



**YÜKSEK YOĞUNLUKLU POLİETİLEN (YYPE) ile
ÇEKİRDEK KABAĞI (*Cucurbita pepo* L.)
ATIKLARININ KOPİROLİZİ ve KOPİROLİZ
ÜRÜNLERİNİN KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Ergenç GÖKAY
DANIŞMAN
Prof. Dr. Meltem DİLEK
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Şubat 2019

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YÜKSEK YOĞUNLUKLU POLİETİLEN (YYPE) ile ÇEKİRDEK
KABAĞI (*Cucurbita pepo* L.) ATIKLARININ KOPİROLİZİ
ve
KOPİROLİZ ÜRÜNLERİNİN KARAKTERİZASYONU

ERGENÇ GÖKAY

DANIŞMAN

Prof. Dr. Meltem DİLEK

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Şubat 2019

TEZ ONAY SAYFASI

Ergenç GÖKAY tarafından hazırlanan “**YÜKSEK YOĞUNLUKLU POLİETİLEN (YYPE) ile ÇEKİRDEK KABAĞI (*Cucurbita pepo* L.) ATIKLARININ KOPİROLİZİ ve KOPİROLİZ ÜRÜNLERİNİN KARAKTERİZASYONU**” adlı tez çalışması, lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 08/02/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/~~oy çokluğu~~ ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Meltem DİLEK

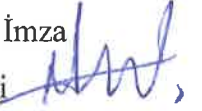
Başkan : Doç. Dr. Fatma EROĞLU
Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi

İmza



Üye : Prof. Dr. Meltem DİLEK
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

İmza



Üye : Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan ALAGÖZ
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

İmza



Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve
.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....
Prof. Dr. İbrahim EROL
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

08/02/2019

İmza
Ergenç GÖKAY

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YÜKSEK YOĞUNLUKLU POLİETİLEN (YYPE) ile ÇEKİRDEK KABAĞI

(*Cucurbita pepo* L.) ATIKLARININ KOPİROLİZİ

ve

KOPİROLİZ ÜRÜNLERİNİN KARAKTERİZASYONU

Ergenç GÖKAY

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Meltem DİLEK

Atık numunelerden piroliz teknolojisi ile gaz, sıvı (pirolitik yağ) ve katı ürünlerin (char) üretimi uzun süreden beri bilinmektedir. Bu yöntemle üretilebilecek ürünlerin oranı kullanılan piroliz tekniğine ve değişkenlerine bağlıdır.

Bu projede endüstriyel ve biyolojik atıklardan yakıt katkısı elde etmek amacıyla, yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) plastik atık numunesi ve çekirdek kabağı (*cucurbita pepo* L.) atıklarının birlikte pirolizi (kopiroliz) sabit yataklı reaktörde, sürükleyici gaz olarak azot gazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, optimum kopiroliz koşullarının belirlenmesi amacıyla sıcaklığın ve ısıtma hızının sıvı ürün (pirolitik yağ) verimine etkisi araştırılmıştır.

Optimum koşullarda gerçekleştirilen; yüksek yoğunluklu polietilenin pirolizi sonucu elde edilen pirolitik yağın ve yüksek yoğunluklu polietilen ile çekirdek kabağının kopiroliz işlemi sonucunda elde edilen pirolitik yağın bileşimi Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi (GC-MS) ile tespit edilmiştir. Ayrıca pirolitik yağın Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) çekilmiş ve kalorifik değeri kalorimetre bombasından yararlanılarak tespit edilmiştir. Ham maddelerin ısıl bozunma davranışının belirlenmesi amacıyla çekirdek kabağının termogravimetrik analizi yapılmıştır. Elde edilen GC-MS analiz sonuçlarına göre; yüksek yoğunluklu polietilen ve çekirdek kabağı

atıklarının kopirolizi ile elde edilen pirolitik yağın yapısında bulunan C₈-C₆₀ arası karbon sayılı yapılar dikkate alındığında, sıvı yakıt katkısı olarak kullanılabilceği belirlenmiştir.

2019, xii + 77 sayfa

Anahtar Kelimeler: Polietilen, çekirdek kabağı, piroliz, kopiroliz, atık



ABSTRACT

M. Sc. Thesis

CO-PYROLYSIS OF THE HIGH DENSITY POLYETHYLENE (HDPE) WITH PUMPKIN WASTES (*Cucurbita pepo* L.)

AND

CHARACTERIZATION OF CO-PYROLYSIS PRODUCTS

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Meltem DİLEK

The production of gas, liquid (pyrolysis oil) and solid products (char) with pyrolysis technology from waste samples has been known for a long time. The proportion of products that can be produced by this method depends on the pyrolysis technique and it is variables.

In order to obtain fuel additives from industrial and biological wastes in this project, high-density polyethylene (HDPE) plastic waste sample and pumpkin (*cucurbita pepo* L.) wastes together with co-pyrolysis were carried out in the fixed bed reactor using nitrogen gas as the entraining gas. In order to determine optimum pyrolysis conditions, the effect of temperature and heating rate on the yield of liquid products (pyrolysis oil) was investigated.

Performed under optimum conditions; the pyrolytic oil obtained by pyrolysis of high density polyethylene and the pyrolytic oil composition obtained by the co-pyrolysis of the high-density polyethylene and the squash were determined by Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC-MS). In addition, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) spectrum of pyrolytic oil was obtained and calorific value was determined by using calorimetry bomb. In order to determine the thermal decomposition behavior of the raw materials, thermogravimetric analysis of the squash was made. According to the results of GC-MS analysis; it has been determined that the pyrolytic oil obtained by copirolysis of high density polyethylene and pumpkin wastes can be used as a liquid

fuel. In addition, it was found that the carbon structures in the pyrolytic oil structure were between 8 and 60.

2019, xii + 77 pages

Keywords: Polyethylene, pumpkin, pyrolysis, co-pyrolysis, waste



TEŞEKKÜR

Öncelikle yüksek lisans öğrenimim boyunca her aşamada her türlü sorunun çözümünde bilgi birikimi ve anlayışıyla desteğini, ilgisini esirgemeyen; birlikte çalışmaktan onur duyduğum danışmanım sayın Prof. Dr. Meltem DİLEK' e,

Tez çalışmam boyunca yanımda olan, bu süreçte gösterdiği yardıma ve desteğe hayatımın her anında ve her alanında ihtiyaç duyacağım, Afyon' un bana kazandırdığı Gonca DESTE' ye,

İlgi ve destekleriyle her daim yanımda olan, eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi büyük emekler gösteren annem Gülbahar GÖKAY' a, babam Süleyman GÖKAY' a ve kardeşim Aslı GÖKAY' a,

Tez yazım aşamasında bana zaman ayıran, yardım ve desteklerini esirgemeyen değerli kuzenim Raif GÖKAY' a,

Deneysel çalışmalarım sırasında desteğini esirgemeyen İbrahim YALÇINKAYA' ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ergenç GÖKAY
AFYONKARAHİSAR, 2019

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
RESİMLER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	4
2.1 Plastikler ve Çeşitleri	4
2.1.1 Termoplastikler	5
2.1.1.1 Polietilen.....	5
2.1.2 Termosetler.....	9
2.1.3 Elastomerler	9
2.2 Plastik Üretimi ve Tüketimi.....	10
2.3 Piroliz.....	13
2.3.1 Pirolizden Elde Edilen Ürünler	15
2.3.1.1 Gaz Ürün	15
2.3.1.2 Katı Ürün	15
2.3.1.3 Sıvı Ürün	16
2.3.2 Piroliz Verimini Etkileyen Faktörler.....	18
2.4 Kopyoliz	19
2.5 Biyokütle Kaynağı: Çekirdek Kabağı.....	19
2.4 Literatür Taraması.....	23
3. MATERYAL VE METOD	29
3.1 Kullanılan Hammaddelere Uygulanan Ön Analizler.....	29
3.1.1 YYPE Numunesine Yapılan Ön Analizler.....	29
3.1.1.1 Boyut Analizi.....	29
3.1.1.2 Kalorifik Değer Analizi	31
3.1.1.3 Elementel Analiz	31
3.1.2 Kabak Numunesine Yapılan Ön Analizler.....	31

3.1.2.1 Boyut Analizi.....	31
3.1.2.2 Nem Miktarı Tayini	32
3.1.2.3 Kül Miktarı Tayini.....	32
3.1.2.4 Uçucu Madde Miktarı Tayini	33
3.1.2.5 Ekstraksiyon Analizi	34
3.1.2.6 Hemiselüloz Analizi	34
3.1.2.7 Lignin Analizi.....	35
3.1.2.8 Selüloz Analizi	35
3.1.2.9 Yağ Analizi.....	36
3.2 Kopyoliz İşlemi	36
3.3. Sıvı Ürüne (Pirolitik Yağ ve Vaks) Uygulanan Analizler	39
3.3.1 Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometresi (GC-MS)	39
3.3.2 FT-IR Spektrometresi.....	39
3.3.4 Kalorimetrik Analiz.....	40
4. BULGULAR	41
4.1 Kullanılan Hammaddelerin Ön Analiz Sonuçları.....	41
4.1.1 Yüksek Yoğunluklu Polietilen Numunesinin Ön Analiz Sonuçları.....	41
4.1.2 Çekirdek Kabağı Numunesine Yapılan Ön Analiz Sonuçları.....	42
4.1.3 Çekirdek Kabağı Numunesinin Termogravimetrik Analiz Sonucu	43
4.1.4 YYPE Numunesinin Termogravimetrik Analiz Sonucu.....	45
4.2 Hammaddenin Pirolizi	46
4.3 Pirolitik Yağa Uygulanan Analizler	51
4.3.1 Pirolitik Yağların FT-IR Spektumları	51
4.3.2 GC-MS Analizi Sonuçları	54
4.3.2.1 % 100 YYPE' nin GC-MS Analiz Sonuçları	55
4.3.2.2 % 75 YYPE - % 25 Çekirdek Kabağının GC-MS Analiz Sonuçları.....	60
5. SONUÇLAR.....	67
6. KAYNAKLAR.....	70
ÖZGEÇMİŞ.....	77

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

A_d	Kül Miktarı
atm	Atmosfer Basıncı
$^{\circ}C$	Santigrat Derece
$^{\circ}C/dk$	Isıtma Hızı
$^{\circ}C.sn^{-1}$	Isıtma Hızı
CH_2	Metilen
CH_3	Metil
CH_4	Metan
CO	Karbonmonooksit
CO_2	Karbondioksit
da	Üretim Alanı
D_p	Parçacık Boyutu
g	Gram
g/cm^3	Yoğunluk
H_2	Hidrojen
H_2O	Su
KBr	Potasyum Bromür
Kcal/kg	Kalorifik Değer
kg/mol	Molekül Kütlesi
L/dk	Akış Hızı
m	Kütle
mL	Mililitre
mm	Milimetre
mg	Miligram
M	Molarite
<i>M</i>	Nem Yüzdesi
NaOH	Sodyum Hidroksit
pH	Potansiyel Hidrojen
T_f	Erime Sıcaklığı
T_g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
W	Kütle Yüzdesi

Kısaltmalar

ASTM	Amerikan Standart Test Metodları
AYPE	Alçak Yoğunluklu Polietilen
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DTG	Diferansiyel Termogravimetrik Analiz
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi
LAYPE	Lineer Alçak Yoğunluklu Polietilen
OYPE	Orta Yoğunluklu Polietilen
PE	Polietilen
PET	Polietilen Tereftalat
PID	Oransal-İntegral-Türevsel Denetleyici
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PVC	Polivinilklorür
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
TGA	Termogravimetrik Analiz
TUAM	Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi
UV	Ultraviyole
YYPE	Yüksek Yoğunluklu Polietilen

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 Türkiye’de 2017 yılı 6. dönem plastik hammadde üretimi	11
Şekil 2.2 Dünya plastik mamül üretiminin bölgesel dağılımı	12
Şekil 2.3 Çekirdek kabağı üretim alanının yıllara ve illere göre dağılımı	21
Şekil 2.4 Çekirdek kabağı yetiştiriciliğinin yıllara ve illere göre dağılımı	22
Şekil 2.5 Çekirdek kabağı üretiminde illere ve yıllara göre verim (kg/da) oranları	22
Şekil 4.1 Çekirdek kabağı numunesinin termogravimetrik analiz (TGA) eğrisi	43
Şekil 4.2 Çekirdek kabağı numunesinin diferansiyel termogravimetrik analiz (DTG) eğrisi	44
Şekil 4.3 YYPE hammadde parçacıklarının mekanik olarak termogravimetrik analizi	45
Şekil 4.4 % 100 YYPE’ nin sıcaklığa bağlı pirolitik yağ verimleri	47
Şekil 4.5 % 100 YYPE’ nin sıcaklığa bağlı vaks verimleri	47
Şekil 4.6 % 100 YYPE’ nin sıcaklığa bağlı pirolitik gaz verimleri	48
Şekil 4.7 Kopyoliz işlemi sonucunda elde edilen pirolitik yağ verimleri.....	49
Şekil 4.8 Kopyoliz işlemi sonucunda elde edilen vaks verimleri	50
Şekil 4.9 Kopyoliz işlemi sonucunda elde edilen char (katı) verimleri.....	50
Şekil 4.10 Kopyoliz işlemi sonucunda elde edilen gaz verimleri.....	51
Şekil 4.11 Kütlece % 75 YYPE - % 25 çekirdek kabağı karışımının 550 °C' de kopyolizi ile elde pirolitik yağ numunesinin FT-IR spektrumu.....	52
Şekil 4.12 Kütlece % 75 YYPE - % 25 çekirdek kabağı karışımının 550 °C' de kopyolizi ile elde edilen vaks numunesinin FT-IR spektrumu	53
Şekil 4.13 YYPE numunesinin FT-IR spektrumu.....	53
Şekil 4.14 Çekirdek kabağından elde edilen biyoyağın FT-IR spektrumu	54
Şekil 4.15 % 100 YYPE pirolitik yağ numunesinin GC-MS analiz sonucu bileşik dağılımı.....	57
Şekil 4.16 % 100 YYPE vaks numunesinin GC-MS analiz sonucu bileşik dağılımı	60
Şekil 4.17 % 75 YYPE - %25 çekirdek kabağı pirolitik yağının GC-MS analiz sonucu bileşik dağılımı	63
Şekil 4.18 % 75 YYPE - % 25 çekirdek kabağı vaks (mumsu) numunesinin GC-MS analiz sonucu bileşik dağılımı	66

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Bazı termoplastiklerin tipik özellikleri.....	5
Çizelge 2.2 Türkiye’ de 2017 yılı 6. dönem plastik hammadde üretimi	10
Çizelge 2.3 Dünya plastik mamul üretiminin bölgesel dağılımı	12
Çizelge 2.4 Piroliz işlemi için ana parametreler.....	13
Çizelge 2.5 Türkiye’ de illere ve yıllara göre çekirdek kabağı üretim alanı (da) ve üretimi (ton).....	20
Çizelge 4.1 Pirolitik yağ numunelerine uygulanan ön analiz sonuçları	41
Çizelge 4.2 Kabak numunesine uygulanan ön analiz sonuçları	42
Çizelge 4.3 Piroliz işleminde kullanılan deney şartları	46
Çizelge 4.4 % 100 YYPE’ nin sıcaklığa bağlı piroliz verileri	46
Çizelge 4.5 Kopiroliz işlemi sonucunda elde edilen veriler.....	48
Çizelge 4.6 % 100 YYPE pirolitik yağında GC-MS analizi sonucu tespit edilen bileşikler	55
Çizelge 4.7 % 100 YYPE vaks numunesinde GC-MS analizi sonucu tespit edilen bileşikler	58
Çizelge 4.8 % 75 YYPE - % 25 çekirdek kabağı pirolitik yağında GC-MS analizi sonucu tespit edilen bileşikler	60
Çizelge 4.9 % 75 YYPE - % 25 çekirdek kabağı vaks numunesinde GC-MS analizi sonucu tespit edilen bileşikler	64

RESİMLER DİZİNİ

	Sayfa
Resim 3.1 Kullanılan elek analizi cihazı.....	29
Resim 3.2 6,3 mm < Dp parçacık boyutlu YYPE numunesi	30
Resim 3.3 4 mm < Dp < 6,3 mm parçacık boyutlu YYPE numunesi.....	30
Resim 3.4 Dp < 2 mm parçacık boyutlu YYPE numunesi	30
Resim 3.5 Dp < 6,25 mm parçacık boyutlu kabak numunesi	32
Resim 3.6 Deneyde kullanılan piroliz cihazı	37
Resim 3.7 Deney sonucu oluşan sıvı fazların ayırma hunisi ile ayrılması.....	38
Resim 3.8 Çözücünün ortamdan uzaklaştırılması.....	38
Resim 3.9 Evaporasyon sonucu birbirinden ayrılan fazlar	39

1. GİRİŞ

Küresel enerjinin kullanımı, dünya nüfusunun artış hızından daha da hızlı büyümektedir. Enerji kaynaklarının gelişimi sarsıcı tüketimin hızına ayak uyduramamaktadır. Dünyadaki büyük enerji talebi kömür, petrol, doğal gaz vb. gibi konvansiyonel enerji kaynaklarından sağlanmaktadır. Tüm konvansiyonel yakıtların ömrü, dünyanın mevcut ve öngörülebilir gelecekteki enerji tüketimi ile sınırlıdır. Dolayısıyla güneş, rüzgar, termal, hidroelektrik, biyokütle vb. gibi yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına dikkat çekilmektedir. Yenilenebilir enerji, çevre üzerindeki endişelere ve enerji kaynaklarının güvenliğine cevap vermede giderek daha fazla önem kazanmaktadır.

Biyokütle, dünyada üçüncü büyük enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir. Karbon nötrlüğünün ve düşük kükürt içeriğinin avantajları nedeniyle biyokütle; küresel ısınma ve asit yağmurları gibi fosil yakıt kullanımının çevresel sorunlarının azaltılmasında giderek önem kazanmakta olup, enerji üretimi için yüksek potansiyeli olan yenilenebilir bir kaynak olarak kabul edilmektedir. Biyokütle istenen enerji türüne bağlı olarak, çeşitli termokimyasal dönüşüm işlemleriyle enerji formlarına dönüştürülebilir. Termokimyasal süreçler arasında piroliz, yakıt veya kimyasal hammadde olarak kullanılacak biyoyağ sağlamak için umut verici bir araçtır.

Dünya çapında plastik üretimi ve kullanımı son yıllarda hızla artmıştır. Dünyanın yıllık plastik malzeme tüketimi, 1950' lerde yaklaşık 5 milyon tondan bugün yaklaşık 100 milyon tona çıkmıştır. Plastikler; özellikle gıda ürünleri, ev gereçleri için ambalaj üretiminde büyük ölçekte kullanılmaktadır. Bu nedenle, polimer geri dönüşümü bir gereklilik haline gelmiştir. Çevre bilincinin artması ve doğal petrol yataklarının tükenmesi nedeniyle atık plastiklerin sıvı hidrokarbonlara dönüştürülmesi umut verici bir geri dönüşüm yöntemi olarak değerlendirilmektedir. Termokimyasal süreçler, plastiklerin geri dönüşümü için çevre dostu yöntemlerden biridir. Piroliz ve kopiroliz işlemleri de uygulanabilirlik açısından bu termokimyasal süreçlerin en avantajlı yöntemlerindedir.

Hızlı termal parçalanmaya uğratıldıklarında geride çok az katı artık bıraktıkları için atık plastıklere bir sıvı yakıt kaynağı olarak bakılmaktadır. Dünyada ve Ülkemizde çeşitli ticari plastik atıkların değişik yöntemlerle değerlendirilmesi ile ilgili pek çok çalışma bulunmaktadır. Çoğunlukla atık plastiklerin geri dönüşümü ve piroliz ile sıvılaştırılması üzerine yapılan yaygın çalışmalarla endüstriyel olarak uygulanabilir genişlikte bir bilgi birikiminin ortaya çıktığı görülmektedir (Ballice 2001, Demirbaş 2005). Plastiklerin biyokütle ile birlikte bir enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi de önemli bir seçenek olup günümüzde bu konuda da çalışmalar yapılmaktadır.

Bugüne kadar çeşitli polietilenlerin değişik koşullardaki pirolizi incelenmiştir. Bu çalışmalarda yüksek oranlarda elde edilen sıvı piroliz ürünlerinin; sıvı yakıt olarak değerlendirilme potansiyeli yüksek, geniş bir aralıktaki parafinik, olefinik ve aromatik hidrokarbonları kapsadığını ve ağırlıklı olarak alifatik hidrokarbonlardan oluştuğu görülmektedir. Örneğin; polietilen veya polipropilenin odun ile karışımlarının başarılı bir şekilde sıvı ürünlere dönüştürülebildiği ve aralarında olumlu etkileşim olduğu gösterilmiştir (Marin *et al.* 2002, Sharypov *et al.* 2002).

Bu çalışmada endüstriyel bir atık olan yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) ile biyolojik bir atık olan çekirdek kabağı atıkları (*Cucurbita pepo* L.) birlikte piroliz (kopiroliz) işlemine tabii tutularak sıvı yakıt eldesi araştırılmıştır. Literatür bilgileri tarandığında YYPE' nin pirolizi sonucunda yüksek sıvı verimi elde edilmektedir. Daha önce Büyük (2018) tarafından çekirdek kabağının pirolizi üzerine çalışma yapılmış ve biyoyağ verimi yüksek çıkmıştır. Bu bilgiler ışığında YYPE atıkların çekirdek kabağı ile kopirolizindeki amaç; elde edilecek pirolitik yağın miktarını ve kalitesini arttırmaktır. Hammadde olarak kullanılan atık numunelerden yüksek yoğunluklu polietilen Bursa ilinde bulunan Nur Plastik şirketinden, çekirdek kabağı ise Afyonkarahisar ilinin Sinanpaşa ilçesine bağlı Taşoluk Köyü' nden temin edilmiştir. İlk olarak deneylerde kullanılacak olan YYPE ve çekirdek kabağı numuneleri üzerine ön analiz işlemleri yapılmıştır.

Çekirdek kabağının yapısında barındırdığı nemi uzaklaştırmak için öncelikle çekirdekler tamamen çıkarılıp küçük parçalara ayrılarak, güneş ışığında kurumaya bırakılmıştır.

Daha sonra çekirdek kabağı parçaları 105 °C' de etüvde kurumaya bırakılmıştır. Kurutma işleminden sonra çekirdek kabağı parçaları öğütülerek, parçacık boyutları $D_p < 6,25 \text{ mm}$ ' ye indirgenmiştir. Öğütülen parçacıklara; nem miktarı, kül miktarı, uçucu madde miktarı, hemiselüloz miktarı, lignin miktarı, selüloz miktarı, yağ miktarı tayinleri yapılmıştır.

YYPE atıklar da çekirdek kabağı numunelerinde olduğu gibi boyut küçültme işlemine tabi tutulmuştur ve yapılan öğütme işlemi sonucunda parçacıklar, $4 \text{ mm} < D_p < 6,3 \text{ mm}$ olacak şekilde küçültülmüştür. Kopyroliz işleminde kullanılacak olan YYPE atık numunelerine kalorifik değer analizi yapılarak bu atıkların yapısında barındırdığı enerji miktarı belirlenmiştir. Ayrıca çekirdek kabağı numunesine Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel termogravimetrik Analiz (DTA) analizleri uygulanmıştır.

Kopyroliz işlemi sonucunda elde edilen en yüksek verime sahip sıvı ürünün yani pirolitik yağın, kalorifik değeri kalorimetre cihazı ile ölçülmüştür. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR), Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi (GC-MS) cihazları ile de sıvı ürünün karakterizasyonu yapılmıştır.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Plastikler ve Çeşitleri

Plastikler, petrol ve doğal gaz gibi doğal kaynaklardan elde edilen hidrokarbonlar kullanılarak üretilir. Plastikler, esas yapıyı oluşturan polimerin saf halinden doğrudan üretilebildiği gibi plastik üründe istenen bazı özelliklere bağlı olarak bünyesine katkı maddelerinin eklenmesi ile de üretilebilmektedirler (İnt.Kyn.2).

Plastikler, yüksek molekül ağırlıklı organik moleküllerden ya da polimerlerden oluşurlar. Organik moleküller ve polimerler, birbirine kimyasal olarak bağlı birimlerin tekrarlanmasıyla ortaya çıkan zincir yapılarıdır. Bir polimerin ya da plastiklerin, bileşenleri olan monomerlerden oluşturulma sürecine polimerleştirme adı verilir. Plastik, Yunanca' da istenilen biçimi alabilen anlamına gelen "plastikos" sözcüğünden gelir (İnt.Kyn.3). Plastiklerin başlıca özelliği, kolayca biçim değiştirmeleri ve kalıplama ya da haddeleme gibi işlemlerle çeşitli biçimlere sokulabilmeleridir.

Plastikler iki gruba ayrılabilir; temel zincir yapısı selüloz gibi bir doğal üründen türemiş olan yarı sentetik plastikler ile küçük birimlerden ya da monomerlerden kimyasal yolla yapılmış zincirleri içeren tam sentetik plastikler. İki gruba ayrılan plastiklerin sağladığı birçok avantaj kullanım oranlarını arttırmaktadır. Bunların başında:

- Hafif olduklarından taşıma maliyetini düşürmektedir.
- Dayanıklıdır ve oldukça güvenli bir kullanım alanları vardır.
- Değişik şekiller verilebilmektedir. Esnek veya rijit biçimlerde yapılabilmesi mümkündür.
- İyi bir yalıtıcıdır (Güler ve Çobanoğlu 1997).

Plastikler ısıya ve çözücülere karşı gösterdikleri davranışlara göre ise de; termoplastikler, termosetler ve elastomerler olmak üzere üç ana grupta incelenebilirler.

2.1.1 Termoplastikler

Isı etkisiyle eritilerek yeniden şekillendirilebilen polimerlere termoplastik denir. Termoplastik davranışlı ticari polimerlere Çizelge 2.1’ de ki gibi; polietilen (PE), polistiren (PS), polivinilklorür (PVC), polietilen teraftalat (PET) ve polipropilen (PP) örnek verilebilir. Termoplastik polimerlerin zincirleri doğrusal veya dallanmış yapıda olup zincirler arası çapraz bağ gözlenmez. Moleküller arası kuvvetlerin mukavemeti, dalların veya yan zincirlerin sayısına ve tipine bağlıdır. Bu özelliklerinden dolayı uygun çözücülerde çözünürler, ısıtıldıklarında erirler ve eritilerek defalarca yeniden kullanılabilirler. Ancak bu şekillendirme işlemi sınırlı sayıda yapılabilmektedir. Çünkü tekrarlanan her şekillendirme işleminde mekanik ve fiziksel özellikler bozulma göstermektedir (Saçak 2005).

