

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MİKROALGLERİN PLASTİK ATIKLARLA (PS/AYPE)
ZSM-5 ÜZERİNDE EŞİROLİZİ**

Gamze ÖZÇAKIR

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2018**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Gamze ÖZÇAKIR tarafından hazırlanan “**Mikroalglerin Plastik Atıklarla (PS/AYPE) ZSM-5 Üzerinde Eşpirolizi**” adlı tez çalışması 3/12/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Ali KARADUMAN

Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri:

Başkan: Prof. Dr. Ali KARADUMAN

Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Doç. Dr. Pınar ACAR BOZKURT

Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Üye : Doç. Dr. Selçuk ÖZCAN

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Atila YETİŞEMİYEN

Enstitü Müdürü

Bu tez,

bana ilk hikaye kitabımı alan annem **Ayşe Ufuk ÖZÇAKIR**'a atfedilmiştir.



ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

03/12/2018



Gamze ÖZÇAKIR

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MİKROALGLERİN PLASTİK ATIKLARLA (PS/AYPE) ZSM-5 ÜZERİNDE EŞPIROLİZİ

Gamze ÖZÇAKIR

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali KARADUMAN

Mikroalgler gibi biyokütlelerin pirolizi ile yakıt olabilecek biyo-yağlar üretilebilmektedir. Ancak bu yağların karbon ve hidrojen içeriğinin düşük olması sebebiyle hidrojen zengin plastik atıklarla mikroalglerin katalitik eşpirolizi bu içeriği artırmak için önem arz etmektedir.

Deneysel çalışmada, sıcaklığın (470, 520, 570, 620 °C), hammaddelerin oranının (1/1, 1/2, 2/1), HZSM-5 katalizör/besleme oranının (1/30, 1/15, 1/10), katalizöre metal katmanın (HZSM-5'e % 10 g/g Ni/Co) Spirulina (SP) ve plastik atıkların (polistiren (PS)/alçak yoğunluklu polietilen (AYPE)) eşpiroliz sıvı ürün (biyo-yağ+sulu faz) verimi üzerine etkileri araştırılmıştır. SP için elementel analiz, katalizörler için SEM, XRF, BET analizleri yapılmıştır. Tüm deneyler yarı kesikli reaktörde, 25 mL/dk N₂ gaz akış hızında, 10 °C/dk ısıtma hızında, 60 dk kalma süresi ve 15 g besleme ile gerçekleştirilmiştir. Ürün verimleri hesaplanmış ve sıvı ürünler GC/MS ile analizlenmiştir. Katalizörlerin kok içerikleri belirlenmiştir.

SP ve eşit miktarda AYPE ve PS içeren plastik atıkların eşpirolizi için, sıvı ürün verimi 570 °C, 1/2 mikroalg/plastik oranı, 1/30 katalizör/besleme oranında maksimum bulunmuştur. Bu koşullar altında, Ni katkılı katalizör toplam dönüşüm (gaz+sıvı verimi) değerini arttırırken; Co katkılı katalizör gaz verimini arttırmıştır. Isıl eşpiroliz biyo-yağ ürünü yüzde alan temelinde ağırlıklı olarak hidrokarbonlardan oluşmuştur. Naftalin, o-Ksilen ve Benzen verimleri ısıl eşpirolizle kıyaslandığında katalizör kullanımı ile artmıştır. Ayrıca 570 °C'de SP/PS (1/2)'in pirolizi için metal yüklü katalizörlerin kok yüzdeleri yüksüz olandan daha az bulunmuştur.

Aralık 2018, 113 sayfa

Anahtar Kelimeler: Mikroalg, Plastik atık, Piroliz, Metal-yüklü zeolit katalizör

ABSTRACT

Master Thesis

CO-PYROLYSIS OF MICROALGAE WITH PLASTIC WASTES OVER ZSM-5

Gamze ÖZÇAKIR

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Ali KARADUMAN

Bio-oil that can be fuel can be produced with pyrolysis of biomass such as microalgae. However, these oils possess low carbon and hydrogen amount. Because of this reason it is important that increasing that amount with catalytic pyrolysis of microalgae and hydrogen rich plastic wastes.

In experimental study, effects of temperature (470, 520, 570, 620 °C), feedstocks ratio (1/1, 1/2, 2/1), HZSM-5 catalyst/feed ratio (1/30, 1/15, 1/10), metal incorporation over catalyst (10 % Ni/Co over HZSM-5) over liquid product yield (bio-oil+aqueous phase) of copyrolysis of Spirulina (SP) and plastic wastes (polystyrene (PS)/low density polyethylene (LDPE)) was investigated. Elemental analysis for SP and SEM, XRF, BET analysis for catalysts were made. Whole experiments were carried out in semi-batch reactor, at 25 mL/min N₂ gas flow rate, at 10 °C/min heating rate, with 60 min residence time and 15 g feed. Yields of products were calculated and liquid products were analyzed with GC/MS. Coke contents of catalysts were determined.

For copyrolysis of SP and plastic wastes include PS and LDPE evenly, liquid yield was found maximum at 570 °C, 1/2 microalgae/plastic ratio and 1/30 catalyst/feed ratio. Under these conditions, using Ni doped catalyst was increased total conversion (gas+liquid yield) value while using Co doped catalyst was increased gas yield. Thermal copyrolysis bio-oil product formed highly hydrocarbons based on area percentage. Naphtalene, o-Xylene and Benzene yields increased with using catalyst compared to thermal copyrolysis. Besides at 570 °C for pyrolysis of SP/PS (1/2), coke percentages of metal loaded catalysts were found lower than unloaded's.

December 2018, 113 pages

Key Words: Microalgae, Plastic waste, Pyrolysis, Metal-loaded zeolite catalyst

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim boyunca benden engin bilgilerini, hoşgörüsünü ve anlayışını esirgemeyen Yüksek Lisans Danışman Hocam Sn. Prof. Dr. Ali KARADUMAN'a (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı);

Bilgi birikimi ile ufkumu açan değerli hocam Sn. Doç. Dr. Selçuk ÖZCAN'a (Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı);

XRF analizi için laboratuvarını kullandığım Sn. Prof. Dr. Yusuf Kağan KADIOĞLU'na (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı) ve analizi gerçekleştirmeme yardımcı olan Araş. Gör. Dr. Kıymet DENİZ'e (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı);

Spirulina deneysel hammaddenin elementel analizini gerçekleştiren Sn. Prof. Dr. Ali Hakan GÖKER'e (Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Farmasötik Kimya Anabilim Dalı);

Numunelerimin BET analizini gerçekleştiren Sn. Doç. Dr. Pınar ACAR BOZKURT'a (Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı);

ATEKLAB üyesi laboratuvar çalışma arkadaşlarıma;

Çok sevdiğim arkadaşım Serra TÜTÜNCÜ'ye;

Hayatımın her alanında benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, bana huzurlu bir yaşam alanı sağlayan, her zaman her türlü konuda fikir alışverişi yapabildiğim annem Ayşe Ufuk ÖZÇAKIR'a, babam Sedat ÖZÇAKIR'a ve kardeşim Nazlıcan ÖZÇAKIR'a;

“Mikro alglerin plastik atıklarla (PS/AYPE) ZSM-5 üzerinde eşpirolizi” başlıklı bu tez çalışmamı Lisansüstü Tez Projesi (Proje No: 17L0443014) olarak destekleyen Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne en içten teşekkürlerimi sunarım.

Gamze ÖZÇAKIR
Ankara, Aralık 2018

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	6
2.1 Biyokütle	6
2.1.1 Mikroalgler	6
2.1.1.1 Mikroalg yetiştirme.....	7
2.1.1.2 Mikroalg üretim teknolojisi	7
2.1.1.3 Mikroalglerden biyoenerji üretimi.....	8
2.1.1.3.1 Termokimyasal dönüşüm	8
2.1.1.3.2 Biyokimyasal dönüşüm.....	9
2.2 Plastik Atıklar	9
2.2.1 Termoset polimer atıkları	9
2.2.2 Termoplastik polimer atıkları.....	10
2.2.2.1 Alçak yoğunluklu polietilen.....	11
2.2.2.2 Polistiren	11
2.2.2.3 Termoplastik polimer atıklarının geri kazanımı.....	12
2.2.2.3.1 Mekanik geri kazanım	12
2.2.2.3.2 Enerji geri kazanımı	13
2.2.2.3.3 Kimyasal geri kazanım	13
2.2.2.3.3.1 Termoliz teknolojileri	14
2.3 Piroliz	14
2.3.1 Piroliz Teknolojileri	15
2.3.2 Piroliz parametreleri.....	17
2.3.3 Eşpiroliz	18
2.4 Katalizörler	18
2.4.1 Zeolit katalizörler.....	19

2.4.1.1 Biyokütlenin pirolizine zeolit katalizörlerin etkisi	19
2.5 Kaynak Özetleri	22
2.5.1 AYPE/PS'in pirolizi ile ilgili yapılmış çalışmalar	22
2.5.2 Mikroalglerin pirolizi ile ilgili yapılmış çalışmalar	24
2.5.3 Mikroalglerin çeşitli maddelerle eşpirolizi ile ilgili yapılmış çalışmalar	26
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	28
3.1 Materyal	28
3.2 Yöntem	29
3.2.1 Mikroalg karakterizasyonu.....	29
3.2.2 Katalizör hazırlama	29
3.2.3 Katalizör karakterizasyonu	31
3.2.4 Piroliz fırını ve reaktör ısıtma hızı	36
3.2.5 Yarı kesikli piroliz sistemi	37
3.2.5.1 Yarı kesikli piroliz deney sistemi	37
3.2.5.2 Yarı kesikli piroliz sistemi deneyleri	40
3.2.6 Sıvı ürünün GC-MS analizi.....	42
3.2.7 Katalizörlerin kok tayini	43
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	44
4.1 Yarı Kesikli Piroliz Sistemi Deneyleri.....	44
4.1.1 Sıcaklık etkisi.....	44
4.1.2 Hammaddelerin birbirlerine oranının etkisi	49
4.1.3 Katalizör/Besleme oranının etkisi.....	56
4.1.4 Katalizöre metal yüklemenin etkisi	62
4.1.5 Sıvı ürünlerin GC-MS analizi	68
4.1.6 Katalizörlerin kok tayini	97
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	99
KAYNAKLAR	106
ÖZGEÇMİŞ.....	113

KISALTMALAR DİZİNİ

AYPE (LDPE)	Alçak Yoğunluklu Polietilen
BET	Brunauer-Emmet-Teller
GC/MS	Gaz Kromatografi/Kütle Spektrometre
PS	Polistiren
SP	<i>Spirulina</i>
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRF	X-Işınları Floresans Spektrometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Yıl bazında ülkelerin kömür, petrol ve doğalgaz tüketimi kaynaklı karbondioksit salımı miktarları	2
Şekil 1.2 2016 yılında dünya genelinde toplam biyoyakıt üretiminin 1000 Metrik Ton biriminde dağılımı.....	2
Şekil 1.3 Türkiye'nin 2017 yılında en fazla plastik ithal ettiği ülkeler ve plastik ithalatına ayırdığı bütçe	3
Şekil 1.4 Türkiye'nin 2017 yılında en fazla plastik ihraç ettiği ülkeler ve plastik ihracatına ayırdığı bütçe	4
Şekil 1.5 Türkiye'ye 2017 yılında giren toplam plastik atık miktarının en fazla ithal edildiği ülkeler	4
Şekil 2.1 Mekanik geri kazanım basamakları	122
Şekil 2.2 Piroliz teknolojileri a. akışkan yatak, b. taşınan yatak, c. döner koni, d. aşınma prosesi, e. vakum prosesi	16
Şekil 2.3 Spirulina'nın pirolizinde gerçekleşen reaksiyonlar	22
Şekil 3.1 Deneylerde kullanılan katalizörlere ait kalsinasyon programı	30
Şekil 3.2 Katalizör hazırlama basamakları	31
Şekil 3.3 HZSM5 katalizörün adsorpsiyon izotermi	38
Şekil 3.4 NiZSM5 katalizörün adsorpsiyon izotermi	38
Şekil 3.5 CoZSM5 katalizörün adsorpsiyon izotermi	38
Şekil 3.6 HZSM5 zeolit katalizörün SEM görüntüsü.....	34
Şekil 3.7 NiZSM5 zeolit katalizörün SEM görüntüsü	35
Şekil 3.8 CoZSM5 zeolit katalizörün SEM görüntüsü	35
Şekil 3.9 Piroliz fırını ve reaktör içi sıcaklığının zamanla değişimi	37
Şekil 3.10 Isıl/katalitik deneylerin yapıldığı piroliz deney sistemi	38
Şekil 3.11 Isıl/katalitik deneylerin yapıldığı piroliz deney sisteminin fotoğrafı	38
Şekil 3.12 Isıl/katalitik deneylerin yapıldığı reaktör	39
Şekil 4.1 SP'nin ısıl pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz (gaz + kayıp) ürün verimleri ve toplam dönüşümün sıcaklıkla değişimi	45

Şekil 4.2 SP'nin ısı pirolizinde sıvı ürün içerisindeki fazların verimleri	45
Şekil 4.3 AYPE'nin ısı pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz (gaz + kayıp) ürün verimleri ve toplam dönüşümün sıcaklıkla değişimi..	46
Şekil 4.4 PS'nin ısı pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz (gaz + kayıp) ürün verimleri ve toplam dönüşümün sıcaklıkla değişimi..	47
Şekil 4.5 PS1PE1/470, PS1PE1/520, PS1PE1/570, PS1PE1/620 deneylerinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz (gaz + kayıp) ürün verimleri ve toplam dönüşüm değerlerinin sıcaklıkla değişimi	48
Şekil 4.6 570 °C'da AYPE ve PS karışımları beslemelerinin ısı eşpirolizlerinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz (gaz + kayıp) ürün verimleri ve toplam dönüşümün kütlece AYPE/PS ile değişimi	49
Şekil 4.7 570 °C'da Spirulina ve PS'nin ısı eşpirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz (gaz + kayıp) ürün verimleri ve toplam dönüşümün kütlece Spirulina/PS ile değişimi	51
Şekil 4.8 570 °C'da Spirulina ve PS'nin ısı eşpirolizinde sıvı ürün içerisindeki biyo-yağ ve sulu faz ürün verimlerinin kütlece Spirulina/PS oranıyla değişimi	52
Şekil 4.9 520 °C'da Spirulina ve AYPE'nin ısı eşpirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz (gaz + kayıp) verimleri ve toplam dönüşümün kütlece Spirulina/AYPE oranıyla değişimi	53
Şekil 4.10 520 °C'da Spirulina ve AYPE'nin ısı eşpirolizinde sıvı ürün içerisindeki biyo-yağ ve sulu faz verimlerinin kütlece Spirulina/AYPE oranıyla değişimi	54
Şekil 4.11 570 °C'da Spirulina ve Plastik karışımı beslemelerinin ısı eşpirolizlerinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz (gaz + kayıp) ürün verimleri ve toplam dönüşümün kütlece Spirulina/Plastik karışımı oranıyla değişimi	55
Şekil 4.12 570 °C'da Spirulina ve Plastik karışımı hammaddelerinin ısı eşpirolizinde sıvı ürün içerisindeki biyo-yağ ve sulu faz verimlerinin kütlece Spirulina/plastik karışımı oranıyla değişimi	56
Şekil 4.13 SP1PS2/570'in HZSM5 ile eşpirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz (gaz + kayıp) ürün verimleri ve toplam dönüşümün	

	katalizör/besleme oranı ile değişimi	57
Şekil 4.14	SP1PS2/570'in HZSM-5 ile eşpirolizi sonucu elde edilen sıvı ürün içerisindeki biyo-yağ ve sulu faz verimi üzerine katalizör/besleme oranının etkisi.....	58
Şekil 4.15	SP1PE2/520'nin HZSM5 ile eşpirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz (gaz + kayıp) ürün verimleri ve toplam dönüşümün katalizör/besleme oranı ile değişimi	60
Şekil 4.16	SP1PE2/520'nin HZSM-5 ile eşpirolizi sonucu elde edilen sıvı ürün içerisindeki biyo-yağ ve sulu faz verimi üzerine katalizör/besleme oranının etkisi.....	60
Şekil 4.17	SP1(PS1PE1)2/570'in HZSM5 ile eşpirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz (gaz + kayıp) ürün verimleri ve toplam dönüşümün katalizör/besleme oranı ile değişimi.....	61
Şekil 4.18	SP1(PS1PE1)2/570'in HZSM-5 ile eşpirolizi sonucu elde edilen sıvı ürün içerisindeki biyo-yağ ve sulu faz verimi üzerine katalizör/besleme oranının etkisi.....	62
Şekil 4.19	SP1PS2/570'in 1/15 katalizör/hammadde oranındaki metal yüklü/yüksüz ZSM-5 katalizörler ile pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz (gaz + kayıp) ürün verimleri ve toplam dönüşüm değerlerinin değişimleri	63
Şekil 4.20	SP1PS2/570'in 1/15 katalizör/hammadde oranındaki metal yüklü/yüksüz ZSM-5 katalizörler ile eşpirolizi sonucu elde edilen sıvı ürün içerisindeki biyo-yağ ve sulu faz verim değerlerinin değişimleri	64
Şekil 4.21	SP1PE2/520'nin 1/10 katalizör/besleme oranındaki metal yüklü/yüksüz ZSM-5 katalizörler ile eşpirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz (gaz + kayıp) ürün verimleri ve toplam dönüşüm değerlerinin değişimleri	65
Şekil 4.22	SP1PE2/520'nin 1/10 katalizör/besleme oranındaki metal yüklü/yüksüz ZSM-5 katalizörler ile pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürün içerisindeki biyo-yağ ve sulu faz verim değerlerinin değişimleri.....	65

Şekil 4.23 SP1(PS1PE1)2/570'in 1/30 katalizör/besleme oranındaki metal yüklü/yüksüz ZSM-5 katalizörler ile eşpirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz (gaz + kayıp) ürün verimleri ve toplam dönüşüm değerlerinin değişimleri	66
Şekil 4.24 SP1(PS1PE1)2/570'in 1/30 katalizör/hammadde oranındaki metal yüklü/yüksüz ZSM-5 katalizörler ile eşpirolizi sonucu elde edilen sıvı ürün içerisindeki biyo-yağ ve sulu faz verim değerlerinin değişimleri	67
Şekil 4.25 Spirulina'nın 520 °C sıcaklıkta elde edilen ısıl piroliz sıvı ürününü içerisindeki biyo-yağ fazının kromatogramı	70
Şekil 4.26 Spirulina'nın 520 °C sıcaklıkta elde edilen ısıl piroliz sıvı ürününü içerisindeki sulu fazın kromatogramı	71
Şekil 4.27 PS'nin 570 °C sıcaklıkta elde edilen ısıl piroliz sıvı ürününün kromatogramı.....	73
Şekil 4.28 AYPE'nin 520 °C sıcaklıkta elde edilen ısıl piroliz sıvı ürününün kromatogramı.....	74
Şekil 4.29 PS1PE1/570'den elde edilen ısıl eşpiroliz sıvı ürününün kromatogramı.....	76
Şekil 4.30 570 °C'de SP ve PS'nin katalitik/ısıl eşpiroliz deneyleri sonucu elde edilen biyo-yağ ürünleri içerisindeki benzen verimlerinin karşılaştırılması.....	88
Şekil 4.31 570 °C'de SP ve PS'nin katalitik/ısıl eş-piroliz deneyleri sonucu elde edilen biyo-yağ ürünleri içerisindeki o-ksilen verimlerinin karşılaştırılması	82
Şekil 4.32 570 °C'de SP ve PS'nin katalitik/ısıl eş-piroliz deneyleri sonucu elde edilen biyo-yağ ürünleri içerisindeki stiren verimlerinin karşılaştırılması	83
Şekil 4.33 570 °C'de SP ve PS'nin katalitik/ısıl eş-piroliz deneyleri sonucu elde edilen biyo-yağ ürünleri içerisindeki naftalin verimlerinin karşılaştırılması	91

Şekil 4.34 520 °C’de SP ve AYPE’nin katalitik/ısıll eşpiroliz deneyleri sonucu elde edilen biyo-yağ ürünleri içerisindeki benzen verimlerinin karşılaştırılması	92
Şekil 4.35 520 °C’de SP ve AYPE’nin katalitik/ısıll eşpiroliz deneyleri sonucu elde edilen biyo-yağ ürünleri içerisindeki o-ksilen verimlerinin karşılaştırılması	92
Şekil 4.36 520 °C’de SP ve AYPE’nin katalitik/ısıll eşpiroliz deneyleri sonucu elde edilen biyo-yağ ürünleri içerisindeki stiren verimlerinin karşılaştırılması	93
Şekil 4.37 520 °C’de SP ve AYPE’nin katalitik/ısıll eşpiroliz deneyleri sonucu elde edilen biyo-yağ ürünleri içerisindeki naftalin verimlerinin karşılaştırılması	94
Şekil 4.38 570 °C’de SP ve Plastik karışımı hammaddelerinin beslemesinin katalitik/ısıll eşpiroliz deneyleri sonucu elde edilen biyo-yağ ürünleri içerisindeki benzen verimlerinin karşılaştırılması	95
Şekil 4.39 570 °C’de SP ve Plastik karışımı hammaddelerinin beslemesinin katalitik/ısıll eşpiroliz deneyleri sonucu elde edilen biyo-yağ ürünleri içerisindeki o-ksilen verimlerinin karşılaştırılması	96
Şekil 4.40 570 °C’de SP ve Plastik karışımı hammaddelerinin beslemesinin katalitik/ısıll eşpiroliz deneyleri sonucu elde edilen biyo-yağ ürünleri içerisindeki stiren verimlerinin karşılaştırılması	96
Şekil 4.41 570 °C’de SP ve Plastik karışımı hammaddelerinin beslemesinin katalitik/ısıll eşpiroliz deneyleri sonucu elde edilen biyo-yağ ürünleri içerisindeki benzen verimlerinin karşılaştırılması	97
Şekil 4.42 570 °C’de SP ve Plastik karışımı hammaddelerinin beslemesinin katalitik/ısıll eşpiroliz deneyleri sonucu elde edilen biyo-yağ ürünleri içerisindeki o-ksilen verimlerinin karşılaştırılması	97
Şekil 4.43 570 °C’de SP ve Plastik karışımı hammaddelerinin beslemesinin katalitik/ısıll eşpiroliz deneyleri sonucu elde edilen biyo-yağ ürünleri içerisindeki stiren verimlerinin	

karşılaştırılması.....97

Şekil 4.44 570 °C’de SP ve Plastik karışımı hammaddelerinin beslemesinin katalitik/ısı eşpiroliz deneyleri sonucu elde edilen biyo-yağ ürünleri içerisindeki naftalin verimlerinin karşılaştırılması.....97



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Plastik reçinelerin farklı kategorileri	10
Çizelge 2.2 Bazı plastikler ile petrolün kalorifik değerleri	13
Çizelge 2.3 Biyoyağ ve ağır yakıt özelliklerinin karşılaştırılması	14
Çizelge 3.1 Spirulina'nın içerdiği kütlece element yüzdeleri (kuru temelde)	29
Çizelge 3.2 Katalizörlerin fiziksel özellikleri	32
Çizelge 3.3 HZSM5, NiZSM5, CoZSM5 zeolit katalizörlerin kütlece yüzde element içerikleri	36
Çizelge 3.4 Çalışılan ısıl deneyler	41
Çizelge 3.5 Çalışılan katalitik deneyler	42
Çizelge 4.1 SP/520'nin ısıl piroliz sıvı ürünü içerisindeki biyo-yağ fazındaki bileşenler	71
Çizelge 4.2 SP/520'nin ısıl piroliz sıvı ürünü içerisindeki sulu fazdaki bileşenler	73
Çizelge 4.3 PS/570'nin ısıl piroliz sıvı ürününün içerisindeki bileşenler	75
Çizelge 4.4 PE/520'nin ısıl piroliz sıvı ürününün içerisindeki bileşenler	76
Çizelge 4.5 PS1PE1/570'den elde edilen ısıl eşpiroliz sıvı ürününü içerisindeki bileşenler	78
Çizelge 4.6 SP1PE2/520 deneyinde edilen ısıl eşpiroliz sıvı ürününün içerisindeki bileşenler	80
Çizelge 4.7 SP1PS2/570'den elde edilen ısıl eşpiroliz sıvı ürününün içerisindeki bileşenler	82
Çizelge 4.8 SP1(PS1PE1)2/570'den elde edilen ısıl eşpiroliz sıvı ürününün içerisindeki bileşenler	83
Çizelge 4.9 Bazı aromatik bileşiklerin gaz kromatografi ms dedektörü kütle cevap faktörleri	85
Çizelge 4.10 Spirulina'nın ısıl pirolizinde biyo-yağlar içindeki bazı aromatik bileşiklerin sıcaklıkla kütlece yüzde değişimleri	85

