



**KÜTAHYA-SEYİTÖMER BİTÜMLÜ ŞEYLİNİN VE PLASTİK
ATIKLARIN BİRLİKTE PİROLİZİ**

Sadiye Esra ATACAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MAYIS 2014

Sadiye Esra ATACAN tarafından hazırlanan “KÜTAHYA-SEYİTÖMER BİTÜMLÜ ŞEYLİNİN VE PLASTİK ATIKLARIN BİRLİKTE PİROLİZİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi KİMYA MÜHENDİSLİĞİ Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu Onaylıyorum

.....

Başkan : Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu Onaylıyorum

.....

Üye : Yrd. Doç. Dr. Nureddin DİNLER

Makine Mühendisliği , Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu Onaylıyorum

.....

Tez Savunma Tarihi: 20/5/2014

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Sadiye Esra ATACAN

20/5/2014

KÜTAHYA-SEYİTÖMER BİTÜMLÜ ŞEYLİNİN VE PLASTİK ATIKLARIN

BİRLİKTE PİROLİZİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Sadiye Esra ATACAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mayıs 2014

ÖZET

Bu çalışmada, Kütahya-Seyitömer bitümlü şeyli (BŞ) ile plastik atıkların (yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE), polipropilen (PP) ve polistiren (PS)) birlikte pirolizi yapılmıştır. Piroliz deneyleri çeşitli bitümlü şeyl ve plastik atık karışım oranlarında (karışımdaki plastik içeriği; ağırlıkça % 25, % 50 ve % 75) ve 530 °C-550 °C sıcaklık aralığında laboratuvar ölçekli sabit yatak retortlama reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Her karışım oranı için sıvı ve katı ürün verimleri hesaplanmıştır. Birlikte piroliz sonuçları her bileşenin yalnız haldeki piroliz sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. Bu çalışmayla sıvı ürün verimi üzerinde olumlu bir sinerjik etki gözleyebilmek ve elde edilen sıvı ürünün yapısı aydınlatılarak yakıt ve/veya kimyasal hammadde olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Plastik atıklar ve BŞ'nin yalnız haldeki pirolizi sonucunda % 87,3 ile PS için en yüksek sıvı verimine ulaşılmıştır. % 63 ile karışımlar için en yüksek sıvı verimi ise ağırlıkça % 75 PS-% 25 BŞ karışımının pirolizi sonucunda elde edilmiş bu karışıma ait piroliz sıvısı için distilasyon, yoğunluk, vizkozite, pH, parlama noktası, akma noktası, ısıl değer, kükürt ve azot miktarı, FTIR analizleri yapılarak ürün hakkına daha detaylı bilgi elde edilmiştir. Piroliz sıvısının “orta” sınıf ve “sweet” (tatlı) ham petrol olarak sınıflandırılabilceği görülmüştür.

Bilim Kodu : 912.1.080
Anahtar Kelimeler : Birlikte piroliz, bitümlü şeyl, atık plastik
Sayfa Adedi : 79
Danışman : Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN

CO-PYROLYSIS OF KÜTAHYA-SEYİTÖMER OIL SHALE AND WASTE PLASTICS

(M. Sc. Thesis)

Sadiye Esra ATACAN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

May 2014

ABSTRACT

In this study, copyrolysis of Turkish Kutahya-Seyitomer oil shale and plastic wastes (high density polyethylene (HDPE), polypropilen (PP) and polystyrene (PS)) carried out. Pyrolysis experiments were performed in various ratios of oil shale and plastic waste (plastic waste content of the mixture in % 25, %50 and % 75(w/w)) and in the temperature range of 530 °C to 550°C. The yields of liquid and solid for each mixture are calculated. The co-pyrolysis results are compared with the calculated values from pyrolysis results of each component. The study is aimed to find out possible synergistic effects on the yields of liquid product and to investigate the use ability as fuel or/and feedstock. The highest liquid efficiency obtained for PS was %87,3, which was a result of pyrolysis of plastic waste and oil shale alone. The highest liquid efficiency obtained for mixtures was % 63 as a result of pyrolysis of weightly mixture of % 75 PS - % 25 oil shale and pyrolysis liquid of this mixture was analyzed to get detailed information as doing distillation, density, viscosity, pH, flash point, pour point, heating value, sulfur and nitrogen amount, FTIR analyses. Pyrolysis liquid was seen to defining as medium and sweet crude oil.

Science Code : 912.1.080

Key Words : Co-pyrolysis, oil shale, waste plastic

Page Number : 79

Supervisor : Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada danışmanım Sayın Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN'a; benden yardımlarını esirgemediği, yol gösterdiği, deneyimlerini ve hoşgörüsünü her zaman benimle paylaştığı için tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

Tecrübesi ve katkıları ile çalışmalarımın ışık tutan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL'a teşekkür ederim.

Laboratuvarında bitümlü şeyl kırmak dahil her türlü maddi manevi desteği ve yardımıyla yanımda olan çok sevgili eşim Mehmet ATACAN'a, okula giderken annesiyle geçireceği zamanından çalmama rağmen beni el sallayarak uğurlayan minik kızım Selen Duru ATACAN'a, evde yaptığı büyük yardımlarının yanı sıra bu çalışmamı bitirmem için bana verdiği büyük destek için canım halam Rabia EĞİT'e, çalışmamı neticelendirmem için kurduğu bağlantılar dolayısıyla uzaklarda ama hep yakımdaki kız kardeşim Emine Kübra ÖZER'e, bugünlere gelmemi sağlayan anneme ve babama teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarımın başlangıcında benden yardımlarını ve tecrübelerini esirgemeyen Sayın Dr. İlknur KAYACAN KARADAĞLI Hocama ile laboratuvar çalışmalarında benden yardımını esirgemeyen Laboratuvar Teknik Personeli Muammer GÜNEŞ'e ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

Ürün karakterizasyonu sırasında bana yardımcı olan değerli arkadaşım Ekrem AKER'e, ürün karakterizasyonu gerçekleştiren Türkiye Petrol Rafinerileri Anonim Şirketi (TÜPRAŞ)'ne ve özellikle AR-GE Laboratuvar ve Test Merkezi Müdürü Dr. A. Murat YILDIRIM, AR-GE Şefi Burcu MENEMENCİOĞLU ve emeği geçen tüm TÜPRAŞ personeline tüm içtenliğimle teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca Fisher Assay Tayini çalışmalarımındaki katkısından dolayı Fatma ÇETİŞLİ ile FTIR analizlerinde bana yardımcı olan Kimya Anabilim Dalı'nda Uzman Ertan YILDIRIM'a teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2. BİTÜMLÜ ŞEYLLER İLE PLASTİK ATIKLARIN BİRLİKTE PİROLİZİ	3
2.1. Bitümlü Şeyl.....	3
2.1.1. Bitümlü şeylin Dünya’da ve Türkiye’de rezervleri	4
2.1.2. Bitümlü şeylerin değerlendirilmesi	6
2.2. Plastikler.....	12
2.2.1. Bazı plastiklerin genel özellikleri.....	14
2.2.2 Plastik atıkların geri kazanım yöntemleri	17
2.2.3. Plastiklerin pirolizi	19
2.3. Birlikte Piroliz (Eşpiroliz – Kopyroliz)	19
3. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	25
3.1. Bitümlü Şeyl Kaba Analizleri	26
3.2. Fisher Assay Deneyi	28
3.3. Laboratuar Ölçekli Sabit Yatak Retortlama Sistemi	30
3.4. Sıvı Ürün Karakterizasyonu	34
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	45
4.1. Bitümlü Şeyl Kaba Analizleri	45

	Sayfa
4.2 Fisher Assay Deney Sonuçları	45
4.3. Laboratuvar Ölçekli Sabit Yatak Retortlama Deney Sonuçları	47
4.4. Sinerjik Etki	53
4.5. Piroliz Sıvısının Karakterizasyonu	57
4.5.1. Piroliz sıvısının karakteristik özellikleri	57
4.5.2. ASTM Distilasyon deney sonuçları.....	62
4.5.3. FTIR analiz sonuçları	64
5. SONUÇLAR	67
KAYNAKLAR	71
ÖZGEÇMİŞ	79

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Tahmini bitümlü şeyl rezervi.....	5
Çizelge 2.2. Ülkemiz bitümlü şeyl rezervleri ve ortalama ısı değerleri	6
Çizelge 2.3. Bitümlü şeylin pirolizine ait araştırma özetleri	13
Çizelge 2.4. Plastiklerin pirolizine ait araştırma özetleri.....	20
Çizelge 2.5. Bitümlü şeyller ile plastiklerin birlikte pirolizine ait araştırma özetleri.....	22
Çizelge 3.1. Fisher Assay deneyi ısıtma programı	30
Çizelge 3.2. Deney planı.....	32
Çizelge 3.3. Petrolün önemli fiziksel özellikleri	34
Çizelge 3.4. Ham petrol için API sınıflandırma sistemi	36
Çizelge 3.5. Petrol fraksiyonların kaynama aralıkları	42
Çizelge 3.6. Ham petrol fraksiyonları.....	43
Çizelge 4.1. Kütahya-Seyitömer bitümlü şeylinin özellikleri.....	45
Çizelge 4.2. Fisher Assay deneyi sonunda elde edilen ürünlerin miktar ve yüzdeleri ..	46
Çizelge 4.3. Piroliz işlemi sonunda elde edilen ürün miktarları ve ağırlıkça	48
yüzde dağılımları	
Çizelge 4.4. BŞ ve plastik atık karışımlarının pirolizinden elde edilen ve	56
tahmini olarak bulunan sıvı ürün verimleri	
Çizelge 4.5. % 25BŞ- % 75 PS karışımının pirolizinden elde edile piroliz.....	57
sıvısının karakteristik özellikleri	
Çizelge 4.6. Dünyadaki bazı ham petrolerin API dereceleri ve kükürt içerikleri.....	58
Çizelge 4.7. Ham petrol fraksiyonlarının özellikleri	59
Çizelge 4.8. % 25BŞ - % 75 PS karışımının pirolizinden elde edile piroliz.....	62
sıvısının distilasyonundan elde edilen sonuçlar	
Çizelge 4.9. % 25 BŞ - % 75 PS karışımının pirolizinden elde edile piroliz.....	64
sıvısının distilasyonu sonucunda elde edilen petrol fraksiyonları	

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.10. % 25 BŞ- % 75 PS karışımının pirolizinden elde edile piroliz..... sıvısının FTIR fonksiyonel grupları ve bileşik sınıfları	64

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Yıllara göre bitümlü şeyl kullanımı.....	5
Şekil 2.2. Yer altı ve yer üstünde yapılan piroliz işleminin temel basamakları.....	10
Şekil 2.3. Global plastik üretimi	14
Şekil 2.4. Global plastik resin talepleri	14
Şekil 2.5. Polistrenin yapısı	16
Şekil 3.1. Laboratuvar ölçekli sabit yatakta retortlama deneyi düzeneği	31
Şekil 4.1. Fisher Assay Deneyi örnek ısıtma programı	46
Şekil 4.2. Fisher Assay deneyi ürün dağılımları	47
Şekil 4.3. BŞ, PS, PP ve PP yalnız pirolizi sonucunda elde edilen ürünlerin ağırlıkça . bozunma yüzde dağılımları	48
Şekil 4.4. BŞ-PS Karışımının pirolizinde karışımdaki bileşen oranlarının etkisi.....	49
Şekil 4.5. BŞ-PP Karışımının pirolizinde karışımdaki bileşen oranlarının etkisi.....	50
Şekil 4.6. BŞ-YYPE Karışımının pirolizinde karışımdaki bileşen oranlarının etkisi.....	51
Şekil 4.7. BŞ- plastik atık karışımının pirolizinde karışımdaki bileşen..... oranlarının etkisi	51
Şekil 4.8 BŞ plastik atık karışımlarının pirolizinden elde edilen sıvı ürün	54
verimleri için bulunan sinerjik etki	
Şekil 4.9 BŞ plastik atık karışımlarının pirolizinden elde edilen gaz ürün.....	54
verimleri için bulunan sinerjik etki	
Şekil 4.10. Enerji ürünlerinin ısı değerleri.....	61
Şekil 4.11. % 25 BŞ - % 75 PS karışımının pirolizinden elde edile piroliz sıvısının	63
distilasyon ürün dağılımı	

RESİMLER LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Fisher Assay deney düzeneği.....	29
Resim 3.2. Laboratuar ölçekli sabit yatakta retortlama deneyi düzeneği	33
Resim 3.3. Yoğunluk tayini ve rölatif yoğunluk tayini cihazı.....	36
Resim 3.4. Otomatik çok aralıklı viskozimetre cihazı.....	37
Resim 3.5. Pensky Martens kapalı kap parlama noktası analiz cihazı.....	39
Resim 3.6. Otomatik bulutlanma ve akma noktası analiz cihazı	40
Resim 3.7. Otomatik izoperibol kalorimetre cihazı	40
Resim 3.8. Toplam kükürt ve toplam azot elemental analiz cihazında	42
Resim 3.9. Distilasyon deney düzeneği	44
Resim 4.1. % 25 BŞ-% 75 PS karışımının pirolizinden elde edile piroliz sıvısının FTIR spektrumu.....	66

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
cm³	Santimetre küp
dk	Dakika
g	Gram
h	Saat
K	Kelvin
kCal	Kilokalori
kg	Kilogram
l	Litre
m	Metre
mm	Milimetre
ml	Mililitre
t	Zaman
°C	Santigrat derece
%	Yüzde

Kısaltmalar	Açıklamalar
AYPE	Alçak yoğunluk polietilen
BŞ	Bitümlü şeyl
C	Karbon
CaCO₃	Kalsiyum karbonat
CO₂	Karbondioksit
FTIR	Fourier transform infrared spektroskopisi
GC	Gaz kromatografi
H	Hidrojen
HCl	Hidroklorik asit
He	Helyum
HF	Hidrojen florid
HNO₃	Nitrik asit
HDPE	Yüksek yoğunluklu polietilen
M	Numunenin yüzde olarak rutubet muhtevası, (g)
m₀	Numune kütlesi, (g)
m₁	Boş hazne+ tapa kütlesi, (g)
M₁	Deneyden önce, yatak boşken kütle, (g)
m₂	Hazne+ tapa+ piroliz sıvısı+ toplam su kütlesi, (g)
M₂	Deneyden sonra, yatak + katı kalıntı kütle, (g)
m₃	Çekilerek belirlenen suyun kütlesi, (g)
m₄	Kok kalıntısının kütlesi, (g)

Kısaltmalar	Açıklamalar
N	Azot
NMR	Nükleer manyetik rezonans
NO_x	Azot oksitler
PA	Polyamid
PE	Polietilen
PETE	Polietilen tereftalat
PK	Plastik karışımı
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PUR	Poliüretan
PVC	Polivinil klorid
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
S₁	Fisher Assay deneyinden, boş balonun kütlesi, (g)
S₂	Fisher Assay deneyinden sonra, balon + toplanan sıvı kütlesi, (g)
SO₂	Kükürt dioksit
TGA	Termo gravimetrik analiz
TS	Türk Standartı
TÜPRAŞ	Türkiye Petrol Rafinerileri Anonim Şirketi
UV	Ultra viyole
Vol	Sayı
YYPE	Yüksek yoğunluklu polietilen

1. GİRİŞ

Dünyanın giderek artan enerji ve petrol gereksinimi, araştırmacıları mevcut kaynakları daha etkin kullanmayı da hedefleyen sürdürülebilir enerji teknolojileri ile ilgili çalışmalara yöneltmektedir.

Bitümlü şeyler yakıt değerleri düşük, kerojen adı verilen mumsu organik madde içeren tortul kayalardır. Isıtıldığında petrol ve gaz üretilen bu organik kayaların ülkemizdeki rezervi, linyitten sonra ikinci büyük fosil yakıt rezervidir. Bitümlü şeyl yataklarının rezerv durumuna göre dağılımında Göynük ve Seyitömer bitümlü şeylleri en büyük paya sahiptir. Yakıt değerlerinin düşük olması nedeniyle ülkemizde ancak çıkarıldıkları bölgede tüketilmekte ya da dekupajla çıkarılıp atılmaktadır.

Brezilya, Çin ve Estonya'da ticari ölçekte yıllardır şeyl petrolü üretimi yapılmaktadır. Estonya, bitümlü şeyl rezervlerinden en çok yararlanan ülke konumunda olup elektrik, gaz, sıvılaştırılmış hidrokarbon ve diğer kimyasal ürünlerin eldesinde yararlanılmaktadır. Günümüzde bitümlü şeyl, Estonya'nın en önemli enerji kaynağı olup ülkede kullanılan elektriğin % 92' si bitümlü şeyl ile çalışan iki termik santralden elde edilmektedir.

Bitümlü şeyl kerojeninin hidrojen zengin olmasından dolayı ısı işleme maruz kalındığında distile edilebilir sıvı ve gaz ürün verme oranı kömürden daha fazladır.

Plastikler tüm dünyada cam, metal, kauçuk, ağaç, inorganik maddeler gibi malzemelerin yerine alternatif malzeme olarak veya bu malzemelerle birlikte kullanılan, geleceğin vazgeçilmez malzemesidir. Gerek ekonomik, gerekse kolay uygulanabilir olması, plastiğin diğer maddelere göre tüketimini hızla artırmakta ve plastik tüketiminin fazlalığı, ülkelerin gelişmişliğinin göstergelerinden biri olarak değerlendirilmektedir.

Artan plastik kullanımı beraberinde plastik atıkların da artmasına neden olmakta, bu durum ise mücadele edilmesi gereken büyük bir çevre sorunu olarak karşımıza çıkmaktadır. Plastik atıklar gömme ve yakma yolu ile bertaraf edilmekte ya da çeşitli geri dönüşüm teknikleri kullanılarak değerlendirilmektedir. Plastiklerin geri dönüşüm yöntemlerinden biri olan piroliz pek çok açıdan en avantajlı yöntemdir. Plastik atıklar, piroliz ile enerji ve kimyasal hammaddelere dönüştürülür.

Tek başlarına piroliz işlemine tabi tutulabilen maddeler belirli oranlarda birbirleri ile karıştırılarak da piroliz edilebilirler. Birlikte piroliz işlemlerinde farklı hammadde kaynakları değerlendirilme imkanı bulurken, piroliz edilen ürünlerin birbirlerini etkilemesi sonucu kıymetli ürün verimi çok yüksek değerlere çıkabilmektedir. Birlikte piroliz işlemlerinde kullanılan hammaddelerin birbirleri üzerindeki etkisi sinerjik etki olarak tanımlanmaktadır. Bir birlikte piroliz işleminde sinerjik etki sadece ürün verimi ya da ürün bileşimi üzerinde görülebileceği gibi her ikisi üzerinde de görülebilmektedir. Bu etkinin göz ardı edildiği durumlar olsa dahi birlikte piroliz işlemi iki farklı kaynağın tek bir işlem ile değerlendirilebilmesine olanak sağladığı için yine de çok avantajlı bir yoldur.

Bu çalışmayla etkin şekilde kullanılmayan düşük yakıt değere sahip bitümlü şeyler ile çevre için büyük sorun olan plastik atıkların birlikte pirolizi ile elde edilen sıvının yakıt veya kimyasal hammadde özelliği taşıyıp taşımadığı araştırılması hedeflenmiştir. Kullanılan bitümlü şey Seyitömer-Kütahya bölgesinden temin edilmiştir. Polistiren (PS), polipropilen (PP), yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) plastik atıklar ve bitümlü şey (BŞ) yalnız olarak ve plastik atıklar ile BŞ çeşitli oranlarda karıştırılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünler için gerekli analizler yapılarak ürünler hakkında daha detaylı bilgiler elde edilmeye çalışılmıştır.

Elde edilen sıvı ürünün işlenmesiyle sıvı yakıt ya da petrokimyasal hammadde elde edilebileceği düşünülmekte, bu çalışmayla çevre ve enerji sorunlarının birlikte çözülmesi amaçlanmaktadır.

2. BİTÜMLÜ ŞEYLLER İLE PLASTİK ATIKLARIN BİRLİKTE PİROLİZİ

Çalışma kapsamında bitümlü şeylerle plastik atıkların birlikte pirolizinden elde edilecek sıvı ürünün sıvı yakıt ya da petrokimyasal hammadde olarak değerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Kaynak araştırması üç genel başlık halinde verilmiştir. Birinci bölümde bitümlü şeylin yapısı ve özellikleri, Dünya ve Türkiye rezervleri ve değerlendirme yöntemleri, ikinci bölümde; plastiklerin yapısı ve özellikleri, plastik türleri ve plastik atıkların değerlendirme yöntemleri ve üçüncü bölümde ise, bitümlü şeyler ile plastik atıkların birlikte piroliz çalışmaları özetlenmektedir.

2.1. Bitümlü Şeyl

Bitümlü şeyl, kerojen adı verilen mumsu organik madde içeren ince taneli sedimanter bir kayadır. Literatürde en yaygın kullanımı “petrollü şeyl” (oil shale) olan, ısıtıldığında petrol ve gaz üretilen bu organik kayalar, bitümlü şist (bituminous schist), bitümlü şeyl (bituminous shale) ve bitümlü marn (bituminous marl) olarak da anılmaktadır. Bitümlü şeyl, göl ortamında yaşayan algler ve çeşitli etkenlerle ortama karadan taşınan spor-polenin inorganik materyal ile birlikte çökmesi sonucu gerçekleşir. Kalın bitümlü şeyl yataklarının oluşabilmesi için, genellikle sakin ve indirgen bir ortam ile aynı ortamda bol organik madde bulunması şarttır. Organik maddenin oksidasyona uğramaması ve dolayısı ile korunabilmesi için organik çamur oluşturarak kısa sürede depolanması ve üstünü örtülmesi gerekir. Bitümlü şeylin inorganik ve organik olmak üzere iki ana bileşeni vardır. İnorganik bileşenler (mineraller) çökme koşulları hakkında önemli bilgiler sunar ve genellikle kuvars, kil, karbonat, sülfat, zeolit ve evaporit minerallerinden oluşmaktadır. Organik bileşenler (maseraller) ise çökme ortamı yanında bitümlü şeylin kalitesine yönelik önemli bilgiler sunar [1-4].

Bitümlü şeyllerin petrografik sınıflandırılması, yapıdaki liptinit yoğunluğu ve tipine bağlı olarak yapılmaktadır. Liptinit yoğunluğuna bağlı olarak iki grup bitümlü şeyl vardır. Birinci grup bitümlü şeyllerde büyük oranda liptinit maserali bulunmaktadır. Türkiye'de bulunan ve oldukça büyük rezerve sahip olan Göynük, Beypazarı bitümlü şeylleri bu gruptandır. Liptinit tipine bağlı olarak sınıflandırmaya Channel kömürü ve lamosite örnek olarak verilebilir. Channel kömürü kahverengiden siyaha değişen renktedir. Yapısında resinit, cutinite, sporinit ve suberinit türü liptinit esaslı maseraller içermektedir. Karasal

kalın damarlı bitkiler bu şeyl tipinin temel yapısını oluşturmaktadır. Lamosite ise açık kahverengiden koyu kahverengiye değişen renklerde olup lamalginit türü liptinit maserali içerirler. Deniz ve göl yosunları, planktonlar bu tipin temel kaynağı olarak belirtilmektedir [1- 5].

Bitümlü şeyl kerojeninin hidrojen zengin olmasından dolayı ısı işleme maruz kaldığında distile edilebilir sıvı ve gaz ürün verme oranı kömürden daha fazladır. Bu durum fosil yakıtın hidrojen içeriği ile bağlantılı olarak fosil yakıttan elde edilen uçucu ürünle de uyumludur [2- 5].

Bitümlü şeyle yeterli ısı uygulandığında kerojen; petrol, gaz ve karbon kalıntısına dönüşür [6]. Bitümlü şeylden şeyl yakıtı eldesi 500-520 °C arasında gerçekleşir. Bu aralıkta şeyl içeriğindeki mineraller bozunmaz. Ürün verimi ve kalitesine etki eden pek çok faktör bulunmaktadır. Önemli bir faktör bitümlü şeylin inorganik içeriği ile yağ veriminin geniş bir aralık içinde olmasıdır. Bitümlü şeylin ticari değeri olabilmesi için şeyl yakıtının verimi Fisher Assay metodu ile 25-50 g/t kaya aralığında olmalıdır [2, 7- 11].

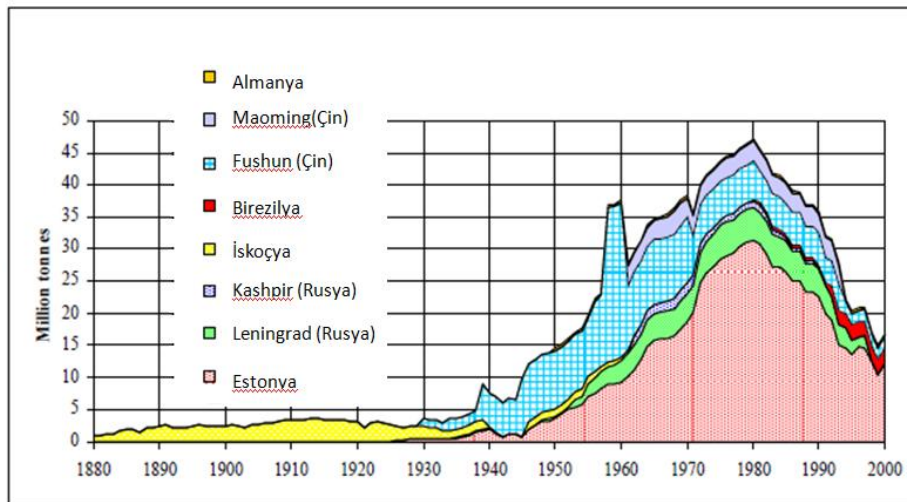
2.1.1. Bitümlü şeylin Dünya’da ve Türkiye’de rezervleri

Bitümlü şeyller, yeryüzünün çeşitli bölgelerinde yaygın olarak bulunmaktadır. Ancak bitümlü şeyl yatakları ile ilgili bilgiler genellikle arama sondajları ve analitik çalışmalar ile ortaya konulduğundan gerçek rezerv ve kalite konusunda farklı yaklaşımlar sergilenmektedir. Bitümlü şeyllerin bölgelere göre ve ülkemizdeki rezerv durumları ile 2008 yılındaki üretim miktarları Çizelge 2.1’de verilmiştir. Ayrıca Şekil 2.1’de yıllara göre bitümlü şeyl üretim miktarları görülmektedir [12].