Çizelge 2.1 Bazı termoplastiklerin tipik özellikleri (Saçak 2005).

Adı	Kimyasal Formülü	Erime Sıcaklığı (°C)
Alçak Yoğunluklu Polietilen	$[-CH_2 - CH_2 -]_n$	110
Yüksek Yoğunluklu Polietilen	$[-CH_2 - CH_2 -]_n$	126 - 132
Polipropilen	$[-CH_2 - CHCH_3 -]_n$	160 - 170
Polistiren	$[-CH_2 - CHC_6H_5 -]_n$	70 - 115
Polivinilklorür	$[-CH_2 - CHCl -]_n$	75 - 95
Akrilonitril Bütadien Stiren	$[-CH_2 - CH=CH - CH_2 -]_n$	105
Polietilen Tereftalat	$[-CO-C_6H_4-COO(CH_2)_2O -]_n$	250 - 260

2.1.1.1 Polietilen

Toplam termoplastikler içerisinde % 34’ lük oranla en fazla tüketilen ticari polimer, etilen gazının polimerizasyonu ile sentezlenen polietilendir. Termoplastik grubuna ait bir plastik olan polietilen ilk defa Kustavson tarafından 1884’ de sentezlenmiştir. Sanayide üretimi ise; yüksek basınç altında (500 atm) ve 180 – 200 °C’ de, 1938 yılında İngiltere’ de gerçekleştirilmiştir (Sezer 2007).

Polietilen, etilen molekülünün yüksek basınçta veya düşük basınç ve katalizörler eşliğinde katılma polimerizasyonu ile üretilir. Yüksek basınç polimerleri kristal yapı, balmumu görünüşünde, polimer molekülleri biraz dallanmış, sağlam ve erime sıcaklığı 110 – 125 °C’ dir. Düşük basınç ürününün molekülleri dallanmamış, daha yoğun, daha az geçirgen ve daha sağlam polimerlerdir. Yumuşama sıcaklığı 137 °C’ dir ve asit ile alkalilere dayanıklıdır (Baysal 1994).

Polietilen, oda sıcaklığında hiçbir çözücüde çözünmez ancak uzun süre alifatik, aromatik ve hidrokarbonlarla maruz kaldığında şişer. Suya karşı çok dayanıklıdır. Toluen, ksilen ve petrol eterinde yaklaşık 70 °C’ de çözünürler. Polietilen ultraviyole (UV) ışınlarından olumsuz olarak etkilenir, kırılma gücü artar, üzerinde çatlaklar oluşur. Polietilen yüksek dielektrik özelliğine sahip apolar bir polimerdir. Bu nedenle polar sıvıların buharını çok az geçirebilir, apolar sıvıların buharını ise nispeten daha fazla geçirir. Polietilen su buharını az geçirdiğinden dolayı birçok malzemenin kaplanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Yaşar 2001).

Polietilenlerin bazı etkilere karşı direncini ve dayanımını artırmak, özelliklerini iyileştirmek için bazı kimyasal maddeler katkı maddesi olarak bu plastiklere katılır. Bu maddelerden bazıları oksitlenmeyi önleyiciler (antioksidanlar), kaydırıcı ve bloklamayı önleyiciler ve UV kararlılık sağlayıcılarıdır (DPT 2001).

Polietilen molekülünü meydana getiren zincir şeklindeki makro moleküllerin değişik dallanma durumları polietilenin çeşitliliğini sağlar. Düz zincirli polietilenin elde edilmesi çok zor ve özel koşullar gerektirir. Düz zincirli polietilen YYPE olarak bilinir ve özel katalizörler kullanılarak üretilir. Bu nedenle pahalıdır. Alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) ise dallanmış polietilendir ve kolay elde edilir. Özel koşullar gerektirmediği için ucuzdur. Çok büyük olan polimer moleküllerinin belli bir düzen içinde fiziksel olarak bir araya gelmeleri, belli bir örgü içinde yer almaları yani kristalleşmeleri çok zordur. Bu nedenle, düz zincirli YYPE molekülleri, dallanmış AYPE moleküllerine göre belli bir dizin içinde nispeten daha kolay bir araya gelerek kristal yapı oluşturur (Basan 2001). Ayrıca yeni geliştirilen düşük basınçlı proseslerle

orta yoğunluklu polietilen (OYPE) ve alęak basınęlı otoklav ve borusal reaktör (tubular) kullanılarak lineer alęak yoğunluklu polietilen (LAYPE) üretilmektedir (DPT 2001).

PE ambalajdan otomotive, inşaatın tarıma birçok sektörde çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle 80' li yılların başlarında çevre ile ilgili yeni düzenlemelerin de etkisi ile geri dönüşümü mümkün olan termoplastik grubuna ait polietilenler dünyada en çok kullanılan plastikler haline gelmiştir. Polietilenler; sera örtüleri, çöp ve gübre torbaları, endüstriyel film, ambalaj kaplama, enjeksiyon ürünleri, her türlü kablo ve elektrik elektronik yalıtımında, boru, mutfak eşyaları, oyuncaklar, metal üzerine kaplamalar gibi birçok alanda ayrıca, asit ve baza dayanımlarından dolayı kimya sanayisinde ambalaj ve yüzey kaplamada yaygın olarak kullanılmaktadır (Ceylan 2006).

Polietilen fiziksel özellikleri bakımından diğer polimerlerden farklı özelliklere sahiptir.

Polietilen beyazımsı, yarı geçirgen, yumuşatılabilen ve oldukça dayanıklı bir polimerdir. Piyasada satılanı özellikle şeffaf olanıdır. Şeffaflık derecesiyle yoğunluk birbirine bağlıdır. Yoğunluk arttıkça şeffaflık artar. Piyasada yoğunlukları 0,925' den düşük, 0,925 ile 0,94 arasında ve 0,94' den büyük olmak üzere üç çeşit (düşük, orta ve yüksek yoğunluklu) polietilen vardır.

Yoğunluk dolayısıyla şeffaflık arttıkça sertlik, mukavemet ve yumuşama sıcaklığı artar. Bu türlere gaz ve sıvı maddelerin tesir etmesi de zorlaşır. Yüksek yoğunluklu polietilen kopmaya, kırılmaya ve parçalanmaya karşı direncini kaybettiği gibi bunların kalıplanması için yüksek sıcaklığa ve basınca ihtiyaç vardır.

Polietilen, etilenden elde edilir. Etilen de petrolde bol miktarda bulunan alifatik hidrokarbonların parçalanması ile elde edilir. Ayrıca etilen, az miktarda etanolün katalitik dehidrojenasyonu ile elde edilir (İnt.Kyn.1).

Ticari polimerlerin başında polietilen gelir. Polietilenin dünyada üretimi 2007 yılında yaklaşık 45 milyon tona ulaşmıştır. Hemen hemen her türlü sektörde kullanıldığından polietilen çok üretilen bir plastiktir. Polietilen paketleme endüstrisinde, plastik mutfak

ürünlerinde, otomotiv sanayiinde, altyapı malzemelerinde, beyaz eşya ve makina parçalarında, oyuncak ve tekstil gibi daha birçok alanda kullanılır. İyi bir yalıtkan ve mukavemeti yüksek bir malzeme olduğundan elektrik eşya parçalarında da sıkça kullanılır. Polietileni genel olarak; alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) ve yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) olarak iki ana sınıfa ayırmak mümkündür.

AYPE, radikal zincir polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenir ve YYPE' ye göre daha çok dallanma görülen bir polimerdir. Bu molekülerde dallanmalar kısa ya da uzun olabilir ve bu dallanmalar düşük yoğunluklu polietilene özelliklerinin bir kısmını verir. Dallanmaların oluşturduğu diğer bir değişiklik ise yoğunluğu azaltmaktır. Alçak yoğunluklu polietilenin yoğunluğu 0,91 - 0,93 g/cm³ değerlerinde değişirken, yüksek yoğunluklu polietilenin yoğunluğu ise 0,94 - 0,96 g/cm³ değerleri arasındadır. Yoğun dallanma görülen polimerlerin kristal yapı oluşturmaları oldukça zordur bu sebeple düşük yoğunluklu polietilen, yüksek yoğunluklu polietilene göre daha düşük kristalliğe sahiptir. Alçak yoğunluklu polietilen % 40 - 60 arası kristalleşme gösterir. Alçak yoğunluklu polietilen farklı ve istenilen özelliklere sahip bir plastiktir. Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) -120 °C civarındadır. Bir polimer için iyi derecede kristalliğe sahiptir ve kristallerin erime sıcaklığı 110 °C civarındadır. Oldukça düşük bir camsı geçiş sıcaklığı ve göreceli olarak yüksek kristalliği sayesinde geniş bir sıcaklık aralığında kullanılabilir esnekliğe sahiptir.

Yüksek yoğunluklu polietilen üretiminde Ziegler-Natta ve Philips tipi reaktif başlatıcı maddeler kullanılır. Böylece çok daha az oranda dallanmalar ve yüksek polimer dönüşümü elde edilir. Her 500 monomer ünitesi için ortalama 0,5 - 3 arası metil grubu görülür. Bu oran düşük yoğunluklu polietilende 15 ile 30 arasındadır. Dallanmanın azalması polimer zincirinin bir düzen içinde kristal yapıyı daha kolay oluşturmaya sağlar. Yüksek yoğunluklu polietilende % 70 - 90 arası kristalite görülür ve kristal erime sıcaklığı da yaklaşık 135 °C civarındadır. Yüksek molekül ağırlığı, yoğunluk ve kristalleşme değerleri ile yüksek yoğunluklu polietilen, düşük yoğunluklu polietilenden daha mukavim, tok, sert ve kimyasal olarak daha dayanıklıdır. Ayrıca düşük sıcaklıklarda mekanik olarak daha iyi sonuçlar verir. Yüksek yoğunluklu polietilenin ortalama molekül ağırlığı genellikle 50 - 250 kg/mol değerlerindedir. Eğer yüksek

molekül ağırlıklı polietilen ya da ultra-yüksek molekül ağırlıklı polietilen termoplastiklerine bakılırsa, sırasıyla molekül ağırlıkları 0,5 - 1,5 milyon arasındadır. Molekül ağırlığını arttırmak daha yüksek mukavemete ve tokluğa ulaşmayı sağlar. Ancak aynı zamanda vizkozite de çok arttığı için üretim yapmak daha zor ve pahalıdır. Akışkanlığı arttırarak üretim maliyetlerini düşürmek için yumuşatıcılar kullanılır. Fakat bunları kullanırken mekanik özellikleri korumak ya da geliştirmek hedeflenmelidir. Polietilen yoğunluk ve kimyasal özelliklerine göre sınıflandırılır. Yani polietilen mekanik özellikleri, moleküler ağırlığı, kristal yapısı ve dallanma tipine göre sınıflandırılır (İnt.Kyn.1).

2.1.2 Termosetler

Termoset plastikler zincirleri arasında yoğun çapraz bağ bulunan (ağ yapı), ısı ile sertleşip bir daha yumuşama göstermeyen polimerlerdir. Çapraz bağlı yapıları nedeniyle serttirler. Aldıkları şekli muhafaza ederler. Çözücülerde çözünmezler, yeterince yüksek sıcaklıklarda bozunurlar. Termoset plastikler ısıtıldıkları zaman termoplastikler gibi yumuşamazlar ve erimezler, hatta tersine sertleşirler. Termoset plastiklerin polimerizasyonu genelde iki aşamada tamamlanarak üretilecek eşya veya malzeme elde edilir. İlk aşamada mol kütlesi 500 - 5 000 arası değişen düşük mol kütleli doğrusal bir polimer hazırlanır (önpolimer). Önpolimer içerisine boya gibi çeşitli katkı maddeleri katılır ve viskoz sıvı görünümünde bir karışım elde edilir. Kalıplama işleminden sonra kullanılabilir termoset malzemeye dönüşecek olan bu viskoz sıvıya reçine denir.

Bu adlandırmadan dolayı termoset polimerler yerine termoset reçineler tanımlaması daha yaygın kullanılmaktadır. İkinci aşamada reçine uygun kalıplara konarak; radikalik başlatıcı kullanımı, ısı, ışın gibi etkilerle çapraz bağlı yapıya dönüştürülür. En sık kullanılan termosetler arasında poliester, epoksi, fenolformaldehit bulunmaktadır.

2.1.3 Elastomerler

Plastik malzeme türlerinden biri olan elastomerler, ne termoplastikler kadar yumuşak ne de termosetler kadar sert olmayan plastiklerdendir. İç yapılarında zincirler arası

kimyasal bağlar daha seyrek bağlanmıştır. Çekme kuvveti altında çok yüksek oranda uzama gösteren ve kuvvet kaldırıldığında anında ilk uzunluğuna dönen, çapraz bağlanmış kauçuğumsu polimerlerdir.

Elastomerler, gösterdiği yüksek elastikiyet sayesinde bu ismi almıştır. Elastomerlerin bu en önemli özelliği, tamamen molekül yapılarının içerdiği düşük çapraz-bağ yoğunluğuna sahip ağısı yapıdan kaynaklanmaktadır. En sık kullanılan ve bilinen elastomerler poliizopiren (ya da doğal kauçuk), polibütadien, poliizobütülen ve poliüretandır.

2.2 Plastik Üretimi ve Tüketimi

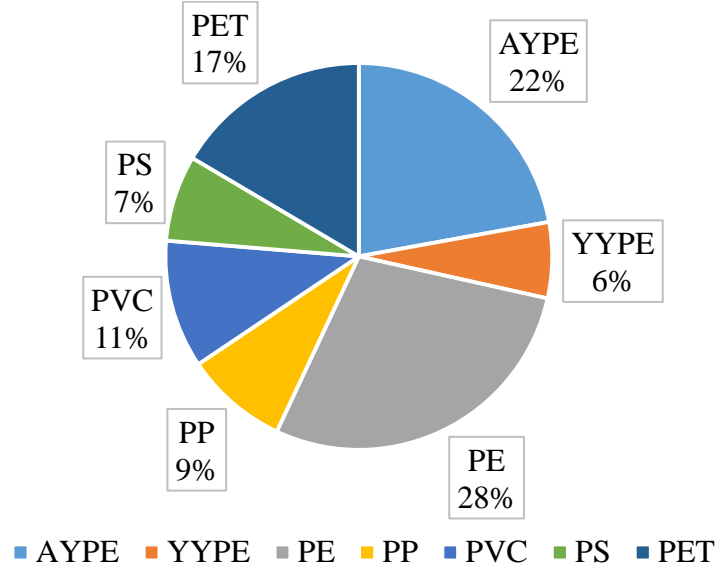
Plastikler bütün dünyada demir, tahta ve cam gibi malzemelerin yerine alternatif malzeme olarak kullanılmakta ve her gün yeni uygulamalara imkan sağlamaktadır. Bunun yanı sıra plastiklerin metal, kauçuk, inorganik maddeler gibi diğer malzemelerle de birlikte kullanılmaları, gelişen teknolojiye paralel olarak hızla artmaktadır. Gerek ekonomiklik gerekse kolay uygulanabilir olması, plastiğin diğer malzemelere göre üretimini ve tüketimini hızla artırmaktadır (PAGEV 2018).

Çizelge 2.2 dikkate alındığında, Türkiye’ de 2017 yılının ilk 6 ayında toplam plastik hammadde üretiminin 507 bin ton civarında gerçekleştiği tahmin edilmektedir.

Çizelge 2.2 Türkiye’ de 2017 yılı 6. dönem plastik hammadde üretimi (PAGEV 2018).

Plastik	Üretim (x 1000 ton)
YYPE	45
PS	51
PP	61
PVC	76
PET	117
AYPE	157
PE	202
Toplam Üretim	507

Türkiye’ de 2017 yılının ilk 6 aylık döneminde üretilen toplam plastik hammaddenin Şekil 2.1’ de de belirtildiği gibi % 22’ sini AYPE, % 6’ sını YYPE, % 11’ ini PVC, % 9’ unu PP, % 7’ sini PS, % 17’ sini de PET oluşturmuştur.



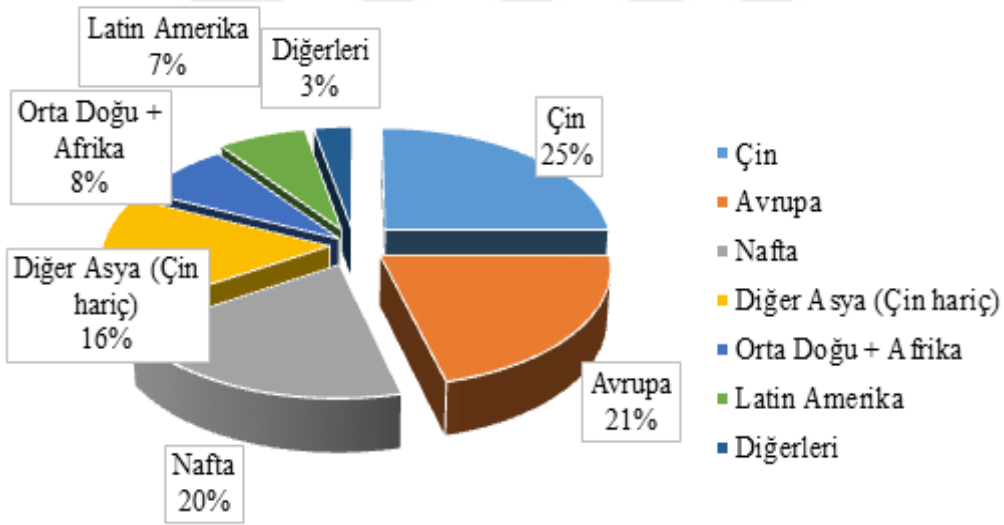
Şekil 2.1 Türkiye’ de 2017 yılı 6. dönem plastik hammadde üretimi (PAGEV 2018).

2018 yılının ilk 6 aylık döneminde üretilen toplam plastik hammaddenin ise % 31’ ini AYPE, % 9’ unu YYPE, % 15’ ini PVC, % 12’ sini PP, % 10’ unu PS, % 23’ ünü PET oluşturmuştur. Yüksek kaynak verimi, düşük üretim ve geri kazanım maliyeti, tasarım ve uygulama zenginliği nedeni ile plastik üretimi tüm dünyada, özellikle son elli yıldır hızlı gelişimini sürdürmektedir. Plastikler küresel bir başarı hikayesi olarak kabul edilmektedir. 1950 yılında 1,5 milyon ton olan plastik üretiminin 2010 - 2014 yılları arasında % 4,1 büyüme hızı ile artarak 2015 yılında 325 milyon tona çıktığı tahmin edilmektedir. 2016 yılında ise 2015 yılına kıyasla üretimin % 3 arttığı ve 335 milyon ton olarak gerçekleştiği tahmin edilmektedir (PAGEV 2018).

Çizelge 2.3 Dünya plastik mamul üretiminin bölgesel dağılımı (PAGEV 2016).

Bölgeler	% Pay	Milyon Ton
Diğer Ülkeler	3	10
Latin Amerika	7	23
Orta Doğu + Afrika	8	27
Asya (Çin hariç)	16	54
Nafta Ülkeleri	20	67
Avrupa	21	70
Çin	25	84
Toplam	100	335

Çizelge 2.3' e göre 2016 yılında 335 milyon tona çıktığı tahmin edilen dünya toplam plastik mamul üretiminin % 25' i Çin, % 21' i tüm Avrupa, % 20' si NAFTA Ülkeleri (ABD, Kanada ve Meksika), % 16' sı da Çin dışındaki Asya Ülkeleri tarafından gerçekleştirilmiştir. Toplam üretimde Orta Doğu ve Afrika Ülkelerinin payı % 8, Latin Amerika' nın payı ise % 7 düzeyindedir (PAGEV 2016).



Şekil 2.2 Dünya plastik mamul üretiminin bölgesel dağılımı (PAGEV 2016 Raporu).

2.3 Piroliz

Piroliz, oksijen yokluğunda ortaya çıkan termal ayrışmadır. Aynı zamanda her zaman yanma ve gazlaştırmada ilk adımdır. Ancak bu işlemlerde birincil ürünlerin tamamen veya kısmen oksidasyonu izlenir.

Piroliz işlemi kömürün sıvılaştırılmasında kullanılan geleneksel bir yöntemdir. Halen atık plastiklerin ve lignoselülozik atıkların değerli ürünlere dönüştürülmesinde kullanılmaktadır. Piroliz işleminde gaz, sıvı ve katı kömür ürünleri elde etmek için karbonlu malzeme parçalanır. İnorganikler, katı char ürününde inert formda tutulur. Karbon bakımından zengin olan katı char ürünü, işlemde sonra katı yakıt veya adsorban olarak kullanılır.

Gaz ürünü, piroliz tesisinin enerji gereksinimlerinin bir kısmını sağlar. Pirolizden elde edilen sıvı ürün yakıt veya kimyasal ham madde olarak kullanılabilir. Endüstride geliştirilen bazı gazlaştırma prosesleri pirolizi ön işlem aşaması olarak kullanır. Gazlaştırmada ağır bileşikler, ayrıca termal ve katalitik kırılma ile gazlara ayrılır. Char ayrıca gazlaştırıcı maddelerle reaksiyona girerek CO, CO₂, CH₄ ve H₂ gibi gazlara dönüştürülür (Phan *et al.* 2008).

Çalışma koşullarına bağlı olarak, piroliz işlemi üç alt sınıfa ayrılabilir (Bahng *et al.* 2009); geleneksel yavaş piroliz (karbonizasyon), hızlı piroliz ve flaş piroliz. Piroliz işlemleri için önemli çalışma parametrelerinin aralıkları Çizelge 2.4' de verilmiştir.

Çizelge 2.4 Piroliz işlemi için ana parametreler (Bahng *et al.* 2009).

Parametreler	Yavaş piroliz	Hızlı piroliz	Flaş piroliz
Piroliz sıcaklığı (°C)	300 - 700	600 - 1 000	800 - 1 000
Isıtma hızı (°C.sn ⁻¹)	0,1 - 1,0	10 - 200	> 1000
Partikül boyutu (mm)	5 - 50	< 1,0	< 0,2
Katı kalma süresi (sn)	300 - 550	0,5 - 10,0	< 0,5

Yavaş piroliz, ısıtma hızının yavaş tutulduğu geleneksel bir piroliz işlemidir (yaklaşık olarak $0,1 - 1,0 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{sn}^{-1}$). Bu yavaş ısıtma hızı, sıvı ve gaz ürünlerden daha yüksek kömür verimi sağlar. Temelde kömür üretimi için binlerce yıl boyunca yavaş piroliz kullanılmıştır. Yavaş odun pirolizinde, biyokütle $\sim 500 \text{ } ^\circ\text{C}$ ' ye ısıtılır. Buharda kalma süresi, 5 ile 30 dakika arasında değişir. Reaktördeki uzun kalma süreleri göz önüne alındığında, gaz fazlı ürünler char oluşturmak için diğer ürünlerle reaksiyona devam etme konusunda büyük fırsatlara sahiptir.

Hızlı pirolizde çok daha hızlı ısıtma oranları kullanılır (yaklaşık $10 - 200 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{sn}^{-1}$). Daha fazla sıvı veya gaz üretmek için yavaş pirolizden daha iyi bir işlem olarak kabul edilir. Hızlı pirolizde sıvı ürün verimi daha yüksektir. Çünkü hızlı ısıtma, ısı olarak kararsız olan biyokütle bileşiklerinin istenmeyen bir kok oluşmadan önce bir sıvı ürüne dönüşmesine izin verir.

Tipik olarak hızlı piroliz işlemleri kullanılan besleme stoğuna bağlı olarak, ağırlıkça % 60 ila 75 sıvı ürün, ağırlıkça % 15 ila 25 katı kömür ve ağırlıkça % 10 ila 20 yoğunlaşmış gaz üretir. Bu nedenle kimyasal reaksiyon kinetiği, ısı ve kütle transfer işlemleri ve faz geçişi olayları ürün dağılımında önemli rol oynamaktadır. Pilot ölçekli reaktörler arasında akışkan yataklı reaktörler; yüksek ısıtma oranları, hızlı devolatilizasyon ve kullanımları kolay olduğu için bu işlem için en uygun olanlardır. Bu amaç için sürüklenen akış reaktörleri, dolaşımdaki akışkan yataklı reaktörler, dönen koni reaktörler vb. gibi diğer reaktörler de kullanılır.

Flaş piroliz, ısıtma hızlarının çok yüksek olduğu ($> 1000 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{sn}^{-1}$) hızlı pirolizin gelişmiş bir sürümüdür. Reaksiyon süreleri bir ya da birkaç saniyedir. Flaş piroliz için mevcut reaktörler arasında akışkan yataklı reaktörler, vakumlu piroliz reaktörü, dönen koni reaktörü, sürüklenen akış reaktörü, ablatif, girdap veya bıçak, çift vidalı reaktörler bulunur. Tutulan akış ve akışkan yataklı reaktörler bu amaç için en iyi reaktörler olarak kabul edilir. Hızlı ısıtma oranları ve kısa reaksiyon süreleri nedeniyle daha iyi verimler için bu işlem, diğer işlemlere kıyasla daha küçük parçacık boyutu gerektirir.

2.3.1 Pirolizden Elde Edilen Ürünler

Pirolizden elde edilen birincil ürünler işleme tabi tutulmadan kullanılabilir ve ayrıca iyileştirme tekniklerinden sonra ikincil ürünlere dönüştürülerek de kullanılabilir (Bridgwater and Cottom 1992). Biyokütlenin pirolizinden elde edilen ikincil sıvı ürünler hem yakıt hem de elektrik üretme amacı ile kullanılabilirler (Bridgwater and Bridge 1991).

2.3.1.1 Gaz Ürün

Piroliz işlemi sonucu elde edilen gaz, doymuş ve doymamış hidrokarbonlar ve ayrıca H₂, CO gibi gazları içerir. Bileşim olarak incelendiğinde ise; H₂, CO₂, CO, CH₄, H₂O, propan, propilen, bütan, büten, etan vb. organik bileşiklerin buharlarından oluşmaktadır. Kullanım alanı olarak güç santralleri, ısıtma işlemleri, beslemenin kurutulması vb. gösterilebilir (Bridgwater and Bridge 1991).

2.3.1.2 Katı Ürün

Yüksek yüzey alanına ve geniş gözeneklere sahip olan, biyokütleyle uygulanan piroliz işlemi sonucunda açığa çıkan katı ürün aktif karbon olarak kullanılabilir. Diğer ismiyle charın içeriği, inorganik maddeler ve dönüşmemiş karbondan oluşmaktadır. Bu elde edilen katı ürün (char) kullanım alanları olarak, adsorban madde ve ısıtma sektöründe kullanılabilir (Karaosmanoğlu ve Tetik 1999).