Çizelge 4.11 SP ve PS'nin farklı kütlece oranlarıyla ısıl eşpirolizlerinde elde edilen biyo-yağlar içerisindeki bazı aromatik bileşenlerin kütlece yüzde değişimi.....	86
Çizelge 4.12 SP ve AYPE'nin farklı kütlece oranlarıyla ısıl eşpirolizlerinde elde edilen biyo-yağlar içerisindeki bazı aromatik bileşenlerin kütlece yüzde değişimi.....	86
Çizelge 4.13 SP ve plastik karışımının farklı kütlece oranlarıyla ısıl eşpirolizlerinde elde edilen biyo-yağlar içerisindeki bazı aromatik bileşenlerin kütlece yüzde değişimi.....	87
Çizelge 4.14 SP ve PS hammaddelerinin HZSM5 katalizörü ile farklı kütlece katalizör/besleme oranlarıyla 570 °C sıcaklıkta katalitik eşpirolizlerinde elde edilen biyo-yağlar içerisindeki bazı bileşenlerin kütlece yüzde değişimi	87
Çizelge 4.15 SP ve PS hammaddelerinin karışımlarının metal yüklü/yüksüz ZSM-5 katalizörleri ile 1/15 kütlece katalizör/besleme oranıyla 570 °C sıcaklıkta eşpirolizleriyle elde edilen biyo-yağların içerisindeki bazı bileşenlerin kütlece yüzde değişimi	88
Çizelge 4.16 SP ve AYPE hammaddelerinin karışımının HZSM5 katalizörü ile farklı kütlece katalizör/besleme oranlarıyla 520 °C sıcaklıkta eşpirolizleriyle elde edilen biyo-yağlar içerisindeki bazı bileşenlerin kütlece yüzde değişimi	88
Çizelge 4.17 SP ve AYPE hammaddelerinin karışımının metal yüklü/yüksüz HZSM5 katalizörleri ile 1/10 kütlece katalizör/besleme oranıyla 520 °C sıcaklıkta eşpirolizlerinde elde edilen biyo-yağlar içerisindeki bileşenlerin kütlece yüzde değişimi	89
Çizelge 4.18 SP ve plastik karışımı hammaddelerinin HZSM5 katalizörü ile farklı kütlece katalizör/besleme oranlarıyla 570 °C sıcaklıkta katalitik eşpirolizlerinde elde edilen biyo-yağlar içindeki bileşenlerin kütlece yüzde değişimi	89

Çizelge 4.19 SP ve plastik karışımı hammaddelerinin karışımının metal yüklü/yüksüz HZSM5 katalizörleri ile 1/30 kütlece katalizör/besleme oranıyla 570 °C sıcaklıkta eşpirolizlerinde elde edilen biyo-yağlar içerisindeki bazı bileşenlerin kütlece yüzde değişimi.....	90
Çizelge 4.20 Çeşitli deneylerde kullanılan katalizörlerin yüzdece biriken kok miktarları.....	100



1. GİRİŞ

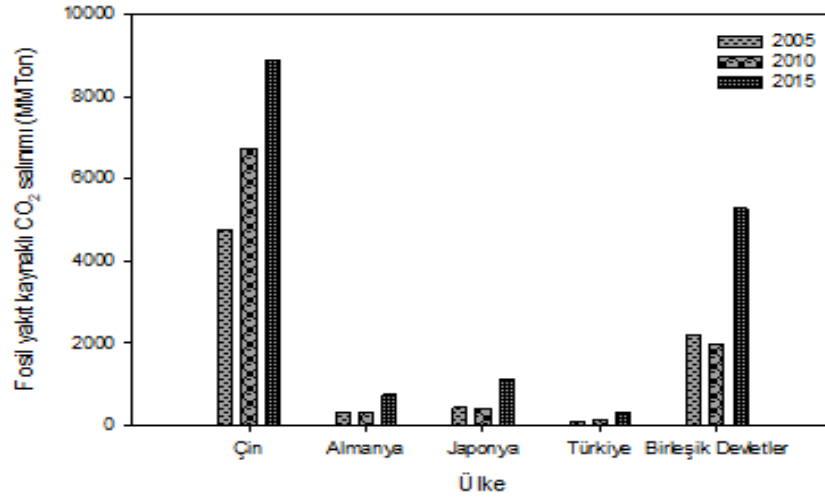
Modern endüstrinin gelişimine paralel olarak kaynak kıtlığı ve çevre problemleri baş göstermektedir. Fosil yakıtların tükenecek olması ve aşırı kullanımının yarattığı çevre kirliliği, araştırmacıları yenilenebilir, sürdürülebilir ve çevre dostu enerji kaynakları bulmaya zorlamaktadır (Wu 2015). Şekil 1.1’de içinde Türkiye’nin de bulunduğu beş ülkede fosil yakıtların kullanımıyla karbon dioksit emisyonlarının yıllar geçtikçe arttığı; Amerika Birleşik Devletleri ve Çin’de söz konusu miktarın oldukça fazla olduğu görülmektedir.

Günümüzde yenilenebilir enerji kaynakları önem arz etmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları, rüzgar, güneş, gelgit, atık ve biyokütledir. (Kositkanawuth 2012).

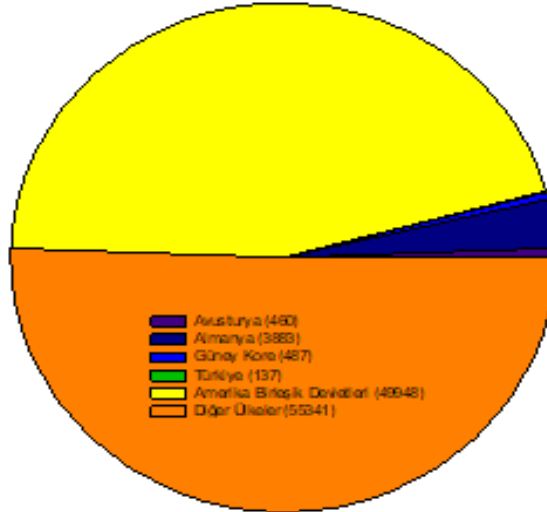
Biyokütle kaynakları bitkiler, algler ve hayvansal atıklardır. Biyokütle kaynaklarından biyoyakıt(biyoetanol,biyodizel, biyogaz) elde edilmektedir (<https://www.britannica.com> 2018). Şekil 1.2’de dünya genelinde içinde Türkiye’nin de bulunduğu ülkeler için 2016 yılındaki toplam biyoyakıt üretim miktarları görülmektedir. Buna göre 2016 yılında ülkemizde biyokütle üretim miktarları seçilen ülkeler arasında düşük olmakla birlikte 137 000 Mton civarındadır (<https://www.eia.gov> 2016b, 2016c).

Bir alg türü olan mikroalglerden biyo-yağ üretimi piroliz ile yapılmaktadır. Biyo-yağların istenmeyen özelliklerinin iyileştirilmesiyle biyoyakıt olarak kullanımı mümkündür. Oksijen içeriğinin yüksek olması, düşük üst ısıl değere sahip olması, uçuculuğunun düşük olması bu istenmeyen özellikler arasındadır. Bugünlerde biyo-yağın kalitesini arttırmak (biyo-yağı iyileştirmek) için iki yol denenmektedir. Bu yollardan ilki yüksek basınçta hidrojenleme diğeri ise plastiklerle eşpirolizdir. İkincisi son yıllarda daha çok ilgi görmektedir. Bu yolla selüloz (ya da lignin) türevli biyokütle ile plastikten yüksek kaliteli yakıtlar ya da yüksek değerli kimyasallar elde edilebilmektedir. Çünkü plastikler (LDPE ve PS gibi) biyokütleye göre daha fazla miktarda hidrojen içermektedir ve eşpiroliz prosesi boyunca biyokütleye hidrojen sağlayarak biyo-yağın kalitesini ve verimini arttırmaktadırlar. Böylelikle pirolizin

ardından biyo-yağa yüksek basınçlı hidrojenleme işlemine ihtiyaç kalmamaktadır (Wu 2015).



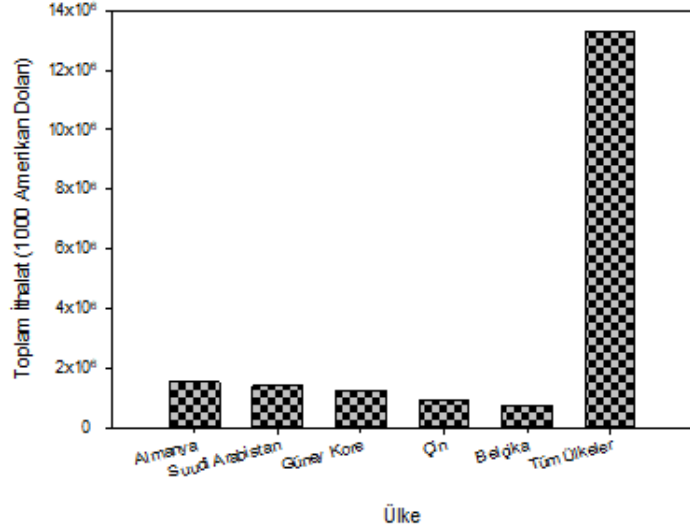
Şekil 1.1 Yıl bazında ülkelerin kömür, petrol ve doğalgaz tüketimi kaynaklı karbondioksit salımı miktarları (<https://www.eia.gov> 2015b)



Şekil 1.2 2016 yılında dünya genelinde toplam biyoyakıt üretiminin 1000 Metrik Ton biriminde dağılımı (<https://www.eia.gov> 2016b, 2016c)

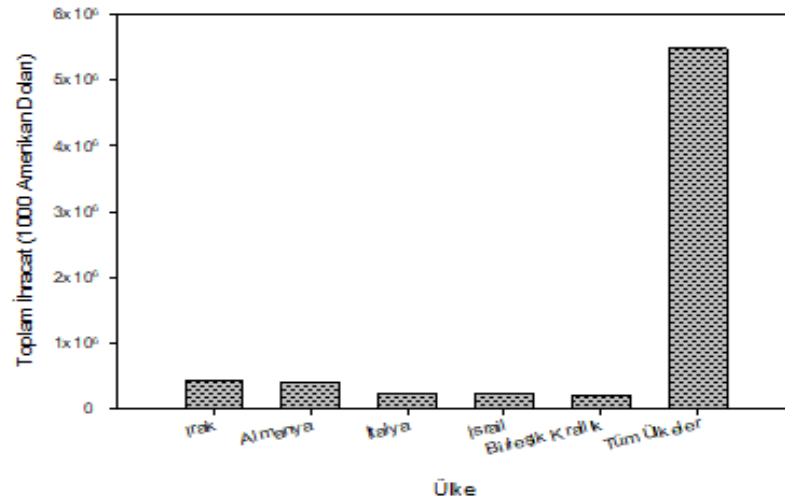
Türkiye'nin 2017 yılında plastik ithalatında başı çeken ülkeler sırasıyla Almanya, Suudi Arabistan, Güney Kore, Çin ve Belçika'dır (Şekil 1.3). Aynı yıl ülkemiz yaklaşık 6

milyar dolar plastik ihraç etmiştir. Plastik ihracatımız en fazla sırasıyla Irak, Almanya, İtalya, İsrail ve Birleşik Krallık'a yapılmıştır (Şekil 1.4). Bu durum dünya genelinde plastik atık üretiminin fazlalığı hakkında da bize fikir verebilir.

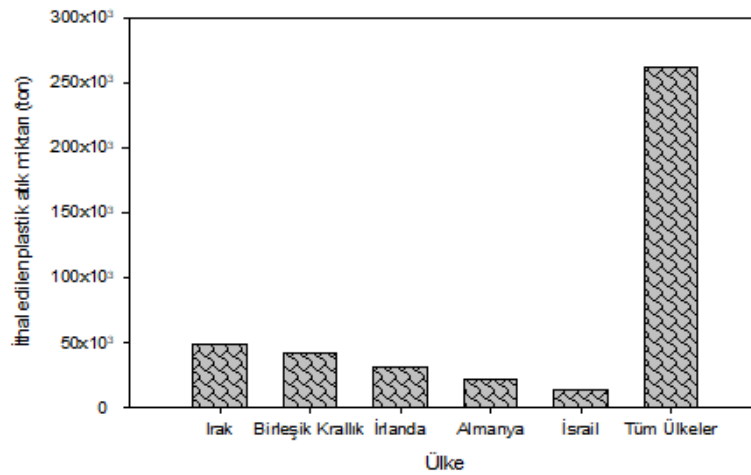


Şekil 1.3 Türkiye'nin 2017 yılında en fazla plastik ithal ettiği ülkeler ve plastik ithalatına ayırdığı bütçe (<https://www.trademap.org> 2017b)

Plastik atıklar, ülkemizdeki katı atıkların ağırlıkça % 5-14 oranını oluşturmaktadır. 2012 yılının verilerine göre Türkiye'de plastik atıkların çoğunluğu depolanmakta ya da çöp toplama alanlarında birikmektedir (<http://siteresources.worldbank.org> 2012). Şekil 1.5'te 2017 yılında ülkemize Irak'ın başı çektiği ülkelerden ithal edilen plastik atık miktarını görmekteyiz. Buna göre Irak'tan yaklaşık 50000 ton plastik atık ithal etmekteyiz.



Şekil 1.4 Türkiye'nin 2017 yılında en fazla plastik ihrac ettiği ülkeler ve plastik ihracatına ayırdığı bütçe (<https://www.trademap.org> 2017c)



Şekil 1.5 Türkiye'ye 2017 yılında giren toplam plastik atık miktarının en fazla ithal edildiği ülkeler (<https://www.trademap.org> 2017d)

Literatürde mikroalglerin ısı pirolizi (Sanchez-Silva 2013, Wang 2017, Feroso 2018) ve katalitik pirolizi (Xu 2014, Andrade 2018, Ansah 2018, Aysu 2018, Zainan 2018); plastik atıkların ısı pirolizi (Karaduman 2002, Das 2018, Fivga 2018, Kim 2018, Sharuddin 2018) ve katalitik pirolizi (Lei 2018, Santos 2018, Gaurh ve Pramanik 2018); plastik ve biyokütlenin ısı eşpirolizi (Burra 2018, Johanssons 2018, Zheng 2018) ve katalitik eşpirolizi (Zhang 2014, Xiang 2018, Ding 2018, Mullen 2018) konularıyla

ilgili literatürde yayınlanmış pekçok çalışma mevcuttur. Ancak mikroalg ve plastik atık hammaddelerinin eşpirolizi ile ilgili yayın sayısı oldukça az (Wu 2015, Azizi 2017) olmakla birlikte katalitik eşpirolizlerine dair halihazırda yayın mevcut değildir.

Bu çalışmanın amacı, literatürde ilk defa plastik atıklarla mikroalglerin katalitik eşpiroliz yöntemi ile kimyasal geri kazanımının araştırılmasıdır. Bu doğrultuda; sıcaklık, hammaddelerin birbirlerine kütlece oranı, katalizör/besleme oranı, katalizöre metal yüklemenin etkisi parametrelerinin piroliz sıvı ürünlerinin miktarı ve bileşimi üzerine etkileri incelenmiştir. Ayrıca katalizörlere BET, SEM, XRF analizleri ile kok tayini; mikroalge ise elementel analiz yapılmıştır.



2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Biyokütle

Biyokütle enerjisinin kaynakları üç ana kola ayrılmaktadır. Bunlar; birinci, ikinci ve üçüncü nesil kaynaklardır. Birinci nesil kaynaklar gıda mahsulleridir (şeker kamışı, mısır, buğday). Gıda dışı hammaddeler (pirinç samanı, dallı darı) ikinci nesil kaynakları oluşturmaktadır. Üçüncü nesil kaynaklar ise alglerdir. Algler, makroalgler ve mikroalgler olarak sınıflandırılmaktadır. Kahverengi Alg, Kırmızı Alg, Yeşil Deniz Yosunu makroalg türlerinden iken; *Chlorella*, *Spirulina* ve Yeşil Alg mikrolag türlerindedir (Wang 2013).

Spirulina adı ile bilinen *Arthrospiraplatensis* (*Spirulinaplatensis*) büyük ölçekte yetiştirilen mavi yeşil alg türlerinin en rağbet görenlerinin arasında bulunmaktadır. Mavi yeşil alg türleri, en yüksek karoten ve gamma-linolenik asit içeriğine sahip olmasından dolayı, en çok gıda takviyesi ve biyo gıda üretimlerinde kullanılmaktadırlar (Anand 2016).

Algler; tatlı suda, tuzlu suda, kanalizasyonda yaşayabilmektedirler. Bugün toplam keşfedilmiş yirmi yedi bin alg türünün yirmi binini mikrolagler oluşturmaktadır. Algler yüksek yağ ve protein içeriğine sahiptirler. Fotosentez ile yaşarlar. Bir alg neslinin büyümesi için gereken süre kısa olup iki-altı gündür. Mikroalgler makroalgere göre daha basit yapıya, daha hızlı büyüme süresine ve daha yüksek yağ içeriğine sahiptirler (Wang 2013).

2.1.1 Mikroalgler

Mikroalgler küçük boyutlu alglerdir. Su ekosisteminin ana birincil üreticileridir. Kısa büyüme süresine sahiptirler (bir-dört gün). Yağ içerikleri yüzde otuzdur (Wang 2013).

Enerji üretiminde mikroalg kullanmanın çeşitli avantajları vardır. Mikroalgler karbon dioksit ve suyu güneş ışığı yardımıyla şeker ve oksijene dönüştürürler. Şeker biyoyakıt üretiminde kullanılacak organik bileşiklere dönüştürülebilir. Mikroalgleri, kısa hücre döngüleri sebebiyle büyük ölçekte yetiştirmek kolaydır (Wang 2013).

2.1.1.1 Mikroalg yetiştirme

Mikroalglerin yetiştirilmesi atık sularda ya da verimsiz karasal alanlarda yapılabilir. Mikroalgler açık havuz sisteminde ya da kapalı fotobiyoreaktör sisteminde yetiştirilebilir (Wang 2013).

Açık havuz sisteminde *Spirulina*, *Chlorella*, *Dunaliella* türü mikroalgler yetiştirilebilir. Sistemin basit bir yapısı, ucuz maliyeti ve kolay işletimi vardır. Ancak kararlı olmayan yetiştirme koşulları dikkate alınmalıdır (Wang 2013).

Pahalı olmasına rağmen, fotobiyoreaktör sisteminde biyokütle verimi göreceli olarak yüksektir ve kararlı yetiştirme koşulları sağlanabilir (Wang 2013).

2.1.1.2 Mikroalg üretim teknolojisi

Mikroalg üretimi; hasat etme, yağ ekstraksiyonu ve enerji dönüşümü adımlarını içerir (Wang 2013).

Hasat etme iki şekilde yapılabilmektedir: santrifüjleme ve çökeltme. Santrifüj ile uygun koşullarda yüzde doksan beş geri kazanım oranı elde edilebilmektedir. Çökeltmede ise küçük boyutlu algler bir çöktürücü ile bir araya getirilir ve çökelti oluşturulur (Wang 2013).

Üretimde ikinci aşama olan yağ ekstraksiyonunda amaç kurutulmuş mikroalg hücresinden yağı salmaktır. Üç şekilde yapılabilir: kimyasal soğuk baskı, enzimatik ekstraksiyon, süperkritik akışkan ile ekstraksiyon. Kimyasal soğuk baskıda bazı

kimyasal çözücülerle (benzen, eter, hekzan) mekanik bir makede baskılama yapılır. Mikroalgin yağı yüzde doksan beş oranında geri kazanılır. Enzimatik ekstraksiyon en kolay metottur. Katalizörler ve metanol kullanılarak metil esterler elde edilir. Süperkritik akışkan ile ekstraksiyonda, süperkritik akışkan olarak karbon dioksit kullanılır. Yüksek üretim maliyetleri gerektirir (Wang 2013).

Üretimin son aşaması olan enerji dönüşümünden aşağıda bahsedilecektir.

2.1.1.3 Mikroalglerden biyoenerji üretimi

Mikroalglerden biyoenerji iki şekilde üretilebilmektedir: Termokimyasal dönüşüm ve biyokimyasal dönüşüm (Wang 2013).

2.1.1.3.1 Termokimyasal dönüşüm

Termokimyasal yolla mikroalglerden üç şekilde biyoenerji üretilebilir: gazlaştırma, sıvılaştırma ve piroliz (Wang 2013).

Gazlaştırma azot atmosferinde, katalizör kullanmadan 800-900°C sıcaklık aralığında yapılır. Karbon monooksit, metan, hidrojen ve amonyak üretilir (Wang 2013).

Sıvılaştırma azot atmosferinde, katalizör ve metanol kullanılarak 525-600 °C sıcaklık aralığında 5-60 dk reaksiyon süresi sınırları içinde gerçekleştirilir. Oluşan ürüne diklorometan ile yapılan ekstraksiyon sonucu mikroalg kalıntısı, yağ ve su açığa çıkar (Wang 2013).

Piroliz oksijensiz koşullarda, 500 °C civarında gerçekleştirilir. Mikroalg piroliz ürünleri yağ, hidrokarbonca zengin gaz karışımı ve yüksek karbon içerikli katı kalıntıdır. Biyokütle yavaş ya da hızlı pirolize maruz kalabilir. Yavaş piroliz düşük ısıtma hızlarında, uzun kalma sürelerinde gerçekleştirilir ve sonuçta düşük sıvı verimine erişilir. Hızlı piroliz ise yüksek ısıtma hızlarında (10-200°C/s), kısa gaz kalma

sürelerinde (birkaç saniye) gerçekleştirilir. Böylece bütün gaz doğrudan soğutulabilir (Wang 2013).

2.1.1.3.2 Biyokimyasal dönüşüm

Fermantasyon ve transesterifikasyon biyokimyasal dönüşüm çeşitleridir (Wang 2013).

Fermantasyon iki aşamalıdır. İlk aşamada mikroalgin yapısındaki sükroz, glikoz ve früktoza dönüştürülür. İkinci aşamada glikoz, maya katalizörlüğünde, etanol ve karbon dioksit'e çevrilir (Wang 2013).

Transesterifikasyon genel anlamda trigliseritlerin metanol ile gliserol ve metil esterlere dönüştürülmesi reaksiyonudur. Mikroalglerin transesterifikasyonunda öncelikle yapıdaki yağın ekstraksiyonu gerçekleştirilir. Ardından yağdaki suyu uzaklaştırmak için 120 °C'da 5-10 dakika süreyle kurutma işlemi gerçekleştirilir. Yağa sodyum hidroksit ve metanol ilave edilerek ilk olarak 60 °C'da 5 dakika, ikinci olarak ise ısı verilmeden 30 dakika karıştırma işlemi yapılır. Oluşan ürünler metil esterler (biyo-dizel) ve gliseroldür (Wang 2013).

2.2 Plastik Atıklar

Sıcaklığa verdikleri tepkiye göre plastik malzemeler, termoplastikler ve termosetler olmak üzere iki ana sınıfta incelenmektedir. Belirli bir sıcaklık seviyesinin üzerinde termoplastikler akışkan gibi davranmaktadırlar, ancak termosetler ısıtıldıklarında akışkan haline dönüşmeksizin parçalanmaktadırlar (Pascault vd. 2002).

2.2.1 Termoset polimer atıkları

Termoset polimerlere örnek olarak fenolik reçineler, doymamış polyesterler ve epoksi reçineler verilebilmektedir (Pascault vd. 2002). Ucuz malzemelerdir. Fenolik reçineler 150 °C'a kadar termal olarak dayanıklıdır. Telefonlar ve elektrik prizlerinde

kullanılırlar. Doymamış polyesterler üstün elektriksel özelliklere sahiptirler, oda sıcaklığından yüksek sıcaklıklara kadar kullanım alanı bulabilirler. Vantilatörler, sandalyeler, kasklar, fiberglas deniz botları kullanım alanlarından bazılarıdır. Epoksi reçinelerin mekanik ve elektriksel özellikleri iyi olup korozyona dayanıklıdır. Lavabolar, koruyucu kaplamalar ve yapıştırıcılarda kullanımlarının yanı sıra fiberglas tabakalarla da bir arada değerlendirilebilirler (Callister 2007).

2.2.2 Termoplastik polimer atıkları

Tipik termoplastikler polietilen, polistiren, polipropilen ve polivinilklorürdür (Pascault vd. 2002).

Geri dönüştürme programları termoplastik polimer atıklarını yedi kategoriye ayırmaktadır (<https://tr.scribd.com> 2009). Her bir reçine türü çizelge 2.1’de sunulmuştur.

Çizelge 2.1 Plastik reçinelerin farklı kategorileri (<https://tr.scribd.com> 2009)

#	REÇİNELER	ÜRÜNLER
1	PET (Polietilen Tereftalat)	Gazoz, meyve suyu, su şişeleri ile plastik kavanozlar
2	YYPE (Yüksek Yoğunluklu Polietilen)	Süt şişeleri, meyve suyu şişeleri, krem kapları, şampuan ve temizlik maddesi şişeleri
3	PVC (Polivinil Klorür)	Deterjan, şampuan şişeleri
4	AYPE (Alçak Yoğunluklu Polietilen)	Çöp poşetleri, çöp kutuları, geri dönüşüm kutuları
5	PP (Polipropilen)	Pipetler, mikrodalga kapları
6	PS (Polistren)	Yoğurt kapları, plastik çatal bıçak kaşık, sıcak içecek bardakları
7	Diğerleri	Tüm diğer reçineler ve çoklu karışık plastik maddeler

Avrupa’da plastik atıklar en fazla polipropilen (PP) reçinelerden oluşmaktadır. Onu sırasıyla alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) ve yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) izlemektedir (<https://www.plasticseurope.org> 2017a). Aşağıda tez çalışması kapsamında kullanılan AYPE ve PS’in özelliklerine değinilecektir.

