYPE'in farklı sürükleyici gaz ortamlarında, farklı sıcaklıklarda pirolizi gerçekleştirilmiştir. Deneylerin ikinci aşamasında ilk grup çalışmalardan elde edilen sonuçlardan yararlanılarak, birlikte piroliz deneylerine geçilmiş, farklı biyokütle ve polimer oranlarında deneyler yapılmıştır. Biyokütlelerin pirolizinden elde edilen sıvı ürün verimleri, biyokütle polimer deneylerinden elde edilenler ile karşılaştırılmıştır. Ortalama partikül boyutundaki patates ve badem kabukları ile, 5 °C/dk yavaş ısıtma hızında statik ortamda, 400, 450, 500, 550, 600, 700 °C sıcaklıklarda yapılan deney sonuçları Çizelge 8.6 ve 8.7'de verilmiştir.

Deneysel sonuçlara bakıldığında piroliz sıcaklığının artmasıyla katı ürün verimleri azalmış, gaz ürün verimleri ise artmıştır. En yüksek sıvı ürün verimlerine patates kabuklarında 550°C'de %24,77 ile badem kabuklarında 600 °C de %24,23 değeri ile ulaşılmıştır. Reaksiyonların tümünde açığa çıkan su miktarında fazla bir değişiklik gözlenmemiştir.

**Çizelge 8.6.** Patates kabuklarının statik ortamda piroliz deney sonuçları

Sıcaklık( °C)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	25,96	21,36	22,95	29,73
450	24,75	23,25	22,80	29,2
500	20,78	24,34	23,46	31,42
550	20,47	24,77	22,91	31,85
600	20,25	22,72	22,95	34,08
700	19,21	18,60	22,91	39,28

**Çizelge 8.7.** Badem kabuklarının statik ortamda piroliz deney sonuçları

Sıcaklık (°C)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	31,41	18,93	4,68	44,99
450	31,34	19,30	4,68	44,69
500	30,62	22,31	4,68	42,40
550	29,90	23,45	4,68	42,40
600	29,84	24,23	4,68	41,26
800	28,12	19,96	4,68	48,365

Patates kabuklarının ( $D_p=0,81\text{mm}$ ) 500 °C, badem kabuklarının ( $D_p=1,68\text{mm}$ ), 600 °C piroliz sıcaklıklarında 5 °C/dk ısıtma hızında 50, 100, 200, 400  $\text{cm}^3/\text{dk}$  azot ( $\text{N}_2$ ) akış hızlarında yapılan deney sonuçları Çizelge 8.8 ve 8.9'da verilmiştir.

**Çizelge 8.8.** Patates kabuklarının farklı azot ( $\text{N}_2$ ) akış hızlarında elde edilen piroliz deney sonuçları

Azot Akış Hızı ( $\text{cm}^3/\text{dk}$ )	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
50	19,46	25,78	17,90	36,86
100	19,47	25,83	16,61	38,09
200	19,24	27,11	19,74	33,91
400	21,00	23,29	11,64	43,64

**Çizelge 8.9.** Badem kabuklarının farklı azot ( $\text{N}_2$ ) akış hızlarında elde edilen piroliz deney sonuçları

Azot Akış Hızı ( $\text{cm}^3/\text{dk}$ )	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
50	26,56	25,28	19,14	29,02
100	27,06	26,54	18,03	28,37
200	26,84	27,25	19,14	26,77
400	28,23	21,12	18,03	32,63

Biyokütle pirolizinde sürükleyici gaz kullanmak, oluşan hidrokarbon buharlarının uzaklaştırılmasını kolaylaştıracağından, ikincil reaksiyonlar bir noktaya kadar önlenerek, sıvı ürün verimlerinde bir miktar artışa neden olur.

Patates kabuklarında 200  $\text{cm}^3/\text{dk}$  sürükleyici gaz akış hızında, sıvı ürün

veriminde, statik ortamdakine göre %9,45 badem kabuklarında %12,50'lik bir artış gözlenmiştir.

Patates kabuklarının 550 °C ve badem kabuklarının 600 °C piroliz sıcaklıklarında 0,6;1,3;2,7 cm/s su buharı akış hızlarındaki deney sonuçları Çizelge 8.10 ve 8.11' de verilmiştir.

**Çizelge 8.10.** Patates kabuklarının su buharı ortamındaki deney sonuçları

H <sub>2</sub> O akış hızı (cm/s)	Sıvı ürün Verimi (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Su ve Gaz ürün Verimi (%)
0,6	38,24	12,58	49,18
1,3	41,09	11,26	47,65
2,7	37,07	9,19	53,74

**Çizelge 8.11.** Badem kabukları su buharı ortamındaki deney sonuçları

H <sub>2</sub> O akış hızı (cm/s)	Sıvı ürün Verimi (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Su ve gaz ürün Verimi (%)
0,6	30,44	16,99	52,57
1,3	33,05	15,54	51,41
2,7	29,61	14,66	55,73

En yüksek sıvı ürün verimlerine 1,3 cm/s su buharı akış hızında patates kabuklarında %41,09, badem kabuklarında %33,05 ile ulaşılmıştır. Statik ortama göre patates kabukları sıvı ürün verimlerindeki artış %65,89, badem kabuklarında %35,85 olmuştur.

Optimum azot akış hızının belirlenmesi amacıyla YYPE'nin 450 °C piroliz sıcaklığında, 5 °C/dk ısıtma hızında 100, 200, 400, 800 cm<sup>3</sup>/dk azot (N<sub>2</sub>) akış hızlarında yapılan deney sonuçları Çizelge 8.12'de verilmiştir.

**Çizelge 8.12.** Saf YYPE'nin farklı azot (N<sub>2</sub>) akış hızlarında piroliz deney sonuçları

Azot Akış Hızı (cm <sup>3</sup> /dk)	Sıvı ürün Verimi (%)	Katı Ürün Verimi (%)	Oluşan su verimi (%)	Gaz ürün Verimi (%)
100	35,30		-	64,70
200	45,80		-	54,20
400	48,30		-	51,70
800	36,40	-	-	63,60

En yüksek sıvı ürün verimine 400 cm<sup>3</sup>/dk azot akış hızında ulaşılmış ve YYPE'in farklı sıcaklıklardaki pirolizinde ve biyokütle polimer karışımlarının birlikte pirolizinde bu azot akış hızı seçilmiştir.

Saf YYPE'nin pirolizi 5 °C/dk yavaş ısıtma hızında 400 cm<sup>3</sup>/dk azot (N<sub>2</sub>) akış hızında; 400, 420, 450, 470, 500, 550 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiş deney sonuçları Çizelge 8.13'de verilmiştir.

Sabit azot akış hızında sıvı oluşumu sıcaklık artışı ile önce artmış ve bir maksimumdan sonra azalmıştır. En yüksek sıvı ürün verimine %56 değeri ile 500 °C piroliz sıcaklığında ulaşılmıştır.

Saf YYPE ve patates kabukları 1/0; 1/1; 1/2; 2/1; 0/1 oranlarında karıştırılarak 400cm<sup>3</sup>/dk azot akış hızında ve 500 °C optimum sıcaklıkta birlikte pirolizleri gerçekleştirilmiş ve deney sonuçları Çizelge 8.14'de verilmiştir.

**Çizelge 8.13.** Saf YYPE'nin farklı sıcaklıklardaki piroliz deney sonuçları

Sıcaklık (°C)	Katı ürün verimi (%)	Sıvı ürün verimi (%)	Su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
400	-	41,40	-	58,60
420	-	42,00	-	58,00
450	-	48,30	-	51,70
470	-	54,20	-	45,80
500	-	56,00	-	44,00
550	-	47,75	-	52,25

**Çizelge 8.14.** Saf YYPE ve patates kabuğunun birlikte piroliz deney sonuçları

Saf YYPE /Patates Kabuk	Katı ürün verimi(%)	Sıvı ürün verimi(%)	Su verimi (%)	Gaz ürün verimi (%)
1/0	-	56,00	-	44,00
1/1	15,08	38,56	25,14	21,20
1/2	18,52	32,63	23,15	25,70
2/1	9,16	46,73	14,66	29,45
0/1	21,00	23,29	11,64	43,64

Saf YYPE ve badem kabukları 1/0; 1/1; 1/2; 2/1; 0/1 oranlarında karıştırılarak 400cm<sup>3</sup>/dk azot akış hızında ve 500 °C optimum sıcaklıkta birlikte

pirolizleri gerçekleştirilmiş ve deney sonuçları Çizelge 8.15’de verilmiştir.

**Çizelge 8.15.** Saf YYPE ve badem kabuğunun birlikte piroliz deney sonuçları

Saf YYPE /Badem Kabuk	Katı ürün Verimi(%)	Sıvı ürün Verimi(%)	Su Verimi (%)	Gaz ürün Verimi (%)
1/0	-	56,00	-	44,00
1/1	15,58	41,39	10,01	33,02
1/2	20,04	37,93	13,88	28,16
2/1	9,25	50,88	15,42	24,45
0/1	28,23	21,12	18,03	32,63

Atık YYPE ve patates kabukları 1/0; 1/1; 1/2; 2/1; 0/1 oranlarında karıştırılarak 400cm<sup>3</sup>/dk azot akış hızında ve 500 °C optimum sıcaklıkta birlikte pirolizi gerçekleştirilmiş ve deney sonuçları Çizelge 8.16’da verilmiştir.

**Çizelge 8.16.** Atık YYPE ve patates kabuğunun birlikte piroliz deney sonuçları

Atık YYPE /Patates Kabuk	Katı ürün Verimi(%)	Sıvı ürün Verimi(%)	Su Verimi (%)	Gaz ürün Verimi (%)
1/0	-	54,46	-	45,54
1/1	11,37	36,51	25,27	26,85
1/2	8,13	31,05	15,48	45,34
2/1	9,24	45,44	12,23	33,09
0/1	21,00	23,29	11,64	43,64

Atık YYPE ve badem kabukları 1/0; 1/1; 1/2; 2/1; 0/1 oranlarında karıştırılarak 400cm<sup>3</sup>/dk azot akış hızında ve 500 °C optimum sıcaklıkta birlikte pirolizi gerçekleştirilmiş ve deney sonuçları Çizelge 8.17’de verilmiştir.

**Çizelge 8.17.** Atık YYPE ve badem kabuğunun birlikte piroliz deney sonuçları

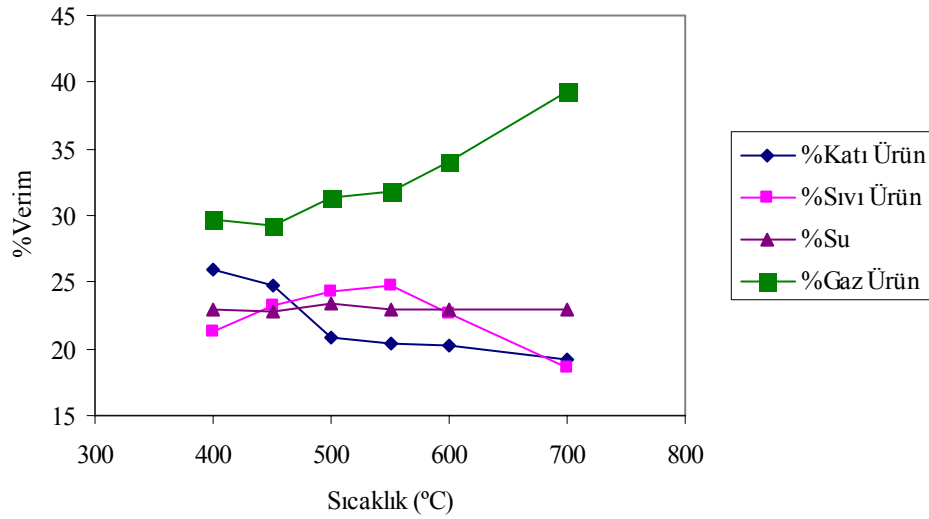
Atık YYPE /Patates Kabuk	Katı ürün Verimi(%)	Sıvı ürün Verimi(%)	Su Verimi (%)	Gaz ürün Verimi (%)
1/0	-	54,46	-	45,54
1/1	14,54	35,44	22,36	27,66
1/2	8,52	31,05	15,48	44,95
2/1	9,24	45,43	18,47	26,86
0/1	28,23	21,12	18,03	32,63

Birlikte piroliz deney sonuçları incelendiğinde YYPE ve biyokütle örneklerinin birlikte pirolizini gerçekleştirdiğimiz deneylerde polimer/biyokütle oranının ürün verimleri üzerine büyük etkiye sahip olduğu görüldü. Badem kabuğu-YYPE ve patates kabuğu-YYPE karışımlarında YYPE nin oranı arttığı zaman sıvı ürün verimlerinde lineer artış gözlemlendi.

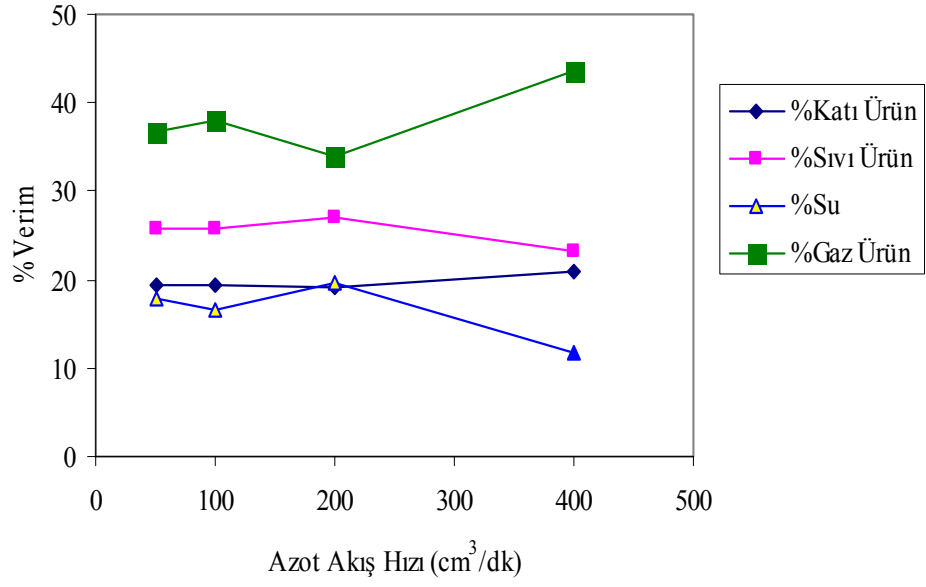
En yüksek sıvı ürün verimlerine; 2:1 polimer:biyokütle karışımında, patates kabuklarında %46,73; badem kabuklarında %50,88 değerleri ile ulaşılmıştır. Polimer karıştırılmadan önce aynı koşullarda pirolizi gerçekleştirilen patates kabuklarının sıvı ürün veriminde %50,16 lık; badem kabuğunun sıvı ürün veriminde ise %58,49 luk artış sağlanmıştır.

Birlikte piroliz sırasında patates ve badem kabukları-YYPE arasında katran oluşumu için fark edilebilir bir sinerjik etki gözlemlenmiştir.

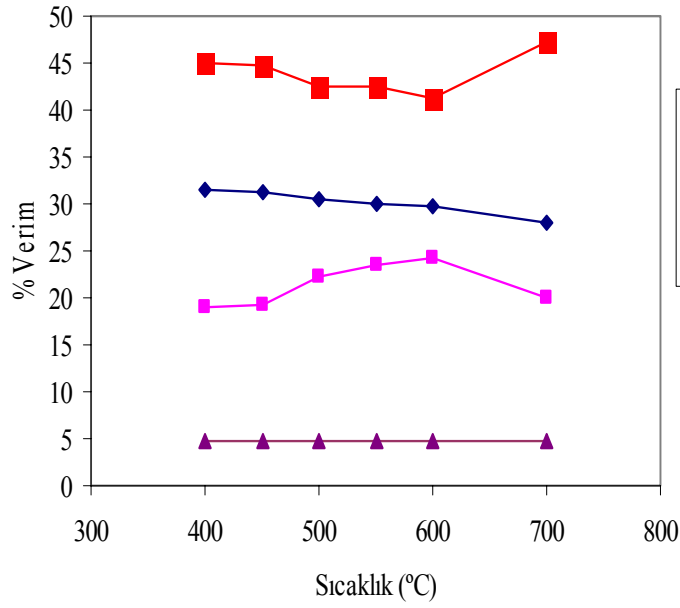
Yavaş ısıtma hızında yapılan piroliz ve birlikte piroliz deney sonuçlarından elde edilen verimlerin grafiksel gösterimi Şekil 8.2-8.18’de verilmiştir.



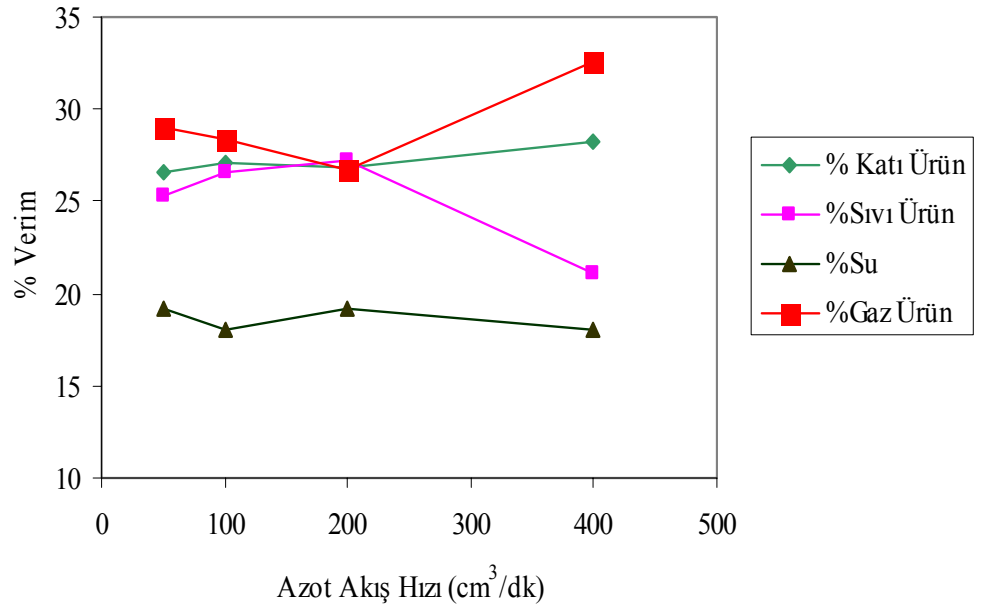
Şekil 8.2.Patates kabuklarının statik ortamda piroliz deney sonuçları



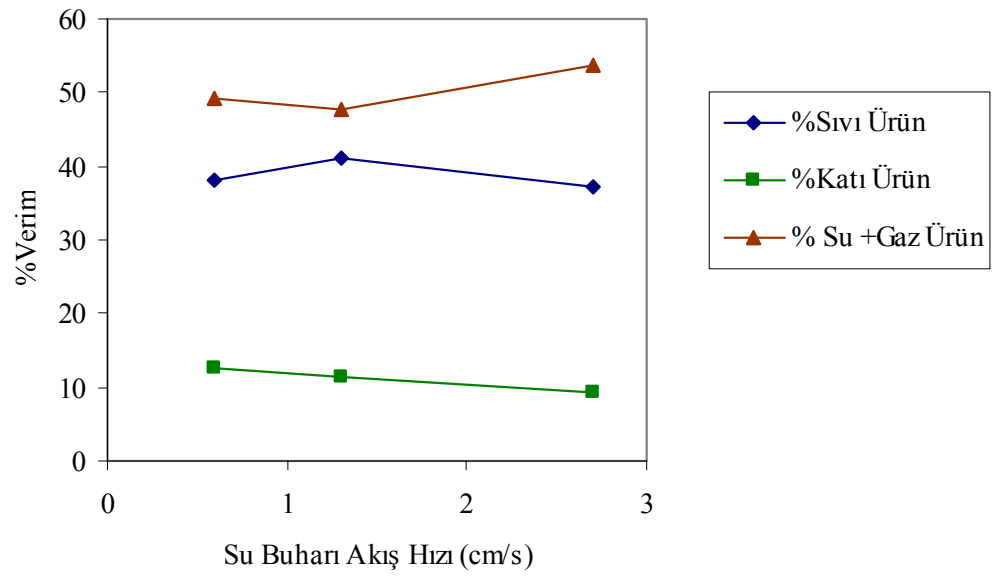
Şekil 8.3. Patates kabuklarının azot (N<sub>2</sub>) akış hızlarındaki piroliz deney sonuçları



Şekil 8.4. Badem kabuklarının statik ortamda piroliz deney sonuçları

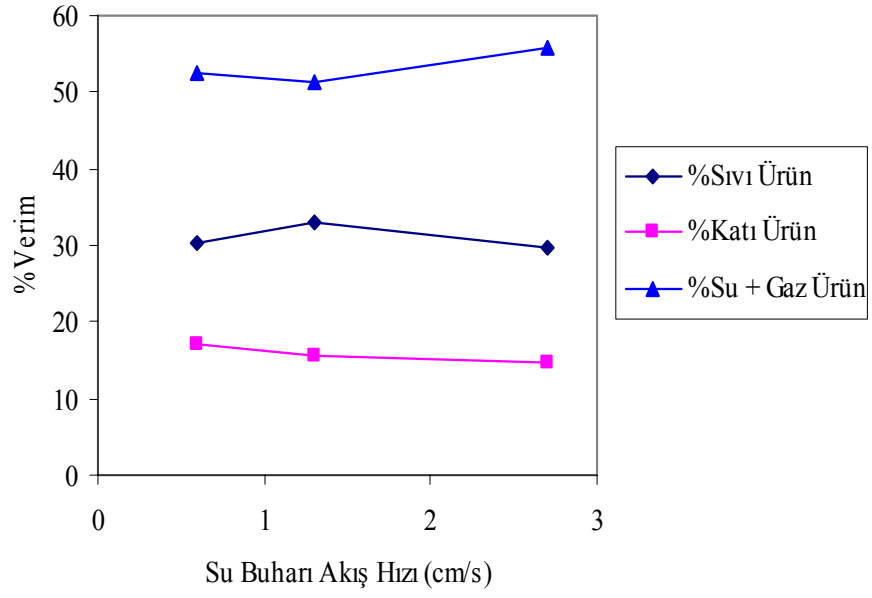


Şekil 8.5. Badem kabuklarının farklı azot (N<sub>2</sub>) akış hızlarındaki piroliz deney sonuçları

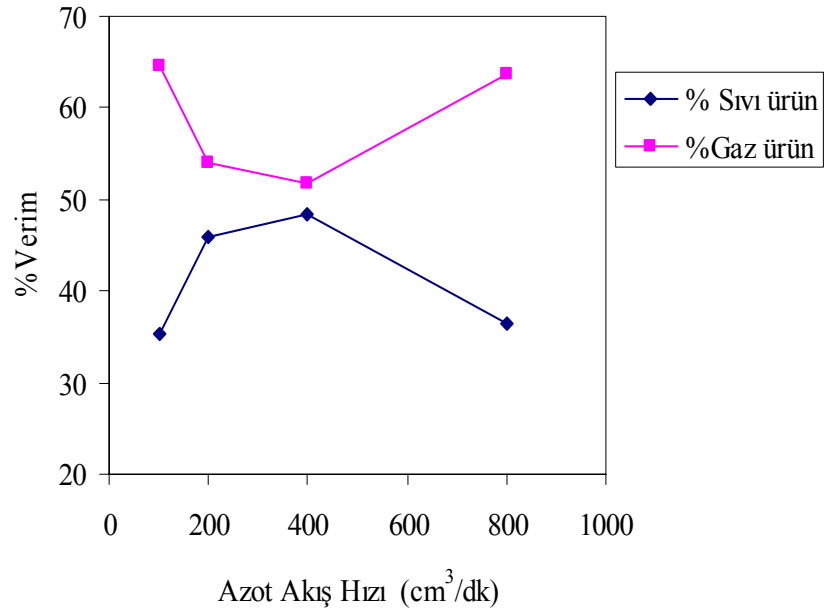


Şekil 8.6. Patates kabuklarının su buharı ortamındaki deney sonuçları

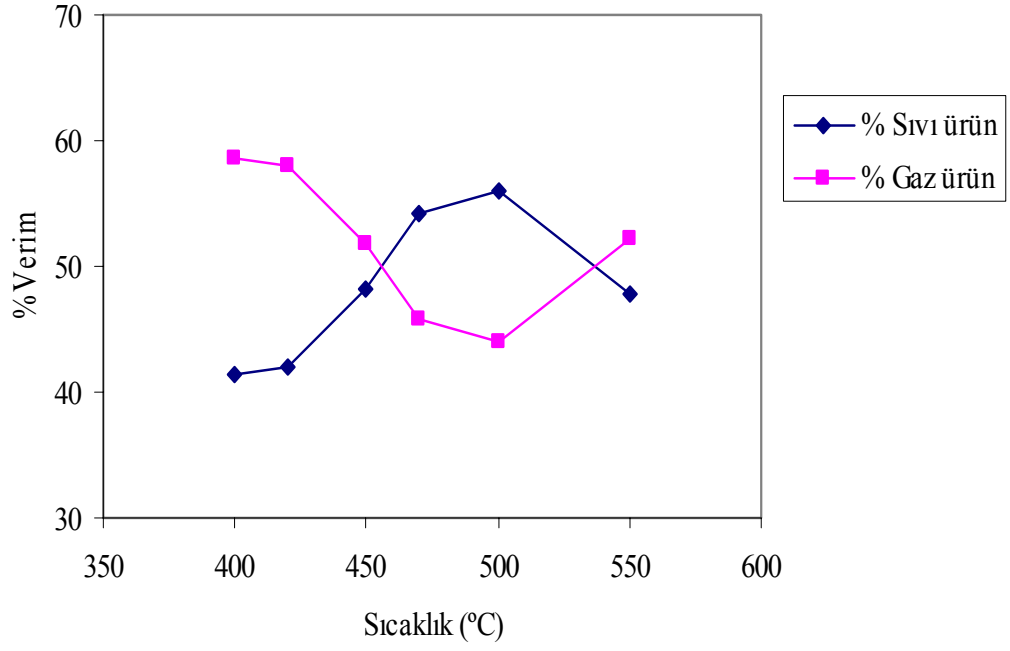




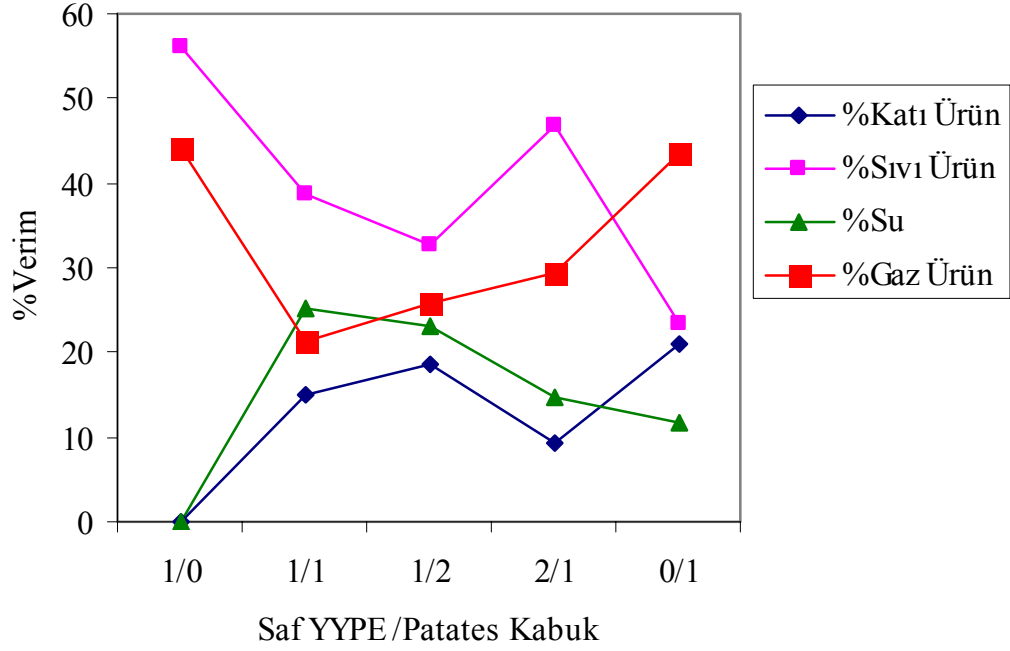
Şekil 8.7. Badem kabuklarının su buharı ortamındaki deney sonuçları