Isıl değer 22 - 28 MJ/kg' dır. Biyokütleyle bağlı olarak kül içeriği de % 2 - 20 arasında değişir. Hızlı veya flash piroliz yöntemleri tercih edildiği takdirde çok yüksek ısıtma hızlarında çok düşük katı ürün verimi elde edilebilmektedir. Katı ürünün (char) ayrıca; metalurjide (bakır, bronz, çelik, nikel ve elektromanganez üretiminde), kimya endüstrisinde kullanım alanları vardır (Bridgwater and Bridge 1991).

2.3.1.3 Sıvı Ürün

Elde edilen sıvının; biyoyakıt, biyoham yakıt, biyoyakıt odun sıvısı, odun distilatı, pirolitik katran gibi çeşitli isimleri vardır. Ham piroliz sıvısı koyu bir renge ve kompleks bir yapıya sahiptir. Yüksek miktarda su içeren bir sıvıdır. Yakıt katkı maddesi olarak kullanma avantajının yanında dezavantajları ise; asılı katı, alkali metaller, düşük pH, yüksek viskozite, su içeriği, yüksek sıcaklıkta bozunma gibi özelliklerinden ileri gelmektedir. Petrolden türeyen yakıtlar ile odun pirolizinden elde edilen biyoyağ kıyaslandığında elementel bileşim olarak arada farklılıklar bulunmaktadır (Zheng *et al.* 2006).

Biyoyağın içinde organik ve inorganik kısımlar vardır ve organik kısımlar aşağıda verilmiştir.

- Asitler: Formik, asetik, propanoik, hekzanoik, benzoik vb.
- Esterler: Metil format, metil propionat, metil bütirat vb.
- Alkoller: Metanol, etanol, 2-propen-1-ol, izobütanol vb.
- Ketonlar: Aseton, 2-bütanon, 2-pentanon, 2-siklopentanon, 2,3-pentendion, 2-hekzanon, siklohekzanon vb.
- Aldehitler: Formaldehit, asetaldehit, 2-bütenal, pentanal, etandial vb.
- Fenoller
- Alkenler: 2-metil propen, dimetil-siklopenten vb.
- Aromatikler; benzen, toluen, ksilen, naftelen, fenantren vb.
- Azotlu bileşikler: Amonyak, metilamin, piridin, metilpridin vb.
- Furanlar: Furan, 2-metilfuran, furfural vb.
- Gayakoller: 2 metoksi fenol, 4-metil gayakol, etil gayakol vb.
- Şekerler: Levoglukosan, glukoz, fruktoz vb.

İnorganik kısımda; Ca, Si, K, Fe, Al, Na, S, P, Mg, Ni, Cr, Zn, Li, Ti, Mn, Ln, Ba, V, Cl vb. bulunur (Goyal *et al.* 2008).

Sıvı ürün oksitlenmiş hidrokarbonların karmaşık bir karışımından meydana gelmiştir. Yakıt için uygun petrol rafineri besleme hammaddesine karıştırılabilir özelliğe sahip veya katalizör kullanılarak iyileştirilip rafine yakıt üretimi için ya da kimyasal besleme hammaddesi olarak da kullanımı mümkündür. Biyoyağın tercih edilme sebepleri sıralanırsa bunlar; kalorifik değerinin yüksek olması, taşıma ve depolama kolaylığı, azot ve kükürt içeriğinin düşüklüğü ve kimyasallara dönüştürülme olanağıdır (Park *et al.* 2009). Biyoyakıtın kullanım alanları aşağıda sıralanmıştır:

- Motor yakıtı; piroliz sıvısının uygun karışımını dizel motor yakıtı olarak kullanmak mümkündür. Piroliz yöntemi uygulanarak lağım atığından biyoyakıt elde edilmiş ve dizel yakıtlı motorlarda kullanımı uygun olmuştur.
- Enerji üretimi için tercih edilebilmektedir.
- Reçine ve kimyasalların üretimi, koruyucu madde olarak kullanımı vardır. Ahşap koruyucular buna örnek olarak verilebilir.
- Yapıştırıcılarda da kullanılabilir. Levoglukosan gibi anhidro-şeker üretimi için de olanak sağlar.

Biyoyakıtlar depolanabilir ve taşınabilir. Bu sebeple üretim yerlerinde depolanma gereksinimi bulunmamaktadır (Goyal *et al.* 2008).

Biyoyakıtlar % 35 - 40 oranında oksijen içermektedir. 300' den fazla kimyasal içerir ve bu proses parametreleri ve biyokütle çeşidine bağlıdır. Oksijen içeriğinden dolayı hidrokarbon yakıtlar ve biyoyağ arasındaki farklar incelenip ele alınmıştır. Oksijen içeriğinin fazla olması enerji yoğunluğunun düşük olmasına neden olur. Asidik bileşiklerin fazla olması biyoyakıtın kararsız olmasına etkindir. Biyoyağın karışık yapısından dolayı kaynama noktaları geniş bir aralıkta değişim göstermektedir. Saflaştırma işlemi sırasında yavaş ısıtmadan dolayı bazı reaktif bileşenlerin polimerizasyonuna neden olmaktadır. Biyoyağ 100 °C civarında kaynamaya başlar, 250 – 280 °C' de sona erer. Geride ise % 35 - 50' lik katı atıklar kalır (Oasmaa and Czernik 1999). Biyoyağ asetik ve formik asitler, düşük pH (2 - 3) aralığına sahip karboksilik asitleri de ihtiva etmektedir. Asitlik özelliğinden ötürü biyoyağ aşındırıcıdır, kokusu keskindir ve serttir.

Ulaşım amacı, yani yakıt maddesi olarak kullanımından önce özelliklerinin iyileştirilmesi gerekmektedir (Sipilae *et al.* 1998).

Bitkilerden elde edilen biyoyağ saman, odun ve tarımsal atıklarla karşılaştırıldığında daha yüksek ısıl değerlere sahiptir (Beis *et al.* 2002). Biyoyağa belirli miktarlarda su ilavesi yapılabilir fakat, faz ayrımı olmaması için sıvıya eklenen suyun belirli bir limitte olması gerekir. Biyoyağ metanol, aseton vb. gibi polar çözücüler ile karıştırılabilir (Sadaka 2008). Biyoyağın % 25' i sudan oluşmaktadır. Bu su biyoyağdan kolayca ayrılamamaktadır (Bridgwater 2006).

2.3.2 Piroliz Verimini Etkileyen Faktörler

Reaksiyon süresi, ısıtma hızı, piroliz ortamı, piroliz sıcaklığı, reaksiyon süresi, ham maddenin parçacık boyutu ve reaktör tipi piroliz verimini etkileyen başlıca etkenlerdir.

Piroliz ürün verimini etkileyen en temel etken piroliz sıcaklığıdır. Ürünlerin içeriği ve miktarı piroliz sıcaklığına göre değişkenlik gösterir. Piroliz sıcaklığının arttırılmasıyla katı ve sıvı ürün verimi düşüş göstermektedir (Zansi *et al.* 1996).

Isıtma hızının piroliz ürünleri verimine etkisi düşüktür. Bundan dolayı reaksiyon süresi ve sıcaklık ile beraber incelenir. Kısa reaksiyon süresi ve yüksek ısıtma hızında gaz ürün verimi en yüksektir. Aksi durumda ise sıvı ve katı ürün verimi gaz ürün verimine göre daha yüksektir (Bridgwater *et al.* 2002).

Piroliz işleminde kullanılan ham maddenin parçacık boyutu büyük olduğu zaman uçucu maddeler yüzeyle temas edeceği için ikincil reaksiyonlar artış gösterir ki bu katı ürün veriminin artışına neden olur. Yavaş piroliz sisteminde sürükleyici gaz kullanılması sıvı ürün veriminin artmasını sağlamaktadır. Ancak sürükleyici gaz akış hızının fazla arttırılması yoğunlaşmanın etkin gerçekleşmemesine sebep olmaktadır. Basınç, uçucu madde verimine etki etmektedir. Basınç yüksek olduğunda parçalanma reaksiyonları artış gösterdiği için katı ürün verimi yüksek, düşük basınçta ise sıvı ürün verimi yüksektir (Bridgwater 1994).

2.4 Kopyoliz

Ortak pirolitik teknikler yani kopyoliz işlemi, son yıllarda çok fazla ilgi grmuştur. Çünkü poliolefin, polietilen, polivinilklorür ve selülozdan türetilmiş materyalleri yüksek değerli hammaddeye dönüştürmek için alternatif bir yol sağlarlar. Bu yöntemin spesifik yararları potansiyel olarak; atık hacminin azaltılması, kimyasalların geri kazanımı ve fosil yakıtların değiştirilmesidir (Zhou *et al.* 2006).

Sentetik polimerler kömür veya biyokütle gibi daha az hidrojen içerikli organik doğal malzemelerle ısıl işlemlerde hidrojen kaynağı olarak görev yapabilir. Kömür-plastik karışımının birlikte sıvılaştırılmasında gözlemlenen sinerjik etkiler yağ veriminde bir artışa neden olur. Biyokütlenin konvansiyonel yakıtlarla birlikte işlenmesi, potansiyel olarak tam ölçek ekonomilerinin gerçekleştirilmesinin yanı sıra, ürün kalitesi ve temizleme gereksinimlerinin azaltılması için çok cazip bir seçenektir. Öte yandan biyokütle, düşük oksijen içeriğine sahip piroliz yağları veren bir yapıdır. Bununla birlikte, atık plastikler veya lastikler gibi sentetik polimerik malzemeler, piroliz yoluyla hidrokarbon yağları üreten, yaklaşık % 84' lk çok yüksek C içeriğine ve ağırlıkça yaklaşık % 1,5' lik düşük O içeriğine sahiptir. Biyokütle, plastiklere kıyasla daha düşük termal stabiliteye sahiptir ve bu nedenle sentetik makromoleküllerin bozunmasını teşvik ederek radikal bozunma mekanizmalarını etkileyebilir. Kopyolizde, rnlerin verimleri ve bileşimi kuvvetli bir Şekilde işleme yöntemine, işleme koşullarına, biyokütlenin tipine ve sentetik polimerlere bağlıdır (Brebun *et al.* 2010).

2.5 Biyokütle Kaynağı: Çekirdek Kabağı

Kabak bitkisi kullanım amacına ve yetiştirilme zamanına göre; yazlık, kışlık ve ss kabağı olarak üç gruba ayrılmıştır. Yazlık kabak grubunu sakız kabağı, ince ve uzun kabaklar ve *Cucurbita pepo* L. botanik sınıfından olan çekirdek kabağı diğer bir ismi ile “erezlik kabaklar” oluşturmaktadır. Çekirdek kabağının tohumları; kuruyemiş olarak Akdeniz lkelerinde, Ortadoğu lkelerinde ve ülkemizde yaygın bir Şekilde tüketilmektedir (Düzeltir 2004).

Kabak çekirdekleri yağ ve protein bakımından oldukça zengindir. Kabak çekirdekleri kabuksuz şekilde; % 40 - 50 arası yağ, % 30 - 40 arası protein ve yaklaşık % 25 civarında ise karbonhidrat içermektedir (Abak *et al.* 1997, Younis *et al.* 2000). Kabak çekirdekleri içerisinde yüksek miktarda karbonhidrat, yağ ve protein bulunmasından dolayı konsantre besin kaynağı olarak bazı gelişmiş ülkelerde kullanılmaktadır (Loy 1990). Konsantre besin kaynağı olarak kullanımının haricinde; içerisinde yüksek oranda yağ bulunmasından dolayı, kabak çekirdeklerinden yağ elde edilerek ilaç ve kozmetik sanayiinde kullanılmaktadır (Düzeltir ve Yanmaz 2004).

Dünyada yıllık yaklaşık olarak 13 ile 16 milyon ton kabak üretimi gerçekleştirilmektedir. Ülkemizde ise iki çeşit kabak olarak, yazlık kabaktan 300 bin ton ve balkabağından 65 bin ton üretim gerçekleştirilmektedir (Saraçoğlu 2007).

Çizelge 2.5 Türkiye’de illere ve yıllara göre çekirdek kabağı üretim alanı (da) ve üretimi (ton) (TUİK 2018).

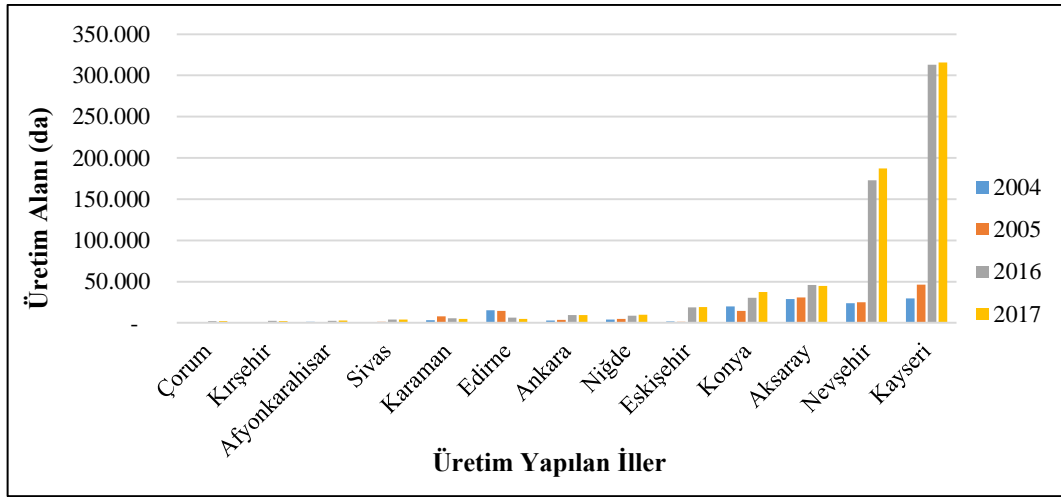
Yıllar İller	2004		2005		2016		2017	
	Alan	Üretim	Alan	Üretim	Alan	Üretim	Alan	Üretim
Afyonkarahisar	1370	175	940	120	2610	320	2 735	336
Aksaray	28700	894	31000	1298	45960	4028	44950	3977
Amasya	-	-	50	5	-	-	-	-
Ankara	3000	99	3520	124	9575	434	9665	572
Balıkesir	500	75	300	50	195	29	195	30
Burdur	20	30	20	30	-	-	-	-
Bursa	10	1	10	1	-	-	-	-
Denizli	-	-	20	2	-	-	-	-
Edirne	15280	1349	14640	1307	6220	534	4954	469
Elazığ	-	-	-	-	10	1	12	1
Erzincan	-	-	-	-	160	19	140	17
Eskişehir	1760	170	1360	153	18926	1842	19212	2069
Gaziantep	-	-	-	-	10	-	42	1
Kahramanmaraş	-	-	-	-	220	22	-	-
Karaman	3200	109	7 740	231	5450	669	4900	539
Kayseri	29780	1577	46210	2623	313101	15053	315896	12665
Kocaeli	-	-	-	-	30	5	50	8
Konya	20060	1460	14660	1328	30620	3928	37259	4600
Kütahya	-	-	-	-	459	48	549	69
Kırklareli	1100	98	990	97	248	25	185	19
Kırıkkale	-	-	-	-	280	22	230	23
Kırşehir	650	60	550	55	2610	206	2190	160
Nevşehir	23820	985	24940	1066	172969	13513	187158	14270
Niğde	4130	137	4750	191	8540	499	9810	576
Ordu	60	120	40	40	-	-	-	-
Sakarya	21080	2817	15520	2303	1650	219	1220	167

Çizelge 2.5 (Devam) Türkiye’de illere ve yıllara göre çekirdek kabağı üretim alanı (da) ve üretimi (ton) (TÜİK 2018).

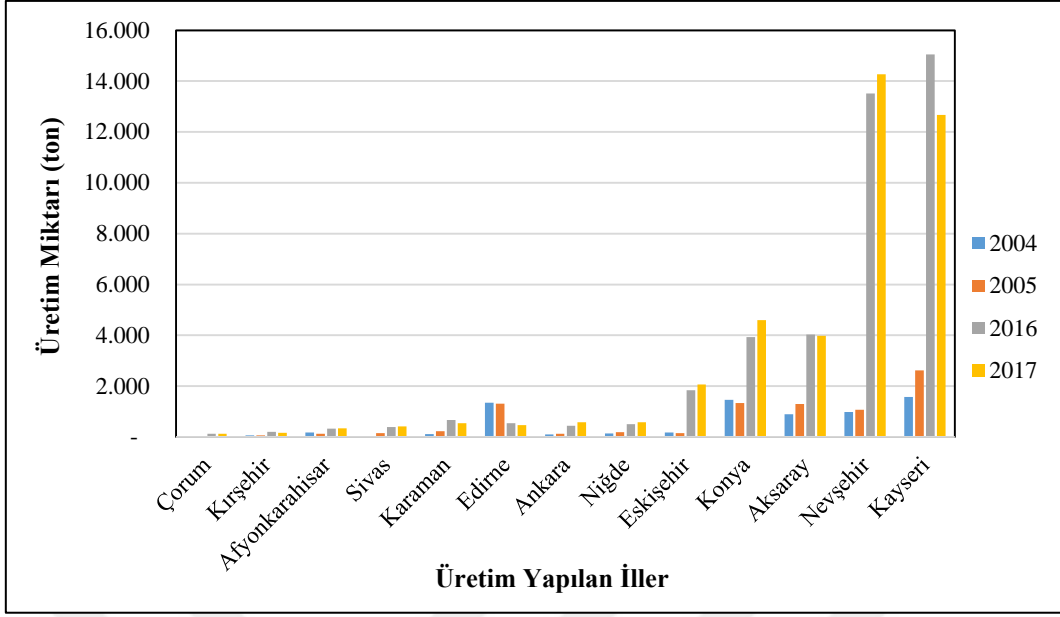
Yıllar	2004		2005		2016		2017	
	Alan	Üretim	Alan	Üretim	Alan	Üretim	Alan	Üretim
Sivas	10	-	1200	150	4060	385	4110	410
Tekirdağ	3650	236	3380	268	1125	137	1070	131
Trabzon	10	2	10	2	-	-	-	-
Uşak	20	6	20	6	20	2	11	1
Yozgat	20	-	10	1	899	76	645	58
Çanakkale	1000	70	700	49	100	10	70	7
Çankırı	-	-	-	-	394	35	330	28
Çorum	-	-	-	-	2000	120	2055	123
Toplam	159230	10500	172580	11500	628441	42181	649643	41326

Çizelge 2.5, 2018 TÜİK verilerine göre 2004 yılında ülkemizde çekirdek kabağı üretimi yapan il sayısı 23 iken 2017 yılında çekirdek kabağı üretimi yapan il sayısı 27' ye yükselmiştir. Aynı çizelgede ülkemizde 2004 yılında toplam 159230 da alanda 10500 ton çekirdek kabağı üretilirken 2017 yılında ise 649643 da alanda 41326 ton çekirdek kabağı üretildiği görülmektedir.

2018 TÜİK verilerine göre en fazla üretim yapan illerin yıllara göre üretim alanlarının değişimleri Şekil 2.3’ de, çekirdek kabağı yetiştiriciliğinin yıllara ve illere göre dağılımı ise Şekil 2.4’ de grafiksel olarak verilmiştir.

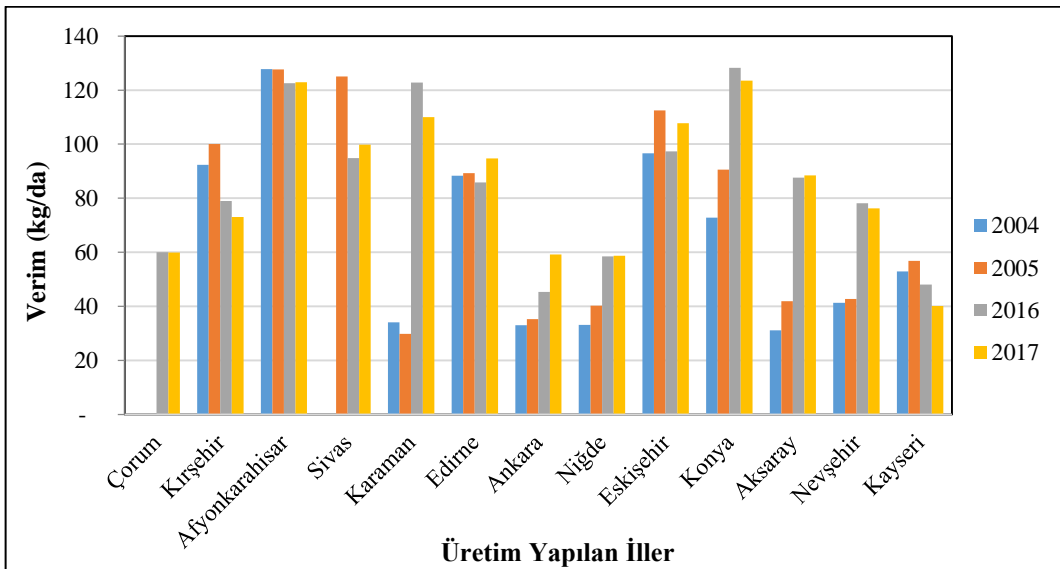


Şekil 2.3 Çekirdek kabağı üretim alanının yıllara ve illere göre dağılımı (TÜİK 2018).



Şekil 2.4 Çekirdek kabağı yetiştiriciliğinin yıllara ve illere göre dağılımı (TÜİK 2018).

Çekirdek kabağı yetiştiriciliğinde en önemli kriteri verimdir. Türkiye’ de Şekil 2.5’ te belirtilen en çok üretim yapan illerimizin 2017 yılında üretim/alan değerlerine göre verimi 40 - 123 kg/da arasındadır. Ülkemizde en fazla çekirdek kabağı üretimine ve en fazla üretim alanına sahip Kayseri’ de verim, 2004 yılında 53 kg/da iken 2017 yılında verim değeri 40 kg/da civarına gerilemiştir.



Şekil 2.5 Çekirdek kabağı üretiminde illere ve yıllara göre verim (kg/da) oranları (TÜİK 2018).

2.4 Literatür Taraması

Piroliz yönteminin prensipleri ilk olarak 1958 yılında Amerika' da Bell Laboratuvarında ortaya çıkmış ve sonrasında birçok üniversitede araştırma ve geliştirme programları başlamıştır. 1970' li yılların başında ateş tuğlasından yapılmış kesikli sistemlerde atık dolaylı olarak ısıya tabi tutulmuştur. Sonraki yıllarda reaktör tipleri üzerine araştırma geliştirme çalışmaları devam etmiştir.

Anderson *et al.* (1997), YYPE ve karışık plastik atıkların ısıl ve katalitik bozundurulmasını farklı reaktör tiplerinde çalışmışlardır. Deneyle, 27 cm³' lük borusal bir reaktörde ve 150 cm³' lük otoklav reaktörde 400 - 435 °C sıcaklık aralığında 60 dk' lık reaksiyon süresince azot ve hidrojen gazı atmosferinde yapılmıştır. Katalitik çalışmalarda TiCl₃ ve HZSM-5 zeolit katalizörleri kullanılmıştır. Her iki plastik türü için de 435 °C sıcaklık ve 150 cm³' lük otoklavda TiCl₃ katalizörü varlığındaki bozundurulma sonucunda yağ veriminin YYPE için % 88,7, karışık plastik örnekleri için % 86,6 olduğu kaydedilmiştir. Aynı çalışmada azot gazı atmosferinde yapılan deneylerin (ısıl) hidrojen atmosferine göre daha iyi sonuçlar verdiği belirtilmiştir. TiCl₃ katalizörü ile YYPE' nin bozundurulmasında en yüksek yağ verimi % 88,7, HZSM-5 zeolit katalizörü ile yapılan deneylerde ise yağ verimi % 77,8 olarak elde edilmiştir. TiCl₃ katalizörü ile yapılan deneylerde elde edilen yağ fraksiyonunda % 84 oranında parafinler, HZSM-5 katalizörü ile yapılan çalışmalarda ise elde edilen yağ fraksiyonunda yaklaşık % 34 oranında hoş kokulu ürünlerin oluştuğu gözlemlenmiş ve bunların yaklaşık % 22' sinin naftalin ve naftalin türevli bileşenler olduğu belirtilmiştir.

Kaminsky *et al.* (1998), farklı bileşimlerde polietilen ve polistiren karışımının 685 ve 738 °C sıcaklık aralığında akışkan yataklı reaktörde kopirolizini çalışmışlardır. Akışkan yataklı reaktörde farklı sıcaklıklarda % 65 poliolefin, % 14 polistiren, % 4 polivinilklorid ve %7 polyester içeren karışım ve % 65 poliolefin, % 25 polistiren ve % 1 PVC içeren karışım olmak üzere iki tip karışım kullanılmıştır. Deneyle, hidrojen, C₁-C₄ (metan, etan, eten propan, propen vb. gibi) gaz ürünler ve C₅-C₉ parafinler, benzen, toluen, ksilenler, etilbenzen, stiren, metil stiren gibi sıvı ürünler elde edilmiştir.

Williams ve Williams (1999), AYPE' nin bozundurulması petrokimyasal ürünlere dönüşümünü araştırmıştır. Çalışmada akışkan yataklı reaktör kullanılmış, sıcaklık 500-700°C aralığında değiştirilerek ürün dönüşümüne ve dağılımına etkisi tartışılmıştır. Gaz ürünün temel bileşenlerinin H₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈, C₃H₆, C₄H₁₀ ve C₄H₈ olduğu belirtilmiştir. Sıcaklık artışı ile gaz ürün dönüşümünün hızla arttığı ifade edilmiştir. AYPE' nin pirolizi ile elde edilen yağ ve vaks fraksiyonlarının analizi neticesinde bu fraksiyonların temel bileşenlerinin alifatik yapıları alkan, alken ve alkadienler olduğu, ayrıca sıcaklık artışı ile bu ürünlerin konsantrasyonunda düşüş olduğu belirtilmiştir. Yağ fraksiyonunda sıcaklığın 700 °C üzerinde olduğu koşullarda tek halkalı aromatik bileşenlerin derişiminin arttığı ve polisiklik aromatik hidrokarbonların belirlendiği bildirilmiştir.