2.2.2.1 Alçak yoğunluklu polietilen

Yüksek yoğunluklu polietilenin (YYPE) aksine alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) daha çok dallanmaktadır. Bunun sonucunda daha zayıf moleküller arası kuvvetlere sahip olmakta ve bu durum nedeniyle düşük çekme dayanımı ve sertlik göstermektedir. Bununla birlikte, kenar dallanmasının yapıyı daha az kristal ve daha kolay kalıplanabilir yapacağından dolayı AYPE’in YYPE’e göre sünekliği daha iyi olmaktadır. AYPE suya oldukça dayanıklılık göstermektedir, bu nedenle plastik çantalarda, paketleme için ambalaj folyolarında, çöp poşetlerinde vs. geniş ölçüde kullanılmaktadır. Bu nedenle, AYPE atıklar günden güne birikmektedir (Sharuddin vd. 2016).

2.2.2.2 Polistiren

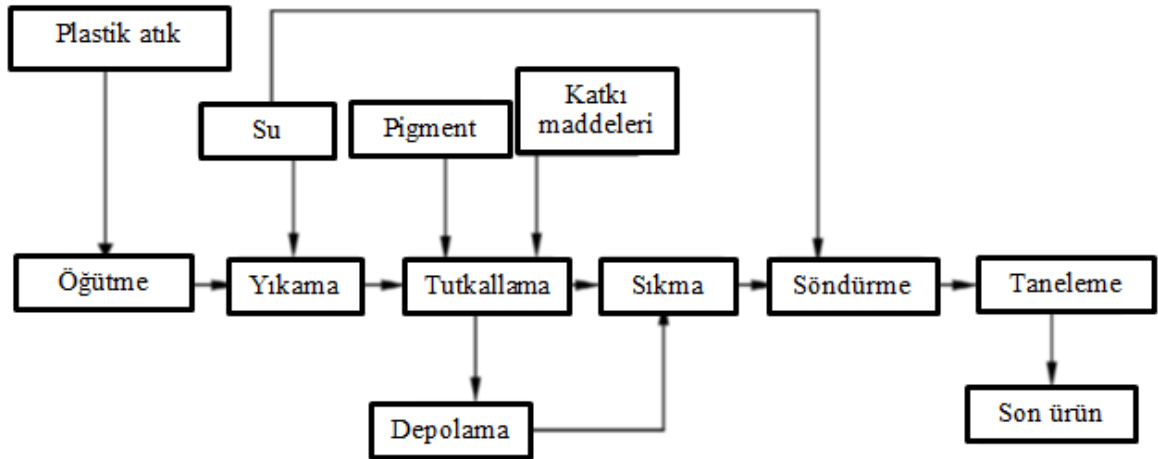
Polistiren, stiren monomerinin polimerizasyonu ile elde edilmektedir. Polistirenin yapısı karbon atomlarına bağlı fenil grupları bulunan uzun hidrokarbon zinciridir. Esasen renksizdir ancak renklendiricilerle renklendirilebilmektedir. Isıya direnci, hafif ve orta derecede dayanıklı olması onu gıda paketleme, elektronik, yapı, medikal ve oyuncak sektörü için önemli bir polimer haline getirmektedir. Geniş kullanım alanı kentsel atık oranının da fazla olmasına yol açmaktadır. Polistiren; cam, kağıt, tenekede olduğu gibi plastik geri dönüşüm kutularında toplanabilmektedir. Ancak, insanlar polistiren atıkları genel çöp kutularına attığından geri dönüşümü mümkün olamamaktadır. Mümkün olsa da bu proses ekonomik değildir. Dolayısıyla polistiren atığın değerlendirilebileceği tek yol ilerleyen bölümlerde bahsedilecek olan piroliz prosesi olarak görülmektedir (Sharuddin vd. 2016).

2.2.2.3 Termoplastik polimer atıklarının geri kazanımı

2.2.2.3.1 Mekanik geri kazanım

Mekanik araçlar vasıtasıyla plastik ürünlerin üretiminde yeniden kullanımı için plastik katı atıkların geri dönüşümü prosesidir. Yalnızca tek polimerli, PE, PS gibi, plastiklere uygulanabilmektedir. Atığın sınıflandırılarak ayrılıp yıkanması, temiz, homojen ve yüksek kaliteli son ürünler elde edilebilmesi açısından önemlidir (Al-Salem vd. 2009).

Alışveriş poşetleri, borular, oluklar, pencere profilleri, panjurlar, storlar mekanik geri kazanım prosesiyle günlük hayatımıza giren başlıca ürünlerdir. Mekanik geri kazanım prosesinde varolan teknoloji şekil 2.1’de özetlenmektedir (Al-Salem vd. 2009). Öğütmede tek polimerli plastik öğütülür. Yıkama adımında (eğer plastik yapışkan içeriyorsa) suyun yanında kostik soda gibi kimyasallar da kullanılabilir. Tutkallamada plastiğe katkı maddeleri ve pigmentler ilave edilir. Sıkma aşamasında tek polimerli plastik, pellet haline getirilir. Söndürmede su kullanılarak şok soğutma yapılır (Al-Salem vd. 2009).



Şekil 2.1 Mekanik geri kazanım basamakları (Al-Salem vd. 2009)

2.2.2.3.2 Enerji geri kazanımı

Katı atığın yakılarak enerjisinden faydalanılması işi enerji geri kazanımı olarak tanımlanmaktadır. Ancak, ekonomik kısıtlamalardan dolayı plastik atığın mekanik ya da kimyasal geri kazanımı başarısız olursa başvurulacak en son atık değerlendirme yoludur. Ham petrol türevi olan plastik malzemeler yakıldıklarında oldukça yüksek kalorifik değere sahiptirler. Çizelge 2.2'de tek polimerli plastiklerin petrol ile kalorifik değerlerinin karşılaştırılması gösterilmektedir. Plastiklerin kalorifik değerlerinin yüksek olması, onları enerji kaynağı olarak değerlendirebileceğimizi göstermektedir. Plastiklerin yakılmasıyla tıpkı petrolde olduğu gibi karbon dioksit ile su açığa çıkmaktadır (Al-Salem vd. 2009)

Çizelge 2.2 Bazı plastikler ile petrolün kalorifik değerleri (Al-Salem vd. 2009)

Madde	Kalorifik değer (MJ/kg)
polietilen	43,3-46,5
polipropilen	46,5
polistiren	41,9
petrol	42,3

Plastik katı atıkların (PSW) yakılmasıyla hammaddenin hacminde % 90-99 azalma gözlenmekte olup böylece çöp sahalarındaki birikme de azaltılabilmektedir. Ancak PSW'nin yakılmasıyla CO₂, NO_x ve SO_x gibi havayı kirleten gazlar salınmaktadır. Bu gibi baca gazlarını yakalamak ve uzaklaştırmak için çeşitli teknikler mevcuttur, bunlar: yakma haznesine amonyak eklemek, baca gazlarını soğutmak, asit nötralizasyonu, aktif karbon kullanımı ve filtrasyondur (Al-Salem vd. 2009).

2.2.2.3.3 Kimyasal geri kazanım

Plastik malzemelerin yeni petrokimyasallar ve plastiklerin üretiminde kullanılacak sıvı ve gazlara dönüştürülmesi prosesidir. Kimyasal geri kazanım uygulandığında polimer zincirinde değişimler meydana gelmektedir. Kimyasal geri kazanımda ürünler, yüksek verimde elde edilebilmekte ve yakıt olarak kullanılabilir. Bu, yüksek

ürün verimi ve az miktarda atık oluşturan depolimerizasyon ile mümkündür. Piroliz, gazlaştırma, sıvı-gaz hidrojenasyonu, su buharı ile ya da katalitik kriting, maden eritme ocaklarında plastik katı atıkların indirgeyici ajan olarak kullanımı kimyasal geri kazanımın çeşitleridir (Al-Salem vd. 2009).

Plastik katı atıklardan yakıt üretiminin bir metodu olarak kimyasal geri kazanım çeşitlerinden ısıl kriting (termoliz) ve katalitik kriting son yıllarda önem arz etmektedir. Doğaları gereği PET ve poliamidlerden naylon 6 ve naylon 66 kolaylıkla depolimerizasyona uğrayabilmektedir. Özellikle PE yakıt üretimi için hedef alınmıştır (Al-Salem vd. 2009).

2.2.2.3.3.1 Termoliz teknolojileri

Termoliz, katalizörsüz olarak kontrollü sıcaklıklar altında ısı varlığında plastik katı atıkların muamelesidir. Termoliz prosesi piroliz, gazlaştırma ve hidrojenasyon olarak ayrılmaktadır (Al-Salem vd. 2009).

2.3 Piroliz

Piroliz, oksijensiz ortamda atık ya da biyokütlenin ısıl-parçalanma prosesidir. 400-700 °C'de meydana gelen bu proses üç ürün vermektedir. Bunlar: sıvı (% 30-75), katı atık (% 35-10) ve CO, CO₂, H₂, hafif hidrokarbonlar gibi yoğunlaşamayan gazlar (% 35-10) 'dır. Enerji açısından bakıldığında biyokütlenin piroliz sıvısında bulunan biyo-yağ pirolizin en ilgi çeken ürünüdür, çünkü biyoyağ sıvı yakıt olarak sabit dizel motorlarında kullanılabilir. Yine de, biyoyağ karakteristiklerinden dolayı hala taşıtlarda doğrudan kullanıma uygun değildir. Benzin ile dizel yakıtlar kıyaslandığında, biyoyağın oldukça düşük pH ve yüksek viskoziteye sahip olduğu bu nedenle sırasıyla korozyon ve motorda yüksek birikime yol açtığı bilinmektedir. Buna ek olarak, yüksek oksijen içeriği biyoyağın ısıtma değerinin çizelge 2.3'de görüldüğü gibi geleneksel yakıtlara kıyasla düşük olmasına neden olmaktadır. Sonuç olarak, deoksijenasyon ve

hidrojenlenme gibi ileri iyileştirme ve rafinasyon prosesleri biyo-yagın yakıt kalitesini arttırmak için gereklidir (Kositkanawuth 2012).

Çizelge 2.3 Biyoyag ve ağır yakıt özelliklerinin karşılaştırılması (Kositkanawuth 2012)

Özellikler	Biyo-yag	Benzin	No. 2 Dizel
C (%)	55-58	85-88	84-87
H (%)	5,5-7,0	12-15	16-33
O (%)	35-40	0	0
HHV (MJ/kg)	16-19	43-47	44-46
pH	2,5	-	-

Biyoyag aynı zamanda kullanışlı bir kimyasal kaynağıdır, çoğunluğu oksijenli kimyasal bileşikler (karboksilik asitler, aldehytler, fenoller, alkoller, ketonlar, furfurallar) içermektedir. Bu bileşikler üç temel biyokütle yapıtaşının (hemiselülozlar, selüloz, lignin) parçalanmasının sonucudur (Kositkanawuth 2012).

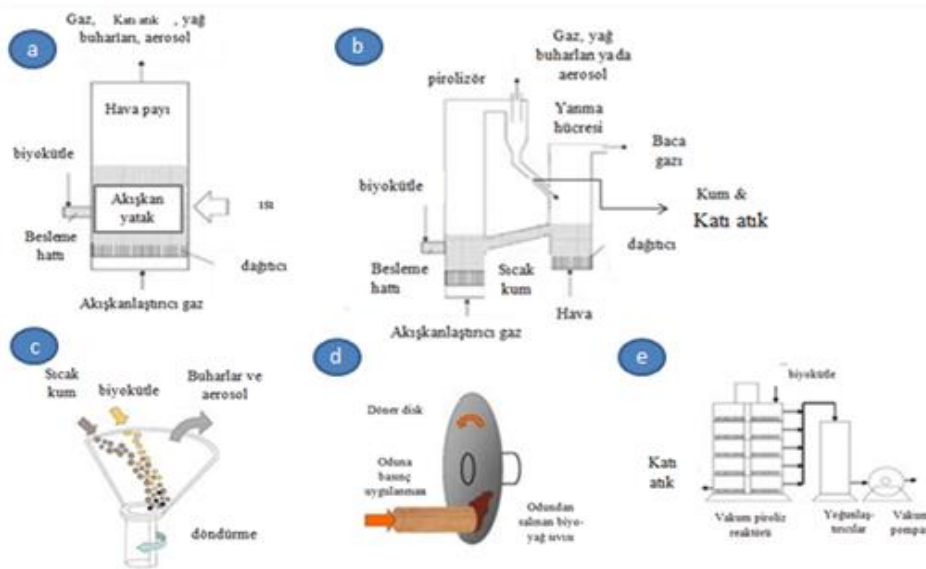
Piroliz işletim, çevre ve ekonomi açısından oldukça avantajlı bir prostedir. İşletim açısından bakıldığında proses baca gazı temizliği gerektirmez, ayrıca katı atık bir başka petrokimyasal proses için hammadde olarak kullanılabilir. Çöp sahalarındaki atıkların azaltılması ve sera gazları ile CO₂ salımının azaltılması için çevresel tercih edilebilirliğe sahiptir. Piroliz yakıtının ısıl değeri yüksektir, elektrik ve ısı üretmek için gaz makinelerinde kullanılmak üzere pazarlanabilmektedir (Al-Salem vd. 2009).

2.3.1 Piroliz Teknolojileri

Piroliz teknolojileri şu şekilde sınıflandırılabilir: akışkan yatak, taşınan yatak, dönen koni, aşınan ve vakum (Şekil 2.2). Bu teknolojiler arasında, akışkan yatak yıllardır kimyasal ve petrol üretiminde kullanıldığından en güvenilir teknoloji olarak düşünülmektedir (Kositkanawuth 2012).

Akışkan yataklarla benzer olarak taşınan yataklar da çok kullanılan bir teknolojidir. Ancak, katı ortamdaki parçacıkların yeniden ısıtılması ve prosese geri aktarılmasından dolayı, hareketli yataklar ortamı çevresinde ek işlemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bunun yanında katı ortam ile atık parçacıkların ayırımına ihtiyaç duyulmaktadır, çünkü her ikisi de reaktörü birlikte terk etmektedir, ancak istenen durum yalnızca katı ortamın prosese yeniden aktarılmasıdır. Ayrıca, taşınan yataklar akışkan yatağa göre daha küçük boyutlu biyokütle hammaddesi gerektirmektedir, çünkü katı ortamın geri döndürüldüğü sistem biyokütle ve katı ortam arasında etkileşim zamanının daha az olmasına sebep olmaktadır, dolayısıyla besleme parçacıklarının küçültülmesi ısı aktarımının artırılmasına yardımcı olabilecektir (Kositkanawuth 2012).

Döner koni ve aşınan prosesleri, önceki reaktörlerden daha karmaşıktır, çünkü bu proseslerin yürütücüsü merkezkaç kuvvetidir. Reaktörlerde optimum merkezkaç kuvvetine ulaşılması için parçacıkların belli bir hızda tutulması gerekmektedir. Bu nedenle, bu proseslerin kontrolü ve tasarımı oldukça zordur. Son teknoloji olan vakum, vakum araçlarından dolayı yüksek maliyet gerektirmektedir. Ayrıca vakum koşulları proses boyunca korunacağından sistem izolasyonunun iyi yapılmış olması gerekmektedir (Kositkanawuth 2012).



Şekil 2.2 Piroliz teknolojileri: a. akışkan yataklar, b. taşınan yataklar, c. döner koni,

d. aşınma prosesi, e. vakum prosesi (<https://www.researchgate.net> 2006)

2.3.2 Piroliz parametreleri

Biyokütlenin üç farklı piroliz prosesi mevcuttur, bunlar: (1) yavaş ısıtma hızı ve uzun kalma süresiyle düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen ve çok miktarda katı kalıntı (char) elde edilen geleneksel piroliz; (2) yüksek ısıtma hızlarında (10-200 °C/s) 900 °C'a kadar sıcaklığın artırılabilirdiği ve kısa kalma süresinde (birkaç saniye) gerçekleştirilen çabuk piroliz; (3) flaş piroliz olarak adlandırılan oldukça yüksek ısıtma hızlarında (1000 °C/s) ve kısa kalma sürelerinde (<0.5 s) sıvı ve gazların ürün olarak alındığı prosestir (Busca 2014).

Biyokütlenin pirolizi anaerobik koşullar altında, düşük basınçlarda (1-5 atm), ortalama sıcaklıklarda (450-550 °C) ve kısa kalma sürelerinde (<1 s) çabuk piroliz ile gaz ürün alınmak üzere gerçekleştirilmektedir. Söz konusu gaz ürün soğutularak koyu kahverengi, viskoz, çok bileşenli yüksek verimde sıvı ürün elde edilebilmektedir. Bu sıvı ürün 300-400 bileşen içermekte olup biyo-yağ olarak adlandırılmaktadır. Biyo-yağ bileşenleri selüloz, hemiselüloz ve ligninin reaksiyonlarının ürünüdür. Bu reaksiyonlar, depolimerizasyon (hidroliz gibi), fragmentasyon (dehidrasyon, dehidrojenasyon, retro-kondenzasyon gibi), izomerizasyon, aromatisasyondur. Biyo-yağdaki piroliz ürünleri, asitler (asetik, propanoik gibi), aldehytler (etandial gibi), alkoller (metanol, etanol, etilen glikol gibi), şekerler (1,6-anhidroşeker, asetol gibi), esterler (bütirolakton gibi), ketonlar (aseton gibi), furanlar ve fenolik bileşiklerdir (alkil fenoller, gayakol gibi). Biyo-yağların aromatik bileşikler açısından zenginleştirilmesi için çabuk piroliz reaktörlerinde katalizörler (ZSM-5 gibi) kullanılmaktadır (Busca 2014).

Biyokütlenin katalitik pirolizi 400-650 °C'da H-ZSM-5 gibi zeolitlerle yürütülmektedir. Biyokütlenin başlangıçta termal parçalanmasıyla oluşan uçucu ürünler başlıca oksijenatlardan (furanlar, asitler, fenolikler gibi) oluşmaktadır. Ardından bu bileşikler zeolitin kafes yapısı içerisinde katalitik olarak aromatik hidrokarbonlara (benzen, toluen ve ksilenler gibi) dönüşmektedir. Bu dönüşüm, kriting, deoksijenasyon, oligomerizasyon, aromatisasyon gibi reaksiyonlar yoluyla meydana gelmektedir. Bu arada oksijen, zeolitlerin katalizlediği dekarbonilasyon, dekarboksilasyon, dehidrasyon reaksiyonları ile uzaklaştırılmaktadır. Sonuçta oluşan biyo-yağ yakıt olarak

kullanılabilecek oktan sayısına sahiptir. Katalitik pirolizin tek dezavantajı katalizördeki koklaşma ve zehirlenme olaylarıdır (Busca 2014).

2.3.3 Eş-piroliz

İki farklı hammadde kaynağının birleştirilerek piroliz edilmesi işlemine eş-piroliz denir. Şimdilerde, araştırmacılar biyokütleyi tek başına kullanmak yerine yağ kalitesini arttırmak için biyokütle ve plastiğin eş-pirolizine yöneldiklerinden plastik pirolizi önem kazanmıştır. Bu durumun, yazarlarca “sinerjik etki” olarak tanımlanan, buhar fazda polimer ve biyokütle ürünlerinin etkileşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir (Hassan vd. 2016).

2.4 Katalizörler

Katalizörler, beslemenin hedeflenen ürünlere kimyasal dönüşümü için kullanılan malzemelerdir. Katalizörün temel işlevi istenen ürünün oluşumunu hızlandırmaktır. Katalizörler biyolojik (enzim), biyolojik olmayan (organik veya inorganik maddeler) merkezli olabilmektedir. Biyolojik merkezli olanlarla enzimatik kataliz, biyolojik merkezli olmayanlar ile ise homojen ya da heterojen kataliz gerçekleştirilebilmektedir. Heterojen kataliz pek çok faz içermektedir; katalizör (katı), bir çözücü ve reaktantlar (sıvı ya da gaz). Kimyasal proseslerin % 90'ının katalitik gerçekleştiği bilinmektedir. Tüm katalitik prosesler arasında en fazla kullanılan heterojen kataliz (% 80), ardından homojen kataliz (% 17), son olarak enzimatik katalizdir (% 3) (Bravo-Suarez vd. 2013).

Son yıllarda sentezlenen katalizörler araştırma sayılarına göre sırasıyla : karbon temelli katalizörler (grafen, aktif karbon), zeolitler, mezogözenekli metal oksitler (silika, alüminosilikat), geçiş metal oksitleri, metal fosfit, karpit ve nitritlerdir (Bravo-Suarez vd. 2013).

2.4.1 Zeolit katalizörler

Zeolitler üç boyutlu kafes yapısı içerisinde moleküler boyutlarda (0.3-2 nm) gözenekler bulunduran kristal alüminosilikatlar olarak tanımlanmaktadır. Küçük gözenekli zeolitlere (0.3-0.45 nm) Zeolit A, orta gözenekli zeolitlere (0.45-0.6 nm) ZSM-5, büyük gözenekli (0.6-0.8 nm) Zeolit X ve Y, ekstra büyük gözenekli zeolitlere ise (0.7-1 nm) UTD-1 örnek verilebilmektedir (Bravo-Suarez vd. 2013).

2.4.1.1 Biyokütlenin pirolizine zeolit katalizörlerin etkisi

Farklı gözenek yapılarındaki zeolitler (β -zeolit, Y zeolit, Mordenit, ZSM-5) sıklıkla biyokütlenin pirolizinde kullanılmaktadır. ZSM-5 zeolit biyokütlenin krakinginde diğer zeolitlerden daha fazla tercih edilmektedir. Gayubo vd. (2004), bu zeolit avantajlarını şu şekilde sıralamaktadır: uygun asidite, $<C_{12}$ hidrokarbonların oluşumunu sağlayan şekil seçiciliği, kok oluşumunun sınırlı deaktivasyon oluşturması, yüksek ısı kararlılık.

Samolada vd. (2000), ZSM-5 katalizör biyokütlenin pirolizinde kullanıldığında ısı pirolize göre sıvı ürün miktarını azaltmakta olup gaz ürün miktarını arttırdığını kaydetmişlerdir. Bu beklenen bir sonuçtur, çünkü krakingde katalizörler ürün moleküllerin molekül ağırlığını azaltmaktadırlar.

Aho vd. (2008), çam talaşının ısı/katalitik pirolizini gerçekleştirirken ($SiO_2/Al_2O_3 = 12-25$) β -, Y-, Mordenit zeolit kullanılan deneylere kıyasla ZSM-5 katalizörün en yüksek organik faz verimine ulaştığını belirtmişlerdir. Ayrıca diğer zeolitlere kıyasla ZSM-5 kullanımının asit oluşumunu azaltıp keton oluşumunu desteklediği sonucuna varmışlardır. Isıl pirolizde oluşmayan poliaromatik hidrokarbonların tüm zeolit katalizörlerle yapılan deneylerde görüldüğünü ifade etmişlerdir. French ve Czernik (2010) ise biyokütlenin deoksijenasyonunda ZSM-5'in (Ni, Ga, Co, Fe yüklü/yüksüz) büyük gözenekli zeolitlerin yaptığından daha iyi sonuç verdiğini tespit etmişlerdir.

Aho vd. (2007), aynı zamanda β -zeolitin asiditesinin katalitik piroliz ürünü olan biyo-yağ üzerine etkisini incelemişlerdir. Zeolitin asidikliğinin artmasının ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının düşmesinin) organik faz verimini azaltırken sulu faz ve poliaromatik hidrokarbon verimini arttırdığını kaydetmişlerdir.

Bridgwater (1994), aromatisasyonun zeolitler üzerinde hidrokarbonların reaksiyonlarının önemli bir adımı olduğuna değinmiştir. Huber ve Corma (2007), söz konusu aromatisasyonun, Diels-Alder reaksiyonu olarak adlandırılan, krakingden üretilen olefinlerin biraraya gelerek halkalı ve aromatik bileşikler oluşturmaktan ileri geldiğini ifade etmişlerdir.

Carlson vd. (2009), farklı katalizörlerle selüloz, selobiyoz, glikoz ve ksilitol karışımının hızlı pirolizinin ardından biyo-yağların bileşimlerini incelemişlerdir. ZSM-5 zeolitin ($\text{Si}/\text{Al} = 60$) β - ve Y- zeolite ($\text{Si}/\text{Al} = 50$) kıyasla en yüksek aromatik verimine ulaştığını kaydetmişlerdir. Brønsted asit bölgeleri aromatik oluşumu için gereklidir. Aynı zamanda gözenek yapısı da önemlidir. Araştırmacılar biyo-yağdan aromatik üretiminin seçimliliğinin katalizörün yapısı ile aktif bölgelerinin niteliğinin fonksiyonu olduğu şekil seçimli bir reaksiyon olduğunu ifade etmişlerdir. Yine araştırmacılara göre 2009 yılında A.B.D’de satılan benzinin aromatik içeriğinin hacimce % 25 ile benzen içeriğinin ise kansere yol açabilen özelliklerinden dolayı hacimce % 0,8 ile sınırlandırıldığına dikkat çekmişlerdir. 2011’de ise benzen içeriği sınırlandırılmasının hacimce % 0,62’ye gerileyeceğini belirtmişlerdir. Bu nedenle, biyo-yağda yüksek derişimlerde bulunan benzenin alkilasyonu ve aromatiklerin hidrojenasyonu gereklidir.