Türkiye’de ise mevcut bitümlü şeylin toplam rezervleri, linyit rezervlerinden sonra ikinci sırayı almaktadır. Ülkemizde bitümlü şeyl etütleri MTA Enstitüsünün kurulmasıyla başlamış ve ilk yıllardaki çalışmalar bütün dünyada olduğu gibi sentetik petrol eldesi amacıyla sürdürülmüştür. Bu amaçla Beypazarı (Ankara), Seyitömer (Kütahya), Hatıldağ (Bolu), Himmetoğlu (Bolu), Mengen (Bolu), Ulukışla (Niğde), Bahçecik (Kocaeli), Burhaniye (Balıkesir), Beydili (Ankara), Dodurga (Çorum), Çeltek (Amasya) sahalarında etütler yapılmış, bu çalışmalar sonucunda ülkemizde 1,6 milyar ton (görünür+muhtemel) bitümlü şeyl rezervi belirlenmiştir [13-17].

Çizelge 2.1. Tahmini bitümlü şeyl rezervi (10^6 x ton) [12]

Bölge	Şeyl Rezervi (milyon varil)	2008 üretim miktarı varil/gün
Afrika	159 243	-
Güney Amerika Toplam	82 421	3,8
Brezilya	82 00	3,8
Kuzey Amerika Toplam	3 722 066	-
ABD	3 706 825	-
Asya Toplam	384 325	7,6
Çin	354 430	7,6
Türkiye	1 985	-
Avrupa Toplam	368 156	6,3
Estonya	16 286	6,3
Rusya	247 883	-
Okyanusya Toplam	31 748	-
Orta Doğu Toplam	38 172	-
Dünya Toplam	4 786 131	17,7



Şekil 2.1. Yıllara göre bitümlü şeyl kullanımı [12]

Ülkemizdeki bitümlü şeyl rezervlerinin genelinin ısı değeri 1000 kcal/kg civarında veya bunun biraz daha altındadır. Kül oranları yüksektir. Üretim yöntemi olarak, toplam rezervin küçük bir bölümü açık işletmeye, geri kalanı ise derinlerde olduğu için yeraltı işletmeciliğine uygundur ve rezervler linyit yataklarının üstünde olduğundan linyit çıkarılırken dekapaj olarak atılmaktadır [1, 13-15, 18,].

2.1.2. Bitümlü şeyllerin değerlendirilmesi

Bitümlü şeyl yanıcı özelliğinden dolayı binlerce yıldır yakıt olarak kullanılmaktadır. Orta Doğu'da Mezopotamya'da MÖ 3.000 yılında yol yapımında ve inşaat işlerinde dekoratif amaçlı yapı taşı olarak kullanılmıştır. 10. yüzyılda Arap fizikçi Masawaih al-Mardini tarafından bitümlü şeylden sentetik ham petrol üretimi için bazı yöntemler tanımlanmıştır [1, 3, 4].

Çizelge 2.2. Ülkemiz bitümlü şeyl rezervleri ve ortalama ısı değerleri

Saha	Rezerv (1000 ton)	Ortalama Isıl Değer (kcal/kg)
Çayırhan (Beypazarı, Ankara)	327.648	966
Seyitömer (Kütahya)	122.170	860
Hatıldağı (Göynük, Bolu)	359.959	774
Himmetoğlu (Göynük Bolu)	65.968	1.390
Ulukışla (Niğde)	130.000*	851
Mengen (Bolu)	50.000*	1.000
Bahçecik (İzmir)	42.000*	1.060
Burhaniye (Balıkesir)	15.600*	732
Beydili (Nallıhan, Ankara)	300.000*	800
Dodurga (Çorum)	138.000*	365
Çeltek (Amasya)	90.000*	541
TOPLAM	1.641.345	

*Muhtemel rezerv

Endüstriyel ölçekte bitümlü şeylden ilk şeyl petrolü üretimi, 1830'larda bitümlü şeylin ısı ile retortlanması sonucu kimyasal dekompozisyon (piroliz) ile gerçekleştirilmiştir. Dünyada bitümlü şeyl etütlerinin başlangıcı, Amerika'da ticari anlamda petrolün keşfedildiği 1859 yılından önceki yıllara dayanır. 1800'lü yıllarda maksimum düzeye ulaşan bitümlü şeyl çalışmaları, 1859 yılında ticari anlamda ham petrolün bulunmasıyla gerilemiştir. Daha sonra I. Dünya Savaşı yıllarında tekrar hız kazanan çalışmalar, keşfedilen petrol sahaları ile duraksamış; II. Dünya Savaşı yıllarında şeyl petrolü (sentetik petrol) bir kez daha dikkatleri üzerinde toplamış; ancak savaş sonrası petrol fiyatında istikrar döneminin başlamasıyla çalışmalar durmuştur. II. Dünya Savaşı yıllarında ülkemiz Mengen (Bolu) bitümlü şeyl sahasında Alman uzmanlar tarafından sentetik petrol eldesine yönelik çalışmalar yapılmıştır [1, 2].

Brezilya, Çin ve Estonya'da ticari ölçekte yıllardır şeyl petrolü üretimi yapılmaktadır. Estonya, bitümlü şeyl rezervlerinden en çok yararlanan ülke konumunda olup bitümlü şeyl çalışmalarına 1916 yılında başlamış ve yıllık üretim 1980'de 41 milyon tona ulaşmıştır. Kukersit adıyla literatürde yer alan bitümlü şeyllerden Estonya'da elektrik, gaz, sıvılaştırılmış hidrokarbon ve diğer kimyasal ürünlerin eldesinde yararlanılmaktadır. Günümüzde bitümlü şeyl, Estonya'nın en önemli enerji kaynağı olup ülkede kullanılan elektriğin % 92'si bitümlü şeyl ile çalışan iki termik santralden elde edilmekte ve 1 ton bitümlü şeylden 850 kWh elektrik enerjisi ve 125 kg şeyl petrolü üretimi gerçekleştirilmektedir. Sentetik petrol (şeyl petrolü) üretimi 4.400 varil/gün olarak yapılan Estonya'da küllerden yüksek kaliteli çimento hammaddesi olarak yararlanma dışında, değişik işlemlerden sonra gübre ve toprak güçlendirici/düzenleyici olarak da yararlanılmaktadır [1,2].

Kömürden sonra değerlendirilebilecek fosil kaynakların başında gelen bitümlü şeyllerin belli başlı değerlendirme imkânları üzerine yapılan araştırmalar ve son teknolojiler aşağıda özetlenmektedir.

Zenginleştirme

Bitümlü şeylden sentetik petrol üretimi teknik olarak uygulanabilir olmasına karşın ekonomikliği konusu halen tartışmalıdır. Zira bitümlü şeylin sadece % 10-15'lik kısmı enerjiye dönüştürülebilir niteliktedir [19].

Bu yüzden bitümlü şeylin zenginleştirilmesi önem kazanmaktadır. Bu amaçla yapılan çalışmaların önemli bir kısmı laboratuvar-pilot ölçeğinde çeşitli testler veya patent çalışmaları ile sınırlı kalmış, bugüne kadar herhangi bir endüstriyel uygulama belirtilmemiştir [3, 15, 20]. Ayırma ve zenginleştirme yöntemi olarak şu prosesler öne çıkmaktadır:

-Ağır ortam ayırma (yüzdürme-batırma)

-Flotasyon

-Aglomerasyon

Bitümlü şeyl içerisindeki organik içerikli partiküllerin mineralli kısımlardan ayrılması için çeşitli fiziksel ve kimyasal ayırma yöntemleri (gravite ayırma, flotasyon ve yağ aglomerasyonu gibi) önerilmiştir. Zenginleştirilmiş şeylden petrolün kazanımına alternatif olabilecek ve doğrudan pirolizle de rekabet edebilecek prosesin ekstraksiyon yöntemi olduğu araştırmacılar tarafından belirtilmiştir [21].

Sayıları çok sınırlı olsa da ülkemiz bitümlü şeylleri üzerinde de ön zenginleştirme çalışmaları yakın zamanda başlatılmış bulunmaktadır. Örneğin, Altun ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen Himmetoğlu (Bolu) bitümlü şeylleri üzerinde karakteristik belirleme ve flotasyonla zenginleştirme çalışmalarında bitümlü şeylin hidrofobik yapıya sahip olduğu ve bu yüzden yüzdürülmesinin son derece zor olduğu, bunun hümik yapısından kaynaklandığı belirtilmiştir. Bunun üzerine gerçekleştirilen ters flotasyonla mineral madde amino-asitle yüzdürülmüş ve kül içeriği % 34'ten % 23 seviyelerine düşürülmüştür. Yanabilir madde kazanma verimi ise % 83'e ulaşmıştır [10].

Yakma

Bitümlü şeyllerin yakılması tek başına olabileceği gibi kömürle birlikte de gerçekleştirilebilmektedir [19, 23].

Tek başına yakma: Bitümlü şeyllerin konvansiyonel sistemlerde yakılması pulverize sistemde yüksek sıcaklık sebebiyle oluşan korozyon, kirletici emisyonlar ile cüruf problemleri gibi bir takım problemler oluşturmaktadır. Bir diğer yakma yöntemi olan kabarcıklı (bubbling) akışkan yataklı sistemde ise kazan kapasitesinin sınırlı olması, ayrıca

uçucu küldeki yüksek karbon içeriği dolayısıyla düşük yanma verimi nedeniyle, dolaşım (sirkülasyonlu) akışkan yatak yakma sistemleri öne çıkmaktadır [65].

Kömürle birlikte yakma (Co-Combustion): Yüksek kükürtlü kömürlerin yakılması özellikle kükürt giderme işlemlerini de zorunlu kılmaktadır. Bu amaçla genellikle yakma sistemine kireç enjeksiyonu gerçekleştirilmektedir. Ancak, bu yöntem boylerde ısı kaybına neden olmakta ve ayrıca işletme maliyetlerini artırmaktadır. Bitümlü şeyl ise yüksek kalsiyum karbonat (CaCO_3) içeriği ile iyi bir kükürt giderici olarak değerlendirilebilmektedir. Bitümlü şeylin yanabilir nitelikteki en önemli bileşeni özellikle düşük sıcaklıklarda kolayca tutuşmayı sağlayan ve yanma işleminin ilk aşamasında kuvvetli yanan uçucu bileşenleridir. Bu yüzden özellikle düşük sıcaklık yakma proseslerinde çok daha etkili olmaktadır [19, 25, 23].

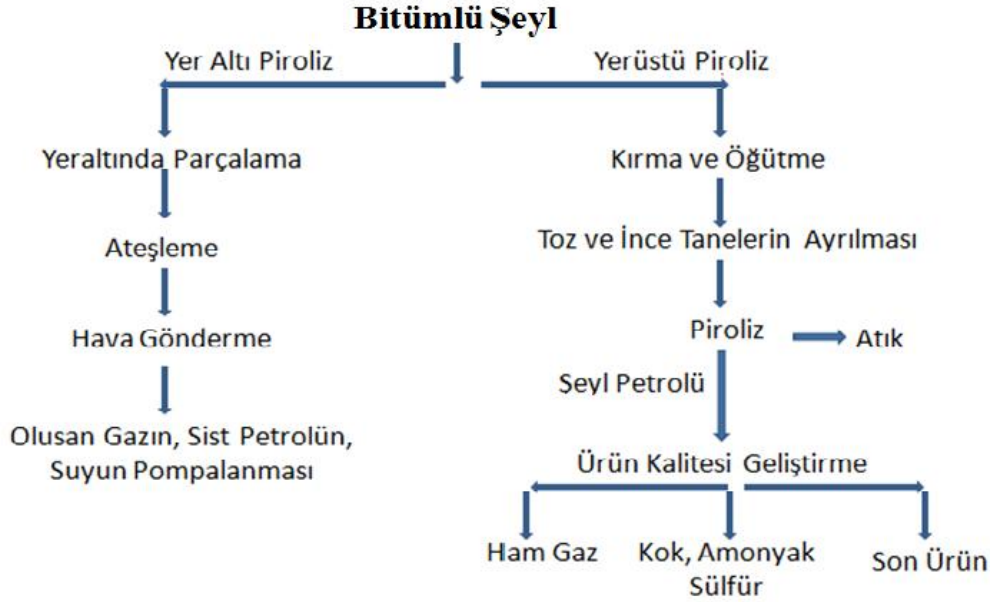
Ekstraksiyon

Piroliz işlemlerine alternatif olabilecek başka bir yöntem de ekstraksiyondur [9]. Bitümlü şeyllerde organik yapının değişik çözücü ortamında bozundurulması esasına dayanan bu yöntemde, çalışma şartlarına bağlı olarak değişik özellikte ve verimde şeyl petrolü üretilebilmektedir. Farklı çözücülerle yapılan ekstraksiyonda verim çok düşük olmaktadır. Yapıdaki organik kısmın çözünebilirliğini arttırmak için şeyldeki inorganik kısmın uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu işlem inorganik asitler ile mümkün olabilmektedir. Ancak bu durumda organik yapı zarar gördüğünden verim düşmektedir. Bu nedenle asit ile işleme sokmak yerine ekstraksiyon işlemini retort içinde yüksek sıcaklık ve basınçlarda gerçekleştirme çalışmaları yapılmış ve oldukça yüksek verimlere ulaşılmıştır. Bu konuda yapılan çalışmalar henüz araştırma ve pilot çalışma düzeyinde olup büyük çaplı üretimlerde henüz denenmemiştir [19, 26, 21].

Bitümlü şeylin pirolizi (retortlama)

Piroliz işlemi, bitümlü şeyllerin inert ortamda ısıl parçalanmaya uğratarak organik maddeler, gaz ve sıvı ürünler ile sabit karbon ve kül içeren katıya (kok) dönüştürülme işlemi olarak tanımlanabilir [3, 11, 15, 17, 19, 27, 28,].

Değişik çalışmalarda bu işleme “retortlama”, işlemin gerçekleştirildiği reaktöre de “retort” denilmektedir. Retortlama işlemi yeraltı (in-situ) ve yer üstünde(ex-situ) olmak üzere iki şekilde uygulanabilmektedir. Yer altı ve yer üstünde yapılan piroliz işleminin temel basamakları Şekil 2.2.’deki gibidir [19].



Şekil 2.2. Yer altı ve yer üstünde yapılan piroliz işleminin temel basamakları

Isıtma işlemi direkt veya endirekt yöntemlerle yapılabilir. Direkt ısıtma yönteminde gerekli ısı, bir yakıtın yakılması sonucu sağlanır. Endirekt ısıtma yönteminde ise elde edilen ısı öncelikle bitümlü şeylin bulunduğu reaktörün içindeki ısıtma malzemesini ısıtmak için kullanılır. Direkt veya endirekt ısıtmalı piroliz işlemi gazdan katıya veya katıdan katıya ısı aktarımı olacak şekilde yürütülebilmektedir. Gazdan katıya direkt ısı aktarımlı piroliz işleminde retorta besleme bitümlü şeyle birlikte yakıtla yapılır. Piroliz sonucunda şeyl petrolü ve düşük kalorili gaz elde edilirken retort bünyesinde katı tortu kalmaktadır. Gazdan katıya direkt olmayan ısı aktarımlı piroliz işleminde besleme ısının aktarıldığı sıcak gazlarla yapılır. Bu ısıtma gazları piroliz sonucunda oluşan orta kalorili gaz ürünlerden ayrılıp tekrar kullanılabilirler. Katıdan katıya endirekt ısı aktarımlı piroliz işleminde besleme, ısının aktarıldığı sıcak katı maddelerle yapılır. Bu işlem sonucunda da ürün olarak orta kalorili gaz elde edilmektedir [6, 19].

Yer altında ve yer üstünde yapılan piroliz işlemleri karşılaştırıldığında, yer üstü pirolizi sonucu oluşan ve çevre sorunu yaratan katı bakiyenin yer altı pirolizinde olmamasıdır. Bu yöntemin böyle bir avantajına karşılık bitümlü şeylin az geçirgen, gözeneksiz bir yapıya sahip olması dolayısıyla önce parçalanarak gözenekli hale getirilmesi gerekir. Bu da bu

yöntemin işletme maliyetini yükseltmektedir. Ayrıca gaz akısının kontrol edilme güçlüğü ise diğer bir dezavantajdır. Bu güçlük, ürün veriminin düşmesine neden olmaktadır [19].

Isıtma hızına bağlı olarak hızlı ve yavaş piroliz prosesleri uygulanmaktadır. Hızlı piroliz daha yüksek verimde hidrokarbonların eldesinde kullanılan bir yöntemdir. Hızlı pirolizde, piroliz ürünlerinin kömür partikülünde kalma zamanı kısaldığı için ikincil tepkimelerin oluşumu azalacağından uçucu ürün ve katran verimi yavaş pirolize göre çok daha fazla olmaktadır. Yavaş piroliz ise kok üretiminde kullanılmaktadır. Çünkü oluşan ürünlerin piroliz ortamında kalma süresinin uzundur ve bu birincil ürünler ortamı terk edemeden ikincil kreaking ve polimerizasyon tepkimeleri vermektedirler. Sonuç olarak kok verimi artmakta, katran verimi azalmaktadır [29].

Kömür türünün pirolize etkisi kısmen yapısındaki maseral grupların, aynı zamanda hidrojen ve oksijen miktarına bağlıdır. Maserale gruplarından eksinitlerin katran verimine etkisi vitrinit ve inertinitlere göre daha fazladır. Eksinitlerin katran verimine etkisi % 40-50 iken vitrinitlerin % 11-14, inertinitlerin ise % 0-4 arasında değişmektedir. Hidrojen ve oksijen içerikleri ise sıvı ürün oluşturma eğilimini artırmaktadır [29, 30].

Kömürün yapısındaki büyük molekülü birimler bakımından benzerlik gösterdiği polimerlerin pirolizinde oluşan sıvı, gaz, katı ürün verimi ve bileşimi kullanılan polimerin türüne göre değişmektedir. Piroliz mekanizması kömürünkine benzemektedir. Bazı araştırmacılara göre hidrokarbon piroliz mekanizmaları genellikle ters (geri) tepkimeler içerir. Bu reaksiyon aileleri kimyasal bağ yapmak ve kırmak için fırsatlar yaratır ve sonuç olarak termal hidrokarbon kimyası büyük moleküllerin küçük olanlara indirgenmesini içerebilir; ama aynı zamanda moleküler büyüme ve ağır molekül üretimini de içerebilir. Bu ana reaksiyon zincirleme devam eder [29, 31].

Kömürün pirolizi benzen, toluen, ksilen ve hafif olefinler gibi kimyasal maddelerin üretilmesinde iyi bir metottur. Ama bu ürünlerin verimi kömürdeki düşük karbon oranı yüzünden sınırlıdır. Kömür pirolizinden elde edilen sıvı ürünleri artırmak için kırılma reaksiyonları sırasındaki radikal üretiminin blokesi artırılmalıdır. Aynı zamanda artık kok oluşumunu artıran çapraz bağ reaksiyonları azaltılmalıdır. Bu yüzden kömüre diğer kaynaklardan hidrojen desteği yüklemesi yapmak gerekir. Bu yollardan biri de bunu

hidrokarbonlardan, özellikle atık hidrokarbonlardan sağlamaktır. Kömür ve hidrokarbon atıklarının beraber işlenmesi sırasındaki hidrojen transfer tepkimeleri üzerine geniş çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar ortak bir noktada birleşmektedir; kömür ve atıklar, reaksiyonun başlatıcısı ve inhibitörü olarak görev alan hidrojen ve diğer radikalleri verme ve alma işlevi görmektedir. Kömür genellikle işlemin başlatıcısı olarak görev alır ve atığın indirgenmesini kolaylaştırır. Daha sonra atık kömürün indirgenmesini sağlayan araçları oluşturur. Hidrojence zengin bileşiklerden hidrokarbonlar bu tip proseslerde genellikle hidrojen vericileri gibi davranırlar. Bu tepkimeleri kontrol eden ana faktörler her bileşenin karışımdaki konsantrasyonu ve oluşan radikallerle ilişki derecesidir [29].

Dünyada ve ülkemizde petrol ve doğal gaz kaynakları sınırlı olması, petrol fiyatlarındaki artış, özellikle nüfus artışı ve sanayileşmeye bağlı olarak enerji talebindeki hızlı artış, bitümlü şeylin özellikleri itibariyle ham petrol ile kömür arasında yer alması ve ayrıca linyitten sonra ülkemizdeki en büyük fosil yakıt kaynağı olması bitümlü şeylerle ilgili dünyada ve ülkemizde pek çok çalışma yapılmasına neden olmuştur. Bu çalışmalar Çizelge 2.3'te özetlenmiştir.

2.2. Plastikler

Plastikler, petrol ve doğal gaz gibi doğal kaynaklardan elde edilen hidrokarbonlar kullanılarak üretilmektedir. Monomerlerin kimyasal bağlarla polimere dönüşmesi, plastik üretiminin teknik olarak ifadesidir. Polimer molekülün yapısı ve büyüklüğü o plastiğin özelliklerini belirlemektedir. Plastik sanayisinin temel girdilerini;

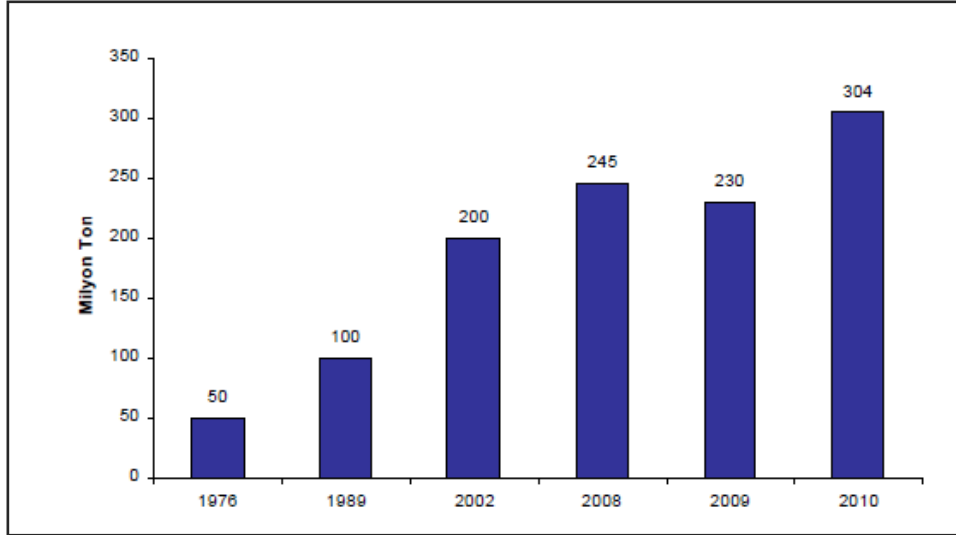
- Termoplastikler,
- Termoset plastikler ve
- Katkı maddeleri oluşturmaktadır.

Plastikler tüm dünyada cam, metal, kauçuk, ağaç, inorganik maddeler gibi malzemelerin yerine alternatif malzeme olarak veya bu malzemelerle birlikte kullanılan, geleceğin vazgeçilmez malzemesidir. Plastikler gelişen teknolojiye paralel olarak her gün yeni uygulamalara imkan sağlamaktadır. Gerek ekonomik gerekse kolay uygulanabilir olması, plastiğin diğer maddelere göre tüketimini hızla artırmakta ve plastik tüketiminin fazlalığı,

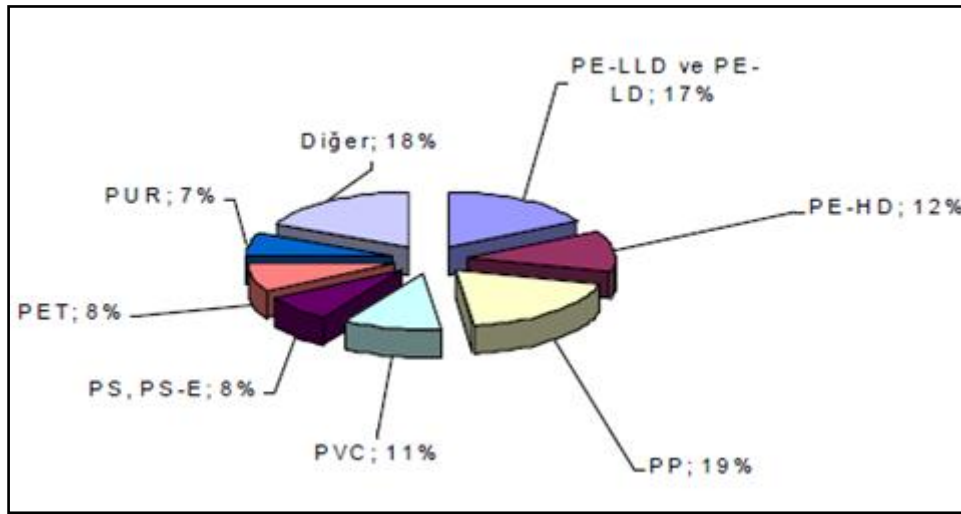
Çizelge 2.3. Bitümlü şeylin pirolizine ait araştırma özetleri

Araştırmacı	Kullanılan malzeme	İşlem türü	Reaksiyon Koşulları	Sonuç
DOĞAN ve UYSAL [10].	Beypazarı, Seyitömer ve Himmetoğlu Bitümlü Şeyleri	TGA	3 farklı parçacık büyüklüğü 12 L/h He 300-973 K sıcaklık aralığı izotermal olmayan 20 K/ dakika ısıtma hızı	Parçacık boyutunun dönüşüme belirgin etkisi yok. Himmetoğlu bitümlü şeyli daha iyi En uygun son sıcaklık 400-550 °C aralığında Reaksiyon kinetiği birinci derece
DOĞAN ve UYSAL [15].	Beypazarı, Seyitömer ve Himmetoğlu Bitümlü Şeyleri	Laboratuvar ölçekli piroliz Standart piroliz	Sabit ve akışkan yatak	550°C ' de optimum bozunma Himmetoğlu Bitümlü Şeylinin yağ verimi daha yüksek
OLUKÇU at al., [27].	Beypazarı bitümlü şeylinin	Piroliz	Klasik sabit yatak serbest düşmeli reaktörde	Serbest düşmeli piroliz max. dönüşüm 873 K %61 Klasik piroliz max. dönüşüm 773 K 'de % 50,5 Klasik pirolizde reaksiyon süresi daha uzun Polimerizasyon reaksiyonları baskın Serbest düşmeli pirolizde kırılma reaksiyonları daha fazla
BALLİCE, L., [32].	HNO ₃ , HF ve HCl ile deminarilize edilmiş Göynük bitümlü şeyli	Piroliz	Sabit yatak	HF ile silikat bileşiklerinin uzaklaştırılması uçucu hidrokarbon oluşumunda artışa neden olmuştur.
APAK ve arkadaşları [33].	Göynük bitümlü şeyli ve Avgamasya asfaltiti	Birlikte Piroliz Vakum distilasyon Nitrik asitle karbonlaştırma	Sabit yatak 550°C sıcaklıkta	Piroliz yağındaki katrandan karbon lifi elde edilmiştir.
Wang ve arkadaşları [34].	Dachengzi- Çin BŞ	Düşük sıcaklık pirolizi FTIR Distilasyon	Sabit yatak 430 °C 6, 20, 40, 60 dk bekleme süresi	40 dk optimum bekleme Bekleme süresi arttık.a H/C,S ve O içeriği azalmış, N içeriği artmıştır.