Alagöz vd. (2002), AYPE plastik atıkların vakum altında ısı bozundurulmasının optimum koşullarının belirlenmesi amacıyla bir çalışma yapmışlardır. Deneysel çalışmalar yarı kesikli bir deney sisteminde yapılmış, AYPE' nin bozundurulması ile elde edilen bakiye, sıvı ve gaz ürünlerin dönüşümüne sıcaklık, basınç ve sürenin etkisi incelenmiştir. Deneyler 350 – 475 °C sıcaklık, 200 - 600 mmHg vakum ve 30 - 90 dakika süre aralıklarında yapılmıştır. Elde edilen ürünlerin GC/MS analizleri yapılarak içeriği tanımlanmıştır. Çalışmada deneysel tasarım yöntemi kullanılarak regresyon modeli elde edilmiş ve optimum koşullar belirlenmiştir. Bu yöntemle reaksiyon koşullarını ve deneysel sonuçları en iyi şekilde temsil eden polinom denklemler elde edilmiştir. Elde edilen bu denklemlerin kullanılması ile maksimum sıvı ürün verimi, iyot sayısı ve C₁₀-C₂₀ elde etmek için optimum koşullar tayin edilmiştir. Bu optimum koşullar 450 °C sıcaklık, 300 mmHg vakum ve 1 saat reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir. Bu optimum koşullarda teorik olarak maksimum sıvı verimini % 96, C₁₀-C₂₀ fraksiyonunda elde edilen sıvıya göre verimi % 77 ve iyot sayısını 80 olarak bulmuşlardır. Optimum koşullarda yapılan deneylerden elde edilen değerlerin bu teorik deneylerle uyumlu olduğunu gözlemişlerdir.

Mastral *et al.* (2002) YYPE' nin akışkan yataklı bir reaktörde pirolizini çalışmışlardır. Sıcaklık ve kalma süresinin, ürün dağılımı ve gaz ürün bileşimine etkisini araştırmışlardır. Deneyler; 650, 685, 730, 780 ve 850 °C sıcaklıklarında 0,64 – 2,6

saniye arasındaki bekleme sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Yapılan toplam yirmi deneysel çalışmada YYPE azot gazı ile birlikte akışkan yatağa beslenmiştir. Azot gazı taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Deneysel sonuçları, bu koşulların gaz ürün dağılımına, yağ ve vaks verimi üzerinde etkili olduğunu göstermiştir. 640 °C sıcaklıkta elde edilen temel ürünlerin krem renginde ve vaks yapılı olduğu belirtilmiştir. Bu ürünün oranı, 0,8 saniye reaktörde kalış süresinde % 79,7; 1,5 saniye reaktörde kalış süresinde ise % 68,5 olarak belirlenmiştir. Aynı koşullarda gaz verimi 1 saniyede % 11,4 oranında iken, 1,5 saniyede % 31,5'e yükselmiştir. Elde edilen vaks yapısını, C₃₀ ve daha yüksek karbon sayılı hidrokarbonların oluşturduğu ileri sürülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda ürün dağılımının hızlı bir değişim gösterdiği gözlenmiştir. En yüksek gaz ürün verimi 780 °C'da ve 1,34 saniyede % 86,4 oranında gerçekleşirken aynı koşullarda yağ fraksiyonunun veriminin % 9,6 oranında gerçekleştiği görülmüştür. Gaz ürünündeki temel bileşenlerin metan, etilen ve propilen olduğu, yağlı fraksiyonun ise temelde yüksek aromatik bileşenlerden (benzen, naftalin, vs.) oluştuğu belirtilmiştir. H₂, CH₄, N₂ ve C₂H_x - C₅H_x gazları dolgu bir kolon ve moleküler elek kullanılarak gaz kromatografisi ile analizlenmiştir.

Conesa *et al.* (2003), polietilenin pirolizinde, 600 °C civarında birincil bozunma ürünleri olarak α -olefin, α -olefin ve n-parafinlerin oluştuğu, yüksek sıcaklıklarda (700 – 800 °C üzerinde) ise birincil ürünlerin bozunmasıyla poliaromatik hidrokarbonların oluştuğunu saptamıştır.

Karaduman vd. (2003), serbest düşmeli reaktörde AYPE'nin pirolizini incelemiştir. Piroliz sıcaklığının artmasıyla sıvı ürün veriminde önemli bir değişim gözlenmezken gaz ürün veriminin artmak olduğunu saptamışlardır. Partikül boyutunun artmasıyla sıvı üründe çok az da olsa bir azalış, gaz ürün veriminde ise artış gözlemlenmiştir. 150 - 75 μ m partikül boyutunda maksimum toplam sıvı+gaz verimine 875 °C'de ulaşmışlardır. Gaz ürünün % 64'ü etilen monomeri, sıvı ürünün genellikle parafinik karakterli ve %96'sı C₄₀'dan küçük olduğunu, sıvı ürünün % 55'i C₁₂ - C₂₀ karbon sayılı % 15'i ise C₂₁ - C₃₀ karbon sayılı hidrokarbonları içerdiğini ortaya çıkarmışlardır.

Hernandez *et al.* (2005), akışkan yataklı bir reaktörde yüksek yoğunluklu polietilenin (YYPE) termal ve katalitik pirolizi üzerinde araştırma yapmışlardır. Yatak sıcaklığının ve katalizör tipinin etkisi değerlendirilmiştir. Çalışma sıcaklığı 400 ile 800 °C arasında tutulmuştur. Bu çalışmada katalizör olarak ağırlıkça %20 oranında HZSM-5 (zeolit katalizörü) ve HUSY (zeolit katalizörü) kullanılmıştır. Uçucu bileşiklerin analizi, her iki katalizörle elde edilen ana ürünlerin benzer olduğunu, ancak HZSM-5 ile üretilen gazların miktarının, HUSY ile elde edilen miktardan daha yüksek olduğunu ortaya koymuştur. Her iki katalizörle elde edilen ana bileşikler üç ve dört karbonlu; propan, propen, trans-büten, 1-büten, izobüten ve cis-2-büten ve 5 karbonlu olefinler, 1-penten olarak saptanmıştır.

Lee ve Shin (2007), yüksek yoğunluklu polietilen, alçak yoğunluklu polietilen, polipropilen ve polistiren karışımının 350 - 400 °C sıcaklık aralığında yarı-kesikli reaktörde kopirolizini incelemiştir. Reaktör yarı kesikli olarak işletilmiştir. Sıcaklık aralığı 350 - 400 °C' dir. Partikül oranı YYPE:AYPE:PE:PP:PS için sırasıyla 3:2:3:1' dir. Yapılan çalışma sonucunda kopiroliz süresi ile oluşan sıvı ürünün değişimine bakılmış ve 400 °C' de sıvı ürün verimi süre ile çok artış gösterirken, 350 °C' de sıvı ürün veriminin daha az artış gösterdiği gözlenmiştir. Kopirolizde; sıcaklık ve kopiroliz süresinin sıvı ürünlere etkisi araştırılmıştır. Sürenin ve sıcaklığın plastik karışımlarının kopirolizinde oldukça etkili olduğunu ileri sürmüşlerdir.

Hajekova *et al.* (2007), plastik atık karışımlarının (YYPE, AYPE/PP ve YYPE/AYPE/PP) 450 °C' de ısıl parçalanmasını araştırmışlardır. Yalnız YYPE' nin kullanıldığı piroliz işleminde % 79,8 viskoz sıvı, % 17,0 gaz, % 3,2 kalıntı; AYPE/PP karışımının kopirolizinde % 79,4 viskoz sıvı, % 17,2 gaz, % 3,4 kalıntı; YYPE/AYPE/PP karışımının kopirolizinden de % 82,4 viskoz sıvı, % 13,8 gaz, % 3,8 kalıntı elde etmişlerdir. Elde edilen ürünlerden viskoz sıvı nafta ile 780 °C ve 820 °C de krakinge tabi tutulmuş ve elde edilen ürünün bileşenleri incelenmiştir. Elde edilen ürünün çoğunluğunu metan, etilen, propilen ve 1-3 bütadien gaz ürünlerinin oluşturduğu tespit edilmiştir.

Tiikma *et al.* (2007), 25 mL' lik bir otoklavda killi şistten elde edilen ağır yağ ile polietilen atıklarının 450 °C sıcaklıkta ısıl bozundurulmasını çalışmışlardır. Isıl bozundurma sonucunda elde edilen ürünleri; alifatik hidrokarbonlar, monosiklik hidrokarbonlar, polisiklik hidrokarbonlar, nötral heteroatomik bileşikler, polar heteroatomik bileşikler olarak gruplara ayırmışlardır. Ağır yağ/polietilen 1:1 oranında 450 °C de 60 dk' da yapılan kopyolizde; alifatik hidrokarbonlar % 29,3, monosiklik hidrokarbonlar % 11,9, polisiklik hidrokarbonlar % 22,6, nötral heteroatomik bileşikler % 19,5 ve polar heteroatomik bileşikler % 16,7 olarak bulunmuştur. Ayrıca, elde edilen ürünün iyot indeksi % 36,5 olarak bulunmuştur.

Çağlar ve Aydınli (2009), bir piroliz reaktöründe fındık kabuğu ve çok yüksek moleküler ağırlığa sahip polietilenin belirli oranlarda izotermal kopyolizini çalışmışlardır. Kopyolizde, sıcaklığın oluşan katı kalıntı, sıvı ve gaz ürün verimleri üzerine etkisi incelenmiştir. Sıcaklık aralığı 300 – 400 °C, partikül oranı ise yüksek ağırlıklı polietilen ve fındık kabuğu karışım oranları sırasıyla 0,5:1,5 ve 1,0:1,0' dır. Fındık kabuğu ve polietilen tozları çeşitli oranlarda karıştırılmış ve hazırlanan karışım reaktöre konulmuştur. Yapılan çalışma sonucunda; 0,5:1,5 ve 1,0:1,0 partikül boyutlarında numunelerin kopyolizinden elde edilen sıvı ürün miktarının diğerlerinden daha fazla olduğu görülmüştür. Sıvı ürün verimi 515 °C' de en yüksek (% 65) olarak bulunmuştur. Deney sonuçlarında elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünlerin yüzdeleri hesaplanıp, sıcaklığa karşı grafiğe geçirilmiş ve hangi oranlarda ve hangi sıcaklıkta daha fazla katı ve sıvı ürün elde edildiği gözlenmiştir.

Lopez *et al.* (2011), zaman ve sıcaklığın yarı-kesikli bir reaktörde plastik atıkların pirolizi üzerindeki etkisini araştırmıştır. Plastik atık pirolizi için en uygun zaman-sıcaklık kombinasyonunu oluşturmak için hem termogravimetrik bir analizörde hem de 3,5 dm³' lük bir yarı-seri reaktörde karışımın ısıl davranışı incelenmiştir. Sıcaklığın piroliz sıvılarının özelliklerinde ve daha az miktarda gaz ve katı özelliklerde güçlü bir etkiye sahip olduğu kanıtlanmıştır. Test edilen en düşük sıcaklıkta (460 °C), yüksek oranda uzun hidrokarbon zincir içeriği olan, son derece viskoz sıvılardan oluşan bir karışım elde edilirken, test edilen en yüksek sıcaklıkta (600 °C) yüksek aromatik içerikli bir karışım elde edilmiştir. Zamanın etkisinin, çok kısa reaksiyon süreleri (0 - 15

dakika) haricinde, sıcaklıkta olduğu kadar etkili olmadığı tespit edilmiştir. Toplam dönüşümün sağlandığı süreden daha uzun reaksiyon sürelerinde, dönüşümde ve ürün özelliklerinde herhangi bir etki yaratmadığından, 15 - 30 dakika optimum reaksiyon süresi aralığı olarak belirlenmiştir. Bu plastik atıkların pirolizi için ürünlerin hem dönüşümü hem de kalitesi açısından 500 °C' nin en uygun sıcaklık olduğu bulunmuştur.

Özçifçi ve Özbay (2013) biyokütle kaynağı olarak sarıçam odun talaşı ile sabit yataklı piroliz reaktöründe katalizörlü ve katalizörsüz olarak piroliz reaksiyonu gerçekleştirmiştir. Çalışmalarda; piroliz sıcaklığı (400, 500 ve 600 °C), ısıtma hızı (5 °C/dk), sürükleyici gaz hızı (300 mL/dk) ve parçacık boyutunun (0,850 - 1,60 mm) ürün verimine etkileri incelenmiştir. Sonuç olarak bu çalışmada katalizörün gaz ürün ve katı ürün verimini arttırırken sıvı ürün verimini düşürdüğü tespit edilmiştir. Sıvı ürün verimi; 600 °C' de katalizörsüz olarak yapılan deneyde en yüksek % 56,4 olarak bulunmuştur.

Ulusal (2016) tarafından yapılan çalışmada meşe ağacı talaşının pirolizi ile elde edilen charın farklı piroliz sıcaklıklarında (400, 500 ve 600 °C) ve farklı reaksiyon sürelerinde (15, 30, 60 ve 120 dk) verimleri incelenmiştir. Çalışma sonucunda piroliz sıcaklığının artışının char verimini düşürdüğü tespit edilmiştir. 400 °C' de % 30,82 char verimi elde edilirken, 600 °C' de % 26,35 oranında char verimi elde edilmiştir. Ayrıca bu çalışmada reaksiyon sürelerinin artışının verime fazla bir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir.

Budak (2017) tarafından yapılan çalışmada biyokütle kaynağı olarak kullanılan odun talaşına ısıtma hızının ve piroliz sıcaklığının etkilerini tespit etmek için hızlı ve yavaş piroliz reaktöründe deneyler yapılmıştır. Hızlı ve yavaş piroliz reaktöründe 300 °C ve 650 °C' lerde sıvı ürün verimi incelenmiştir. Çalışma sonucunda ısıtma hızının ve piroliz sıcaklığının artmasının sıvı ürün verimini arttırdığı, katı ürün verimini ise düşürdüğü tespit edilmiştir.

Verilen literatür ışığı altında bu tezde polietilen plastik atıkların ve çekirdek kabağı atıkların yakıt olarak geri kazanımı araştırılmıştır.

3. MATERYAL VE METOD

Bu çalışmada endüstriyel bir atık olan yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) ile biyolojik bir atık olan çekirdek kabağı (*Cucurbita pepo* L.) hızlı kopyoliz işlemine tabii tutularak sıvı yakıt eldesi araştırılmıştır. Hammadde olarak kullanılan atık numunelerden yüksek yoğunluklu polietilen Bursa ilinde bulunan Nur Plastik şirketinden, çekirdek kabağı ise Afyonkarahisar ili Sinanpaşa ilçesine bağlı Taşoluk köyü çevresinde bulunan tarlalardan temin edilmiştir. İlk olarak deneylerde kullanılacak olan YYPE ve kabak numuneleri üzerine ön analiz işlemleri yapılmıştır.

3.1 Kullanılan Hammadelere Uygulanan Ön Analizler

Yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) numunesine ve çekirdek kabağı numunesine ayrı ayrı çeşitli ön analizler uygulanmıştır.

3.1.1 YYPE Numunesine Yapılan Ön Analizler

YYPE numunesine boyut analizi, kalorifik değer analizi ve aynı zamanda elementel analiz uygulanmıştır.

3.1.1.1 Boyut Analizi

YYPE numunesine uygulanan analiz, Resim 3.1' de Afyon Kocatepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarında bulunan Zara marka elek seti kullanılarak yapıldı.



Resim 3.1 Kullanılan elek analizi cihazı.

YYPE numunesine yapılan boyut analizinde; 8 mm, 6,3 mm, 4 mm ve 2 mm açıklığına sahip elekler kullanıldı. Resim 3.2, Resim 3.3 ve Resim 3.4' te belirtildiği gibi deneylerde; $6,3 \text{ mm} < D_p$, $4 \text{ mm} < D_p < 6,3 \text{ mm}$ ve $D_p < 2 \text{ mm}$ olacak şekilde üç farklı boyutta parçacıklar elde edilmiş olup, piroliz ve kopyroliz deneylerinde $4 \text{ mm} < D_p < 6,3 \text{ mm}$ boyutundaki parçacıklar kullanıldı.



Resim 3.2 $6,3 \text{ mm} < D_p$ parçacık boyutlu YYPE numunesi.



Resim 3.3 $4 \text{ mm} < D_p < 6,3 \text{ mm}$ parçacık boyutlu YYPE numunesi.



Resim 3.4 $D_p < 2 \text{ mm}$ parçacık boyutlu YYPE numunesi.

3.1.1.2 Kalorifik Değer Analizi

Kopiroliz işleminde kullanılacak olan YYPE numunelerine kalorifik değer analizi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde (TUAM) IKA WERKE kalorimetre cihazı kullanılarak geręekleřtirildi.

3.1.1.3 Elementel Analiz

Piroliz ve kopiroliz işlemlerinde kullanılacak olan YYPE numunesinin elementel analizi Hacettepe Üniversitesi İleri Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezinde (HÜNİTEK) Leco marka, Truspec Micro elementel analiz cihazı ile yapılmıştır.

3.1.2 Kabak Numunesine Yapılan Ön Analizler

Kabak numunesine; boyut analizi, nem miktarı tayini, kül miktarı tayini, uçucu madde miktarı tayini, ekstraksiyon analizi, hemiselüloz analizi, lignin analizi, selüloz analizi ve yağ analizi yapıldı.

3.1.2.1 Boyut Analizi

Kurutulan ve öğütölen çekirdek kabağı atıklarına, Afyon Kocatepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarında bulunan Zara marka elek seti ile boyut analizi yapıldı.

Çekirdek kabağı atık numunesi ilk olarak kurutulmuştur. Kurutulan numuneye deneylerde kullanılacak olan parçacık boyutu $D_p < 6,25$ mm olmak üzere elek analizi uygulanmıştır ve parçacık boyutu Resim 3.5' te göröldüğü gibi $D_p < 6,25$ mm olarak belirlendi.



Resim 3.5 $D_p < 6,25$ mm parçacık boyutlu kabak numunesi.

3.1.2.2 Nem Miktarı Tayini

Atık kabak numunesinden analiz için, saat camının üzerine % 0,1 duyarlılıkta bir miktar alınarak 105 ± 2 °C' ye ayarlanmış etüvde bekletildi. 2 saat kadar bu sıcaklıkta tutulup iki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar işlem tekrarlandı. Nem miktarı, örneğin ağırlık yüzdesi olarak Eşitlik 3.1 ile hesaplandı.

$$\text{Nem (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \times 100 \quad (3.1)$$

Burada;

m_1 = Başlangıç numune miktarı, (g)

m_2 = Kurutulduktan sonraki numune miktarı, (g)

3.1.2.3 Kül Miktarı Tayini

Porselen kroze 580 °C' deki fırına konularak burada üzerinde bulunan nemin uzaklaştırılması sağlandı ve daha sonra fırından çıkartılıp desikatörde soğumaya bırakıldı. İki tartım arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar bu işlem tekrarlandı. Daha önceden istenilen boyuta küçültülmüş çekirdek kabağı numunesinden yaklaşık 5 g alınarak sabit tartıma getirilmiş kroze konulup tartıldı. Daha sonra numune sıcaklığı 100 – 105 °C' ye ayarlanmış bir etüvde kurutuldu. Bir saat sonra etüvden çıkartılan kroze desikatörde soğutularak tartıldı. Bu işleme iki tartım arasındaki fark 0,1 mg

oluncaya kadar devam edildi. Soğutma ve tartım işlemi sırasında krozenin ve numunenin havanın nemini absorplamamasına dikkat edildi (ASTM D 1102-84, 1982).

Kroze ve numunenin beraber tartımından kroze ağırlığı çıkartılarak etüvdeki kuru numune ağırlığı bulundu. Krozede bulunan numune içerisindeki tüm karbon giderilinceye kadar fırında yakıldı. Isıtma işleminin, yavaş olmasına ve yakılan numunenin alev almamasına dikkat edildi. Yakma işleminden sonra fırından çıkartılan kroze, desikatörde soğutuldu. Bu işlem, iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar yarım saat ara ile tekrarlandı. Kül, ağırlık yüzdesi olarak Eşitlik 3.2 ile hesaplandı.

$$\text{Kül (\%)} = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte;

m_1 = Kül miktarı, (g)

m_2 = Başlangıç numune miktarı, (g)

3.1.2.4 Uçucu Madde Miktarı Tayini

Havada kurutulmuş örnekten yaklaşık 1 g alınarak, sabit tartıma getirilmiş kroze içine 0,1 mg duyarlılıkta tartıldı. Kroze kapatılarak 980 ± 20 °C' deki fırına konuldu. Numunenin yanmamasına dikkat edildi. Kroze fırında 7 dk bekletildikten sonra, çıkarılarak desikatörde soğutulup tartıldı. Örnekteki uçucu madde miktarı Eşitlik 3.3 ile hesaplandı (ASTM E 897-82, 1982).

$$\text{Uçucu madde miktarı (\%)} = \left[\left(\frac{m_1 - m_2}{m_2} \right) \times 100 \right] - M \quad (3.3)$$

Burada;

m_1 = Kullanılan örneğin ağırlığı, (g)

m_2 = Örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı, (g)

M = Kullanılan örneğin nem yüzdesi, (%)

3.1.2.5 Ekstraksiyon Analizi

Yaklaşık 12 g numune 250 mL' lik darası alınmış reaksiyon balonuna konularak üzerine 150 mL aseton eklendi ve geri soğutucu altında 3 saat süre ile manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Üç saatin sonunda çözelti soğutulmuş, aseton evaporatör ile uzaklaştırıldı. Balon ve kalıntı 105 – 110 °C' de tutulan etüvde sabit tartıma kadar kurutuldu. Sabit tartıma gelen numune oda sıcaklığına kadar desikatörde soğutuldu. Tartım alınarak ekstrakte edilen madde miktarı hesaplandı. Ekstrakte edilen madde miktarı Eşitlik 3.4 ile hesaplandı.

$$\%W_1 = \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1} \right) \times 100 \quad (3.4)$$

Burada;

W_1 = Ekstrakte edilen madde miktarı, (%)

m_1 = Başlangıç deney numune miktarı, (g)

m_2 = Ekstraksiyon işleminden sonra kalan kalıntı miktarı, (g)

3.1.2.6 Hemiselüloz Analizi

Ekstraksiyon sonucunda kalan kalıntı numuneden yaklaşık 5 g tartılarak balona konularak üzerine ise 230 mL 0,313 M NaOH çözeltisi ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 4 saat karıştırıldı. Karıştırma işlemi bittikten sonra karışım ayırma hunisi yardımıyla ayrıldı ve numunenin atık kısmı süzülükten sonra saf su ile yıkandı. Sabit tartıma gelene kadar etüvde kurutuldu ve oda sıcaklığına kadar desikatörde soğutulmuş tartıldı. Hemiselüloz miktarı Eşitlik 3.5 ile hesaplandı.

$$\%W_2 = \left(\frac{m_2 - m_3}{m_1} \right) \times 100 \quad (3.5)$$

Burada;

W_2 = Hemiselüloz miktarı, (%)

m_1 = Başlangıç deney numunesi, (g)

m_2 = Ekstraksiyon işleminden sonra kalıntıdan alınan numune miktarı, (g)

m_3 = Sabit tartımdan sonra kalan kalıntı, (g)

3.1.2.7 Lignin Analizi

Eksraksiyon işlemi sonucunda kalan kalıntı numuneden yaklaşık 1 g alınarak bir balona konuldu. Örnek üzerine yavaşça % 96' lik 22,5 mL H₂SO₄ çözeltisi ve 7,5 mL saf su eklendi. Oluşan karışım yaklaşık 12,5 °C sıcaklıkta 24 saat bekletildi. Daha sonra 300 mL saf su ilave edilip geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Karışım soğuduktan sonra saf su ile yıkandı. Daha sonra kalıntı etüvde sabit tartıma gelene kadar kurutulduktan sonra desikatörde soğutulup tartıldı. Lignin miktarı aşağıdaki Eşitlik 3.6 ile hesaplandı;

$$\%W_3 = \left(\frac{m_1}{m_2} \right) \times 100 \quad (3.6)$$

Burada;

W_3 = Lignin miktarı, (%)

m_1 = Başlangıç deney numunesi, (g)

m_2 = Lignin analizi sonucu sabit tartımdan sonra kalan kalıntı, (g)

3.1.2.8 Selüloz Analizi

Kabak numunesinden 0,001 g duyarlılıkta 3 g tartıldı. 200 mL 0,51 M H₂SO₄ çözeltisi ile kaynatıldı ve süzüldü. Kullanılan süzgeç kağıdı saf su ile yıkandı. Yıkanmış olan numune kaynatma kabında 200 mL 0,313 M NaOH çözeltisi ile kaynatıldıktan sonra tekrar süzüldü. Saf su ile yıkandıktan sonra bir kez daha 25 mL 0,51 M H₂SO₄ ile yıkandı ve etanol ile su uzaklaştırıldı. Süzgeç kağıdında kalan kısım daha önce sabit tartıma getirilmiş yakma kapsülüne alındı ve bu kapsül 105 °C sıcaklıkta etüvde sabit tartıma gelinceye kadar tutuldu. Etüvde kurutma işleminden sonra 550 ± 15 °C' de kapsül sabit tartıma gelinceye kadar yakma işlemine devam edildi. Ham selüloz miktarı ağırlıkça yüzde olarak hesaplandı (TS344, 2012). Selüloz miktarı aşağıdaki Eşitlik 3.7 ile hesaplandı;

$$\%W_4 = 100 - (A_d + W_1 + W_2 + W_3) \quad (3.7)$$

Burada;

W_4 = Selüloz miktarı, (%)

W_1 = Ekstrakte edilen madde miktarı, (%)

W_2 = Hemiselüloz miktarı, (%)

W_3 = Lignin miktarı, (%)

A_d = Kül miktarı, (%)

3.1.2.9 Yağ Analizi

Atık kabak numunesi mekanik bir öğütücü ile 1 mm delik büyüklüğündeki bir elekten tamamen geçecek şekilde öğütüldü. Kartuşun içerisine yerleştirilmek üzere öğütülmüş olan atık kabak numunesinden 5 g alındı. Kartuşun ağzı cam pamuğu ile kapatılarak ekstraktöre konuldu. Yaklaşık 200 mL n-hekzan çözücüsü balona eklendi. Dört saatlik ekstraksiyon işlemi sonunda çözücü-yağ karışımı alınıp balonda kalan çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı. Yağ miktarı aşağıdaki formülden hesaplandı;

$$\text{Yağ miktarı (\%)} = \left(\frac{m_1}{m_2} \right) \times 100 \quad (3.8)$$

Eşitlikte;

m_1 = Çözücüden uzaklaştırılmış yağ miktarı, (g)

m_2 = Başlangıç deney numunesi, (g)

3.2 Kopyroliz İşlemi

Piroliz işlemi hammaddeler üzerine ilk olarak ayrı ayrı uygulanmıştır. Elde edilen biyoyağ verimleri baz alınarak en yüksek verimin elde edildiği sıcaklıkta kopyroliz işlemi gerçekleştirilmiştir.



Resim 3.6 Deneide kullanılan piroliz cihazı.