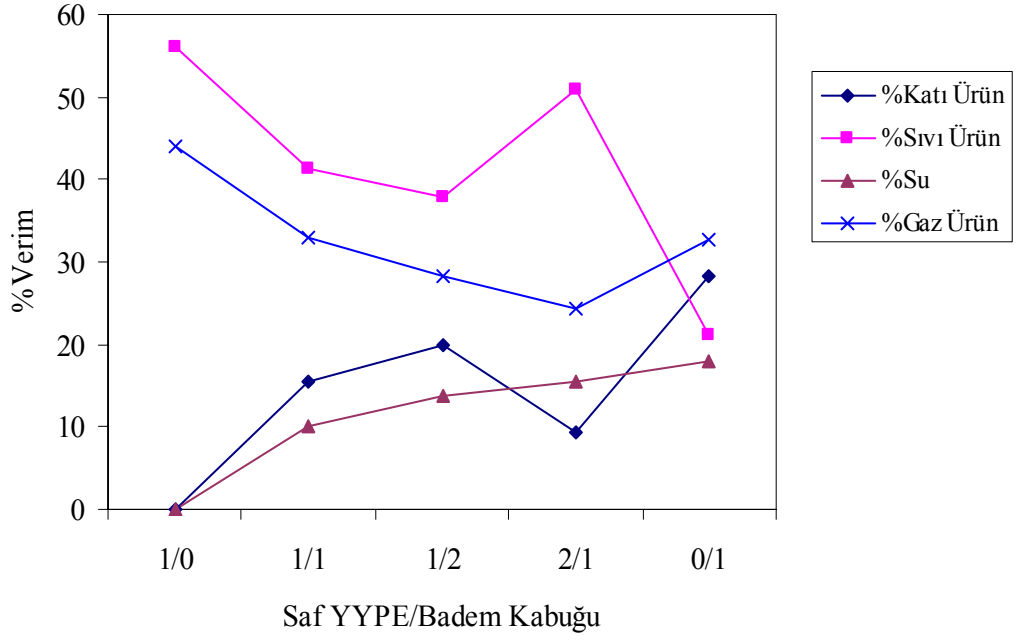
Şekil 8.8. Saf YYPE'nin farklı azot (N<sub>2</sub>) akış hızlarında piroliz deney sonuçları



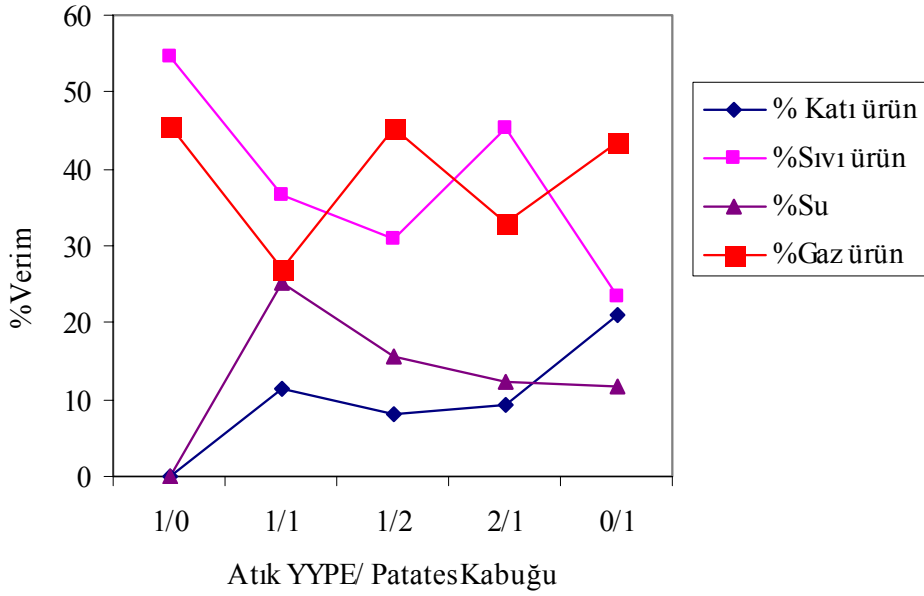
Şekil 8.9. Saf YYPE'nin farklı sıcaklıklardaki piroliz deney sonuçları



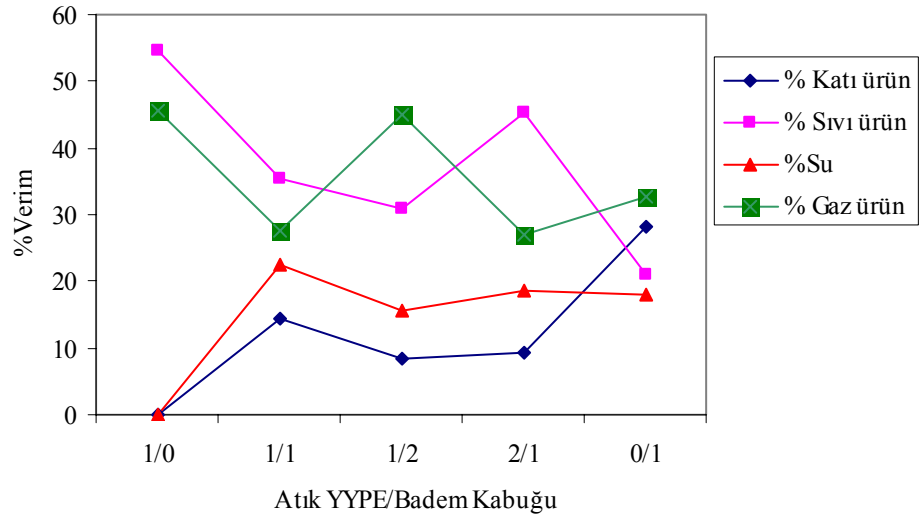
Şekil 8.10. Farklı oranlardaki saf YYPE ve patates kabuğunun birlikte piroliz deney sonuçları



Şekil 8.11. Farklı oranlardaki saf YYPE ve badem kabuğunun birlikte piroliz deney sonuçları



Şekil 8.12. Farklı oranlardaki atıkYYPE ve patates kabuğunun birlikte piroliz deney sonuçları



Şekil 8.13. Farklı oranlardaki atık YYPE ve badem kabuğunun birlikte piroliz deney sonuçları

### 8.3. Elde Edilen Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu

Piroliz sıvı ürünlerinin karakterizasyonu amacıyla kromatografik ve spektroskopik yöntemler kullanılmış, elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

#### 8.3.1. Sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları

Patates ve badem kabuklarının üç farklı ortamda gerçekleştirilen pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz ve ısı değer sonuçları Çizelge 8.18 ve 8.19'da; saf ve atık YYPE ile bunların patates ve badem kabuklarıyla birlikte pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz ve ısı değer sonuçları Çizelge 8.20-8.22'de verilmiştir.

Çizelge 8.18. Patates kabukları sıvı ürünlerinin elementel analiz ve ısı değer sonuçları

Bileşen	Statik Ortam (%)	Azot Ortamı (%)	H <sub>2</sub> O ortamı (%)
C	69,67	58,82	72,04
H	9,31	8,54	11,31
N	2,59	1,22	1,24
O (Farktan)	18,43	31,41	15,41
H/C	1,60	1,74	1,88
O/C	0,20	0,40	0,16
Molar Gösterim	CH <sub>1,60</sub> N <sub>0,032</sub> O <sub>0,20</sub>	CH <sub>1,74</sub> N <sub>0,018</sub> O <sub>0,40</sub>	CH <sub>1,88</sub> N <sub>0,015</sub> O <sub>0,16</sub>
Isıl Değer (Mj/kg)	33,61	32,00	37,91

**Çizelge 8.19.** Badem kabukları sıvı ürünlerinin elementel analiz ve ısıl değer sonuçları

Bileşen	Statik Ortam (%)	Azot Ortamı (%)	H <sub>2</sub> O ortamı (%)
C	66,79	63,85	64,23
H	8,75	8,60	8,86
N	-	0,17	0,18
O (Farktan)	24,46	27,75	26,65
H/C	1,57	1,62	1,65
O/C	0,28	0,33	0,32
Molar Gösterim	CH <sub>1,57</sub> O <sub>0,28</sub>	CH <sub>1,62</sub> N <sub>0,002</sub> O <sub>0,33</sub>	CH <sub>1,65</sub> N <sub>0,002</sub> O <sub>0,32</sub>
Isıl Değer (Mj/kg)	34,87	35,42	29,70

**Çizelge 8.20.** Saf ve atık YYPE sıvı ürünlerinin elementel analiz ve ısıl değer sonuçları

Bileşen	Saf YYPE (%)	Atık YYPE (%)
C	85,72	81,64
H	14,28	13,61
N	-	0,14
O (Farktan)	-	4,61
H/C	2,00	2,00
O/C	-	0,042
Molar Gösterim	CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> O <sub>0,042</sub> N
Isıl Değer (Mj/kg)	49,60	46,42

**Çizelge 8.21.** Saf YYPE/patates kabukları; saf YYPE /badem kabukları sıvı ürünlerinin elementel analiz ve ısıl değer sonuçları

Bileşen	Saf YYPE/patates kabukları (%)	Saf YYPE ve badem kabukları (%)
C	83,80	80,62
H	15,66	15,32
N	0,85	0,33
O (Farktan)	-	3,74
H/C	2,24	2,28
O/C	-	0,035
Molar Gösterim	CH <sub>2,24</sub> N <sub>0,003</sub>	CH <sub>2,28</sub> N <sub>0,0035</sub> O <sub>0,035</sub>
Isıl Değer (Mj/kg)	50,95	48,70

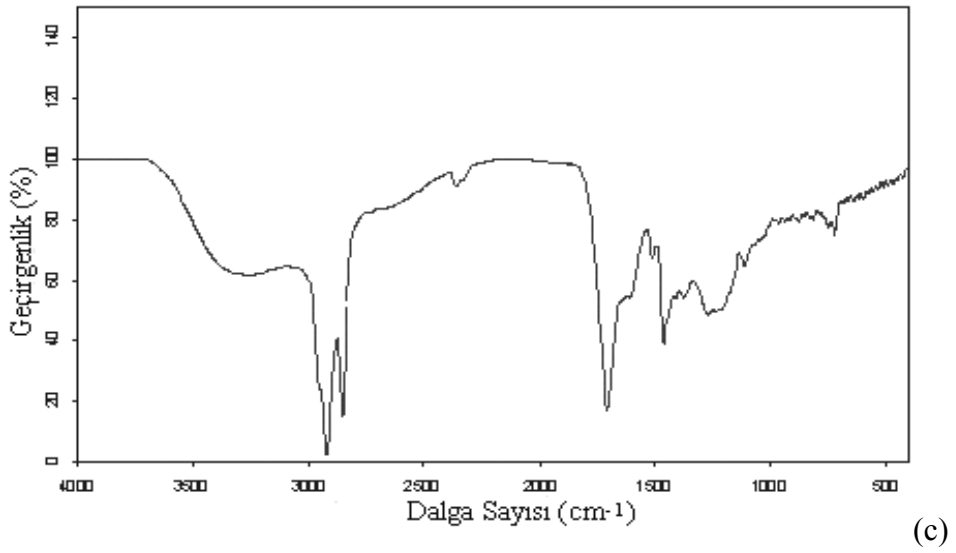
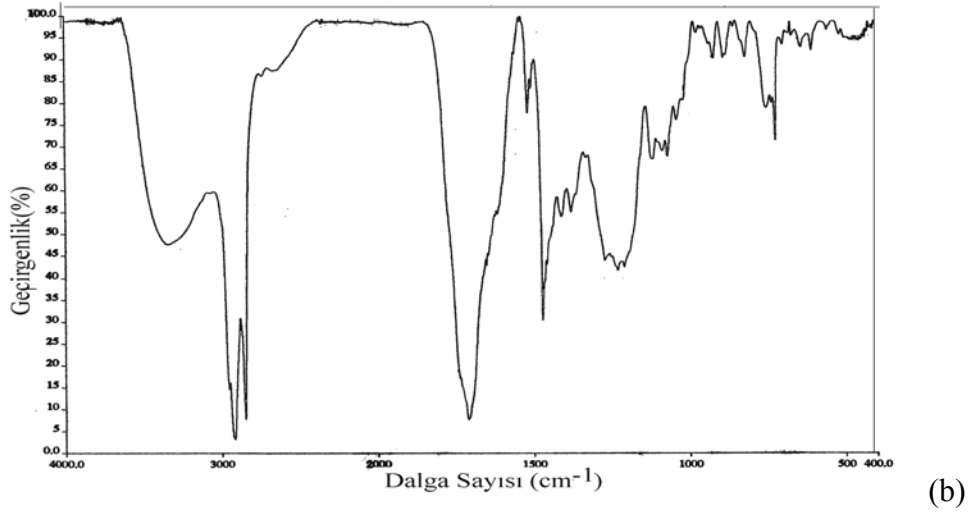
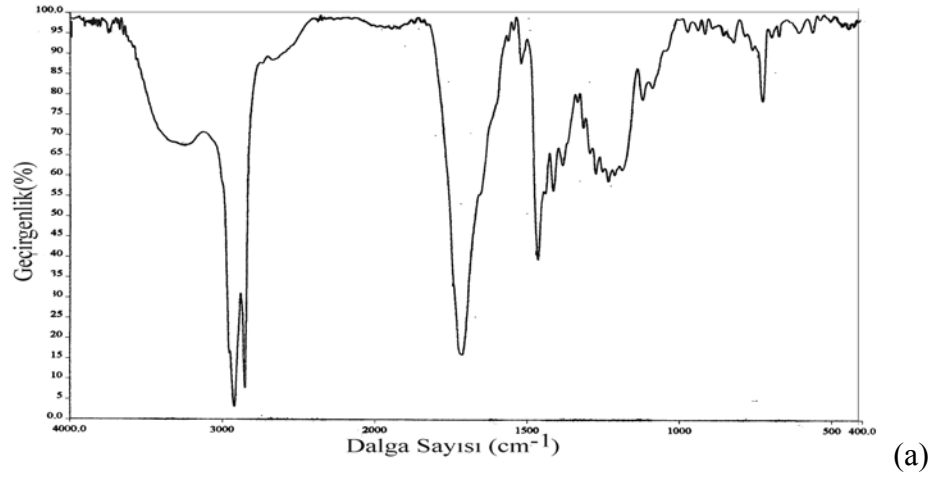
**Çizelge 8.22.** Atık YYPE/patates kabukları; atık YYPE/badem kabukları sıvı ürünlerinin elementel analiz ve ısıl değer sonuçları

Bileşen	Atık YYPE/patates kabukları (%)	Atık YYPE ve badem kabukları (%)
C	83,47	65,50
H	16,49	10,80
N	0,30	0,36
O (Farktan)	16,49	23,64
H/C	2,37	1,98
O/C	-	0,27
Molar Gösterim	CH <sub>2,37</sub> N <sub>0,003</sub>	CH <sub>1,98</sub> N <sub>0,0048</sub> O <sub>0,27</sub>
Isıl Değer (Mj/kg)	52,03	33,49

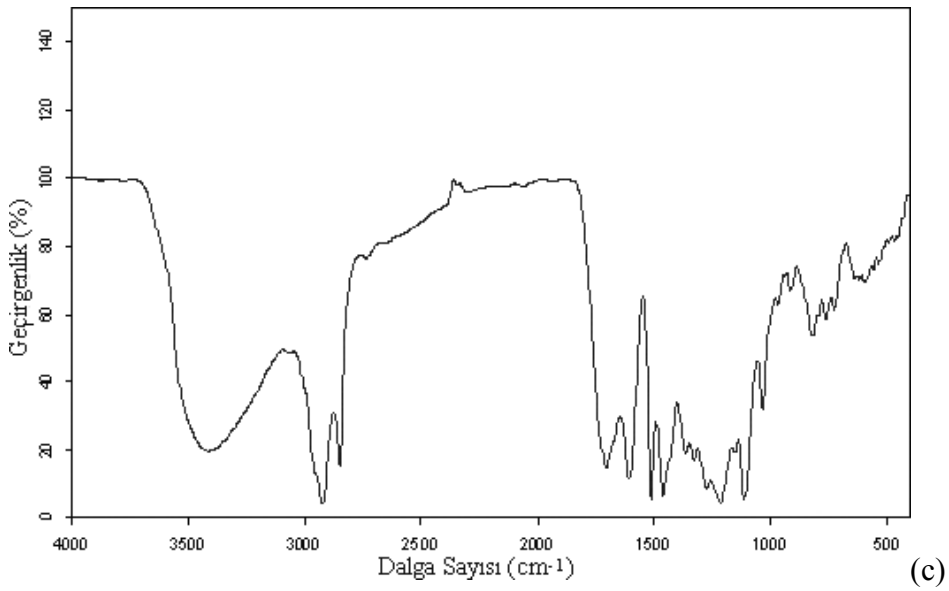
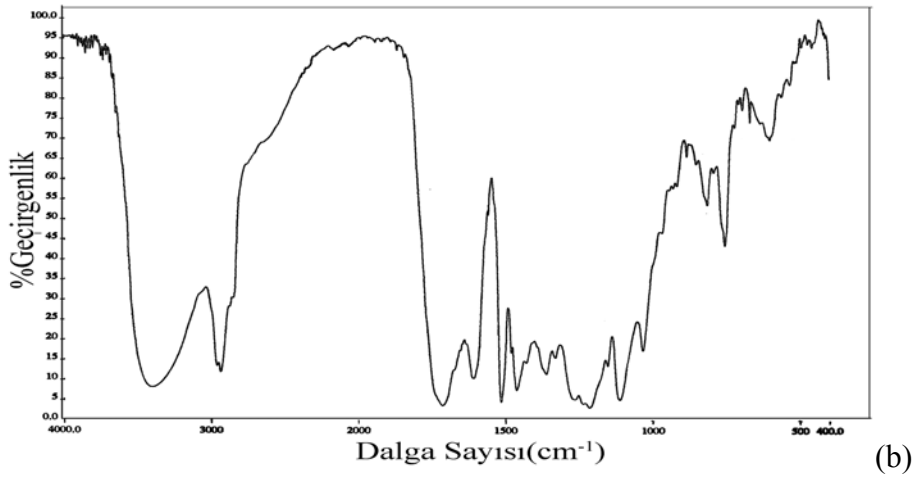
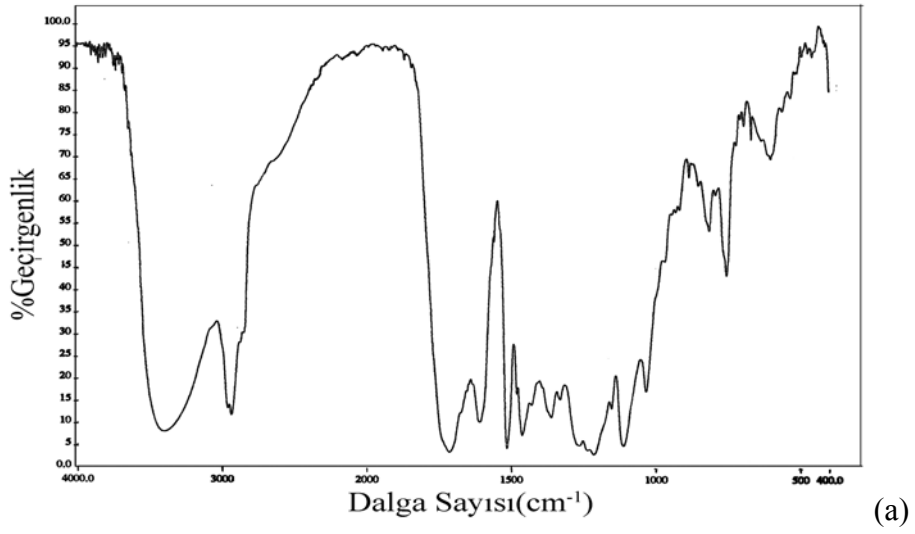
### 8.3.2. Sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları

Patates ve badem kabuklarının üç farklı ortamda elde edilen sıvı ürünlerinin FT-IR spektrumları Şekil 8.14-8.16; saf ve atık YYPE'in pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları Şekil 8.17 ve 8.18, patates ve badem kabuklarının saf ve atık YYPE ile karıştırılarak birlikte pirolizlerinden elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları ise Şekil 8.19, 8.20 ve 8.21'de verilmiştir.

Patates ve badem kabukları sıvı ürünlerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde; 3400-3244 cm<sup>-1</sup> de gözlenen OH bandı, saf ve atık YYPE'nin azot ortamındaki piroliz sıvı ürününde ve birlikte piroliz ürünlerinde gözlenmemiştir. Piroliz ve birlikte pirolizden elde edilen tüm sıvı ürünlerde 2926-2856 cm<sup>-1</sup> de alifatik CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub> gruplarının asimetrik ( $\nu_{as}$ ) C-H gerilim titreşimi, 2852-2849 cm<sup>-1</sup> de CH<sub>2</sub> gruplarının simetrik ( $\nu_s$ ) C-H gerilim titreşimi gözlenmiştir. 1717-1714 cm<sup>-1</sup>'de keton karbonilinin titreşim bandları; patates ve badem kabuğu, atık plastikten elde edilen sıvı ürünlerde gözlenmesine karşılık diğerlerinde gözlenmemiştir. 1375 cm<sup>-1</sup> de alifatik CH<sub>3</sub> gruplarının simetrik C-H bükülme bandı, 1465 cm<sup>-1</sup> de alifatik C-H bükülme bandları tüm sıvı ürünlerde gözlenmesine karşın, 1271 ve 1116 cm<sup>-1</sup> de eter (C-O) gerilim titreşim bandları, 1230 cm<sup>-1</sup> de O-H bükülme titreşim bantları sadece patates ve badem kabuklarında belirlenmiştir. 900 – 700 cm<sup>-1</sup> de görülen bantlar aromatik halkaya bağlı birden fazla alkil gruplarının varlığını işaret etmekte ve tüm ürünlerde izlenmektedir. 1625-1590 cm<sup>-1</sup> de görülen zayıf alken (C=C) gerilim titreşim bandları, sadece patates kabuklarının statik, azot ve su buharı ortamlarında gözlemlenmiştir.