ülkelerin gelişmişliğinin göstergelerinden biri olarak değerlendirilmektedir. Şekil 2.3'te yıllara göre global ölçekte plastik üretim verileri görülmektedir [35-37].



Şekil 2.3. Global plastik üretimi [36, 37]



Şekil 2.4. Global plastik resin talepleri (tiplerine göre, % pay) [36, 37]

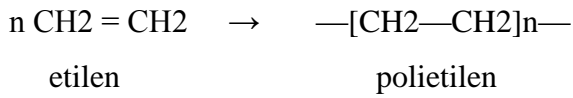
2.2.1. Bazı plastiklerin genel özellikleri

Plastikler, üretiminde kullanılan polimer tipine bağlı olarak çeşitli şekillerde adlandırılırlar. Yaygın olarak kullanılan bazı plastik türleri: Polietilen (PE), Polipropilen (PP), Polistiren (PS), Polietilen tereftalat (PET), Polyamid (PA), Polyester, Polivinil Klorid (PVC), Poliüretan olarak sıralanabilir. Şekil 2.4.'te 2010 yılına ait global plastik resin talepleri görülmektedir [36, 37]. PE ve PP en büyük paya sahiptir.

Polietilen

Etilen momerinin farklı polimerizasyonu, değişik dallanma durumları sonucu alçak yoğunluklu, yüksek yoğunluklu, lineer, orta yoğunluklu polietilen olarak sınıflandırılır. Lineer alçak yoğunluklu polietilende dallanma yok denecek kadar az, yüksek yoğunlukluda biraz fazla, orta yoğunluklu polietilende ise daha fazladır. Alçak yoğunluklu polietilende ise dallanma maksimum düzeydedir [29,38]. YYPE suya ve inorganik tuzların sudaki çözeltilerine, seyreltik asit ve konsantre alkali çözeltilere dayanıklıdır. İşleme kolaylığı, kimyasal dayanımı, berraklık ve geçirmezlik özelliklerinden dolayı geniş kullanım alanına sahiptir.

Etilenin sentez tepkimesi en genel ve kısa haliyle aşağıdaki gibi gösterilir.



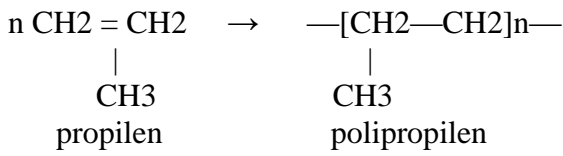
Günümüzde en çok kullanılan plastikler arasında yer alan PE; sağlamlığı, asit ve baz çözücülerine karşı dayanıklılığı, dielektrik özelliklerinin üstünlüğü, çevre şartlarına dayanıklı oluşu ve kolay işlenebilmesi gibi özelliklerinden dolayı oldukça çeşitli kullanım alanı bulmaktadır. Sera örtüleri, inşaat, çöp ve gübre torbaları, endüstriyel film, ambalaj filmi, enjeksiyon ürünleri, kablo ve elektronik eşya yalıtımı, boru, mutfak eşyaları, çocuk oyuncakları, su tankları, vidalı kapakların yapımında; sulama boruları, varil, şişe, bidon üretiminde ve metal ve yüzey kaplamalarında kullanılmaktadırlar [14, 29, 35, 37, 38].

Polipropilen

Polipropilen, yarı şeffaf beyaz katı bir maddedir. Ağaç, metal gibi malzemeler yerine kullanılabilen, lif haline getirilebilen, ucuz ve kaliteli bir mühendislik plastiğidir. Kristal yapılı, 0,902 ile 0,910 g/cm³ yoğunluklu bu polimer, termoplastiklerin en hafiflerinden biridir. Erime noktası 175°C'dir [29,39]. Polipropilen, polar olmaması nedeniyle yüksek dielektrik katsayısına ve ısı izolasyon özelliğine sahiptir. Düşük su absorpsiyonu ve geçirgenliği vardır. Derişik sülfürik asit, nitrik asit, potasyum bikromat, kerosen ve karbon tetraklorür hariç diğer tüm kimyasallara karşı oldukça dayanıklıdır. Ancak molekül

yapısındaki tersiyer karbon atomu nedeniyle güneş ışığına karşı dayanıksız bir malzemedir [29, 38].

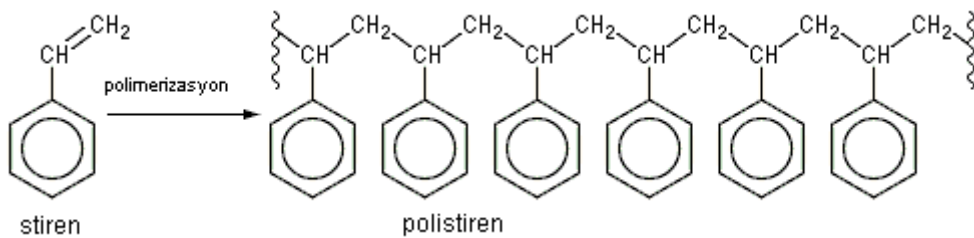
Yüksek saflıktaki propilen (% 99,9) gazının basınç altında, Ziegler-Natta katalizörleri yardımıyla radikalik olarak polimerleşmesiyle elde edilir. Gerekli olan propilen gazı alkilat benzininin rafinasyonundan sağlanır [22]. Polimerizasyon sonucunda elde edilen PP bünyesinde ortalama % 93 civarında izotaktik (kristal) polimer, % 5,4 civarında sindiyotaktik polimer ve % 1,5 civarında ataktik (amorft) polimer içerir [39].



Film, otomobil parçaları, sıhhi tesisat borularında, metal boruların astarlanmasında; banyo küveti, kova, pil ve akü kutuları yapımında; giyecek, yiyecek ve sigara gibi birçok maddenin ambalajlanmasında; sentetik elyaf ve dokuma sanayinde; halıcılık ve döşemelik sanayinde, kumaş ve giyim eşyası üretiminde kullanılmaktadır [29, 35, 37, 38].

Polistiren

Çok yaygın olarak kullanılan bir plastik türüdür. Kolay işlenmesi ve ucuzluğu sayesinde kağıt, tahta ve metallerin yerini almıştır. Genel amaçlı kullanılan kristal polistiren, saf halde renksiz, saydam ve sağlam bir malzemedir. Ancak UV ışığına, bazı kimyasal maddelere ve yiyeceklere karşı dayanıklılığı azdır. Yüksek izolasyon özelliğine sahiptir. Esterlerde çözünürken su, alkol ve asetonda çözünmez. Nem absorpsiyonu düşüktür, azot, oksijen, su buharı gibi pek çok gazı kolaylıkla geçirir [29,39]. Özgül ağırlığı 1,04 - 1,09 g/cm³'dür. Stirenin polimerizasyonu ile elde edilir.



Şekil 2.5. Polistrenin yapısı

Mantar ve bakterilere, seyreltik asitlere, tuz çözeltilisine ve bazlara karşı dayanıklıdır. Bu nedenle yiyecek ve içeceklerin paketlenmesinde oldukça yaygın kullanılmaktadır. Üstün elektriksel özelliklerinden dolayı izolasyon malzemesi olarak kullanılır. Bununla birlikte film, levha yapımı, çeşitli kaplar, et ve yumurta kutuları, şişe kapakları, şeker ve çikolata kapları, kağıt ve kumaş kaplamaları, köpüklü izolasyon levhaları yapımı, aydınlatma malzemesi, buzdolabı, çamaşır makinesi parçaları, batarya kutuları, radyo televizyon kasaları, oyuncak, kozmetik kutuları, teyp makaraları, televizyon ve radyo bobinleri ve ambalaj köpükleri imalinde, duvar kaplamalarında kullanılmaktadır [6, 35, 38, 39].

2.2.2. Plastik atıkların geri kazanım yöntemleri

Pek çok amaç için kullanılabilmesi, uzun ömürlü olmaları, çeşitli kimyasallara ve suya karşı dayanıklı olmaları, hafif olmaları, seri ve kolay üretilebilir olmaları, nem tutmamaları, katı veya esnek bir yapıya sahip olabilmeleri, elektrik iletkenliklerinin hiç olmaması, ısı iletkenliklerinin çok düşük seviyede olması, kolay şekillendirilebilir ve renklendirilebilir olmaları ve ayrıca ucuz olmaları gibi birçok özelliğe sahip olmalarından dolayı gün geçtikçe plastik tüketiminin sürekli artışı söz konusudur [6, 35, 29, 40].

Kullanım alanlarıyla birlikte tüketim miktarları da aynı hızla artan plastikler beraberlerinde atık plastik problemini getirmişlerdir. Plastiklerin bozunma sıcaklarının yüksek olması, ultra-viole ışınlarına dayanıklı olmaları, tabiattaki bazı biyolojik olaylara karşı dayanıklı olmaları yıllar boyunca değişmeden kalmalarını sağlar. Ayrıca yeniden kullanım oranları da çok düşüktür. Plastik atıklar bir çevre sorunu olarak günümüz insanının karşısında durmaktadır.

Plastik atıklar genel olarak proses atıkları ve kullanım sonrası atıklar olarak sınıflandırılırlar. Fabrikalarda, plastik ve plastik malzemelerinin üretimi esnasında veya sonrasında ortaya çıkan atıklar proses atıklarıdır. Genellikle bu atıklar temizdirler. Evsel atıklar, ambalaj atıklar, zirai atıklar, otomotiv atıklar, inşaat atıklar, elektrik ve elektronik atıklar içerisindeki plastik atıklarda kullanım sonrası atıkları teşkil eder. Bu atıkların ayrıştırılması ve temizlenmesi gerekir.

Plastiklerin kullanımları sonrasında atık olarak yarattığı çevresel etkinin yanı sıra, üretimleri sırasında da hammadde ve enerji kaynağı olarak fosil yakıtları kullanmaları doğal kaynak tüketimi açısından da önemlidir.

Atık plastiklerin geri kazanımları sayesinde üretimlerinde hammadde ve enerji kaynağı olarak kullanılan yenilemez fosil yakıtların tüketiminde, toprağa gömülen katı atık miktarında ve CO₂, NO_x ve SO₂ emisyonlarının salınımındaki azalma ile avantaj sağlanacaktır.

Atık plastiklerin geri kazanımı başlıca üç başlıkta toplanabilir [6]. Bunlar:

- Mekanik geri kazanım
- Enerji olarak geri kazanım
- Hammaddesel geri kazanım

Mekanik geri kazanım

Bu yöntemde atık plastiklerden elde edilen ürünlerin orijinal plastiklerden üretilen benzer ürünler olması amaçlanır. Elde edilen plastik malzeme atık malzemeden farklı kullanım alanı olan bir malzemedir (örneğin atık plastik şişeden plastik poşet üretimi gibi) ve saf polimerden üretilene göre daha düşük kalitededir. Genellikle temiz ve aynı cins plastik atık olması gerekir. Mekaniksel geri kazanım, atıkları temizleme, mekanik işlemlerle boyutlarını ufaltma, katkı maddesi ilavesi (ve bazı formülasyonlar için orijinal plastiklerle karıştırma) ile yeniden işleme basamaklarını içerir. Mekanik kazanımda, kirli ve karışık atıkların işlenememesi önemli bir dezavantajdır [6, 40].

Enerji olarak geri kazanım

Atık geri kazanımında en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Plastik atıklar, diğer katı atıklarla beraber bir yanma tesisinde yakılarak enerji üretimi sağlanır. Bu yöntemin en önemli avantajı sınıflandırma ve temizleme işlemi gerektirmemesidir. Ancak atıkların yakılması sonucu zehirli gazlar çevreye salınmaktadır. İnsan sağlığına zararlı olduğu düşüncesiyle çevre konusuyla ilgili olan sivil toplum kuruluşlarının baskısı ve yeni kanunlardaki yerine getirilmesi istenilen yükümlülükler, plastik atık maddelerinin

yakılarak geri kazanımını zorlaştırmakta ve tercih edilen bir yöntem olmaktan uzaklaşmaktadır [6, 40].

Hammaddesel geri kazanım

Bu yöntemde, karışık plastikler termal ve/veya kimyasal işlemden geçirilerek yakıt veya çeşitli kimyasal hammaddelere dönüştürülür. Genel olarak gazlaştırma, hidrojenasyon, piroliz ve yüksek fırında indirgeme reaksiyonlarından herhangi biriyle geri kazanım gerçekleştirilir. Geri kazanımla katı, sıvı veya gaz ürünler elde edilmektedir. Diğer geri kazanım yöntemlerine göre minimum çevresel etkiye sahip olduğundan üzerinde en fazla çalışılan yöntemdir [6, 40].

2.2.3. Plastiklerin pirolizi

Plastik atıkların oksijensiz ortamda yüksek sıcaklıklarda (500 °C-900 °C) moleküllerin ısı olarak parçalanıp katı, sıvı ve gaz gibi ürünlere dönüştürülmesi işlemidir. Plastik karışımların geri dönüşümüne izin vermesi, yıkanmamış kirli plastiklerin ek işlem gerektirmeden kullanılabilmesi, çoklu bileşenli, katmanlı ambalaj plastiklerinin geri dönüşümüne olanak sağlaması ve diğer geri kazanım yöntemlerine göre minimum çevresel etkiye sahip olduğundan üzerinde en fazla çalışılan yöntemdir [6, 35, 39-44]. Bu çalışmalardan bazılarının özetleri Çizelge 2.4.'te verilmiştir.

2.3. Birlikte Piroliz (Eşpiroliz - Kopyroliz)

Tek başlarına piroliz işlemine tabi tutulabilen maddeler belirli oranlarda birbirleri ile karıştırılarak da piroliz edilebilirler. Bu şekilde kıymetli ürünler elde edebilmek için iki farklı maddenin karıştırılması ile gerçekleştirilen piroliz işlemine birlikte piroliz, eş piroliz, ortak piroliz veya kopyroliz (copyrolysis) denilmektedir [14, 46]. Birlikte piroliz işlemlerinde farklı hammadde kaynakları değerlendirilme imkanı bulurken, piroliz edilen ürünlerin birbirlerini etkilemesi sonucu kıymetli ürün verimi çok yüksek değerlere çıkabilmektedir. Birlikte piroliz işlemlerinde kullanılan hammaddelerin birbirleri üzerindeki etkisi sinerjik etki olarak tanımlanmaktadır. Sinerjik etki yaygın kullanımda, iki farklı bileşenin bir olay üzerindeki etkisinin bileşenlerin tek başlarına yaptıkları etkiden

fazla olması anlamını taşır. Birlikte piroliz işleminde sinerjik etki ise kullanılan farklı maddelerin ürün bileşimi ve ürün verimi, bu maddelerin yalnız başına kullanıldıklarından farklı olması demektir. Bir birlikte piroliz işleminde sinerjik etki sadece ürün verimi ya da ürün bileşimi üzerinde görülebileceği gibi her ikisi üzerinde de görülebilmektedir. Bu etkinin göz ardı edildiği durumlar olsa dahi birlikte piroliz işlemi iki farklı kaynağın değerlendirilebilmesine olanak sağladığı için her durumda çok avantajlı bir yoldur [6, 14].

Kömürün sıvılaştırılmasıyla petrol ve doğalgazdan elde edilen yakıt ve kimyasal maddelerin üretimi mümkündür. Petrolden üretilen ürünlerin H/C oranları kömür ürünlerine oranla daha yüksektir. Bu amaçla kömürün sıvı yakıt ve kimyasal madde üretiminde ortama hidrojen katılması ya da karbon atomları uzaklaştırılmasıyla H/C oranı yükseltilebilir. Kömürleşme derecesi düşük olan kömürlerin H/C oranları daha düşük olmaktadır ve bu sayede daha kolay sıvılaşılmaktadırlar.

Kömürün sıvılaştırma proseslerinde, ortama hidrojen ilavesi pahalı bir yöntemdir. Fakat hidrojenin farklı kaynaklardan sağlanması; örneğin atık plastik ya da karışımlarının, lignoselülozik ve biyokütlesel maddelerin, atık yağlama yağlarının ilavesi, prosesi daha ekonomik hale getirmektedir [29, 47-49].

Bitümlü şeylerle plastiklerin birlikte pirolizi ile ilgili yapılan bazı çalışmalara ait özetler Çizelge 2.5'te verilmiştir.

Çizelge 2.4. Plastiklerin pirolizine ait araştırma özetleri

Araştırmacı	Kullanılan malzeme	DeneySEL Çalışma	Reaksiyon Koşulları	Sonuç
LOPEZ-URIONABARRENECHEA ve arkadaşları [50].	İşlenmemiş ve atık PP PS PE PET PVC	Aşamalı katalitik piroliz	3.5 dm ³ yarı kesikli reaktör ZSM-5 zeolite katalizörlüğünde 440 °C Gaz ürün GC Sıvı ürün GC-MS	Atık plastik karışımlarının katalitik pirolizi alternatif bir geri dönüşüm yöntemi olarak değerlendirilmelidir. ZSM-5 zeolite, daha hafif ve daha aromatik sıvı ürün için verimli bir katalizördür.

Çizelge 2.4. (Devam) Plastiklerin pirolizine ait araştırma özetleri

Araştırmacı	Kullanılan malzeme	DeneySEL Çalışma	Reaksiyon Koşulları	Sonuç
KAYACAN ve DOĞAN [51].	Ham ve atık olarak tek tek ve ikili, üçlü karışımları, YYPE AYPE	TGA	5 - 50 K/dakika ısıtma hızı Azot atmosferinde 900 °C kadar sıcaklık	Isıtma hızı arttığında plastik numunelerin bozunma sıcaklığı da artar. YYPE ve AYPE izotermal olmayan şartlar altında bozunma kinetiği birinci dereceden olduğu doğrulanmıştır.
KAYACAN ve DOĞAN [52].	İşlenmemiş ve kentsel atık olarak tek tek ve ikili, üçlü karışımları, YYPE AYPE	Piroliz	Sabit yatak İzotermal olmayan İnert azot ortamında 20 K/dakika ısıtma hızı 293-823 K Sıvı ürün FTIR, NMR	Sıvı ürün verimi yüksek Geri kazanım için uygun bir yöntem Sıvı ürünü çok miktarda alifatik hidrojen içermekte FTIR ve NMR analizlerinden alifatik/aromatik yapı oranı 10-18 aralığında
ADRADOS ve arkadaşları, [53].	Temsili kentsel plastik atık karışımı Gerçek kentsel plastik atık	Red mug katalizör piroliz	Sabit yatak 20°C/dak. ısıtma hızı Azot ortamı Gaz ürün GC- MS Sıvı ürün elementel analiz cihazı	Gerçek karışımında gaz ve katı ürün fazla, sıvı ürün az Temsili ve gerçek karışımın piroliz ürün bileşenleri belirgin şekilde farklı
GEZGİNCİ, [54].	YYPE AYPE PP PS	Katalizörlü ve katalizörsüz piroliz	Azot atmosferinde 430°C de Sabit yatak Sıvı ürünler GC-MS	YYPE ve AYPE'nin pirolizinde katalizör kullanımı sıvı ürün verimini artış gözlenmiştir. PP ve PS pirolizinde katalizörün fazla bir etkisi gözlenmemiştir.

Çizelge 2.5. Bitümlü şeyler ile plastiklerin birlikte pirolizine ait araştırma özetleri

Araştırmacı	Kullanılan malzeme	Deneysel Çalışma	Reaksiyon Koşulları	Sonuç
KAYACAN,DOĞAN ve UYSAL [7].	YYPE'nin ile Bolu-Himmetoğlu bitümlü şeyli	Birlikte piroliz	İnert azot ortamında 550°C Sabit yatak Gaz ürün GC analiz Sıvı ürün FTIR analiz	Alifatik hidrokarbonlar ve düşük molekül ağırlıklı C1-C6 hidrokarbonlar sıvı piroliz ürünlerinde gözlenmiştir. Metan ve 2-metil propan gaz ürünlerde en büyük paya sahiptir.
DEĞİRMENCİ, [55].	Göynük bitümlü şeyli ile PS	Birlikte piroliz	Termogravimetrik analiz	PS ilavesi bitümlü şeylerdeki organik maddelerin bozunmasını hızlandırmıştır. PS arttıkça maksimum bozunmanın arttığı, maksimum bozunma sıcaklığının ise azaldığı gözlenmiştir.
GERSTEN ve arkadaşları, [56].	İsrail bitümlü şeyli ile PP	Birlikte piroliz	Termogravimetrik analiz	Proses karakteristiğinin ısıtma hızına bağlı Karışımdaki bitümlü şeylin bozunmasında PP bir katalizör gibi davranmakta
BOZOĞLU ve arkadaşları, [89].	Göynük bitümlü şeyli ile işlenmemiş AYPE	Birlikte piroliz Katranın fiziksel aktivasyon işlemleri ile aktif karbon üretimi	Sabit yatak 5°C/dakika ısıtma hızı Atmosferik basınç Gaz ürün GC Sıvı ürün elementel analiz cihazı	Katran polar bileşiklerce zengin iken karışımdan elde edilen katranın alifatik ve aromatik bileşiklerce zengin, Karışım pirolizinden elde edilen katranın yakıt olarak kullanılabilme özelliğine sahip Gaz ürün piroliz sisteminin ısıtılması için yakıt olarak kullanılabilcek özelliktedir.

Çizelge 2.5. (Devam) Bitümlü şeyler ile plastiklerin birlikte pirolizi araştırma özetleri

Araştırmacı	Kullanılan malzeme	Deneysel Çalışma	Reaksiyon Koşulları	Sonuç
BALLİCE ve arkadaşları [57].	Göynük ve Beypazarı bitümlü şeyleri ile işlenmemiş AYPE	Birlikte piroliz	Sabit yatak 20 °C/dakika ısıtma hızı İnert argon ortamında Çeşitli sıcaklıklar için Gaz ürün GC	AYPE miktarı arttıkça uçucu hidrokarbonlara dönüşüm düşük, kok miktarı yüksek bulunmuştur.
JOHANNES ve arkadaşları [58].	Estonya bitümlü şeyleri ile ananas talaşı	Birlikte piroliz	otoklav 360, 380 ve 400 0C düşük sıcaklık pirolizi 2,3 ve 4 saat bekleme süresi Sıvı ürün hekzan, benzen ve tetrahidrofurana ekstraksiyonu.	Sinerjik etki incelenmiş Gaz ürün için tüm çalışma şartlarında pozitif sinerjik etki

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

Çalışmada, ülkemizin önemli BŞ rezervine sahip, yüzeysel bir kaynak olduğundan kolay çıkarılabilen, Türkiye BŞ'lerinin karakteristik özelliklerini taşıyan Kütahya-Seyitömer BŞ'i öğütülerek 2-3 mm boyutlarına getirildikten sonra kullanılmıştır. Pirolizde kullanılan PP, PS ve YYPE türü plastikler evsel ambalaj atıklar içerisinde seçilmiş, yıkanmış ve boyutlandırılmıştır.

Yapılan çalışmada, temin edilen bitümlü şeyler öncelikle kırılmış ve öğütülmüştür. İlk olarak, bitümlü şeylin özelliklerini belirlemek için kaba analizleri yapılmıştır.

İkinci olarak, boyutlandırılan bitümlü şeyl numuneleri, standart test yöntemi olan Fisher Assay deneyleri yapılmıştır. Fisher Assay testleri TS 729 ISO 647 (Kahverengi Kömürler ve Linyitler-Damıtma ile Katran, Su, Gaz ve Kok Verimlerinin Tayini) standardına göre retortlama işlemine tabi tutulmuştur. Bu testlerden elde edilen sonuçlar ile laboratuvar ölçekli sabit yatak retortlama sisteminden alınan sonuçlar karşılaştırılmıştır [59].

Üçüncü olarak, laboratuvar ölçekli sabit yatak retortlama sisteminde yapılan birinci kısım deneylerde atık PP, PS, HDPE ve bitümlü şeyl örnekleri tek başına retortlama (piroliz) işleminden geçirilmiştir. İkinci kısım deneylerde ise ağırlıkça % 25, % 50 ve % 75 oranlarındaki atık plastikler (PP, PS ve YYPE) ile bitümlü şeyl karıştırılarak birlikte piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Plastik atıklarla bitümlü şeyllerin birlikte pirolizi sonucunda sıvı ürün için oluşan sinerjik etki incelenmiştir.

Optimum şartlarda piroliz işleminden elde edilen sıvı ürününün karakterizasyonun belirlenmesi amacıyla ASTM distilasyon, parlama noktası, akma noktası, ısı değeri, kükürt miktarı, Fourier Transform İnfrared Spektrometre (FTIR) analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar alt başlıklarda ayrıntılı olarak özetlenmektedir.