Deneiler Resim 3.6' da görülen ısıtıcı ile bağlantısı dikey olarak konumlandırılmış, yürütücü gaz akış hızı aşağıdan yukarıya doğru olan, sabit yataklı, 500 g hacimli reaktörde, azot atmosferinde gerçekleştirildi. Deneiler sırasında ısıtma hızı ve piroliz sıcaklığı PID kontrol elemanı ile, gaz akış hızı ise rotametre tipi akış ölçer ile ölçüldü. Sıcaklık ölçümleri sabit yatak üzerine borsal reaktörün merkezine yerleştirilmiş bir ısı çifti ile ölçülerek sıcaklık değerleri kontrol panosundan okundu.

YYPE atıklar ile kurutulmuş çekirdek kabağı atıklarının kopyroliz işlemi gerçekleştirildi. Kopyroliz deneileri 25 °C/dk ısıtma, 25 dk bekleme süresinde; 450, 500, 550 ve 600 °C sıcaklıklarda ve 0,5 L/dk akış hızında azot gazı geçirilerek gerçekleştirildi.

25 °C/dk ısıtma hızının altında bir sıcaklık değerinde deneiler yapıldığında (örneğin 10 °C/dk), dikey olarak konumlandırılmış reaktörde YYPE parçacıklarının tam yanma işlemi gerçekleşmemektedir. Yanmayan YYPE numunesi reaktörün tabanında yürütücü gazın işlevini gerçekleştiribilmesi için bulunan küçük deliklerin üzerinde, numunenin durabilmesi sağlayan cam yününe yapışmaktadır.

Kopyroliz işlemi sonunda piroliz cihazının ürün toplama bölümünde biriken pirolitik yağ diklormetan çözücüsü ile çözüldü ve faz ayrımının gerçekleşmesi için Resim 3.7'

de de gösterildiği gibi ayırma hunisine alındı. Sulu faz ve vaks olmak üzere iki farklı fazın oluştuğu gözlemlendi.



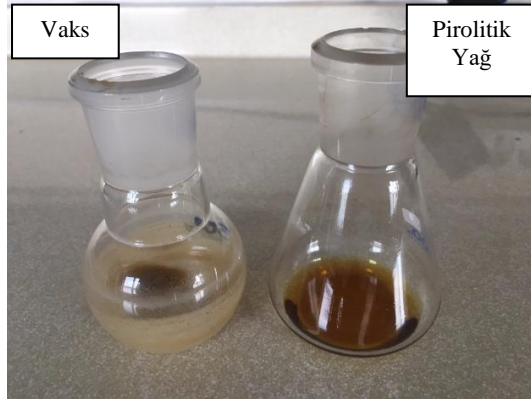
Resim 3.7 Deney sonucu oluşan sıvı fazların ayırma hunisi ile ayrılması.

Ayrma hunisine alınan çözelti, faz ayrımının tam olarak gerçekleşmesi için 24 saat boyunca bekletildi. Bekleme işleminden sonra sulu faz diklormetan ile ekstrakte edilerek, organik fazlar birleştirildi.



Resim 3.8 Çözücünün ortamdaki uzaklaştırılması.

Diklormetan çözücüsü Resim 3.8’ de olduğu gibi evaporatör ile uzaklaştırıldı. Çözücüler ayrılan sıvı fazdan Resim 3.9’ daki gibi pirolitik yağ ve vaks ürünleri elde edildi.



Resim 3.9 Evaporasyon sonucu birbirinden ayrılan fazlar.

Kopiroliz işlemi sonucunda oluşan ürünlerden olan char verimi ve gaz verimi; reaktörde kalan katı tartılarak char, toplam kütle denkliği kullanılarak ise gaz verimi hesaplandı.

3.3. Sıvı Ürüne (Pirolitik Yağ ve Vaks) Uygulanan Analizler

Sabit yataklı reaktörde yapılan kopiroliz işlemi sonunda sıvı ürün veriminin en yüksek olduğu sıcaklık değerinde elde edilen pirolitik yağın ve vaksın karakterizasyonu amacıyla aşağıda belirlenen kromatografik ve spektroskopik yöntemler uygulandı.

3.3.1 Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometresi (GC-MS)

25 °C/dk ısıtma hızı, 25 dk bekleme süresi ve 550 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen kopiroliz işleminden elde edilen en yüksek pirolitik yağ ve vaks veriminin elde edildiği fraksiyona GC-MS analizi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Petrol Araştırma Merkezi Laboratuvarında yapılmıştır. Pirolitik yağın ve vaksın bileşiminde bulunan organik bileşenler tespit edilmiştir.

3.3.2 FT-IR Spektrometresi

25 °C/dk ısıtma hızı, 25 dk bekleme süresi ve 550 °C sıcaklıkta kopiroliz işleminden elde edilen en yüksek verime sahip fraksiyonun sıvı ürününün (pirolitik yağ) ve vaksın yapısındaki fonksiyonel grupların belirlenmesi için FT-IR analizi yapılmıştır. Analiz

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan Bruker Tensor 27 Fourier Transform Infrared Spectrometer cihazında yapılmıştır.

Pirolitik yağ ve vaks örneğinin FT-IR spektrumu spektroskopik saflıkta ve kuru KBr ile pelet hazırlanarak üzerine 1 damla biyoyag numunesi damlatılarak alınmıştır.

3.3.4 Kalorimetrik Analiz

25 °C/dk ısıtma hızı, 25 dk bekleme süresi ve 550 °C sıcaklıkta kopiroliz işleminden elde edilen en yüksek verime sahip sıvı ürünün ve vaksın kalorimetrik analizi Afyon Kocatepe Üniversitesi TUAM laboratuvarında bulunan IKA WERKE kalorimetre cihazı kullanılarak tespit edilmiştir.

4. BULGULAR

Deneyde kullanılan yüksek yoğunluklu polietilen numunesine boyut analizi ve kalorifik değer analizi; çekirdek kabağı numunesine ise nem, kül, uçucu madde miktarını belirlemek için kısa analizler, selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstraktif madde miktarını belirlemek için komponent analizi ve ayrıca ısı değer tayini yapıldı.

Bu çalışmada hızlı piroliz yönteminin yüksek yoğunluklu polietilen atığı ve çekirdek kabağı atığından elde edilen sıvı ürün (pirolitik yağ) ve vaks verimine etkisi araştırıldı. Tüm piroliz ve kopiroliz deneyleri katalizör, çözücü ve basınç olmaksızın gerçekleştirilerek piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızlarının etkisi araştırıldı. Piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünü (pirolitik yağ ve vaksı) karakterize etmek için kalorifik değer analizi, GC-MS analizi, FT-IR analizi yapıldı.

4.1 Kullanılan Hammaddelerin Ön Analiz Sonuçları

4.1.1 Yüksek Yoğunluklu Polietilen Numunesinin Ön Analiz Sonuçları

Hidrokarbon içeriği veya H, C ve O içeriği pirolitik yağın kalorifik değerinde önemli rol oynamaktadır. YYPE numunesinin ön analiz sonuçları Çizelge 4.1’ de verilmiştir. Verilen sonuçlar dikkate alındığında, pirolitik yağ numunesinin içerisindeki polietilen oranı azaldığında kalorifik değer genel olarak azalmaktadır. Ancak % 50 YYPE ve % 50 kabak içeren yağın kalorifik değeri, % 75 YYPE - % 25 kabak içeren yağın kalorifik değerinden 58 Kcal fazla bulunmuştur. Ayrıca; YYPE atığın kalorifik değeri; 10 970 Kcal/kg olarak saptanmıştır. YYPE atık numunesinin kalorifik değerinin % 100 YYPE pirolitik yağın kalorifik değerinden 731 Kcal yüksek olduğu bulunmuştur.

Çizelge 4.1 Pirolitik yağ numunelerine uygulanan ön analiz sonuçları.

Numune	Kalorifik Değer (Kcal/kg)
% 100 YYPE	10 239
% 75 YYPE - % 25 çekirdek kabağı	9 240
% 50 YYPE - % 50 çekirdek kabağı	9 302
% 25 YYPE - % 75 çekirdek kabağı	8 833
YYPE Atık	10 970

Ayrıca piroliz ve kopiroliz işlemleri için kullanılacak olan YYPE numunesinin elementel analizi sonucunda yapıda; C: % 80,51, H: % 13,60, N: % 0,49, S: % 2,35 ve % 3,05 oranında diğer elementler bulunmuştur.

4.1.2 Çekirdek Kabağı Numunesine Yapılan Ön Analiz Sonuçları

Çekirdek kabağı atığı biyokütlesine yapılan ön analiz sonuçları Çizelge 4.2' de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Kabak numunesine uygulanan ön analiz sonuçları (Büyük 2018).

Yapılan Analiz	Sonuç (%)
Nem Miktarı Tayini	7,55
Kül Miktarı Tayini	12,49
Uçucu Madde Miktarı Tayini	69,07
Ekstraksiyon Analizi	8,52
Hemiselüloz Analizi	43,64
Lignin Analizi	21,05
Selüloz Analizi	4,30
Yağ Analizi	7,81

Kül içeriği piroliz işlemi sonrası geriye kalan inorganik bileşenlerden oluşmaktadır. Kül içeriğinin artışı piroliz işlemi sonrası geriye kalan katı ürünün ve yoğunlaştırulamayan gazların artışına sebep olmaktadır (Biswas *et al.* 2017, Fahmi *et al.* 2008).

Biyokütlerde uçucu madde miktarının yüksek olması piroliz sırasında daha fazla uçucu madde oluşumu sağlayacağından piroliz için olumlu bir özelliktir (Mohan 2006).

Piroliz işleminde uçucu madde ve kül miktarı piroliz sıvısının kalitesi ve miktarına etki etmektedir. Asadullah *et al.* ile Omar *et al.* uçucu maddelerin yoğunlaşarak piroliz sıvısına dönüştüğünü belirtilmiştir. Ayrıca yüksek kalitede piroliz sıvısı elde etmek için uçucu madde içeriği yüksek biyokütle atıklarının uygun olduğunu belirtmişlerdir (Asadullah *et al.* 2008, Omar *et al.* 2011).

Çekirdek kabağı atıklarının ön analizinde hemiselüloz miktarının yüksek olmasının yapının alifatik bileşenlerce zengin olduğunu göstermektedir. Aynı şekilde lignin

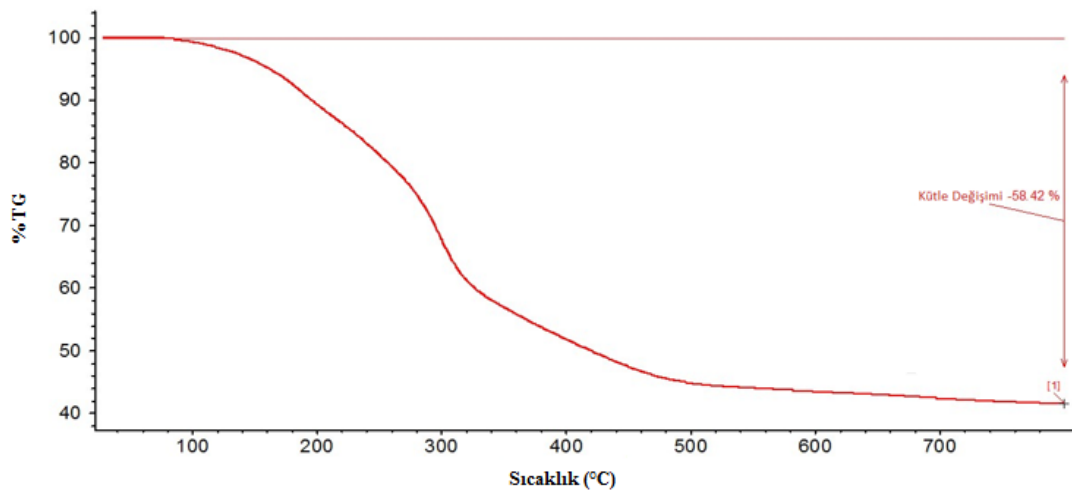
miktarının düşük oluşu da çekirdek kabağında aromatik yapının alifatik yapıya göre daha az olduğunun göstergesidir (Bahadır 2013).

Çizelge 4.2' de görüldüğü gibi nem miktarı % 7,55, kül miktarı % 12,49 ve uçucu madde miktarı ise % 69,07 olarak bulunmuştur. Biyokütle kaynaklarında nem miktarının % 10' dan az, uçucu madde miktarının ise % 65' ten fazla olması tercih edilmektedir (Şensöz and Angın 2008). Çekirdek kabağının nem miktarı ve uçucu madde miktarının ideal seviyelerde olduğu bulunmuştur. Nem içeriğinin yüksek olması hammaddenin piroliz dönüşümü ve sıvı ürün kalitesini olumsuz yönde etkilemektedir (Agrawalla *et al.* 2011).

Çizelge 4.2' de çekirdek kabağının diğer analiz sonuçlarına bakıldığında; ekstraktif madde miktarı % 8,52, hemiselüloz miktarı % 43,64, lignin miktarı % 21,05 ve selüloz miktarı % 4,3 olarak bulunmuştur.

4.1.3 Çekirdek Kabağı Numunesinin Termogravimetrik Analiz Sonucu

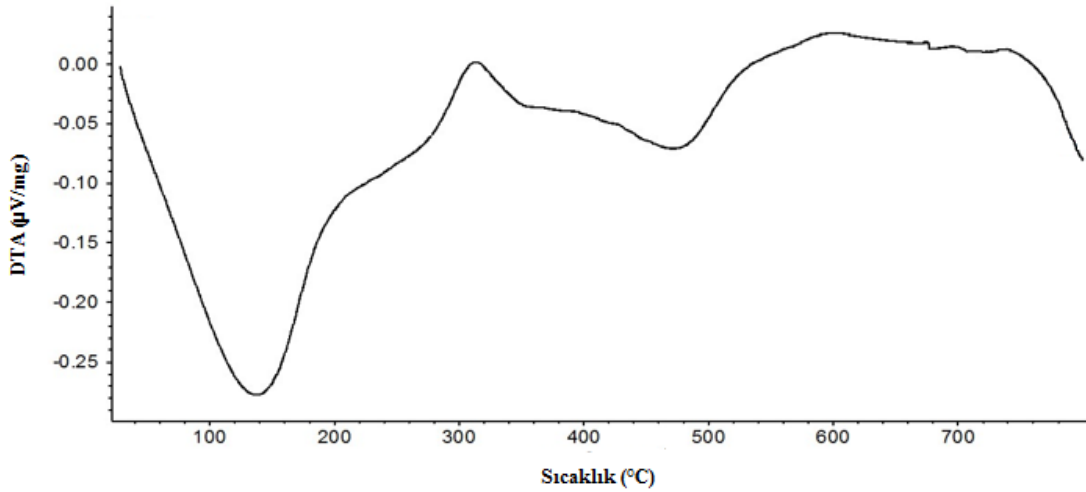
Çekirdek kabağı numunesine, ısıl davranışını belirlenmek ve aynı zamanda piroliz sıcaklığını da tespit etmek amacıyla TGA - DTA analizleri uygulanmıştır. Şekil 4.1' de TGA analizi sonucu elde edilen termogram görülmektedir.



Şekil 4.1 Çekirdek kabağı numunesinin termogravimetrik (TGA) analiz eğrisi.

Çekirdek kabağının termal bozunması sonucu kütle kaybı % 58,42' dir. Çekirdek kabağında kül miktarı % 12,49 oranında bulunmuştur. Kül miktarı ile karşılaştırıldığında termal bozunmanın biraz düşük olduğu görülmektedir (Hopa *et al.* 2016).

Sıcaklığa bağlı olarak çekirdek kabağı numunesine ait TG eğrisinden de görüldüğü gibi üç bölgede termal değişimden söz edilebilir. 100 – 200 °C arasındaki birinci basamak bozunma, biyokütlenin nem kaybı ve düşük kaynama noktalı bileşenlerin bozunmasından oluşmaktadır. 225 – 500 °C civarında olan ikinci basamak bozunma, asıl bozunmanın meydana geldiği bölümdür. Genellikle bu sıcaklıklarda hemiselüloz, selüloz ve lignin türevi maddeler bozunmaktadır. Üçüncü basamak termal bozunma ise 500 °C' nin üzerinde gerçekleşmektedir. Biyokütlenin DTA' sı Şekil 4.2' de verilmiştir.

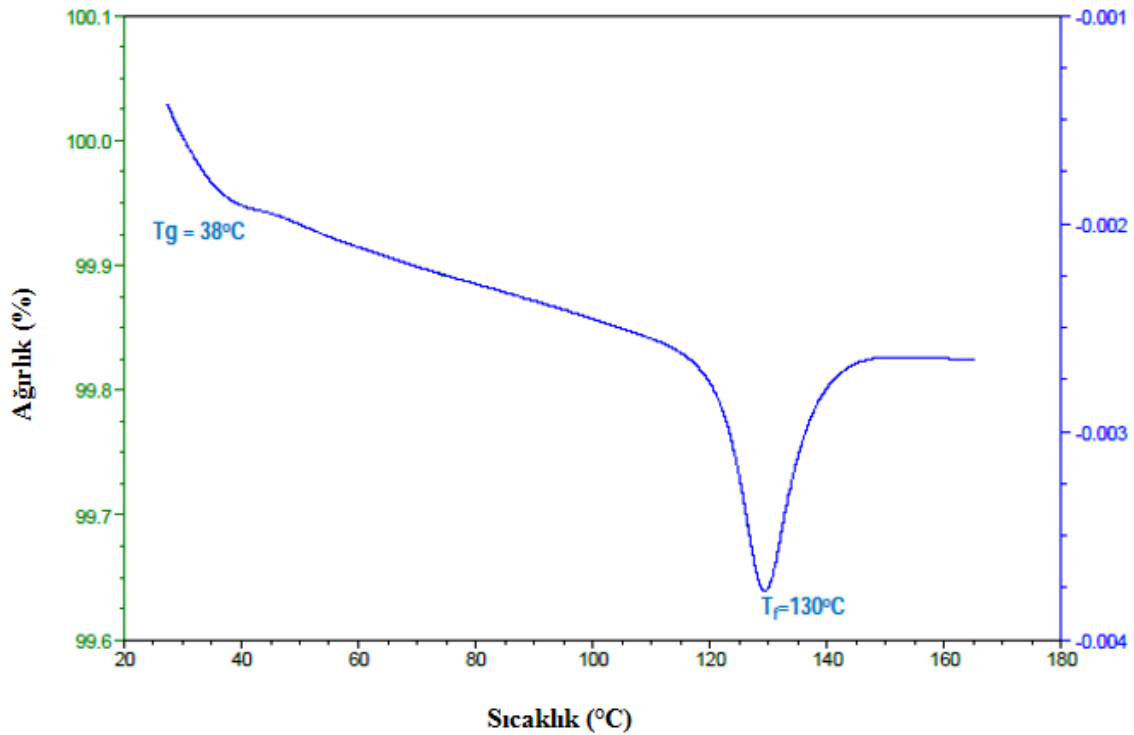


Şekil 4.2 Çekirdek kabağı numunesinin diferansiyel termogravimetrik (DTG) analiz eğrisi.

DTA eğrisinde ilk endotermik pik 140 °C civarında görülmektedir. 320 °C' de görülen, hemiselülozun bozunması sonucu oluşan ikinci pik ekzotermiktir. Selülozun termal bozunması sonucu oluşan üçüncü pik endotermik olup 480 °C civarında görülmektedir. Dördüncü pik ise ekzotermik olup 600 °C ile 750 °C' ler arasında görülmektedir. Char oluşumuna ait piktir (Biswas *et al.* 2017).

4.1.4 YYPE Numunesinin Termogravimetrik Analiz Sonucu

Termal analiz yöntemleri özellikleri ve sıcaklıkları arasındaki büyük oran nedeniyle, termoplastik malzemelerin karakterizasyonunda büyük öneme sahiptir. Termogravimetrik analiz, izotermal koşullar altında veya programlanmış ısıtma altında, genellikle doğrusal bir davranışta numunenin ağırlık değişimini ölçer.



Şekil 4.3 YYPE hammadde parçacıklarının mekanik olarak termogravimetrik analizi (Alma et al. 2014).

Alma ve diğ. (2014) yaptıkları çalışmada; camsı geçiş sıcaklığını (T_g) ve erime sıcaklığını (T_f) elde etmek için, YYPE numunesinin ağırlık bazında termogramını elde etmişlerdir. Mekanik geri dönüşümle elde edilen YYPE' nin literatürde 38 °C' de camsı geçiş sıcaklığının (T_g) olduğu tespit edilmiştir. YYPE' nin 59 °C' de başlangıç ağırlık kaybının olduğu ve 126 °C' de nihai ağırlık kaybının olduğu, Şekil 4.3' e göre YYPE parçacıklarının erime sıcaklığının (T_f) 130 °C olduğu bulunmuştur.

4.2 Hammaddenin Pirolizi

Çizelge 4.3’ de verilen deney şartları kullanılarak, % 100 YYPE, % 100 çekirdek kabağı, % 75 YYPE - % 25 çekirdek kabağı, % 50 YYPE - % 50 çekirdek kabağı, % 25 YYPE - % 75 çekirdek kabağı numunelerinin piroliz ve kopiroliz işlemleri gerçekleştirildi. Deneyler; 25 °C/dk ısıtma, 25 dk bekleme süresinde; 450, 500, 550 ve 600 °C sıcaklığında ve 0,5 L/dk akış hızında azot gazı geçirilerek gerçekleştirildi.

Çizelge 4.3 Piroliz işleminde kullanılan deney şartları.

Sıcaklık (°C)	Numune Miktarı (gr)	Isıtma hızı (°C/dk)	Bekleme Süresi (dk)	Azot Debisi (lt/dk)
450	10	25	25	0,5
500	10	25	25	0,5
550	10	25	25	0,5
600	10	25	25	0,5

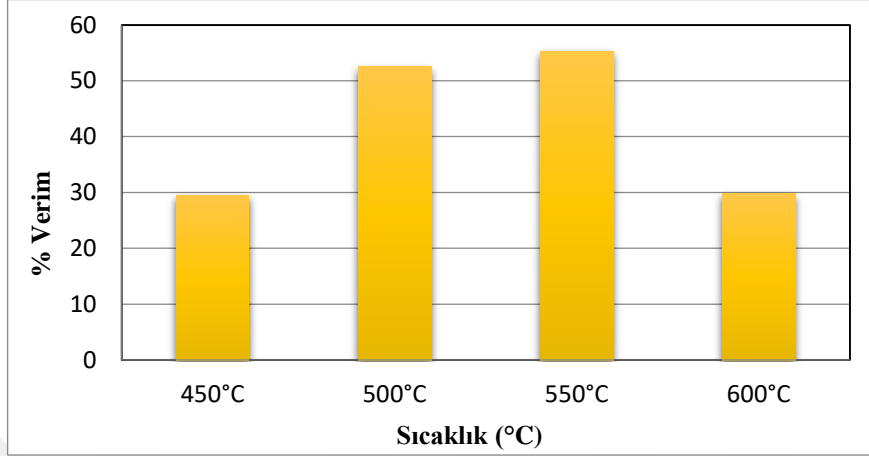
Çizelge 4.3’ te belirtilen sıcaklıklarda YYPE numunesinin piroliz işlemi gerçekleştirildi ve elde edilen ürün verimleri Çizelge 4.4’ te belirtildiği gibi bulundu. En yüksek yağ veriminin elde edildiği 550 °C baz alınarak kopiroliz işlemleri yapıldı.

Çizelge 4.4 %100 YYPE’ nin sıcaklığa bağlı piroliz verileri.

Sıcaklık (°C)	Yağ Verimi (%)	Vaks Verimi (%)	Gaz Verimi (%)
450	29,42	-	70,58
500	52,49	20,36	27,15
550	55,30	29,70	15,00
600	29,80	13,20	57,00

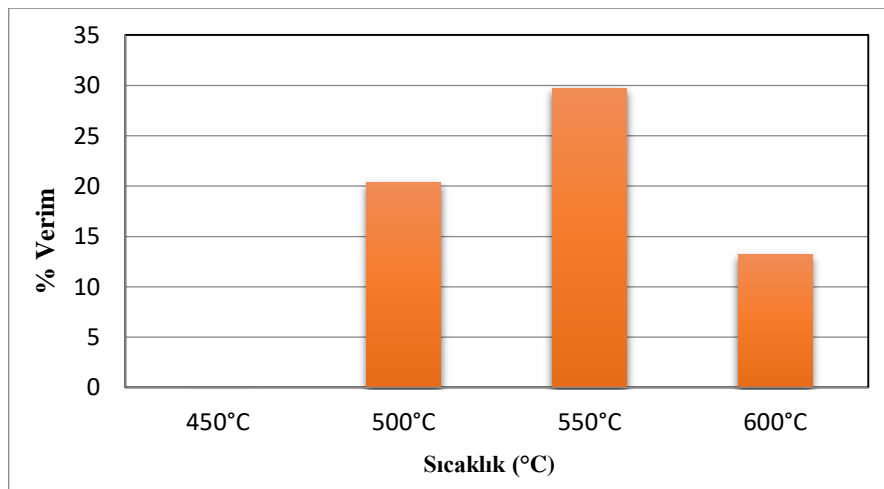
Piroliz sıcaklığının pirolitik yağ ve vaks verimine etkisi Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’ de görülmektedir. 450 °C ile 600 °C arasında yapılan piroliz ve kopiroliz işlemlerinde pirolitik yağ ve vaks verimlerine bakıldığında en yüksek verimin 550 °C’ de olduğu görülmektedir. Pirolitik yağ yüzde verimleri, 450 °C’ de düşük iken 550 °C’ de artmaktadır. 550 °C’ nin üzerinde ise yüzde pirolitik yağ verimlerinde azalma görülmektedir. Diğer çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir.

550 °C’ de güçlü kırılmalar ve charın sekonder dekompozisyona uğraması nedeniyle sıvı veriminin arttığı düşünülmektedir (Kar 2011).



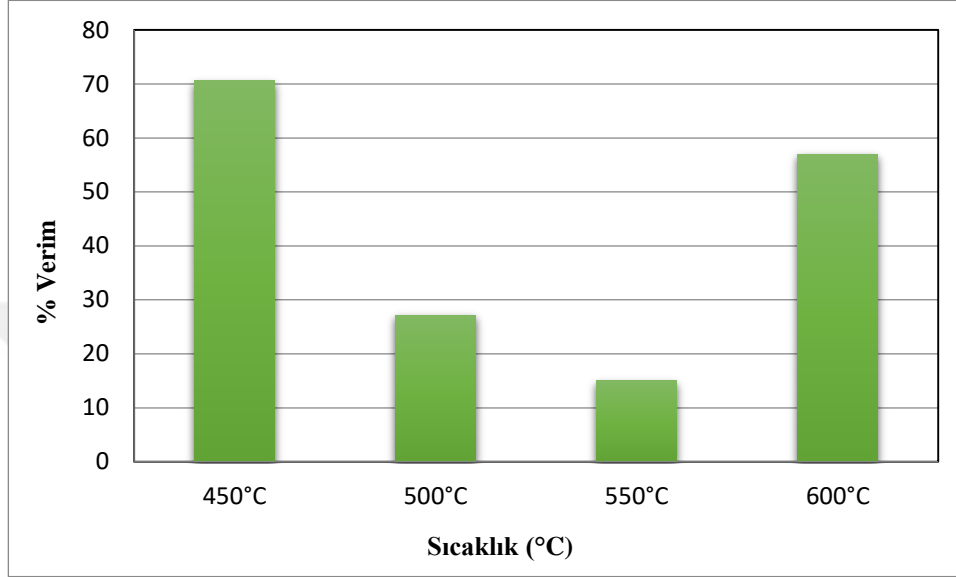
Şekil 4.4 % 100 YYPE’ nin sıcaklığa bağlı pirolitik yağ verimleri.