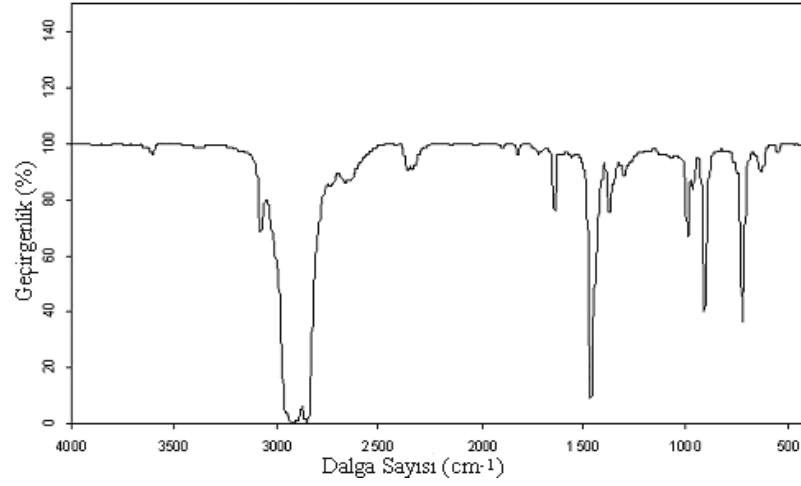


Şekil 8.14. Patates kabuklarının (a) statik, (b) azot gazı ve (c) su buharı ortamlarındaki piroliz sıvı ürünlerinin FT-IR spektrumları

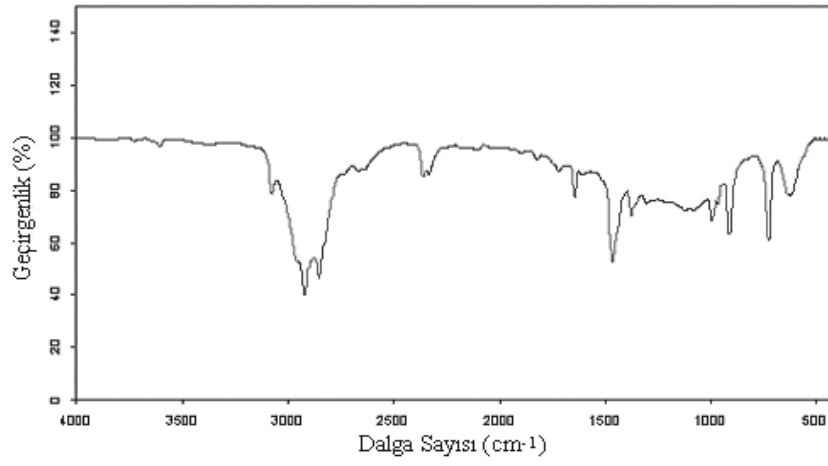


**Şekil 8.15.** Badem kabuklarının (a) statik, (b) azot gazı ve (c) su buharı ortamlarındaki piroliz sıvı ürünlerinin FT-IR spektrumları

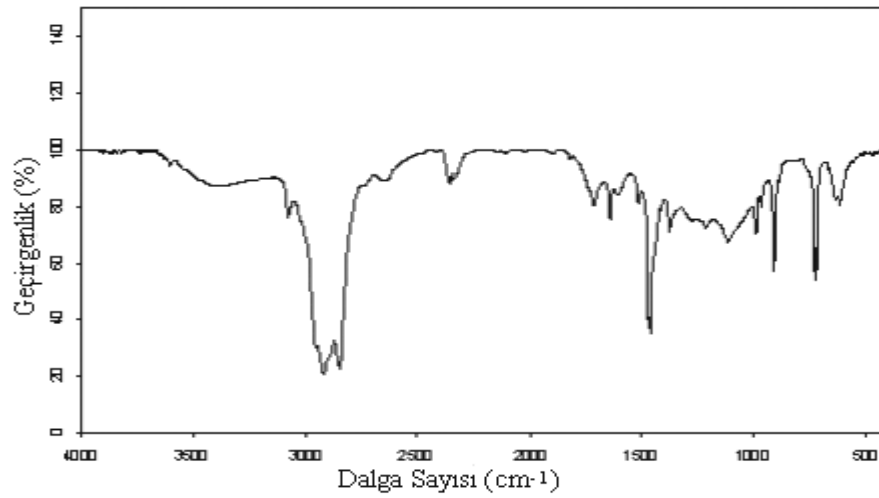




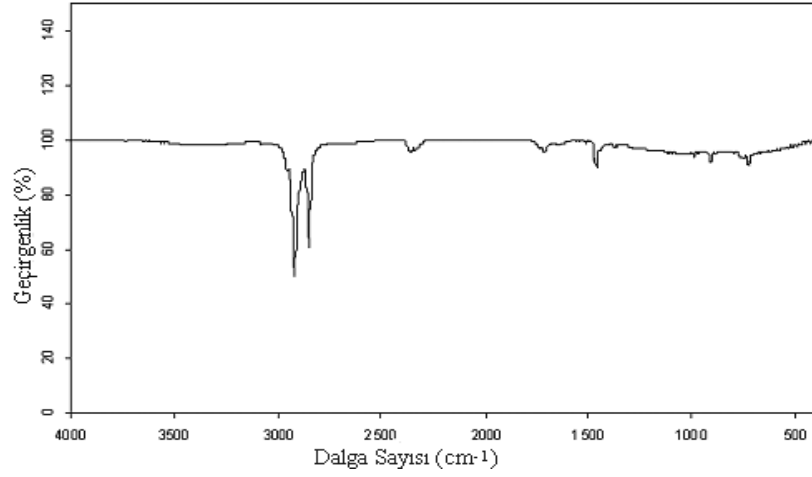
Şekil 8.16. Saf YYPE 'in azot ortamındaki piroliz sıvı ürününün FT-IR spektrumu



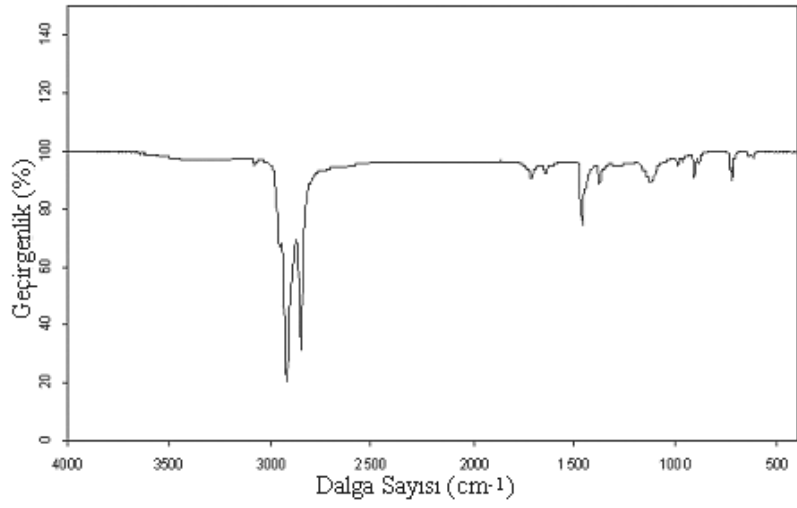
Şekil 8.17. Atık YYPE 'in azot ortamındaki piroliz sıvı ürününün FT-IR spektrumu



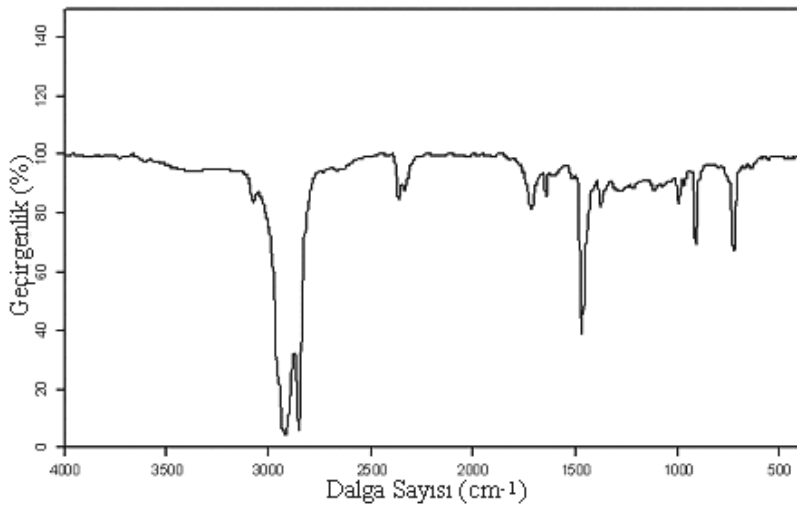
Şekil 8.18. Saf YYPE/patates (1:1) azot ortamındaki piroliz sıvı ürününün FT-IR spektrumu



Şekil 8.19. Saf YYPE/badem (1:1) azot ortamındaki piroliz sıvı ürününün FT-IR spektrumu



Şekil 8.20. Atık YYPE/patates (1:1) azot ortamındaki piroliz sıvı ürününün FT-IR spektrumu



Şekil 8.21. Atık YYPE/badem (1:1) azot ortamındaki piroliz sıvı ürününün FT-IR spektrumu

Patates ve badem kabuklarının üç farklı ortamdaki sıvı ürünlerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde görülen fonksiyonel gruplar Çizelge 8.23, 8.24’de; saf ve atık YYPE ile saf YYPE/patates (1:1), saf YYPE/badem (1:1), atık YYPE/patates (1:1), atık YYPE/badem (1:1) birlikte pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları incelendiğinde ise görülen fonksiyonel gruplar Çizelge 8.25 ve 8.26’da verilmiştir.

**Çizelge 8.23.** Patates kabuklarının sıvı ürünlerinin FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi

Dalga Sayısı(cm <sup>-1</sup> )	Statik Ortam (%)	Azot Ortam (%)	Su Buharı Ortamı (%)
3600-3400	+	+	+
3040-3000	-	+	+
2980-2930	+	+	+
2870-2850	+	+	+
1720-1770	+	+	+
1625-1590	+	+	+
1600,1580,1450	+	+	+
1450 ve 1375	+	+	+
1465	+	+	+
1275-1200	+	+	+
1150-1070	+	+	+
900-700	+	+	+
740-720	+	+	+
730-675	+	+	+

**Çizelge 8.24.** Badem kabuklarının sıvı ürünlerinin FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi

Dalga Sayısı( $\text{cm}^{-1}$ )	Statik Ortam (%)	Azot Ortam (%)	Su Buharı Ortamı (%)
3600-3400	+	+	+
3040-3000	+	+	+
2980-2930	+	+	+
2870-2850	+	+	+
1720-1770	+	+	+
1625-1590	+	+	+
1600,1580,1450	+	+	+
1450 ve 1375	+	+	+
1465	+	+	+
1275-1200	+	+	+
1150-1070	+	+	+
900-700	-	+	+
740-720	+	+	-
730-675	+	+	-

**Çizelge 8.25.** Saf ve atık YYPE'in sıvı ürünlerinin FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi

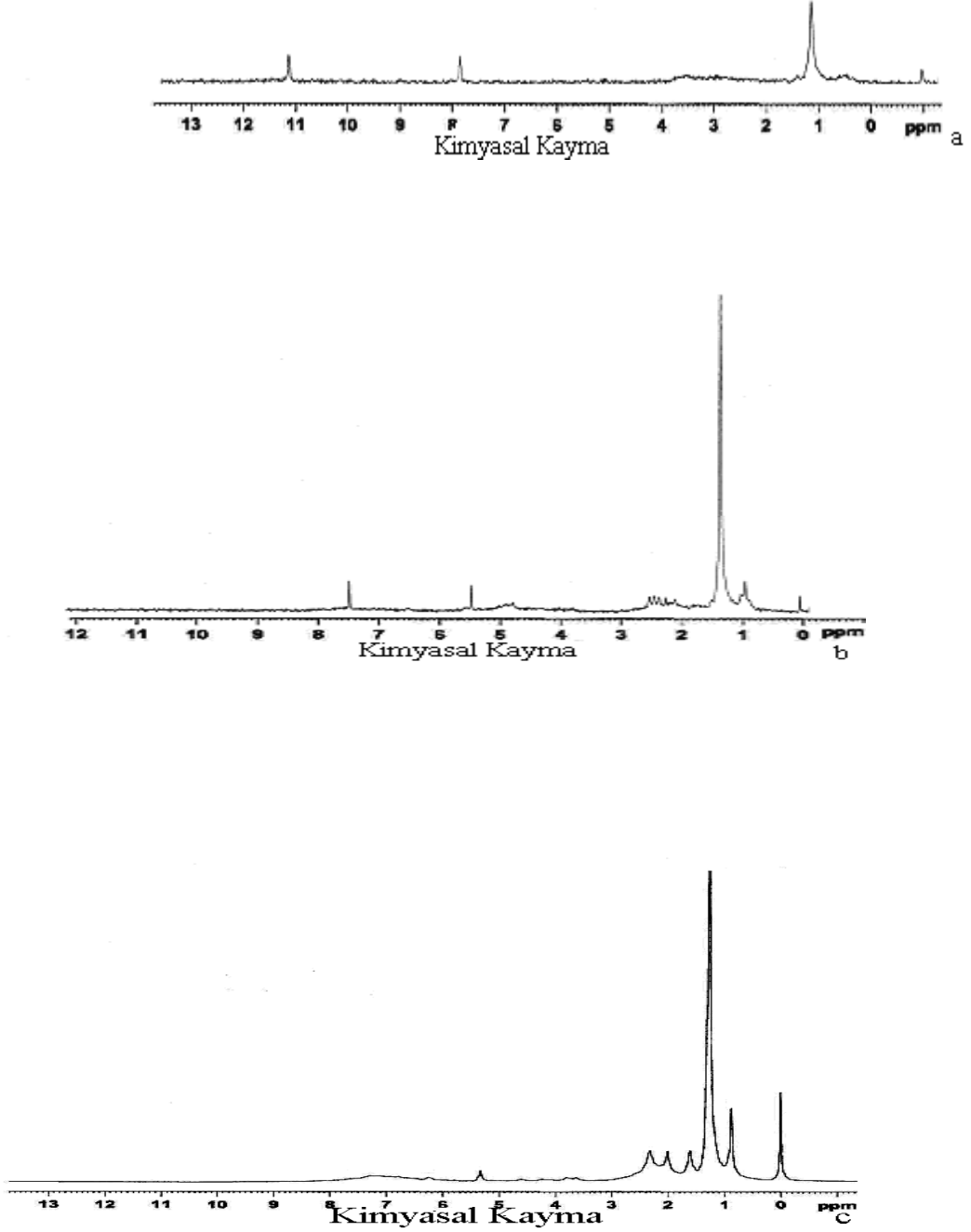
Dalga Sayısı( $\text{cm}^{-1}$ )	Saf YYPE (%)	Atık YYPE (%)
3600-3400	-	-
3040-3000	+	+
2980-2930	+	+
2870-2850	+	+
1720-1770	-	+
1625-1590	+	+
1600,1580,1450	+	+
1450 ve 1375	+	+
1465	+	+
1275-1200	-	-
1150-1070	-	+
900-700	+	+
740-720	+	+
730-675	+	+

**Çizelge 8.26.** Saf YYPE/Patates, Saf YYPE/Badem, Atık YYPE/Patates, Atık YYPE/Badem (1:1) sıvı ürünlerinin FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi

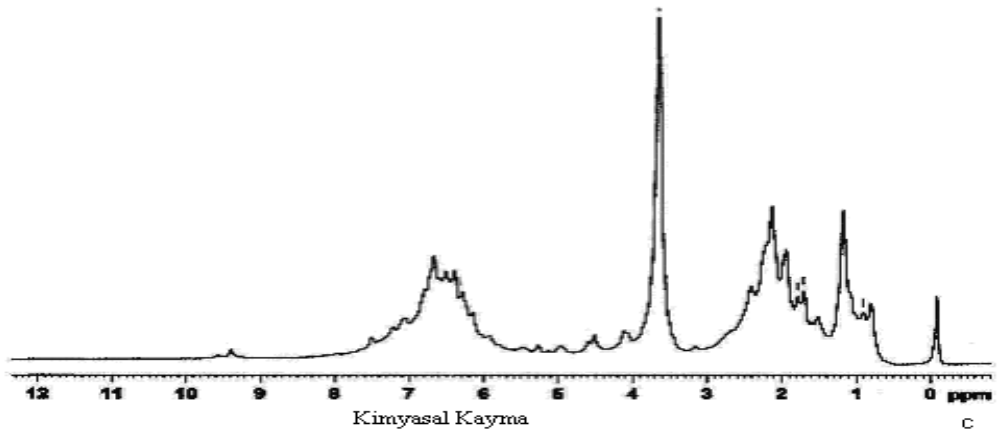
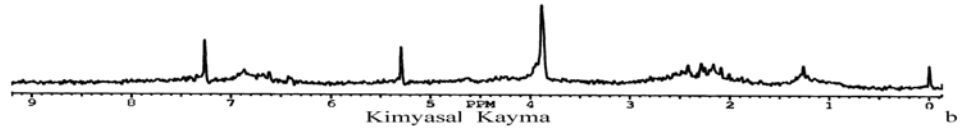
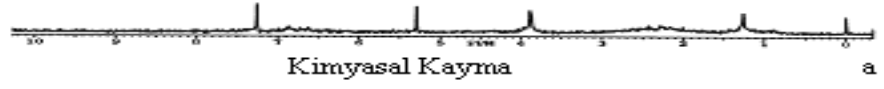
Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Saf YYPE/Patates (%)	Saf YYPE/Badem (%)	Atık YYPE/Patates (%)	Atık YYPE/Badem (%)
3600-3400	-	-	-	-
3040-3000	+	+	+	+
2980-2930	+	+	+	+
2870-2850	+	+	+	+
1720-1770	+	-	+	+
1625-1590	-	+	+	+
1600,1580,1450	-	+	+	+
1450 ve 1375	-	-	+	+
1465	+	+	+	+
1275-1200	-	-	-	-
1150-1070	-	+	+	+
900-700	+	+	+	+
740-720	+	+	+	+
730-675	-	-	-	-

### 8.3.3. Sıvı ürünlerin <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi

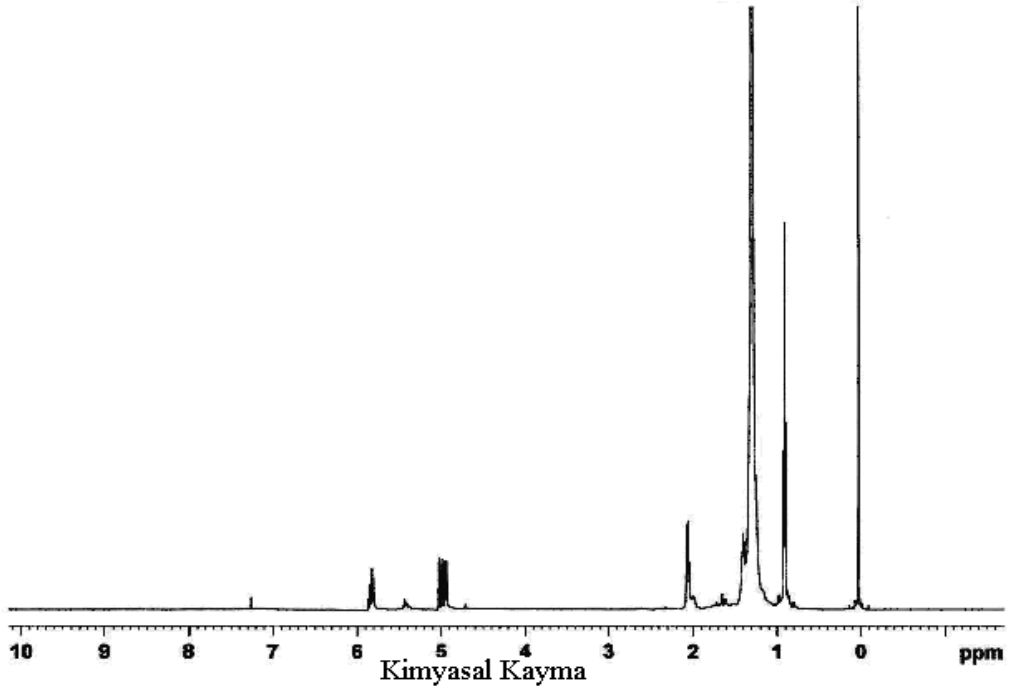
Patates, badem kabukları (statik, azot ve su buharı ortamlarında); saf ve atık YYPE (azot ortamı) pirolizinden ve patates, badem kabuklarının 1:1 oranında saf ve atık YYPE ile karıştırılarak birlikte pirolizlerinden elde edilen sıvı ürünlerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumları sırası ile Şekil 8.22-8.29'de verilmiştir.



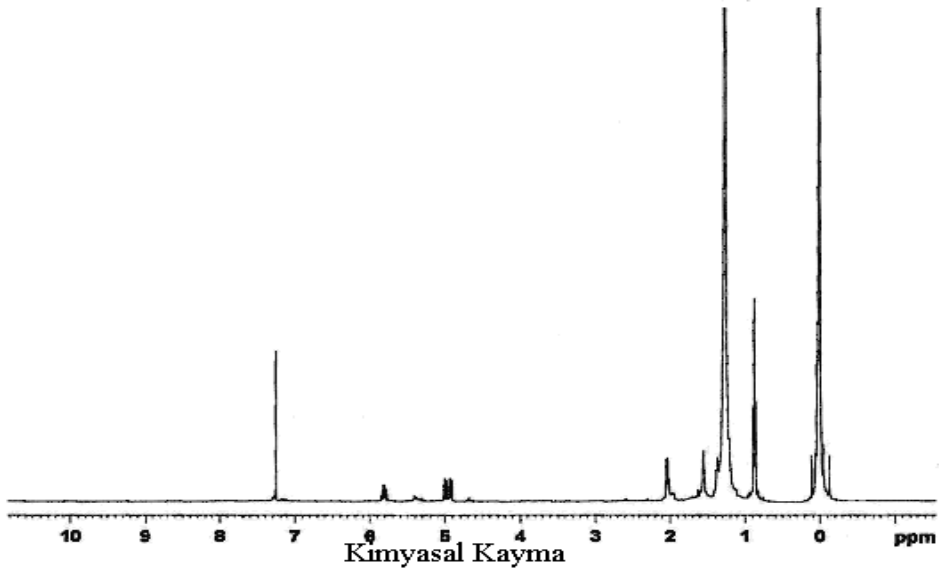
Şekil 8.22. Patates kabuklarının (a) statik, (b) azot gazı ve (c) su buharı ortamlarındaki piroliz sıvı ürünlerinin <sup>1</sup>H- NMR spektrumları



Şekil 8.23. Badem kabuklarının (a) statik, (b) azot gazı ve (c) su buharı ortamlarındaki piroliz sıvı ürünlerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları

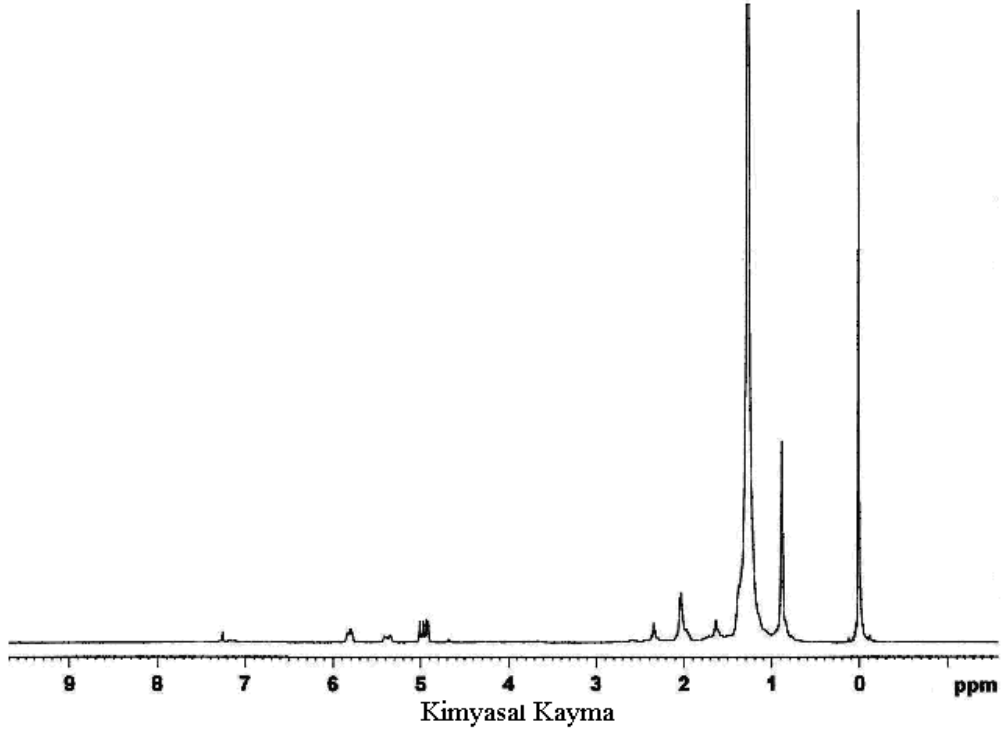


Şekil 8.24.Saf YYPE'in piroliz sıvı ürününün <sup>1</sup>H-NMR spektrumları

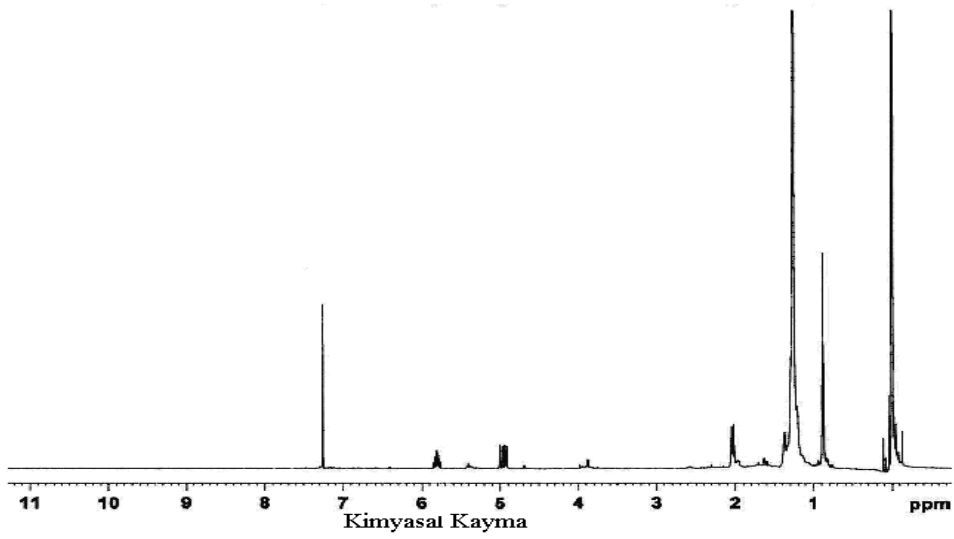


Şekil 8.25. Atık YYPE'in piroliz sıvı ürününün <sup>1</sup>H-NMR spektrumları

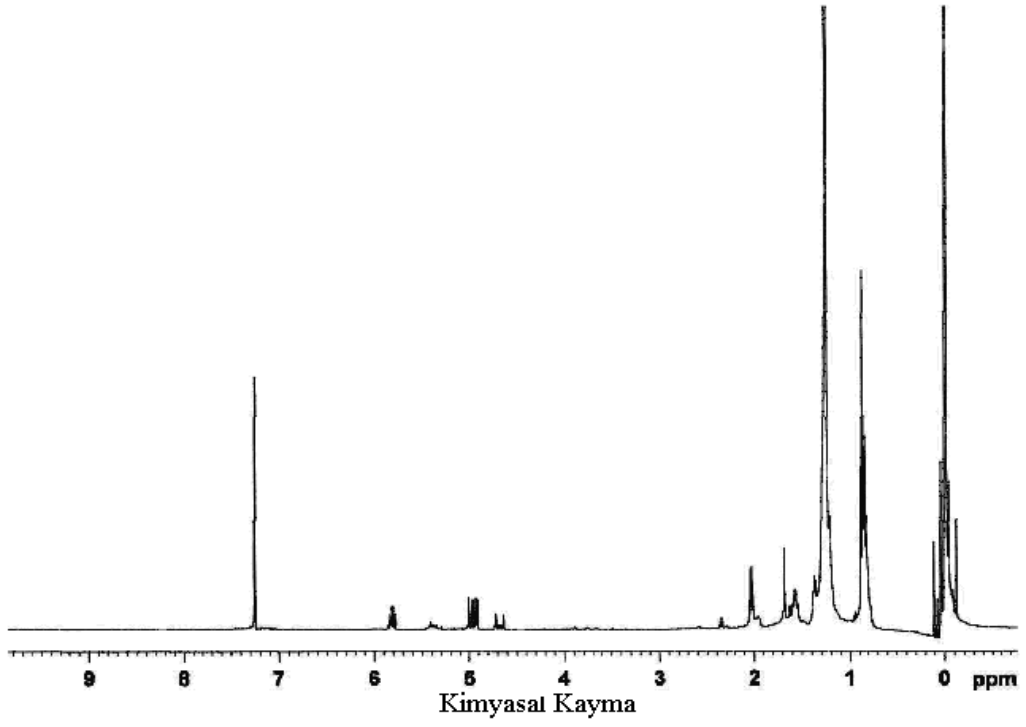




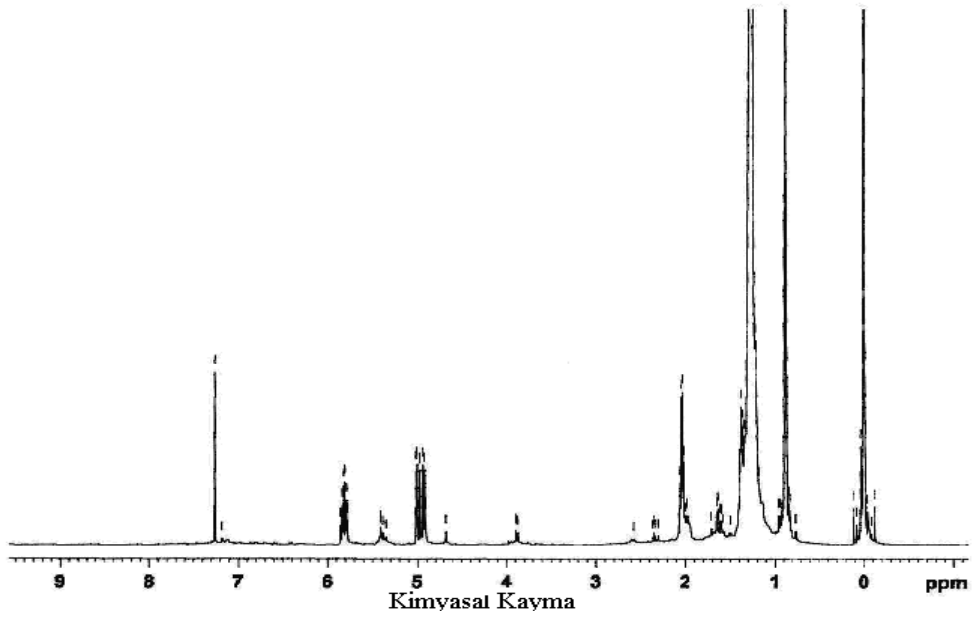
Şekil 8.26. Saf YYPE/patates kabuğu (1:1) nun piroliz piroliz sıvı ürününün <sup>1</sup>H-NMR spektrumları



Şekil 8.27. Saf YYPE/badem kabuğu (1:1) nun piroliz sıvı ürününün <sup>1</sup>H-NMR spektrumları



Şekil 8.28. AtıkYYPE/patates kabuğu (1:1) nun piroliz sıvı ürününün  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları



Şekil 8.29. Atık YYPE/badem kabuğu (1:1) nun piroliz sıvı ürününün  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları

Bu spektrumlarda görülen farklı hidrojen türlerinin kimyasal kayma değerleri ve yüzde dağılımları sırasıyla Çizelge 8. 27-8.30'da verilmiştir.