3.1. Bitümlü Şeyl Kaba Analizleri

Kütahya-Seyitömer BŞ'nin özelliklerini belirlemek için alt başlıklarda ayrıntısı verilen kaba analizler Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Temel İşlemler Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

Nem tayini

TS ISO 5068-1(Kahverengi kömürler ve linyitler - Rutubet muhtevasının tayini - bölüm 1: Toplam rutubet için dolaylı gravimetrik yöntem) numaralı standarda göre gerçekleştirilen analizde, geniş ve temiz bir kap alınır ve tartılarak boş ağırlığı belirlenir (m_1 , g). Boş ağırlığı belirlenen kabın içine, 2-3 mm boyut aralığına getirilen numuneden yaklaşık 100 g konulur (m_2 , g). Kabın içine konulan kömür numunesi ince tabaka halinde yayılır. Numune 24 saat boyunca açık havada bekletilir. 24 saatin sonunda, numune ve kap birlikte tartılarak ağırlığı belirlenir (m_3 , g) ve numune desikatöre konur. Numunenin kaba nemi, aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır [60].

$$\% \text{ Kaba Nem Miktarı} = [(m_2 - (m_3 - m_1))/m_2] \times 100 \quad (\text{Eş. 3.4})$$

Higroskopik nem tayini

TS ISO 5068-1(Kahverengi kömürler ve linyitler - Rutubet muhtevasının tayini - bölüm 1: Toplam rutubet için dolaylı gravimetrik yöntem) numaralı standarda göre gerçekleştirilen analizde, kaba nem tayininden geriye kalan kömür numunesi, içinde bulunduğu kap ile birlikte desikatörden alınır (m_3 , g). Numunenin içinde bulunduğu kap 105°C sıcaklığında olan etüvde iki saat boyunca bekletilir. İki saat sonunda kömür numunesi etüvden alınır. Etüvden alınan numune desikatöre yerleştirilerek oda sıcaklığına gelmesi beklenir, içinde bulunduğu kap ile birlikte tartılarak ağırlığı belirlenir (m_4 , g). Bu işlem sırasında etüvden alınan numunenin nem kapmamasına dikkat edilmelidir. Bu nedenle tartım işlemi çok hızlı yapılmalıdır. Numunenin higroskopik nemi, aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır [60].

$$\% \text{ Higroskopik nem} = [(m_3 - m_4)/m_2] \times 100 \quad (\text{Eş. 3.4})$$

Kül tayini

TS ISO 1171+Tech Cor 1 Katı mineral yakıtlar-Kül miktarı tayini numaralı standarda göre gerçekleştirilen analizde temiz ve kuru bir porselen kroze alınır. Porselen kroze kapağı ile birlikte tartılarak ağırlığı belirlenir (m_5 , g). Numune yaklaşık olarak 0,25 mm'lik elekten geçebilecek boyuta getirilir. Boyutu küçültülen numuneden 0,1 mg hassasiyetle yaklaşık 1 g alınarak (m_6 , g), porselen krozenin içine konur. Hem numunenin içinde bulunduğu porselen kroze hem de kroze kapağı ayrı ayrı fırına yerleştirilir. Fırın sıcaklığı 250 °C 'ye ayarlanır ve sıcaklığın 250 °C 'ye yükselmesi için 30 dakika ısıtma yapılır. Bu sürenin sonunda, fırın sıcaklığı 500 °C 'ye ayarlanır ve bu sıcaklığa ulaşılması için 30 dakika daha ısıtma yapılır. Fırın sıcaklığını 500 °C 'den 815 °C 'ye çıkarmak için 60 dakika daha ısıtma yapılır. Numune 815 °C 'de 60 dakika daha tutulur. Toplam üç saatin sonunda kroze fırından alınarak kapağı kapatılır. Fırından çıkarılan kroze, kapağı kapalı olarak 5 dakika oda sıcaklığında bekletilir. Daha sonra kroze, kapağı açılmadan desikatörün içine yerleştirilir ve oda sıcaklığına kadar soğuması için bekletilir. Soğuyan kapağı kapalı kroze tartılır (m_7 , g). Numunenin kül miktarı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır [61].

$$\% \text{ Kül Miktarı} = \left[\frac{(m_7 - m_5)}{m_6} - M \right] \times 100 \quad (\text{Eş. 3.3})$$

Uçucu madde tayini

TS 711 ISO 562 (Taş kömürü ve kok - Uçucu madde tayini) numaralı standarda göre gerçekleştirilen analizde, fırın sıcaklığı 900°C 'ye ayarlanır ve fırın ısıtılır. Boş bir porselen kroze ve kapağı 900 C 'deki fırın içerisine konularak yedi dakika bekletilir. Kroze fırından çıkarılır, kapağı kapatılır ve oda sıcaklığına kadar soğuması için bekletilir. Soğuyan kroze, kapağı açılmadan tartılır (m_8 , g). Orijinal kömür numunesinden alınan kömür yaklaşık olarak 0,25 mm'lik elekten geçebilecek boyuta getirilir. Boyutu küçültülen numuneden 0,1 mg hassasiyetle yaklaşık 1 g alınarak (m_9 , g) porselen krozenin içine konur. Porselen krozenin kapağı kapatılır. Kroze, kroze kapağı ve numune birlikte tartılarak ağırlığı belirlenir (m_{10} , g). Kroze, kapağı kapalı olarak fırına yerleştirilir. Kroze fırında 900 °C 'de yaklaşık yedi dakika bekletilir. Fırından çıkarılan kroze, kapağı kapalı olarak oda sıcaklığına kadar soğuması için bekletilir. Soğuyan kroze, kapağı ile kapalı olarak tartılır

(m_{11} , g). Numunenin uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitliklerden biri kullanılarak hesaplanır [62].

$$\% \text{ Uçucu Madde Miktarı} = \left[\frac{(m_{10} - m_{11})}{m_9} - M \right] \times 100 \quad (\text{Eş. 3.4})$$

Sabit karbon tayini

Numunedeki sabit karbon miktarı farktan hesaplanır. Kaba nem ve higroskopik nem yüzdelерinin toplanması ile elde edilen toplam neme kül yüzdesi ve uçucu madde yüzdesi de eklenir. Elde edilen sonuç kullanılarak farktan sabit karbon miktarı hesaplanır.

$$\% \text{ Sabit Karbon} = 100 - (\text{Kaba nem yüzdesi} + \text{Higroskopik nem yüzdesi}) + \text{Kül yüzdesi} + \text{Uçucu madde yüzdesi} \quad (\text{Eş 3.5})$$

3.2. Fisher Assay Deneyi

Fisher Assay deneyi, Türk Standartları Enstitüsü tarafından yayınlanan TS 729 ISO 647 (Kahverengi Kömürler ve Linyitler- Düşük Sıcaklıkta Damıtma ile Katran, Su, Gaz ve Kok Verimi Tayini) standardına uygun olarak yapılmıştır [59].

Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Temel İşlemler Laboratuvarı'nda kurulu olan Resim 3.1 görülen deney düzeneği kullanılarak kullanıma uygun hale getirilen bitümlü şeyl numunesinden yaklaşık 50 g tartılır. İmbik içerisine bu numune konulur. İmbiğin kapağına su ile çamur haline getirilen grafit pastasından hafifçe sürülür, kapak kapatılır ve döndürülerek yuvasına tam olarak yerleştirilir. Bu sayede sızdırmazlığı sağlanır. Cam hazne tıpayla birlikte tartılır ve imbiğin çıkış borusuna bağlanır. İmbik fırına, cam hazne su banyosuna gelecek şekilde yerleştirilir. Fırınlara ısıtma programları TS 729 ISO 647 standardına göre ayarlanır. Çizelge 3.1'deki ısıtma programına uygun olarak fırında 80 dakikalık bir ısıtma yapılır. Bu ısıtma süresinde maksimum 520 °C sıcaklığa çıkılır. Deney sonunda fırınlar otomatik olarak durur ve kendini soğutmaya başlar. Deney sonunda imbic ve cam hazne fırından çıkarılır. Cam hazne ve tıpa, içerisinde elde edilen sıvı ile birlikte tartılır. İmbik içerisinde yanma sonrasında kalan kül numune tartılır ve hesaplamalar

yapılır. İmbik içerisinde yanma sonrasında kalan kül numune tartılır. Elde edilen bu veriler kullanılarak aşağıdaki hesaplamalar yapılarak karbon siyahı, piroliz sıvısı ve gaz ürünün miktarlarının ağırlıkça yüzdeleri bulunur.



Resim 3.1. Fisher Assay deney düzeneği (1), İmbik ve cam hazne (2), su banyosu (3)

$$\% \text{ Kok Kalıntısı} = \frac{m_4}{m_0} \times 100 \quad (\text{Eş. 3.6})$$

$$\% \text{ Piroliz sıvısı} = \frac{m_2 - m_1 - m_3}{m_0} \times 100 \quad (\text{Eş. 3.7})$$

$$\% \text{ Su} = \frac{m_3}{m_0} \times 100 - M \quad (\text{Eş. 3.8})$$

$$\% \text{ Gaz (+hatalar)} = 100 - (\text{kok} + \text{piroliz sıvısı} + \text{toplam su}) \quad (\text{Eş. 3.9})$$

$$= \frac{m_1 - (m_2 + (x_2 - x_1))}{m_1} \times 100$$

m_0 = numune kütlesi, (g)

m_1 = boş hazneve tapanın kütlesi, (g)

m_2 = hazne + tapa + piroliz sıvısı + toplam su kütlesi, (g)

m_3 = çekilerek belirlenen suyun kütlesi, (g)

m_4 = kok kalıntısının kütlesi kütlesi, (g)

M = numunenin yüzde olarak ruubet muhtevası, (g)

Çizelge 3.1. Fisher Assay deneyi ısıtma programı

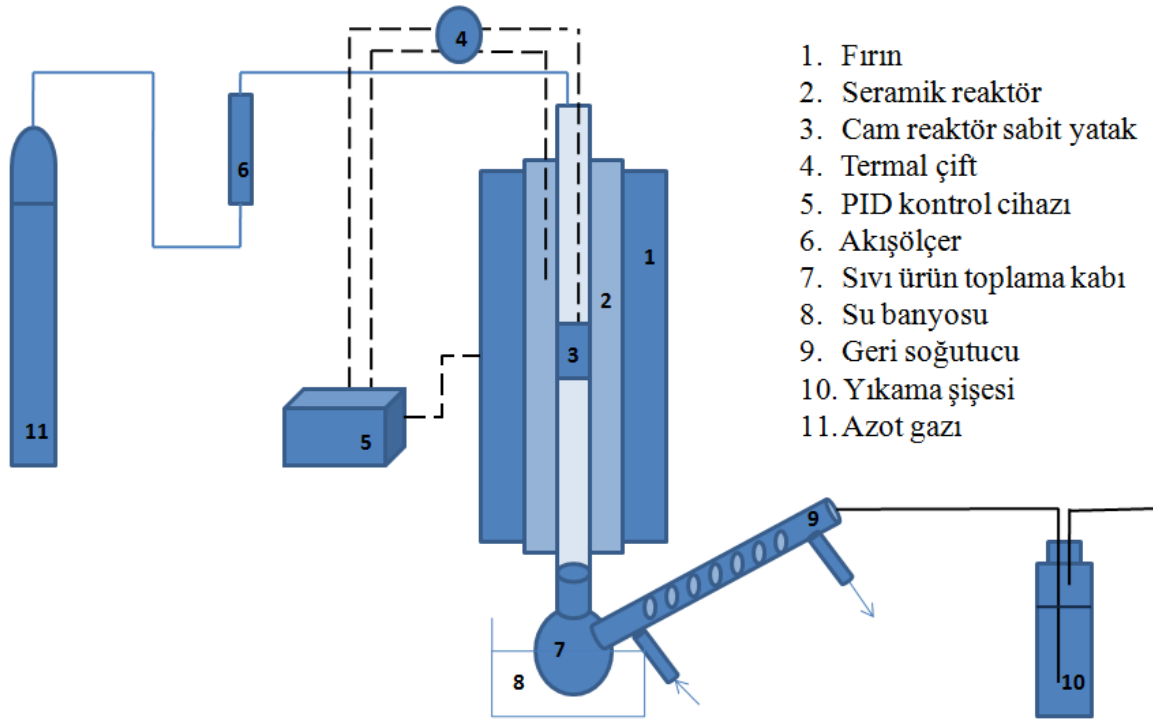
Başlangıçtan itibaren geçen süre(dakika)	Sıcaklık(°C)
10	220
20	310
30	380
40	440
50	480
60	505
70	520
80	520

3.3. Laboratuvar Ölçekli Sabit Yatak Retortlama Sistemi

Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Temel İşlemler Laboratuvarı'nda kurulu olan Şekil 3.1' de görülen piroliz deney sisteminin dikey sabit yataklı reaktör bölümünde, PID kontroller (5) ile kontrol edilen Honeywell DCP 100 model elektrikli fırın (1) ile reaktör istenilen sıcaklığa getirilmektedir. Fırın içerisine yerleştirilen gerektiğinde çıkarılabilen yüksek sıcaklıklara dayanıklı 40 mm iç çapına sahip kuvars cam reaktör bulunmaktadır (3). Kontrol paneline bağlı olan fırın ve cam reaktör içerisinde sıcaklık ölçümü yapabilmek için

iki adet ısı çifti (4) bulunmaktadır. Hem inert ortam oluşturmak hem de ortaya çıkan gazları taşımak için akış hızı bir akış ölçer (6) ile ayarlanan azot gazı kullanılmıştır.

Cam reaktörün uç kısmına bağlanan cam balon (7) buzlu su banyosuna (8) yerleştirilerek oluşan gazların yoğunlaşması sağlanmıştır. Cam balon ucuna ise yoğunlaşmadan kaçan gazları yakalayabilmek için geri soğutucu (9) takılmıştır.



Şekil 3.1. Laboratuvar ölçekli sabit yataқта retortlama deneyi düzenneği

Yaklaşık 40 g hazırlanan numune, piroliz işlemine uğramadan yatağı terk etmesini engellemek için alüminyum folyodan hazırlanan yatağa yerleştirilir. Yatak, cam reaktör içine koyulur. Dikey laboratuvar ölçekli sabit yataklı reaktörün alt ucuna yoğunlaşma işleminin gerçekleştiği ayrıca sıvı ürünün toplandığı cam balon takılır. Cam balonun diğer ucuna yoğunlaşmadan kaçan gazları tutmak için geri soğutucu takılır. Geri soğutucunun su bağlantıları yapılır. Cam reaktörün üst kapağına monte edilen ısı çiftleri yerlerine yerleştirilip reaktörün üst kapağı kapatılır. Gaz kaçağının olabileceği bağlantı yerlerine vazelin sürülerek sızdırmazlık sağlanır. Cam balon buzlu su içerisine daldırılır. Azot tüpü açılır. Akış ölçerden azotun akış hızı 1,8 L/dakika olarak ayarlanır. Cam reaktör ile fırın

arasında kalan alt ve üst kısımlardaki boşluktan ısı kaçağının önlenmesi için bu boşluklara yalıtım malzemesi yerleştirilir.

Deney düzeneği hazırlandıktan elektrikli fırın 10 °C/dakika ısıtma hızı ile 550 °C'ye kadar ısıtma yapması için açılır. Piroliz işlemi gaz çıkışı bitene kadar devam ettirilir. Piroliz işlemi boyunca gaz ürünün yoğunlaşabilen kısmı sıvı ürün toplama kabı olan cam balonda toplanır. Sistem soğuduktan sonra katı ürünün içinde bulunduğu yatak cam reaktörden çıkarılır. Elde edilen ürünlerin tartımı yapılır. Karakterizasyon işlemine kadar saklanmak üzere temiz ve kapalı kaplara alınır. Çizelge 3.2.'de deney planında belirtilen oranlarda hazırlanan numuneler ile piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda en yüksek sıvı verimi veren karışım için piroliz işlemleri tekrarlanarak sıvı ürün karakterizasyonu için ürün toplanmıştır. Cam balonda toplanan ürün iki fazdan oluşuyorsa alttaki ürün ayırma hunisi ile uzaklaştırılmış hesaplamalara dahil edilmemiştir.

Deney planında 1. grup deneyler olarak sınıflandırılan kısımda BŞ, PS, PP ve YYPE tek başlarına pirolize uğratılmıştır. 2. grup deneyler Çizelge 3.2'de belirtilen oranlarda hazırlanan karışımlar piroliz işlemi için sisteme yerleştirilmiştir.

Her deney 2 kez gerçekleştirilip elde edilen ürün miktarlarının ortalaması alınmıştır.

Çizelge 3.2. Deney planı

	Deney no	Bitümlü şeyl %	Plastik atık %
1. Grup Deneyler	1	%100 BŞ	-
	2	-	% 100 PS
	3	-	% 100 PP
	4	-	% 100 YYPE
2. Grup Deneyler	5	% 25 BŞ	% 75 PS
	6	% 50 BŞ	% 50 PS
	7	% 75 BŞ	% 25 PS
	8	% 25 BŞ	% 75 PP
	9	% 50 BŞ	% 50 PP
	10	% 75 BŞ	% 25 PP
	11	% 25 BŞ	% 75 YYPE
	12	% 50 BŞ	% 50 YYPE
	13	% 75 BŞ	% 25 YYPE



Resim 3.2. Laboratuvar ölçekli sabit yatakta retortlama deneyi düzeneği

Sıvı ürün ve katı kalıntı için yapılan hesaplama aşağıda gösterilmiştir.

$$\text{Katı kalıntı (\%)} = (M_2 - M_1/M) \times 100 \quad (\text{Eş. 3.10})$$

M_1 : Deneyden önce, yatak boşken kütlesi, (g)

M_2 : Deneyden sonra, yatak + katı kalıntı kütlesi, (g)

M : Başlangıçtaki numune miktarı, (g)

$$\text{Sıvı ürün verimi (\%)} = (S_2 - S_1/M) \times 100 \quad (\text{Eş. 3.11})$$

S_2 : Deneyden sonra, balon + toplanan sıvı kütlesi, (g)

S_1 : Deneyden önce, boş balonun kütlesi, (g)

M : Başlangıçtaki numune miktarı, (g)

Gaz ürün miktarı ve oluşabilecek kayıplar ise, 100 değerinden yüzdece sıvı ve artık kok miktarının çıkarılmasıyla bulunur.

3.4. Sıvı Ürün Karakterizasyonu

Elde edilen en yüksek verime sahip karışımın sıvı ürünün yapısının aydınlatılması ve ekonomik değerinin anlaşılması için distilasyon, FTIR, viskozite, viskozite indeksi, parlama noktası (Pensky Martens kapalı kap metodu), kükürt muhtevası, akma noktası yoğunluk ve rölatif yoğunluk, distilasyon, ısıl değer, pH, görünüş, tayinleri yapılmıştır. Petrolün önemli fiziksel özellikleri Çizelge 3.3’de verilmiştir [47].

Çizelge 3.3. Petrolün önemli fiziksel özellikleri

	Yoğunluk, kg/m ³	Viskozite, mm ² /s	Akma Noktası, °C
Tipik Ham Petrol	850-900	10-50	(-40)-(-50)
Benzin	750	1	-
Dizel	850	1-5	20
Ağır Fuel-oil	950-980	5000-1.000.000	(-5)-(-15)
Su	1000	1	0

Görünüş

Deneyle TÜPRAŞ AR-GE Laboratuvar ve Test Merkezinde TS 13207 Yakıt Nafta standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir [63].

Yoğunluk tayini

Bir maddenin yoğunluğu belli hacimdeki maddenin ağırlığının aynı hacimdeki suya olan oranıdır. Petrolün yoğunluğu 15,5 °C sıcaklık ve 1 atmosfer basınç altındaki petrolün yoğunluğu ile ifade edilir. Ham petrolün yoğunluğu onun kimyasal bileşimini yansıtır. Petrol içerisindeki hidrokarbon yüzdesi, gaz miktarı, reçine ve asfalt gibi ağır hidrokarbonların oranı, sülfür oranı, sıcaklık gibi faktörler petrolün yoğunluğunu etkiler. Petrolün fiyatı yoğunluğuna göre değişmektedir. Yoğunluk azaldıkça petrolün fiyatı artmaktadır. Petrolün yoğunluğu 600 - 1000 kg/m³ arasında değişir [47].

Ham petrolün yoğunluğu ≈15,5°C sıcaklık ve 1 atmosfer basınç altındaki petrolün yoğunluğu ile ifade edilmektedir. Ham petrolün yoğunluğu kimyasal bileşimine bağlıdır ve

hidrokarbon yüzdesi, gaz miktarı, reçine asfalt gibi ağır hidrokarbonların oranı, kükürt oranı, sıcaklık ham petrolün yoğunluğunu etkileyen faktörlerdir [64].

Ham petrolün fiyatı ve işletilme yöntemleri yoğunluğuna göre değişmektedir. Petrolün yoğunluğu azaldıkça fiyatı artmaktadır. Ham petrolün yoğunluğunun düşük olması distilasyon sonucu elde edilecek ürünün ekonomik değerinin daha fazla olacağı anlamına gelmektedir.

Ham petrolün yapısı hakkında bilgi veren bazı parametrelerden biri API gravitelerine göre tanımlamadır. API ham petrolü viskozitelerine göre sınıflandıran uluslararası bir sistemdir. Sistemde, ağırlık/hacim birimiyle ifade edilen yoğunluk yerine spesifik gravite değerlerinin fonksiyonu olan API gravite dereceleri esas alınmıştır. Spesifik gravite bir maddenin belirli bir hacminin ağırlığının, sıcaklık aynı olmak koşuluyla, aynı hacimdeki suyun ağırlığına oranıdır. Spesifik gravite, API graviteye çevrilir [65].

$$\text{Spesifik gravite} \left(\frac{60}{60^\circ\text{F}} \right) = \frac{\rho_{\text{örnek}}(60^\circ\text{F})}{\rho_{\text{su}}(60^\circ\text{F})} \quad (\text{Eş. 4.1.})$$

$$\text{API Gravitesi} = \frac{141,5}{\text{Spesifik gravite}(60^\circ\text{F})} - 131,5 \quad (\text{Eş. 4.2.})$$

API gravite değerleri yükseldikçe ham petrol incilir; örneğin hafif (ince) ham petrolerin API graviteleri yüksek, spesifik graviteleri düşüktür. Düşük karbonlu, yüksek hidrojenli ve yüksek API graviteli ham petroler, genellikle, parafinik (alifatik) bileşiklerce zengindir ve daha büyük oranlarda benzin ve hafif petrol ürünleri üretme eğilimindedirler; yüksek karbon, düşük hidrojen ve düşük API gravite değerleri ise ham petrolün, naftenik (aromatik) bileşiklerce zengin olduğunu gösterir. Ham petrol API derecelerine göre üç grupta sınıflandırılır [64, 65].

Kolay üretilebilir olması, kolay taşınabilmesi ve işlenebilmesi sebebi ile günümüzde dünya petrol talebinin % 90'ı hafif ve orta petrol ile karşılanmaktadır. Dünya petrol kaynaklarının ancak % 25'ini hafif ve orta petrol teşkil etmektedir. Dünyada ağır petrol rezervleri fazla miktarda Brezilya, Kanada, Amerika, Rusya ve Venezüella'da bulunmaktadır. Ancak ağır petrolün taşınması ve mevcut rafinerilerde ham madde olarak kullanılması için

iyileştirilmesi gerekmektedir. Ağır petrol kaynaklarının ortaya çıkarılması, iyileştirilmesi ve sahaların geliştirilmesi ek maliyet getirmektedir [66].

Çizelge 3.4. Ham petrol için API sınıflandırma sistemi [65, 66]

API Derecesi	Tanım	Viskozite	Renk
<10°	Tabii Bitümen	Çok viskoz	Çok koyu
10°- 21°	Ağır	Çok viskoz	Koyu
20° - 31°	Orta	Orta	Kahve
>31°	hafif	Akışkan	Açık sarı

Deney TÜPRAŞ AR-GE Laboratuvar ve Test Merkezinde ASTM D 4052 Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter (TS EN ISO 12185 Ham petrol ve petrol ürünleri - Yoğunluk tayini - salınım yapan u-Tüpü yöntemi) kullanılarak Resim 3.3'de görülen KEM DA-645 marka yoğunluk tayini ve rölatif yoğunluk tayini cihazında gerçekleştirilmiştir [67].



Resim 3.3. Yoğunluk tayini ve rölatif yoğunluk tayini cihazı

Viskozite ve viskozite indeksi tayini

Viskozite, akışkanların akmaya karşı gösterdikleri direnç olarak tanımlanır. Viskozite sıvıların bileşimine bağlı olduğu için aynı koşullarda viskozitesi küçük olan sıvılar, büyük olanlardan daha hızlı akar. Yoğunluk ve sıvı içerisindeki ağır bileşenler arttıkça viskozite artar [68]. Viskozite indeksi ise akışkanın sıcaklık değişimlerinden ne kadar etkilendiğini gösterir.

Ham petrolün üretilmesinde ve işlenmesinde önemli bir faktör de viskozitedir. Petrolün viskozitesi petrolün bileşimine bağlıdır. Yoğunluk ve ağır bileşen miktarı arttıkça viskozite artar. Sıcaklık da viskoziteyi etkileyen önemli bir parametredir. Saf organik sıvılarda ve petrol sıvılarında da sıcaklık arttıkça viskozite azalmaktadır. Düşük viskoziteli petrolerin üretimi, taşınması, işlenmesi daha kolay ve ekonomik olduğundan dünya ticaretinde bu tür petroler tercih edilmektedir [66, 69].

Deney TÜPRAŞ AR-GE Laboratuvar ve Test Merkezinde ASTM D 445 Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity) (TS 1451 EN ISO 3104 Petrol ürünleri-Saydam ve opak sıvılar-Kinematik viskozite tayini ve dinamik viskozitenin hesaplanması yöntemi) kullanılarak Resim 3.4’de görülen HERZOG PAC HVM 472 marka otomatik çok aralıklı viskozimetre cihazında gerçekleştirilmiştir [70].



Resim 3.4. Otomatik çok aralıklı viskozimetre cihazı

pH tayini

pH, bir çözeltinin asitlik veya bazlık derecesini veren ölçüdür. pH metre tampon standart çözelti ile kalibre edildikten sonra piroliz sıvısına cam elektrot yerleştirilerek piroliz sıvısının oda sıcaklığındaki pH'sı belirlenmiştir. Deney Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Temel İşlemler Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

Parlama noktası tayini

Parlama noktası, sıvı buharının hava ile karışması ile bu buhara ateş tutulduğunda parladığı en düşük sıcaklıktır. Tüm sıvılar belli bir buhar basıncına sahiptir. Sıcaklığın artması ile buhar basıncı artar. Sıcaklığın artmasıyla yeterli miktarda buharlaşan sıvıya ateş kaynağı yaklaştırıldığında sıvı alev alır.