Piroliz ve kopiroliz işlemlerinde en yüksek sıvı ürün veriminin ve vaks ürün veriminin 550 °C’ de olduğu tespit edilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla uçucu bileşenlerin (gazlar ve sıvılar) artması polimer zincirlerinin termal kararlılığındaki farklılıklar nedeniyle olmaktadır. Hem lineer hemde dallanmış hidrokarbonların sıcaklığın artmasıyla termal kararlılıkları azalmaktadır. Bu nedenle 550 °C’ de büyük olasılıkla C=C bağları kırılarak uçucu madde miktarlarında yükselme meydana gelmiştir (Sharypov *et al.* 2002).



Şekil 4.5 % 100 YYPE’ nin sıcaklığa bağlı vaks verimleri.

% 100 YYPE' nin sıcaklığa bağlı pirolitik yağ verimleri ve Şekil 4.6 dikkate alındığında gaz ürün verimi, en yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği 550 °C sıcaklığına kadar azalmaktadır. Bu da sıvı ürün verimiyle gaz ürün verimi arasında bir ters orantı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.6 % 100 YYPE' nin sıcaklığa bağlı pirolitik gaz verimleri.

Kopiroliz işlemi Çizelge 4.3' te belirtilen 550 °C' deki deney şartlarında gerçekleştirilmiş ve sonucunda elde edilen ürünlerin yüzde verimleri Çizelge 4.5' de verilmiştir. Çalışmalar iki tekrarlı ve ortalama değerler alınarak yapılmıştır.

Çizelge 4.5 Kopiroliz işlemi sonucunda elde edilen veriler.

Karışım Oranları	Char Verimi (%)	Yağ Verimi (%)	Vaks Verimi (%)	Gaz Verimi (%)
% 100 Kabak Atığı	30,32	34,10	-	18,88
% 100 YYPE Atık	-	55,30	29,70	15,00
% 75 YYPE - % 25 Kabak	08,10	48,00	25,50	18,40
% 50 YYPE - % 50 Kabak	16,00	43,10	19,90	21,00
% 25 YYPE - % 75 Kabak	18,00	37,80	15,90	28,30

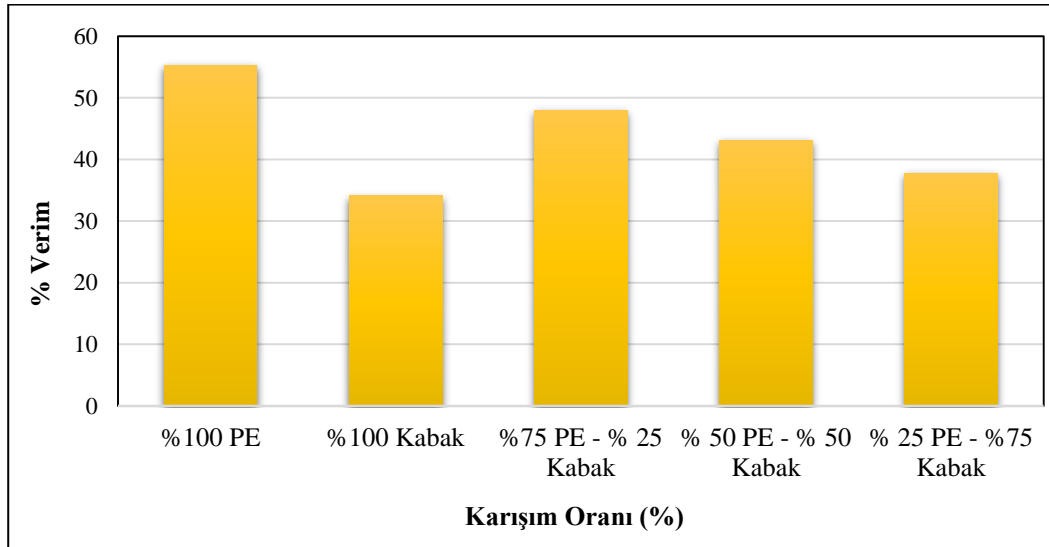
Polietilen ve polipropilen gibi poli olefin polimerler kopiroliz sırasında mükemmel hidrojen kaynakları olup piroliz sıvı ürünün artmasına neden olurlar (Zhou *et al.* 2006).

Kopiroliz boyunca depolimerizasyon ile sekonder radikallerin oluşumu başlatma, radikallerin rekombinasyonu ile sonlandırma, monomerlerin oluşumu, hidrojen transferi ve izomerizasyon oluşabilmektedir (Onal *et al.* 2014).

Bu çalışmada kabak ve YYPE' nin ayrı ayrı pirolizi ve birlikte farklı oranlarda kopirolizi değerlendirilmiştir. Kabağın pirolizinden elde edilen pirolitik yağ verimine göre tüm oranlarda artış kaydedilmiştir. Çizelge 4.5' de görüldüğü gibi kopirolizden elde edilen pirolitik yağ verimleri hepsinde yüksektir.

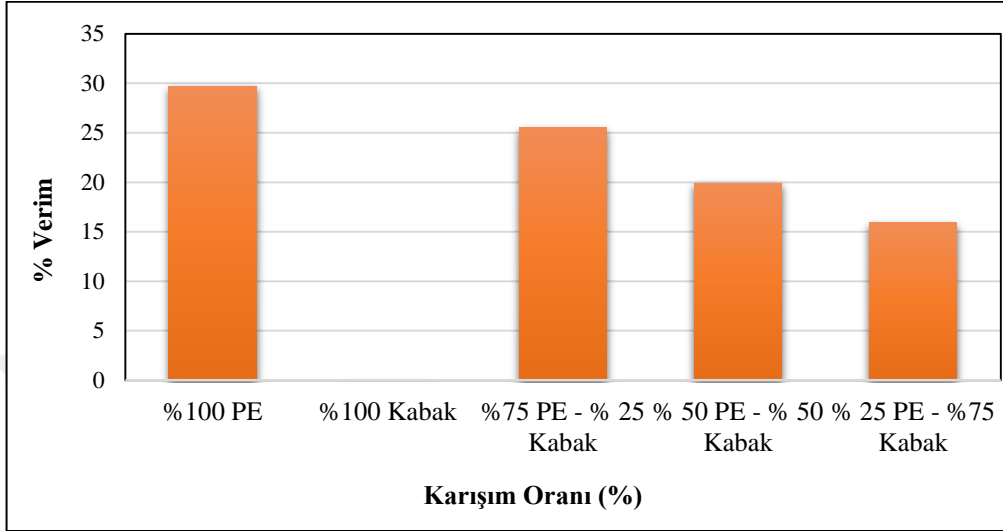
Kopiroliz süresince radikallerin etkileşimi faz ayrımı olmaksızın piroliz sıvısının oluşumunu arttırmaktadır. Birçok araştırmacı biyokütle kaynakları ve plastik atıkların kopirolizinde sinerjik etkiler nedeniyle piroliz sıvısında artış olduğunu iddaa etmiştir (Szuba and Michalik 1982, Rutkowski and Kubacki 2006, Brebu *et al.* 2010).

Şekil 4.7' de piroliz ve kopiroliz işlemleri sonucunda elde edilen yüzde yağ verimlerinin grafiği verilmiştir. Kopiroliz işlemleri sonucunda Pirolitik yağ verimi en fazla % 100 YYPE' nin pirolizinden elde edilmiştir. % 75 YYPE - % 25 çekirdek kabağı kopiroliz işlemi sonucunda ise ikinci en yüksek pirolitik yağ verimi elde edilmiştir.



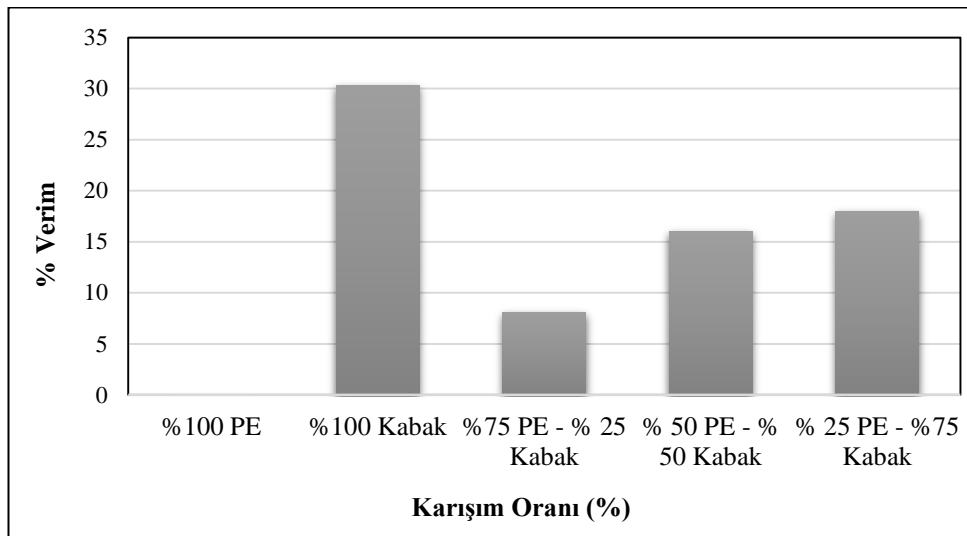
Şekil 4.7 Kopiroliz işlemi sonucunda elde edilen pirolitik yağ verimleri.

Vaks yapı yalnızca YYPE numunenin pirolizi sonucu oluşmaktadır ve Şekil 4.8’ de de görüldüğü gibi kopiroliz numunesi içerisinde YYPE oranı arttıkça oluşan vaks miktarında da artış gözlemlenmektedir.



Şekil 4.8 Kopiroliz işlemi sonucunda elde edilen vaks verimleri.

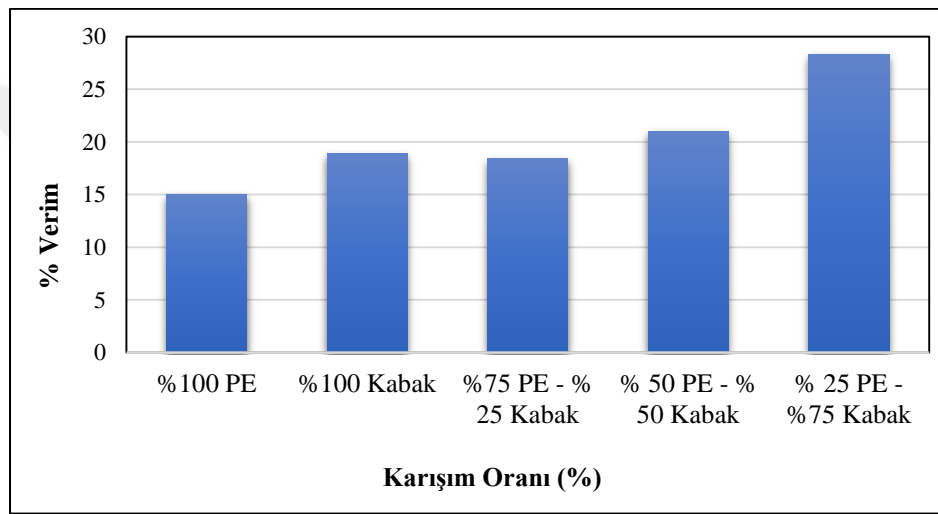
Piroliz ve kopiroliz işlemi sonucunda oluşan bir diğer yapı da katı (char) üründür. Yapılan çalışmada katı ürün sağlayacak numune çekirdek kabağıdır ve numune miktarı arttıkça oluşan char miktarı da artmaktadır. Şekil 4.9’ da kopiroliz işlemi sonucunda elde edilen char verimleri görülmektedir.



Şekil 4.9 Kopiroliz işlemi sonucunda elde edilen char (katı) verimleri.

Kopiroliz işleminde vaks yapı YYPE numuneden, katı (char) yapı ise kabak numunesinden oluşmaktadır. Oluşan ürün grubu içerisinde bulunan gaz yapısı ise hem YYPE hem de çekirdek kabağı numunesinden dolayı meydana gelmekte olup Şekil 4.10' da kopiroliz işlemi sonucunda oluşan gaz ürün verimleri görülmektedir.

Sıcaklık arttıkça gaz ürün verimi de artmaktadır. Bu artışın bazı küçük zincirli sıvı bileşenlerin sıcaklık arttıkça yoğunlaşmayan gazlara dönüşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Akhtar and Saidina 2012, Yorgun ve Yıldız 2015).

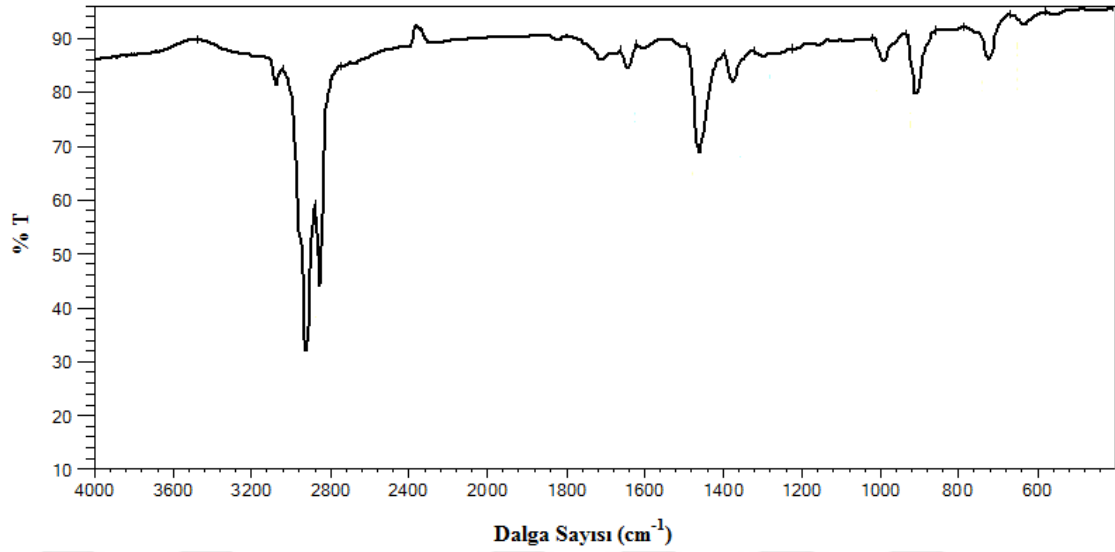


Şekil 4.10 Kopiroliz işlemi sonucunda elde edilen gaz verimleri.

4.3 Pirolitik Yağa Uygulanan Analizler

4.3.1 Pirolitik Yağların FT-IR Spektumları

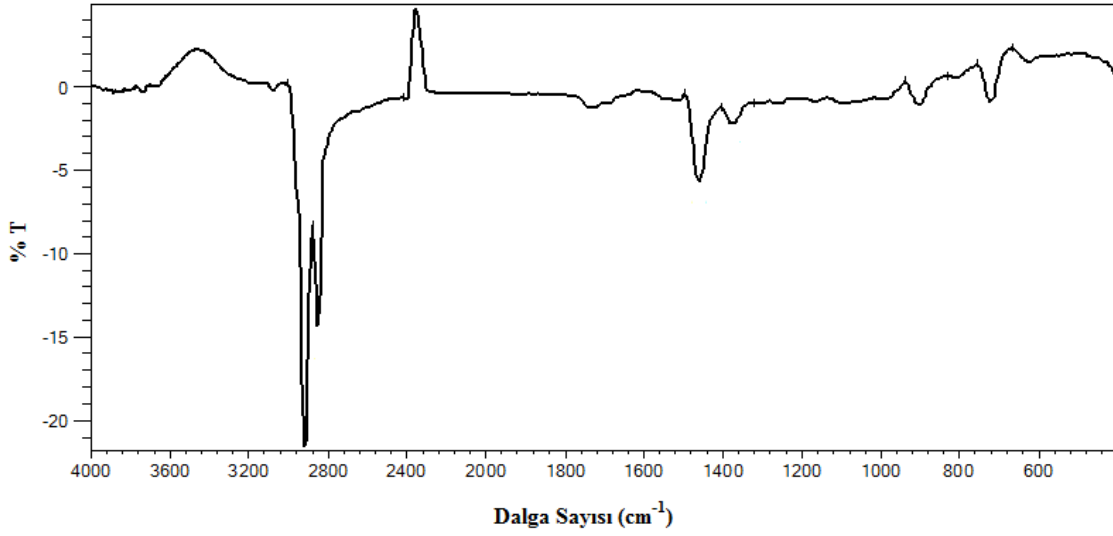
Fonksiyonel grup analizi, piroliz süresince bileşim ve yapısal değişiklikleri izlemek için en uygun metoddur. FT-IR analizi; kütlice % 75 YYPE - % 25 çekirdek kabağı karışımının 550 °C' de kopiroliz işlemi sonucu elde edilen pirolitik yağ ve vaks numunelerine uygulanmıştır. Spektremler ise Şekil 4.11 ve Şekil 4.12' de verilmiştir. Ayrıca; YYPE numunesinin FT-IR spektrumu Şekil 4.13' de, çekirdek kabağı numunesinin pirolizinden elde edilen biyoyağın FT-IR spektrumu Şekil 4.14' de verilmiştir.



Şekil 4.11 Kütlece % 75 YYPE - % 25 çekirdek kabağı karışımının 550 °C' de kopyolizi ile elde pirolitik yağ numunesinin FT-IR spektrumu.

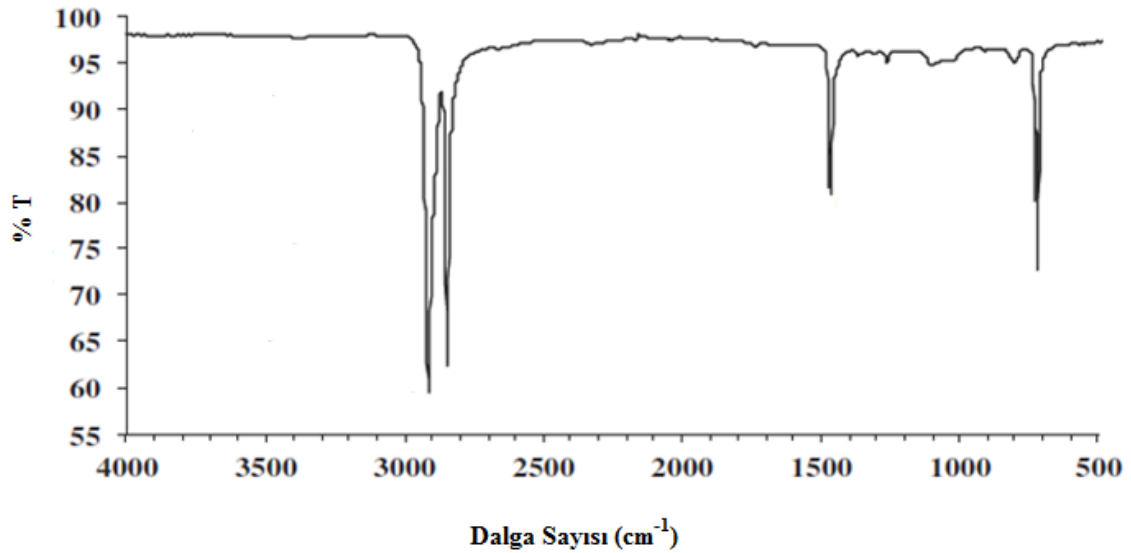
Şekil 4.11' de spektrumda 3030 cm^{-1} de olefinik ve aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler görülmektedir. 2920 ve 2855 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşim pikleri görülmektedir. 1643 cm^{-1} de C=C gruplarına ait gerilme pikleri görülmektedir. Alken ve aromatik grupların varlığını gösterir. 1458 ve 1373 cm^{-1} de görülen pikler $-\text{CH}_2-$ eğilme ve $-\text{CH}_3$ eğilme titreşim pikleridir.

Kütlece % 75 YYPE ile % 25 çekirdek kabağı karışımının kopyolizinden elde edilen pirolitik yağın FT-IR spektrumuna bakıldığında YYPE' den dolayı fonksiyonel gruplarda azalma görülmüştür. Bunun YYPE' nin hidrojen içeriğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. YYPE termal dönüşüm süresince hidrojenden dolayı önemli rol oynamaktadır.



Şekil 4.12 Kütlece % 75 YYPE - % 25 çekirdek kabağı karışımının 550 °C' de kopolizisi ile elde edilen vaks numunesinin FT-IR spektrumu.

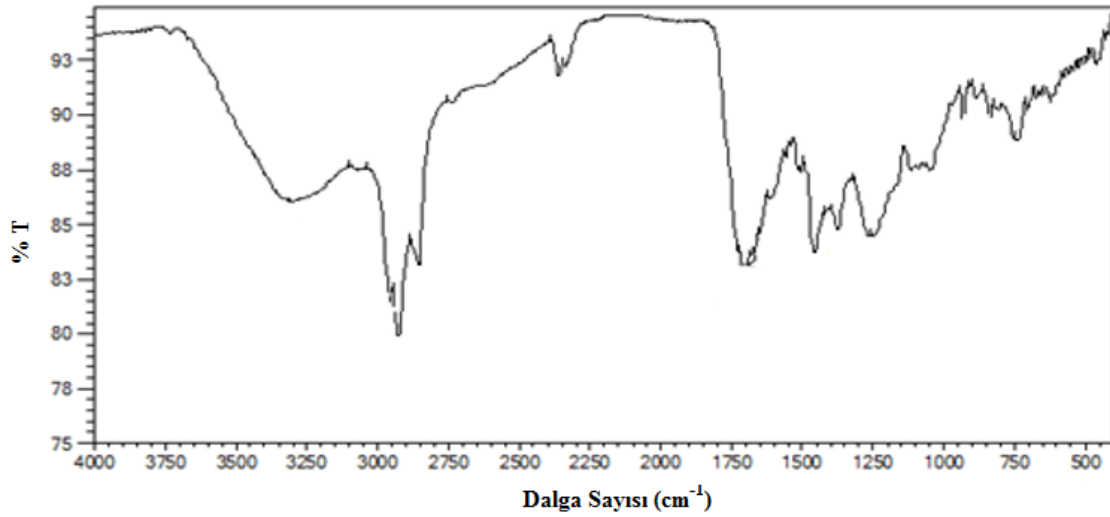
Spektrumda Şekil 4.12' de, 3075 cm^{-1} de olefinik ve aromatik C-H gerilme titreşimine ait pikler Şekil 4.12' de görülmektedir. 2920 ve 2851 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşim pikleri görülmektedir. 1643 cm^{-1} de C=C gruplarına ait gerilme pikleri görülmektedir ve bu pikler, alken ve aromatik grupların varlığını gösterir. 1458 ve 1373 cm^{-1} de görülen pikler $-\text{CH}_2-$ eğilme ve $-\text{CH}_3$ eğilme titreşim pikleridir.



Şekil 4.13 YYPE numunesinin FT-IR spektrumu (Melissa *et al.* 2018).

YYPE numunesinin Şekil 4.13’ te belirtilen FT-IR spektrumunda; 2915 ve 2845 cm^{-1} ’ de alifatik C-H gerilme titreşim pikleri, 1458 ve 1373 cm^{-1} ’de ise $-\text{CH}_2-$ eğilme ve $-\text{CH}_3$ eğilme titreşim pikleri görülmektedir.

Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’ de ki çekirdek kabağın pirolizi ile elde edilen biyoyağın FT-IR spektrumu ile YYPE’ nin FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında YYPE’ nin spektrumunda doymuş hidrokarbonların miktarının fazla olduğu görülmektedir. Bunun kopyoliz sırasında YYPE/çekirdek kabağının doymamış hidrokarbonlarının doymuş hidrokarbonlara dönüşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.14 Çekirdek kabağından elde edilen biyoyağın FT-IR spektrumu (Büyük 2018).

4.3.2 GC-MS Analizi Sonuçları

Kütlece % 100 YYPE numunesinin ve % 75 YYPE - % 25 çekirdek kabağı karışımının 550 °C’ de kopyoliz ile elde pirolitik yağ ile vaks ürünlerinin GC-MS analizi yapılmıştır. Pirolitik yağın bileşiminde bulunan organik bileşenler, doğruluk oranı % 80 ve üzeri, pik alanı % 0,1’ in üzerinde olan bileşenler tespit edilerek verilmiştir.

4.3.2.1 % 100 YYPE' nin GC-MS Analiz Sonuçları

YYPE' nin pirolizinden elde edilen pirolitik yağ ve vaks numunelerine uygulanan GC-MS analizine göre elde edilen veriler Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7' de verilmiştir. Çizelge 4.6' da % 100 YYPE pirolitik yağının GC-MS analizi sonucu tespit edilen bileşiklere bakıldığında karbon dağılımının C₉ ile C₆₀ arasında olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.6 % 100 YYPE pirolitik yağında GC-MS analizi sonucu tespit edilen bileşikler.

No	RT	Pik Alan	Bileşik	Kapalı Formül
1	3,783	0,10	2,4-Dimetil-1-hepten	C ₉ H ₁₈
2	4,007	0,11	1,3,5-Trimetil sikloheksan	C ₉ H ₁₈
3	7,892	0,10	2-Izopropil-5-metil-1-heptanol	C ₁₁ H ₂₄ O
4	8,113	0,12	n-Deken	C ₁₀ H ₂₀
5	9,943	0,11	1-Dodekanol	C ₁₂ H ₂₆ O
6	11,705	0,21	1-Trideken	C ₁₃ H ₂₆
7	11,839	0,16	n-Tridekan	C ₁₃ H ₂₈
8	11,959	0,52	2,4-Dietil-1-heptanol	C ₁₁ H ₂₄ O
9	12,103	0,14	Izotridekanol	C ₁₃ H ₂₈ O
10	12,247	0,36	2-Izopropil-5-metil-1-heptanol	C ₁₁ H ₂₄ O
11	12,708	0,10	2-Bütül-1-oktanol	C ₁₂ H ₂₆ O
12	13,256	0,10	cis-9-Tetradekan-1-ol	C ₁₄ H ₂₈ O
13	13,377	0,47	1-Tetradeken	C ₁₄ H ₂₈
14	13,501	0,35	n-Tetradekan	C ₁₄ H ₃₀
15	14,852	0,14	1,13-Tetradekadien	C ₁₄ H ₂₆
16	14,961	0,76	1-Pentadekanol	C ₁₅ H ₃₂ O
17	15,076	0,39	n-Pentadekan	C ₁₅ H ₃₂
18	15,464	0,48	3,7,11,15-Tetrametil 1-hekzadekanol	C ₂₀ H ₄₂ O
19	16,033	0,10	2-Hekzil dodekanol	C ₁₈ H ₃₈ O
20	16,362	0,20	11-Hekzadeken-1-ol	C ₁₆ H ₃₂ O
21	16,464	0,87	1-Oktadeken	C ₁₈ H ₃₆

Çizelge 4.6 (Devam) % 100 YYPE pirolitik yağında GC-MS analizi sonucu tespit edilen bileşikler.