**Çizelge 8.27.** Patates kabukları sıvı ürünü <sup>1</sup>H-NMR spektrumundaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları

Hidrojen Tipi	Kimyasal Kayma (ppm)	Sıvı ürün		
		Statik Ortam (%)	Azot Ortamı (%)	Su buharı Ortamı (%)
Aromatik halkaya $\gamma$ veya daha uzak konumdaki CH <sub>3</sub> ve parafinik CH <sub>3</sub>	1,0-0,5	10	23,17	12,85
Aromatik halkaya $\beta$ konumundaki CH <sub>3</sub> ,CH <sub>2</sub> ve CH	1,5-1,0	70,95	53,69	67,09
Naftenlere bağlı CH <sub>2</sub> ve CH	2,0-1,5	-	-	5,37
Aromatik halkaya $\alpha$ konumundaki CH <sub>3</sub> ,CH <sub>2</sub> ve CH	3,0-2,0	1,87	17,38	10,57
Toplam Alifatikler	3,0-0,5	82,82	94,24	95,87
Hidroksiller, halka bağlayan metilen, metil ve metoksi	4,0-3,0	-	-	0,57
Fenoller, konjuge olmayan olefinler	6,0-4,0	6,25	2,68	2,08
Aromatikler, konjuge olefinler	9,0-6,0	10,92	3,09	1,48

**Çizelge 8.28.** Badem kabuklarının sıvı ürünü <sup>1</sup>H-NMR spektrumundaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları

Hidrojen Tipi	Kimyasal Kayma (ppm)	Sıvı ürün		
		Statik Ortam (%)	Azot Ortamı (%)	Su buharı Ortamı (%)
Aromatik halkaya $\gamma$ veya daha uzak konumdaki CH <sub>3</sub> ve parafinik CH <sub>3</sub>	1,0-0,5	–	–	6,10
Aromatik halkaya $\beta$ konumundaki CH <sub>3</sub> ,CH <sub>2</sub> ve CH	1,5-1,0	22,03	4,28	9,13
Naftenlere bağlı CH <sub>2</sub> ve CH	2,0-1,5	–	–	17,06
Aromatik halkaya $\alpha$ konumundaki CH <sub>3</sub> ,CH <sub>2</sub> ve CH	3,0-2,0	45,00	44,44	13,79
Toplam Alifatikler	3,0-0,5	67,03	48,72	46,08
Hidroksiller, halka bağlayan metilen, metil ve metoksi	4,0-3,0	12,19	27,18	21,93
Fenoller, konjuge olmayan olefinler	6,0-4,0	7,81	8,51	4,50
Aromatikler, konjuge olefinler	9,0-6,0	13,00	15,58	27,49

**Çizelge 8.29.** Saf YYPE, saf YYPE/patates (1:1), saf YYPE/badem (1:1) sıvı ürünlerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumundaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları

Hidrojen Tipi	Kimyasal Kayma (ppm)	Sıvı ürün		
		Saf YYPE (%)	Saf YYPE/patates (%)	Saf YYPE/badem (%)
Aromatik halkaya $\gamma$ veya daha uzak konumdaki CH <sub>3</sub> ve parafinik CH <sub>3</sub>	1,0-0,5	31,59	46,78	29,95
Aromatik halkaya $\beta$ konumundaki CH <sub>3</sub> ,CH <sub>2</sub> ve CH	1,5-1,0	23,69	11,60	21,93
Naftenlere bağlı CH <sub>2</sub> ve CH	2,0-1,5	2,59	5,51	4,24
Aromatik halkaya $\alpha$ konumundaki CH <sub>3</sub> ,CH <sub>2</sub> ve CH	3,0-2,0	9,92	17,70	9,43
Toplam Alifatikler	3,0-0,5	67,79	81,59	65,55
Hidroksiller, halka bağlayan metilen, metil ve metoksi	4,0-3,0	-	0,35	2,83
Fenoller, konjuge olmayan olefinler	6,0-4,0	32,21	16,86	21,23
Aromatikler, konjuge olefinler	9,0-6,0	0,42	1,29	10,38

**Çizelge 8.30.** Atık YYPE, atık YYPE/patates (1:1), atık YYPE/badem (1:1) sıvı ürünlerinin <sup>1</sup>H -NMR spektrumundaki değişik hidrojen türlerinin yüzde miktarları

Hidrojen Tipi	Kimyasal Kayma (ppm)	Sıvı ürün		
		Atık YYPE (%)	Atık YYPE/patates (%)	Atık YYPE/badem (%)
Aromatik halkaya $\gamma$ veya daha uzak konumdaki CH <sub>3</sub> ve parafinik CH <sub>3</sub>	1,0-0,5	32,52	21,09	11,02
Aromatik halkaya $\beta$ konumundaki CH <sub>3</sub> ,CH <sub>2</sub> ve CH	1,5-1,0	20,67	61,87	76,27
Naftenlere bağlı CH <sub>2</sub> ve CH	2,0-1,5	7,60	4,61	1,24
Aromatik halkaya $\alpha$ konumundaki CH <sub>3</sub> ,CH <sub>2</sub> ve CH	3,0-2,0	9,12	3,07	3,20
Toplam Alifatikler	3,0-0,5	69,91	90,64	91,73
Hidroksiller, halka bağlayan metilen, metil ve metoksi	4,0-3,0	–	–	0,20
Fenoller, konjuge olmayan olefinler	6,0-4,0	18,54	5,87	6,82
Aromatikler, konjuge olefinler	9,0-6,0	11,55	3,49	1,24

Sıvı ürünlerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumları incelendiğinde en aromatik fraksiyonun badem kabuğu su buharı ortamında elde edilen sıvı ürün (%27,49) olduğu görülmüştür.  $\beta$ -CH<sub>3</sub>'deki protonlar yapılarıdaki aromatik halkaya bağlı alkil gruplarının varlığını göstermekte olup en yüksek %70,95 ile patates kabukları statik ortamında elde edilen sıvı üründe gözlenmektedir. Aromatik halkaya naftenik konumundaki CH<sub>2</sub> ve CH grupları 1,5-2,0 ppm arasında bulunmakta olup patates ve badem kabukları statik ve azot ortamında elde edilen sıvı ürünlerde gözlenmemiştir. Halka birleştiren metilen grupları 3-4 ppm arasında bulunmakta olup en yüksek %27,18 ile badem kabukları N<sub>2</sub> ortamında elde edilmiştir. Bu protonlar patates kabuğu, atık YYPE ve atık YYPE/patates kabuğu sıvı ürünlerinde görülmektedir. Aromatik halkaya  $\gamma$  konumunda bağlı CH<sub>3</sub> grupları ise en yüksek saf YYPE/patates kabuğu sıvı ürününde elde edilmiştir. Bu değer patates kabuğu sıvı ürününde yarıya düşmüştür. Aromatik halkaya  $\alpha$  konumundaki CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> ve CH protonları en yüksek badem kabukları statik

ortamda %45 olarak elde edildiği görülmüştür.

### 8.3.4. Sıvı ürünlerin sütun kromatografisi ile fraksiyonlanması

Patates ve badem kabuklarının farklı ortamlarda elde edilen sıvı ürünlerine uygulanan sütun kromatografisi sonuçları Çizelge 8.31 ve 8.32’de, saf YYPE, saf YYPE/patates kabuğu (1:1), saf YYPE/badem kabuğu (1:1) örneklerinin azot ortamında elde edilen sıvı ürünlerine uygulanan sütun kromatografisi sonuçları Çizelge 8.33’de, atık YYPE, atık YYPE/patates (1:1), atık YYPE/badem (1:1) örneklerinin azot ortamında elde edilen sıvı ürünlerine uygulanan sütun kromatografisi sonuçları ise Çizelge 8.34’de verilmiştir.

**Çizelge 8.31.** Patates kabuklarının farklı koşullarda elde edilen sıvı ürününe uygulanan sütun kromatografisi sonuçları

Sıvı ürün	n-Pentanda çözünmeyenler (asfaltenler) %	n-Pentanda çözünenler (maltenler) %		
Statik Ortam	42,72	57,28		
		n-Pentan eluati %	Toluen eluati %	Metanol eluati %
		18,64	25,42	55,94
Azot (N <sub>2</sub> ) Ortamı	n-Pentanda çözünmeyenler (asfaltenler) %	n-Pentanda çözünenler (maltenler) %		
	37,38	62,62		
		n-Pentan eluati %	Toluen eluati %	Metanol eluati %
		20,89	22,39	56,72
Su Buharı Ortamı	n-Pentanda çözünmeyenler (asfaltenler) %	n-Pentanda çözünenler (maltenler) %		
	26,50	73,50		
		n-Pentan eluati %	Toluen eluati %	Metanol eluati %
		25,71	15,64	58,65

**Çizelge 8.32.** Badem kabuklarının farklı koşullarda elde edilen sıvı ürününe uygulanan sütun kromatografisi sonuçları

Sıvı ürün	n-Pentanda çözünmeyenler (asfaltanlar) %	n-Pentanda çözünenler (maltenler) %		
Statik Ortam	52,00	48,00		
		n-Pentan eluati %	Toluen eluati %	Metanol eluati %
		16,67	35,42	47,91
Azot (N <sub>2</sub> ) Ortamı	n-Pentanda çözünmeyenler (asfaltanlar) %	n-Pentanda çözünenler (maltenler) %		
	50,00	50,00		
		n-Pentan eluati %	Toluen eluati %	Metanol eluati %
		14,00	34,00	52,00
Su Buharı Ortamı	n-Pentanda çözünmeyenler (asfaltanlar) %	n-Pentanda çözünenler (maltenler) %		
	35,00	65,00		
		n-Pentan eluati %	Toluen eluati %	Metanol eluati %
		11,79	33,35	54,86



**Çizelge 8.33.** Saf YYPE, saf YYPE/patates (1:1), saf YYPE/badem (1:1) örneklerinin sıvı ürünlerine uygulanan sütun kromatografisi sonuçları

Sıvı ürün	n-Pentanda çözünmeyenler (asfaltenler) %	n-Pentanda çözünenler (maltenler) %		
Saf YYPE	15,28	84,72		
		n-Pentan eluati %	Toluen eluati %	Metanol eluati %
		85,25	9,84	4,91
Saf YYPE/Patates (1:1)	n-Pentanda çözünmeyenler (asfaltenler) %	n-Pentanda çözünenler (maltenler) %		
	24,01	75,99		
		n-Pentan eluati %	Toluen eluati %	Metanol eluati %
		60,73	18,15	21,12
Saf YYPE /Badem (1:1)	n-Pentanda çözünmeyenler (asfaltenler) %	n-Pentanda çözünenler (maltenler) %		
	24,89	75,11		
		n-Pentan eluati %	Toluen eluati %	Metanol eluati %
		68,77	7,77	23,46

**Çizelge 8.34.** Atık YYPE, atık YYPE/patates (1:1), atık YYPE/badem (1:1) örneklerinin sıvı ürünlerine uygulanan sütun kromatografisi sonuçları

Sıvı ürün	n-Pentanda çözünmeyenler (asfaltenler)	n-Pentanda çözünenler (maltenler) %		
Atık YYPE	20,45	79,55		
		n-Pentan eluatı %	Toluen eluatı %	Metanol eluatı %
		80,79	8,68	10,53
Atık YYPE/Patates (1:1)	n-Pentanda çözünmeyenler (asfaltenler) %	n-Pentanda çözünenler (maltenler) %		
	26,57	73,43		
		n-Pentan eluatı %	Toluen eluatı %	Metanol eluatı %
		58,39	12,33	29,28
Atık YYPE /Badem) (1:1)	n-Pentanda çözünmeyenler (asfaltenler) %	n-Pentanda çözünenler (maltenler) %		
	29,50	70,50		
		n-Pentan eluatı %	Toluen eluatı %	Metanol eluatı %
		65,76	8,84	25,40

#### 8.3.4.1. Sıvı ürün alt fraksiyonlarının elementel analizi

Patates ve badem kabuklarının üç farklı ortamdaki sıvı ürünlerinin sütun kromatografisinden elde edilen n-pentan, toluen, metanol fraksiyonlarının elementel analizi Çizelge 8.35-8,40'da; saf ve atık YYPE'in sütun kromatografisinden elde edilen alt fraksiyonlarının elementel analizi Çizelge 8.41-8.42'de, saf YYPE/patates kabuğu (1:1), saf YYPE/badem kabuğu (1:1), atık YYPE/patates kabuğu (1:1), atık YYPE/badem kabuğu (1:1) sıvı ürünün sütun kromatografisinden elde edilen alt fraksiyonlarının elementel analizi Çizelge 8.43-8.46'da verilmiştir.

**Çizelge 8.35.** Patates Kabuklarının piroliz sıvı ürünlerinin n-pentan alt fraksiyonlarının elementel analiz ve ısı değer sonuçları

Bileşen	Statik Ortam (%)	Azot Ortamı (%)	Su Buharı Ortamı (%)
C	83,63	70,15	82,32
H	13,05	12,00	15,71
N	1,08	1,30	-
O (Farktan)	2,25	16,54	1,97
H/C	1,87	2,06	2,30
O/C	0,02	0,18	0,018
Molar Gösterim	$CH_{1,87}N_{0,011}O_{0,02}$	$CH_{2,06}N_{0,016}O_{0,18}$	$CH_{2,30}O_{0,018}$
Isıl Değer (Mj/kg)	46,72	38,06	50,16

**Çizelge 8.36.** Patates Kabuklarının piroliz sıvı ürünlerinin toluen alt fraksiyonlarının elementel analiz ve ısı değer sonuçları

Bileşen	Statik Ortam (%)	Azot Ortamı (%)	Su Buharı Ortamı (%)
C	78,49	79,52	77,28
H	10,93	13,57	13,78
N	0,70	0,53	-
O (Farktan)	9,88	6,78	8,94
H/C	1,67	1,98	2,14
O/C	0,095	0,064	0,087
Molar Gösterim	$CH_{1,67}N_{0,008}O_{0,095}$	$CH_{1,98}N_{0,006}O_{0,064}$	$CH_{2,14}O_{0,087}$
Isıl Değer (Mj/kg)	40,54	44,68	44,42

**Çizelge 8.37.** Patates Kabuklarının piroliz sıvı ürünlerinin metanol alt fraksiyonlarının elementel analiz ve ısı değer sonuçları

Bileşen	Statik Ortam (%)	Azot Ortamı (%)	Su Buharı Ortamı (%)
C	69,90	69,00	73,17
H	10,77	10,37	12,05
N	1,33	1,40	0,72
O (Farktan)	18,00	19,22	14,06
H/C	1,85	1,80	1,98
O/C	0,19	0,21	0,14
Molar Gösterim	$CH_{1,85}N_{0,016}O_{0,19}$	$CH_{1,80}N_{0,017}O_{0,21}$	$CH_{1,98}N_{0,008}O_{0,144}$
Isıl Değer (Mj/kg)	35,94	34,83	39,60

**Çizelge 8.38.** Badem kabuklarının piroliz sıvı ürünlerinin n-pentan alt fraksiyonlarının elementel analiz ve ısıl değer sonuçları

Bileşen	Statik Ortam (%)	Azot Ortamı (%)	Su Buharı Ortamı (%)
C	82,53	85,30	86,10
H	13,68	13,67	13,56
N	0,60	1,14	0,34
O (Farktan)	3,19	-	-
H/C	1,99	1,92	1,89
O/C	0,029	-	-
Molar Gösterim	CH <sub>1,99</sub> N <sub>0,006</sub> O <sub>0,029</sub>	CH <sub>1,90</sub> N <sub>0,011</sub>	CH <sub>1,89</sub> O <sub>0,0033</sub>
Isıl Değer (Mj/kg)	47,08	48,58	48,63

**Çizelge 8.39.** Badem kabuklarının piroliz sıvı ürünlerinin toluen alt fraksiyonlarının elementel analiz ve ısıl değer sonuçları

Bileşen	Statik Ortam (%)	Azot Ortamı (%)	Su Buharı Ortamı (%)
C	71,39	77,29	69,04
H	9,72	9,47	8,03
N	0,55	-	-
O (Farktan)	18,34	13,24	22,94
H/C	1,63	1,47	1,45
O/C	0,19	0,13	0,25
Molar Gösterim	CH <sub>1,63</sub> N <sub>0,007</sub> O <sub>0,19</sub>	CH <sub>1,47</sub> O <sub>0,13</sub>	CH <sub>1,40</sub> O <sub>0,25</sub>
Isıl Değer (Mj/kg)	34,87	35,67	30,81

**Çizelge 8.40.** Badem kabuklarının piroliz sıvı ürünlerinin metanol alt fraksiyonlarının elementel analiz ve ısıl değer sonuçları

Bileşen	Statik Ortam (%)	Azot Ortamı (%)	Su Buharı Ortamı (%)
C	66,79	63,85	64,23
H	8,75	8,60	8,86
N	-	0,17	0,18
O (Farktan)	24,46	27,75	26,65
H/C	1,57	1,62	1,62
O/C	0,28	0,33	0,32
Molar Gösterim	CH <sub>1,58</sub> O <sub>0,28</sub>	CH <sub>1,62</sub> N <sub>0,002</sub> O <sub>0,33</sub>	CH <sub>1,65</sub> N <sub>0,002</sub> O <sub>0,32</sub>
Isıl Değer (Mj/kg)	30,81	29,00	29,70

**Çizelge 8.41.** Saf YYPE' in piroliz sıvı ürünün n-pentan, toluen, metanol fraksiyonlarının elementel analiz ve ısıl değer sonuçları

Bileşen	n-pentan (%)	Toluen (%)	Metanol (%)
C	83,96	82,27	83,59
H	16,04	17,73	16,40
N	–	–	–
O (Farktan)	–	–	–
H/C	2,29	2,59	2,06
O/C	–	–	–
Molar Gösterim	CH <sub>2,29</sub>	CH <sub>2,59</sub>	CH <sub>2,06</sub>
Isıl Değer (Mj/kg)	51,55	53,41	51,94

**Çizelge 8.42.** Atık YYPE' in piroliz sıvı ürünün n-pentan, toluen, metanol fraksiyonlarının elementel analiz ve ısıl değer sonuçları

Bileşen	n-pentan (%)	Toluen (%)	Metanol (%)
C	81,33	51,33	71,03
H	16,33	7,75	11,51
N	0,46	0,35	0,71
O (Farktan)	1,88	40,57	16,76
H/C	2,41	1,81	1,94
O/C	1,77	0,59	0,18
Molar Gösterim	CH <sub>2,41</sub> N <sub>0,005</sub> O <sub>1,77</sub>	CH <sub>1,81</sub> N <sub>0,006</sub> O <sub>0,59</sub>	CH <sub>1,94</sub> N <sub>0,008</sub> O <sub>0,18</sub>
Isıl Değer (Mj/kg)	50,74	21,23	37,61

**Çizelge 8.43.** Saf YYPE/Patates (1:1) piroliz sıvı ürünün n-pentan, toluen, metanol fraksiyonlarının elementel analiz ve ısıl değer sonuçları

Bileşen	n-pentan (%)	Toluen (%)	Metanol (%)
C	85,335	85,40	68,50
H	14,96	13,90	10,65
N	–	0,46	0,91
O (Farktan)	–	0,25	19,93
H/C	2,10	1,95	1,87
O/C	–	0,002	0,22
Molar Gösterim	CH <sub>2,10</sub>	CH <sub>1,90</sub> N <sub>0,46</sub> O <sub>0,255</sub>	CH <sub>1,87</sub> N <sub>0,011</sub> O <sub>0,22</sub>
Isıl Değer (Mj/kg)	50,45	48,90	34,95

**Çizelge 8.44.** Saf YYPE/Badem (1:1) piroliz sıvı ürünün n-pentan, toluen, metanol fraksiyonlarının elementel analiz ve ısı değer sonuçları

Bileşen	n-Pentan (%)	Toluen (%)	Metanol (%)
C	88,78	51,43	35,83
H	11,23	7,54	5,42
N	–	3,78	0,42
O (Farktan)	–	37,25	58,33
H/C	1,52	1,76	1,81
O/C	–	0,54	1,22
Molar Gösterim	CH <sub>1,52</sub>	CH <sub>1,76</sub> N <sub>0,063</sub> O <sub>0,54</sub>	CH <sub>1,81</sub> N <sub>0,01</sub> O <sub>1,22</sub>
Isıl Değer (Mj/kg)	46,24	21,56	9,42

**Çizelge 8.45.** Atık YYPE/Patates (1:1) piroliz sıvı ürünün n-pentan, toluen, metanol fraksiyonlarının elementel analiz ve ısı değer sonuçları

Bileşen	n-Pentan (%)	Toluen (%)	Metanol (%)
C	85,98	70,23	60,72
H	14,79	11,09	9,65
N	–	0,68	0,44
O (Farktan)	–	18,00	29,19
H/C	2,06	1,89	1,91
O/C	–	0,19	0,36
Molar Gösterim	CH <sub>2,06</sub>	CH <sub>1,89</sub> N <sub>0,008</sub> O <sub>0,19</sub>	CH <sub>1,91</sub> N <sub>0,0063</sub> O <sub>0,36</sub>
Isıl Değer (Mj/kg)	50,42	36,52	29,19

**Çizelge 8.46.** Atık YYPE/Badem (1:1) piroliz sıvı ürünün n-pentan, toluen, metanol fraksiyonlarının elementel analiz ve ısı değer sonuçları

Bileşen	n-Pentan (%)	Toluen (%)	Metanol (%)
C	55,53	57,03	58,66
H	10,61	11,18	9,39
N	0,72	0,87	0,44
O (Farktan)	33,15	30,92	31,51
H/C	2,29	2,35	1,92
O/C	0,45	0,40	0,43
Molar Gösterim	CH <sub>1,89</sub> N <sub>0,008</sub> O <sub>0,19</sub>	CH <sub>2,35</sub> N <sub>0,013</sub> O <sub>0,40</sub>	CH <sub>1,92</sub> N <sub>0,006</sub> O <sub>0,43</sub>
Isıl Değer (Mj/kg)	28,12	29,84	27,71

### 8.3.4.2. Sıvı ürün n -pentan alt fraksiyonlarının gaz kromatogramları

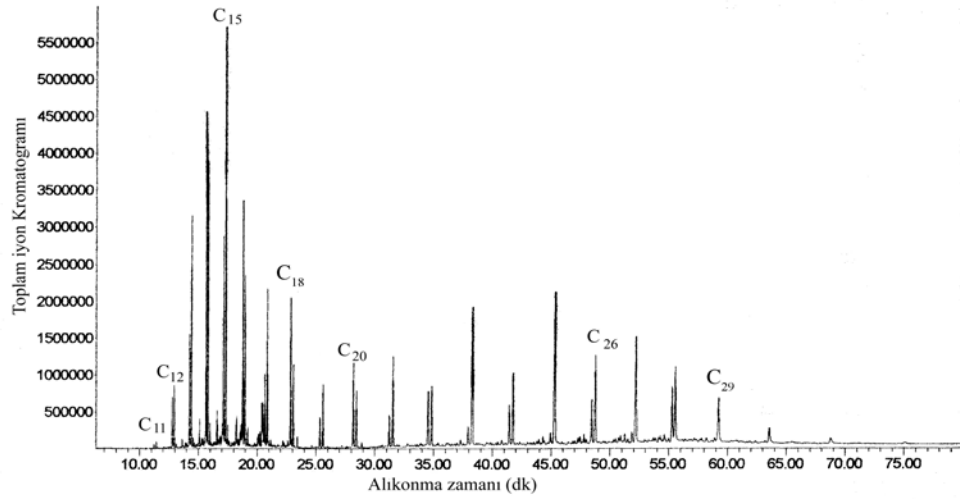
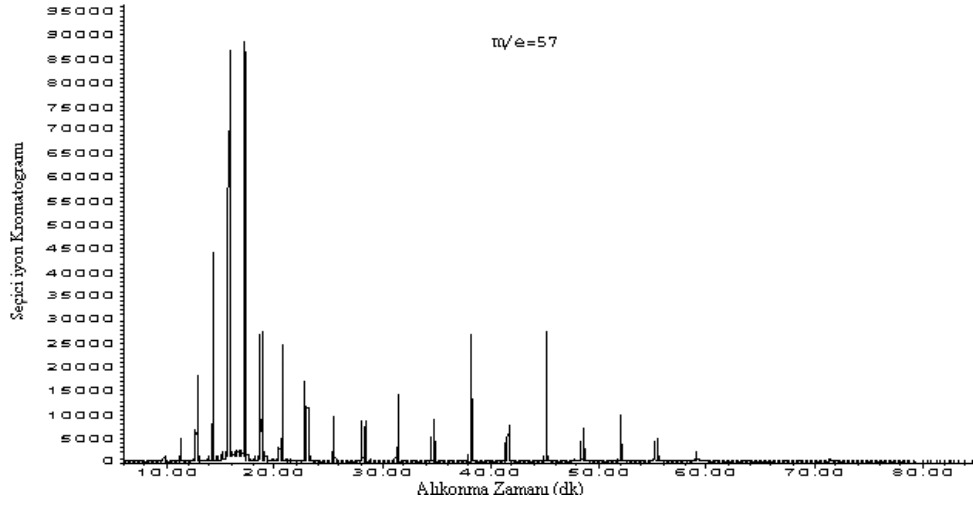
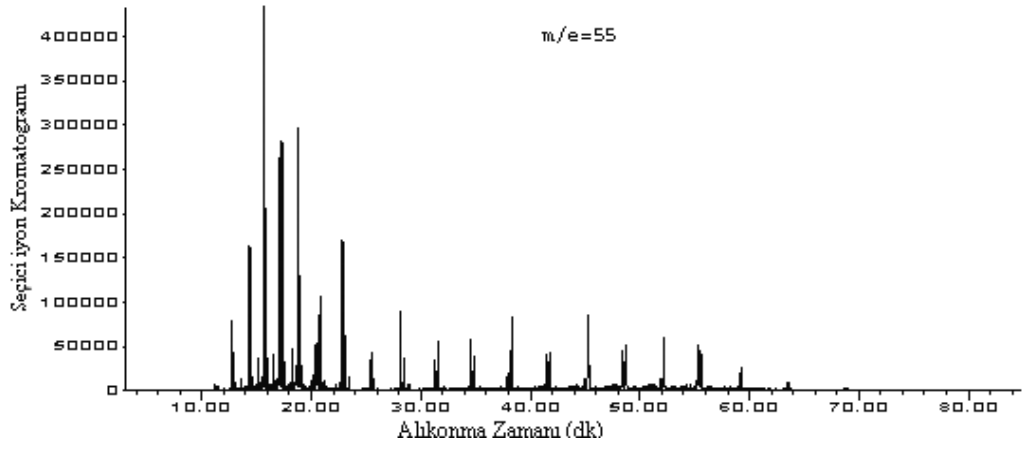
Piroliz sıvı ürünlerinin, sütun kromatografisi ile fraksiyonlanmasından elde edilen n-pentan alt fraksiyonlarının gaz kromatogramları Şekil 8.30-8.41'de verilmiştir. n-Pentan alt fraksiyonlarının öncelikle toplam iyon kromatogramları, daha sonra iyon seçici ( $m/e=55$  ve  $m/e=57$ ) kromatogramları alınmış olup, yapıda düz zincirli alkanların yanı sıra alkenlerin ve bunların siklo bileşiklerinin de bulunduğu gözlenmiştir.