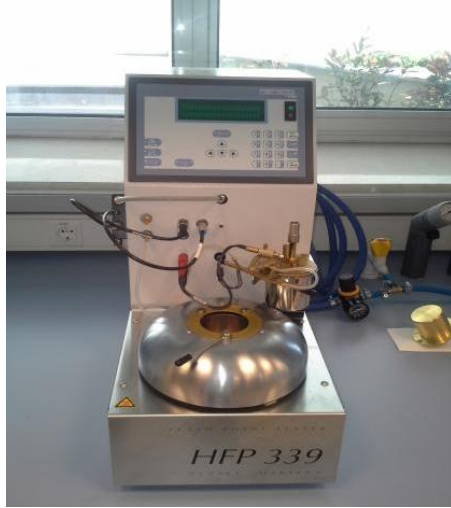
Klevelent açık kap metodu parlama noktası sıcaklığı 79 °C'nin üzerinde olan fuel oil numunelerine uygulanabilir.

Klevelent kabının elektrik veya bek alevi ile ısıtılması mümkündür. Isıtma 56 °C'ye kadar 15 °C/dk hızla getirilir. Bu sıcaklıkta ısınma hızı sağlıklı okumanın yapılabileceği bir hıza (5 °C/dk) indirilir. Kap içerisindeki numuneye termometre daldırılır. Termometre kap tabanından 0,5 cm yukarıda ve merkez ile kap duvarı orta noktasına yerleştirilir. Termometreden sıcaklık kontrol edilerek her 3 °C'lik sıcaklık artışında bir alev uygulanarak alevlenme ve yanma noktaları bulunur ve kaydedilir [71].

Elde edilen sıvı ürün Klevelent açık kap metodu ile parlama noktası tayini için 56 °C'ye kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta ilk alev tatbik edilmiştir. Bu sıcaklıkta sıvının yüzeyinde kalıcı alev gözlenmiş bu yöntemin elimizdeki ürün için uygun olmadığı Pensky Martens kapalı kap parlama noktası tayini yönteminin daha uygun olacağı anlaşılmıştır.

Pensky Martens kapalı kap parlama noktası tayini TÜPRAŞ AR-GE Laboratuvar ve Test Merkezinde ASTM D 93 Standard Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester (TS EN ISO 2719 Petrol ürünleri ve yağlayıcılar-Parlama noktası tayini-Pensky martens kapalı kap metodu) kullanılarak Resim 3.5'te görülen HERZOG

PAC HFP 339 marka Pensky Martens parlama noktası analiz cihazında gerçekleştirilmiştir [72].



Resim 3.5. Pensky Martens kapalı kap parlama noktası analiz cihazı

Akma noktası tayini

Akma noktası, petrolün jel kıvamına geldiği (katı veya yarı katı hâle geldiği) geldiği veya akmaya son verdiği sıcaklık değeridir.

Akma noktası, sıvı ve katı maddelere müdahalelerde geri kazanma, taşıma ve depolama kabiliyetlerinin tasarlanması açısından önemlidir [69].

Akma noktası tayini TÜPRAŞ AR-GE Laboratuvar ve Test Merkezinde ASTM D 97 Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products (TS 1233 ISO 3016 Petrol ürünleri-Akma noktası tayini) kullanılarak Resim 3.6'de görülen PAC ISL CPP 5GS marka otomatik bulutlanma ve akma noktası analiz cihazında gerçekleştirilmiştir [73].

Isıl değer tayini

Bir yakıtın birim kütlesi/hacminin yanmasıyla dışarıya verdiği ısı miktarı o yakıtın ısı değeri olarak tanımlanır. Bileşikteki doymuş hidrokarbon uzunluğu arttıkça yakıtın ısı değeri artar.



Resim 3.6. Otomatik bulutlanma ve akma noktası analiz cihazı

Alt ve üst ısıl değer olmak üzere yakıtın ısıl değeri ikiye ayrılır. Üst ısıl değer yanma sırasında buhar haline gelen suyu yoğunlaştırırken bu ısıyı tekrar geri vermesi ile ortaya çıkan değerdir. Alt ısıl değer ise yanma sırasındaki suyun gaz halinde olması ile ortaya çıkan ısıl değerdir [68]

Isıl değer tayini TÜPRAŞ AR-GE Laboratuvar ve Test Merkezinde ASTM D 4809 Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter (Precision Method) (TS 9941 Yakıtlar - Sıvı hidrokarbon esaslı - Yanma ısısının tayini - Kalorimetre bombası metodu) kullanılarak Resim 3.6'da görülen PARR 6400 BOMB CALORIMETER marka otomatik izoperibol kalorimetre cihazında gerçekleştirilmiştir [74].



Resim 3.7. Otomatik izoperibol kalorimetre cihazı

Kükürt ve azot muhtevası tayini

Ham petrolde kükürt miktarının yüksek olması istenmeyen bir durumdur. Kükürt içeriği petrolün ısıl değerini düşürür, rafinasyon ve lojistik faaliyetlerde korozif etkisi vardır. Önemli miktarlarda hidrojen sülfür veya diğer reaktif sülfür bileşikleri içeren ham petrolere ‘sour’ (acı), genelde kükürt yüzdesinin % 0,5'in altında olması durumunda, petrol kükürtsüz kabul edilir “sweet” (tatlı) ham petrol olarak adlandırılır [64, 66, 75].

Azot, ham petrolün hafif fraksiyonlarında basit bileşikler hâlinde, ağır fraksiyonlarında ise eser metallere (bakır, vanadyum ve nikel gibi) oluşturduğu daha kompleks bileşikler hâlinde bulunur. Azot bileşiklerinin katalitik kırma ve hidrokraking ile parçalanması sonucunda oluşan amonyak ve siyanürler de korozif etkiye sahiptir. Bu nedenle petroldeki azot (N) yüzdesinin % 0,25 (2500 ppm)’ten fazla olmaması istenir. Ayrıca ham petrol içindeki azot çevre kirliliğine de neden olur [66, 75].

Petrol ürünlerinin esas özelliklerini fazla değiştirmese de çevre kirliliği açısından (özellikle kükürt) üzerinde fazlasıyla durulmaktadır. Bu nedenle, korozyon ve tıkanmaları engellemek, araç gerecin kirlenmesini önlemek ve proses birimlerindeki katalizörlerin etkilenmesini önlemek için ham petrolü arıtmada desalting, yani tuz giderme işleminden geçirilir [75].

Kükürt muhtevası tayini TÜPRAŞ AR-GE Laboratuvar ve Test Merkezinde ASTM 5453 Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, and Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence (TS EN ISO 20846 Petrol ürünleri - Otomotiv yakıtları - Kükürt muhtevası tayini- Morötesi floresans yöntemi) kullanılarak Resim 3.7’de görülen PAC ANTEK MULTİTEK marka toplam kükürt ve toplam azot elemental analiz cihazında gerçekleştirilmiştir [76].

ASTM Distilasyonu

Kaynama noktaları farklı olan çeşitli hidrokarbon yapılarından oluşan yakıtların kaynama noktalarındaki bu farklar yardımıyla bileşenlerine ayrılması işlemine distilasyon denir. Distilasyon ile düşük kaynama noktalı hafif ürünlerin yüksek kaynama noktalı ağır ürünlerden ayrılması sağlanır. Bu ayırım yakıtın içeriği ve kalitesi hakkında bilgi verir.

Petrol ve türevlerinin fraksiyonları, karbon aralıklarına göre gaz (C_1-C_4), nafta (C_5-C_{10}), kerosin ($C_{11}-C_{14}$), dizel ($C_{15}-C_{18}$), yağlama yağı ($C_{19}-C_{24}$) ve vaks ($C_{25}-C_{50}$) olarak gruplanabileceği gibi kaynama noktasına göre hafif ($0-150\text{ }^\circ\text{C}$), orta ($150-370\text{ }^\circ\text{C}$) ve ağır ($>370\text{ }^\circ\text{C}$) olarak sınıflanabilir [68, 77].



Resim 3.8. Toplam kükürt ve toplam azot elemental analiz cihazında

Petrol fraksiyonlarının kaynama aralıkları Çizelge 3.4'te verilmiştir [68, 78].

Çizelge 3.5. Petrol fraksiyonlarının kaynama aralıkları

Fraksiyon	Kaynama Aralığı ($^\circ\text{C}$)
Gaz	<15,5
Gazolin (Hafif Nafta)	15,5-149
Kerosin (Orta Nafta)	149-232
Gazyağı	232-343
Hafif Vakum Gazyağı	343-371
Ağır Vakum Gazyağı	371-566
Kalıntı	>566

Petrol benzeri sıvılar; hafif ve orta petrol sıvıları (C_5-C_{15}) ile ağır petrol sıvıları ($C_{16}-C_{70}$) olmak üzere iki grupta incelenir. Nafta, kerosin ve dizel ürünleri hafif ve orta petrol sıvılarıdır. Hafif petrol ağır petrole göre daha değerlidir. Atmosferik şartlarda yapılan distilasyonda kaynama noktası $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar hafif fraksiyonlar ayrılır. $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin

üstünde kaynama noktasına sahip olan atmosferik kalıntı denen kısım düşük basınç altında veya vakum şartlarında ileri distilasyona uğrattılır. Atmosferik kalıntının fraksiyonları ağır fraksiyonlar olarak sınıflandırılır [68].

Çizelge 3.6. Ham petrol fraksiyonları [65]

Fraksiyonlar	Karbon aralığı	Kaynama Noktası (°C)
Doğal gaz	(C ₁ -C ₄)	-163-27
Nafta	(C ₅ -C ₁₀)	27-177
Kerosin	(C ₁₀ -C ₁₄)	177-257
Dizel	(C ₁₄ -C ₁₈)	257-327
Yağlama Yağı	(C ₁₈ -C ₅₀)	327-577
Vaks	(C ₁₆ -C ₇₀)	287-647

TÜPRAŞ AR-GE Laboratuvar ve Test Merkezinde ASTM D86 Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure (TS EN ISO 3405 Petrol ürünleri - Atmosfer basıncında damıtma özelliklerinin tayini) kullanılarak Resim 3.8’de görülen PAC-OPTIDIST marka distilasyon cihazında gerçekleştirilmiştir. Ancak numune köpürme yaptığı için sonuç alınamamıştır [79].

Distilasyon deneyi Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Temel İşlemler Laboratuvarı’nda ASTM D 86 standardına uygun olarak kurulan ve Şekil 3.9’da görülen deney düzeneğinde tekrar gerçekleştirilmiştir [80]. 100 ml piroliz sıvısı damıtma balonuna koyulur. Damıtma balonuna bağlı bulanana geri soğutucunun etkisini arttırmak için etrafı buz ile sarılır. Balonun geri soğutucu girişine ve damıtma balonundaki sıvının içerisine 2 adet ısıtıcı çift yerleştirilir. Numunenin eklendiği mezür distilatın toplanacağı yere yerleştirilir. Balon ısıtılmaya başlanır. İlk distilat damlasının mezura düştüğü andaki sıcaklık ilk kaynama noktası olarak kaydedilir. Her 10 ml distilatta sıcaklık kaydedilir. Okunan en yüksek sıcaklık son kaynama noktası olarak kayıtlara geçirilir. Toplam distilat hacmi distilasyon verimini gösterir. Balonda kalan artık bir ölçü kabına alınarak hacmi ölçülür.

İlk kaynama noktası (T_{ilk}); yoğunlaşma borusunun ucundan ilk distilatın düştüğü andaki termometre değeridir.

Son nokta (T_{son}); test süresince okunan en yüksek sıcaklıktır.

% Verim : Distilasyon sonunda ölçü kabında toplanan numune miktarının toplama oranı,

% Artık : Distilasyon sonunda balonda kalan miktarın toplama oranı,

% Kayıp: $100-(\% \text{ Verim} + \% \text{ Artık})$



Resim 3.9. Distilasyon deney düzeneği

Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR)

Fourier dönüşüm kızılötesi (FTIR) spektrometresi, elektro manyetik spektrumun görünür bölge ile mikrodalga bölgeleri arasındaki bölgede kendilerine özgü dalga boylarında absorpsiyon yapma özelliklerine dayanır [81]. İncelenen örneğin içerisindeki fonksiyonel grupların titreşimlerinden kaynaklanan yapısal, oransal ve fonksiyonel bilgilerin elde edildiği bir tekniktir.

Piroliz sıvısının FTIR analizleri Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü Analitik Laboratuvarı'nda gerçekleştirmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Bitümlü Şeyl Kaba Analizleri

Kütahya- Seyitömer yöresine ait BŞ'nin nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon deneyleri gerçekleştirilmiş sonuçlar % ağırlık birimden Çizelge 4.3'te verilmiştir. % ağırlıkça nem 20,99; kül 51,62; uçucu madde 25,41 ve sabit karbon 1,98 olarak bulunmuştur.

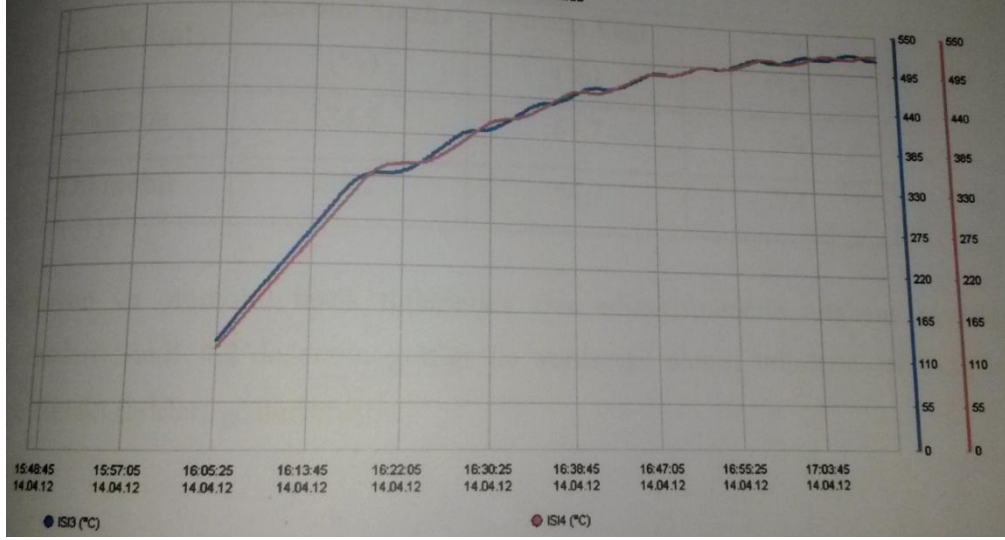
Çizelge 4.1. Kütahya-Seyitömer bitümlü şeylinin özellikleri (ağırlıkça)

Nem, %	Kül, %	Uçucu madde, %	Sabit karbon, %
20,99	51,62	25,41	1,98

Çizelge 4.1 incelendiğinde, nem % 20,99; kül % 51,62; uçucu madde % 25,41 ve sabit karbon % 1,98 olarak bulunmuştur. Doğan ve Uysal tarafından yapılan çalışmada Seyitömer BŞ'nin nem oranı % 10,2 (ağırlıkça) ve kül miktarı % 67,7 (ağırlıkça) olarak bulunmuş yüksek nem ve kül muhtevası alınan sonuçları desteklemiştir [57,59]. Ayrıca Seyitömer BŞ'i, Türk BŞ'lerinin karakteristik özelliği olan yüksek nem ve kül özelliklerini taşımaktadır.

4.2. Fisher Assay Deney Sonuçları

Kütahya- Seyitömer yöresinden çıkarılan BŞ için Fisher Assay deneyi, Türk Standartları Enstitüsü tarafından yayınlanan TS 729 ISO 647 (Kahverengi Kömürler ve Linyitler- Düşük Sıcaklıkta Damıtma ile Katran, Su, Gaz ve Kok Verimi Tayini) standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir [59]. 80 dakikalık ısıtma süresinde maksimum 520 °C sıcaklığa çıkılan bir program dahilinde çalışmalar sürdürülür. Deney süresince sıcaklık değişimleri OPIK04 programı ile kayıt altına alınır. Şekil 4.1'de örnek ısıtma programı görülmektedir.



Şekil 4.1. Fisher Assay Deneyi örnek ısıtma programı

Deney sonunda katı kalıntı (karbon siyahı) ve sıvı ürün elde edilmiş gaz ürün atmosfere bırakılmıştır. Standartta belirtildiği şekilde boyutlandırılmış 50 g Seyitömer BŞ'nin Fisher Assay Deneyi sonucunda TS 729 göre belirtilen hesaplama yöntemine göre elde edilen ürünlerin yüzde dağılımları Çizelge 4.2 ve Şekil 4.2'de görülmektedir.

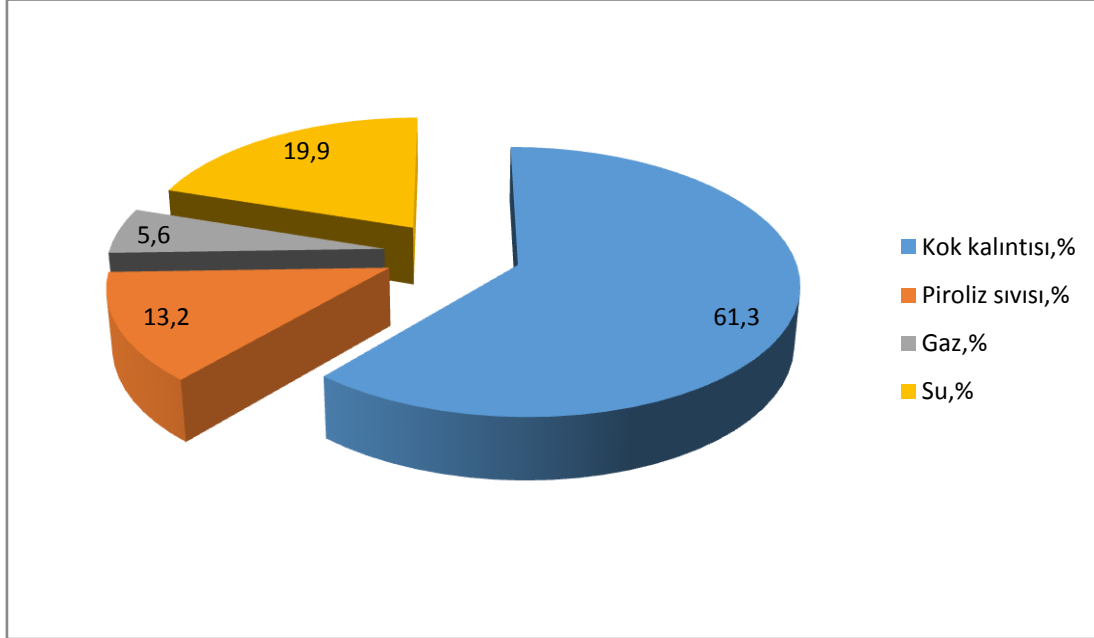
Çizelge 4.2. Fisher Assay deneyi sonunda elde edilen ürünlerin miktar ve yüzdeleri (ağırlıkça)

	Numune Miktarı	Kok kalıntısı	Piroliz SIVISI	Gaz	Su
	%	%	%	%	%
Kütahya- Seyitömer BŞ	100	61,3	13,2	5,6	19,9

Kütahya- Seyitömer BŞ için Fisher Assay deneyi sonucunda % kok kalıntısı 61,3; % piroliz sıvısı 13,2; % su 19,9 ve % gaz 5,9 olarak bulunmuştur. Bulunan nem miktarı kaba analizlerde elde edilen % 20,99 sonucuyla uyum içerisindedir.

Doğan ve Uysal tarafından yapılan çalışmalarda Seyitömer BŞ'nin Fisher Assay deneyi sonucunda kül ve nem miktarları yüksek olarak bulunmuştur [9, 10]. Elde ettiğimiz sonuçlar bu çalışmalarla uyumlu olup Kütahya- Seyitömer BŞ'nin Türk BŞ'nin

karakteristik özelliği olan yüksek nem ve kül muhteviyatı değerlerini taşıdığı göstermektedir.



Şekil 4.2. Fisher Assay deneyi ürün dağılımları

4.3. Laboratuvar Ölçekli Sabit Yatak Retortlama Deney Sonuçları

Kütahya- Seyitömer BŞ'i ile evsel ambalaj plastik atıklar (PP, PS ve HDPE) tek tek, 2'li karışımlar (ağırlıkça % 75, 50, 25) olarak dikey sabit yataklı reaktörde 540- 550 ° C'de inert azot gazı ortamında piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Her deney 2 kez tekrarlanmış elde edilen ürün miktarlarının ortalaması alınmıştır. Piroliz işlemi sonunda katı kalıntı ve piroliz sıvısı miktarları belirlenmiş ve Çizelge 4.2'de bu veriler verilmiştir. Gaz ürün, toplanan piroliz sıvısı ve yatakta kalan katı kalıntı miktarlarının toplamının reaktöre beslenen numune miktarından çıkarılması ile hesaplanmıştır.

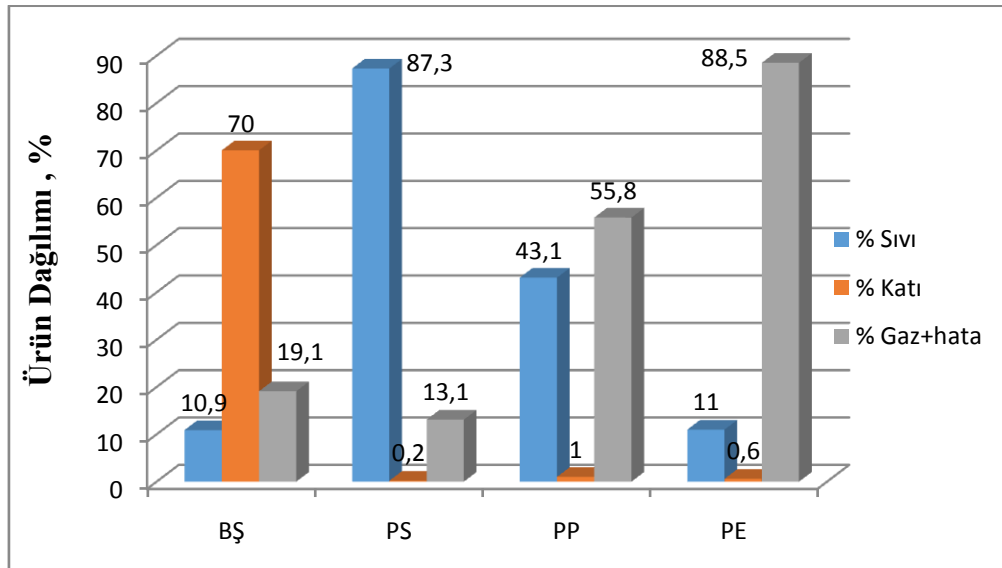
BŞ ve plastik ambalaj atıkların dikey sabit yataklı reaktörde piroliz işleminden geçirilmesi sonucunda en fazla sıvı ürün % 87,3 ile PS için gözlenmiştir.

YYPE'nin pirolizi sonucunda sıvı toplama kabında toplanamayan, katı kalıntının bulunduğu yataktan ayrılmış cam reaktörün çeşitli yerlerinde birikmeler gözlenmiştir. Bu

birikmeler zaman zaman kolonda tıkanıklıklara ve dolayısıyla gaz kaçaqlarına neden olmuştur. Bu durumun gerçekleştiği deneyler tekrarlanmıştır.