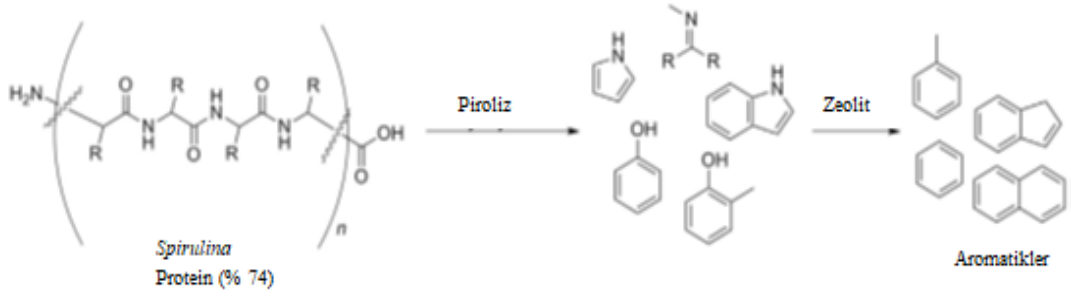
Lignin, biyokütlenin en zor dönüştürülebilecek bileşenidir. Thring vd. (2000), 500-650 °C aralığında ZSM-5 katalizör ($\text{Si}/\text{Al} = 56$) kullanılarak % 90’a ulaşan verimlerde ligninin ağırlıklı olarak aromatik hidrokarbonlar içeren (toluenin başı çektiği, benzen, toluen, ksilen) sıvı ürüne dönüştürülebileceğini göstermişlerdir. Elde ettikleri sıvı karışımının yüksek oktan sayısına sahip olduğunu; ayrıca gaz ürün $\text{C}_1\text{-C}_5$ hidrokarbonlar, CO ve CO_2 içerdiğini de belirtmişlerdir. Araştırmacılar, mekanizmanın olefin oluşumunu takiben güçlü asit bölgelerinin varlığı sayesinde halkalanma, oligomerizasyon, alkilasyon reaksiyonları içerdiğini ifade etmişlerdir. Jackson vd.

(2009) ligninden 600 °C'de ZSM-5 katalizör ile % 46,7 basit aromatikler ve % 46,2 naftalin türevi bileşenler içeren sıvı ürünü elde etmişlerdir.

Katalitik pirolizde başvurulan reaksiyon koşullarının katalizörler üzerinde kok oluşumuna, bu durumun da deaktivasyona yol açtığı bilinmektedir. Carlson vd. (2009), uygun katalizör seçimi, yüksek katalizör/besleme oranı ve ısıtma hızıyla kok oluşumunun minimize edilebileceğini ifade etmişlerdir. Aho vd. (2008) farklı zeolitler üzerinde oluşan kokun niteliğini zeoliti hidroflorik asitte çözerek ve ardından koku diklorometanda çözerek belirlemişlerdir. Kullanılan Y-zeolitteki kok içeriğinin, muhtemelen büyük gözeneklerinden dolayı, en yüksek olduğunu kaydetmişlerdir. Araştırmacılar kokun yüksek oranda uzun düz zincirli alkan ve alkenlerden, karbon sayısı C₁₀-C₂₈ arasında değişen, oluştuğuna dikkat çekmişlerdir. Kullanılan Y- ve ZSM-5 zeolit üzerindeki kokların ise aynı zamanda dallanmış C₁₈, C₂₀, C₂₂ alkanlar ile düz zincirli C₃₀ alkenini barındırdığını da ifade etmişlerdir. Araştırmacılar ayrıca, deaktive olmuş katalizörlerin yüksek sıcaklıklarda havada rejenerasyonunun mümkün olduğunu tespit etmişlerdir.

MCM-41 yüksek yüzey alanına (>1000 m²g⁻¹), orta karar asiditeye ve hegzagonal dizilişte 1,4-10 nm boyutundaki tekdüze mezogözeneklere sahiptir. Iliopoulou vd. (2007), metal yüksüz Al-MCM-41 kullanarak sabit yataklı reaktörde tahta biyokütlenin katalitik pirolizini yürütmüşlerdir. Yüksek Si/Al oranının (düşük asidiklik) sıvı ürün verimi ve bileşimi üzerine pozitif etkisinin olduğunu; düşük Si/Al oranının ise gaz ürün ve kok oluşumunu desteklediğini ifade etmişlerdir.

Chagas vd. (2016), Si/Al oranları farklı zeolitlerle *Spirulina*'nın katalitik pirolizini yürütmüşlerdir. Düşük Si/Al oranına (23) sahip yüksek asidik HZSM-5 katalizörün *Spirulina*'nın aromatik hidrokarbonlara dönüşümünü; asidikliği düşük katalizörlerin ise alifatik hidrokarbonlar, fenoller ve belirli azotlu bileşiklerin üretimini arttırdığını belirtmişlerdir. Şekil 2.3'te *Spirulina*'nın proteininin piroliz reaksiyonlarına yer verilmiştir. Elde edilen aromatikler yüksek oranda bu reaksiyonla oluşmaktadır. Yüksek asidikliğe sahip HZSM-5'in indolü parçalamaya gücü yeterken; düşük asidikliğe sahip HZSM-5'in ise oluşumunu desteklediği araştırmacılar tarafından öne sürülmüştür.



Şekil 2.3 Spirulina'nın pirolizinde gerçekleşen reaksiyonlar (Chagas vd. 2016)

Özetle, biyokütle pirolizinde katalizör kullanımının ürün bileşimini değiştirebileceği sonucuna varılabilmektedir. Katalizörlerin gözenek yapıları ve asidik özellikleri elde edilecek ürünleri belirlemektedir. ZSM-5 zeolitler, yakıt olarak kullanılacak yüksek aromatik oranıyla organik sıvı karışımı verdiği için en umut vadeden katalizörlerdir. Biyo-yağ, biyokütlenin pirolizinden elde edilen ara ürünlerin karışımı olarak düşünülebilir. Biyo-yağın iyileştirilmesi için hidrojenlenme ve katalitik kreaking reaksiyonlarına başvurulmaktadır. Hidrojenlenme reaksiyonu, katalizörler ve hidrojen ile; katalitik kreaking reaksiyonu ise katı asit katalizörler (aluminasilikatlar ve zeolitler) ile hidrojene ihtiyaç duyulmaksızın biyo-yağ içerisindeki oksijenin su ve CO₂ formunda uzaklaşmasını sağlamaktadır.

2.5 Kaynak Özetleri

2.5.1 AYPE/PS'in pirolizi ile ilgili yapılmış çalışmalar

Bagri ve Williams (2001), 10 °C/dk ısıtma hızında 500 °C'ye getirilen sabit-yataklı reaktörde AYPE'nin pirolizini incelemiştir. Deney 20 dk süreyle gerçekleştirilmiş olup akışkanlaştırıcı gaz olarak azot kullanılmıştır. En yüksek sıvı verimi olan kütlece % 95, düşük gaz verimi ve ihmal edilebilir katı atık ile elde edilmiştir.

Onwudili vd. (2009), basınçlı otoklavda PS ve AYPE'nin reaktörde kalma süresinin ve sıcaklık değişimlerinin oluşan yağa etkisini incelemiştir. Deneysel çalışmalar 0-120 dk kalma süreleriyle AYPE ve PS için 300-500 °C'de, eş-pirolizin etkisini gözlemlemek

amacıyla ise 7 (AYPE) : 3 (PS) karışımı için 350-450 °C'de gerçekleştirilmiştir. AYPE 450 °C'de termal olarak yağa parçalanmakta ve sıcaklığın daha da artırılmasıyla oluşan yağ miktarı azalmaktadır. Ancak sıcaklığın ve kalma süresinin 1 saatin üzerine artırılmasıyla yağdaki aromatik bileşiklerde artış gözlenmiştir. PS'de yağ miktarı 350-425 °C'de en fazla miktarda olup 350 °C'de toluen, etilbenzen, stiren gibi aromatik bileşikler tümüyle gözlenmektedir. Sıcaklığın ve kalma süresinin 1 saatin üzerine çıkarılması PS'de yağ miktarını azaltmaktadır. Eş-piroliz sonucunda 1 saat kalma süresi sonunda 350 °C'de gözlenen vaks sıcaklığın 400 °C'ye çıkarılmasıyla tamamen yağa dönüşmektedir. Bu durum eklenen PS'nin AYPE'nin parçalanma sıcaklığını düşürdüğünü göstermektedir. Aynı miktardaki bağımsız plastiklerin pirolizine göre karışım için 450 °C'de oluşan yağ miktarı en yüksek olarak gözlenmiştir.

Caldeira vd. (2017), AYPE'nin katalitik kreaking reaksiyonlarında farklı özelliklerdeki zeolit katalizörlerin (Beta zeolit, Y zeolit, ZSM-5, ZSM-12, MCM-22) temas yüzeyleriyle polimerik moleküller arasındaki ilişkileri incelemişlerdir. Geniş gözenek çaplı zeolitler arasında sentezlenen beta zeolitinin dış alanı en yüksek bulunmuştur. Kreaking reaksiyonlarında polimerik makromoleküllerin esasen katalizörün dış yüzeyinde reaksiyon verdiğini belirten araştırmacılar, en geniş dış alana sahip (Beta zeolit, ZSM-5, MCM-22) zeolitlerin yüksek dönüşüm verimiyle birlikte bozunma sıcaklığını düşürdüğünü tespit etmişlerdir.

De Paula vd. (2018) ilk kez polistiren köpük atıklarının ön işlemsiz pirolizi ile aktif karbon elde etmişlerdir. Katı kalıntıyı 10 bar Ar atmosferinde 10 °C/dk ısıtma hızıyla 530 °C sıcaklıkta 5 saatlik piroliz sonucu elde etmişlerdir. Ardından katı kalıntıyı ikinci bir işlemle kimyasal olarak aktifleştirerek oldukça büyük yüzey alanına ve adsorpsiyon kapasitesine sahip aktif karbona dönüştürmüşlerdir. Son olarak aktif karbonu Metilen Mavisinin adsorpsiyonunda ve süperkapasitör elektrodu olarak kullanmışlardır.

Aljabri vd. (2018) sulu emdirme yöntemiyle hazırladıkları bir dizi FeCo/alümina bimetalik katalizörleri 250 °C sıcaklıkta polistiren atıkların pirolizinde değerlendirmişlerdir. Karıştırmalı kesikli reaktörde katalizör ile hammaddeyi

kariştirarak 4 °C/dk'lık ısıtma hızıyla bahsedilen sıcaklığa ulaşmışlardır. İlk defa basınç kullanmadan düşük sıcaklıkta % 91 dönüşüm elde etmişlerdir. 30 dk kalma süresinde maksimum stiren geri kazanımını (kütlece % 45) gerçekleştirmişlerdir. Katalizöre yüklenen metal miktarının artması sonucu stiren veriminin azalıp etilbenzen veriminin arttığını kaydetmişlerdir.

2.5.2 Mikroalglerin pirolizi ile ilgili yapılmış çalışmalar

Pan vd. (2010), azot akışında sabit yataklı reaktörde *Nannochloropsis* türü yeşil mikroalgin farklı HZSM-5 katalizör miktarlarıyla katalitik ve doğrudan pirolizini yapmışlardır. Sıcaklık ve katalizör:hammadde parametrelerinin etkisini incelemişlerdir. Oluşan biyo-yağın GC-MS analizini gerçekleştirmişlerdir. Katalitik piroliz sonucu alınan biyo-yağın oksijen içeriği kütlece % 19,5 ile düşük, ısıl değeri ise 32,7 MJ/kg ile yüksek bulunurken, katalitik olmayan piroliz sonucu alınan biyo-yağın oksijen içeriği kütlece % 30,1 ile yüksek, ısıl değeri ise 24,6 MJ/kg ile düşük bulunmuştur. Doğrudan piroliz ile biyo-yağda uzun zincirli hidrokarbonlar varken, katalitik pirolizle aromatik hidrokarbonlar biyo-yağda çoğunluktadır. Doğrudan pirolizde biyo-yağ miktarının en fazla olduğu sıcaklık 400 °C'dir, bu durum katalitik piroliz için 400-500 °C'dir. Optimum katalizör: hammadde oranı ise 1:1 bulunmuştur.

Thangalazhy-Gopakumar vd. (2012), *Chlorella* türü mikroalg ile H-ZSM5 varlığında kütlece yüksek katalizör:alg oranında (9:1) katalitik piroliz çalışması gerçekleştirmişlerdir. Sonuçta karbon kütlelerinin % 25'ini aromatik ürünlerin oluşturduğunu belirlemişlerdir. Aromatik fraksiyon çoğunlukla monoaromatikleri (BTX) içermektedir.

Chaiwong vd. (2013), sabit yataklı reaktörde 450-600 °C'de *Spirulina* türü mikroalgin pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Maksimum biyo-yağ verimini 550 °C'de elde etmişlerdir. GC-MS analizi sonucunda biyo-yağın ana bileşenleri heptadekan, toluen, etilbenzen ve indoldür. Ayrıca biyo-yağın oksijen ve su içeriği fosil yakıtlardan daha yüksektir. Ayrıca *Spirulina*'nın biyo-katı kalıntısındaki karbon içeriği diğer alglerin pirolizi ile üretilen biyo-katı kalıntılardan daha yüksek bulunmuştur.

Du vd. (2013), *Chlonellavulgaris* mikroalgin HZSM-5 varlığında katalitik pirolizini gerçekleştirerek alge ait biyokütle bileşenlerinin aromatik bileşik oluşturma potansiyellerini göstermeyi amaçlamışlardır. Yapılan GC-MS analizi sonucunda aromatik bileşen veriminin katalizör:hammadde oranının 1:1'den 5:1'e çıkarılmasıyla arttığı gözlenmiştir. 550 °C'de yapılan deneyler sonucunda aromatik bileşen oluşumuna neden olan mikroalg bileşenleri sırasıyla yağlar, karbonhidratlar ve proteinler olmuştur.

Wang ve Brown (2013), *Chlonellavulgaris* mikroalgin HZSM-5 varlığında katalitik pirolizini, çeşitli katalizör yükleme oranlarında ve reaksiyon sıcaklıklarında, incelemiştir. Amaçları değerli petrokimyasallar ve amonyak eldesidir. 700 °C'de mikroalgin doğrudan pirolizi ile nitril, pirol, fenol, furfural, azotlu ve oksijenli bileşikler elde edilirken aynı sıcaklıkta HZSM-5:biyokütle oranı 20 iken biyo-yağdaki hidrokarbonlar tamamen aromatlara dönüşmüş olup aromatik hidrokarbonların % 75'ini benzen, toluen, ksilen oluşturmuştur. Ayrıca, sıcaklığın 800 °C'ye artırılmasıyla katı artıktaki azotun % 53'ünün amonyaka dönüştüğü gözlenmiştir.

Anand vd. (2016), He atmosferinde kuvars reaktörde *Spirulina*'nın, 350-800 °C aralığında katalizörsüz, 600 °C'de ise zeolit katalizörler (ZSM5, Z β , ZY) kullanarak ve katalizör:spirulina oranını kütlece 10:1 olarak katalitik pirolizini incelemiştir. Amaçları *Spirulina*'dan değerli kimyasalları elde etmektir. Katalitik olmayan pirolizde alkan/alken, karboksilik asit gibi uzun zincirli (>C10) organiklerin üretiminin sıcaklıkla azaldığını, düşük molekül ağırlıklı (LMW) organikler, aromatikler ve CO₂'in ise sıcaklıkla arttığını belirlemiştir. Katalitik olmayan pirolize göre tüm zeolitlerin aromatiklerin (benzen, toluen, ksilen, naftalen, metil naftalen) oluşumunu desteklediği gözlenmiştir.

Chagas vd. (2016) H-ZSM5, H- β , H-Y, mordenit ve ferrit katalizörlerin hidrokarbonlar, oksijenli ve azotlu bileşiklerin oluşumuna etkisini incelemiştir. Katalitik olmayan piroliz deneyleriyle *Spirulina*'dan söz konusu bileşikler 450 °C'de maksimum miktarda elde etmişlerdir. Aromatik bileşenlerin (etilbenzen, stiren, toluen, p-ksilen, o-ksilen) veriminin katalizör: biyokütle oranının 1:1'den 10:1'e artırılmasıyla arttığını

belirlemişlerdir. H-ZSM5'in fenollü bileşikleri indirgeyerek aromatik bileşen verimini arttırdığı için en uygun katalizör olduğuna karar vermişlerdir.

Lorenzetti vd. (2016) tarafından yakın zamanlarda yapılan bir diğer çalışma, *Spirulina* üretimi üzerine H-ZSM5'in etkisini araştırmıştır. Biyo-yağın oldukça düşük miktarda oksijen ve azot içerdiğini ve yüksek miktarda aromatik bileşenlerden oluştuğunu gözlemişlerdir.

2.5.3 Mikroalglerin çeşitli maddelerle eşpirolizi ile ilgili yapılmış çalışmalar

Chen vd. (2012), kömür ve *Chronellavulgaris* mikroalginin karışımının pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Amaçları mikroalg:kömür oranının ve ısıtma hızının termal parçalanmaya etkisini araştırmaktır. TGA ile analiz yapmışlardır. Sonuçta mikroalg:kömür oranının 3/7, 5/5 ve 7/3 olduğu durumlarda karışımın 172-600 °C'de, saf kömürün 320-1000 °C'de ve saf *Chronellavulgaris*'in ise 168-555 °C'de pirolizle parçalandığı gözlenmiştir. Karışımın parçalanma sıcaklığının mikroalginkine daha yakın olduğu açıktır. Isıtma hızının 20 °C/dk olduğu durum için saf mikroalg katı atık miktarı % 21 bulunmuştur.

Duan vd. (2015), süperkritik etanol varlığında mikroalg ve atık araba lastiğinin (WRT) eş-pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon sıcaklığı ve WRT/mikroalg kütlece oranının biyo-yağ verimi üzerine etkisinin önemli ölçüde olduğunu gözlemişlerdir. Optimum reaksiyon koşullarında (330 °C reaksiyon sıcaklığı, 60 dk kalma süresi, 1:4 WRT/mikroalg oranı), en yüksek biyo-yağ verimi alınmış olup bu değer kütlece % 64,4'tür. WRT'nin tek başına pirolizine göre, mikroalg ve çözücü etanolün varlığında eş-piroliz, reaksiyonun daha ılıman koşullarda gerçekleşmesine yardımcı olmuştur. Eşpiroliz ürünleri esterler, azotlu ve oksijenli bileşikler ile alifatik hidrokarbonlardır.

Wu vd. (2015), polipropilen ile *Dunaliella tertiolecta* türü mikroalginin eş-pirolizini gerçekleştirmişlerdir. TGA analizi verilerine göre mikroalge polipropilen ilavesinin aktivasyon enerjisini düşürdüğünü gözlemişlerdir. Polipropilenin, piroliz ürünündeki

radikaller gibi küçük moleküllerin mikroalgin piroliz ürünündeki CO₂ ve karbonil gruplarıyla etkileşime geçerek gaz ürün içerisindeki CO₂ miktarını azalttığını belirtmişlerdir. Ayrıca polipropilenin parçacık boyutunun da hammaddelerin etkileşimi üzerinde büyük etkisi olduğuna değinmişlerdir.

Chen vd. (2018) bambu artıkları ile mikroalgin katalitik deoksijenasyon eş-pirolizi üzerine çalışmışlardır. Katalizör olarak bambu artığının argon gazı atmosferinde 600 °C'de 30 dk'lık hızlı pirolizi sonucu elde edilen biyo-katı kalıntısını kullanmışlardır. Biyo-yağ ürünün deoksijenasyon sonucu azaldığını ancak yine de kütleye % 35 civarında kaldığını gözlemlemişlerdir. Biyo-yağ ürün içerisindeki oksijenli bileşikler ile uzun yağ asitlerinin parçalandığını, aromatik ve fenol bileşiklerinin arttığını ve oksijenin çoğunun CO, CO₂ ve su olarak uzaklaştığını kaydetmişlerdir.

Yu vd. (2018) Py-GC/MS ile bitümlü şist üzerinde mikroalgin katalitik eş-pirolizi üzerine çalışmışlardır. Piroliz sıcaklığı ile bitümlü şist yüzdesinin ürün dağılımı ve aromatik seçimliliği üzerine etkisini incelemeyi hedeflemişlerdir. Optimum piroliz sıcaklığını 600 °C, bitümlü şist yüzdesini ise % 3 olarak tespit etmişlerdir. Bu durumda maksimum aromatik verimini (% 35), minimum asit verimini (% 43) elde etmişlerdir. Ayrıca eş-piroliz ile polisiklik aromatik hidrokarbon oluşumu önlenmiştir. Böylelikle biyo-yağın kalitesi artırılmış katalizörün koklaşması engellenmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu bölümde, ısı/katalitik piroliz/eş-piroliz deneylerinde kullanılan hammaddeler, mikroalgin karakterizasyonu, katalitik eşpiroliz deneylerinde kullanılan katalizörler, katalizörlerin karakterizasyonları, kok tayini, kurulan ısı/katalitik piroliz/eş-piroliz deney sistemi, tez çalışması kapsamında yapılan tüm deneylerin koşulları, deneyler sonucu elde edilen sıvı ürünlerin analizinden ayrıntılı olarak bahsedilecektir.

3.1 Materyal

Yarı kesikli ısı/katalitik piroliz/eşpiroliz deneysel çalışmalarında, plastik atık ve mikroalg olmak üzere 2 tür hammadde kullanılmıştır: plastik atık olarak Polistiren (PS) ve Alçak Yoğunluklu Polietilen (AYPE); mikroalg olarak ise *Spirulina*(SP). SP toz halinde yerli bir satıcıdan (Mısır Çarşısı Baharat İthalat İhracat Ltd. Şti.); AYPE ise F2-12 tipinde Petkim Petrokimya Holding A.Ş.'den temin edilmiştir. PS kaynağı olarak ise hastane laboratuvarlarında kan toplama tüplerinin bulunduğu beyaz köpük tepsi kullanılmıştır. Deneyde kullanım için SP ve AYPE'ye hiçbir ön işlem uygulanmazken; PS köpük deneyde kullanılmadan önce ufak parçalara ayrılarak etüvde 125 °C'de 2 saat süreyle kurutulmuştur.

Katalitik piroliz deneylerinde kullanılan katalizörlerin desteği hidrojen formundaki ZSM-5 ticari zeolittir. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mol oranı 50 olan amonyum formundaki ZSM-5 tozu, CBV 5524G ürün numarasıyla, Zeolyst International'dan temin edilmiştir. Aktif bileşen olarak katalizör taşıyıcısına eklenen Ni ve Co metallerininin kaynakları sırasıyla $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ suda çözünen tuzlarıdır. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Surechem Products Ltd., $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Acros Organics markalıdır.

3.2 Yöntem

İlk aşamada SP'nin karakterizasyonunun ardından yarı kesikli deney sisteminde SP,PS ve AYPE'nin ayrı ayrı ve belirli oranlarda karışımları halinde farklı sıcaklıklarda ısıtılma/piroliz/eşpirolizleri gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada katalizör karakterizasyonu yapılmış ve katalitik eşpiroliz deneyleri tamamlanmıştır. Son olarak ise sıvı ürünlerin analizi ile deneylerde kullanılan katalizörlere kok tayini yapılmıştır. Bu bölümün alt başlıklarında mikroalg karakterizasyonundan; ısıtılma/piroliz/eşpiroliz deney sistemi, deney koşullarından; katalitik deneylerde kullanılan katalizörlerin hazırlanması, karakterizasyon metotları, kok tayininden; deneyler sonucu elde edilen sıvı ürünlerin analizinden kapsamlı olarak bahsedilmiştir.

3.2.1 Mikroalg karakterizasyonu

Deneylerde kullanılan *Spirulina* türü mikroalgin karakterizasyonu elementel analizle, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi'nde bulunan Leco CHNS 932 elementel analiz cihazı kullanılarak, yapılmış olup sonuçlar çizelge 3.1'de verilmiştir. Sonuçlar Chagas vd. (2016) çalışmasındaki SP'nin elementel analiz sonuçlarına yakındır.

Çizelge 3.1 *Spirulina*'nin içerdiği kütlece element yüzdeleri (kuru temelde)

C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)*
46,50	6,98	10,66	0,75	35,11

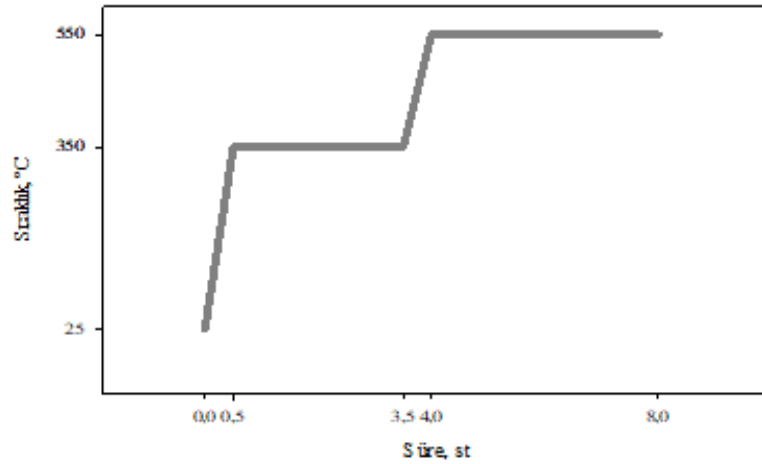
* $100 - C(\%) - H(\%) - N(\%) - S(\%)$ formülü ile hesaplanmıştır.