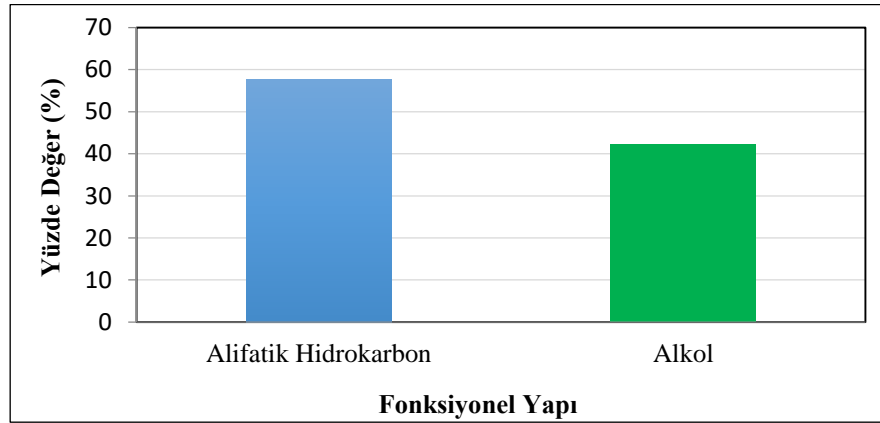
No	RT	Pik Alan	Bileşik	Kapalı Formül
22	16,565	0,75	n-Oktadekan	C ₂₁ H ₄₄
23	17,796	0,36	1,19-Eikosadien	C ₂₀ H ₃₈
24	17,888	1,25	1-Nonadekanol	C ₁₉ H ₄₀ O
25	17,982	0,73	n-Heptadekan	C ₁₇ H ₃₆
26	18,543	0,85	2-Hekzil-1-dekanol	C ₁₆ H ₃₄ O
27	19,156	0,45	1,19-Eikosadien	C ₂₀ H ₃₈
28	19,242	1,58	1-Oktadeken	C ₁₈ H ₃₆
29	19,328	0,88	n-Oktadekan	C ₁₆ H ₃₄
30	19,525	0,53	7,11-Dimetil-10-dodeken-1-ol	C ₁₄ H ₂₈ O
31	20,456	0,43	1,16-Hekzadekanediol	C ₁₆ H ₃₄ O ₂
32	20,534	1,67	1-Nonadeken	C ₁₉ H ₃₈
33	20,611	2,44	n-Heneikosan	C ₂₁ H ₄₄
34	21,694	1,73	9-Oktadeken-1-ol	C ₁₈ H ₃₆ O
35	21,764	6,63	1-Eikosen	C ₂₀ H ₄₀
36	21,835	3,90	1-Eikosan	C ₂₀ H ₄₂
37	22,879	0,54	9-Oktadeken-1-ol	C ₁₈ H ₃₆ O
38	22,943	4,40	1-Heptakosanol	C ₂₇ H ₅₆ O
39	23,597	4,55	1,2,3,5-Tetraizopropil sikloheksan	C ₁₈ H ₃₆
40	24,125	3,70	Hekzatriakontan	C ₃₆ H ₇₄
41	24,190	0,26	1-Pentil-2-propil-siklopentan	C ₁₃ H ₂₆
42	24,292	0,19	1-Hentetrakontanol	C ₄₁ H ₈₄ O
43	25,203	1,45	2,6,10,14-Tetrametil hegzadekan	C ₂₀ H ₄₂
44	26,140	0,59	13-Dokosen-1-ol	C ₂₂ H ₄₄ O
45	26,237	4,92	2-Metil-hegzadekan	C ₁₇ H ₃₆
46	27,232	1,73	n-Heptakosan	C ₂₇ H ₅₆
47	28,150	3,43	1-Oktakosanol	C ₂₈ H ₅₈ O
48	29,080	8,49	1-Pentakosanol	C ₂₅ H ₅₂ O

Çizelge 4.6 (Devam) % 100 YYPE pirolitik yağında GC-MS analizi sonucu tespit edilen bileşikler.

No	RT	Pik Alan	Bileşik	Kapalı Formül
49	29,113	2,83	n-Nonakosan	C ₂₉ H ₆₀
50	30,195	2,93	Tetrakontan-1,40-diol	C ₄₀ H ₈₂ O ₂
51	32,596	3,89	1-Hentetrakontanol	C ₄₁ H ₈₄ O
52	36,804	2,17	n-Hekzakontan	C ₆₀ H ₁₂₂

Çizelge 4.6' ya bakıldığında pirolitik yağın, alifatik hidrokarbon ve alkol fonksiyonel gruplarını taşıyan organik bileşenlerden oluşan kompleks bir karışım olduğu görülmektedir. YYPE' nin pirolitik yağında asit, keton ve benzen türevi yapılar tespit edilmemiştir.

Şekil 4.15' te GC-MS analizinde bileşiklerin dağılımı gösterilmiştir. Pirolitik yağda en fazla bulunan bileşik türünün alifatik hidrokarbon (% 57,68) ve alkol (% 42,32) olduğu görülmektedir. Pirolitik yağın içeriğinde en fazla olan maddenin ise % 8,49 oranında 1-pentakosanol (C₂₅H₅₂O) olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.15 % 100 YYPE pirolitik yağ numunesinin GC-MS analiz sonucu bileşik dağılımı.

% 100 YYPE vaks numunesinin, GC-MS analizi sonucu doğruluk oranı % 80 ve üzeri ve pik alanı % 0,1' in üzerinde olan bileşenler Çizelge 4.7' de verilmiştir.

Çizelge 4.7 % 100 YYPE vaks numunesinde GC-MS analizi sonucu tespit edilen bileşikler.

No	RT	Pik Alan	Bileşik	Kapalı Formül
1	3,781	0,21	2,4-Dimetil-1-hepten	C ₉ H ₁₈
2	4,116	0,24	Etil benzen	C ₈ H ₁₀
3	4,233	1,18	1,2-Dimetil benzen	C ₈ H ₁₀
4	5,777	0,30	1-Etil-3-metil benzen	C ₉ H ₁₂
5	5,895	0,28	1,2,3-Trimetil benzen	C ₉ H ₁₂
6	6,350	0,47	1-Etil-2-metil benzen	C ₉ H ₁₂
7	6,660	0,32	n-Tridekan	C ₁₃ H ₂₈
8	7,890	0,92	2,4-Dietil-1-heptanol	C ₁₁ H ₂₄ O
9	7,969	0,24	3,7,11-Trimetil-1-dodekanol	C ₁₅ H ₃₂ O
10	8,110	0,11	1-Undekanol	C ₁₁ H ₂₄ O
11	8,620	0,10	1,2,3,4-Tetrametil benzen	C ₁₀ H ₁₄
12	9,945	0,19	1-Dodekanol	C ₁₂ H ₂₆ O
13	11,706	0,19	1-Trideken	C ₁₃ H ₂₆
14	11,840	0,54	n-Tetradekan	C ₁₄ H ₃₀
15	12,102	0,12	Izotridekanol	C ₁₃ H ₂₈ O
16	13,157	0,10	1,19-Eikosadien	C ₂₀ H ₃₈
17	13,259	0,01	1,13-Tetradekadien	C ₁₄ H ₂₆
18	13,379	0,74	1-Tetradekanol	C ₁₄ H ₃₀ O
19	15,076	0,20	n-Hekzadekan	C ₁₆ H ₃₄
20	15,875	0,13	1-Hekzadekanol	C ₂₀ H ₄₂ O
21	16,464	0,87	1-Oktadeken	C ₁₈ H ₃₆
22	16,565	0,85	n-Heneikosan	C ₂₁ H ₄₄
23	17,797	0,12	1,19-Eikosadien	C ₂₀ H ₃₈
24	17,889	0,65	1-Nonadekanol	C ₁₉ H ₄₀ O
25	18,545	1,58	2-Hekzil-1-dekanol	C ₁₆ H ₃₄ O
26	19,245	1,08	1-Nonadeken	C ₁₉ H ₃₈
27	19,329	1,07	n-Oktadekan	C ₁₈ H ₃₈
28	19,526	0,30	7,11-Dimetil-10-dodeken-1-ol	C ₁₄ H ₂₈ O

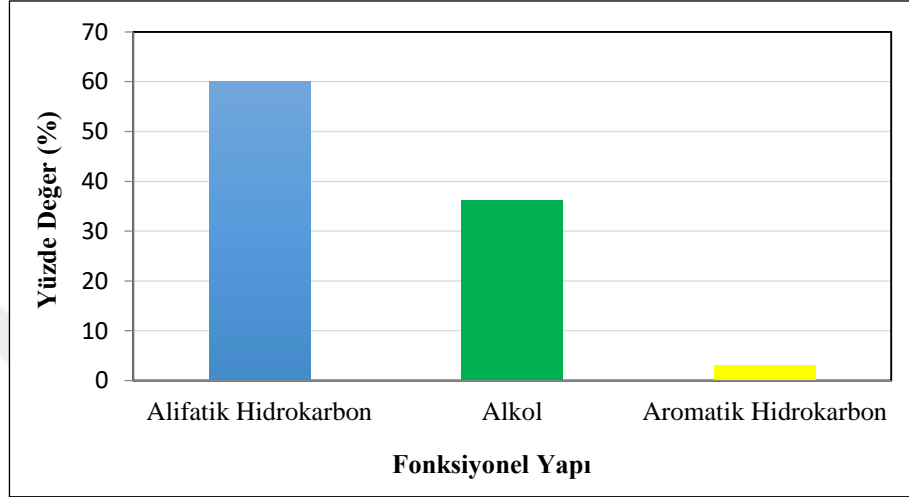
Çizelge 4.7 (Devam) % 100 YYPE vaks numunesinde GC-MS analizi sonucu tespit edilen bileşikler.

No	RT	Pik Alan	Bileşik	Kapalı Formül
30	20,460	0,28	1,16-Hekzadekanediol	C ₁₆ H ₃₄ O ₂
31	20,534	1,48	9-Trikosen	C ₂₃ H ₄₆
32	20,612	0,97	n-Heneikosan	C ₂₁ H ₄₄
33	21,700	2,52	9-Oktadeken-1-ol	C ₁₈ H ₃₆ O
34	21,766	8,07	1-Heptakosanol	C ₂₇ H ₅₆ O
35	21,837	1,69	n-Eikosan	C ₂₀ H ₄₂
36	22,516	2,79	1,2,3,5-Tetraizopropil sikloheksan	C ₁₈ H ₃₆
37	23,010	4,47	n-Tetrakosan	C ₂₄ H ₅₀
39	24,014	0,55	1,16-Hekzadekanediol	C ₁₆ H ₃₄ O ₂
40	24,070	8,36	1-Eikosen	C ₂₀ H ₄₀
41	24,130	3,94	2,6,10,14-Tetrametil heksadekan	C ₂₀ H ₄₂
42	24,300	0,93	1-Hentetrakontanol	C ₄₁ H ₈₄ O
43	25,205	3,96	Hekzatriakontan	C ₃₆ H ₇₄
44	26,098	6,92	2-Metil-heksadekan	C ₁₇ H ₃₆
45	27,191	2,82	1-Triakontanol	C ₃₀ H ₆₂ O
46	27,235	5,09	2-Metil heksadekan	C ₁₇ H ₃₆
47	29,080	10,35	1-Pentakosanol	C ₂₅ H ₅₂ O
48	30,001	5,72	n-Heptakosan	C ₂₇ H ₅₆

Çizelge 4.7' ye bakıldığında yapının; alifatik hidrokarbon, aromatik hidrokarbon ve alkol fonksiyonel gruplarını taşıyan organik bileşenlerden oluşan bir karışım olduğu görülmektedir. Çizelge 4.7' ye göre bileşenlerin karbon dağılımının C₈-C₄₁ arasında olduğu belirlenmiştir. Çizelge 4.6' nın aksine Çizelge 4.7' de aromatik hidrokarbonlarda dikkat çekmektedir. Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7' den de görüldüğü gibi hem pirolitik yağ hemde vaks yapısında fenolik bileşiklere rastlanmamıştır.

Şekil 4.16' da ise, % 100 YYPE' nin pirolizi sonucu elde edilen pirolitik yağın GC-MS analizi sonucu tespit edilen bileşiklerin dağılımı gösterilmiştir. Vaks yapısında en fazla

bulunan bileşik türünün alifatik hidrokarbon (% 59,99), alkol (% 36,30) ve aromatik hidrokarbon (% 3,06) olduğu görülmektedir. Vaks yapının içeriğinde de pirolitik yağın içeriğinde olduğu gibi en fazla olan maddenin Çizelge 4.7' den de görüldüğü gibi % 10,35 oranında 1-pentakosanol (C₂₅H₅₂O) olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.16 % 100 YYPE vaks numunesinin GC-MS analiz sonucu bileşik dağılımı.

4.3.2.2 % 75 YYPE - % 25 Çekirdek Kabağının GC-MS Analiz Sonuçları

% 75 YYPE - % 25 Çekirdek kabağının GC-MS analizi sonucu elde edilen GC-MS spektrumu Çizelge 4.8' de görülmektedir. Yapılan analizde doğruluk oranı % 80 ve üzeri ve pik alanı % 0,1' in üzerinde olan bileşenler Çizelge 4.8' de verilmiştir.

Çizelge 4.8 % 75 YYPE - % 25 çekirdek kabağı pirolitik yağında GC-MS analizi sonucu tespit edilen bileşikler.

No	RT	Pik Alan	Bileşik	Kapalı Formül
1	4,738	0,53	2,4-Dimetil-1-hepten	C ₉ H ₁₈
2	5,965	0,47	1-Nonen	C ₉ H ₁₈
3	8,579	0,11	1,9-Dekadien	C ₁₀ H ₁₈
4	8,836	1,15	1-Deken	C ₁₀ H ₂₀
5	9,097	0,28	n-Dekan	C ₁₀ H ₂₂
6	11,764	0,20	2,4-Dimetil-1-deken	C ₁₂ H ₂₄

Çizelge 4.8 (Devam) % 75 YYPE - % 25 çekirdek kabağı pirolitik yağında GC-MS analizi sonucu tespit edilen bileşikler.

No	RT	Pik Alan	Bileşik	Kapalı Formül
7	11,913	0,34	1,11-Dodekadien	C ₁₂ H ₂₂
8	12,199	1,09	n-Undeken	C ₁₁ H ₂₂
9	12,474	0,31	n-Undekan	C ₁₁ H ₂₄
10	14,250	0,11	2,4,6-Trimetilsikloheksil metanol	C ₁₀ H ₂₀ O
11	15,381	0,38	1,11-Dodekadien	C ₁₂ H ₂₂
12	15,679	1,16	1-Dodeken	C ₁₂ H ₂₄
13	15,948	0,43	n-Dodekan	C ₁₂ H ₂₆
14	18,817	1,93	1,13-Tetradekadien	C ₁₄ H ₂₆
15	19,109	3,47	1-Trideken	C ₁₃ H ₂₆
16	19,366	0,82	n-Tridekan	C ₁₃ H ₂₈
17	19,560	0,60	7-Metil-1-undeken	C ₁₂ H ₂₄
18	20,105	0,52	11-Metildodekanol	C ₁₃ H ₂₈ O
19	21,007	0,11	n-Tridekanol	C ₁₃ H ₂₈ O
20	21,864	0,17	Siklododeken metanol	C ₁₃ H ₂₆ O
21	22,116	1,35	1,13-Tetradekadien	C ₁₄ H ₂₆
22	22,639	1,17	n-Tetradekan	C ₁₄ H ₃₀
23	25,521	2,18	1-Pentadeken	C ₁₅ H ₃₀
24	25,720	0,65	n-Pentadekan	C ₁₅ H ₃₂
25	26,416	0,24	2-Hekzil 1-dekanol	C ₁₆ H ₃₄ O
26	28,482	2,34	1-Pentadeken	C ₁₅ H ₃₀
27	28,667	0,81	n-Hekzadekan	C ₁₆ H ₃₄
28	30,884	1,24	n-Hekzil salisilat	C ₁₃ H ₁₈ O ₃
29	31,064	0,85	11-Hekzedeken-1-ol	C ₁₆ H ₃₂ O
30	31,296	2,16	1-Oktadeken	C ₁₈ H ₃₆
31	31,458	0,79	n-Heptadekan	C ₁₇ H ₃₆
32	33,233	0,19	2-Hekzil 1-dodekanol	C ₁₈ H ₃₈ O
33	33,754	1,71	18-Nonadeken-1-ol	C ₁₉ H ₃₈ O
34	33,971	2,29	1-Heptadeken	C ₁₇ H ₃₄

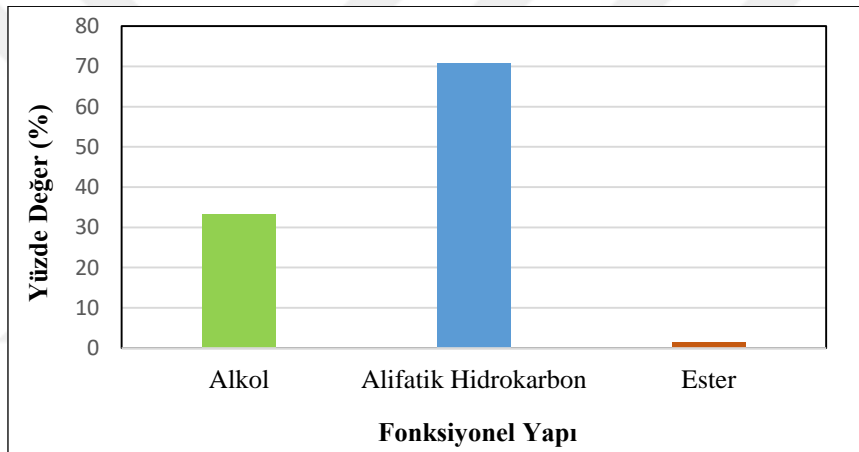
Çizelge 4.8 (Devam) % 75 YYPE - % 25 çekirdek kabağı pirolitik yağında GC-MS analizi sonucu tespit edilen bileşikler.

No	RT	Pik Alan	Bileşik	Kapalı Formül
35	34,126	1,00	n-Oktadekan	C ₁₈ H ₃₈
36	34,405	0,27	2,3-Disikloheksil bütan	C ₁₆ H ₃₀
37	36,455	6,04	1-Nonadekan	C ₁₉ H ₃₈
38	36,578	1,15	n-Nonadekan	C ₁₉ H ₄₀
39	37,696	0,25	2-Hekzil-1-dodekanol	C ₁₈ H ₃₈ O
40	38,420	5,44	1,19-Eikosadien	C ₂₀ H ₃₈
41	39,186	0,44	2,3,4-Trimetil-4-tetradeken	C ₁₇ H ₃₄
42	40,449	7,04	1-Heneikosanol	C ₂₁ H ₄₄ O
43	40,536	8,11	n-Heneikosan	C ₂₁ H ₄₄
44	41,666	2,43	2-Oktil-1-dodekanol	C ₂₀ H ₄₂ O
45	42,280	3,35	1-Eikosanol	C ₂₀ H ₄₂ O
46	42,887	2,36	4-Tetradeken	C ₁₇ H ₃₄
47	44,678	0,27	1-Metil-3-propil-siklooktan	C ₁₂ H ₂₄
48	45,172	2,22	n-Tetrakosanol-1	C ₂₄ H ₅₀ O
49	46,030	1,09	1,2,3,5-Tetraizopropil-sikloheksan	C ₁₈ H ₃₆
50	46,555	5,37	1-Dokosanol	C ₂₂ H ₄₆ O
51	46,608	4,00	n-Hekzakosan	C ₂₆ H ₅₄
52	47,789	3,94	1,13-Tetradekadien	C ₁₄ H ₂₆
53	47,920	4,87	n-Dokosan	C ₂₂ H ₄₆
54	49,128	2,68	1-Heptakosanol	C ₂₇ H ₅₆ O
55	49,752	0,28	Dioktil izoftalat	C ₂₄ H ₃₈ O ₄
56	50,261	1,26	1,16-Hekzadekanediol	C ₁₆ H ₃₄ O ₂
57	50,338	4,75	1-Oktakosanol	C ₂₈ H ₅₈ O
58	51,533	4,92	n-Tetrakosan	C ₂₄ H ₅₀

GC-MS analizi sonuçlarını içeren Çizelge 4.8' e bakıldığında; piroliz işlemi sonucu elde edilen sıvı ürünün alifatik hidrokarbon, alkol ve ester fonksiyonel gruplarını taşıyan organik bileşenlerden oluştuğu saptanmıştır. Çizelge 4.8' de yer alan bileşenlerin

karbon sayılarının C₉ ile C₂₈ arasında değiştiği görülmektedir. Pirolitik yağın içeriğinde ise en fazla olan maddenin % 8,11 ile n-heneikosan (C₂₁H₄₄) olduğu bulunmuştur. Büyük'n çekirdek kabağının pirolizi ile ilgili çalışmasında biyoyağın bileşiminde % 38,60 alifatik hidrokarbon, % 20,18 aromatik hidrokarbon, % 12,60 ester, % 8,86 fenol, % 5,20 keton, % 4,8 karboksilik asit, % 3,55 alkol ve % 6,20 diğer bileşenlerin olduğu tespit edilmiştir (Büyük 2018).

Ayrıca, Şekil 4.17' de GC-MS analizinde bileşiklerin dağılımı gösterilmiştir. Kopyrolizden elde edilen pirolitik yağda en fazla bulunan bileşik türünün alifatik hidrokarbon (% 70,91) ve alkol (% 29,09) olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.17 % 75 YYPE - % 25 ekirdek kabağı pirolitik yağının GC-MS analiz sonucu bileşik dağılımı.

% 75 YYPE - % 25 ekirdek kabağının kopyrolizinden elde edilen bileşenlere bakıldığında aromatik hidrokarbon, ester, keton ve karboksilik asit içermediği görülmektedir.

% 75 YYPE - % 25 ekirdek kabağı vaks numunesine yapılan GC-MS analizde doğruluk oranı % 80 ve üzeri ve pik alanı % 0,1' in üzerinde olan bileşenler izelge 4.9' da verilmiştir.

Çizelge 4.9 % 75 YYPE - % 25 çekirdek kabağı vaks numunesinde GC-MS analizi sonucu tespit edilen bileşikler.

No	RT	Pik Alan	Bileşik	Kapalı Formül
1	11,921	0,25	1,11-Dodekadien	C ₁₂ H ₂₂
2	12,183	0,28	1-Undeken	C ₁₁ H ₂₂
3	12,472	0,13	Oktil sülfonilasetat	C ₁₀ H ₂₀ O ₂ S
4	15,650	0,32	1-Dodeken	C ₁₂ H ₂₄
5	15,930	0,14	n-Dodekan	C ₁₂ H ₂₆
6	19,059	0,39	1-Pentadeken	C ₁₅ H ₃₀
7	19,327	0,28	n-Tridekan	C ₁₃ H ₂₈
8	19,526	0,24	1-Tridekanol	C ₁₃ H ₂₈ O
9	19,808	0,10	1-Undeken,7-metil	C ₁₂ H ₂₄
10	20,081	0,15	2-Bütil-1-oktanol	C ₁₂ H ₂₆ O
11	22,082	1,10	1,13-Tetradekadien	C ₁₄ H ₂₆
12	22,329	1,56	1-Pentedekeken	C ₁₅ H ₃₀
13	22,578	1,37	n-Hekzadekan	C ₁₆ H ₃₄
14	25,214	1,19	1,13-Tetradekadien	C ₁₄ H ₂₆
15	25,438	0,64	1-Hekzadeken	C ₁₅ H ₃₀
16	25,670	1,21	n-Pentadekan	C ₁₅ H ₃₂
17	26,389	0,11	1-Tridekanol	C ₁₃ H ₂₈ O
18	28,397	0,74	1-Heptadeken	C ₁₇ H ₃₄
19	28,485	0,12	2,4,6-Trimetilsikloheksil metanol	C ₁₀ H ₂₀ O
20	28,605	0,40	n-Hekzadekan	C ₁₆ H ₃₄
21	30,814	0,53	n-Hekzil salisilat	C ₁₃ H ₁₈ O ₃
22	31,010	0,42	1,15-Pentadekanediol	C ₁₅ H ₃₂ O ₂
23	31,203	2,64	1-Nonadeken	C ₁₉ H ₃₈
24	31,394	0,65	n-Heptadekan	C ₁₅ H ₃₂
25	32,437	0,18	2-Hekzil-1-dekanol	C ₁₆ H ₃₄ O
26	33,212	0,17	2-Hekzil-1-dekanol	C ₁₆ H ₃₄ O
27	33,700	2,67	1,19-Eikosadien	C ₂₀ H ₃₈
28	33,874	1,35	E-15-Heptadekenal	C ₁₇ H ₃₂ O

Çizelge 4.9 (Devam) % 75 YYPE - % 25 çekirdek kabağı vaks numunesinde GC-MS analizi sonucu tespit edilen bileşikler.