Patates kabukları sıvı ürününün n-pentan alt fraksiyonlarının hidrokarbon dağılımlarının sırasıyla statik, azot ve su buharı ortamlarında  $C_{11}-C_{28}$ ;  $C_{11}-C_{29}$ ;  $C_{10}-C_{29}$  arasında olduğu belirlenmiştir. n-alkan dağılımının en yüksek olduğu bölgeler statik ortamda  $C_{13}-C_{18}$ , azot ortamında  $C_{12}-C_{18}$ , su buharı ortamında  $C_{12}-C_{16}$  arasındadır. Ayrıca her üç ortamın n-pentan alt fraksiyonlarında bazı izoprenoid (dallanmış) hidrokarbonlar bulunmuştur. Azot ve statik ortamda NPR (Norpristan), Pr (Pristane) ve Ph (Phyten) bileşikler varken su buharı ortamında Pr bileşikler vardır. Bunun nedeni su buharının dolaylı hidrojenlenme yapmasından kaynaklanmaktadır.

Badem kabukları sıvı ürününün n-pentan alt fraksiyonunun GC ve GC/MS spektrumlarından hidrokarbon dağılımlarının statik ortamda  $C_{12}-C_{29}$ , azot ve su buharı ortamlarında sırasıyla  $C_{13}-C_{29}$  ve  $C_{13}-C_{31}$  arasında olduğu saptanmıştır. n-alkan dağılımının en yoğun olduğu bölgeler statik ortamda  $C_{12}-C_{18}$ , azot ve su buharı ortamlarında ise geniş bir yayılım gözlenmiştir.

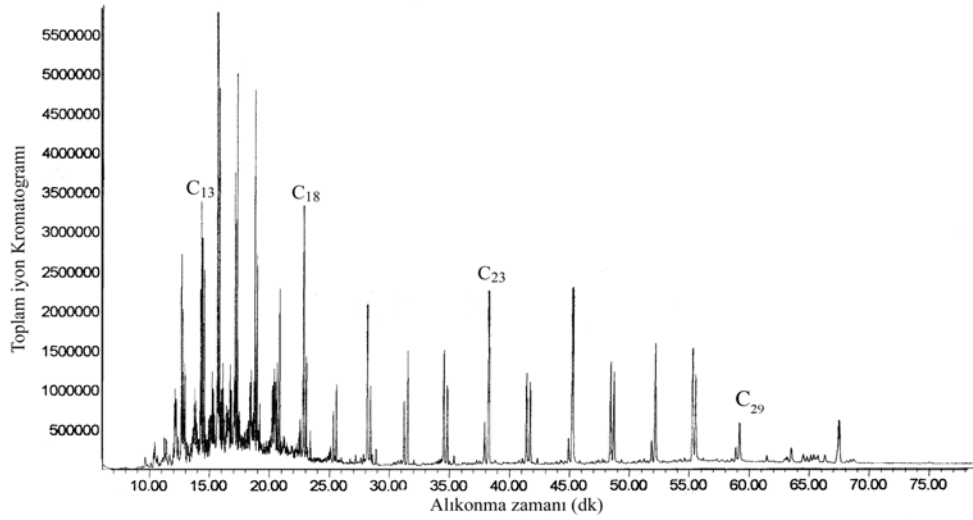
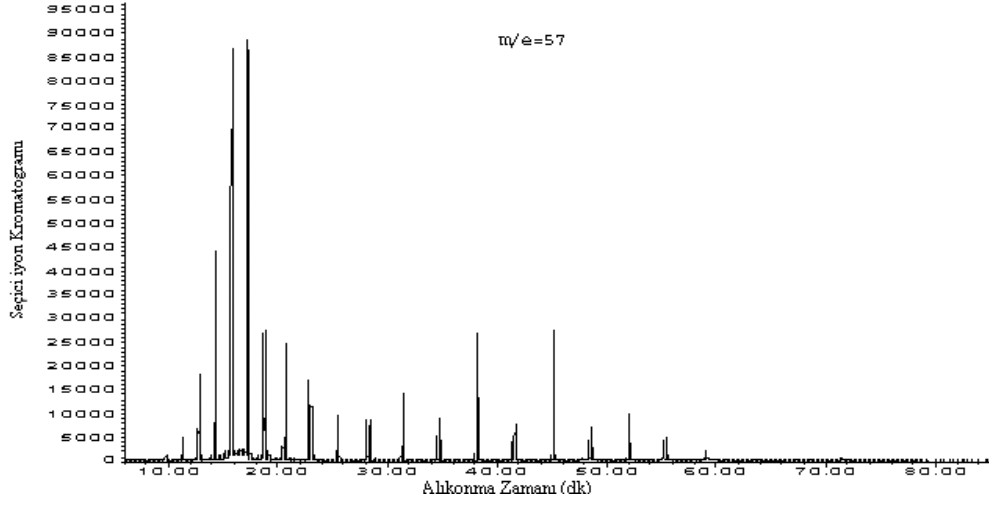
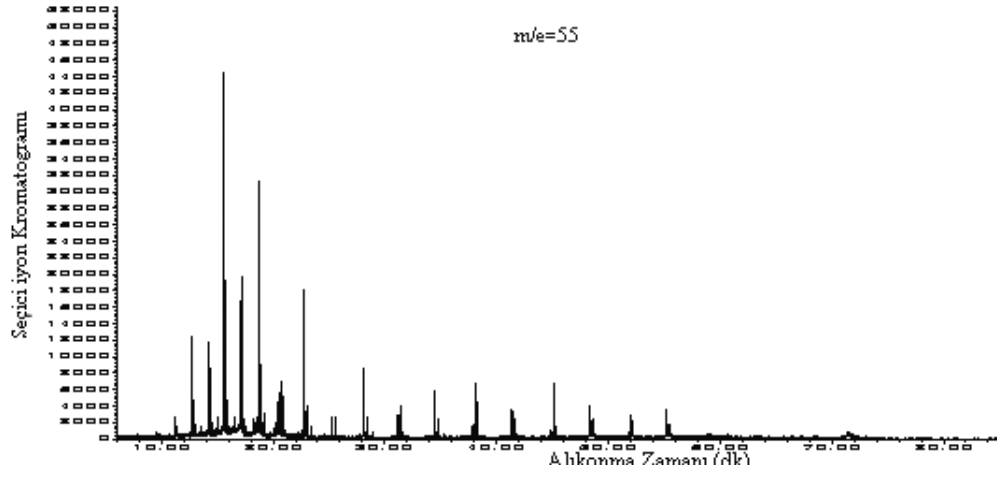
Saf YYPE, saf YYPE/patates kabuğu ve saf YYPE/badem kabuğu sıvı ürünlerinin n-pentan alt fraksiyonlarında hidrokarbon dağılımlarının sırasıyla;  $C_{10}-C_{34}$ ,  $C_{12}-C_{33}$  ve  $C_{13}-C_{33}$  arasında olduğu gözlenmiştir. n-alkan dağılımının en yüksek olduğu bölgeler  $C_{13}-C_{29}$  arasında olduğu görülmüştür.

Atık YYPE, atık YYPE/patates kabuğu ve atık YYPE/badem kabuğu sıvı ürünlerinin n-pentan alt fraksiyonlarında hidrokarbon dağılımları sırasıyla  $C_{12}-C_{34}$ ,  $C_{12}-C_{35}$  ve  $C_{13}-C_{34}$  arasında olup,  $C_{14}-C_{29}$  arasında alken, alkan ve dallanmış hidrokarbonlar yoğunlaşmıştır.

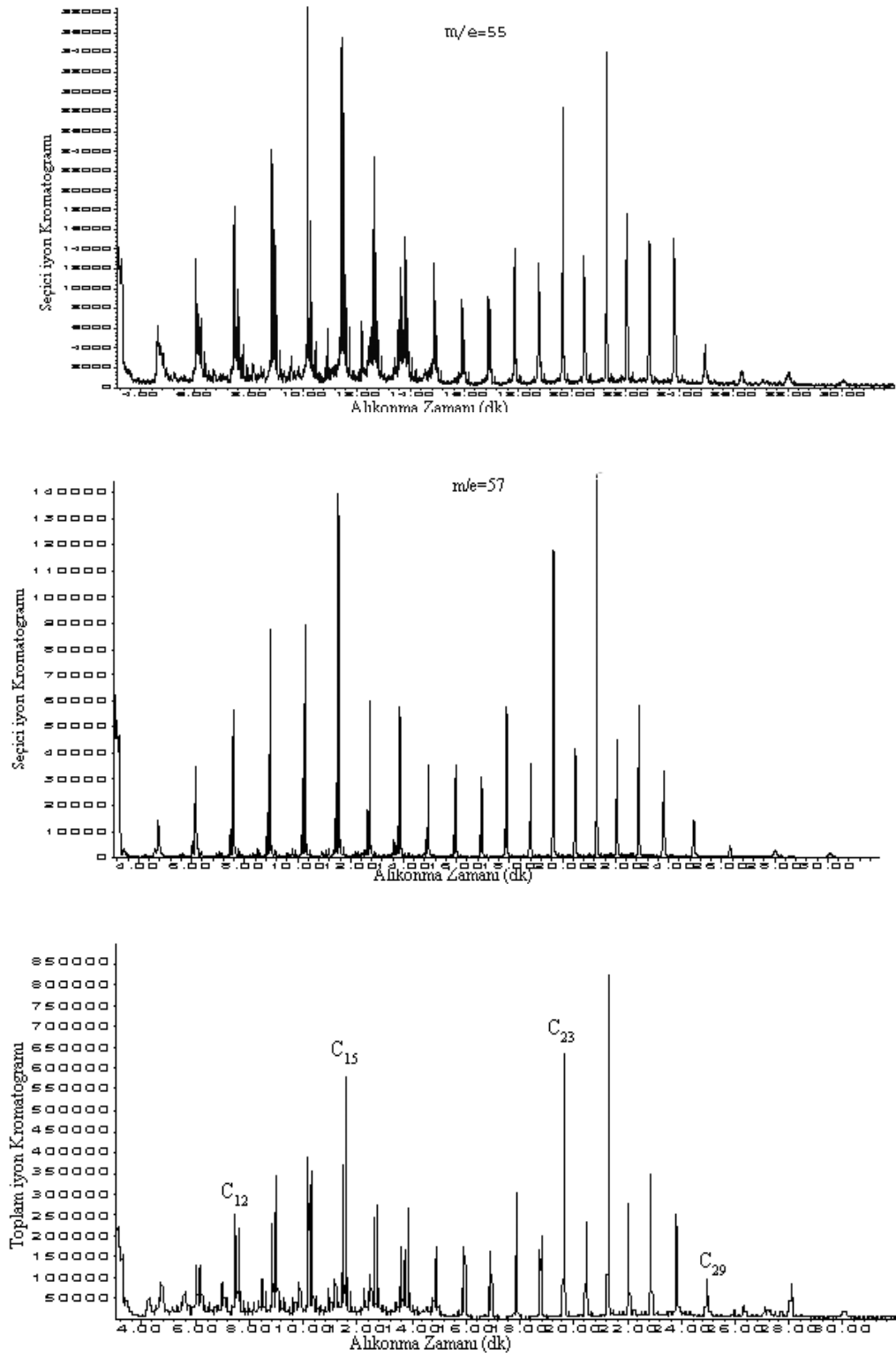


Şekil 8.30. Patates kabuklarının statik ortamdaki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonu gaz kromatogramı

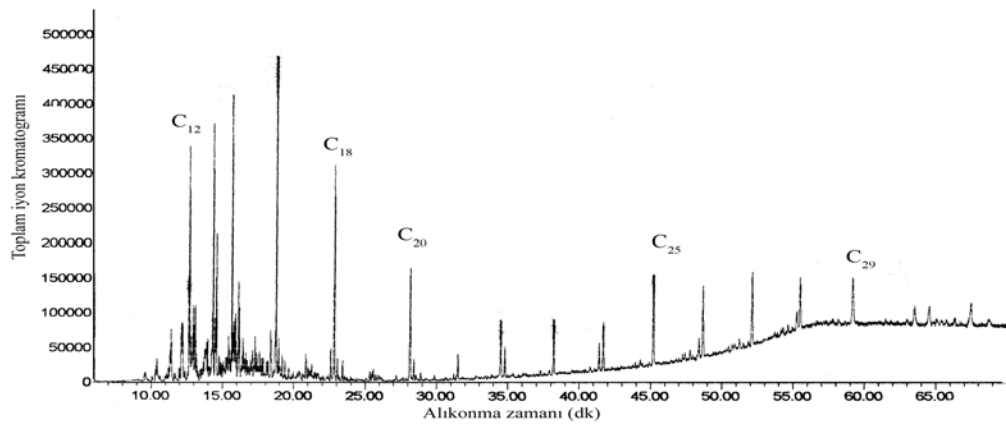
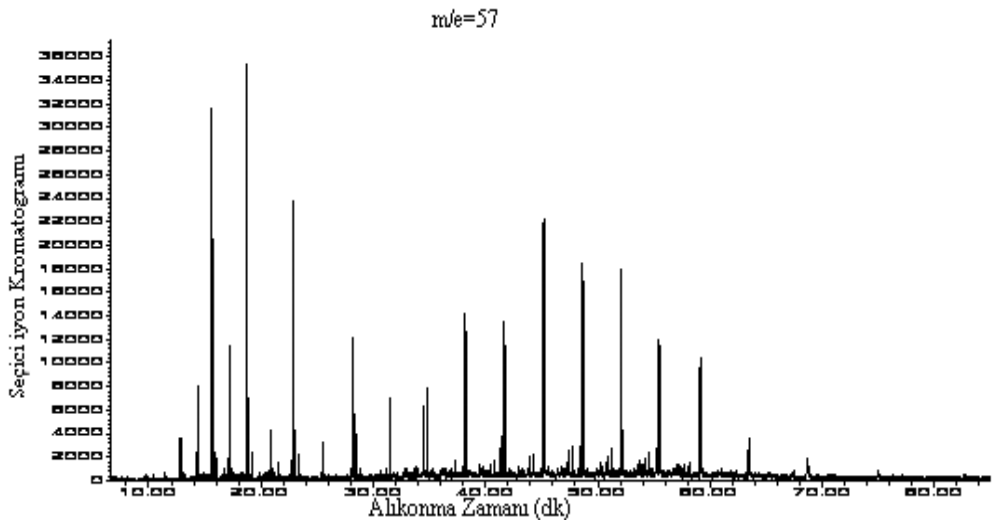
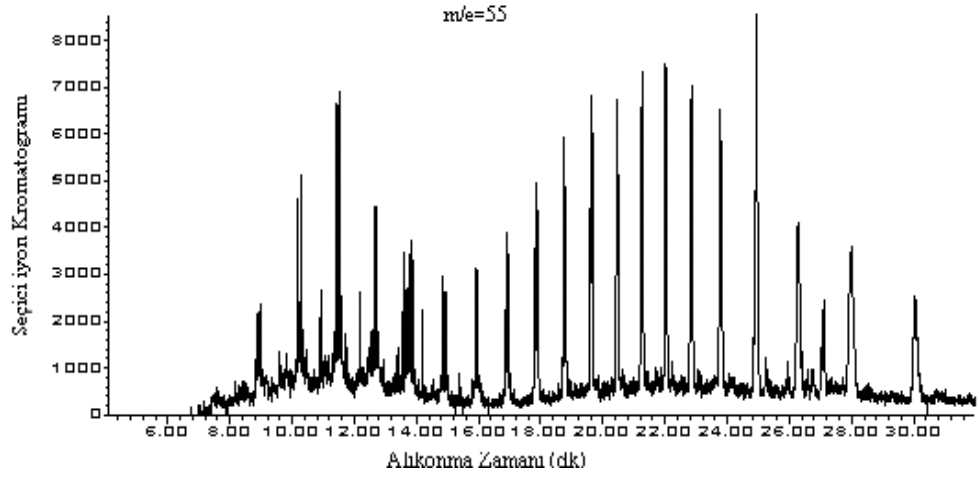




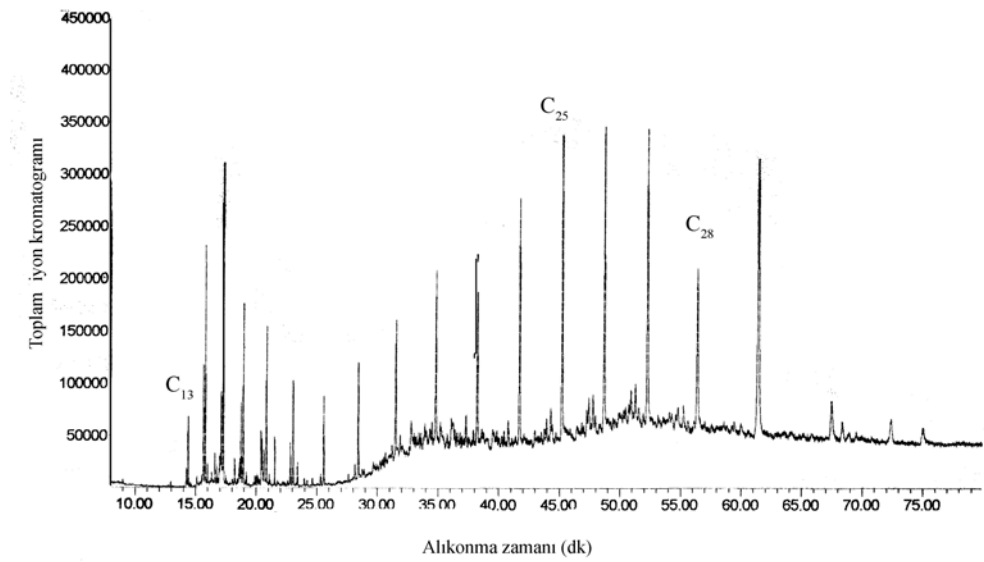
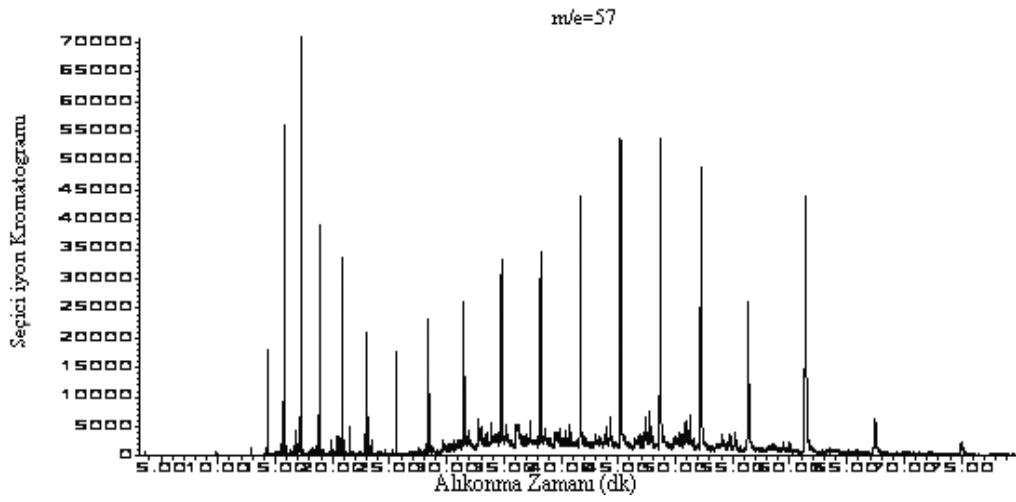
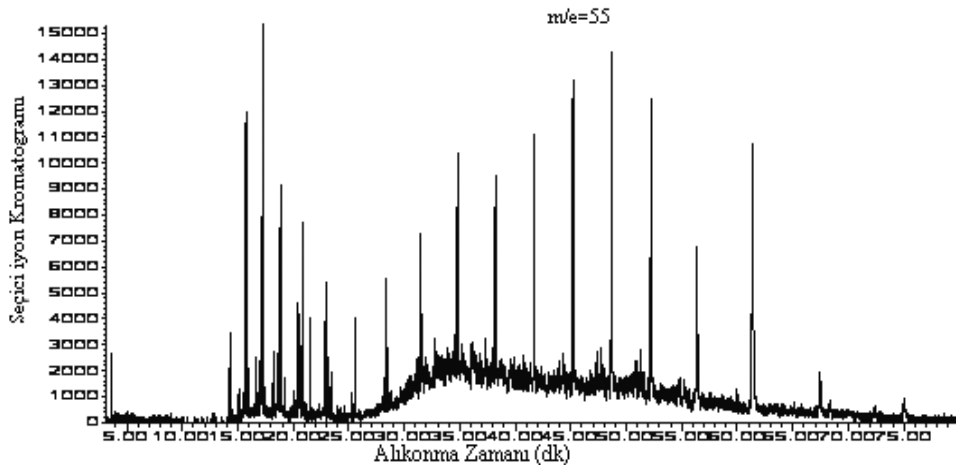
Şekil 8.31. Patates kabuklarının azot ortamdaki pirlizinden elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonu gaz kromatogramı



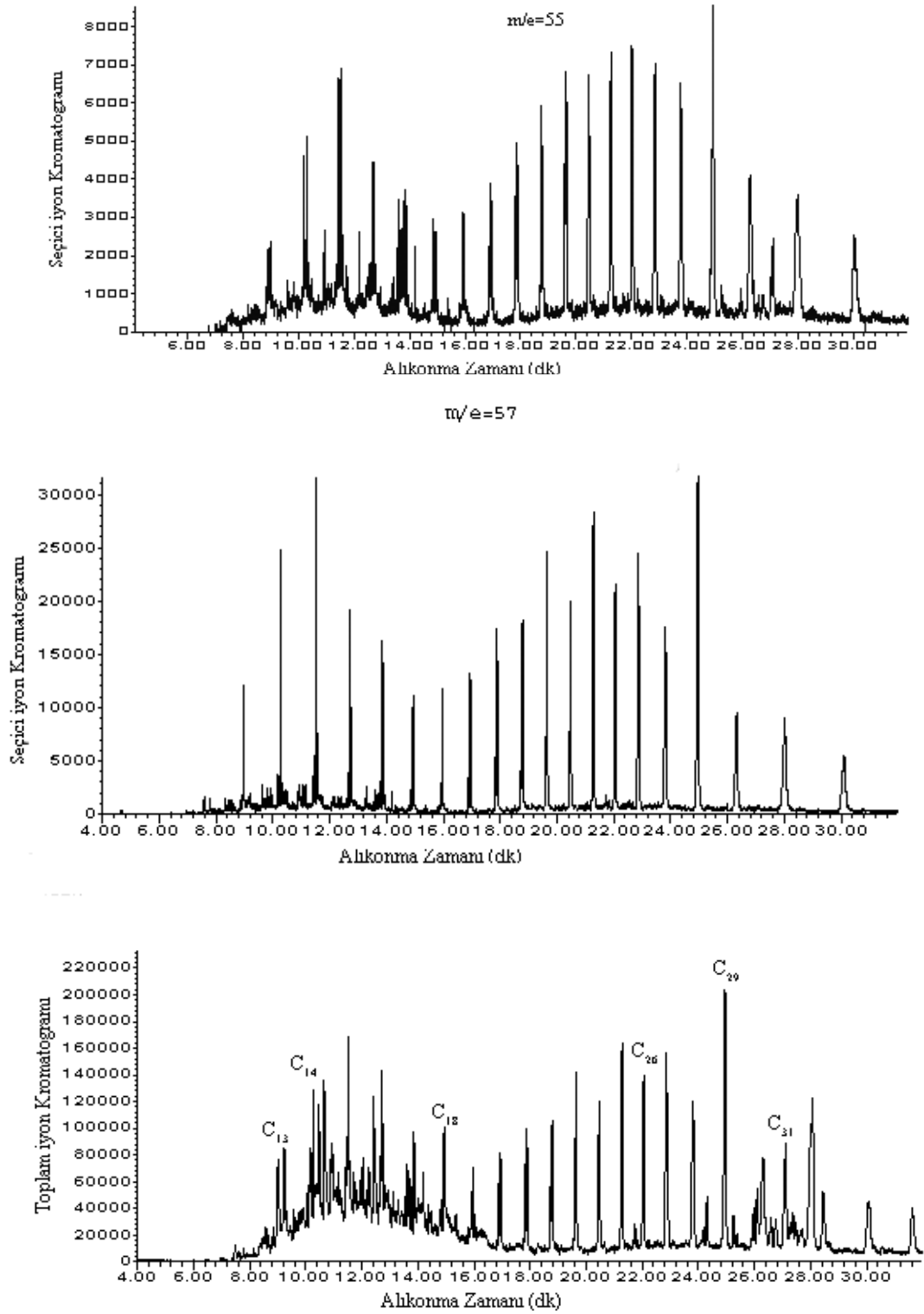
**Şekil 8.32.** Patates kabuklarının su buharı ortamındaki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonu gaz kromatogramı