3.2.2 Katalizör hazırlama

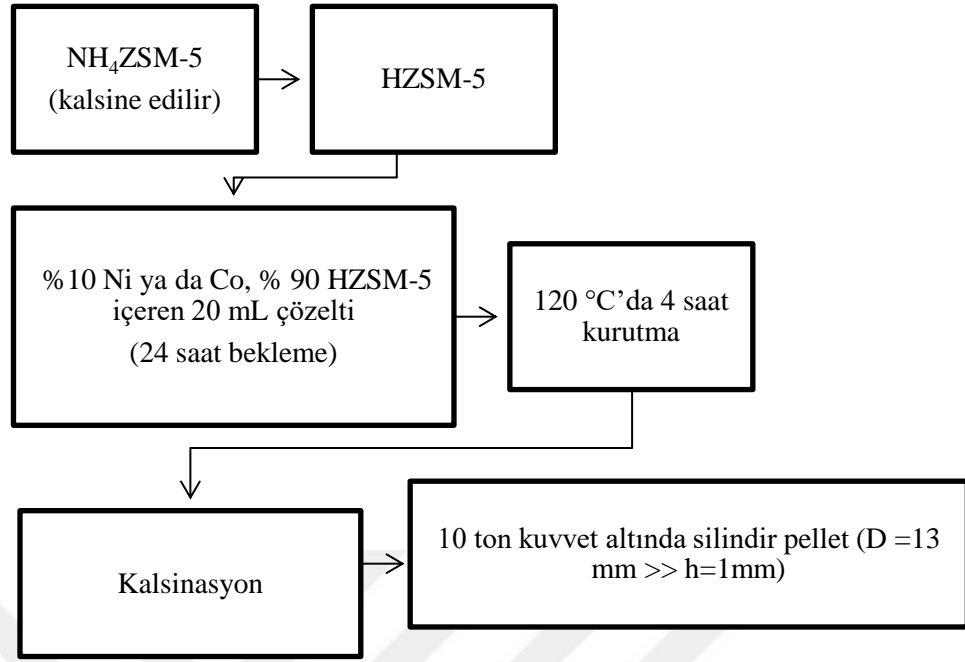
Katalitik piroliz deneylerinde hidrojen formunda ZSM-5 (HZSM5), kütlece % 10 Ni yüklü ZSM-5 (NiZSM5) ve % 10 Co yüklü ZSM-5 (CoZSM5) olmak üzere 3 farklı katalizör kullanılmıştır. Amonyum formunda satın alınan ZSM-5 toz zeolitin hidrojen

formuna dönüştürülmesi için Nabertherm GmbH marka LV 5/11/P320 model fırında kalsinasyon işlemi yapılmıştır. Kalsinasyon programı şekil 3.1'deki gibidir. Elde edilen HZSM5 toz Specac marka manuel pres makinası ile 10 ton kuvvet altında pellet haline getirilerek katalitik deneylerde kullanılmıştır.

Bir miktar HZSM5 toza ise ayrı ayrı kütlece % 10 nikel (Ni) ve % 10 kobalt (Co) ıslak emdirme işlemiyle yüklenmiştir. 15 g % 10 NiZSM5 hazırlamak için 1,5 g Ni metali gerekli olduğu belirlenmiştir. 1,5 g Ni metali için gerekli $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzu miktarı, $(290,8 \text{ g/mol Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / 58,7 \text{ g/mol Ni}) * 1,5 \text{ g} = 7,43 \text{ g}$ eşitliği ile bulunmuştur. 7,43 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzu tartılarak 20 mL saf suda çözülmüştür. Ardından çözeltiliye 13,5 g HZSM5 tozu eklenmiş ve bir süre Elma T310 model ultrasonik banyoda çözülmüştür. 24 saat süreyle beklemenin sonrasında çözelti 120 °C'de 4 saat kurutulmuştur. Son olarak şekil 3.1'deki kalsinasyon programı tekrar uygulanmıştır. CoZSM5 için de emdirme işleminin adımları NiZSM5'inkiyle benzerdir. Şekil 3.2'de katalizör hazırlama basamakları görsel olarak verilmiştir.



Şekil 3.1 Deneylede kullanılan katalizörlere ait kalsinasyon programı



Şekil 3.2 Katalizör hazırlama basamakları

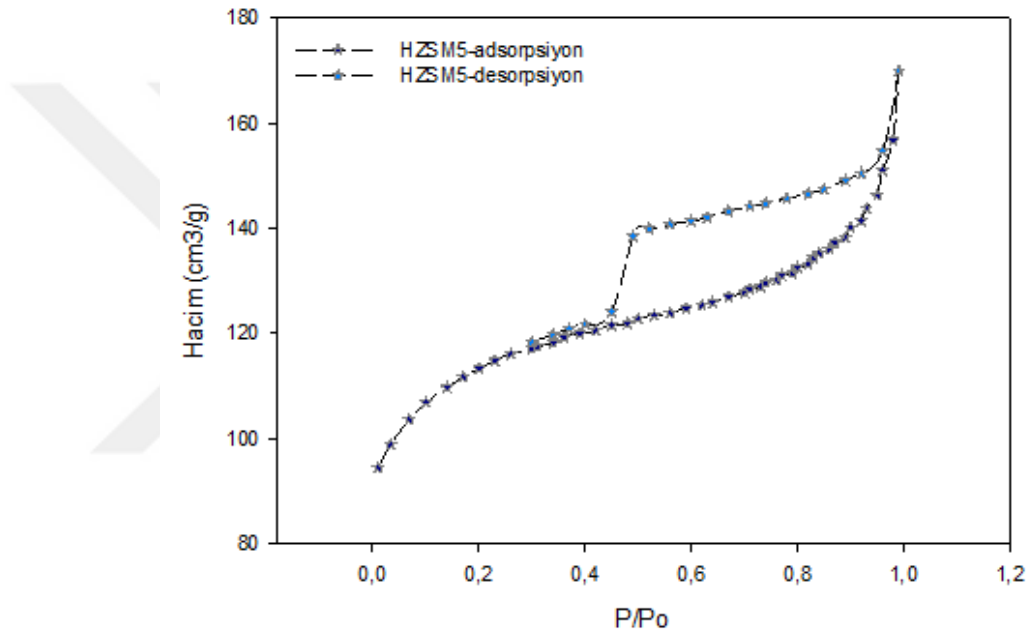
3.2.3 Katalizör karakterizasyonu

Katalizörlerin BET analizi Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü'nde gerçekleştirilmiştir. BET yüzey alanları QUANTACHROME NOVA 2200 serisi yüzey alanı ve gözenek boyut analizörü kullanılarak belirlenmiştir. Adsorplanan gaz olarak % 99,99 saflıkta azot gazı kullanılmıştır. Aktivasyon işlemi için vakumda 100 °C sıcaklıkta 18 saat süreyle gaz uzaklaştırma işlemi yapılmıştır.

Deneylerde kullanılan katalizörlerin fiziksel özelliklerine çizelge 3.2'de yer verilmiştir. Şekil ve büyüklüğü hariç diğer verilere BET analizi ile ulaşılmıştır. Çizelge 3.2'ye göre katalizöre metal emdirmenin yüzey alanını ve toplam gözenek hacmini azalttığı görülmektedir. Ortalama gözenek çapına göre tüm katalizörler mezogözeneklidir. Dewajani vd. (2016)'nin araştırması da sonuçları desteklemektedir.

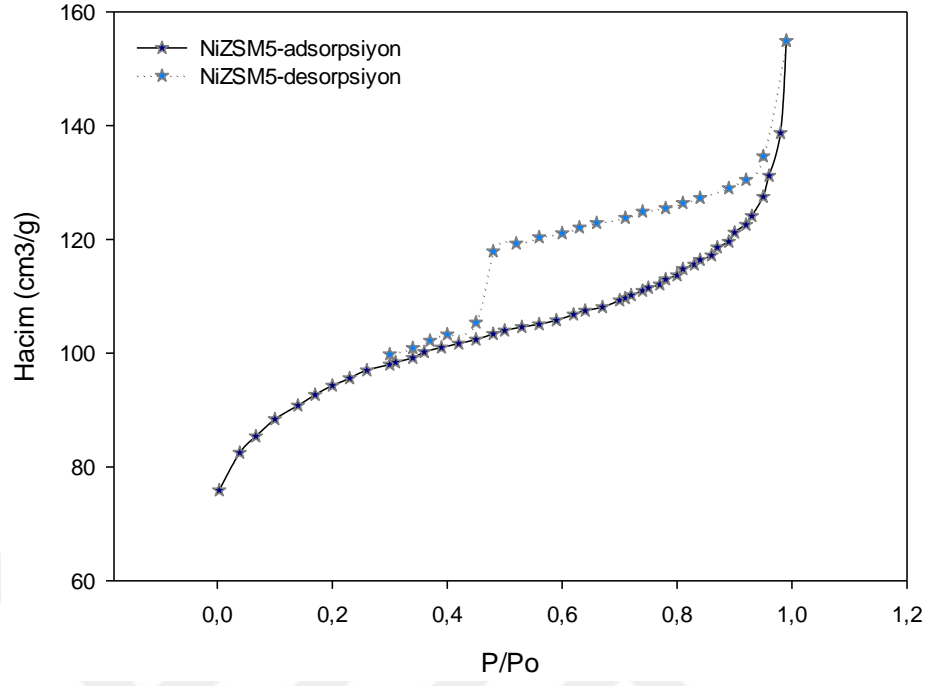
Çizelge 3.2 Katalizörlerin fiziksel özellikleri

Özellikler	HZSM5	NiZSM5	CoZSM5
Şekil ve büyüklüğü	~1 mm kalınlığında ve 13 mm çapında silindir pellet		
Yüzey alanı (BET), m^2g^{-1}	280,698	237,485	239,134
Toplam gözenek hacmi, cm^3g^{-1}	0,263	0,240	0,238
Ortalama gözenek yarıçapı (Å)	18,7	20,2	19,9

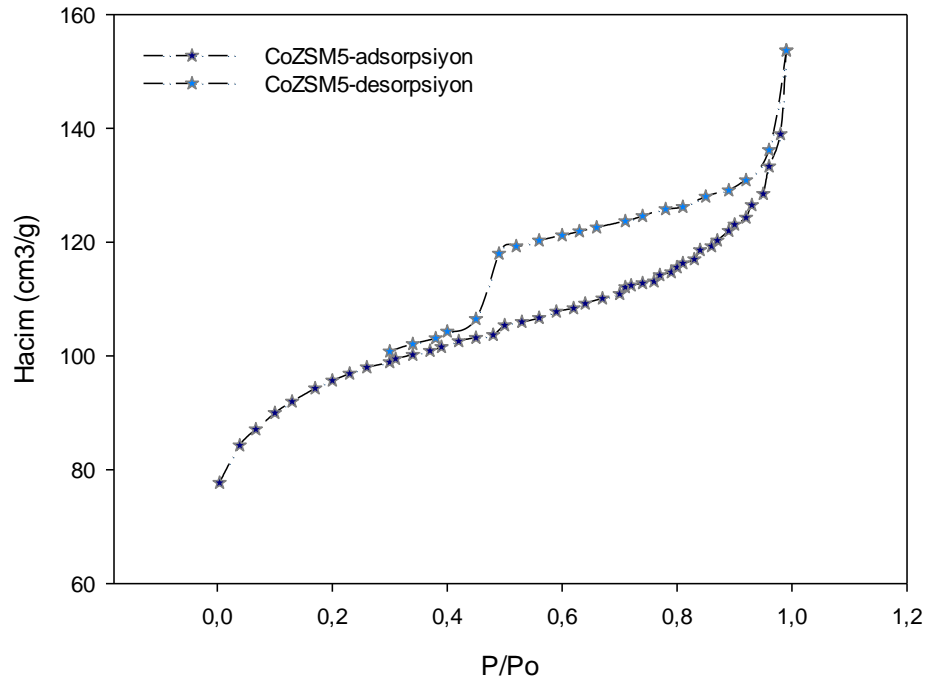


Şekil 3.3 HZSM5 katalizörün adsorpsiyon izotermi

Metal yüklü/yüksüz katalizörlerin BET analizi ile elde edilmiş verilere dayanan adsorpsiyon izotermi şekil 3.3-3.5'te verilmiştir. Katalizörlerin adsorpsiyon izotermi mezogözenekli katılarda gözlenen Tip 4'e uymaktadır; histerezis eğrileri ise tekdüze kanal şeklinde dar ağızlı (mürekkep şişesi gibi) gözeneklerden kaynaklı H2 şeklinde gözlenmiştir.

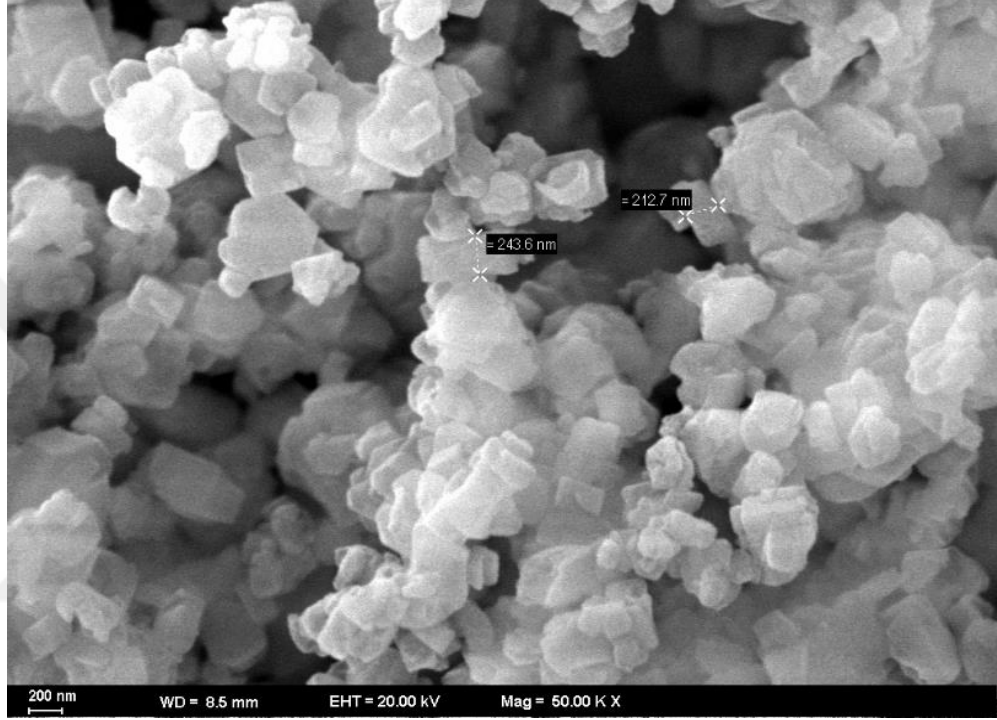


Şekil 3.4 NiZSM5 katalizörün adsorpsiyon izotermi

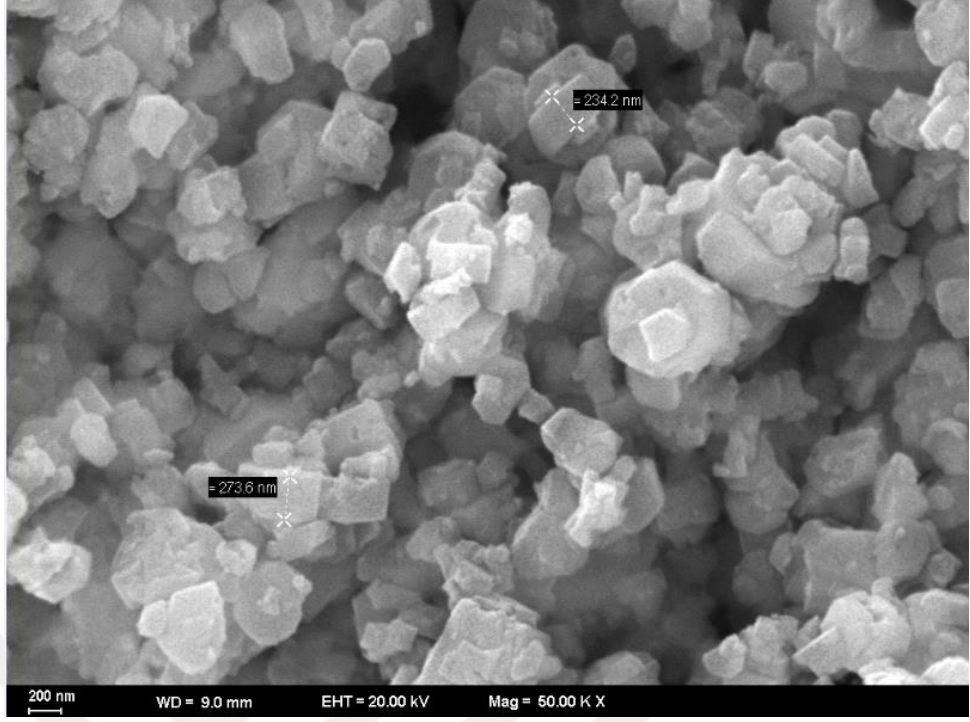


Şekil 3.5 CoZSM5 katalizörün adsorpsiyon izotermi

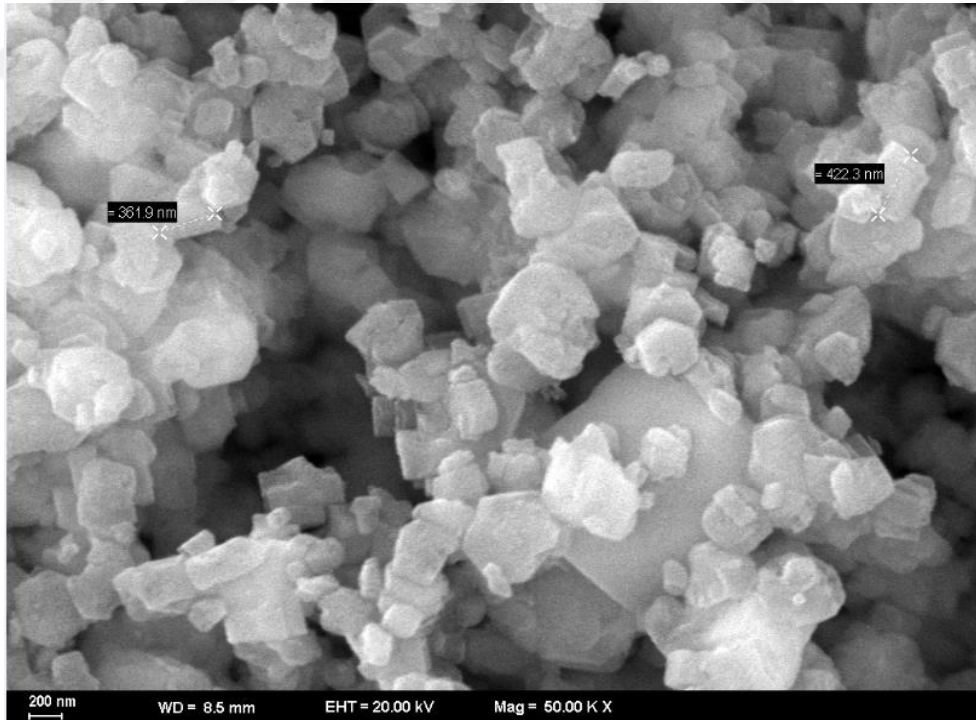
Katalizörlerin SEM analizi ZEISS EVO 40 model cihazla Ankara Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü'nde yapılmıştır. Metal yüklü/yüksüz katalizörlerin SEM analiz sonuçları şekil 3.6-3.8'de verilmiştir. Buna göre katalizöre metal emdirmenin morfolojide pek bir değişikliğe yol açmadığı gözlenmiştir. Sonuçlar literatürle uyumludur (Shirazi vd. 2008).



Şekil 3.6 HZSM5 zeolit katalizörün SEM görüntüsü



Şekil 3.7 NiZSM5 zeolit katalizörün SEM görüntüsü



Şekil 3.8 CoZSM5 zeolit katalizörün SEM görüntüsü

Katalizörlerin XRF analizi Ankara Üniversitesi Yer Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde yapılmıştır. Analiz için, yaklaşık 4 g, agar havanda öğütülmüş örnek 0,9 g bağlayıcı malzeme ile karıştırılıp, hidrolik baskı altında sıkıştırılarak toz pellet haline getirilmiş, ardından örneklerin Spectro marka X-LAB 2000 model Polarize Enerji Dispersif X-Işınları Floresans Spektrometresi (PEDXRF)'nde ana element oksit ve iz element analizleri yapılmıştır.

Çizelge 3.3'te XRF analiz sonuçları verilmiş olan katalizörler incelendiğinde asidikliği belirleyen molce Si/Al oranının tüm katalizörler için 60-70 aralığında olduğu hesaplanmıştır. Teorik olarak emdirme yöntemiyle kütlece %10 Ni yüklenen NiZSM5 katalizörün gerçekte kütlece % ~ 9 oranında Ni metali içerdiği, bu değer % 10 kabul edilebilirliği; kütlece % 10 Co yüklenen CoZSM5 katalizörün ise gerçekte kütlece % ~ 8 oranında Co metali içerdiği, bu değer % 10 kabul edilebilirliği aşıkardır.

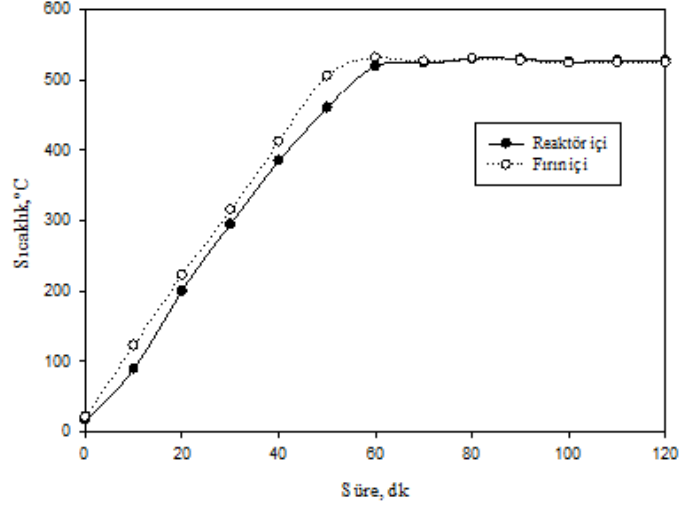
Çizelge 3.3 HZSM5, NiZSM5, CoZSM5 zeolit katalizörlerin kütlece yüzde element içerikleri

Katalizör Kodu	Si (%)	Al (%)	Ni (%)	Co (%)
HZSM5	53,06	0,72	-	-
NiZSM5	38,15	0,49	8,80	-
CoZSM5	33,50	0,44	-	7,80

3.2.4 Piroliz fırını ve reaktör ısıtma hızı

Chaiwong vd. (2013) çalışmalarında *Spirulina* pirolizinde sıcaklığın etkisini incelemek için 8 °C/dk ısıtma hızıyla, 60 dk kalma süresinde çalışmışlardır. Biyokütle ve plastik atık karışımlarının katalitik pirolizinin ele alındığı bir başka çalışmada 10 °C/dk ısıtma hızında, 15 dk kalma süresinde deneysel çalışmalar yapıldığına ulaşılmıştır (Chattopadhyay 2016). Araştırmalardaki parametreler dikkate alındığında 10 °C/dk piroliz fırını ısıtma hızında 60 dk kalma süresinde çalışılmasının uygun olduğu sonucuna varılmıştır. 10 °C/dk piroliz fırını ısıtma hızına ulaşmak için piroliz fırını oda sıcaklığından başlanarak istenen sıcaklığa ulaşılan kadar 10'ar dakika aralıklarla 100

°C arttırılmıştır. Örnek olması açısından PS1PE1/520 deneyi süresince reaktör ve fırının sıcaklıkları 10 dakikada bir kayıt altına alınmış ve şekil 3.9’da grafik halinde sunulmuştur. Diğer tüm deneylerde ısıtma hızları ve kalma süreleri açısından benzer koşullar altında çalışılmıştır.