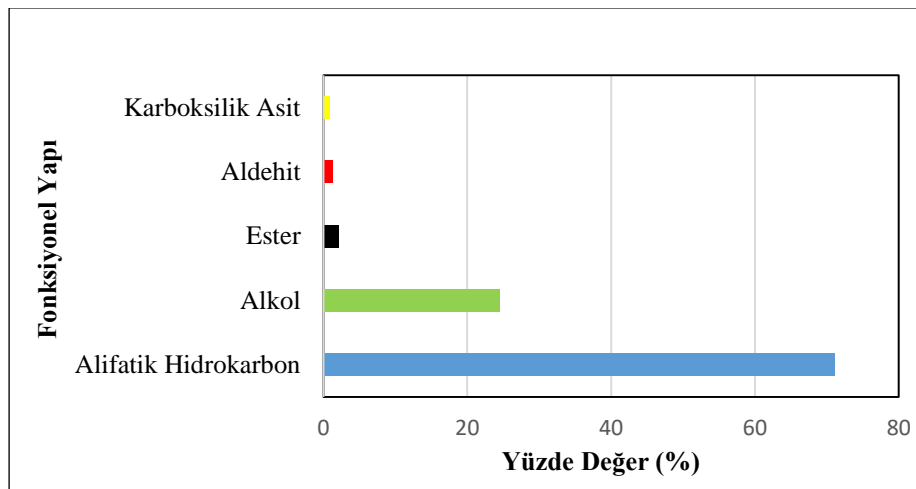
No	RT	Pik Alan	Bileşik	Kapalı Formül
29	34,355	0,22	2,3-Disikloheksil-bütan	C ₁₆ H ₃₀
30	35,836	0,56	Izobütül o-ftalat	C ₁₆ H ₂₂ O ₄
31	36,215	2,29	18-Nonadeken-1-ol	C ₁₉ H ₃₈ O
32	36,511	1,96	n-Nonadekan	C ₁₉ H ₄₀
33	37,665	0,18	2-Hekzil-1-dodekanol	C ₁₈ H ₃₈ O
34	37,963	0,91	n-Hekzadekanoik asit	C ₁₆ H ₃₂ O ₂
35	38,491	1,84	1-Trikosanol	C ₂₃ H ₄₈ O
36	38,612	1,82	n-Eikosan	C ₂₀ H ₄₂
37	39,147	0,30	2,4,6-Trimetil-11-dodeken-1-ol	C ₁₅ H ₃₀ O
38	40,363	3,61	1-Dokosen	C ₂₂ H ₄₄
39	40,468	2,01	n-Heneikosan	C ₂₁ H ₄₄
40	41,633	0,31	1-Tridekanol	C ₁₃ H ₂₈ O
41	42,149	2,23	n-Trikosan	C ₂₃ H ₄₈
42	42,848	0,32	2,3,4-Trimetil-4-tetradekan	C ₁₇ H ₃₄
43	43,544	3,69	18-Nonadeken-1-ol	C ₁₉ H ₃₈ O
44	43,625	3,07	1-Dokosen	C ₂₂ H ₄₄
45	43,703	3,03	n-Hekzakosan	C ₂₆ H ₅₄
46	45,088	3,17	1-Trikosen	C ₂₃ H ₄₆
47	45,995	0,30	1-Siklopentil eikosan	C ₂₅ H ₅₀
48	46,470	4,23	1-Heneikosanol	C ₂₁ H ₄₄ O
49	46,610	0,14	2-Etil-1-dodekanol	C ₁₄ H ₃₀ O
50	47,243	0,23	Di-n-oktil ftalat	C ₂₄ H ₃₈ O ₄
51	47,568	0,11	Izotridesil alkol	C ₁₃ H ₂₈ O
52	47,730	2,60	1,21-Dokosadien	C ₂₂ H ₄₂
53	48,797	1,23	1,2,3,5-Tetraizopropil sikloheksan	C ₁₈ H ₃₆
54	49,044	2,21	1-Oktadekanol	C ₁₈ H ₃₈ O
55	49,712	0,48	Dioktil izoftalat	C ₂₄ H ₃₈ O ₄

Çizelge 4.9 (Devam) % 75 YYPE - % 25 çekirdek kabağı vaks numunesinde GC-MS analizi sonucu tespit edilen bileşikler.

No	RT	Pik Alan	Bileşik	Kapalı Formül
56	50,220	4,22	6,9-Heptadekadien	C ₁₇ H ₃₂
57	50,252	2,23	1-Heneikosanol	C ₂₁ H ₄₄ O
58	50,294	5,89	n-Dokosan	C ₂₂ H ₄₆
59	50,694	5,61	Skualen	C ₃₀ H ₅₀
60	51,416	2,26	1-Dokosanol	C ₂₂ H ₄₄ O
61	51,447	4,86	n-Tetrakosan	C ₂₄ H ₅₀
62	52,078	0,24	Gliserol trikaprilat	C ₂₇ H ₅₀ O ₆
63	53,955	3,29	2-Oktil-1-dekanol	C ₁₈ H ₃₈ O
64	59,961	3,79	1-Hentetrakontan	C ₄₁ H ₈₅

Çizelge 4.9’ da yer alan bileşenlerin karbon sayılarının C₁₀ ile C₄₁ arasında değiştiği görülmektedir.

Şekil 4.18’ de GC-MS analizinde bileşiklerin dağılımı gösterilmiştir. Vaks numunesinde en fazla bulunan bileşik türünün alifatik hidrokarbon (% 71,1) ve alkol (% 24,47) olduğu görülmektedir. Wax numunesi içeriğinde en fazla olan maddenin % 5,89 ile n-dokosan (C₂₂H₄₆) olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.18 % 75 YYPE - % 25 çekirdek kabağı vaks numunesinin GC-MS analiz sonucu bileşik dağılımı.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar;

- Yüksek yoğunluklu polietilen numunesine uygulanan kalorifik değer analizinde sonuç; 10 970 Kcal/kg olarak saptandı.
- YYPE numunesinin elementel analizi sonucunda yapıda; C: % 80,51, H: % 13,60, N: % 0,49, S: % 2,35 ve % 3,05 oranında diğer elementler bulunmuştur.
- Çekirdek kabağına uygulanan ön analizde % 7,55 nem, % 12,49 kül ve % 69,07 uçucu madde miktarı tespit edilmiştir.
- Çekirdek kabağına uygulanan bileşen analizinde % 8,52 ekstraktif madde, % 43,64 hemiselüloz, % 21,05 lignin, % 4,3 selüloz ve % 7,81 yağ miktarı tespit edilmiştir.
- Reaksiyon sıcaklığının piroliz ürün verimine etkisinin incelemek amacıyla 25 °C/dk ısıtma hızında, 25 dk bekleme süresinde, 0,5 L/dk azot akışında, 450, 500, 550 ve 600 °C piroliz sıcaklıklarında çalışılmıştır. Bu denemeler sonucunda ısıtma hızının artışının sıvı ürün (pirolitik yağ) verimini artırdığı gözlemlenmiştir.
- Kopyoliz işleminde ısıtma hızının ürün verimine etkisini incelemek amacıyla 25 °C/dk ısıtma hızı, 25 dk bekleme süresinde; 450 °C, 500 °C ve 550 °C sıcaklıklarda yapılan kopyoliz işlemlerinde sıcaklık arttıkça sıvı ürün verimi artmıştır. Kopyolizde maksimum verimin elde edildiği 550 °C' den daha yüksek sıcaklıklarda yapılan kopyoliz işlemleri sonucunda elde edilen sıvı ürün veriminde düşüş olduğu gözlemlenmiştir.
- Farklı sıcaklıklarda yapılan kopyoliz işlemlerinde en iyi verimin, kütlece % 75 YYPE ile % 25 kabak karışımının 550 °C' de gerçekleştirilen kopyoliz deneylerinden elde edildiği belirlenmiştir.
- % 75 YYPE - % 25 çekirdek kabağı numunesinin kopyolizinden elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi sonucunda sıvı ürünün yapısında en fazla alifatik hidrokarbonlar, ikinci sırada alkoller ve üçüncü sırada ise esterlerin bulunduğu görülmüştür.

- % 75 YYPE - % 25 çekirdek kabağı numunesinin kopirolizinden elde edilen vaks ürününün GC-MS analiz sonucunda, vaks ürününün yapısında en fazla alifatik hidrokarbonlar, alkoller ve esterler olmak üzere az miktarda aldehit ve karboksilik asitin varlığı da tespit edilmiştir.
- FT-IR analiz sonucuna bakıldığında ise sıvı ürünün (pirolitik yağ) ve vaksın yapısında olefinik, aromatik ve alkol bileşiklerine ait fonksiyonel grupların olduğu tespit edilmiştir.
- YYPE ile çekirdek kabağının optimum kopiroliz koşullarında (550 °C – 25 °C/dk) elde edilen sıvı ürününün (pirolitik yağ) kalorifik değerleri; % 75 YYPE - % 25 çekirdek kabağı için 9 240 Kcal/kg, % 50 YYPE - % 50 çekirdek kabağı için 9 302 Kcal/kg, % 25 YYPE - % 75 çekirdek kabağı için 8 833 Kcal/kg olarak tespit edilmiştir.
- Kopiroliz sonucu elde edilen pirolitik yağ ve vaksların bileşimlerine bakıldığında çekirdek kabağının piroliz sıvısına göre daha fazla alkan ve alken içerdiği tespit edilmiştir.
- % 100 YYPE atığın pirolizinden elde edilen pirolitik yağın GC-MS analizine göre elde edilen verilere bakıldığında, bileşenlerin karbon dağılımının C₉-C₆₀ arasında olduğu; atık pirolizinden elde edilen vaks numunesinin GC-MS analizine göre elde edilen verilere bakıldığında ise bileşenlerin karbon dağılımının C₈-C₄₁ arasında olduğu tespit edilmiştir.
- % 75 YYPE - % 25 Çekirdek kabağı GC-MS analizi sonuçlarına bakıldığında, piroliz işlemi sonucu elde edilen pirolitik yağda yer alan bileşenlerin karbon sayılarının C₉-C₂₈ arasında değiştiği; vaksda yer alan bileşenlerin karbon sayılarının ise C₁₀-C₄₁ arasında değişen farklı fonksiyonel gruplar taşıyan organik bileşenlerden oluşan kompleks bir karışım olduğu saptanmıştır.
- Kopiroliz sonucu elde edilen pirolitik yağ ve vaksın bileşiminde asidik bileşenlerin çok az olması pirolitik yağın ve vaksın stabilitesinin yüksek olduğunu ve potansiyel yakıt olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

Sonuç olarak YYPE ve çekirdek kabağı karışımının fizibilitesi ve uygulanabilirliğini arttırmak için daha ileri düzeyde çalışmalar yapılması gerekmektedir. YYPE ve

Çekirdek kabağı atıklarının kopirolizi, atıklardan biyoenerji eldesinde olumlu sonuçlar verdiği tespit edilmiştir.



6. KAYNAKLAR

- Abak, K., Sarı, N. and Çetiner, B. (1997). Changes of Protein, Fat Content and Fatty Acid Composition in Naked Pumpkin Seeds Influenced by Sowing Time. *Acta Horticulturae*, **492**: 187-189.
- Agrawalla, A., Kumar, S. and Singh, R.K. (2011). Pyrolysis of Groundnut De-Oiled Cake and Characterization of the Liquid Product. *Bioresource Technology*, **102**: 10711–10716.
- Akhtar, J. and Saidina A.N. (2012). A Review On Operating Parameters For Optimum Liquid Oil Yield Biomass Pyrolysis. *Renew Sustain Energy Review*, **16**: 5101-5109.
- Alagöz, R. (2002). Polietilen atıkların vakum altında ısıl bozundurulmasından elde edilen sıvı ürünlerin değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Alma, D.R.M., Martha, L.D.P., Rosa, M.M.A. and Gerardo, A.R.T. (2014). Characterization by Thermogravimetric Analysis of Polymeric Concrete with High Density Polyethylene Mechanically Recycled. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, **2**: 259-263.
- Anderson, L.L., Liang, J. and Ding, W. (1997). Thermal and Catalytic Degradation of HDPE and Comingled Post – Consumer Plastic Waste. *Fuel Processing Technology*, **51**: 47–62.
- Angın, D. ve Şensöz, S. (2006). Aspir tohumu pres küspesinin pirolizinde sürükleyici gaz (N₂) akış hızının etkisi ve sıvı ürün karakterizasyonu. *Fırat Üniversitesi, Fen ve Mühendislik Bilim Dergisi*, **18 (4)**: 535-542.
- Arisawa, H. and Brill, T.B. (1997). Kinetics and mechanisms of flash pyrolysis of polymethylmethacrylate (PMMA), *Combustion and Flame*, **109**: 415-426.
- Asadullah M., Rahman M.S.A., Ali M.M., Motin M.A., Sultan M.B. and Alam M.R. (2008). Jute stick pyrolysis for bio-oil production in fluidized bed reactor. *Bioresource Technology*, **99**: 44-50.
- ASTM D 1102-84, (1982), Standart test method for ash in wood, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts, Easton, M.D., USA.

- ASTM E 897-82, (1982), 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.
- Ballice, L. (2001). A kinetic approach to the temperature-programmed pyrolysis of low –and high-density polyethylene in a fixed bed reactor: Determination of kinetic parameters for nparaffins and 1-olefins evolution. *Fuel*, **80**: 1923-1935.
- Bahadır, A. (2013). Hızlı Piroliz Yöntemi ile Akçaağaç (Acer Platanoides) Meyvesinden Sıvı Ürün Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Bahng, M.K., Mukarakate, C., Robichaud, J.D. and Nimlos, R.M. (2009). Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing, A review, *Analytical Chemistry*, **651**: 117–138.
- Basan, S., (2001). Polimer Kimyası. Cumhuriyet Üniversitesi Yayını, 24 S., Sivas.
- Baysal, B. (1994). Polimer Kimyası. ODTÜ Yayını, 33-34 S., Ankara.
- Beis, S.H., Onay, O. and Kockar, O.M. (2002). Fixed-bed pyrolysis of safflower seed: influence of pyrolysis parameters on product yields and compositions. *Renewable Energy*, **26**: 21–32.
- Biswas, B., Pandey, N., Bisht, Y., Singh, R., Kumar J. and Bhaskar, T. (2017). Pyrolysis of Agricultural Biomass Residues: Comparative Study of Corn Cob, Wheat Straw, Rice Straw and Rice Husk. *Bioresource Technology*, **237**: 57-63.
- Brebu, M., Ucar, S., Vasile, C. and Yanik J. (2010). Co-pyrolysis of pine cone with synthetic polymers. *Fuel*. **89**: 1911-1918.
- Bridgwater, A.V. (1991). Review of thermochemical biomass conversion. Crown Company, 76, UK.
- Bridgwater, A.V. and Bridge, S.A. (1991). A review of pyrolysis and pyrolysis technologies, Biomass pyrolysis liquid supgrading and utilisation. Elsevier Applied Science, London and New York.
- Bridgwater, A.V. and Cottom, L.M. (1992). Costs and Opportunities for Biomass Pyrolysis Liquids Production and Upgrading. Biomass for Energy, Industry and Environment, 6th E.C. Conference, Editedby G. Grassi, A. Collina and H. Zibetta, Elsevier Applied Science, 679-692, London and New York.

- Bridgwater, A.V. (1994). Catalysis in thermal biomass conversion. *Applied Catalysis A General*, **116**: 5-47.
- Bridgwater, A.V., Toft, A.J. and Brammer, J.G. (2002). A Techno-Economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **6**: 181-248.
- Bridgwater, T. (2006). Review Biomass for Energy, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **86**: 1755-1768.
- Budak, M.S. (2017). Biyokütleden Hızlı Piroliz Yöntemi ile Biyoyakıt Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Büyük A. (2018). Çekirdek Kabağının (*Cucurbita pepo* L.) Pirolizi ile Biyoyakıt ve Char Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.
- Ceylan, M.S. (2006). Linyit-Düşük Yoğunluklu Polietilen (DYPE) Karışımlarının Pirolizle Değerli Kimyasallara Dönüştürülmesi ve Sonuçlara Deney Koşullarının Etkisi, Ankara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Conesa-Juan, A., Font, R., Aracil, I. and Fullana, A. (2003). Semivolatile and volatile compounds in combustion of polyethylene. *Elsevier Chemosphere*, **57**: 615-627.
- Çağlar, A. and Aydınli, B. (2009). Isothermal co-pyrolysis of hazelnut shell and ultrahigh molecular weight polyethylene: The effect of temperature and composition on the amount of pyrolysis products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **86**: 304-309.
- Demirbaş, A. (2005). Recovery of chemicals and gasoline-range fuels from plastic wastes via pyrolysis. *Energy Sources*, **27**: 1313-1319.
- DPT (Devlet Planlama Teşkilatı), (2001). Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Plastik Ürünleri Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu. DPT: 2547-ÖİK: 563, Ankara.
- Düzeltir, B. (2004). Çekirdek Kabağı (*Cucurbita pepo* L.) Hatlarında Morfolojik Özelliklere Göre Tanımlama ve Seleksiyon Çalışmaları, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Düzeltir, B. ve Yanmaz, R. (2004). Kabak Çekirdeğinin Besin Değeri ve Sanayide Kullanım Olanakları, Popüler Bilim Dergisi.

- Fahmi, R., Bridgwater, A.V., Donnison, I., Yates, N. and Jones, J.M. (2008). The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability. *Fuel*, **87**: 1230-1240.
- Goyal, H.B., Seal, D. and Saxeno, R.C. (2008). Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **12**: 504-517.
- Güler, Ç. ve Çobanoğlu, Z. (1997). Plastikler, Çevre sağlığı Temel Kaynak Dizisi, 1s., Ankara.
- Hajekova, E., Mlynkova, B., Bajus, M. and Spodova, L. (2007). Copyrolysis of naphtha with polyalkene cracking products; the influence of polyalkene mixtures 100 composition on product distribution. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **79**: 196-204.
- Hernandez, M., Garcia, A.N. and Marcilla A. (2005). Study of the gases obtained in thermal and catalytic flash pyrolysis of HDPE in a fluidized bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **73**: 314–322.
- Hopa, D.Y., Yılmaz, N., Alagöz, O., Dilek, M., Helvacı, A. and Durupınar, Ü. (2016). Pyrolysis of poppy capsule pulp for bio-oil production, *Waste Management and Research*, **34**: 1316-1321.
- Kaminsky, W. and Joo-Sik, K. (1998). Pyrolysis of mixed plastics into aromatics. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **51**: 127-134.
- Kar, Y. (2011). Co-pyrolysis of walnut shell and tar sand a fixed-bed reactor. *Bioresource Technology*, **102**: 9800-9805.
- Karaduman, A. (1998). Plastik atıkların geri kazanımının araştırılması, Doktora tezi, Ankara Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Karaduman, A., Koçak, M.Ç. and Bilgesü, A.Y. (2003). Flash vacuum pyrolysis of low density polyethylene in a free-fall reactor. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **42**: 181-191.
- Karaosmanoğlu, F. and Tetik, E. (1999). Charcoal from the pyrolysis of rapeseed plant straw-stalk. *Energy Sources*, **21**: 503-510.
- Lee, K. and Shin, D. (2007). Characteristics of liquid product from the pyrolysis of waste plastic mixture at low and high temperatures: Influence of lapse time of. *Waste Management*, **27**: 168-176.

- Lopez A., Marco I., Caballero B.M., Laresgoiti M.F. and Adrados A. (2010). Pyrolysis of municipal plastic wastes: Influence of raw material composition. *Waste Management*, **30**: 620–662.
- Loy, J.B. (1990). Hull-less seeded pumpkins: a new edible snackseed crop, In: Janick and J.E. Simon (eds.), *Advances in Crop Science and Technology*, **20**: 403-407.
- Marin, N., Collura, S., Sharypov, V.I., Beregovtsova, N.G., Baryshnikov, S.V., Kuznetsov, B.N., Cebolla, V.L. and Weber, J.V. (2002). Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymer mixtures. Part II: Characterisation of the liquid phases. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **65**: 41-55.
- Mastral, F.J., Esperanza, E., Garcia, P. and Juste, M. (2002). Pyrolysis of HDPE in a fluidised Bed Reactor. Influence of the Temperature and Residence Time. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **63**: 1-15.
- Melissa, R.J., David, H., Sara, V.O., Viviana, R.C., Kathryn, L.B., George, H.B., Todd, J., Thierry, M.W., Kayla, C.B., Sarah, J.R., David, H., Brenda, A.J. and Jennifer, M.L., (2018). Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms. *Marine Pollution Bulletin*, **127**: 704–716.
- Mohan, D., Pittman, C.U. and Steele, P.H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy and Fuels*, **20**: 848-889.
- Oasmaa, A. and Czernik, S. (1999). Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils-state of the art for the end-users. *Energy Fuels*, **13**: 914–921.
- Omar, R., Idris, A., Yunus, R., Khalid, K. and Aida, I.M.I. (2011). Characterization of empty fruit bunch for microwave-assisted pyrolysis. *Fuel*, **90**: 1536-1544.
- Onal, E., Uzun, B.B. and Putun, A.E. (2014). Bio-oil production co-pyrolysis of almond shell as biomass and high density polyethylene. *Energy Conversion and Management*, **78**: 704-710.
- Özçifçi, A. ve Özbay, G. (2013). Mobilya Endüstrisi Atıklarından Katalitik Piroлиз Yöntemi ile Biyoyakıt Üretimi, *Gazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, **28**: 473-479.
- PAGEV, (2016). Dünya Plastik Sektörü Raporu 2016. Türk Plastik Sanayicileri Araştırma Geliştirme ve Eğitim Vakfı, Ankara.

- PAGEV, (2018). Türkiye’ de 2017 Yılı 6. Dönem Plastik Hammadde Üretimi Raporu, Türk Plastik Sanayicileri Araştırma Geliştirme ve Eğitim Vakfı, Ankara.
- Park, Y.H., Kim, J., Kim, S.S. and Park, Y.K. (2009). Pyrolysis characteristics and kinetics of oak trees using thermogravimetric, Analyzer and Micro-tubing Reactor. *Bioresource Technology*, **100**: 400-405.
- Phan, A.N., Ryu, C., Sharifi, V.N. and Swithenbank, J., (2008). Characterisation of slow pyrolysis products from segregated wastes for energy production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **81**: 65–71.
- Rutkowski, P. and Kubacki, A. (2006). Influence of polystyrene addition to cellulose on chemical structure and properties of bio-oil obtained during pyrolysis. *Energy Conversion and Management*, **47**: 716-731.
- Saçak, M. (2005). Polimer kimyası. Gazi Kitapevi, 12-178 s., Ankara.
- Sadaka, S. (2008). Pyrolysis. Associate Scientist Center of Sustainable Environment Technologies, Iowa State University, Nevada.
- Saraçoğlu, N. (2007). The Importance of Bioenergy and Energy Forestry for Turkey. TUBITAK– JRC Zero Emissions Workshop, Gebze, Türkiye.
- Sezer, M.K., (2007). Şırnak Silopi Asfaltı ile Polietilenin Eşpirolizi ve Piroliz Ürünlerinin Değerlendirilmesi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Sharypov, V.I., Marin, N., Beregovtsova, N.G., Baryshnikov, S.V., Kuznetsov, B.N. and Cebolla, V.I. (2002). Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymer mixtures. Part I: Influence of experimental conditions on the evolution of solids, liquid and gases. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **64**: 15-28.
- Sipilae, K., Kuoppala, E., Fagernae’s, L. and Oasmaa, A. (1998). Characterization of biomass– based flash pyrolysis oils. *Biomass Bioenergy*, **14(2)**: 103–113.
- Szuba, J. and Michalik, L. (1982). Co-pyrolysis as a method of upgrading some products of coal processing. *Fuel*, **61**: 1201-1206.
- Şensöz, S. and Angın, D. (2008). Pyrolysis of safflower (*Charthamus tinctorius* L.) seed press cake: Part 1. The effects of pyrolysis parameters on the products yields. *Bioresource Technology*, **99**: 5492-5497.
- Tiikma, L., Tamvelius, H. and Luik, L. (2007). Coprocessing of heavy shale oil with polyethylene waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **79**: 191-195.

- TS 344 (2012), Odun-holoselüloz tayini, Türk Standartları Enstitüsü, 1. Baskı, TS 4431.
- TÜİK (2018). Türkiye İstatistik Kurumu, 2018 verileri.
- Ulusal, A. (2016) Biyokütleden Piroлиз Yöntemi ile Üretilen Biyocharın Çevresel Etkilerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Yaşar, H., (2001). Plastikler Dünyası. Türkiye Mimarlar Mühendisler Odası Başkanlığı Makine Mühendisleri Odası, 142.
- Yorgun, S. and Yıldız, D. (2015). Slow pyrolysis of poulownia wood: Effect for pyrolysis parameters on product yields and bio-oil characterization. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.
- Younis, Y.M.H., Ghirmay, S. and Al-Shihry, S.S. (2000). African *Cucurbita pepo* Properties of Seed and Variability in Fatty Acid Composition of Seed Oil. *Phytochemistry*, **54(5)**: 71-75.
- Zansi, R., Sjoström, K. and Bjornbom, E. (1996). Rapid high temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor. *Fuel*, **75**: 545-550.
- Zheng, J., Zhu, X., Guo, Q. and Zhu, Q. 2006. Thermal conversion of rice husks and saw dust to liquid fuel. *Waste Management*, **26**: 1430-1435.
- Zhou, L., Wang, Y., Huang, Q. and Cai, J. (2006). Thermogravimetric characteristics and kinetic of plastic and biomass blends co-pyrolysis. *Fuel Process Technol*, **87**: 963-969.
- Williams, P.T. and Williams, E.A. (1998). Fluidised bed Pyrolysis of LDPE to Produce Petrochemical Feedstock. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **51**: 107-126.

İnternet Kaynakları

- 1) www.plastikfirmalari.com/plastiklerinmolekulyapilari.html 15.11.2018.
- 2) www.ito.org.tr/Dokuman/Sektor/1-75.pdf 09.10.2018.
- 3) www.plastiksanayiurunleri.blogspot.com/2011/12/plastiknedir-ne-ise-yarar.html 15.08.2018.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ergenç GÖKAY
Doğum Yeri ve Tarihi : Bursa - 25.07.1990
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon/e-posta) : 05377327484 / ergncgokay@gmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl) :

Lise : Bursa Erkek Lisesi, (2003-2007)
Lisans : Selçuk Üniversitesi, Kimya Mühendisliği,
(2012-2016)
Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri
Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı,
(2016-2019)

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl :

Bursa Çimento A.Ş. (Stajyer), (02.07.2012 - 24.08.2012)
Bursa Boya Kimya San. Ve Tic. A.Ş. (Stajyer), (10.06.2013 - 26.07.2013)
Haksan Otomotiv Mamülleri A.Ş. (AR-GE Mühendisi), (11.12.2017 - Halen)

Diğer Konular :

Patent Araştırma ve Okuryazarlığı, (2018)
Kauçuk Teknolojisi ve Bu Alandaki Yenilikler, (2018)
AR-GE İnovasyon Kültürü Eğitimi, (2018)
Kimyasal Değerlendirme Uzmanı Eğitimi, (2018)
IATF 16949:2016 Otomotiv Kalite Yönetim Sistemi Eğitimi, (2018)
Elastomer Teknolojisi-2 Eğitimi, (2018)
İnovatif Bakış Açısı Eğitimi, (2018)
Elastomer Teknolojisi-3 Eğitimi, (2019)
Proses FMEA Eğitimi, (2019)