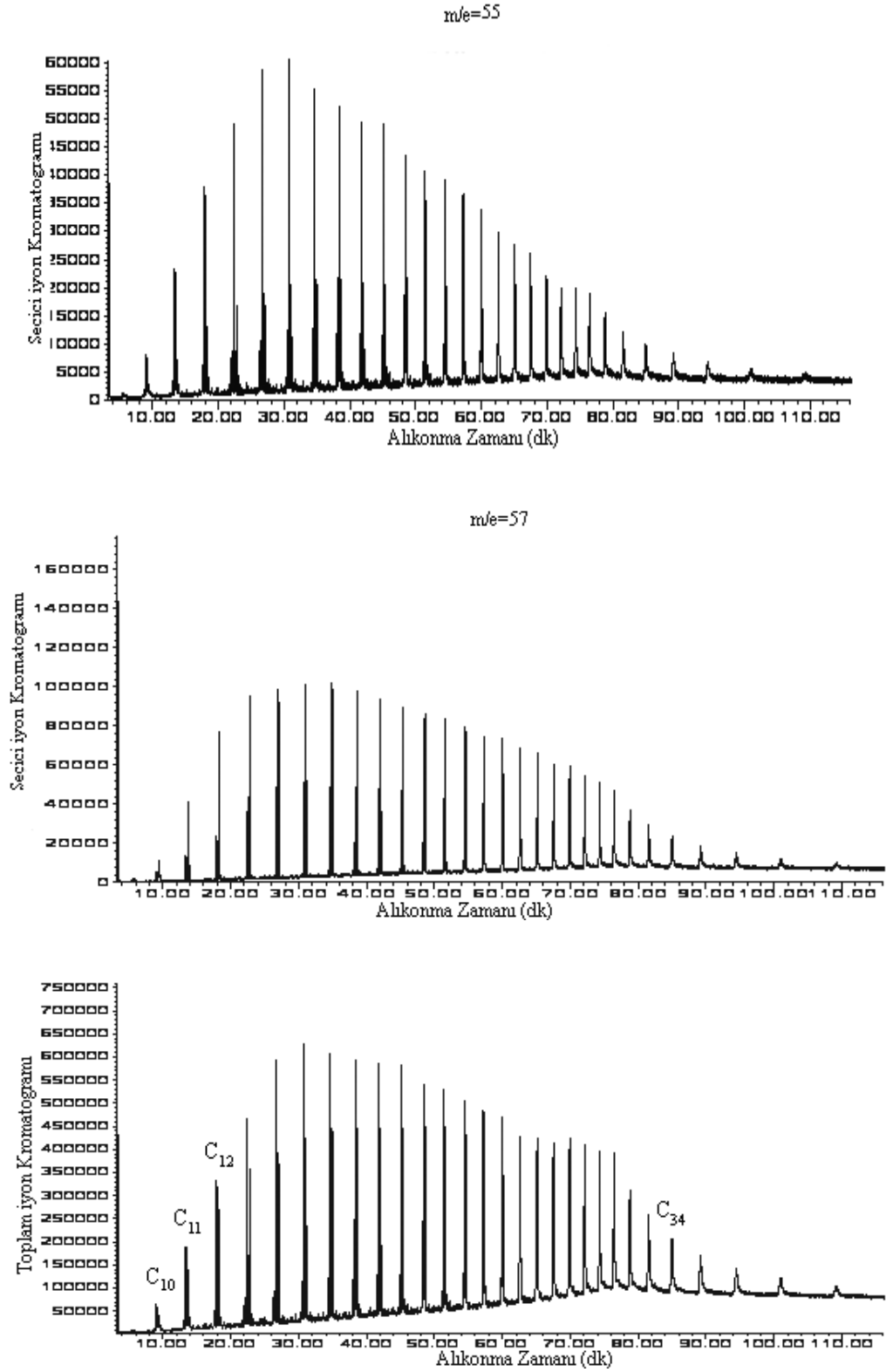
Şekil 8.33. Badem kabuklarının statik ortamdaki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonu gaz kromatogramı



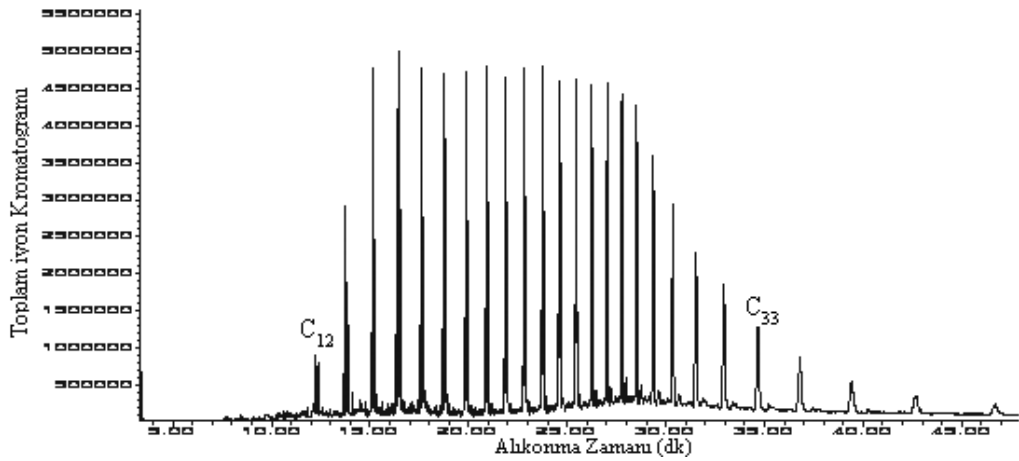
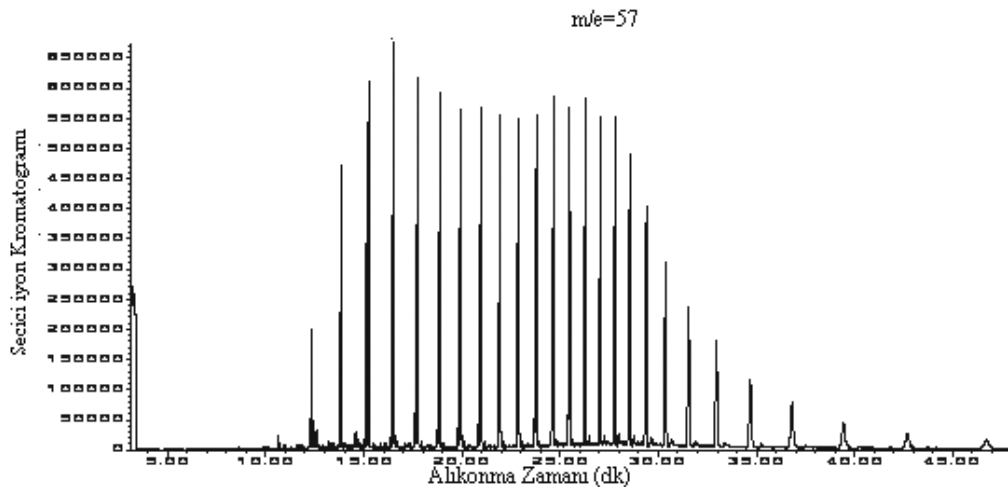
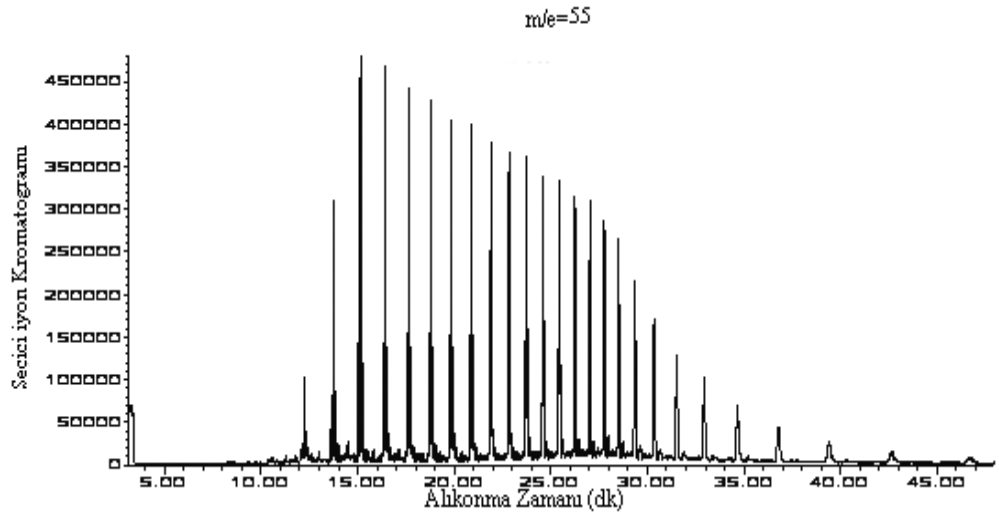
Şekil 8.34. Badem kabuklarının azot ortamdaki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonu gaz kromatogramı



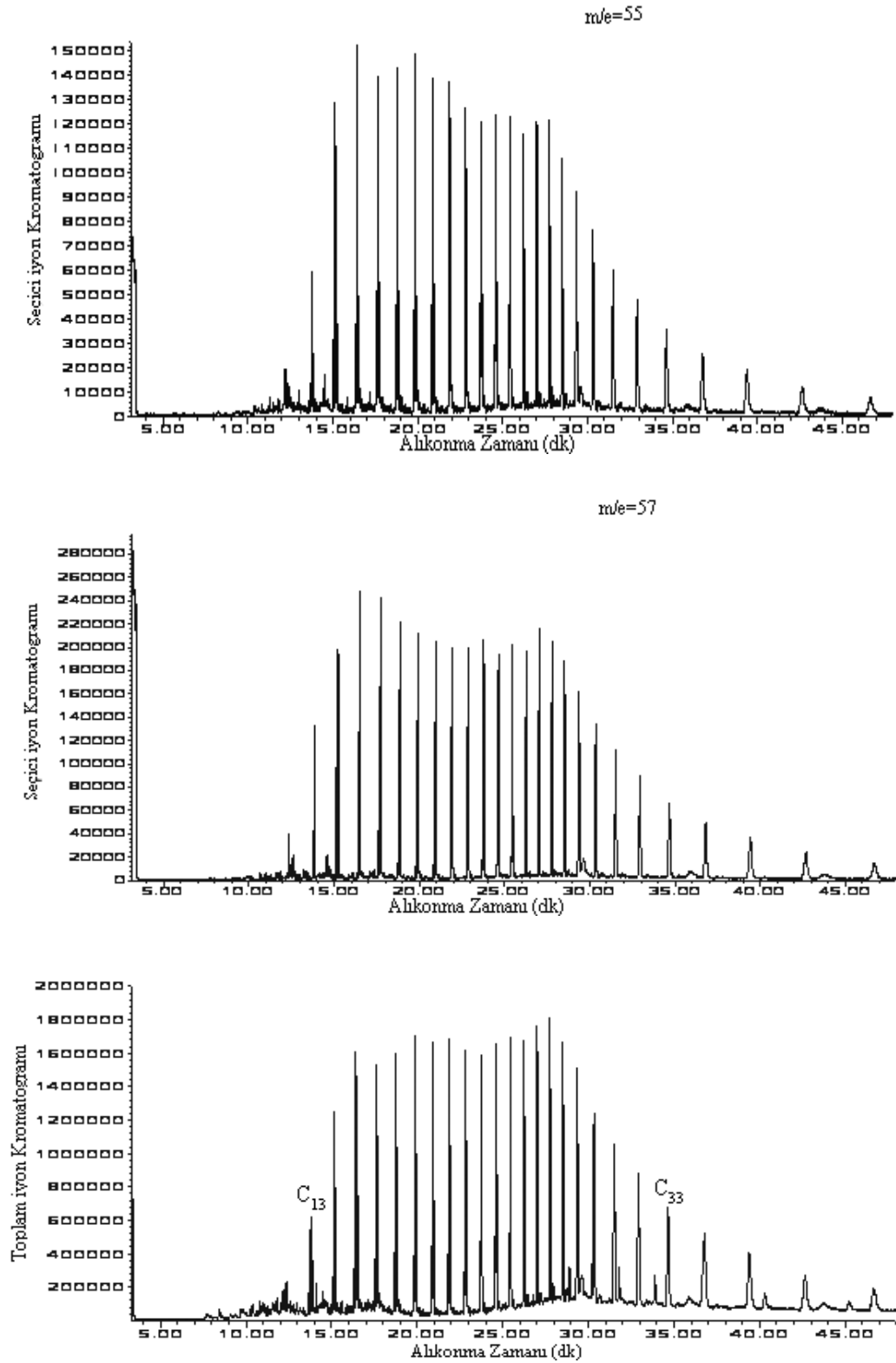
**Şekil 8.35.** Badem kabuklarının su buharı ortamındaki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonu gaz kromatogramı



Şekil 8.36. Saf YYPE'nin azot ortamdaki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonu gaz kromatogramı

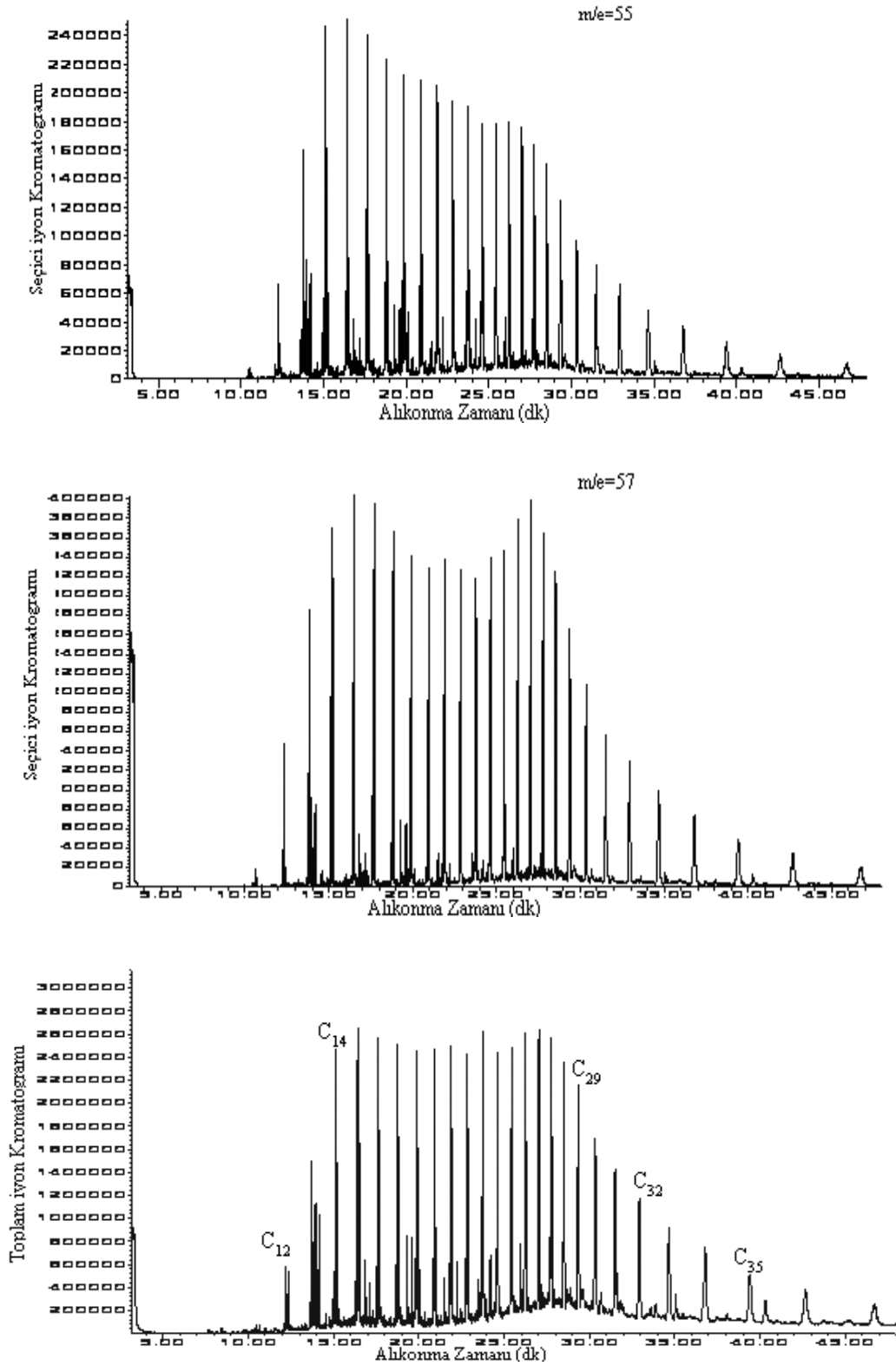


Şekil 8.37. Saf YYPE/Patates kabuğu (1:1) pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonu gaz kromatogramı

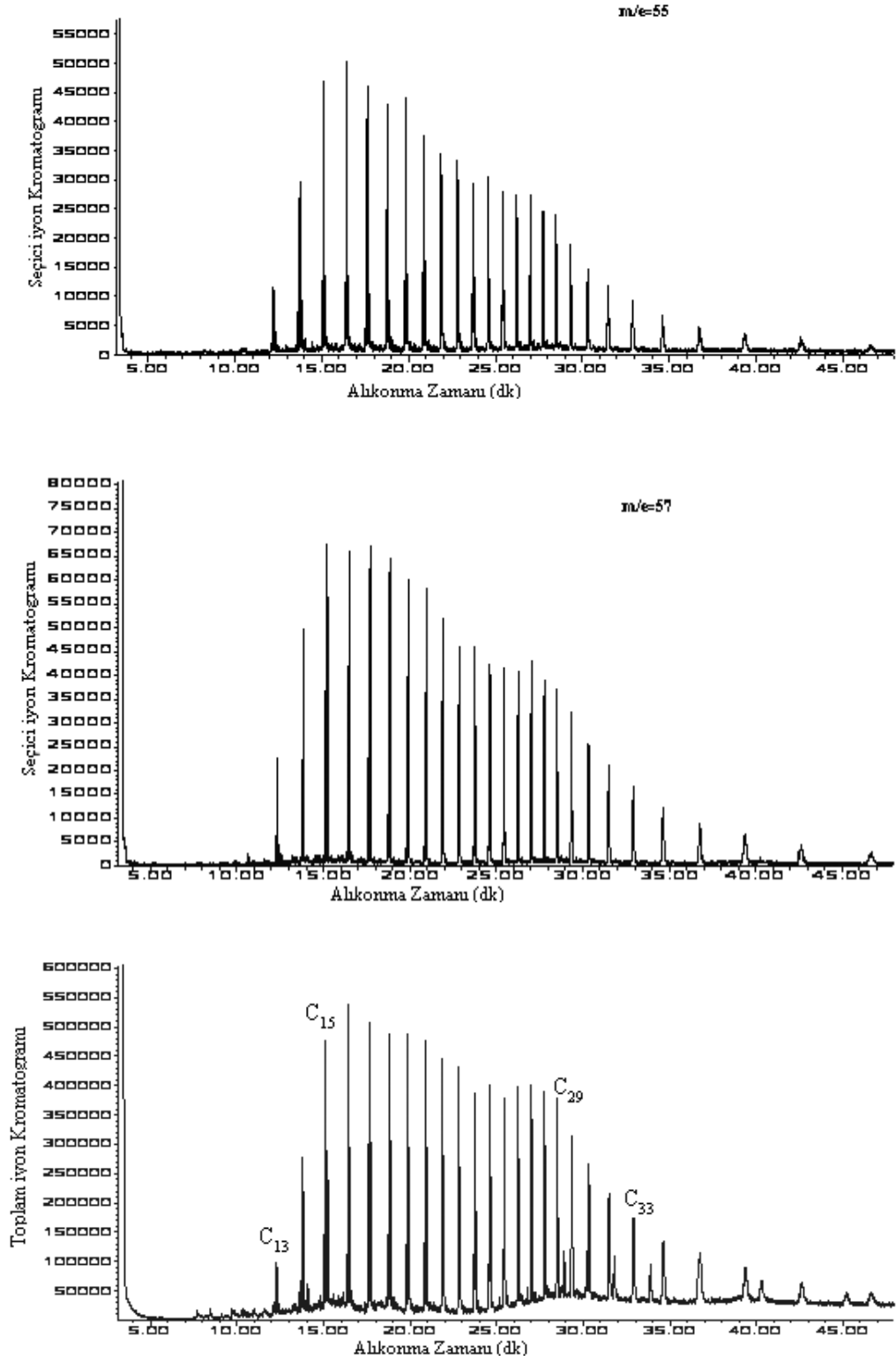


**Şekil 8.38.** Saf YYPE/Badem kabuğu (1:1) pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonu gaz kromatogramı

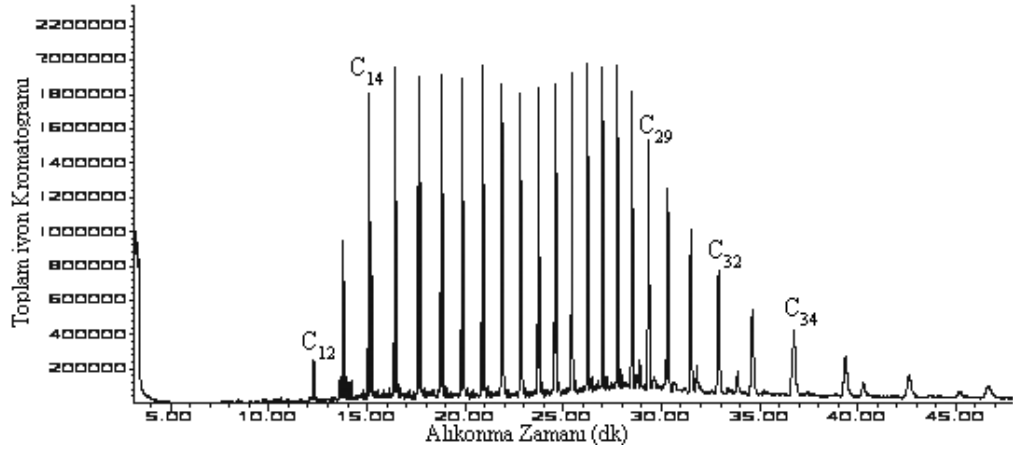
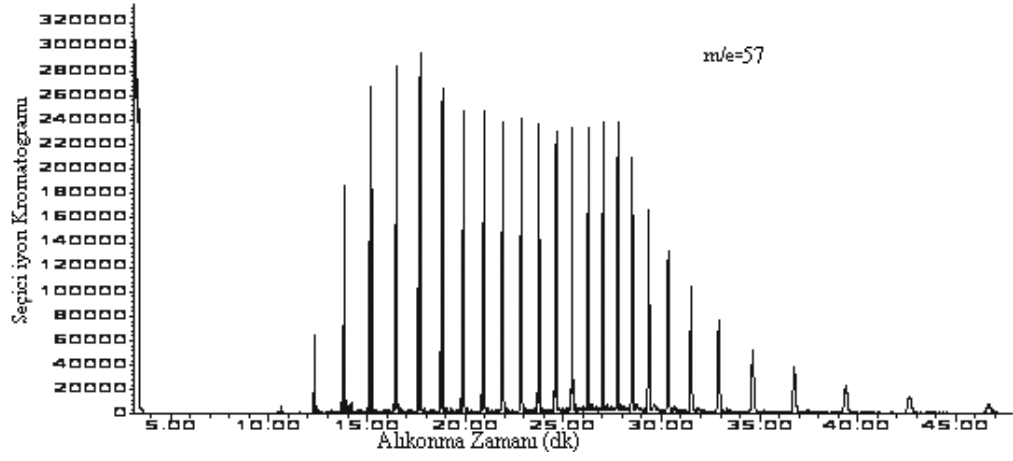
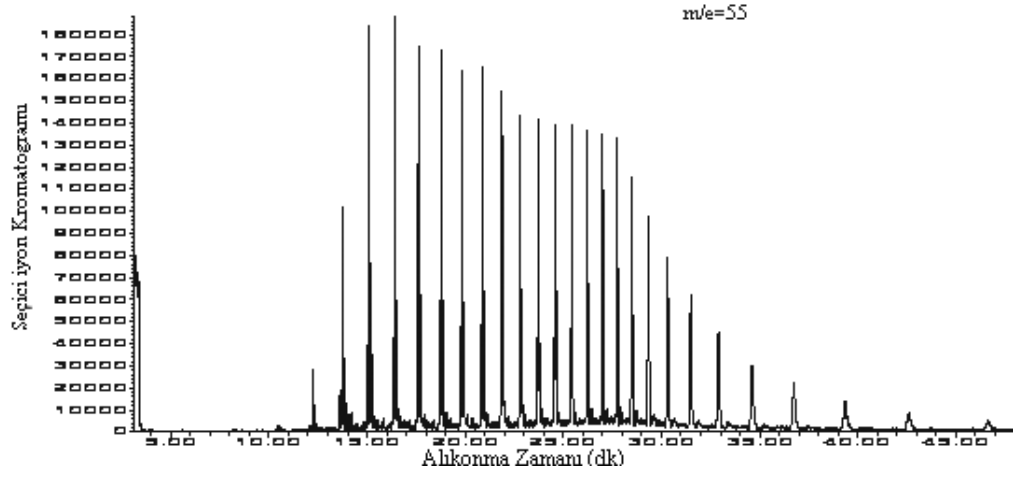




Şekil 8.39. Atık YYPE/Patates kabuğu (1:1) pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonu gaz kromatogramı



Şekil 8.40. Atık YYPE/Badem kabuğu (1:1) pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonu gaz kromatogramı



Şekil 8.41. Atık YYPE pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-pentan alt fraksiyonu gaz kromatogramı

### 8.3.4.3. Sıvı ürün alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları

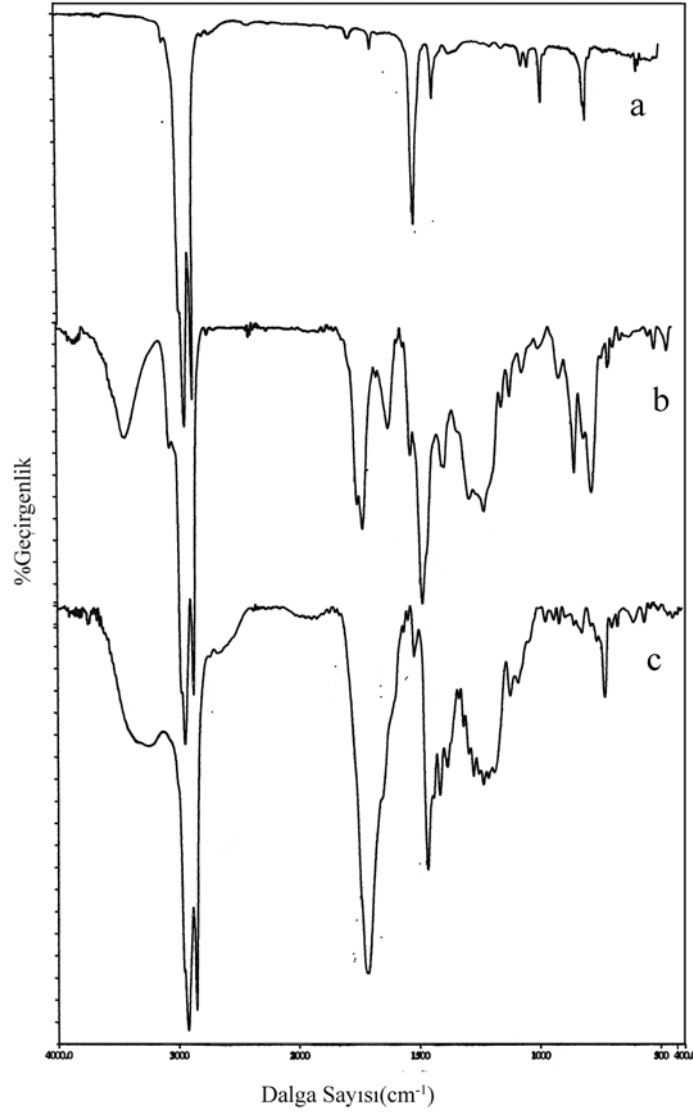
Piroliz çalışmalarından elde edilen sıvı ürünlerin sütun kromatografisinden elde edilen n-pentan, toluen ve metanol fraksiyonlarının FT-IR spektrumları Şekil 8.42-8.53'de verilmiştir. Elde edilen spektrumların değerlendirilmesi ise, Çizelge 8.47-8.50'de gösterilmiştir.