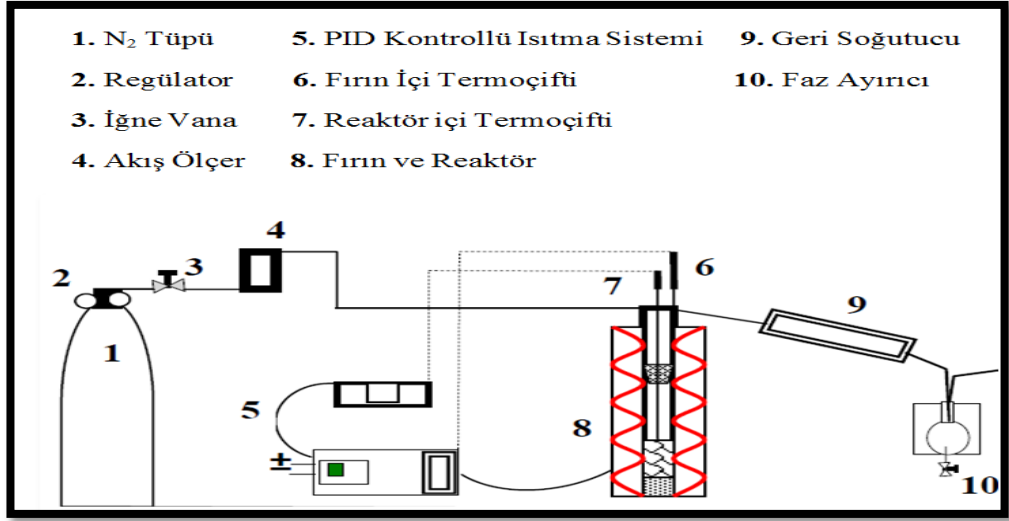


Şekil 3.9 Piroliz fırını ve reaktör içi sıcaklığının zamanla değişimi

3.2.5 Yarı kesikli piroliz sistemi

3.2.5.1 Yarı kesikli piroliz deney sistemi

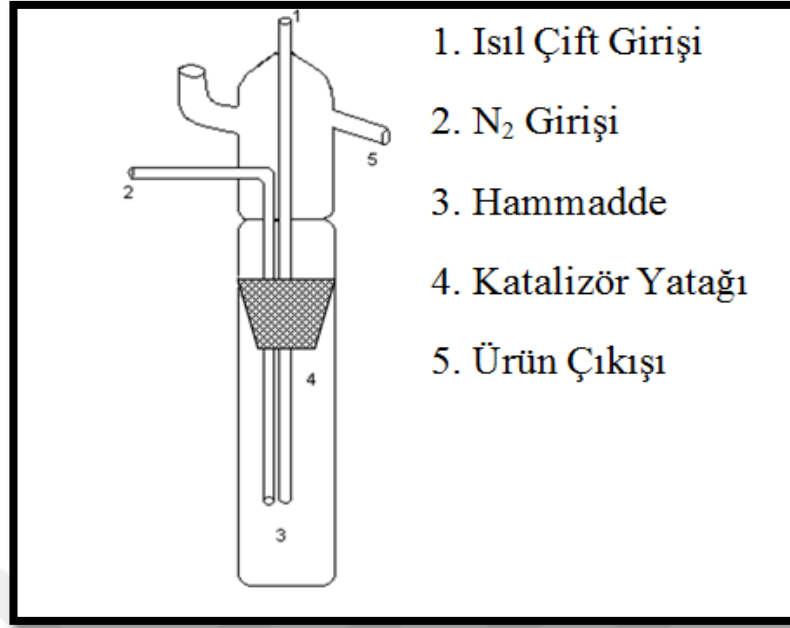
Isıl/katalitik piroliz/eşpiroliz deneysel çalışmalarında kullanılan yarı kesikli deney sistemi şekil 3.10-3.11’de, bu sisteme ait sabit yataklı borusal reaktör ise şekil 3.12’de gösterilmektedir.



Şekil 3.10 Isıl/katalitik deneylerin yapıldığı piroliz deney sistemi (Saydam 2012)



Şekil 3.11 Isıl/katalitik deneylerin yapıldığı piroliz deney sisteminin fotoğrafı



Şekil 3.12 Isıl/katalitik deneylerin yapıldığı reaktör (Saydam 2012)

Piroliz fırını 5 cm iç çapında 45 cm uzunluğunda seramik borudan imal edilmiştir. Seramik boru etrafına 1,5 kW gücüne sahip A-1 kantel tel sarılmıştır. Borusal reaktör pyrex cam malzemeden yapılmış olup 4 cm çapında ve 33 cm boyundadır. Katalitik deneylerde reaktörün üst kısmına yerleştirilen paslanmaz çelik telden yapılmış bir katalizör yatağı kullanılmıştır. Fırın ve reaktör içi sıcaklık reaktörün iç ve dış alt kısmına uçları gelecek şekilde konulan NiCr-Ni ısı çiftleri ile ölçülmüştür. Fırın içi sıcaklık Paratherm marka PID kontrol ediciden ayarlanmıştır. Reaktör içi sıcaklık ise Elimko 2000 M marka dijital göstergeden takip edilmiştir. Sistemde kullanılan tüm cam malzemeler (reaktör, geri soğutucu, bağlantı elemanları, sıvı ürün toplama kabı, reaktör başlığı) Çalışkan Laboratuvar Ürünleri Tic.Ltd.Şti tarafından imal edilmiş olup birbirine geçirilmiştir. Deney sisteminde inert atmosferi sağlamak ve ürünün sistemde ilerlemesini sağlamak adına reaktörün başlığına bağlanan, iğne vana ve akış ölçer ile akış hızı ayarlanabilen inert azot gazı (N₂) kullanılmıştır. Geri soğutucu ve ceketli sıvı ürün toplama kabından deney süresince ürünlerin yoğunlaşmasını sağlamak için PolyScience marka sirkülatör ile düşük sıcaklığa ayarlanan etilen glikol geçirilmiştir.

3.2.5.2 Yarı kesikli piroliz sistemi deneyleri

Deneye başlamadan önce gerekli hammadde ya da istenen kütle oranında hammaddeler, katalizör ile sirkülatöre bağlı sıvı ürün toplama kabı ve geri soğutucu hariç tüm cam malzemeler Shimadzu UX420H marka hassas terazide tartılmıştır. Sirkülatör çalıştırılmış ve göstergesinde sıcaklığın yaklaşık 0 °C'ye indiğinden emin olunmuştur. Toplam 15 g besleme reaktöre ve katalitik deney yapılacaksa katalizör katalizör yatağına yerleştirilerek ısı kaybını önlemek için taş yünü ile altı kapatılmış fırına dikey olarak konmuştur. Reaktör cam başlıkla kapatılmış, reaktörün ve fırının termoçiftleri yerleştirilmiştir. Ürün kaybını önlemek açısından reaktör ile başlığın içiçe geçtiği kısım ve termoçiftin başlıktan reaktöre girdiği kısım alüminyum folyo ile sarılmıştır. Ardından reaktör ve başlığının fırının dışında kalan kısmı taş yünü ile sarılmıştır. Diğer cam malzemeler, reaktör başlığı, geri soğutucu ve sıvı ürün toplama kabıyla birleştirilerek deney düzeneği elde edilmiştir. 25 mL/dk akış hızında N₂ gazı sisteme gönderilmiştir. Fırın ve reaktör oda sıcaklığındayken fırın sıcaklığı PID kontrol ediciyle 10 dakikada 100 °C arttırılmış yaklaşık 10 °C/dk ısıtma hızlarında fırın ve reaktör ısıtmaya başlanmıştır. İstenen sıcaklığa ulaşıldıktan sonra 1 saat kalma süresi kadar beklenmiştir. Deneyin sonunda, yoğuşan tüm sıvı ürün toplanmış ve deney öncesinde tartılan cam malzemelerin oda sıcaklığına gelmesi beklenerek hassas terazide tekrar tartım alınmıştır. Deney sonundaki kalıntıyla birlikteki ağırlığından deney başlangıcındaki boş reaktörün ağırlığının çıkarılmasıyla katı kalıntı miktarı, diğer cam malzemelerin deney sonrası ve öncesi tartımları arasındaki farktan da sıvı ürün miktarı hesaplanmıştır. Başlangıçta reaktöre yerleştirilen hammadde miktarından sıvı ürün ve katı kalıntı miktarının çıkarılmasıyla da gaz + kayıp ürün miktarına ulaşılmıştır. Ürün verimleri (dönüşümleri) eşitlik 3.1-3.4'teki gibi hesaplanmıştır.

$$\text{Katı kalıntı verimi (\%)} = \frac{\text{deney sonunda reaktör, g} - \text{reaktörün boş ağırlığı, g}}{\text{reaktöre başlangıçta konan besleme, g}} * 100 \quad (3.1)$$

$$\text{Sıvı ürün verimi (\%)} = \frac{\text{cam malzemelerde biriken sıvı, g}}{\text{reaktöre başlangıçta konan besleme, g}} * 100 \quad (3.2)$$

$$\text{Gaz+kayıp ürün verimi (\%)}=100-(\text{Katı kalıntı verimi (\%)}+\text{Sıvı ürün verimi (\%)}) \quad (3.3)$$

$$\text{Toplam dönüşüm (\%)} = \text{Sıvı ürün verimi (\%)} + (\text{Gaz + kayıp ürün verimi (\%)}) \quad (3.4)$$

Deneyleerde sıcaklık, hammaddelerin birbirlerine oranı, katalizör türü, katalizöre metal yüklemenin etkisi, katalizör/besleme oranı incelenerek sıvı ürün miktarının en yüksek olduğu deney koşulları belirlenmeye çalışılmıştır. Bu doğrultuda üç hammadde (SP, PS, AYPE) için sıvı veriminin en yüksek olduğu sıcaklıklar belirlenmiştir. Daha sonra bu sıcaklıklarda hammaddelerin birbirlerine oranının sıvı ürün verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Bu noktada ısı deneyler tamamlanmıştır. Katalitik deneylerde ise amaçlanan, ısı deneylerde belirlenmiş maksimum sıvı ürünün elde edildiği koşullarda *Spirulina* ile *Spirulina*/PS, *Spirulina*/AYPE ve *Spirulina*/(PS/AYPE) karışımları için yine maksimum sıvı ürünü veren en uygun katalizörü tespit etmektir. Çalışma süresince yapılan ısı deneylerin koşulları çizelge 3.4’de verilmiştir.

Çizelge 3.4 Çalışılan ısı deneyler

Hammadde	SP/Plastik Karışımı (kütlece)	Plastik karışımındaki PS/AYPE (kütlece)	Sıcaklık (°C)	Isıl Deney Kodu
SP	1/0	0/0	470	SP/470
			520	SP/520
			570	SP/570
			620	SP/620
PS	0/1	1/0	470	PS/470
			520	PS/520
			570	PS/570
			620	PS/620
			470	PE/470
AYPE	0/1	0/1	520	PE/520
			570	PE/570
			620	PE/620
			520	PS1PE1/520
			570	PS1PE1/570
PS ve AYPE	0/1	2/1	620	PS1PE1/620
			570	PS2PE1/570
			570	PS1PE2/570
SP ve AYPE	2/1	0/1	520	SP2PE1/520
			520	SP1PE2/520
SP ve AYPE	1/2	0/1	520	SP1PE1/520
			570	SP1PS2/570
SP ve PS	1/2	1/0	570	SP1PS2/570
			570	SP2PS1/570
SP ve PS	2/1	1/0	570	SP2PS1/570
			570	SP1PS1/570
SP, PS ve AYPE	1/1	1/1	570	SP1(P S1PE1)1/570
			570	SP2(P S1PE1)1/570
SP, PS ve AYPE	2/1	1/1	570	SP2(P S1PE1)1/570
			570	SP1(P S1PE1)2/570
SP, PS ve AYPE	1/2	1/1	570	SP1(P S1PE1)2/570
			570	SP1(P S1PE1)2/570

Tez kapsamında yürütülen katalitik eşpiroliz deneylerinin koşulları çizelge 3.5'te sunulmuştur.

Çizelge 3.5 Çalışılan katalitik deneyler

Isıl Deney Kodu	Katalizör Kodu	Katalizör/Hammadde (kütlece)	Katalitik Deney Kodu
SP1PE2/520	HZSM5	1/30	SP1PE2/520/30Z
		1/15	SP1PE2/520/15Z
		1/10	SP1PE2/520/10Z
SP1PS2/570	NiZSM5	1/10	SP1PE2/520/10N
		CoZSM5	1/10
	HZSM5	1/30	SP1PS2/570/30Z
		1/15	SP1PS2/570/15Z
		1/10	SP1PS2/570/10Z
SP1(PES1PE1)2/570	NiZSM5	1/15	SP1PS2/570/15N
		CoZSM5	1/15
	HZSM5	1/30	SP1(PES1PS1)2/570/30Z
		1/15	SP1(PES1PS1)2/570/15Z
		1/10	SP1(PES1PS1)2/570/10Z
	NiZSM5	1/30	SP1(PES1PS1)2/570/30N
		CoZSM5	1/30

3.2.6 Sıvı ürünün GC-MS analizi

Isıl piroliz/eş-piroliz ve katalitik eş-piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürünler/sıvı ürünler içindeki biyo-yağlar/sulu fazlar Thermo Finnigan DSQ 250 marka GC-MS cihazında analiz edilmiştir. Cihazda, Zebron marka (ZB-1MS), 60 metre uzunluğunda, 0,25 mm iç çapında ve 60-370 °C aralığında çalışabilen kapiler kolon kullanılmıştır. Analiz için cihaz 0,5 µL hacminde örnek kullanmıştır. İyon kaynağı sıcaklığı 220 °C'ye ayarlanmıştır. Otomatik enjeksiyonun ardından kurulan analiz programına göre kolon 45 °C'de 4 dk bekletilmiş, ardından sıcaklığı 3 °C/dk ısıtma hızıyla 280 °C'ye ulaşıktan sonra 20 dk süreyle o sıcaklıkta tutulmuştur. Toplam analiz süresi yaklaşık 102 dk'dır.

3.2.7 Katalizörlerin kok tayini

Kok tayini için katalitik deneylerde kullanılmış katalizörler deney kodlarına göre gruplandırılarak krozelere alınıp öncelikle 200 °C'de 6 saat süreyle kül fırınında kurutulmuştur. Yarım saat desikatörde soğutulmasının ardından tartımları alınan katalizörler 200 °C'de 2 saat daha kül fırınında kurutulmuştur. Tekrar yarım saat desikatörde bekletilip tartılan katalizörler sabit tartıma gelene dek 2 saat süreyle 200 °C'de kurutma, yarım saat süreyle soğutma ve tartım alma işlemleri devam ettirilmiştir. Sabit tartıma gelen katalizörlerin son kütle değerleri m_1 simgesiyle kaydedilmiştir. İkinci aşamada katalizörlerin kokunu yakma işlemi Nabertherm GmbH LV 5/11/P320 model kül fırınında gerçekleştirilmiştir. Buna göre fırın sıcaklığı 1 saat içinde oda sıcaklığından 450 °C'ye çıkarılmıştır, ardından yine 1 saat içerisinde 450 °C'den 625 °C'ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 4 saat süreyle tutulmuştur. 1 saat desikatörde soğutulan katalizörlerin tartımları alınmış ve 200 °C'de 2 saat etüvde kurumaya bırakılmışlardır. Yarım saat desikatörde tutulmalarının ardından tekrar tartımları alınmıştır. Katalizörler sabit tartıma gelene dek 200 °C'de 2 saat etüvde kurutma, yarım saat desikatörde bekletme ve tartım alma işlemleri sürdürülmüştür. Sabit tartıma gelen katalizör numunelerinin miktarları ise m_2 şeklinde simgelenecek not edilmiştir. Katalizörlerde biriken kok miktarı eşitlik 3.5 ile hesaplanmıştır.

$$\text{Kok Miktarı (\%)} = [(m_1 - m_2) / m_1] * 100 \quad (3.5)$$

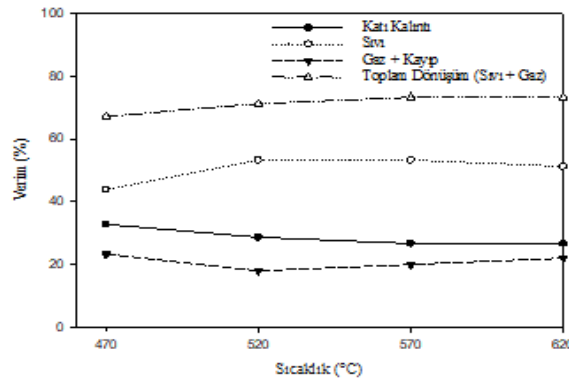
4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu çalışmanın amacı bir mikroalg türü olan *Spirulina*'nın plastik atıklar ile (PS/AYPE) eş-pirolizine sıcaklığın, hammaddelerin birbirlerine oranlarının, katalizör türünün, katalizör/besleme oranının, katalizöre metal yüklemenin ürün dönüşüm değerleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi ve sıvı ürün dönüşümünün en yüksek olduğu deney koşullarının saptanmasıdır. Ayrıca, deneysel çalışmalarda elde edilen sıvı ürünler içerisindeki ürün dağılımları GC-MS analizi ile katalizörlerde biriken kok miktarı ise kok tayini ile belirlenmiş olup bu bölümde sonuçları sunulmuştur.

4.3 Yarı Kesikli Piroliz Sistemi Deneyleri

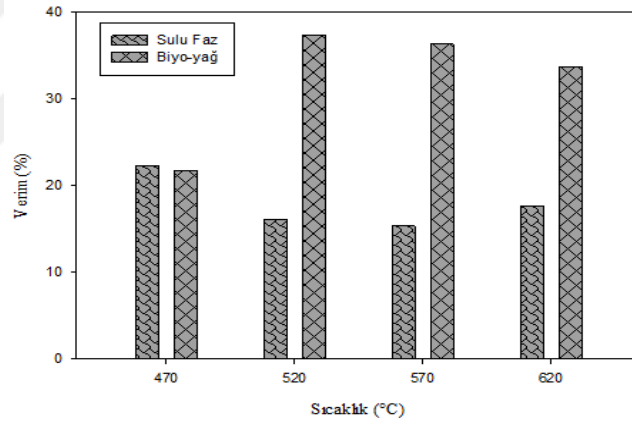
4.3.1 Sıcaklık etkisi

Chen vd. (2017) 400-800 °C aralığında sabit yataklı cam reaktörde *Spirulina* pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Chaiwong vd. (2013) ise sabit yataklı reaktörde aynı mikroalg için 450-600 °C aralığında çalışmışlardır. Bu çalışmalar göz önüne alınarak ısıl/katalitik piroliz deneyleri 470, 520, 570 ve 620 °C sıcaklıklarda yapılmıştır. Öncelikle tüm hammaddelere ayrı ayrı belirtilen dört sıcaklıkta ısıl piroliz uygulanmıştır. Şekil 4.1'de *Spirulina*'nın ürün verimlerinin sıcaklıklarla değişimi gösterilmiştir.



Şekil 4.1 SP'nin ısıl pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz (gaz + kayıp) ürün verimleri ve toplam dönüşümün sıcaklıkla değişimi

Spirulina'nın 470 °C'da sıvı ürün verimi % 43,9, gaz (gaz + kayıp) ürün verimi % 23,3 ve katı kalıntı verimi % 32,8; bu sıcaklıktaki toplam dönüşüm (sıvı + gaz) ise % 67,2 olarak bulunmuştur. 520 °C' da sıvı ürün veriminin % 53,3'e arttığı, gaz ürün veriminin % 18'e gerilediği, katı kalıntı veriminin azalarak % 28,7, toplam dönüşümün ise artarak % 71,3 değerlerine geldiği kaydedilmiştir. Sıcaklık 50 °C daha artırılıp 570 °C' a ulaştığında sıvı, gaz, katı kalıntı verimleri ve toplam dönüşüm değerleri yüzdece sırasıyla 53,3, 20,0, 26,7, 73,3 şeklinde gözlemlenmiştir. 620 °C' da bir önceki sıcaklığa göre sıvı ürün veriminin % 51,3 olup gerilediği, gaz ürün veriminin artarak % 22,0, katı kalıntı veriminin değişmeyerek % 26,7 ve toplam dönüşüm değerinin değişmeyerek % 73,3 değerlerine geldiği görülmüştür. Bu veriler göz önüne alındığında *Spirulina* için maksimum sıvı veriminin 520 ve 570 °C' da görüldüğü sonucuna varılabilmektedir. Bu veri literatürle de uyumludur; Chen vd. (2017) *Spirulina* için en yüksek sıvı ürün verimi eldesinde 500-600 °C arasında çalışmak gerektiğini savunmuşlardır.

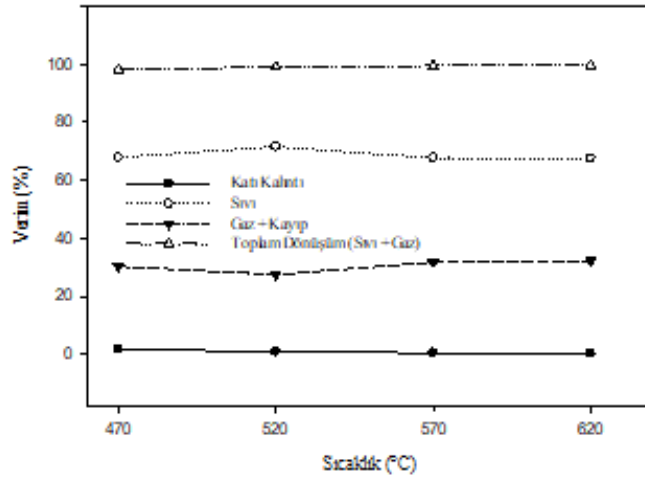


Şekil 4.2 SP'nin ısıl pirolizinde sıvı ürün içerisindeki fazların verimleri

Spirulina'nın piroliz sıvı ürünü iki fazlı olarak gelmektedir. Bu fazlar biyo-yağ ve sulu faz olarak isimlendirilmektedir. Bu fazların sıvı ürün içerisindeki verimleri şekil 4.2'de verilmiştir. Buna göre 470, 520, 570, 620 °C sıcaklıklardaki sulu faz verimleri sırasıyla 22,2, 16,0, 15,3, 17,6 olarak; biyo-yağ verimleri ise 21,7, 37,3, 36,3 ve 33,7 olarak bulunmuştur. Sonuç olarak sulu faz ve biyo-yağ verimleri yüzde kütlece en yüksek sırasıyla 470 ve 520 °C sıcaklıklarda elde edilmiştir. Sonuçlar literatürle uyumludur. Pan vd. (2010) araştırmalarında *Nannochloropsis* türü mikroalgın yavaş pirolizi sonucu

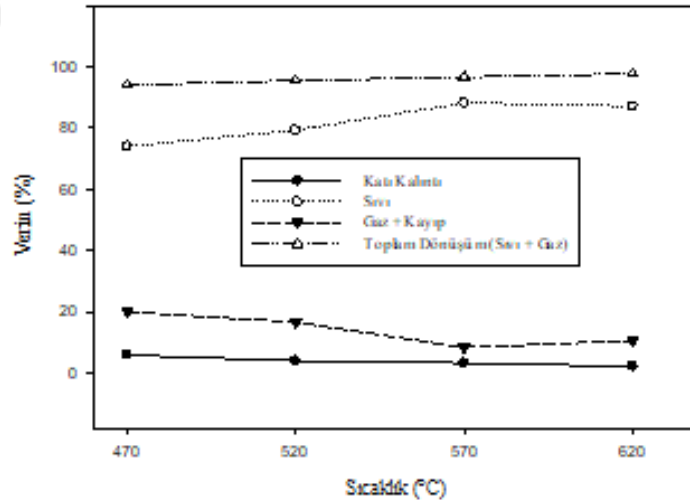
en yüksek biyo-yağ verimini kütlece % 31,1, sulu faz verimini ise kütlece % 20,0 bulmuşlardır.

Şekil 4.3'te AYPE'nin ürün verimlerinin sıcaklıklarla değişimi gösterilmiştir. AYPE'nin 470 °C' da sıvı ürün verimi % 67,9, gaz (gaz + kayıp) ürün verimi % 30,3 ve katı kalıntı verimi % 1,8; bu sıcaklıktaki toplam dönüşüm (sıvı + gaz) ise % 98,2 olarak bulunmuştur. 520 °C' da sıvı ürün veriminin % 71,6'ya arttığı, gaz ürün veriminin % 27,5'a gerilediği, katı kalıntı veriminin azalarak % 0,9, toplam dönüşümün ise artarak % 99,1 değerlerine geldiği kaydedilmiştir. 570 °C' da bir önceki sıcaklığa göre sıvı ürün veriminin % 67,7 olup gerilediği, gaz ürün veriminin artarak % 31,8, katı kalıntı veriminin azalarak % 0,5 ve toplam dönüşüm değerinin yükselerek % 99,5 değerlerine geldiği görülmüştür. Sıcaklık 50 °C daha artırılıp 620 °C' a ulaştığında sıvı, gaz, katı kalıntı verimleri ve toplam dönüşüm değerleri yüzdece sırasıyla 67,6, 32,1, 0,3, 99,7 şeklinde gözlemlenmiştir. Bu veriler göz önüne alındığında AYPE için maksimum sıvı veriminin 520 °C' da görüldüğü sonucuna varılabilmektedir. Bu veri literatürle de uyumludur; Marcilla vd. (2009) AYPE için en yüksek sıvı ürün verimini 469–520°C'da elde etmişler ve sıcaklığın 520 °C üzerine artırılmasıyla sıvı veriminin azaldığını savunmuşlardır.