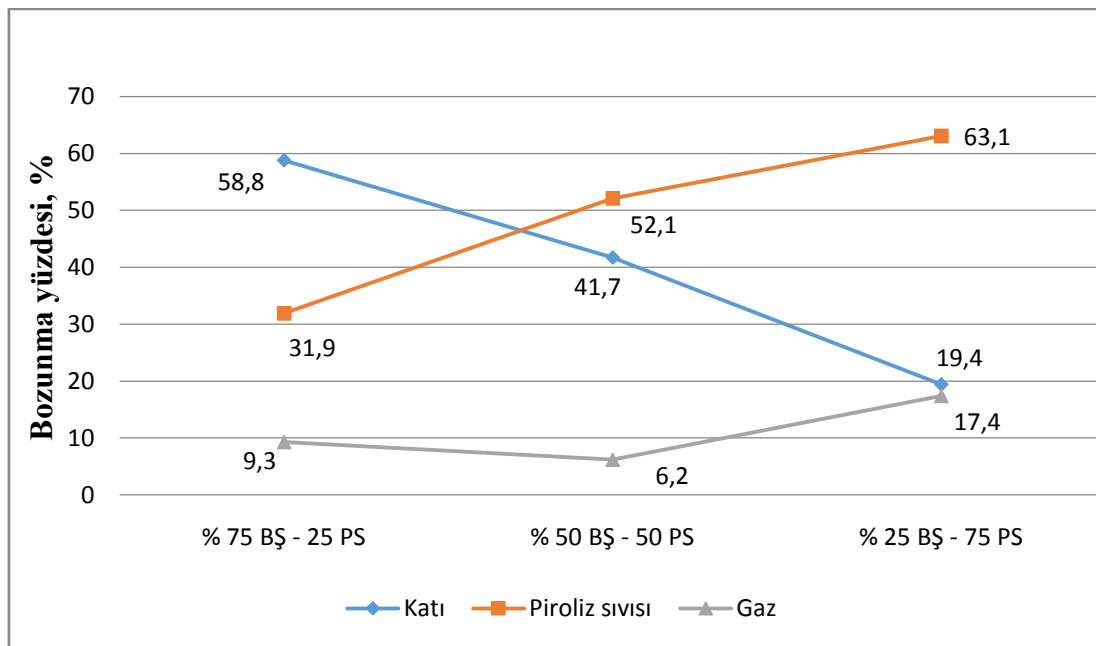
Çizelge 4.3. Piroliz işlemi sonunda elde edilen ürün miktarları ve ağırlıkça yüzde dağılımları

	Karışım	Piroliz Sıvısı		Katı Kalıntı		Gaz	
		%	(g)	%	(g)	%	(g)
1. Grup Deneyler	100 BŞ	4,4	10,9	28,3	70,0	7,72	19,1
	100 PS	34,7	87,3	0,1	0,2	5,25	13,1
	100 PP	17,5	43,1	0,4	1,0	22,7	55,8
	100 YYPE	3,3	11,0	0,2	0,6	26,6	88,5
2. Grup Deneyler	25 BŞ- 75 PS	25,4	63,1	7,8	19,4	7,0	17,4
	50 BŞ-50 PS	21,1	52,1	16,9	41,7	2,0	6,2
	75 BŞ-25 PS	13,0	31,9	23,9	58,8	3,8	9,3
	25 BŞ-75 PP	18,2	59,5	10,1	33,0	2,3	7,5
	50 BŞ-50 PP	14,7	36,2	17,3	42,2	8,6	21,6
	75 BŞ-25 PP	7,4	18,3	22,2	54,7	10,9	27,0
	25 BŞ-75 YYPE	11,2	27,4	6,4	15,7	23,2	49,4
	50 BŞ-50 YYPE	10,5	26,0	12,0	29,7	17,9	44,3
	75 BŞ-25 YYPE	6,8	16,8	18,1	44,8	15,5	38,4



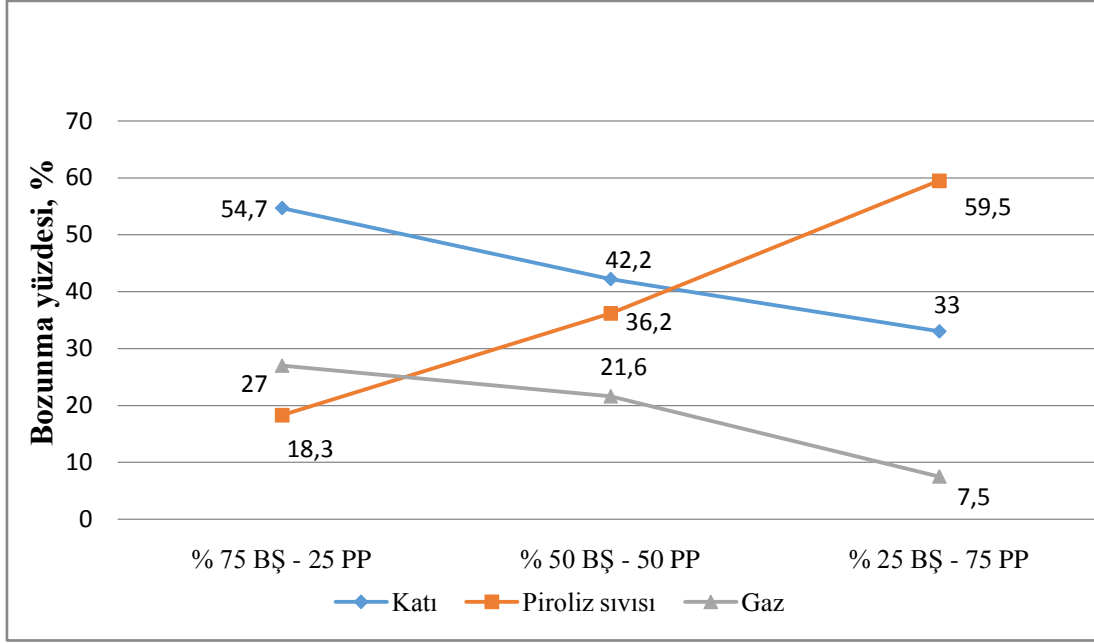
Şekil 4.3. BŞ, PS, PP ve PP yalnız pirolizi sonucunda elde edilen ürünlerin ağırlıkça bozunma yüzde dağılımları

BŞ, PS, PP ve PP yalnız pirolizi sonucunda elde edilen ürünlerin ağırlıkça bozunma yüzde dağılımları Şekil 4.3'te görülmektedir. BŞ'nin yalnız pirolizi ürünlerinde katı ürün % 70'lik oranla ilk sırayı alırken sıvı ürün % 19,1'lik orana sahiptir. PS'nin yalnız pirolizi ürünlerinde sıvı ürün %87,3'lik oranla ilk sırayı alırken gaz ürün % 13,1'lik orana sahiptir. PP'nin yalnız pirolizi sonucunda % 43,1 sıvı ürün elde edilirken % 55,8 gaz ürün elde edilmiştir. YYPE'nin yalnız pirolizi sonucunda % 88,5 gaz ürün elde edilirken % 11 sıvı ürün elde edilmiştir. YYPE'nin yalnız pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürün çabuk katılaşıp donduğu ısı ile muamele edildiğinde çabuk sıvılaştığı gözlenmiştir.



Şekil 4.4. BŞ-PS Karışımının pirolizinde karışımdaki bileşen oranlarının etkisi

Şekil 4.4'ten de görüldüğü gibi piroliz sıvısı miktarı karışımdaki PS miktarının artması ile artmış % 25 BŞ-% 75 PS karışımı için % 63,1 bozunma değerine ulaşmıştır. Karışım içindeki BŞ oranı arttıkça katı kalıntı miktarında artış gözlenmiştir.



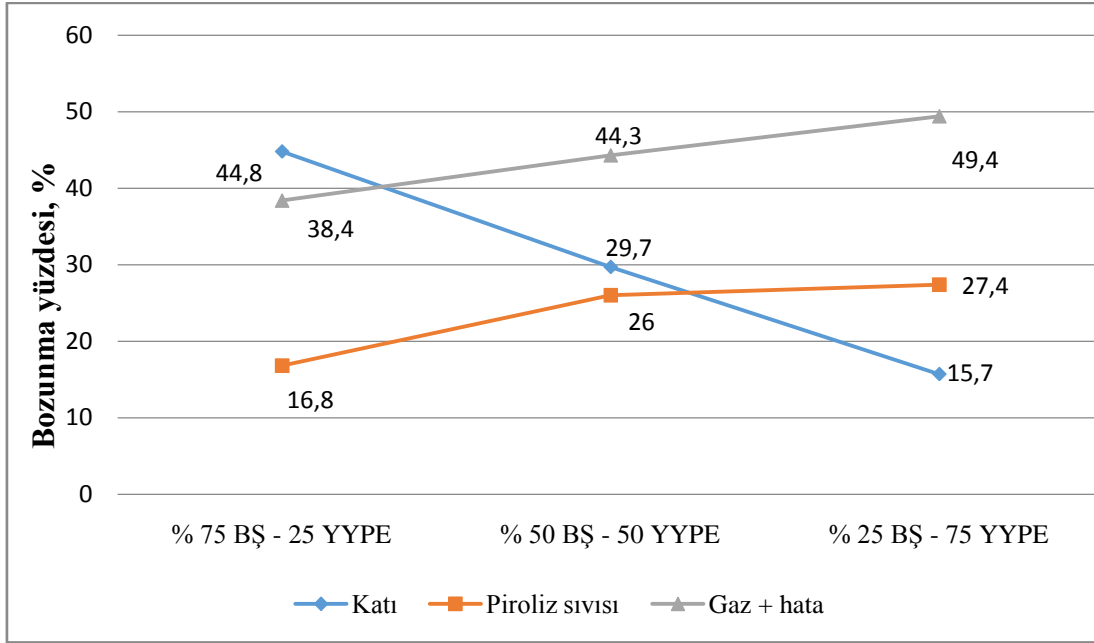
Şekil 4.5. BŞ-PP Karışımının pirolizinde karışımdaki bileşen oranlarının etkisi

BŞ-PP karışımlarında karışım içindeki PP oranı artışı sıvı ürün miktarını arttırmakta katı kalıntı ve gaz ürün miktarlarında ise bir azalmaya neden olmuştur. BŞ-PP Karışımlarının piroliz bozunma yüzde dağılımları Şekil 4.5'te görülmektedir.

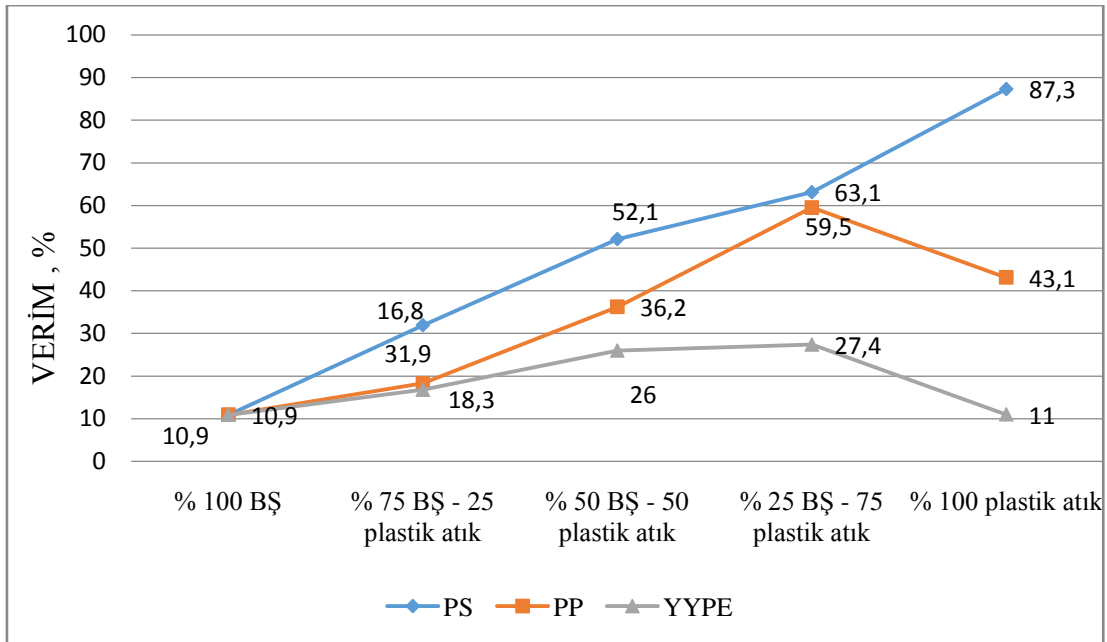
Şekil 4.6'da gösterilen BŞ-YYPE karışımları için ise gaz ürün verimi daha yüksek görülmektedir. Gaz ürün miktarının katı ürün ve piroliz sıvısından elde edilen miktarların toplamı cam reaktöre yüklenen BŞ-YYPE karışım miktarından çıkarılmasıyla elde edilmektedir.

Ayrıca BŞ-YYPE karışımlarının pirolizinde sıvı ürün toplama kabında toplanan ürünün çabuk katılaşma özelliği olan vazelin kıvamında (wax) olduğu sıcak su banyosunda hemen sıvılaştığı gözlenmiştir.

Şekil 4.7'de BŞ - plastik atık karışımlarının pirolizi sonucu elde edilen piroliz sıvısı dağılımları görülmektedir. Üç plastik karışımı için de plastik ambalaj atık miktarındaki artış piroliz sıvı miktarında artışa neden olmuştur. En yüksek sıvı ürün verimi % 25 BŞ-% 75 PS karışımı için elde edilmiştir.



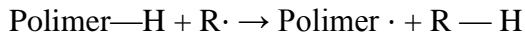
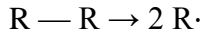
Şekil 4.6. BŞ-YYPE Karışımının pirolizinde karışımdaki bileşen oranlarının etkisi



Şekil 4.7. BŞ- plastik atık karışımının pirolizinde karışımdaki bileşen oranlarının etkisi

Piroliz sıvısının yapısının belirlenmesi işlemleri en fazla piroliz sıvı ürün oranına sahip olan % 25 BŞ- % 75 PS karışımı için gerçekleştirilmiştir. PS'ye ait eğrinin hep PP ve YYPE'den farklı olması yapısının ve dolayısıyla piroliz etkisinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. PS pirolizinden sonra stiren monomerlerine dönüşürken PP ve YYPE'de durum böyle değildir.

Piroliz işlemi sırasında polimerlerin bozunması, serbest radikallerin oluşmasına yol açan zayıf bağların ayrılması veya kopmasından kaynaklanmaktadır [29, 82]. Bu radikallerin kararlı duruma gelmemesi durumunda birbirleriyle birleşen radikallerin sayısı gittikçe artar ve başka polimerleşme ürünleri oluşur ve sonuç olarak sıvı ürün verimi düşer. Polistiren çok dallanmış bir polimer olduğu göz önünde bulundurulursa, bitümlü şeyl ve polistirenin birlikte pirolizinde bitümlü şeylin çapraz bağlı yapısındaki bozunmalar sonucunda buradan da düşük molekül kütleli serbest radikaller oluşur. Böylelikle polimer zincirinin kırılması ile oluşan hidrojen, BŞ'den gelen bu serbest radikalleri doyurarak sıvı ürünlerin oluşmasına neden olur.



Bu durumda yukarıda verilen mekanizmadan da görüldüğü gibi polimerin bu radikallerin doyurulmasında bir hidrojen kaynağı gibi davrandığı söylenilebilir. Bu sonuç benzer çalışmalarla uyumdur [29, 83, 88].

Polimerden ortama verilen hidrojen atomunun miktarı, karışımın sıvı, gaz ve katı dönüşümünü belirleyen en önemli değişkendir. Bu dönüşüm aynı sıcaklıkta bitümlü şeylin yapısından ayrılan radikallerin cinsi ve miktarına da bağlıdır. Tek çeşit BŞ kullanıldığı göz önüne alınırsa elde edilen dönüşüm oranı farklılıkları polimerin cinsinden kaynaklanmaktadır. Tek başına plastik atıkların piroliz sıvı ürün verimleri incelendiğinde PS sıvı ürün veriminin % 87,3 ile PP sıvı veriminin yaklaşık 2 katı, YYPE sıvı veriminin ise 8 katı değere ulaştığı görülmektedir.

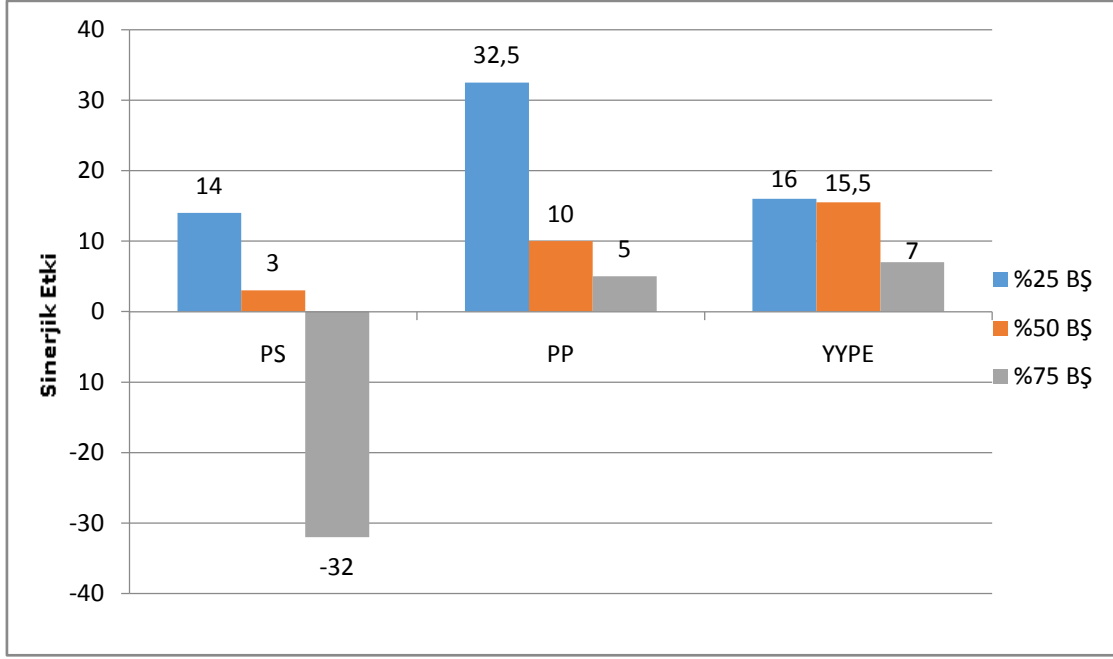
BŞ'nin nem içeriğinin yüksek olması, piroliz sırasında parçalanmış hidrokarbon yapıdaki karbonlarla reaksiyona girerek gazlaştırma reaksiyonlarının gerçekleşmesine neden olabileceği düşünülmüş ancak çalışmamızda bu durumu belirlemek amacıyla çıkan gaz karışımını içerisinde CO, CO₂, H ve su buharı analizleri yapılmadığından bu konuda yorum yapmanın hatalara neden olabileceği ihtimali mevcuttur. Bu amaçla bundan sonra yapılacak çalışmalarda nem miktarı yüksek BŞ kullanıldığında gazlaştırma reaksiyonlarının gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak için piroliz sonucunda çıkan gaz karışımını içerisinde CO, CO₂, H ve su buharı analizlerinin yapılmasında yarar vardır.

4.4. Sinerjik Etki

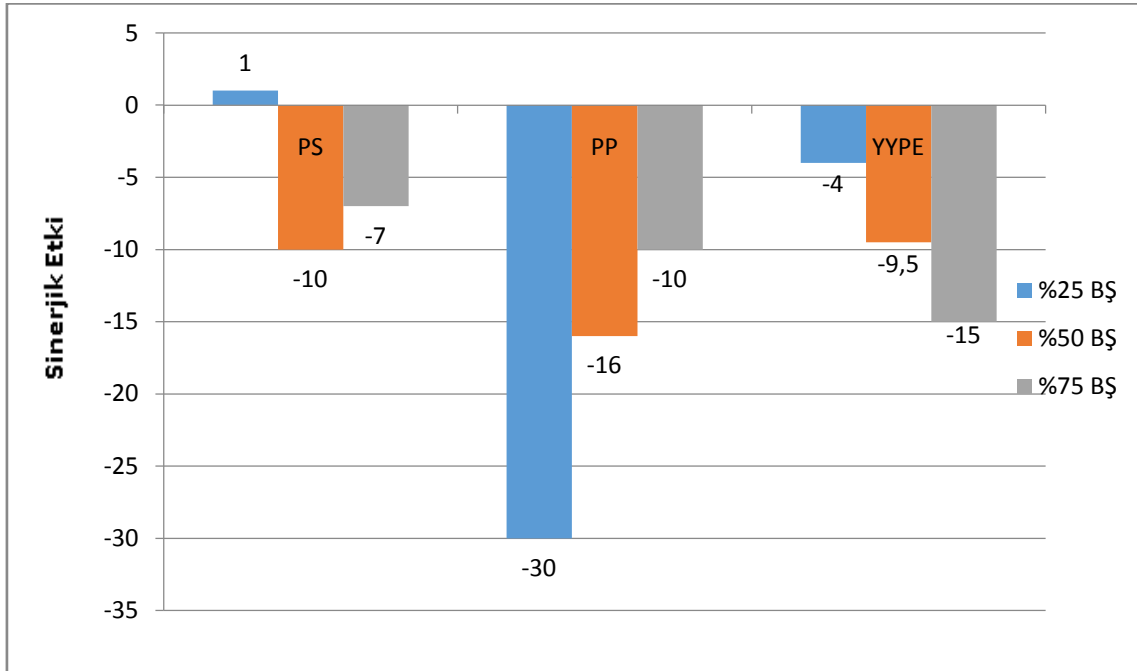
Birçok polimer piroliz sırasında reaktif ara ürünler oluşturur ve bunlar BŞ yapısından piroliz sıcaklığında oluşan ürünlerle tepkimeye girebilir ve bu da ürün dağılımını etkileyebilir. Bu şekilde BŞ ve polimerin birbirini güçlendirmesi veya zayıflatması ile sıvı, katı, gaz bozunma değerlerindeki değişimler sinerjik etki olarak değerlendirilmektedir. Kısaca karışımın pirolizinden elde edilen ürün dağılımının (sıvı, katı, gaz), sadece BŞ ve polimerin pirolizinden elde edilen ürün dağılımından farklılık gösterip göstermediği sinerjik etki terimi ile nitelendirilmektedir [29].

Birlikte pirolizin ürün verimine etkisini araştırmak amacı ile birçok çalışmada kullanılan sinerjik etki değerleri hesaplanmıştır. Bu değer hesaplanırken PS, PP, YYPE ve BŞ' nin tek başlarına pirolizinden elde edilen sıvı verimleri toplanarak ortalaması alınmıştır. Daha sonra belirli karışım oranlarında bulunan sıvı her durum için ayrı ayrı baz alınarak bulunan ortalama değerlerinden çıkarılmıştır. Elde edilen değerlerin pozitif olduğu durumlarda birlikte pirolizin bir sinerjik etki yarattığı ve ürün verimine olumlu yönde etki gösterdiği görülürken negatif olduğu durumlarda ise böyle bir etkinin görülmediği anlaşılmıştır. Hesaplamalar literatürdeki çalışmalara benzer şekilde yapılmıştır [14, 29, 48, 84, 85].

Şekil 4.8' den de görüldüğü üzere en yüksek sıvı veriminin elde edildiği % 75 PS % 25 BŞ karışım oranında yaklaşık +14' lük bir sinerjik etki olduğu görülmüştür. En yüksek sinerjik etki +32,5 ile % 75 PS % 25 BŞ karışımında gözlenmiştir. BŞ PS karışımlarında BŞ oranının artması -14 değerlerinde olan sıvı ürünler için sinerjik etkiyi -32 değerlerine düşmesini sağlamıştır. BŞ PP karışımlarında BŞ oranının artması 32 değerlerindeki sıvı ürün için sinerjik etkiyi 5 değerlerine kadar düşürmüştür. BŞ YYPE karışımlarında BŞ oranının artması 16 değerlerindeki sıvı ürünler için sinerjik etkiyi 7 değerlerine kadar düşürmüştür.



Şekil 4.8. BŞ plastik atık karışımlarının pirolizinden elde edilen sıvı ürün verimleri için bulunan sinerjik etki



Şekil 4.9. BŞ plastik atık karışımlarının pirolizinden elde edilen gaz ürün verimleri için bulunan sinerjik etki

Şekil 4.9' da görüldüğü üzere gaz ürünler için plastik karışımların tümü için sinerjik etki söz konusu değildir. BŞ PS karışımlarında BŞ oranının artması gaz ürünler için sinerjik etki önce - 10 değerlerine azaltmış sonra -7 değerlerine arttırmıştır. BŞ PP karışımlarında BŞ

oranın artması -30 değerlerindeki gaz ürün için sinerjik etkiyi – 10 değerlerine kadar yükselmiştir. BŞ YYPE karışımlarında durum diğerlerinde farklı olarak BŞ oranının artması -4 değerlerindeki gaz ürünler için sinerjik etkiyi – 15 değerlerine kadar düşürmüştür. Plastik atıklarla BŞ'nin birlikte pirolizi sonucunda elde edilen gaz ürün için bir sinerjik etkiden söz etmek mümkün değildir.

Her plastik atık türü için karışımın içindeki BŞ oranının artması ile farklı karakteristikte ürün elde edilmesine neden olmuştur. Bu değişimin de piroliz işlemi sırasında oluşan sinerjik etkiden kaynaklandığı düşünülmektedir. Esas olarak bunun temel nedeni, plastik atıkların yapısındaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Karışım içindeki PS oranının azalması sıvı ürün sinerjik etkisinde sert bir düşüşe neden olmuştur.

Şekil 4.8'den de görüldüğü üzere BŞ ve YYPE karışım oranında yaklaşık +16-+7 aralığında bir sinerjik etki olduğu görülmüştür. Belirlenen BŞ plastik atık karışımlarının gaz ürün için hesaplanan sinerjik etki Şekil 4.9'da gösterilmiştir ve görüldüğü gibi değerleri negatiftir. Bu durum belirtilen koşullarda oluşan hafif hidrokarbonların YYPE'nin içeriğinde bulunan hidrojenlerce doyurularak sıvı ürün verimini arttırdığı ve buna bağlı olarak gaz ürün verimini azalttığı şeklinde açıklanabilir. Yapılan çalışmalarda benzer sonuçlar bulunmuştur [14, 49].

En yüksek sıvı veriminin elde edildiği %75 PS % 25 BŞ karışım oranında yaklaşık +14' lük bir sinerjik etki olduğu görülmüştür. En yüksek sinerjik etki +32,5 ile %75 PP % 25 BŞ karışımında gözlenmiştir.

Birlikte piroliz sırasında plastik atıkların ve BŞ birbirlerinden etkilenmediğini varsayıp tek başlarına pirolizleri sonucunda elde edilen sıvı verimleri ile karışım oranları göz önüne alınarak Eş. 4.1 kullanılarak tahmini bir piroliz sıvısı verimi hesaplanıp sonuçlar Çizelge 4.4'te görülmektedir.

BŞ' nin PP ve YYPE karışımları için piroliz sonucu elde edilen sıvı ürün verimlerinin genelinde, karışım bileşenlerinin birbirini etkilemeden piroliz işlemine uğratıldığını varsayan tahmini verilerden belirgin şekilde yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum bize benzer şartlarda sanayi ölçeğinde bir tesisin kurulmasının ekonomik bakımdan uygun olacağını göstermiştir.

% Tahmini Piroliz sıvısı =

Eş. 4.1.

$$\left[\left(\frac{\text{BŞ'nin tek başına}}{\text{piroliz sıvısı verimi}} \right) \times \left(\frac{\text{BŞ'nin}}{\text{karışımdaki oranı}} \right) \right] +$$

$$\left[\left(\frac{\text{Plastiklerin tek başına}}{\text{piroliz sıvısı verimi}} \right) \times \left(\frac{\text{Plastiklerin}}{\text{karışımdaki oranı}} \right) \right]$$

Çizelge 4.4. BŞ ve plastik atık karışımlarının pirolizinden elde edilen ve tahmini olarak bulunan sıvı ürün verimleri

Karışım	Piroliz Sıvısı	Tahmini piroliz sıvısı
%	%	%
100 BŞ	10,9	-
100 PS	87,3	-
100 PP	43,1	-
100 YYPE	11,0	-
25 BŞ- 75 PS	63,1	68,2
50 BŞ-50 PS	52,1	49,1
75 BŞ-25 PS	31,9	30
25 BŞ-75 PP	59,5	35,1
50 BŞ-50 PP	36,2	27
75 BŞ-25 PP	18,3	19,0
25 BŞ-75 YYPE	27,4	10,9
50 BŞ-50 YYPE	26,0	11,0
75 BŞ-25 YYPE	16,8	11,0

% 25 BŞ % 75 PS karışımları için ise karışım bileşenlerinin birbirini etkilemeden piroliz işlemine uğratıldığını varsayan tahmini piroliz sıvısı veriminden düşük olsa da sıvı ürün verimlerinin en yüksek değere ulaşması, sanayi ölçeğinde bir tesisin kurulmasının ekonomik bakımdan uygun olacağını göstermiştir.