Sütun kromatografisi n-pentan alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumları incelendiğinde  $2921-2849\text{ cm}^{-1}$  arasında gözlenen bantlar  $\text{CH}_3$  ve  $\text{CH}_2$  gruplarının asimetrik ( $\nu_{\text{as}}$ ) ve simetrik ( $\nu_{\text{s}}$ ) gerilim titreşimlerini,  $1625\text{ cm}^{-1}$  bant zayıf  $\text{C}=\text{C}$  gerilim titreşim alken bantlarını gösterir.  $1465\text{ cm}^{-1}$  deki bant alifatik  $\text{CH}_2$  gruplarının asimetrik,  $1375\text{ cm}^{-1}$  deki ise alifatik  $\text{CH}_3$  gruplarının simetrik C-H bükülme titreşimlerini  $724\text{ cm}^{-1}$  deki pik ise yapıda yediden fazla hidrokarbon olduğunu göstermektedir. Normal ve azot ortamında gözlenen zayıf alken piki, su buharı ortamında gözlenmemiştir.

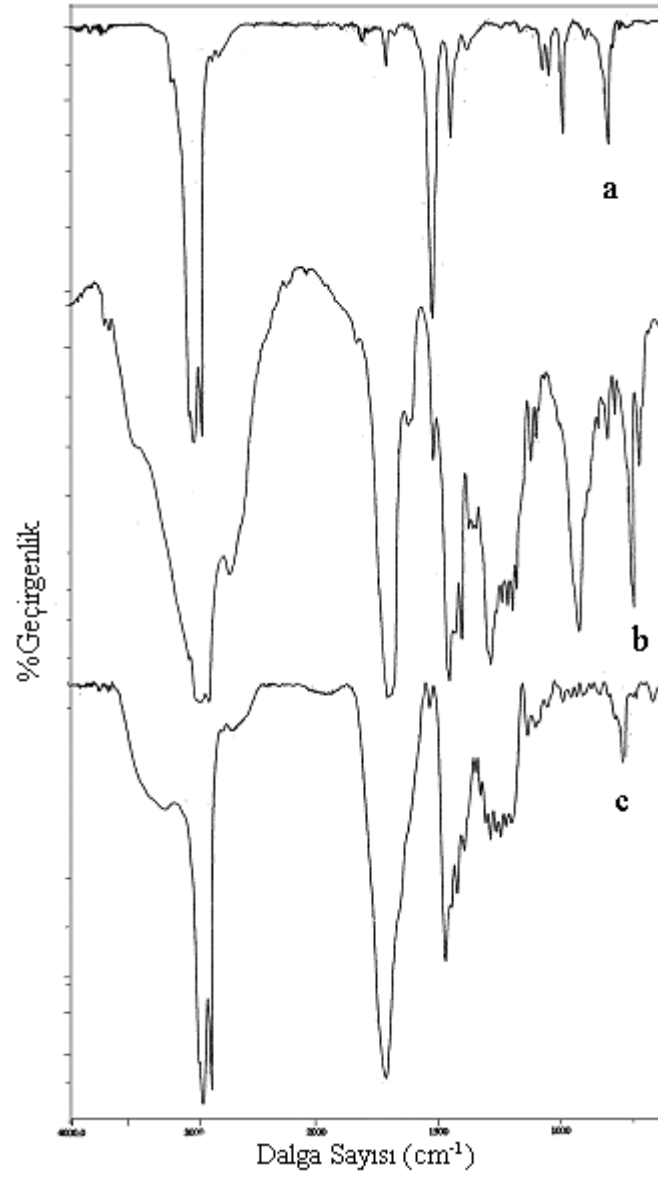
Toluen alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumlarında  $3413\text{ cm}^{-1}$  de merkezlenen OH gerilim titreşimleri su buharı ortamı badem kabuğu, saf YYPE/badem kabuğu, atık YYPE/badem kabuğu, atık YYPE/patates kabuğu ve atık YYPE dışındaki tüm toluen alt fraksiyonlarında gözlenmiştir. Atık YYPE ve karışımları dışındaki tüm fraksiyonlarda  $3000\text{ cm}^{-1}$  deki bant aromatik halkaya bağlı alifatik grupların varlığını;  $1600-1450\text{ cm}^{-1}$  deki bantlar ise aromatik halka gerilim titreşimlerini gösterir. Bu bant sadece atık YYPE, atık YYPE/patates kabukları, atık YYPE/badem kabukları, saf YYPE/badem kabukları ve su buharı ortamı badem kabukları toluen alt fraksiyonlarında bulunmamaktadır.  $2924-2853\text{ cm}^{-1}$  arasında  $\text{CH}_3$  ve  $\text{CH}_2$  gruplarının asimetrik ve simetrik C-H gerilim titreşimleri tüm fraksiyonlarda gözlenmektedir.  $1720\text{ cm}^{-1}$  dolaylarında karbonil gerilimi badem kabukları su buharı ve azot ortamı ile atık YYPE, atık YYPE/badem kabuğu fraksiyonlarında görülmemiştir.  $1625\text{ cm}^{-1}$  de zayıf alken gerilim titreşimleri saf YYPE/badem, atık YYPE ve karışımlarında, patates kabuğu azot ortamında bulunulmamıştır.  $1465-1375\text{ cm}^{-1}$  de alifatik  $\text{CH}_2$  ve  $\text{CH}_3$  gruplarının asimetrik ve simetrik bükülme titreşimleri saf YYPE/badem kabuğu, atık ve karışımlarında, badem kabukları su buharı ortamında gözlenmemiştir.  $1268 - 1210\text{ cm}^{-1}$  eter gerilim titreşim bantları sadece patates, badem ve YYPE toluen alt fraksiyonlarında gözlenmiştir.  $900-700\text{ cm}^{-1}$  arasında aromatik halkaya birçok

sübstitüentin bağlı olduğunu göstermektedir.

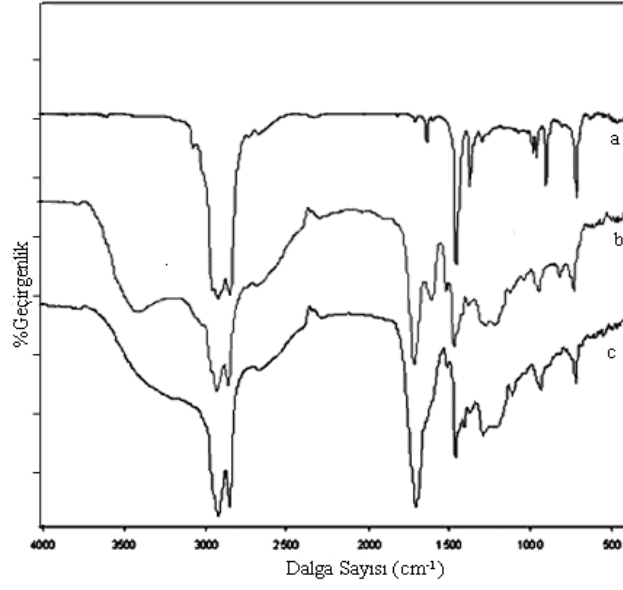
Metanol alt fraksiyonları incelendiğinde;  $3400\text{ cm}^{-1}$ ,  $1710\text{ cm}^{-1}$ ,  $1262\text{-}1218\text{ cm}^{-1}$ ,  $1119\text{-}1034\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen titreşim bantları atık YYPE ve karışımlarında bulunmamaktadır.  $900\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  arasında aromatik halkaya bağlı pek çok alkil grupları ile ilgili bantlar gözlenmiştir.  $2921\text{-}2849\text{ cm}^{-1}$  de alifatik  $\text{CH}_2$  ve  $\text{CH}_3$  gruplarının titreşim bantları tüm örneklerde gözlenmektedir.



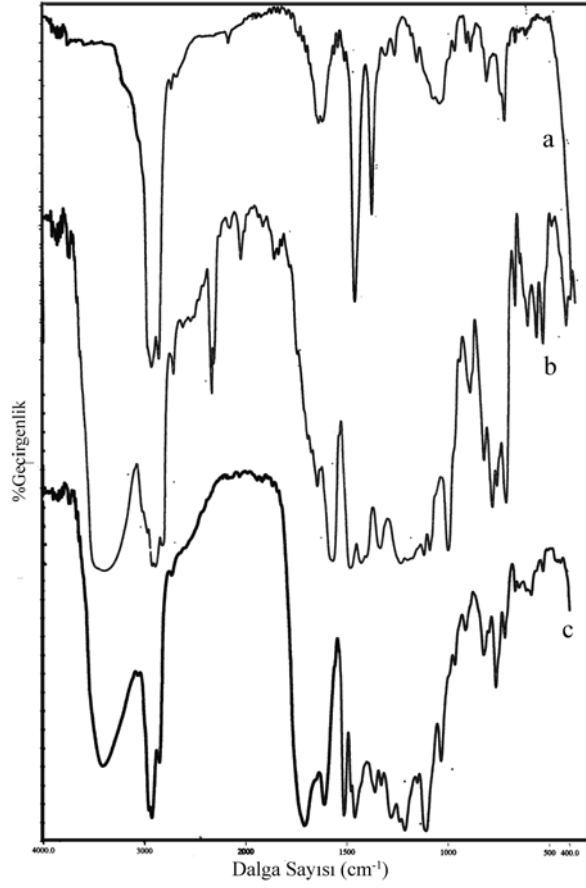
**Şekil 8.42.** Patates kabuklarının statik ortamdaki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-pentan (a) toluen (b) metanol (c) alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu



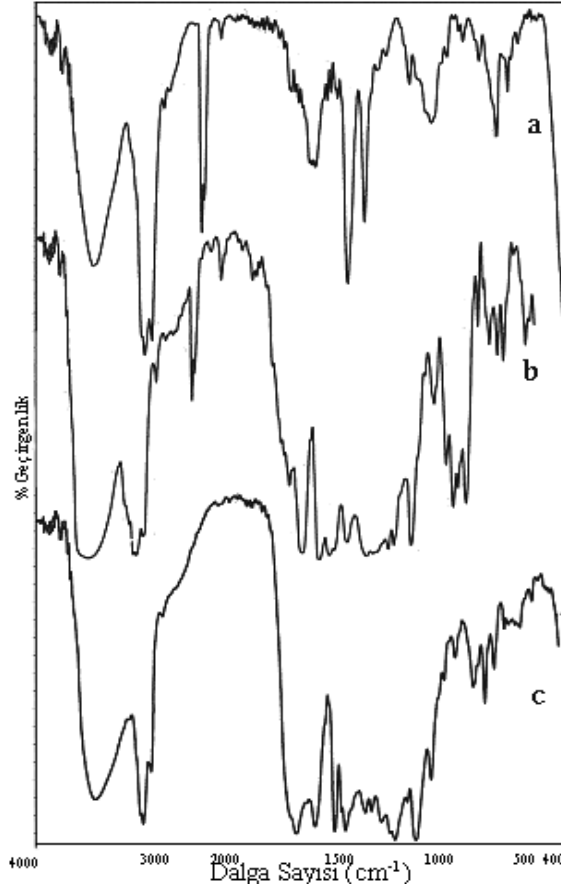
**Şekil 8.43.** Patates kabuklarının azot ortamındaki pirolizinden elde edilen sıvı ürünün n-pentan (a) toluen (b) metanol (c) alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu



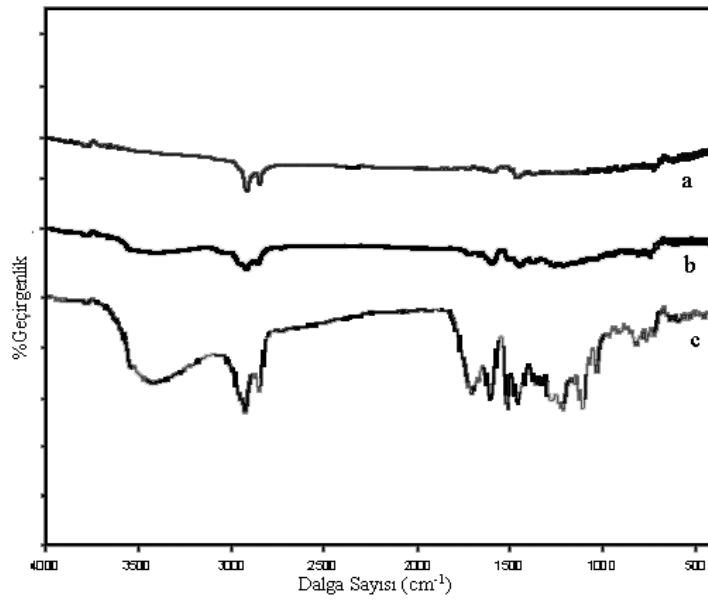
**Şekil 8.44.** Patates kabuklarının su buharı ortamındaki piroliz sıvı ürünün n-pentan (a) toluen (b) metanol (c) alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu



**Şekil 8.45.** Badem kabuklarının statik ortamdaki piroliz sıvı ürünün n-pentan (a) toluen (b) metanol (c) alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu

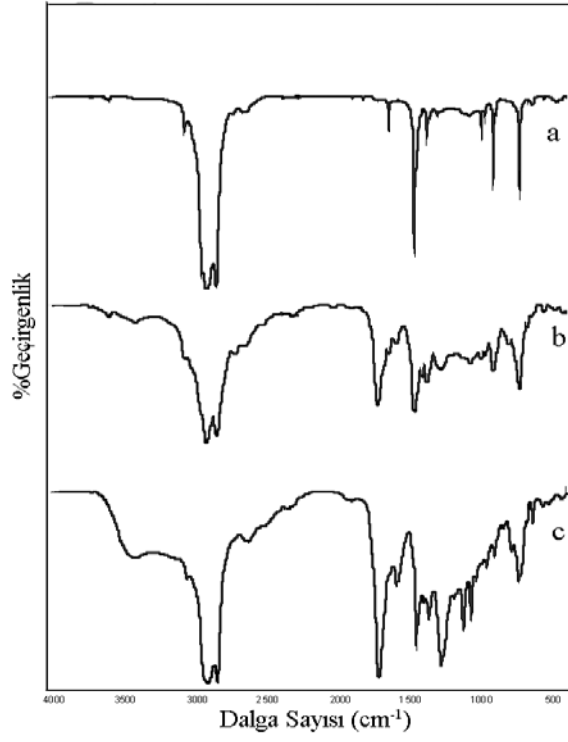


**Şekil 8.46.** Badem kabuklarının azot ortamındaki piroliz sıvı ürünün n-pentan (a) toluen (b) metanol (c) alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu

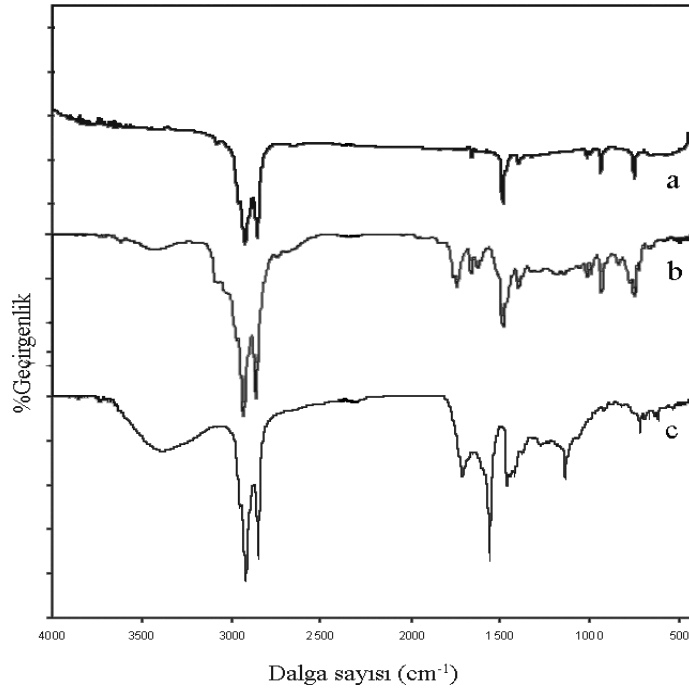


**Şekil 8.47.** Badem kabuklarının su buharı ortamındaki piroliz sıvı ürünün n-pentan (a) toluen (b) metanol (c) alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu

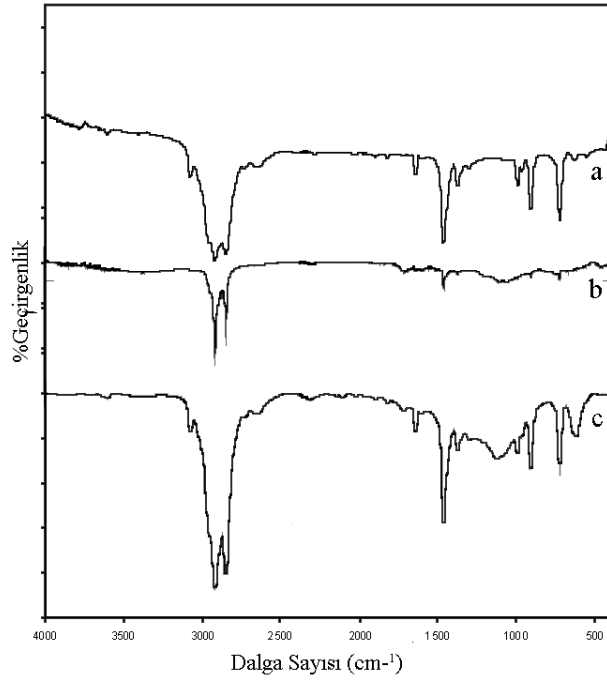




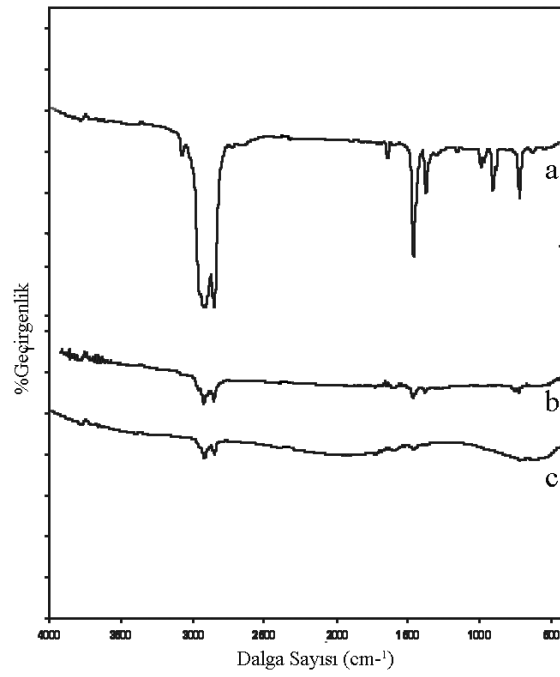
Şekil 8.48. Saf YYPE'in azot ortamdaki piroliz sıvı ürünün n-pentan (a) toluen (b) metanol (c) alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu



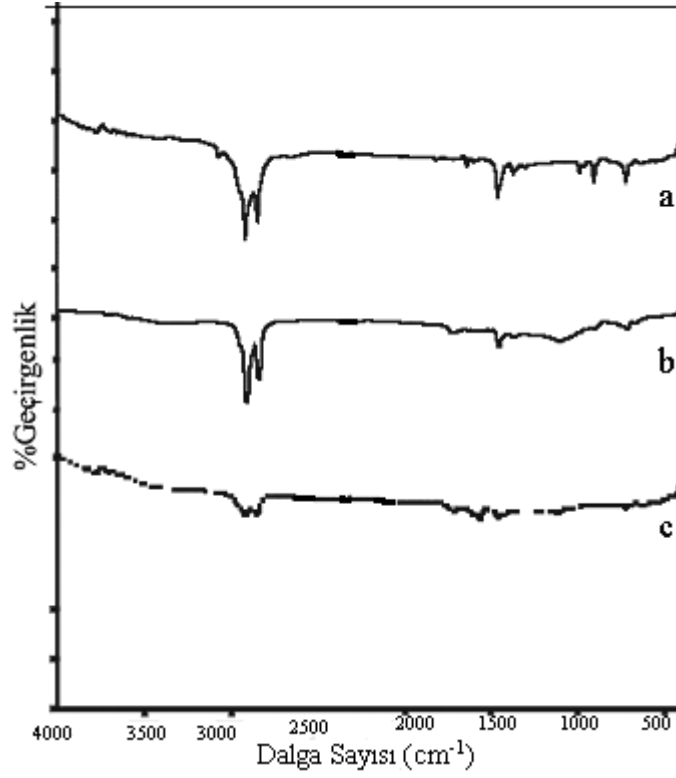
Şekil 8.49. Saf YYPE/patates (1:1) azot ortamdaki piroliz sıvı ürünün n-pentan (a) toluen (b) metanol (c) alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu



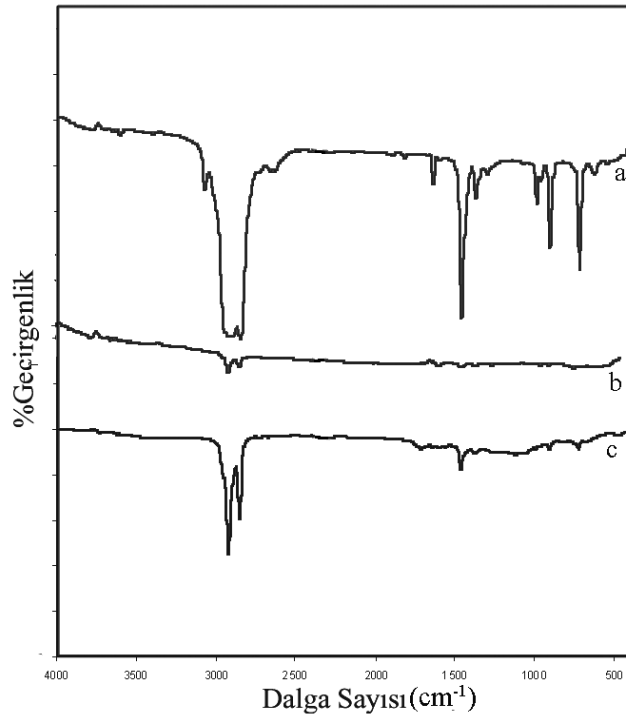
**Şekil 8.50.** Saf YYPE/badem (1:1) azot ortamdaki piroliz sıvı ürünün n-pentan (a) toluen (b) metanol (c) alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu



**Şekil 8.51.** Atık YYPE/patates (1:1) azot ortamdaki piroliz sıvı ürünün n-pentan (a) toluen (b) metanol (c) alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu



Şekil 8.52. Atık YYPE/badem (1:1) azot ortamdaki piroliz sıvı ürünün n-pentan (a) toluen (b) metanol (c) alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu



Şekil 8.53. Atık YYPE'in azot ortamdaki piroliz sıvı ürünün n-pentan (a) toluen (b) metanol (c) alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumu

**Çizelge 8.47.** Patates kabuklarının statik, azot ve su buharı ortamdaki sıvı ürünlerinin alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi

Dalga Sayısı(cm <sup>-1</sup> )	Statik ortam			Azot ortamı			Su buharı ortamı		
	P	T	M	P	T	M	P	T	M
3600-3400	-	+	+	-	-	+	-	+	+
3040-3000	-	+	-	-	+	-	+	+	-
2980-2930	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2870-2850	+	+	+	+	+	+	+	+	+
1720-1770	+	+	+	-	+	+	+	+	+
1625-1590	+	+	-	+	-	+	+	+	+
1600,1580,1450	-	+	+	-	+	-	+	+	+
1450 ve 1375	+	+	-	+	+	+	+	+	+
1465	+	+	+	+	+	+	+	+	+
1275-1200	-	+	+	-	+	+	-	+	+
1150-1070	-	+	+	-	+	+	-	+	+
900-700	+	+	+	-	+	+	+	+	+
740-720	+	+	+	+	+	+	+	+	+
730-675	-	+	+	-	+	+	-	+	+

P: n-pentan fraksiyonu, T: Toluen fraksiyonu, M:Metanol fraksiyonu

**Çizelge 8.48.** Badem kabuklarının statik, azot ve su buharı ortamdaki sıvı ürünlerinin alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi

Dalga Sayısı(cm <sup>-1</sup> )	Statik ortam			Azot ortamı			Su buharı ortamı		
	P	T	M	P	T	M	P	T	M
3600-3400	-	+	+	-	+	+	-	-	+
3040-3000	-	+	-	-	+	-	-	-	+
2980-2930	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2870-2850	+	+	+	+	+	+	+	+	+
1720-1770	-	+	+	-	-	+	-	-	+
1625-1590	+	+	+	+	+	+	-	+	+
1600,1580,1450	+	+	-	-	+	+	-	-	+
1450 ve 1375	+	+	+	+	+	+	-	-	+
1465	+	+	+	+	+	+	-	-	-
1275-1200	+	+	+	-	+	+	-	-	+
1150-1070	+	+	+	+	+	+	-	-	+
900-700	-	+	-	-	+	+	-	-	-
740-720	+	+	+	+	+	+	-	-	+
730-675	-	+	+	+	+	+	-	-	+

P: n-pentan fraksiyonu, T: Toluen fraksiyonu, M:Metanol fraksiyonu

**Çizelge 8.49.** Saf YYPE, Saf YYPE/Patates, Saf YYPE/Badem, (1:1) sıvı ürünlerinin alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi

Dalga Sayısı(cm <sup>-1</sup> )	Saf YYPE			Saf YYPE/Patates			Saf YYPE/Badem		
	P	T	M	P	T	M	P	T	M
3600-3400	-	+	+	-	+	+	-	-	+
3040-3000	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2980-2930	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2870-2850	+	+	+	+	+	+	+	+	+
1720-1770	-	+	+	-	+	+	-	+	+
1625-1590	+	+	+	+	+	+	+	-	+
1600,1580,1450	-	+	-	-	+	+	-	-	-
1450 ve 1375	+	+	+	+	+	-	+	-	+
1465	-	+	+	+	+	+	+	+	+
1275-1200	+	+	+	-	-	-	-	-	-
1150-1070	-	+	+	-	-	+	-	+	+
900-700	+	+	+	+	+	+	+	+	+
740-720	+	+	+	+	+	+	+	-	+
730-675	-	+	+	+	-	+	+	-	+

P: n-pentan fraksiyonu, T: Toluen fraksiyonu, M:Metanol fraksiyonu

**Çizelge 8.50.** Atık YYPE, Atık YYPE/Patates, Atık YYPE/Badem (1:1) sıvı ürünlerinin alt fraksiyonlarının FT-IR spektrumlarının değerlendirilmesi

Dalga Sayısı(cm <sup>-1</sup> )	Atık YYPE			Atık YYPE/Patates			Atık YYPE/Badem		
	P	T	M	P	T	M	P	T	M
3600-3400	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3040-3000	+	-	-	+	-	-	+	-	-
2980-2930	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2870-2850	+	+	+	+	+	+	+	+	+
1720-1770	-	-	-	-	+	-	-	-	-
1625-1590	+	-	-	+	-	+	+	-	+
1600,1580,1450	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1450 ve 1375	+	-	-	+	-	-	+	-	-
1465	+	+	+	+	+	+	+	+	+
1275-1200	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1150-1070	-	-	-	-	-	-	-	-	-
900-700	+	-	-	+	-	-	+	-	-
740-720	+	+	+	+	+	+	+	-	+
730-675	+	-	-	-	-	-	-	-	-

P: n-pentan fraksiyonu, T: Toluen fraksiyonu, M:Metanol fraksiyonu

## 9. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

1. Patates, badem kabukları ve YYPE'in nem, kül, uçucu madde gibi kısa analizleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar termogramlarla karşılaştırıldığında birbirine yakın sonuçlar bulunmuştur. Termogravimetrik analizin özellikle miligram mertebesindeki örneklerin kısa analizleri için avantajlı olabileceği kanısına varılmıştır.
2. Patates ve badem kabuklarına uygulanan yapı analizinde, holoselüloz sırasıyla %59,78, %56,25 bulunurken, lignin %0,80, %28,50 olarak bulunmuştur.
3. Hammadde örneklerine elementel analiz uygulanmış patates, badem kabukları ve YYPE'in H/C oranları sırasıyla 1,03; 0,73 ve 1,92; ısı değerleri 34,99;17,09 ve 49,06 MJ/kg olarak bulunmuştur.
4. Patates ve badem kabuklarının pirolizi, öncelikle yavaş ısıtma hızında (5 °C/dk) sabit yataklı reaktörde ve statik ortamda yapılmış ve önemli piroliz parametrelerinden biri olan sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, ortalama partikül boyutundaki patates ve badem kabuklarına ( $D_p$  patates=0,81mm ve  $D_p$  badem =1,67mm ) 400, 450, 500, 550, 600 ve 700 °C sıcaklıklarda piroliz uygulanmıştır.
5. Piroliz sıcaklığının artmasıyla katı ürün verimlerinde azalma, gaz ürün verimlerinde artma gözlenmiştir.
6. Yavaş ısıtma hızında patates kabuklarında en yüksek sıvı ürün verimine 550 °C piroliz sıcaklığında %24,77; badem kabuklarında en yüksek sıvı ürün verimine 600 °C'de %24,23 değeri ile ulaşılmıştır.
7. Sıvı ürün veriminin patates kabuğu ile yapılan çalışmalarda, sıcaklığın 400 °C'den 550 °C'ye yükseltilmesiyle %15,96 oranında; badem kabuğu ile yapılan çalışmalarda sıcaklığın 400 °C'den 600 °C'ye yükseltilmesiyle %28 oranında arttığı gözlenmiştir. Piroliz sıcaklığının 700 °C'ye yükseltilmesinin sıvı ürün verimlerinde bir miktar azalmaya neden olduğu saptanmıştır.
8. Piroliz ortamında oluşan uçucuların, ikincil reaksiyonlara girmeden inert bir sürükleyici gaz ile piroliz ortamından hızlı bir şekilde uzaklaştırılmasının, sıvı ürün verimini arttırdığı bilinmektedir. Bu nedenle, çalışmamızın ikinci

bölümünde, hammaddelere optimum sıcaklıklarda, 50, 100, 200, 400 ve 800 cm<sup>3</sup>/dk azot akış hızlarında piroliz deneyleri uygulanmıştır.