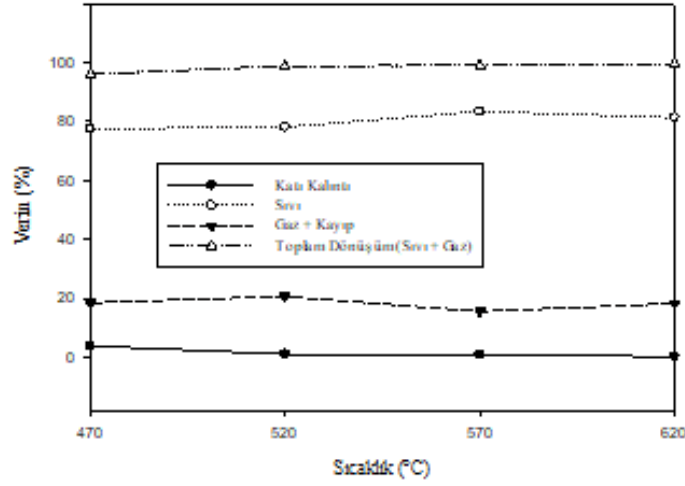
Şekil 4.3 AYPE'nin ısıl pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz (gaz + kayıp) ürün verimleri ve toplam dönüşümün sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.4’de PS’nin ürün verimlerinin sıcaklıklarla değişimi gösterilmiştir. PS’nin 470 °C’ da sıvı ürün verimi % 74,1, gaz (gaz + kayıp) ürün verimi % 20 ve katı kalıntı verimi % 5,9; bu sıcaklıktaki toplam dönüşüm (sıvı + gaz) ise % 94,1 olarak bulunmuştur. 520 °C’ da sıvı ürün veriminin % 79’a arttığı, gaz ürün veriminin % 16,6’ya gerilediği, katı kalıntı veriminin azalarak % 4,0, toplam dönüşümün ise artarak % 95,6 değerlerine geldiği kaydedilmiştir. Sıcaklık 50 °C daha arttırılıp 570 °C’ a ulaştığında sıvı, gaz, katı kalıntı verimleri ve toplam dönüşüm değerleri yüzdece sırasıyla 88,3, 8,4, 3,3, 96,7 şeklinde gözlemlenmiştir. 620 °C’ da bir önceki sıcaklığa göre sıvı ürün veriminin % 87,2 olup gerilediği, gaz ürün veriminin artarak % 10,6, katı kalıntı veriminin azalarak % 2,2 ve toplam dönüşüm değerinin artarak % 97,8 değerlerine geldiği görülmüştür. Bu veriler göz önüne alındığında PS için maksimum sıvı veriminin 570 °C’ da görüldüğü sonucuna varılabilmektedir. Bu veri literatürle de uyumludur; Liu vd. (2000) PS için en yüksek sıvı ürün verimi eldesinde 600 °C’da çalışmak gerektiğini savunmuşlardır, 600 °C sıcaklık sonrasında sıvı ürün veriminde düşüş gözlemlenmiştir.



Şekil 4.4 PS’nin ısı pirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz (gaz + kayıp) ürün verimleri ve toplam dönüşümün sıcaklıkla değişimi

Üç ayrı hammadde için yapılan ısıl piroliz deneyleri özetlenirse; *Spirulina* için 520 ve 570 °C’lerde, AYPE için 520 °C’de, PS içinse 570 °C’de maksimum sıvı ürün verimine ulaşıldığı sonucuna varılmıştır. Bu sonuç göz önüne alındığında maksimum sıvı ürün verimine ulaşmak için optimum sıcaklıkların *Spirulina* ve AYPE karışımı için 520 °C, *Spirulina* ve PS için 570 °C olduğuna karar verilmiş ve bu ikililer için belirlenen sıcaklıklarda hammadde oranlarının değişiminin ürün verimleri üzerine etkileri incelenmiştir. PS ve AYPE içinse maksimum sıvı ürün verimine ulaşmak için ortak optimum bir sıcaklık değerine ulaşamadığı için öncelikle eşit hammadde oranında hazırlanmış PS ve AYPE karışımı dört sıcaklıkta test edilmiş ve şekil 4.5’te grafik halinde bu sıcaklıklardaki ürün verimleri sunulmuştur.



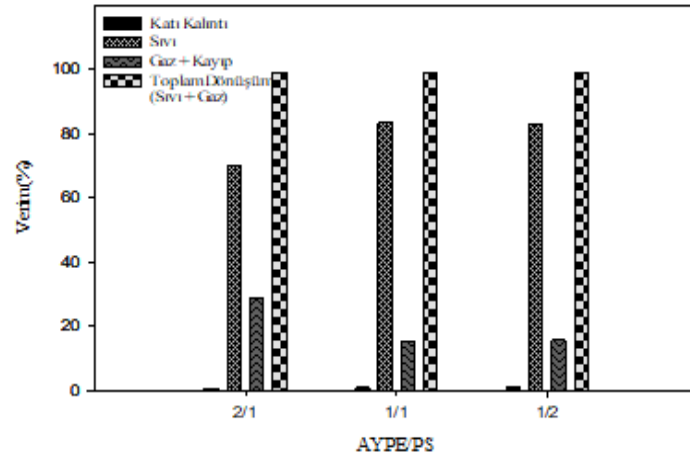
Şekil 4.5 PS1PE1/470, PS1PE1/520, PS1PE1/570, PS1PE1/620 deneylerinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz (gaz + kayıp) ürün verimleri ve toplam dönüşüm değerlerinin sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.5’te görüldüğü gibi PS1PE1/470’in sıvı ürün verimi % 77,6, gaz (gaz + kayıp) ürün verimi % 18,5 ve katı kalıntı verimi % 3,9; bu sıcaklıktaki toplam dönüşüm (sıvı + gaz) ise % 96,1 olarak bulunmuştur. 520 °C’ da aynı beslemenin sıvı ürün veriminin % 78,2’ye arttığı, gaz ürün veriminin % 20,7’ye yükseldiği, katı kalıntı veriminin azalarak % 1,1, toplam dönüşümün ise artarak % 98,9 değerlerine geldiği kaydedilmiştir. Beslemenin sıcaklığı 50 °C daha artırılıp 570 °C’ a ulaştığında sıvı, gaz, katı kalıntı verimleri ve toplam dönüşüm değerleri yüzdece sırasıyla 83,5, 15,6, 0,9, 99,1 şeklinde

gözlemlenmiştir. 620 °C' da kütlece eşit hammadde oranındaki PS ve AYPE karışımı beslemesinin bir önceki sıcaklığa göre sıvı ürün veriminin % 81,4 olup gerilediği, gaz ürün veriminin artarak % 18,3, katı kalıntı veriminin azalarak % 0,3 ve toplam dönüşüm değerinin artarak % 99,7 değerlerine geldiği görülmüştür. Bu veriler göz önüne alındığında eşit kütlece hammadde oranındaki PS ve AYPE karışımının ısıl eşpirolizi için çalışılan deneysel koşullar altında maksimum sıvı veriminin 570 °C' da görüldüğü sonucuna varılabilmektedir. Bu veri literatürle de uyumludur; Koo vd. (1991) polietilen ile polistirenin aynı kütlece oranda pirolizi için için en yüksek sıvı ürün verimi eldesinde 600 °C' da çalışmak gerektiğini savunmuşlardır.

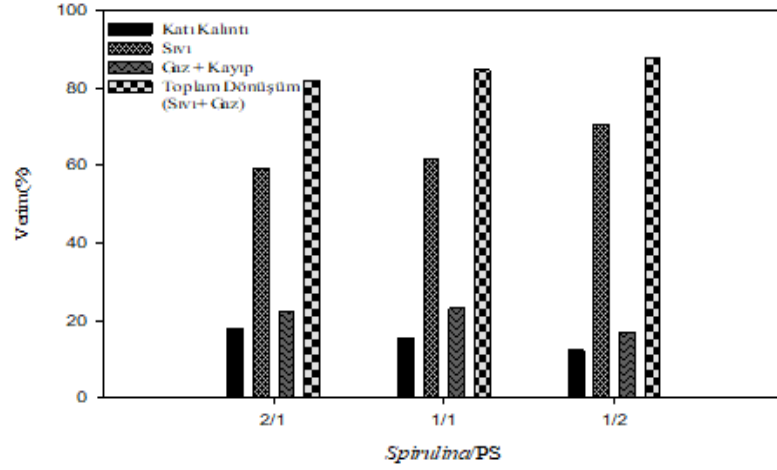
4.3.2 Hammaddelerin birbirlerine oranının etkisi

Şekil 4.6'da 570°C'da AYPE ve PS hammaddelerin farklı kütle oranlarında karışımlarından oluşan beslemelerin ürün verimlerinin değişimi gösterilmiştir. PS1PE2/570'in sıvı ürün verimi % 70,3, gaz (gaz + kayıp) ürün verimi % 28,9 ve katı kalıntı verimi % 0,8; bu hammadde oranındaki beslemenin toplam dönüşümü (sıvı + gaz) ise % 99,2 olarak bulunmuştur. PS1PE1/570 durumunda sıvı ürün veriminin % 83,5'a arttığı, gaz ürün veriminin % 15,6'ya gerilediği, katı kalıntı veriminin artarak % 0,9, toplam dönüşümün ise azalarak % 99,1 değerlerine geldiği kaydedilmiştir. AYPE ve PS karışımında PS miktarının AYPE'den fazla olması durumunda ise sıvı, gaz, katı kalıntı verimleri ve toplam dönüşüm değerleri yüzdece sırasıyla 83,1, 15,8, 1,1, 99,9 şeklinde gözlemlenmiştir. Bu veriler göz önüne alındığında AYPE ve PS karışımı beslemesi için maksimum sıvı veriminin PS1PE1/570 deneyinde görüldüğü sonucuna ulaşılmıştır.



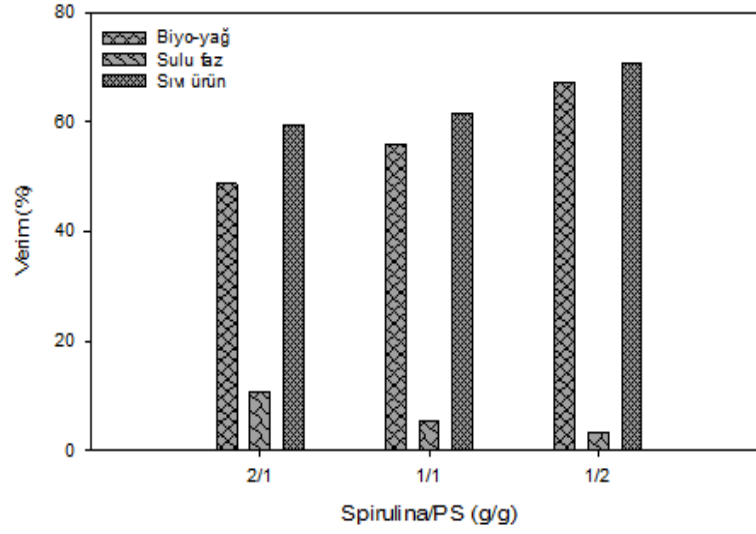
Şekil 4.6 570 °C'da AYPE ve PS karışımları beslemelerinin ısıl eşpirolizlerinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz (gaz + kayıp) ürün verimleri ve toplam dönüşümün kütlece AYPE/PS ile değişim

Şekil 4.7'de 570°C'da SP ve PS'nin farklı kütlece oranlarda hazırlanmış beslemelerinin ürün verimlerinin kütlece SP/PS oranıyla değişimi gösterilmiştir. SP2PS1/570'in sıvı ürün verimi % 59,4 , gaz (gaz + kayıp) ürün verimi % 22,5 ve katı kalıntı verimi % 18,1; bu hammadde oranındaki toplam dönüşüm (sıvı + gaz) ise % 81,9 olarak bulunmuştur. SP1PS1/570durumunda sıvı ürün veriminin % 61,5'a arttığı, gaz ürün veriminin % 23,1'e yükseldiği, katı kalıntı veriminin azalarak % 15,4, toplam dönüşümün ise artarak % 84,6 değerlerine geldiği kaydedilmiştir. SP ve PS karışımında PS miktarının SP'den fazla olması durumunda ise sıvı, gaz, katı kalıntı verimleri ve toplam dönüşüm değerleri yüzdece sırasıyla 70,5, 17,1, 12,4, 87,6 şeklinde gözlemlenmiştir. Bu veriler göz önüne alındığında SP ve PS'nin ısıl eşpirolizi için çalışılan deney koşulları altında maksimum sıvı veriminin SP1PS2/570'de görüldüğü sonucuna ulaşılmıştır.



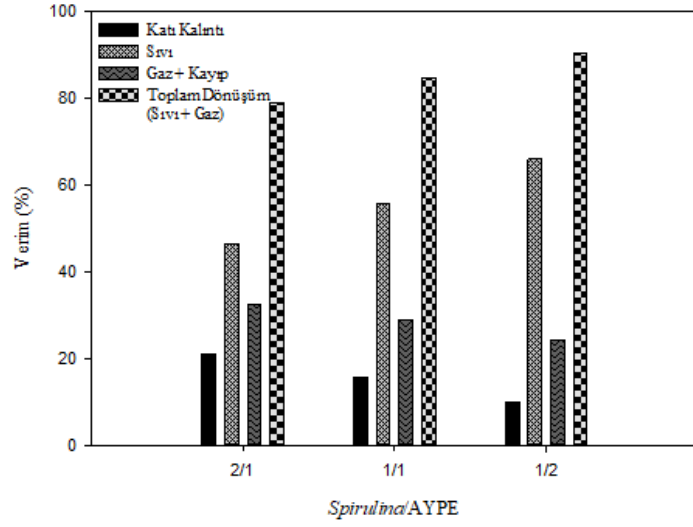
Şekil 4.7 570 °C’de *Spirulina* ve PS’nin ısıl eşpirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz (gaz +kayıp) ürün verimleri ve toplam dönüşümün kütlece *Spirulina*/PS ile değişimi

Şekil 4.8’de 570 °C’de SP ve PS’nin ısıl eşpirolizinde sıvı ürün içerisindeki biyo-yağ ve sulu faz verimlerinin kütlece *Spirulina*/PS oranıyla değişimi sunulmuştur. Buna göre SP2PS1/570 durumunda biyo-yağ, sulu faz, sıvı ürün yüzde verimleri sırasıyla 48,7, 10,7, 59,4 değerlerinde bulunmuştur. SP1PS1/570 için sıvı ürün verimi % 61,5 iken biyo-yağ verimi artarak % 56, sulu faz verimi azalarak % 5,5 olarak kaydedilmiştir. SP1PS2/570 için ise biyo-yağ, sulu faz, sıvı ürün yüzde verimleri sırasıyla 67,2, 3,3, 70,5 değerlerindedir. Biyo-yağ verimi açısından çalışılan deneysel koşullar altında SP ve PS hammadde oranlarının etkisi değerlendirildiğinde en yüksek değer SP1PS2/570 durumunda saptanmıştır.



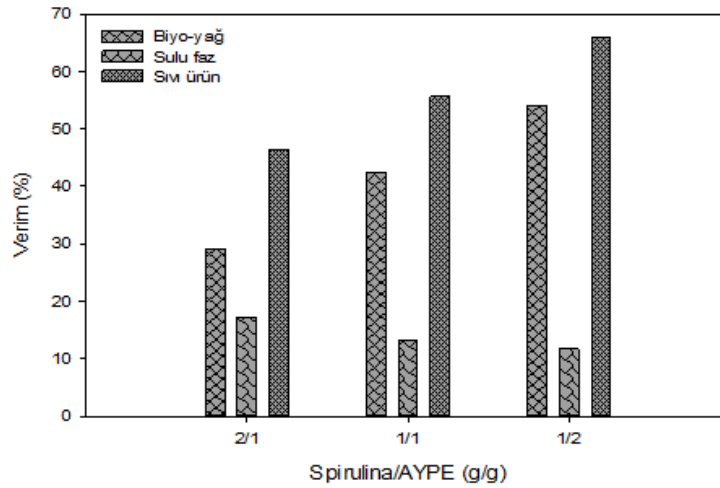
Şekil 4.8 570 °C’de *Spirulina* ve PS’nin ısı eşpirolizinde sıvı ürün içerisindeki biyo-yağ ve sulu faz verimlerinin kütlece *Spirulina*/PS oranıyla değişimi

Şekil 4.9’da 520°C’de SP ve AYPE’nin ürün verimlerinin kütlece SP/AYPE oranıyla değişimi gösterilmiştir. SP2PE1/520’nin sıvı ürün verimi % 46,4, gaz (gaz + kayıp) ürün verimi % 32,5 ve katı kalıntı verimi % 21,1; bu hammadde oranındaki toplam dönüşüm (sıvı + gaz) ise % 78,9 olarak bulunmuştur. SP1PE1/520 durumunda sıvı ürün veriminin % 55,7’ye arttığı, gaz ürün veriminin % 28,8’e düştüğü, katı kalıntı veriminin azalarak % 15,5, toplam dönüşümün ise artarak % 84,5 değerlerine geldiği kaydedilmiştir. SP ve AYPE karışımında AYPE miktarının SP’den fazla olması durumunda ise sıvı, gaz, katı kalıntı verimleri ve toplam dönüşüm değerleri yüzde sırasıyla 56,8, 24,3, 9,9, 90,1 şeklinde gözlemlenmiştir. Bu veriler göz önüne alındığında SP ve AYPE’nin ısı eşpirolizi için maksimum sıvı veriminin çalışılan deneysel koşullar altında SP1PE2/520 deneyinde görüldüğü sonucuna ulaşılmıştır.



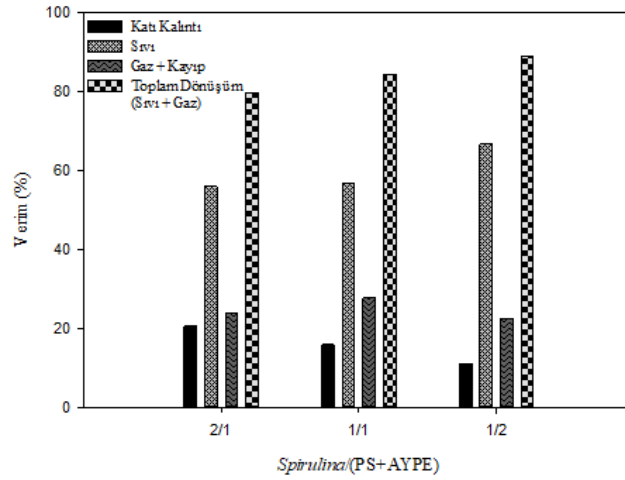
Şekil 4.9 520 °C’de *Spirulina* ve AYPE’nin ısıl eşpirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz (gaz + kayıp) ürün verimleri ve toplam dönüşümünkütlece *Spirulina*/AYPE oranıyla değişimi

Şekil 4.10’da 520 °C’de SP ve AYPE’nin ısıl eşpirolizinde sıvı ürün içerisindeki biyo-yağ ve sulu faz verimlerinin kütlece SP/AYPE oranıyla değişimi sunulmuştur. Buna göre SP2PE1/520 durumunda biyo-yağ, sulu faz, sıvı ürün yüzde verimleri sırasıyla 29,1, 17,3, 46,4 değerlerinde bulunmuştur. SP1PE1/520 için sıvı ürün verimi % 55,7 iken biyo-yağ verimi artarak % 42,4, sulu faz verimi azalarak % 13,3 olarak kaydedilmiştir. SP1PE2/520 için ise biyo-yağ, sulu faz, sıvı ürün yüzde verimleri sırasıyla 54,1, 11,7, 65,8 değerlerindedir. Biyo-yağ verimi açısından SP ve AYPE hammadde oranlarının etkisi değerlendirildiğinde en yüksek değer çalışılan deneysel koşullar altında SP1PE2/520 durumunda saptanmıştır.



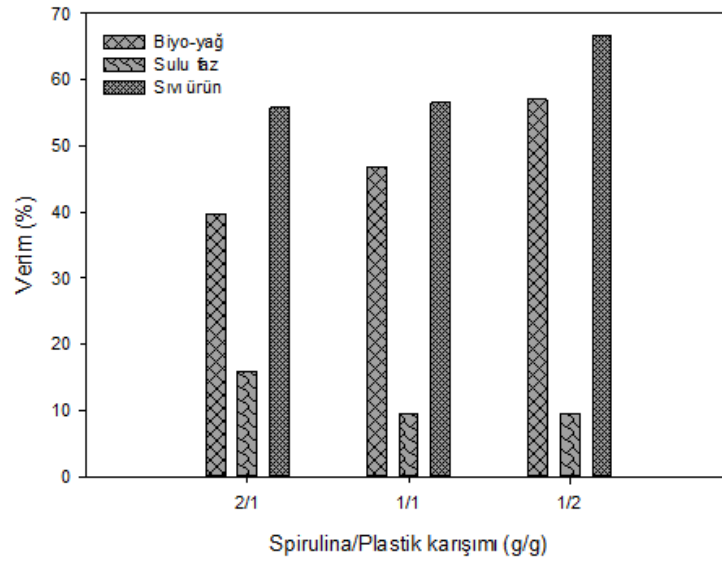
Şekil 4.10 520 °C’de *Spirulina* ve AYPE’nin ısı eşpirolizinde sıvı ürün içerisindeki biyo-yağ ve sulu faz verimlerinin kütlece *Spirulina*/AYPE oranıyla değişimi

Şekil 4.11’de 570°C’da SP ve plastik karışımı beslemelerinin ısı eşpirolizlerinde ürün verimlerinin kütlece SP/Plastik karışımı oranıyla değişimi gösterilmiştir. SP2/(PS1PE1)2/570’in sıvı ürün verimi % 55,8, gaz (gaz + kayıp) ürün verimi % 23,7 ve katı kalıntı verimi % 20,5; bu hammadde oranındaki toplam dönüşüm (sıvı + gaz) ise % 79,5 olarak bulunmuştur. SP2/(PS1PE1)1/570 durumunda sıvı ürün veriminin % 56,5’a arttığı, gaz ürün veriminin % 27,7’ye yükseldiği, katı kalıntı veriminin azalarak % 15,8, toplam dönüşümün ise artarak % 84,2 değerlerine geldiği kaydedilmiştir. SP ve plastik karışımı beslemesinde plastik karışımı miktarının SP’den fazla olması durumunda ise sıvı, gaz, katı kalıntı verimleri ve toplam dönüşüm değerleri yüzde sırasıyla 66,6, 22,3, 11,1, 88,9 şeklinde gözlemlenmiştir. Bu veriler göz önüne alındığında çalışılan deneysel koşullar altında SP ve plastik karışımı için maksimum sıvı veriminin SP1(PS1PE1)2/570 deneyinde görüldüğü sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 4.11 570 °C’da *Spirulina* ve Plastik karışımı beslemelerinin ısıl eşpirolizlerinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz (gaz + kayıp) ürün verimleri ve toplam dönüşümün kütlece *Spirulina*/Plastik karışımı oranıyla değişimi

Şekil 4.12’de 570 °C’da SP ve Plastik karışımının ısıl eşpirolizinde sıvı ürün içerisindeki biyo-yağ ve sulu faz verimlerinin kütlece SP/Plastik karışımı oranıyla değişimi sunulmuştur. Buna göre SP2(PS1PE1)1/570 durumunda biyo-yağ, sulu faz, sıvı ürün yüzde verimleri sırasıyla 39,8, 16,0, 55,8 değerlerinde bulunmuştur. SP1(PS1PE1)1/570 için sıvı ürün verimi % 56,5 iken biyo-yağ verimi artarak % 46,9, sulu faz verimi azalarak % 9,6 olarak kaydedilmiştir. SP1(PS1PE1)2/570 için ise biyo-yağ, sulu faz, sıvı ürün yüzde verimleri sırasıyla 57,9,6, 66,6 değerlerindedir. Biyo-yağ verimi açısından en yüksek değer SP1(PS1PE1)2/570 durumunda saptanmıştır.



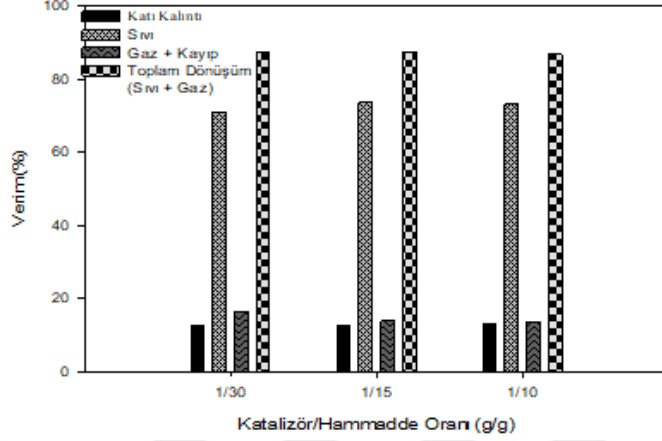
Şekil 4.12 570 °C’da *Spirulina* ve Plastik karışımı hammaddelerinin ısı eşpirolizinde sıvı ürün içerisindeki biyo-yağ ve sulu faz verimlerinin kütlece *Spirulina*/ plastik karışımı oranıyla değişimi

4.3.3 Katalizör/Besleme oranının etkisi

Sıvı ürün veriminin maksimum olduğu sıcaklık ve hammadde oranı koşulları altında kütlece katalizör/besleme oranı 1/30 (0,5 g katalizör), 1/15 (1 g katalizör) ve 1/10 (1,5 g katalizör) seçilerek HZSM-5 katalizörü ile katalitik deneyler gerçekleştirilmiş olup katalizör/besleme oranının sıvı ürün verimi üzerine etkisi incelenmiştir.