4.5. Piroliz Sıvısının Karakterizasyonu

Karakterizasyon deneyleri en yüksek piroliz sıvısı verimine sahip olan % 25 BŞ - % 75 PS karışımı için gerçekleştirilmiş % 25 BŞ - % 75 PS karışımı için dikey sabit yatakta piroliz deneyler tekrarlanarak ürün analizleri için gerekli olan piroliz sıvı miktarı sağlanmıştır.

Çizelge 4.5. % 25 BŞ - % 75 PS karışımının pirolizinden elde edile piroliz sıvısının karakteristik özellikleri

Analiz	Sonuç
Görünüş	Sıvı, koyu renkli numune, partikül içermiyor.
Yoğunluk (@ 15 °C , g/cm ³)	930,1 kg/m ³ 21 API ^o
Viskozite (mm ² /s)*	@ 40 °C 1,143 mm ² /s @ 100 °C 0,62 mm ² /s
pH	7,23
Parlama noktası (Pensky Martens kapalı kap)	38 °C
Akma Noktası	-27 °C
Isıl değer	9970 cal/g
Kükürt içeriği	175,48 ppm
Azot içeriği	332,98 ppm

* Viskozite İndeksi: Ürünün 100 C'deki viskozitesi 2 mm²/s'den küçük olduğu için viskozite indeksi hesaplanamamıştır.

4.5.1. Piroliz sıvısının karakteristik özellikleri

% 25 BŞ - % 75 PS karışımı için dikey sabit yatakta piroliz deneylerinden elde edilen piroliz sıvısına ait karakteristik özellikler Çizelge 4.5' te görülmektedir. Dikey sabit yataklı piroliz deneyleri sonucunda elde edilen piroliz sıvısının karakterizasyon analizleri TÜPRAŞ AR-GE Laboratuvar ve Test Merkezi'nde gerçekleştirilmiştir.

Görünüş

Sıvı, koyu renkli numune, partikül içermediği tespit edilmiştir. Partikül içeriğinin olmayışı tasarlanacak olan proseste filtrasyon işlemine gerek duyulmayacağını göstermiştir.

Yoğunluk

Ham petrolün kalitesini yoğunluğu, kükürt içeriği, ürün fraksiyonları, viskozitesi, içerdiği safsızlıklar belirler. Petrolün yoğunluğu azaldıkça fiyatı artmaktadır.

Çizelge 4.6. Dünyadaki Bazı Ham Petrollerin API Dereceleri ve Kükürt İçerikleri [64]

HAM PETROL	Yoğunluk		Kükürt	
	kg/m ³	API ^o	ppm	%
VENEZUELLA, BOSCAN	1000	10	55000	5,5
İRAN, SOROOSH	946,488	18	33000	3,3
IRAK, BASRA HEAVY	909,968	24	35000	3,5
IRAK, BASRA MEDIUM	870,769	31	25800	2,58
IRAK, BASRA LIGHT	849,85	35	19500	1,95
IRAK, KERKÜK	758,713	55	19700	1,97
AVUSTRALYA, GRIFFIN	946,488	18	300	0,03

% 25 BŞ- % 75 PS karışımı için dikey sabit yatakta piroliz deneylerinden elde edilen piroliz sıvısının yoğunluğu 930,1 kg/m³ olarak bulunmuştur ve API derecesi 21 olarak hesaplanmıştır. Çizelge 4.6 incelendiğinde elde edilen piroliz sıvısının 21 API derecesi ile ham petrol API sınıflandırmasında “orta” olarak tanımlandığı görülmektedir. Orta yoğunlukta olan piroliz sıvısının parafinik yapı ile naftenik yapı dengeli bir dağılıma sahip olduğu birçok çalışmada elde edilen bir bulgudur. Elde edilen bulgular literatürle uyumludur [64-66].

Çizelge 4.6 incelendiğinde elde edilen piroliz sıvısının yoğunluğunun İran, Venezuela ve Avustralya ham petrollerinden daha düşük olduğu görülmektedir.

Viskozite ve viskozite indeksi tayini

Ham petrolün üretilmesinde ve işlenmesinde önemli bir diğer faktör de akmaya karşı direnç olarak tanımlanan viskozitedir. Petrolün viskozitesi petrolün bileşimine bağlıdır. Yoğunluk ve ağır bileşen miktarı arttıkça viskozite artar. Sıcaklık da viskoziteyi etkileyen önemli bir parametredir. Saf organik sıvılarda ve petrol sıvılarında da sıcaklık arttıkça viskozite azalmaktadır. Düşük viskoziteli petrolerin üretimi, taşınması, işlenmesi daha kolay ve ekonomik olduğundan dünya ticaretinde bu tür petroler tercih edilmektedir [66, 69].

% 25 BŞ - % 75 PS karışımı için dikey sabit yatakta piroliz deneylerinden elde edilen piroliz sıvısının 40 °C'de kinematik viskozitesi 1,143 mm²/s ve 100 °C'de kinematik viskozitesi 0,62 mm²/s olarak bulunmuştur. Ürünün 100° C'deki kinematik viskozitesi 2 mm²/s'den küçük olduğu için viskozite indeksi hesaplanamamıştır. Çizelge 4.7'de TÜPRAŞ'ın resmi web sitesinde yayımlanan ürün bilgileri görülmektedir [92-94]. Elde edilen sıvı ürünün viskozitesi gaz yağı özelliklerindedir.

Çizelge 4.7. Ham petrol fraksiyonlarının özellikleri

	Viskozite mm ² /s	Parlama Noktası °C	Akma Noktası °C
Gaz yağı	1-1,9 (@ 40 °C)	En az 38	-
Motorin	2-4,5 (@ 40 °C)	En az 55	-
Fuel oil	En çok 40 (@ 100 °C)	En az 66	En çok 38

pH tayini

% 25 BŞ - % 75 PS karışımında elde edilen piroliz sıvısının pH değeri 7,23 olarak bulunmuştur.

Ham petrolün pH'ı, tasarlanacak tesisin boru hatlarında ve ekipmanlarında kullanılacak olan çeliğin özelliğini ve dolayısıyla yatırım maliyetini etkiler. pH'ın nötr bölgede olması yatırım maliyetinin artmasını engeller.

Parlama noktası tayini

Petrol üzerine alev tutulduğunda petrol buharının ilk ateşlenme anı petrolün parlama noktasıdır. Bu nokta petrolün bileşimine göre değişir. Parlama noktası çeşitli ısı derecelerinde destile edilebilen ürün oranlarının belirlenmesinde kullanılır [65]. Sıvının parlama noktasına yakın sıcaklıklarda çalışmak yangın ve patlama oluşabileceğinden ek güvenlik önlemleri gerektirir.

% 25 BŞ- % 75 PS karışımında elde edilen sıvı ürün Klevelent açık kap metodu ile parlama noktası tayini deneyi gerçekleştirilmiş ancak kaynama noktasının 79°C'den düşük olması sebebiyle uygun olmadığı Pensky Martens kapalı kap parlama noktası tayini yönteminin daha uygun olacağı anlaşılmıştır. Pensky Martens kapalı kap parlama noktası tayini yöntemiyle yapılan deney sonucunda parlama noktası 38°C olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.7'de TÜPRAŞ'ın resmi web sitesinde yayımlanan ürün bilgileri incelendiğinde elde edilen sıvı ürünün parlama noktasının gaz yağı özelliklerinde olduğu görülmektedir [92-94].

Akma noktası tayini

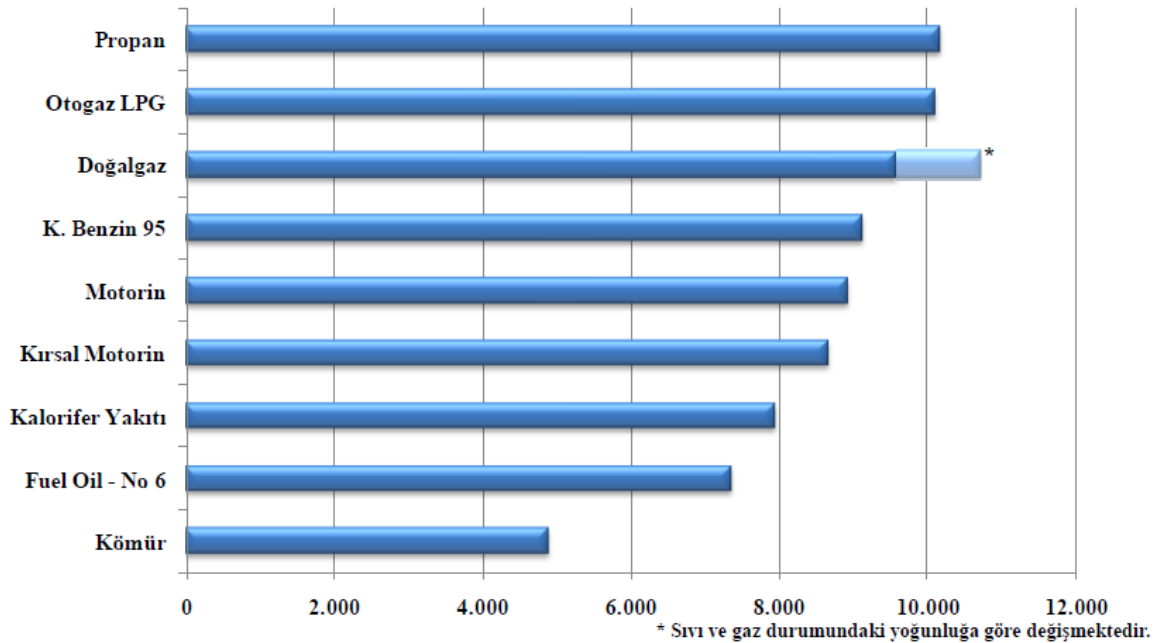
Akma noktası, petrolün akmaya son verdiği sıcaklık değeridir. Uzun zincirli parafinik içerik (C₁₆-C₆₀) hakkında bilgi verir. Ham petrol akma noktası -35°C ile +40°C aralığında değişir. Akma noktası, sıvı ve katı maddelere müdahalelerde geri kazanma, taşıma ve depolama kabiliyetlerinin tasarlanması açısından önemlidir. İşletme ve taşıma sıcaklıklarının akma noktasının altında olması zor bir durumdur ve bu durumu önlemek için akma noktası düşürücü kimyasal katkıları ham petrole eklenir [86].

% 25 BŞ- % 75 PS karışımında elde edilen piroliz sıvısının akma noktası - 27°C olarak bulunmuştur. Elde edilen piroliz sıvısı ülkemiz iklim şartlarında sıvı ve katı maddelere müdahalelerde geri kazanma, taşıma ve depolama kabiliyetleri yüksektir. Ek maliyet getiren akma noktası düşürücü kimyasal katılara gerek duyulmadan kullanılabilir.

Isıl değer tayini

Birim yakıtın yakılarak çıkardığı ısı olarak tanımlanır. Petrolün kalori değeri özgül ağırlığı ile ters orantılıdır. Özgül ağırlığı 0,9 olan 17 API petrolün kalori değeri 10500 kcal/kg iken özgül ağırlığı 0,7 olan 70 API petrolün kalori değeri 11700 kcal/kg'dır [69].

% 25 BŞ- % 75 PS karışımında elde edilen piroliz sıvısının ısı değeri 9970 kcal/kg olarak bulunmuştur. Şekil 4.8'de enerji ürünlerinin ısı değerleri ile karşılaştırıldığında belirtilen bütün sıvı yakıtlardan daha yüksek ısı değere sahip olduğu görülmektedir [87].



Şekil 4.10. Enerji ürünlerinin ısı değerleri (kcal/kg) (yanma verimliliği dikkate alınmıştır)

Doğan ve Uysal tarafından yapılan çalışmada, Seyitömer BŞ'nin ısı değeri 1311 kcal/kg bulunurken pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün ısı değeri 9720 kcal/kg bulunmuştur [3]. % 25 BŞ- % 75 PS karışımında elde edilen piroliz sıvısının ısı değeri 9970 kcal/kg ile Seyitömer BŞ'sinin piroliz sıvısının ısı değerinden daha iyidir.

Kükürt ve azot muhtevası tayini

% 25 BŞ- % 75 PS karışımı için dikey sabit yatakta piroliz deneylerinden elde edilen piroliz sıvısının kükürt içeriği 175,48 ppm iken azot içeriği 332,98 ppm olarak bulunmuştur. Kükürt içeriğinin düşük olmasından dolayı "sweet" (tatlı) ham petrol

sınıfına girmektedir. Çizelge 4.6 dünyadaki bazı ham petrolerin kükürt içerikleri incelendiğinde kükürt içeriği bakımından çok düşük muhteviyata sahip olduğu görülmektedir [48]. Hem kükürt hem de azot içeriği bakımından düşük değerlere sahip olması rafinasyon öncesi tuz giderme proseslerine ihtiyacın az ve çevre için tehlikesinin düşüktür. Ayrıca baca gazlarındaki SO_x ve NO_x emisyonlarının uzaklaştırılması için ek sistemlere gerek duyulmamaktadır. Elde ettiğimiz sonuçlar literatürle uyumludur [65, 66, 75].

4.5.2. ASTM Distilasyon deney sonuçları

% 25 BŞ- % 75 PS karışımı için dikey sabit yatakta piroliz deneylerinden elde edilen piroliz sıvısına ait distilasyon deneyi sonuçları Çizelge 4.8' de görülmektedir. TÜPRAŞ AR-GE Laboratuvar ve Test Merkezi'nde TS EN ISO 3405 Petrol ürünleri - Atmosfer basıncında damıtma özelliklerinin tayini yöntemine uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Ancak cihaz içerisinde numune köpürme yaptığı için sonuç alınamamıştır [79].

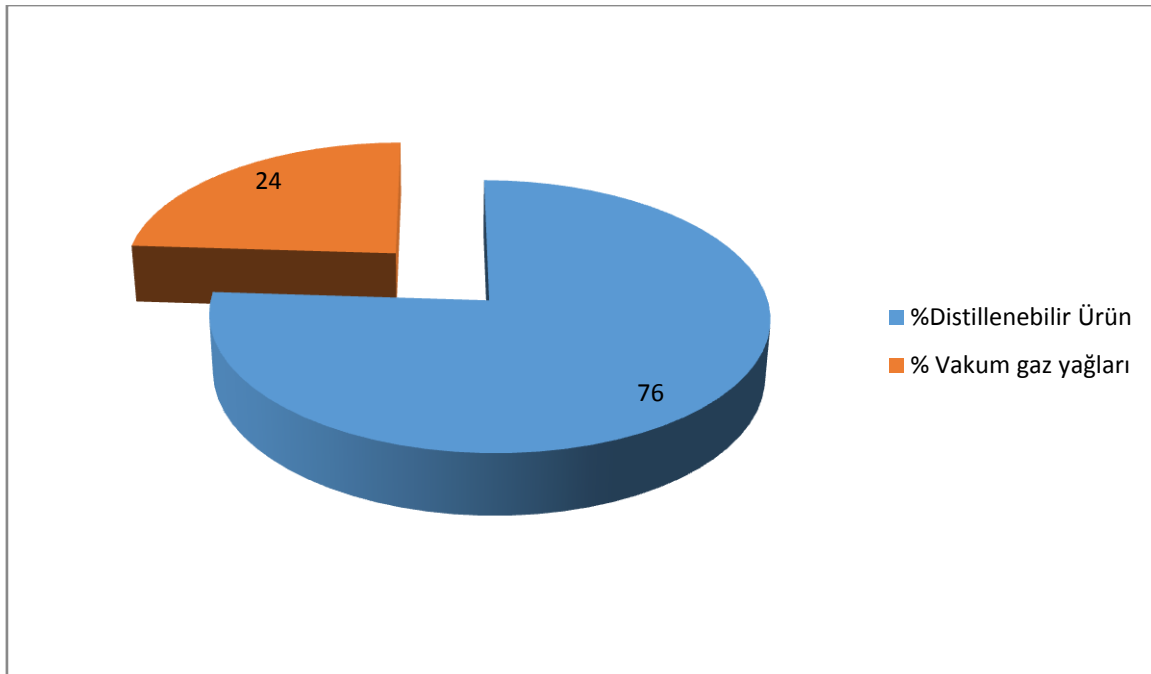
Çizelge 4.8. % 25 BŞ - % 75 PS karışımının pirolizinden elde edile piroliz sıvısının distilasyonundan elde edilen sonuçlar

Distilat hacmi, ml	Sıcaklık (°C)
-	118
10	142
20	145
30	147
40	150
50	156
60	165
70	226
76	289

Distilasyon deneyi Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Temel İşlemler Laboratuvarı'nda ASTM D 86 standardına uygun olarak kurulan deney düzeneğinde tekrar gerçekleştirilmiştir [80].

Ham petrol distilasyonu zor olduğu için iki aşamada yapılır. Birinci aşama atmosferik basınç altında, ham petrolün tamamı distilasyona tabi tutularak 360 °C'ye kadar kaynayan kısmı ayrıştırılır. 360 °C'den yüksek sıcaklıklarda kaynayan kısım yüksek sıcaklıklarda bozunmayı önlemek için ikinci aşamada vakum distilasyonu ile ayrıştırılır.

% 25 BŞ - % 75 PS karışımının pirolizinden elde edile piroliz sıvısının % 76'sı atmosferik şartlarda distilasyon işleminden geçirildiğinde petrol fraksiyonlarına ayrılabilen distilat olarak alınabilmektedir. % 24'lük kısmın fraksiyonlarına ayrılıp ticari ürün haline getirilebilmesi için ise vakum distilasyon sistemi gerekmektedir.



Şekil 4.11. % 25 BŞ - % 75 PS karışımının pirolizinden elde edile piroliz sıvısının distilasyon ürün dağılımı

Atmosferik distilasyondan elde edilen distilatın ticari değeri çok daha yüksektir. Ayrıca atmosferik şartlarda çalışan bir sistemi işletmek daha kolay, daha güvenli ve daha ucuzdur. % 25 BŞ - % 75 PS karışımının pirolizinden elde edile piroliz sıvısının distilasyonundan % 76 elde edilen distilat verimi, elde ettiğimiz ürünün sentetik ham petrol özelliği taşıyan ticari değeri yüksek sentetik ham petrol olarak kullanılabilceğinin göstergesidir.

Çizelge 4.8'deki sonuçlar dikkate alınarak distilatın petrol fraksiyonları ve % dağılımları belirlenmiş ve Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. % 25 BŞ - % 75 PS karışımının pirolizinden elde edile piroliz sıvısının distilasyonu sonucunda elde edilen petrol fraksiyonları

Fraksiyon	Gazolin (Hafif Nafta)	Kerosin (Orta Nafta)	Gazyağı	Hafif Vakum Gazyağı	Ağır Vakum Gazyağı
%	38	34	4	12	12

Bu fraksiyon dağılımında gazolin oranı % 38 ile en yüksek iken % 34'lük oran ile kerosin ikinci yoğun fraksiyondur.

4.5.3. FTIR analiz sonuçları

Belirlenen şartlarda yapılan % 25 BŞ - % 75 PS karışımının pirolizinden elde edile piroliz sıvısının FTIR spektrumu Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü Analitik Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Resim 4.1'de bu ürüne ait FTIR spektrumu görülmektedir.

Piroliz sıvısı için elde edilen spektrumda fonksiyonel gruplara karşılık gelen dalga sayıları bu konudaki çalışmalar incelenerek Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. % 25 BŞ-% 75 PS karışımının pirolizinden elde edile piroliz sıvısının FTIR fonksiyonel grupları ve bileşik sınıfları

Fonksiyonel Gruplar	Frekans aralığı, cm^{-1}
Aromatik C-H	3100-3000
Asimetrik metil	3000-2850
Alifatik C-H	2950-2900
Karbonil C=O	1950-1550
Aromatik C=C	1700-1450
Alifatik C-C	1300-800
CH ₂	900-700

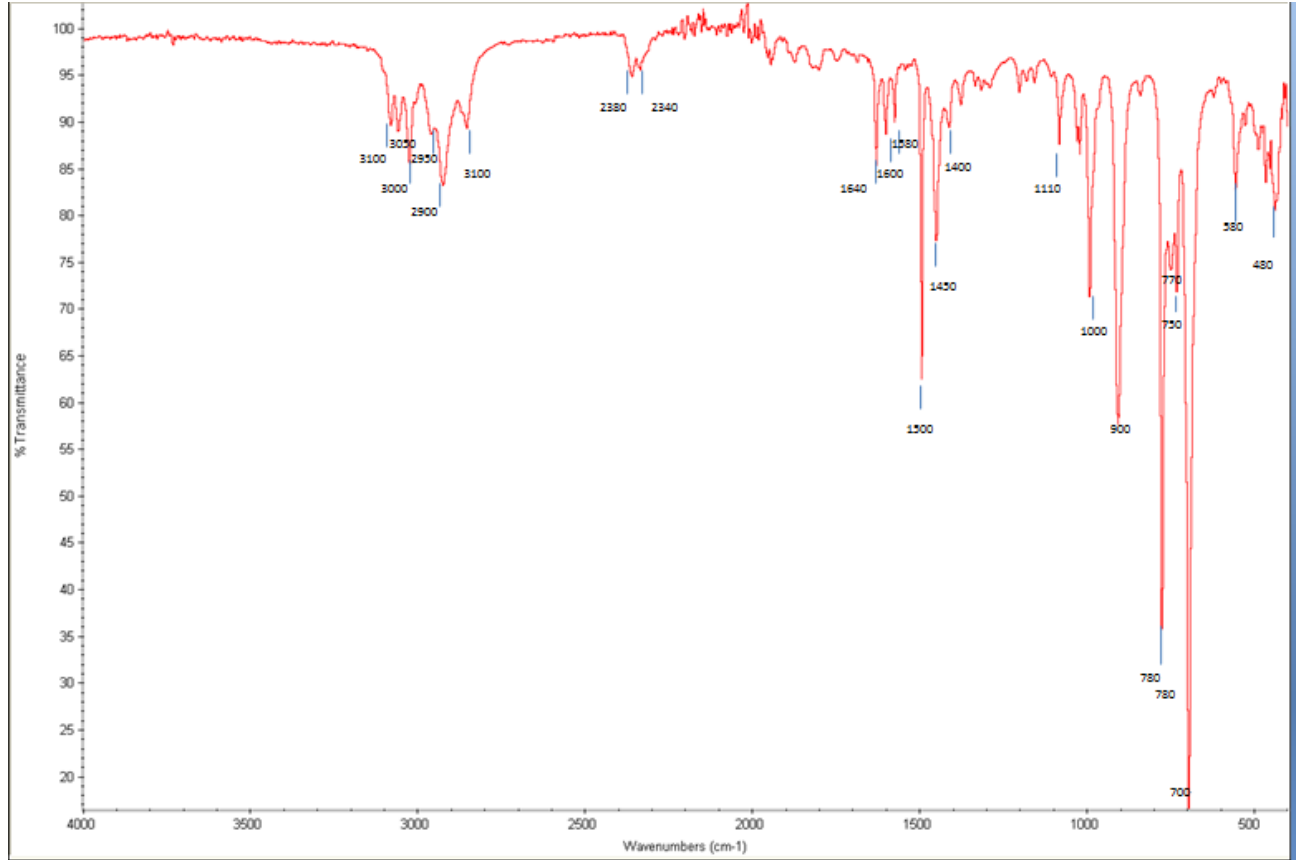
Genel olarak $2800-3000 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri görülürken, $2800-2920 \text{ cm}^{-1}$ aralığında -CH₃, -CH₂, -CH olmak üzere fonksiyonel gruplar görülmektedir. Bu durum $700-900 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki -CH₂ pikleri ile de desteklenmektedir. $2950-2900 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görülen alifatik C-H gerilmeleri ile $1110-900 \text{ cm}^{-1}$ aralığında

görülen pikler alifatik yapı içerdiğini göstermektedir. [14, 3, 29, 45, 91] FTIR spektrumlarına bakıldığında alifatik yapıların aromatik yapılara göre daha baskın olduğu düşünülmektedir.

% 25 BŞ- % 75 PS karışımının pirolizinden elde edile piroliz sıvısının FTIR spektrumu ile aynı şartlarda ve düzenekte yapılan atık PS'nin pirolizi sonucu elde edilen piroliz sıvısının FTIR spektrumları karşılaştırıldığında; 3100-3000 cm^{-1} bölgesinde görülen aromatik C-H piklerinin şiddetinin karışım için düşük olduğu, 1300-800 cm^{-1} bölgesinde görülen alifatik C-C piklerinin şiddetinin karışım için arttığı aromatik yapının kısmen alifatik yapıya dönüştüğünü göstermektedir [45].

% 25 BŞ- % 75 PS karışımının pirolizinden elde edile piroliz sıvısının FTIR spektrumu ile aynı şartlarda ve düzenekte yapılan Seyitömer BŞ'nin pirolizi sonucu elde edilen piroliz sıvısının FTIR spektrumları karşılaştırıldığında; 3100-3000 cm^{-1} bölgesinde görülen aromatik C-H piklerinin karışım için belirginleştiği, 2900 cm^{-1} civarında görülen alifatik C-H pikinin ise şiddetini önemli ölçüde azatlığı, 1700-1450 cm^{-1} bölgesinde görülen aromatik C-C piklerinin iki spektrumda da mevcut olduğu, 1300-800 cm^{-1} bölgesinde görülen alifatik C-H piklerinin karışım için belirginleştiği ancak 675-900 cm^{-1} bölgesinde görülen aromatik karışım için şiddetli pik verdiği alifatik yapının kısmen aromatik yapılara veya farklı alifatik yapılara dönüştüğünü göstermektedir [3, 6, 15, 90, 91].

Ayrıca 3400 cm^{-1} civarında görülen suyun yapısını oluşturan OH⁻ iyonlarının pik vermemesi BŞ'nin yüksek nem muhteviyatının piroliz sıvısında su içeriğine neden olmadığını göstermektedir.