9. En yüksek sıvı ürün verimine 200 cm<sup>3</sup>/dk azot gazı akış hızında ulaşılmış, patates kabukları için %27,11; badem kabukları için %27,25 olarak bulunmuştur. Yavaş ısıtma hızında (5 °C/dk) sürükleyici gaz kullanılması statik ortamla karşılaştırıldığında, patates kabuğu sıvı ürün veriminde %9,45 ve badem kabuğu sıvı ürün veriminde %12,50'lik bir artışa neden olduğu saptanmıştır.
10. Su buharı akış hızının piroliz sıvı ürün verimlerine etkisi araştırıldığında, düşük ısıtma hızında (5 °C/dk), optimum sıcaklıklarda, 0,6; 1,3; 2,7 cm/s akış hızları denenmiş ve en yüksek sıvı ürün verimleri 1,3 cm/s su buharı akış hızında patates kabukları için %41,09, badem kabukları için %33,05 olarak bulunmuştur.
11. Yaptığımız deneylerde; su buharı ortamı, azot ortamından daha etkili olmuştur. Bunun nedeni mikro yapıya sızan su buharının uçucu maddelerin desorpsiyonunu hızlandırarak; polimerleşmeyi önlemesi ve su buharının dolaylı hidrojenlendirme gerçekleştirerek sıvı ürün verimini arttırmasıdır. Su buharı kullanılması patates kabuğu sıvı ürün veriminde statik ortama göre %65,87, azot ortamına göre %51,57 ve badem kabuğunda statik ortama göre %36,40, azot ortama göre %21,28'lik bir artışa neden olmuştur.
12. İkinci aşamada polimer pirolizi ve biyokütle örneklerinin polimer ile birlikte piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Polimer olarak seçtiğimiz yüksek yoğunluklu polietilen için optimum koşulları belirlemek amacıyla 5 °C/dk yavaş ısıtma hızında, 450 °C sıcaklıkta 100, 200, 400, 800 cm<sup>3</sup>/dk azot akış hızlarında piroliz deneyleri yapılmıştır. En yüksek sıvı ürün verimine %48,30 ile 400 cm<sup>3</sup>/dk azot gazı akış hızında ulaşılmıştır. Azot gazı akış hızının 100 cm<sup>3</sup>/dk'dan 400 cm<sup>3</sup>/dk'ya çıkarılması sıvı ürün verimini %36,83 oranında arttırdığı gözlenmiştir.
13. Daha sonra YYPE'e 400 cm<sup>3</sup>/dk azot gazı akış hızında; 400, 420, 450, 470, 500 ve 550 °C olmak üzere yedi farklı sıcaklıkta piroliz uygulanmış ve %56'lık sıvı ürün verimiyle optimum sıcaklık 500 °C olarak belirlenmiştir.
14. 5 °C/dk ısıtma, 400 cm<sup>3</sup>/dk azot gazı akış hızı ve 500 °C sıcaklıkta saf

YYPE ile patates ve badem kabuklarının birlikte pirolizi gerçekleştirilmiştir. 1:2; 1:1 ve 2:1 oranlarında gerçekleştirilen birlikte piroliz deneylerinde, polimer/ biyokütle oranlarının ürün dağılımına etkisi araştırılmıştır.

15. Her iki biyokütle örneğinde optimum polimer/biyokütle oranı 2:1 olarak saptanmıştır. Bu oranda, patates kabukları-YYPE pirolizinde sıvı ürün verimi %46,73 ve badem kabukları-YYPE birlikte pirolizinde sıvı ürün verimi %50,88 olarak bulunmuştur.
16. Aynı deneysel koşullarda; atık YYPE ile patates ve badem kabuklarının birlikte pirolizleri tekrarlandığında, en yüksek sıvı ürün verimlerine atık YYPE biyokütle oranı 2:1 olduğunda ulaşılmıştır. Saf YYPE ile karşılaştırıldığında sıvı ürün verimleri patates kabuklarında %2,84; badem kabuklarında %12 oranında azaldığı saptanmıştır.
17. Yapılan biyokütle piroliz deneylerinden optimum koşullarda elde edilen piroliz sıvılarına sütun kromatografisi uygulanmıştır. Statik, azot gazı ve su buharı ortamlarında elde edilen sıvı ürünlerin sırasıyla patates kabuklarında %18,64; %20,89 ve %25,71; badem kabuklarında %47,91; %52,00 ve %54,86 oranlarında alifatik içeriğe sahip olduğu görülmüştür. Azot ve su buharı ortamının sıvı ürünlerdeki malten ve alifatik içeriğini arttırdığı saptanmıştır. Aromatik içeriğe bakıldığında üç ortam için çok farklı sonuçlar elde edilmemiş , ancak su buharı ortamında bir miktar düştüğü saptanmıştır.
18. Saf YYPE'nin patates ve badem kabuklarının saf YYPE ile 1:1 oranında karıştırılmasından elde edilen piroliz sıvı ürünlerine sütun kromatografisi uygulandığında, en yüksek alifatik içeriğin (%85,25) saf YYPE sıvı ürününde bulunduğu tespit edilmiştir.
19. Polimer ilavesi n-pentanda çözünenleri arttırmıştır. Patates kabuğu sıvı ürününde alifatik içerik %20,89 iken YYPE (1:1) eklendiğinde; %60,73'e. badem kabuğu sıvı ürünü alifatik içeriği ise %52'den YYPE (1:1) eklenmesiyle %68,77'ye yükselmiştir.
20. Patates kabuğu sıvı ürünü n-pentan alt fraksiyonlarının hidrokarbon dağılımı C<sub>10</sub>- C<sub>29</sub> arasında olup, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> arasında alifatik bileşiklerin daha yoğun olduğu gözlenmiştir.



21. Badem kabuğu sıvı ürünü n-pentan alt fraksiyonlarının hidrokarbon dağılımı  $C_{12}$ -  $C_{31}$  arasında olup, alifatik bileşiklerin  $C_{12}$ - $C_{18}$  arasında daha yoğun olduğu görülmüştür.
22. Saf YYPE, saf YYPE /patates, saf YYPE /badem, atık YYPE, atık YYPE /patates, atık YYPE /badem sıvı ürünlerinin n-pentan alt fraksiyonlarının hidrokarbon dağılımları  $C_{10}$ - $C_{34}$  arasında olup,  $C_{13}$ - $C_{30}$  arasında alkan, alken ve dallanmış hidrokarbonların yoğunlaştığı belirlenmiştir.
23. Badem ve patates kabukları sıvı ürünlerinin elementel analizleri incelendiğinde H/C oranı 1,5-1,9 arasında bulunmuş olup, ham petrol ile benzerlik gösterdiği, n-pentan alt fraksiyonları H/C oranlarının da (1,87-2,30) benzin ile benzerlik gösterdiği saptanmıştır.
24. Birlikte piroliz sıvı ürünlerinin FT-IR ve onların n-pentan alt fraksiyonlarının GC-MS sonuçları incelendiğinde; patates ve badem kabuklarına YYPE karıştırılmasından elde edilen sıvı ürünlerin kimyasal yapısının değiştiği gözlenmiştir.
25. Biyokütlelere polimer eklenmesinin sıvı ürünlerin H/C oranını ve ısıl değerini yükselttiği saptanmış olup, en yüksek ısıl değer (52,03 MJ/kg) ve H/C oranına (2,37) patates kabuğu- atık YYPE'nin (1:1) birlikte pirolizinden elde edilen sıvı üründe ulaşılmıştır.
26. Yapılan çalışmada elde edilen sıvı ürünlerin içerdiği fonksiyonel grupları belirleyebilmek amacıyla FT-IR spektroskopisi uygulanmıştır. 3400-3200  $cm^{-1}$ 'de OH titreşim bantları patates ve badem kabuklarında gözlenirken, polimer ve polimer biyokütle karışımlarında gözlenmemiştir. Bu durumun YYPE'den sağlanan hidrojenin, OH gruplarını protonlanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 2980-2850  $cm^{-1}$ 'de alifatik  $CH_3$  ve  $CH_2$  gruplarına ait C-H bantları elde ettiğimiz tüm sıvı ürünlerde bulunmaktadır. 1770-1700  $cm^{-1}$  deki karbonil gerilimi saf YYPE ile bunun badem kabukları ile karışımından elde edilen sıvı ürünlerde görülmemiştir.
27. Üç farklı ortam (statik, azot ve su buharı) pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin  $^1H$ -NMR spektrumları incelendiğinde sırasıyla patates kabuklarında aromatiklik azalırken alifatiklik artmış, badem kabuklarında ise bunun tam tersi gözlenmiştir.

28. Polimer biyokütle karışımlarında polimer oranının artmasının piroliz sıvı ürünlerinin alifatik fraksiyonlarında bulunan parafinik ve olefinik bileşikleri arttırdığı belirlenmiştir. Oksijen içeriğinin azalması ve hidrokarbonların artması sıvı üründen yakıt elde edilmesi için olumlu bir sonuçtur.
29. Tüm kromatografik ve spektroskopik yöntemler incelendiğinde YYPE/patates kabuğu, YYPE/badem kabuğu karışımlarınının sıvı ürünlerinin, YYPE sıvı ürünlerinin özelliklerini gösterdiği saptanmıştır.
30. Çalışmamızda patates ve badem kabuklarının YYPE ile birlikte pirolizinde sıvı ürün verimlerinde gözlenen artış, sinerjik etki ve YYPE'nin hidrojen kaynağı gibi davranması ile açıklanabilir.

Sonuç olarak yapılan çalışmada; patates, badem kabukları ve bunların YYPE ile karışımlarının pirolizinde sıvı ürün veriminin artırılması için etkili parametreler laboratuvar ölçeğinde incelenmiş ve en uygun koşullar saptanmıştır.

Bu çalışmanın ileride yapılacak olanlara katkı yapacağı düşünülmektedir. Ayrıca bu çalışmanın ışığında farklı biyokütle örnekleriyle farklı reaktör geometrilerinde laboratuvar veya pilot ölçekte değişik polimerler kullanılarak piroliz araştırmalarına devam edilmesi düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] [http://tr.wikipedia.org/wiki/Yenilenebilir\\_enerji](http://tr.wikipedia.org/wiki/Yenilenebilir_enerji).
- [2] Pamir, A.N., “Dünyada ve Türkiye'de Enerji, Türkiye'nin Enerji Kaynakları ve Politikaları”, *Metalurji Dergisi*, **3**, 6-9, 2003.
- [3] Ballice, L., Yüksel, M., Sağlam, M., Reimert, R. ve Schulz, H., “Classification of volatile products from temperature-programmed pyrolysis of low- and high- density polyethylene”, *Energy & Fuels*, **12**, 925-928, 1998.
- [4] Anonim, TÜGİAD, *Türkiye'nin Enerji Sorunları ve Çözüm Önerileri*, Enerji Raporu, 2004.
- [5] Randoss, P.K. ve Tarrer, A.R., “High temperature liquefaction of waste plastics”, *Fuel*, **77**, (4), 293-299, 1998.
- [6] Williams, P.T. ve Williams, E. A., “Fluidised bed pyrolysis of low density polyethylene to produce petrochemical feedstock”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **51**, 107-126, 1999.
- [7] Desbene, P.L., Essayegh, M., Desmareres, B. ve Villeneuve, F., “Analysis of biomass pyrolysis oils by a combination of various liquid chromatographic techniques and gas chromatography biomass spectroscopy”, *Journal of Chromatography*, **553**, 211-221, 1991.
- [8] Scott, D.S., Czernik, S.R., Piskorz, J. ve Radlern, D.S.A., *Fast pyrolysis of plastic wastes*, *Energy & Fuels*, **4**, 407-411, 1990.
- [9] T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı 2001 Verileri, [www.enerji.gov.tr](http://www.enerji.gov.tr).
- [10] Anonim, World Energy Outlook 2002, International Energy Agency.
- [11] <http://www.eia.doe.gov/emeu/cabs/turkey.html>
- [12] *1994 Enerji Raporu*, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi Yayını, Ankara, 18-19 (1995).
- [13] Renewable Energy, The Infinite Power of Texas, [www.infinitepower.org](http://www.infinitepower.org)
- [14] <http://www.tusiad.org.turkish/rapor/enerji/html/sec10.html>
- [15] <http://www.cmo.org.tr/yayin/basina/iklim/dergis/iklimdegis3.htm>
- [16] <http://www.eia.doe.gov>
- [17] <http://www.bugday.org/article.php?ID=79>

- [18] Ültanır, M.Ö., “Hidrojen Enerjisi ve Türkiye’de Hidrojene Geçiş Sorunları”, *Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (1)*, İzmir, 549-563, 1994.
- [19] Güneş, M., *Fotovoltaik Sistemin Sağladığı Elektrik Enerjisi İle Çalışan Bir Uygulama Sisteminin Tasarımı*, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ, ., 1999
- [20] Oktit, Ş., “ Fotovoltaik Güneş Pilleri ve Güç Sistemleri Dünü, Bugünü, Yarını”, *Türkiye’de 8. Enerji Kongresi, Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Gelişimi*, Cilt II, Ankara, 47-62, 2000.
- [21] Mendilcioğlu, M., “Enerjinin Tasarruflu Kullanılması, Rüzgar ve Güneş Enerjileri ve Türkiye’deki Uygulamalar”, *Elektrik-Elektronik-Bilgisayar Mühendisliği 7. Ulusal Kongresi*, 1997.
- [22] Karaduman, A., *Plastik Atıkların Geri Kazanımının Araştırılması*, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara, 1998.
- [23] Fried, R.J., *Polymer Science and Technology*, Prentice Hall PTR, New Jersey, 232-243,. 1995.
- [24] <http://www.pagev.org.tr/contents>.
- [25] Bennet, R.A., “Recycled plastics: Product applications and potential emerging Technologies in plastic recycling”, *ACS Symp.*, **513**, 26-38, 1992.
- [26] 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.
- [27] Othenberger, K.S., ve Cugini, A. V., “Polyolefin degradation in a continuous coal liquefaction reactor”, *Energy & Fuel*, **13**, 710-718, 1999.
- [28] Smith, F.W., *Principle of Materials Science and Engineering*, Mc Graw Hill Com., 32-40, 1986.
- [29] Pişkin, E., *Polimer teknolojisine giriş*, İnkılap Kitabev, Ankara, 1987
- [30] Ballice, L., “Kinetic approach to the temperature-programmed pyrolysis of low- and high-density polyethylene in a fixed bed reactor: Determination of kinetic parameters for the evolution of n-paraffins and 1-olefins”, *Fuel*, **80**, 1923-1935, 2001.
- [31] [www.petkim.com.tr](http://www.petkim.com.tr)

- [32] Othmer. K., 1980, *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley and Sons Inc., New York, 11, 995p.
- [33] Mckendry, P., “Energy production from biomass conversion technologies”, *Bioresource Technology*, **83**, 37- 46 2001.
- [34] [www.kimyamuhendisi.com.tr](http://www.kimyamuhendisi.com.tr)
- [35] [http://www.tubitak.gov.tr/btpd/btspd/platform/enerji/bolum6\\_5.html](http://www.tubitak.gov.tr/btpd/btspd/platform/enerji/bolum6_5.html)
- [36] <http://www.biyogaz.com/bke.htm>
- [37] Bridgwater, A.V., “Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass”, *Chemical Engineering Journal*, **87**,102, 2003.
- [38] Goldstein, S. I., “Chemicals and fuels from biomass: Review and preview emerging Technologies for materials and chemicals from biomass”, *American Chemical Society*, Washington, D.C., 332-339, 1992.
- [39] Hall, D.O., “Biomass for energy and industry” *The role of bioenergy in devoloping countries, Europe 10. Europen Congrefence and Tecnology Exhibition*, Würzburg,Germany,1998.
- [40] Anonim, TEAE-BAKIŞ, (Tarımsal Ekonomi Araştırma Enstitüsü) Sayı **6**, Nüsha 4, 1303-1306, 2003.
- [41] Weaters, P.J., “Fuels from industrial biomass processing wastes” *In Biomass Handbook*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, 175-192, 1989.
- [42] Bridgwater, A.V. ve Bridge, S.A., *A review of pyrolysis and pyrolysis technologies, Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation*, A.V. Bridgwater and G.Grassi (Eds.), Elsevier Applied Science, London and New York, 11-92, 1991.
- [43] Mckendry, P., “Energy production from biomass (part 2): Conversion technologies”, *Bioresource Tech.*, **83**, 47-54, 2002.
- [44] Hall, D.O., Barnard, G.W. ve Mass, P.A., *Biomass for energy in developing countries*, Pergamon Press, Oxford., 97-111, 1982.
- [45] Alaçakır, F.B., *Yenilenebilir enerji kaynaklarından olan biomass teknolojisi ve dünyadaki uygulama çalışmaları*, E. İ. E. Bülteni, Ankara, **153**, 19, 1991.
- [46] Bridgwater, A.V., *Review of thermochemical biomass conversion*, Crown Company, UK, 76, 1991.

- [47] Bridgewater, A.V., *The thermochemical processing system, Thermochemical processing of biomass*, A.V. Bridgewater (Eds.), Butterworths, UK, 35-52, 1984.
- [48] Buekens, A.G. ve Schoeters, J.G., “European experience in the pyrolysis and gasification of solid wastes”, *Conversation and Recycling*, **9**, 253-269, 1986.
- [49] Meier, D. ve Rupp, M., “Direct catalytic liquefaction technology of biomass: Status and review”, *Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation*, A.V. Bridgewater and G. Grassi (Eds.), Elsevier Applied Science, London, 155-176., 1991.
- [50] Bridgewater, A.V. ve Beenackers, A.A.C.M., “Research priorities in thermal conversion technology”, *Energy From Biomass*, 3<sup>th</sup>E.C. Conference, W. Palz, J. Coombs and D.O. Hall (Eds.), Elsevier Applied Science, London and NewYork, 247-259, 1985.
- [51] Probstein, R.F. ve Hicks, R.E., *Synthetic Fuels*, Mc Graw Hill, 96-100, 381-400, 1983.
- [52] Bridgewater, A.V., “Production of high-grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass”, *Catalysis Today*, **29**, 285-295, 1996.
- [53] Sunol, Z.S.G. ve Sunol, A.K., “Pyrolysis of coal”, *Coal Resources Properties Utilization*, O.Kural (Ed.), İstanbul, 337-351, 1994.
- [54] Beaumont, O. ve Schwob, Y., “Influence of physical and chemical parameters on wood pyrolysis”, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **23**, 637-641, 1984.
- [55] Çıtıroğlu, M., Madralı, Ş., Pütün, A.E. ve Ekinci, E., “Çeşitli Türk bitümlü şist ve linyitlerinin hidropirolizi”, *Türkiye 5. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri (3)*, Ankara, 387-402, 1990.
- [56] Goudrian, F. ve Peferoen, D.G.R., “Liguid fuels from biomass via on hydrothermal process”, *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 2729-2734, 1990.
- [57] Deglise, X. ve Magne, P., *Pyrolysis and industrial charcoal, biomass regenerable energy*, D.O. Hall and R.P. Overend (Eds.), John Wiley and Sons Ltd., New York, 221-235, 1987.

- [58] Ekinci, E. ve Okutan, H., “Piroliz-düşük sıcaklık karbonizasyonu”, *Kömür*, O.Kural (Ed.), İstanbul, 632-652, 1991.
- [59] Soltes, E.D.J., Wiley, A.T. ve Kennylin, S.C., *Biomass Pyrolysis Towards an Understanding of its Versality and Potentials*, Third Symposium on Biotechnology in Energy Production and Conversation, John-Wiley, Sons.Inc., 125-136, 1981.
- [60] Scott, D.S. ve Piskorz, J., “The continuous flash pyroysis of biomass”, *Can. J. Chem. Eng.*, **62**, (3), 404-412 (1984).
- [61] Bridgwater, A.V., ve Peacocke, G.V.C., “Fastpyrolysis Processes for Biomass”, *Sustainable and Renewable Energy Reviews*, **4**, 1-73, 2000.
- [62] Bridgwater, A.V.ve Meier, D. ve Radlein, D., “An Overview of Fast Pyrolysis of Biomass”, *Organic Geochemistry*, **30**, 1479-1493, 1999.
- [63] Zhang, Q., Chang, J., Wang, T., V. ve Ying, X., “Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research”, *Energy Conversion & Management*, **48**, 87-92, 2006.
- [64] Renaud, M., Grandmaison, J.L., Roy, C.H. ve Kaliaguine, S., *Conversion of vacuum pyrolytic oils from populus deltoides over HZSM-5, Production, analysis and upgrading of oilfrom biomass*, K.S. Vorres (Ed.), Ame. Chem. Soc.-Div. of Fuel Chem., Washington, D.C., **32**, 276-286, 1987.
- [65] Diebold, J.P. ve Scahill, J.W., *Zeolite catalysts for producing hydrocarbon fuels from biomass*, Thermochemical conversion program annual meeting:Proceedings, Golden, CO, USA, 21-32, 1988.
- [66] 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.
- [67] Jakab, E., Várhegyi, G. and Faix, O., “Thermal decomposition of polypropylene in the presence of wood-derived materials”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **56**, 273-285, 2000.

- [68] Rutkowski, P. ve Kubacki, A., “Influence of polystyrene addition to cellulose on chemical structure and properties of bio-oil obtained during pyrolysis”, *Energy Conversion & Management*, **47**, 716-731, 2006.
- [69] Erdik, E., *Organik kimyada spektroskopik yöntemler*, Gazi Büro Kitapevi, Ankara, 532, 1993.
- [70] Özden, T., “Infrared Spektroskopisi”, *Spektroskopi 88 Yaz Okulu*, (Edi: Özden, S.), K.T.Ü.Trabzon, 452-471, 1988.
- [71] Balcı, M., *Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi*, M.E.T.U Pres Yayınları (1. Baskı), Ankara, 452, 2000.
- [72] Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S., *Enstrümantal analiz yöntemleri*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 506, 1997.
- [73] Bartle, K.D., Jones, D.V. ve Pakdel, H., “Separation and spectroscopy of paraffinic hydrocarbons from coal”, *Analytical methods for coal and coal products*, C.Karr (Edi.), Vol. 2, Academic Press, New York, 210-262, 1978.
- [74] <http://lisanskimya.balikesir.edu.tr/~f20335/ter.html>
- [75] <http://wikipedia.org/wiki/patates>
- [76] ASTM, *Standart test method for bulk density of densified particulate biomass fuels*, in ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts, Easton, M.D., USA, E 873-82, 1983.
- [77] ASTM, *Standart test method for moisture content of wood*, in ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts, Easton, M.D., USA, D 2016-74, 1983.
- [78] ASTM, *Standart test method for ash in wood*, in ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts, Easton, M.D., USA, D-1102-84, 1983.
- [79] ASTM, *Standart test method for volatile matter in analysis sample refuse derived fuel-3*, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts, Easton, M.D., USA, E-897-82, 1983.
- [80] TS, *Odun-holoselüloz tayini*, Türk Standartları Enstitüsü, 1. Baskı, TS 4431,1985.



- [81] TS, *Yağlı tohum kspelerinin analiz metotları*, Türk Standartları Enstitüsü, 1. Baskı, TS 769, 1981.
- [82] Li, S., Xu, S., Liu, S., Yang, C. ve Lu, Q., ‘‘Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas’’, *Fuel Processing Tech.*, **85**, 1201-1211, 2004.
- [83] ASTM, *Standard method for total nitrogen in organic materials by modified Kjeldahl method*, Easton, M.D., USA, E-258-67, 1982.
- [84] TS, *Et Mamulleri-Nişasta Tayini (Referans Metot)*, Türk Standartları Enstitüsü, 1. Baskı, TS 6812, 1989.