Resim 4.1. % 25 BŞ-% 75 PS karışımının pirolizinden elde edile piroliz sıvısının FTIR spektrumu

5. SONUÇLAR

Artan enerji ve petrol ihtiyacı araştırmacıları yeni veya etkin kullanılmayan enerji kaynaklarını araştırmaya yöneltmiştir. Ülkemizde önemli bir rezerve sahip olan bitümlü şeyler kömür dekupaj malzemesi olarak atılmakta ya da ancak çıkarıldığı yerde kullanılmaktadır. Bununla birlikte plastik kullanımının beraberinde getirdiği plastik atıklar da mücadele edilmesi gereken başka bir büyük çevre sorunu olarak karşımıza çıkmaktadır.

Bu çalışmayla etkin şekilde kullanılmayan düşük yakıt değere sahip bitümlü şeyler ile çevre için büyük sorun olan plastik atıkların birlikte pirolizi ile elde edilen sıvının yakıt özelliği taşıyıp taşımadığı araştırılması hedeflenmiştir.

- Bitümlü şeylin kaba analizleri yapılmış % 20,99 nem içeriği tespit edilmiştir. Nem değerleri Fisher Assay deneyi sonucu elde edilen verilerle uyumludur.
- BŞ ve plastik ambalaj atıkların dikey sabit yataklı reaktörde piroliz işleminden geçirilmesi sonucunda en fazla sıvı ürün % 87,3 ile PS için gözlenmiştir. Karışımlar içinde % 25 BŞ -% 75 PS karışımı için % 63,1'lik bozunma değerine ulaşmıştır. Karışım içindeki BŞ oranı arttıkça katı kalıntı miktarında artış gözlenmiştir.
- Polimer zincirinin kırılması ile oluşan hidrojen, BŞ'den gelen serbest radikalleri doyurarak sıvı ürünlerin oluşmasına neden olur.
- BŞ yapısındaki nem ile piroliz sırasında parçalanmış hidrokarbon yapıdaki karbonların reaksiyona girerek gazlaştırma reaksiyonlarının varlığı mevcut sistemde belirlenmemiştir. Bundan sonra yapılacak çalışmalarda nem miktarı yüksek BŞ kullanıldığında gazlaştırma reaksiyonlarının gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak için piroliz sonucunda çıkan gaz karışımı içerisinde CO, CO₂, H₂ ve su buharı analizlerinin yapılabilir.
- En yüksek sıvı veriminin elde edildiği % 25 BŞ - %75 PS karışım oranında yaklaşık +14' lük bir sinerjik etki olduğu görülmüştür. En yüksek sinerjik etki +32,5 ile % 25 BŞ - %75 PP karışımında gözlenmiştir.

- En fazla sıvı ürünün alındığı % 25 BŞ - % 75 PS karışımının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün karakterizasyonu yapılmıştır. Sıvı, koyu renkli numune, partikül içermediği tespit edilmiştir.
- % 25 BŞ - % 75 PS karışımının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün API değerinin 21 olduğu ve “orta” sınıf ham petrol olarak sınıflandırılabilceği görülmüştür.
- % 25 BŞ - % 75 PS karışımının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün kükürt içeriğinin düşük olmasından dolayı “sweet” (tatlı) ham petrol sınıfına girmektedir. Hem kükürt hem de azot içeriği bakımından düşük değerlere sahip olmasından dolayı rafinasyon öncesi tuz giderme proseslerine ihtiyacı az ve çevre için tehlikesinin düşüktür. Ayrıca baca gazlarındaki SOx ve NOx emisyonlarının uzaklaştırılması için ek sistemlere gerek duyulmamaktadır.
- % 25 BŞ - % 75 PS karışımının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün pH’ı nötr bölgede olduğundan korozif etkisi azdır. Bu durum tasarlanacak olan proste kullanılacak ekipman ve boru hattının malzemesinin yatırım maliyetini düşürür.
- % 25 BŞ - % 75 PS karışımının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün 40 °C’de kinematik viskozitesi 1,143 mm²/s ve parlama noktası 38 °C bulunmuş, gaz yağı özelliklerinde olduğu tespiti yapılmıştır.
- Elde edilen piroliz sıvısının akma noktası – 27 °C olarak bulunmuştur. Elde edilen piroliz sıvısı ülkemiz iklim şartlarında sıvı ve katı maddelere müdahalelerde geri kazanma, taşıma ve depolama kabiliyetleri yüksek olduğu belirlenmiştir.
- % 25 BŞ - % 75 PS karışımının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün ısıl değeri 9970 kcal/kg olarak tespit edilmiş piyasada kullanılabilcek ısıl değere sahip olduğu görülmektedir.
- % 25 BŞ - % 75 PS karışımının pirolizinden elde edile piroliz sıvısının % 76’sı atmosferik şartlarda distilasyon işleminden geçirildiğinde petrol fraksiyonlarına

ayrılabilen distilat olarak alınabilmektedir. % 24'lük kısmın fraksiyonlarına ayrılıp ticari ürün haline getirilebilmesi için ise vakum distilasyon sistemi gerekmektedir.

- FTIR spektrumlarına bakıldığında alifatik yapıların aromatik yapılara göre daha baskın olduğu düşünülmektedir.

Yapılan çalışmalar sonunda endüstriyel ölçekte tasarlanacak sistemlerle, hem kıymetli sıvı ürünler elde edilebileceği hem de atık durumunda olan ülkemizde önemli rezerve sahip Kütahya - Seyitömer BŞ'inin ekonomiye kazandırılacağı ve aynı zamanda atık malzemelerinin bertarafı sağlanabileceği görülmüştür.

KAYNAKLAR

1. Şengüler, İ. (2007). *Asfaltit ve Bitümlü Şeylin Türkiye'deki Potansiyeli ve Enerji Değeri*, TMMOB Türkiye VI. Enerji Sempozyumu-Küresel Enerji Politikaları, Ankara.
2. Speight, J. G. (2012). *Shale Oil Production Processes*, Laramie, Wyoming, USA: CD&W Inc..
3. Doğan, M. Ö. (1996). Beypazarı, Seyitömer ve Himmetoğlu Bitümlü Şistlerinin Retortlanması, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
4. Gafur, A.A. (2006). *Bitümlü Şist ve Plastik Atıkların Birlikte Gazlaştırılması*. Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
5. Ballice, L., Yüksel, M., Sağlam, M., Hanoğlu, C. (1995). Mevcut Enerji ve Kimyasal Hammadde Kaynakları Arasında Bitümlü Şistlerin Yeri ve Önemi, *Ekoloji*, (14) 9-13.
6. Bozoğlu, C. (2008). *Bitümlü Şist- Plastik Karışımları Piroliz Ürünlerinin Değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2-23.
7. Kayacan, İ., Doğan, Ö.M., Uysal, B.Z. (2006, August). *Co-Pyrolysis of Polyethylene Plastic Waste and Turkish Oil Shale*, Paper presented 18th International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA-2006, Prague, Czech Republic.
8. Tamimi, A., Uysal, B.Z. (1990). Parametric investigation of Oil Shale Extraction with Organic Solvents. *Spın. Sci. Techn.*, 25 (11), 1151-1159.
9. Uysal, B.Z., Tamimi, A. (1992). Drying Characteristics of Oil Shale. *Energy*, 17(3), 303-308.
10. Doğan, Ö.M., Uysal, B.Z. (1996). Nonisothermal Pyrolysis Kinetics of Three Turkish Oil Shales, *Fuel*, 75, 1424-1428.
11. Doğan, Ö.M., Uysal, B.Z. (1997). Bitümlü Şistlerin Piroliz İşlemi ile Değerlendirilmesi, *Kimya Mühendisleri Odası Dergisi*, 151, 22-26.
12. World Energy Council. (2010). *2010 Survey of Energy Resources*. London: World Energy Council, 93-122.
13. İnaner H., Nakoman E. (2004). Resources, Quality And Economic Importance of Solid Fossil Fuels in Turkey. *Geologica Belgica*, 7/3-4: 245-250.

14. Tosun, O. (2010). *Kütahya Seyitömer Bitümlü Şistinin Düşük Yoğunluklu Polietilenle (DYPE) Karışımının, Farklı Sıcaklıklarda Pirolizinden Elde Edilen Sıvı Fazların Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 29-55, 62-66.
15. Doğan, Ö.M., Uysal, B.Z. (2002). "Pyrolysis Yields of Three Turkish Oil Shales and the Analysis of Shale Oil using FTIR and NMR", *Oil Shale*, 19, 399-410.
16. Doğan, Ö.M., Uysal, B.Z. (1993, July). *Retotting Kinetics of Beypazarı Oil Shale*. Paper presented at NATO ASI Composition, Geochemistry and Conversion of Oil Shale, Akçay- Balıkesir- Turkey.
17. Duransoy, B., Doğan, Ö.M., Uysal, B.Z. (1993, July). *Combustion of Oil Shale Retention in Ash*. Paper presented at NATO ASI Composition, Geochemistry and Conversion of Oil Shale, Akçay- Balıkesir- Turkey.
18. Kök, M.V. (2006). Oil Shale Resources in Turkey, *Oil Shale*, 23 (3): 209–210.
19. Toraman, Ö.Y., Uçurum, M. (2009). Alternatif Fosil Enerji Kaynağı: Bitümlü Şeyl. *TÜBAV Bilim Dergisi*, 2(1): 69-78.
20. Doğan, Ö.M., Uysal, B.Z. (1994). *GÜNTORT Plot Tesisi ve İlk Bulgular*. Ankara. 2. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi Bildiri Kitabı, 179.
21. Uysal, B.Z., Tamimi, A. (1995). Extraction of El-Lajjun Oil Shale. *Spın. Sci. Techn.*, 30 (17), 3367-3377.
22. Altun, N.E., Hiçyılmaz, C., Hwang, J.Y., Bağcı, A.S. (2006). Beneficiation of Himmetoglu Oil Shale by Flotation as a Solid Fuel Substitute. Part 1: Materials Characteristics and Flotation Behavior. *Energy & Fuels*, 20 (1):214-221.
23. Duransoy, B., Doğan, Ö.M., Uysal, B.Z. (1994). *Bitümlü Şist ve Linyitlerin Birlikte Yakılmasının SO₂ Emisyonuna Etkisi*. Serap Kara (Ed.), Eskişehir. 2. Ulusal anma ve Hava Kirliliği Kontrolü Sempozyumu Bildiri Kitabı, 195-214.
24. Doğan, Ö.M., Uysal, B.Z. (2000). *Akışkan Yatak Katı Besleme Sistemi*. Pehlivan, D. (Ed.), Elazığ. 2. Ulusal anma ve Hava Kirliliği Kontrolü Sempozyumu Bildiri Kitabı, 31-37.
25. Jiang, X.M., Han, X.X., Cui, Z.G. (2007). New Technology for the Comprehensive Utilization of Chinese, Oil Shale Resources. *Energy*, (32): 772–777.
26. Ballice, L., Yüksel, M., Sağlam, M., Hanoglu, C. (1995). Mevcut Enerji ve Kimyasal Hammadde Kaynakları Arasında Bitümlü Şistlerin Yeri ve Önemi. *Ekoloji*, (14): 9-13.

27. Olukçu N., Yanık J., Sağlam M., Yuksel M. (2002). Liquefaction of Beypazarı oil shale by pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 64,29–41.
28. Yagmur S., Durusoy T. (2006). Kinetics of the pyrolysis and combustion of Göynük oil shale. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 86 (2): 479–482.
29. Çit, İ. (2007). Polimerlerin Kömür Pirolizine Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
30. Taşçı, S. (1998). *Linyit ve ayçiçeği yağının birlikte pirolizi*. Yüksek lisans tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
31. Karaduman, A. (1998). *Plastik atıklarının geri kazanımının araştırılması*. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
32. Ballice L. (2006). Chemical demineralization of Golynuk (Turkey) Oil shale and Pyrolysis of demineralization product., *Ind.Eng.Chem.Res.*, 45: 906-912.
33. Apak E. Yardim, M.F., Ekinci, E. (2002). Preparation of carbon fibre precursors from the pyrolysis and copyrolysis of Avgamasya asphaltite and Göynük oil shale: vacuum distillation and hexane extraction. *Carbon*, 40:1331-1337.
34. Wang S., Jiang, X., Han X., Tong, J. (2013). Effect of Residence Time on Products Yield and Characteristics of Shale Oil and Gases Produced by Low-Temperature Retorting of Dachengzi Oil Shale. *Oil Shale*, 30, (4): 501–516.
35. Devlet Planlama Teşkilatı. (2008). *Dokuzuncu Beş Yıllık Kalkınma Planı, Kimya Sanayi Özel İhtisas Komisyonu, Araç Lastiği- Plastik Ürünler Çalışma Grubu Raporu*, Ankara: Devlet Planlama Teşkilatı, 51-53.
36. Ergün, N. (2013). Türkiye 10. Kalkınma Planı (2014 - 2018) Projeksiyonunda Plastik Sektörü Genel Değerlendirmesi Taslağı, *PAGEV*, 4-5.
37. PlasticsEurope. (2013). *Plastics – the Facts 2013 an Analysis of European Latest Plastics Production, Demand and Waste Data*. PlasticsEurope, 6-31,
38. Devlet Planlama Teşkilatı. (2000). *Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Plastik Ürünleri Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu*, Ankara: Devlet Planlama Teşkilatı, 230.
39. Devlet Planlama Teşkilatı. (2000). *Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Petrokimya Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu*, Ankara: Devlet Planlama Teşkilatı, 385, Ankara.

40. Kayacan, İ. (2002). *Alçak ve yüksek yoğunluklu polietilen atıkların pirolizi*. Yüksek Lisans Tezi Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
41. Kayacan, İ., Özkan, F., Altaş, Ş., Doğan, Ö.M., Uysal, B.Z. (2002). *Propilen Atıkların Pirolizi*. 5. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresinde sunuldu, Ankara.
42. Kayacan, İ., Doğan, Ö.M., Uysal, B.Z. (2010, March). *Pyrolysis Kinetics and Products Analysis of Waste HDPE, PP, PS and Their Mixture*. Paper presented 6th Chemical Engineering Conference for Collaborative Research in Eastern Mediterranean Countries, Antalya,7-12.
43. Kayacan, İ., Ö.M., Uysal, B.Z. (2004, Eylül). *Polietilen Atıkların Pirolizi*. 6. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresinde sunuldu, İzmir.
44. Altaş, Ş., Kayacan, İ., Doğan, Ö.M., (2002). *Yüksek Yoğunluklu Polietilen ve Polipropilen Atıkların Akışkan Yatakta Pirolizi*. 6. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresinde sunuldu, Ankara.
45. Doğan,Ö.M., Kayacan, İ. (2005). *Plastik Atıkların Piroliz Yöntemiyle Değerlendirilmesi, TÜBİTAK*, Misag-243, 25-39.
46. Eken S. (2007). *Seyitömer Linyiti ve Çam Kabuğunun Ortak Pirolizinden Elde Edilen Katıların Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 8-12.
47. Anderson, L.L. (1995). Coal liquefaction. Encyclopedia of energy technology and the environment, *John Wiley & Sons*.
48. Sinağ, A., Sungur, M. and Canel M. (2006). Effect of Experimental Conditions on the Yields during the Copyrolysis of Mustafa Kemal Paşa (MKP) Lignite (Turkey) with Low-Density Polyethylene. *Energy&Fuels*, 20, (4): 1609 – 1613.
49. Sinağ, A., Sungur M., Güllü, M. and Canel, M. (2006). Characterization of the liquid phase obtained by copyrolysis of Mustafa Kemal Paşa (M. K. P.) lignite (Turkey) with low density polyethylene. *Energy&Fuels*, 20, (5): 2093–2098.
50. Lopez-Uriónabarrenechea A., Marco, I., Caballero, B.M., Laresgoiti, M.F., Adrados, A. (2012). *Catalytic Stepwise Pyrolysis of Packaging Plastic Waste*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 96: 54-62.
51. Kayacan,İ.,Doğan, Ö. M. (2008). Pyrolysis of Low and High Density Polyethylene. Part I: Non-isothermal Pyrolysis Kinetics. *Energy Sources*, A(30): 385–391.

52. Kayacan, İ., Doğan, Ö. M. (2008). Pyrolysis of Low and High Density Polyethylene. Part II: Analysis of Liquid Products Using FTIR and NMR Spectroscopy. *Energy Sources*, 30:392–400.
53. Adrados, A., Marco, I., Caballero, B.M., Lopez, A., Laresgoiti, M.F., Torres, A. (2012). *Pyrolysis of plastic packaging waste: A comparison of plastic residuals from material recovery facilities with simulated plastic waste*. Waste Management Vol. 32, Issue 5, 826–832.
54. Gezgin, H. (2010). Polimerlerin Piroliz, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
55. Değirmenci L., Durusoy, T. (2005). Thermal Degradation Kinetics of Göynük Oil Shale With Polystyrene, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 79: 663–668.
56. Gersten, J., Fainberg, V., Hetsroni, G., Shindler, Y. (2000). *Kinetic Study of the Thermal Decomposition of Polypropylene, Oil Shale, and Their Mixture*. Fuel, 79, (13): 1679–1686.
57. Ballice L., Yüksel M., Sağlam M., Reimert R., Schulz H. (1998). Classification of volatile products evolved during temperature programmed co-pyrolysis of Turkish oil shales with low density polyethylene, *Fuel*, 77, (13): 1431–1441.
58. Johannes I., Tiikma L., Luik H. (2013). *Synergy in co-pyrolysis of oil shale and pine sawdust in autoclaves*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 104: 341-352.
59. Türk Standartları Enstitüsü. (2001) *TS 729 ISO 647 Kahverengi Kömürler ve Linyitler-Damıtma ile Katran, Su, Gaz ve Kok Verimlerinin Tayini*. Ankara: Türk Standartları Enstitüsü.
60. Türk Standartları Enstitüsü. (2012) *TS ISO 5068-1 Kahverengi Kömürler ve Linyitler - Rutubet Muhtevasının Tayini - Bölüm 1: Toplam Rutubet İçin Dolaylı Gravimetrik Yöntem*. Ankara: Türk Standartları Enstitüsü.
61. Türk Standartları Enstitüsü. (2006) *TS ISO 1171+Tech Cor 1 Katı mineral yakıtlar-Kül miktarı tayini*. Ankara: Türk Standartları Enstitüsü.
62. Türk Standartları Enstitüsü. (2002) *TS 711 ISO 562 Taş kömürü ve kok - Uçucu madde tayini*. Ankara: Türk Standartları Enstitüsü.
63. Türk Standartları Enstitüsü. (2006) *TS 13207 Yakıt Nafta*. Ankara: Türk Standartları Enstitüsü.

64. İlhan, Y., Aytekin, M. (2010, Mayıs). Asfaltitin Sıvılaştırılması Sonucu Elde Edilen Ham Petrolün Değerlendirilmesi ve Diğer Ham Petrol Örnekleriyle Karşılaştırılması. 16. Uluslararası Enerji ve Çevre Konferansı'nda sunuldu, İstanbul.
65. Milli Eğitim Bakanlığı. (2013). *Ham Petrolün Destilasyonu 524KI0295*. Ankara: Milli Eğitim Bakanlığı, 4, Ankara.
66. İnternet: PİGM. Petrol üretimi. PİGM. URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.pigm.gov.tr%2Furetim.i.php&date=2014-06-17>, Son Erişim Tarihi: 17.06.2014.
67. Türk Standartları Enstitüsü. (2007) *TS EN ISO 12185 Ham petrol ve petrol ürünleri - Yoğunluk tayini - salınım yapan u-Tüpü yöntemi*. Ankara: Türk Standartları Enstitüsü.
68. Çetişli, F. (2013). Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin Pirolyzi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 8-12.
69. Milli Eğitim Bakanlığı. (2013). *Yüzeydeki Petrol Ürünlerini Temizleme*. Ankara: Milli Eğitim Bakanlığı, 4, Ankara.
70. Türk Standartları Enstitüsü. (1999) *TS 1451 EN ISO 3104 Petrol ürünleri-Saydam ve opak sıvılar-Kinematik viskozite tayini ve dinamik viskozitenin hesaplanması yöntemi*. Ankara: Türk Standartları Enstitüsü.
71. Milli Eğitim Bakanlığı. (2007). *Lastik Hamuru Hammaddeleri 4*. Ankara: Milli Eğitim Bakanlığı, 4, Ankara.
72. Türk Standartları Enstitüsü. (2006) *TS TS EN ISO 2719 Petrol ürünleri ve yağlayıcılar-Parlama noktası tayini-Pensky Martens kapalı kap metodu*. Ankara: Türk Standartları Enstitüsü.
73. Türk Standartları Enstitüsü. (1997) *TS 1233 ISO 3016 Petrol ürünleri-Akma noktası tayini*. Ankara: Türk Standartları Enstitüsü.
74. Türk Standartları Enstitüsü. (1992) *TS 9941 Yakıtlar - Sıvı hidrokarbon esaslı - Yanma ısısının tayini - Kalorimetre bombası metodu*. Ankara: Türk Standartları Enstitüsü.
75. Milli Eğitim Bakanlığı. (2009). *Ham Petrolde Tuz Giderme*. Ankara: Milli Eğitim Bakanlığı, 20,21, Ankara.
76. Türk Standartları Enstitüsü. (2012) *TS EN ISO 20846 Petrol ürünleri - Otomotiv yakıtları - Kükürt muhtevası tayini- Morötesi floresans yöntemi*. Ankara: Türk Standartları Enstitüsü.

77. Uysal, A. (2006). Ham Petrol Fraksiyonlarının Biyolojik Bozunma Sonrası Fizikokimyasal Özelliklerinin Değişimi, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, 12-67.
78. Gray, M.R. (1994). *Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils*, New York: *Marcel Dekker Inc.*, 118-212.
79. Türk Standartları Enstitüsü. (2011) *TS EN ISO 3405 Petrol ürünleri - Atmosfer basıncında damıtma özelliklerinin tayini*. Ankara: Türk Standartları Enstitüsü.
80. American Society for Testing and Materials. (2006). ASTM D 86 Standard Test Method for An American National Standard Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure, Pensilvanya: American Society for Testing and Materials.
81. Türker, R., Hasdemir, E., Yıldırım, Y. (1994). Enstrümental Analiz Laboratuvarı, Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Ankara: *Basın Yayın Yüksekokulu Basımevi*, Genişletilmiş Baskı, 163-179.
82. Ishaq, M., Ahmad I., Shakerullah M., Khan, M. A., Rehman H., Bahader A. (2006). Pyrolysis of some whole plastics and plastics-coal mixtures. *Energy Conversion and Management*, 47 (18): 3216-3223.
83. Given PH. (1984). The organic geochemistry of coal. In: Garbaty, M.L., Larsen, J.W., Wender, I., editors. *Coal science*, 3. Academic Pres.
84. Luo M. (1997). Waste Plastics Liquefaction and Coprocessing with Coal. PhD Thesis, *Auburn University*, Alabama: 254.
85. Erdoğan, C. (2002). *Investigation of co-pyrolysis of Turkish lignite and oil shale with polypropylene by using different methods and characterisation of co-pyrolysis products*. Ege Üniversitesi, İzmir.
86. Matar, S., Hatch, L.F. (1994). *Chemistry of Petrochemical Processes*. (Second Edition). Texas.23.
87. Petrol Sanayi Derneği. (2010). *Petrol Ürünlerinde Vergiler Petrol ve Enerji Ürünlerinin Kalorifik Değerleri ve Vergilerin Etkisi*.
88. Williams P. T. , Slaney E. (2007). Analysis of Products From The Pyrolysis and Liquefaction of Single Plastics and Waste Plastic Mixtures, *Resources, Conservation and Recycling*, 51: 754–769.
89. Bozoglu, C., Karayıldırım, T. , Yanık, J. (2009). *Utilization Of Products Obtained From Copyrolysis Of Oil Shale And Plastic*, *Oil Shale*, , 26, (4): 475–490.

90. Doğan, Ö.M., Uysal, B.Z. (2000). *Himmetoğlu Bitümlü Şistinin Pirolyzi ve Sıvı Ürünün FTIR ile Fonksiyonel Grup Analizi*. Türkay, S. (Ed.), İstanbul. 2. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi Bildiri Kitabı, 1380- 1385.
91. İnternet: BeŐergil, B.. Enstrümental Analiz IR Uygulamaları. Celal Bayar Üniversitesi. URL:
http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.bayar.edu.tr%2Fbesergil%2FIR_3_uygulamalar.pdf&date=2014-06-17, Son Erişim Tarihi: 17.06.2014
92. İnternet: TÜPRAŞ. Gaz yağının özellikleri. TÜPRAŞ. URL:
<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.tupras.com.tr%2Fdetailpage.tr.php%3FstrProductKey%3D350%26lRedirectPageID%3D145&date=2014-06-17>, Son Erişim Tarihi: 17.06.2014
93. İnternet: TÜPRAŞ. Motorinin özellikleri. TÜPRAŞ. URL:
<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.tupras.com.tr%2Fdetailpage.tr.php%3FstrProductKey%3D403%26lRedirectPageID%3D145&date=2014-06-17>, Son Erişim Tarihi: 17.06.2014
94. İnternet: TÜPRAŞ. Fuel oilin özellikleri. TÜPRAŞ. URL:
<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.tupras.com.tr%2Fdetailpage.tr.php%3FstrProductKey%3D675%26lRedirectPageID%3D145&date=2014-06-17>, Son Erişim Tarihi: 17.06.2014

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : Sadiye Esra ATACAN

Uyruğu : T.C.

Doğum tarihi ve yeri : 25.04.1981, ADANA

Medeni hali : Evli

Telefon : 0 530 327 40 25

e-mail : seatacan@csgb.gov.tr



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Fen Bilimleri Enstitüsü	2014
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği Bölümü	2004
Lise	Adana Kız Lisesi	1998

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
Ağustos 2004-Kasım 2004	Plantafarma Bitkisel İlaç San Aş.	Kalite Kontrol Mühendisi
Kasım 2004-Ekim 2010	Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı İş Sağlığı ve Güvenliği Merkezi (İSGÜM)	Mühendis
Ekim 2010- ...	Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlığı İş Teftiş Kurulu	İş Müfettişi

Yabancı Dil

İngilizce