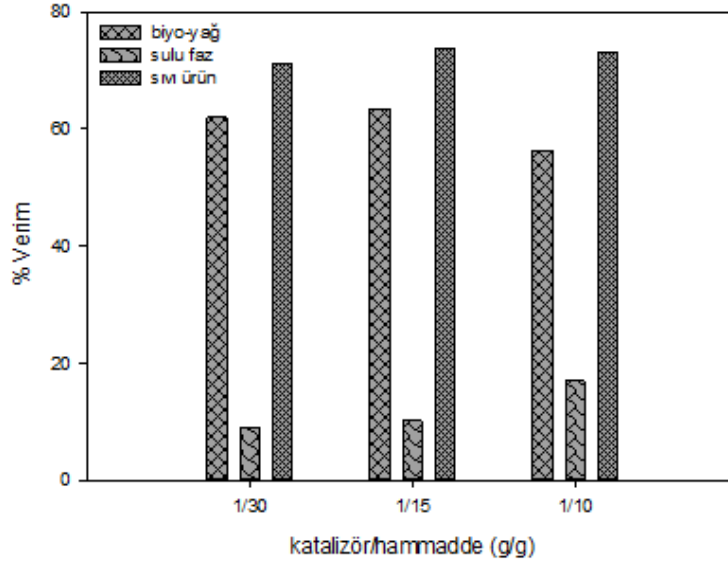
Şekil 4.13’te SP1PS2/570’in ürün verimlerinin kütlece katalizör/besleme oranıyla değişimi gösterilmiştir. Katalizör/besleme oranı 1/30 olduğu durumda yüzde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz (gaz + kayıp) ürün verimleri ve toplam dönüşüm değerleri sırasıyla 12,4, 71, 16,6 ve 87,6 olarak tespit edilmiştir. Katalizör miktarı 0,5 g arttırılarak 1 g olduğunda yani Katalizör/besleme oranı 1/15 iken katı kalıntı verimi ve sıvı ürün verimi artarak sırasıyla % 12,5 ve % 73,6; gaz ürün verimi % 13,9 ve toplam dönüşüm değeri % 87,5 olarak kaydedilmiştir. Katalizör miktarının 1,5 g değerine yükseltilmesiyle sıvı ürün % 73,2, gaz ürün % 13,6 ve katı kalıntı % 13,2 olarak saptanırken toplam dönüşüm değeri % 86,8’e gerilemiştir. SP ve PS karışımının HZSM5 ile katalitik eşpirolizi için

çalışılan deneysel koşullar altında en yüksek sıvı ürün verimine ulaşılan deney SP1PS2/570/15Z olarak belirlenmiştir.



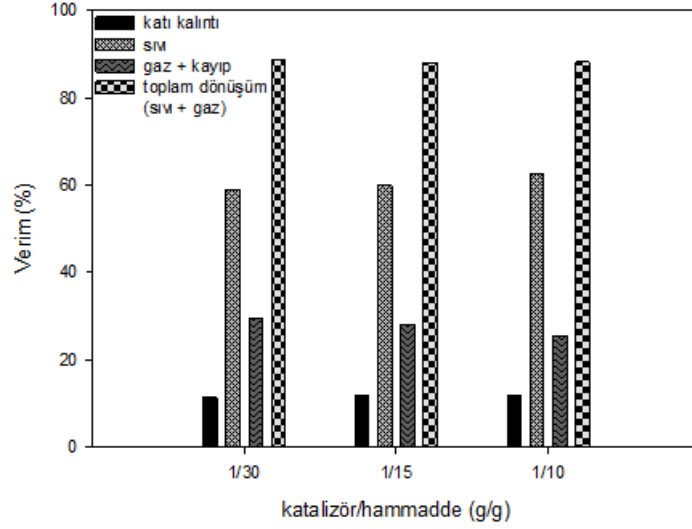
Şekil 4.13 SP1PS2/570'in HZSM5 ile eşpirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz (gaz + kayıp) ürün verimleri ve toplam dönüşümün katalizör/besleme oranı ile değişimi

Şekil 4.14'de SP1PS2/570'in HZSM5 ile eşpirolizinde sıvı ürün içerisindeki biyo-yağ ve sulu faz verimlerinin kütlece katalizör/besleme oranıyla değişimi sunulmuştur. Katalizör/besleme oranı 1/30 olduğu durumda yüzde biyo-yağ, sulu faz ve sıvı ürün verim değerleri sırasıyla 62,0, 9,71 olarak tespit edilmiştir. Katalizör miktarı 0,5 g arttırılarak 1 g olduğunda yani katalizör/besleme oranı 1/15 iken biyo-yağve sulu faz verimi artarak sırasıyla % 63,5 ve % 10,1; sıvı ürün verimi ise % 73,6 olarak kaydedilmiştir. Katalizör miktarının 1,5 g değerine yükseltilmesiyle biyo-yağ % 56,3, sulu faz % 16,9 ve sıvı ürün % 73,2 verimlerinde saptanmıştır. SP ve PS'nin HZSM5 ile eşpirolizi için çalışılan deneysel koşullar altında en yüksek biyo-yağ ürün verimine SP1PS2/570/15Z ile ulaşılmıştır.



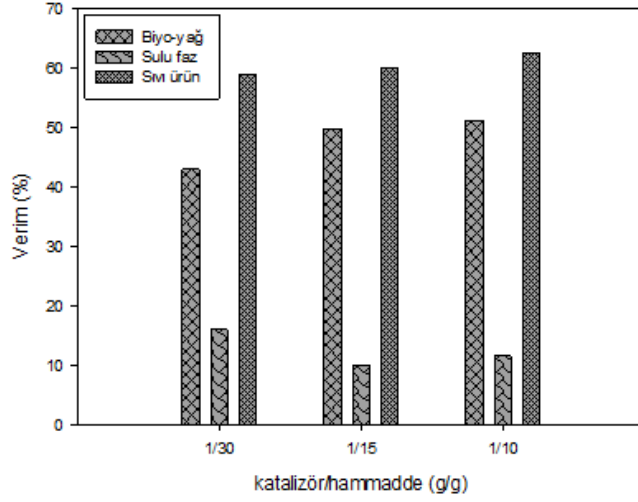
Şekil 4.14 SP1PS2/570'in HZSM-5 ile eşpirolizi sonucu elde edilen sıvı ürün içerisindeki biyo-yağ ve sulu faz verimi üzerine katalizör/besleme oranının etkisi

Şekil 4.15'te SP1PE2/520'nin HZSM5 ile eşpirolizinde ürün verimlerinin ve toplam dönüşümün kütlece katalizör/besleme oranıyla değişimi sunulmuştur. Katalizör/besleme oranı 1/30 olduğu durumda yüzde sıvı ürün, gaz ürün, katı verim değerleri ile toplam dönüşüm değeri sırasıyla 59,0, 29,6, 11,4, 88,6 olarak tespit edilmiştir. Katalizör miktarı 0,5 g artırılarak 1 g olduğunda yani katalizör/besleme oranı 1/15 iken katı ve sıvı ürün verimi artarak sırasıyla % 11,9 ve % 60; gaz ürün verimi % 28,1 ve toplam dönüşüm ise % 88,1 olarak kaydedilmiştir. Katalizör miktarının 1,5 g değerine yükseltilmesiyle sıvı ürün % 62,7, gaz ürün % 25,5, katı ürün % 11,8 verimlerinde; toplam dönüşüm değeri ise % 88,2 olarak saptanmıştır. SP ve AYPE karışımının HZSM5 ile katalitik eşpirolizi için çalışılan deneysel koşullar altında en yüksek sıvı ürün verimine ulaşılan deney SP1PE2/520/10Z olarak belirlenmiştir.



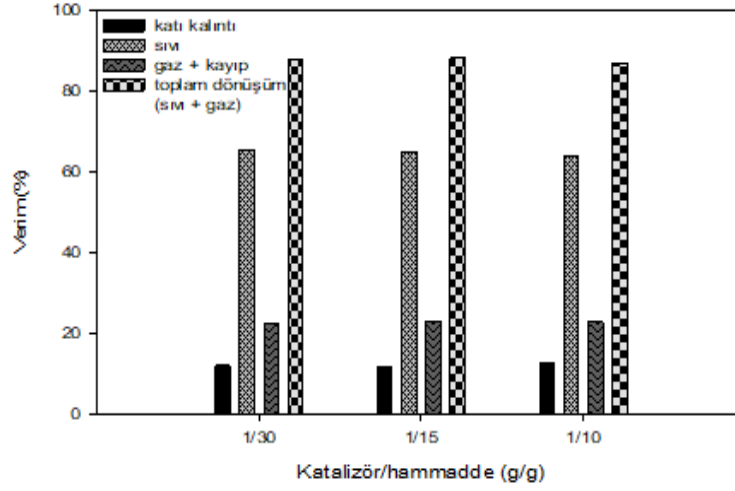
Şekil 4.15 SP1PE2/520'nin HZSM5 ile eşpirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz (gaz + kayıp) ürün verimleri ve toplam dönüşümün katalizör/besleme oranı ile değişimi

Şekil 4.16'da SP1PE2/520'nin HZSM5 ile eşpirolizinde sıvı ürün içerisindeki biyo-yağ ve sulu faz verimlerinin kütlece katalizör/besleme oranıyla değişimi sunulmuştur. Katalizör/besleme oranı 1/30 olduğu durumda yüzde biyo-yağ, sulu faz ve sıvı ürün verim değerleri sırasıyla 43,0, 16,0, 59,0 olarak tespit edilmiştir. Katalizör miktarı 0,5 g artırılarak 1 g olduğunda yani Katalizör/besleme oranı 1/15 iken biyo-yağ verimi artarak % 49,9, sulu faz verimi azalarak % 10,1; sıvı ürün verimi ise % 60 olarak kaydedilmiştir. Katalizör miktarının 1,5 g değerine yükseltilmesiyle biyo-yağ % 51,2, sulu faz % 11,5 ve sıvı ürün % 62,7 verimlerinde saptanmıştır. SP ve AYPE'nin HZSM5 ile eşpirolizi için çalışılan deneysel koşullar altında en yüksek biyo-yağ ürün verimine SP1PE2/520/10Zile ulaşılmıştır.



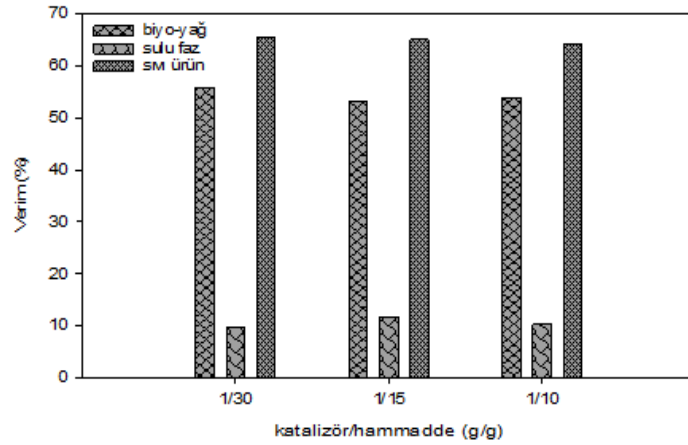
Şekil 4.16 SP1PE2/520'nin HZSM-5 ile eşpirolizi sonucu elde edilen sıvı ürün içerisindeki biyo-yağ ve sulu faz verimi üzerine katalizör/besleme oranının etkisi

Şekil 4.17'de SP1(PS1PE1)2/570'in HZSM5 ile eşpirolizinde ürün verimlerinin ve toplam dönüşümün kütlece katalizör/besleme oranıyla değişimi sunulmuştur. Katalizör/besleme oranı 1/30 olduğu durumda yüzde sıvı ürün, gaz ürün, katı verim değerleri ile toplam dönüşüm değeri sırasıyla 65,5, 22,4, 12,1, 87,9 olarak tespit edilmiştir. Katalizör miktarı 0,5 g arttırılarak 1 g olduğunda yani katalizör/besleme oranı 1/15 iken toplam dönüşüm ve gaz ürün verimi artarak sırasıyla % 88,2 ve % 23,2; katı ürün verimi % 11,8 ve sıvı ürün verimi ise % 65,0 olarak kaydedilmiştir. Katalizör miktarının 1,5 g değerine yükseltilmesiyle sıvı ürün % 64,1, gaz ürün % 22,9, katı ürün % 13,0 verimlerinde; toplam dönüşüm değeri ise % 87,0 olarak saptanmıştır. SP ve plastik karışımının HZSM5 ile katalitik eşpirolizi için çalışılan deneysel koşullar altında en yüksek sıvı ürün verimine ulaşılan deney SP1(PS1PE1)2/570/30Z olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.17 SP1(PS1PE1)2/570'in HZSM5 ile eşpirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz (gaz + kayıp) ürün verimleri ve toplam dönüşümün katalizör/besleme oranı ile değişimi

Şekil 4.18'de SP1(PS1PE1)2/570'in HZSM5 ile eşpirolizinde sıvı ürün içerisindeki biyo-yağ ve sulu faz verimlerinin kütlece katalizör/besleme oranıyla değişimi sunulmuştur. Katalizör/besleme oranı 1/30 olduğu durumda yüzde biyo-yağ, sulu faz ve sıvı ürün verim değerleri sırasıyla 55,8, 9,7, 65,5 olarak tespit edilmiştir. Katalizör miktarı 0,5 g arttırılarak 1 g olduğunda yani katalizör/besleme oranı 1/15 iken biyo-yağ verimi azalarak % 53,2, sulu faz verimi artarak % 11,8; sıvı ürün verimi ise % 65,0 olarak kaydedilmiştir. Katalizör miktarının 1,5 g değerine yükseltilmesiyle biyo-yağ % 53,8, sulu faz % 10,3 ve sıvı ürün % 64,1 verimlerinde saptanmıştır. SP ve Plastik karışımının HZSM5 ile eşpirolizi için çalışılan deneysel koşullar altında en yüksek biyo-yağ ürün verimine SP1(PS1PE1)2/570/30Zile ulaşılmıştır.



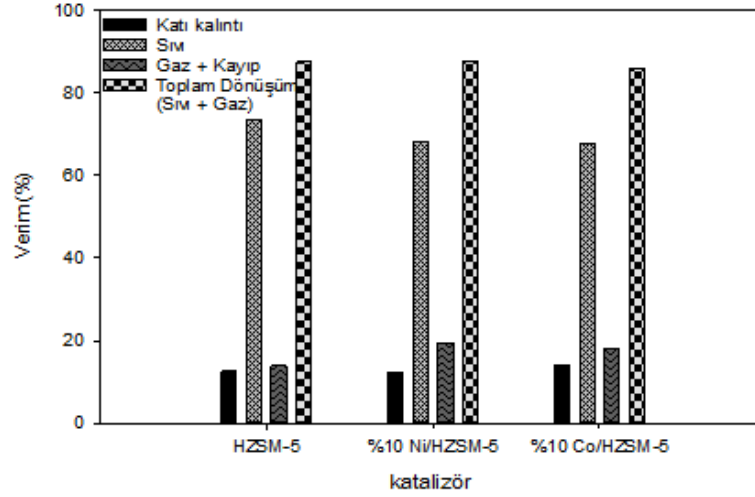
Şekil 4.18 SP1(PS1PE1)2/570'in HZSM-5 ile eşpirolizi sonucu elde edilen sıvı ürün içerisindeki biyo-yag ve sulu faz verimi üzerine katalizör/besleme oranının etkisi

4.3.4 Katalizöre metal yüklemenin etkisi

Sıvı ürün veriminin maksimum olduğu sıcaklık, kütlece hammadde oranı, kütlece katalizör/besleme oranı koşulları altında NiZSM5 ve CoZSM5 katalizörleri ile katalitik deneyler gerçekleştirilerek katalizöre metal yüklemenin sıvı ürün verimi üzerine etkisi incelenmiştir.

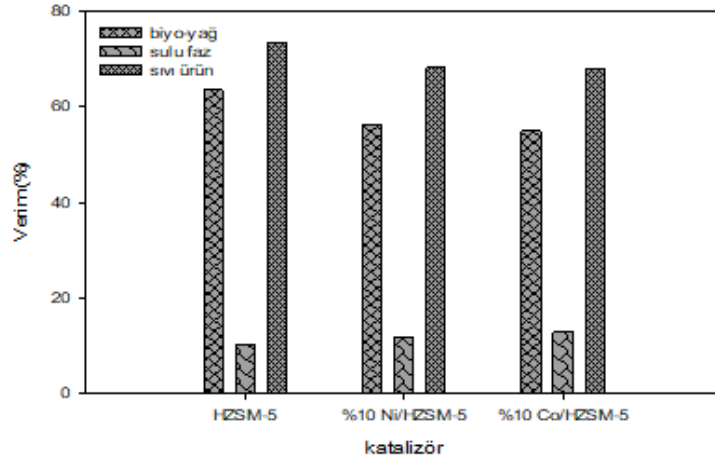
Şekil 4.19'da SP1PS2/570'in 1 g HZSM5, NiZSM5, CoZSM5 katalizörler ile eşpirolizinden elde edilen ürünlerin kütlece verimlerinin ve kütlece toplam dönüşüm değerlerinin değişimi gösterilmiştir. Buna göre HZSM5 ile yapılan eşpirolizde yüzde sıvı, gaz, katı ürün verimleri ve yüzde toplam dönüşüm değeri sırasıyla 73,6, 13,9, 12,5 ve 87,5 olarak belirlenmiştir. Katalizör olarak NiZSM5 kullanılması durumunda toplam dönüşüm yüzde değeri az miktarda artarak 87,7, katı ve sıvı yüzde verimleri azalarak sırasıyla 12,3 ve 68,2, gaz ürün verimi ise artarak % 19,5 olarak tespit edilmiştir. CoZSM5 katalizörün ise HZSM5 katalizöre göre katı ürün verimi ile gaz ürün verimlerini arttırarak sırasıyla % 14,1 ve % 18, sıvı ürün verimi ile toplam dönüşüm yüzde değerlerini ise azaltarak sırasıyla 67,9 ve 85,9 değerlerine getirmiştir. Bu veriler göz önüne alındığında SP1PS2/570'in 1/15 katalizör/besleme oranında eşpirolizi için sıvı ürün yüzde verimini en yüksek değerde veren katalizörün HZSM5, gaz ürün yüzde

verimi ile yüzde toplam dönüşüm değerlerini çalışılan koşullarda maksimum yapan katalizörün ise NiZSM5 olduğu sonucuna varılabilmektedir. Ayrıca katı kalıntı yüzde veriminin en yüksek olduğu katalizörün CoZSM5 olduğu tespit edilmiştir.



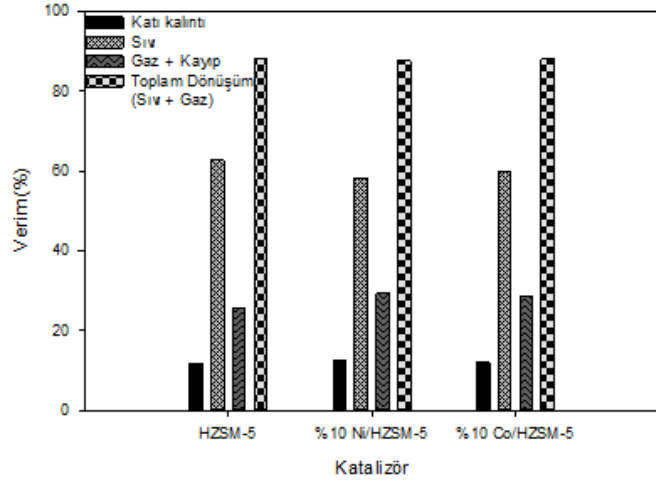
Şekil 4.19 SP1PS2/570'in 1/15 katalizör/hammaddeoranındaki metal yüklü/yüksüz ZSM-5 katalizörler ile pirolizinde katıkalıntı, sıvı ürün, gaz (gaz + kayıp) ürün verimleri ve toplam dönüşümdeğerlerinin değişimleri

Şekil 4.20'de SP1PS2/570'in 1 g HZSM5, NiZSM5, CoZSM5 katalizörler ile eşpirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin içerisindeki biyo-yağ ve sulu fazların kütlice verimlerinin değişimleri gösterilmiştir. Buna göre HZSM5 ile yapılan eşpirolizde yüzde biyo-yağ, sulu faz, sıvı ürün verimleri sırasıyla 63,5, 10,1, 73,6 olarak belirlenmiştir. Katalizör olarak NiZSM5 kullanılması durumunda sulu faz verimi artarak % 11,9, biyo-yağ ile sıvı ürün verimleri ise azalarak sırasıyla % 56,3 ve % 68,2 olarak tespit edilmiştir. CoZSM5 katalizör ise HZSM5 katalizöre göre sulu faz verimini arttırarak % 12,9; biyo-yağ ve sıvı ürün verimlerini ise azalarak sırasıyla % 55 ve % 67,9 değerlerine getirmiştir. Bu veriler göz önüne alındığında SP1PS2/570'in 1/15 katalizör/besleme oranında eşpirolizi için biyo-yağ yüzde verimini en yüksek değere getiren katalizörün HZSM5, sulu faz yüzde verimini en yüksek değere getiren katalizörün CoZSM5 ve toplam dönüşüm yüzdesini çalışılan koşullarda maksimum yapan katalizörün ise HZSM5 olduğu sonucuna varılabilmektedir.

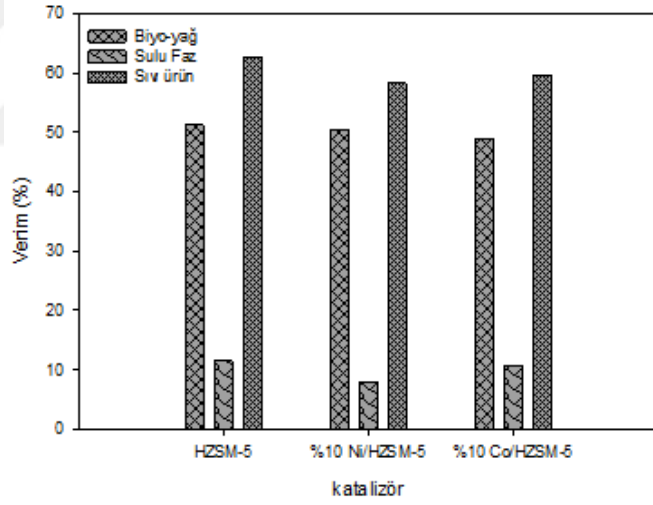


Şekil 4.20 SP1PS2/570'in 1/15 katalizör/hammadde oranındaki metal yüklü/yüksüz ZSM-5 katalizörler ile eşpirolizi sonucu elde edilen sıvı ürün içerisindeki biyo-yağ ve sulu faz verim değerlerinin değişimleri

Şekil 4.21'de SP1PE2/520'nin 1,5 g HZSM5, NiZSM5, CoZSM5 katalizörler ile eşpirolizinden elde edilen ürünlerin kütlece verimlerinin ve kütlece toplam dönüşüm değerlerinin değişimi gösterilmiştir. Buna göre HZSM5 ile yapılan eşpirolizde yüzde sıvı, gaz, katı ürün verimleri ve yüzde toplam dönüşüm değeri sırasıyla 62,7, 25,5, 11,8 ve 88,2 olarak belirlenmiştir. Katalizör olarak NiZSM5 kullanılması durumunda toplam dönüşüm yüzde değeri azalarak 87,6, katı ve gaz ürün yüzde verimleri artarak sırasıyla 12,4 ve 29,3, sıvı ürün verimi ise azalarak % 58,3 olarak tespit edilmiştir. CoZSM5 katalizörün ise HZSM5 katalizöre göre katı ürün verimi ile gaz ürün verimlerini arttırarak sırasıyla % 11,9 ve % 28,4, sıvı ürün verimi ile toplam dönüşüm yüzde değerlerini ise azaltarak sırasıyla 59,7 ve 88,1 değerlerine getirmiştir. Bu veriler göz önüne alındığında SP1PE2/520'nin 1/10 katalizör/besleme oranında eşpirolizi için sıvı ürün yüzde verimini en yüksek değerde veren katalizörün HZSM5, gaz ve katı ürün yüzde verimini çalışılan koşullarda maksimum yapan katalizörün ise NiZSM5 olduğu sonucuna varılabilmektedir. Ayrıca yüzde toplam dönüşümü en yüksek yapan katalizörün HZSM5 olduğu tespit edilmiştir.



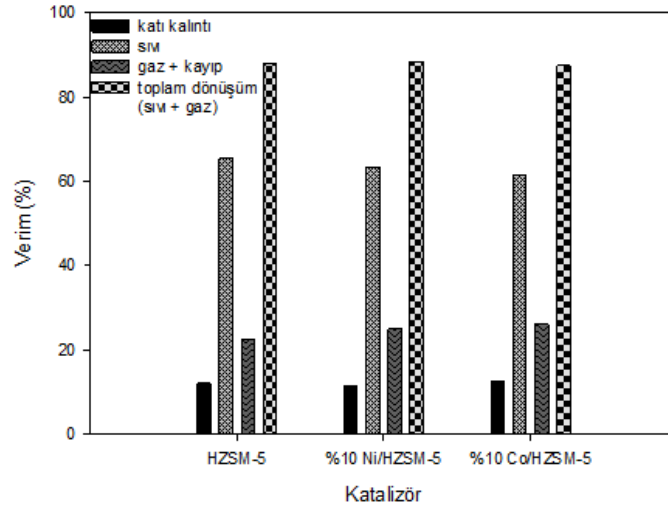
Şekil 4.21 SP1PE2/520'nin 1/10 katalizör/besleme oranındaki metal yüklü/yüksüz ZSM-5 katalizörler ile eşpirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz (gaz + kayıp) ürün verimleri ve toplam dönüşüm değerlerinin değişimleri



Şekil 4.22 SP1PE2/520'nin 1/10 katalizör/besleme oranındaki metal yüklü/yüksüz ZSM-5 katalizörler ile pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünü içerisindeki biyo-yağ ve sulu faz verim değerlerinin değişimleri

Şekil 4.22'de SP1PE2/520'nin 1,5 g HZSM5, NiZSM5, CoZSM5 katalizörler ile eşpirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin içerisindeki biyo-yağ ve sulu fazların kütlice verimlerinin değişimleri gösterilmiştir. Buna göre HZSM5 ile yapılan eşpirolizde yüzde biyo-yağ, sulu faz, sıvı ürün verimleri sırasıyla 51,2, 11,5 ve 62,7 olarak belirlenmiştir.

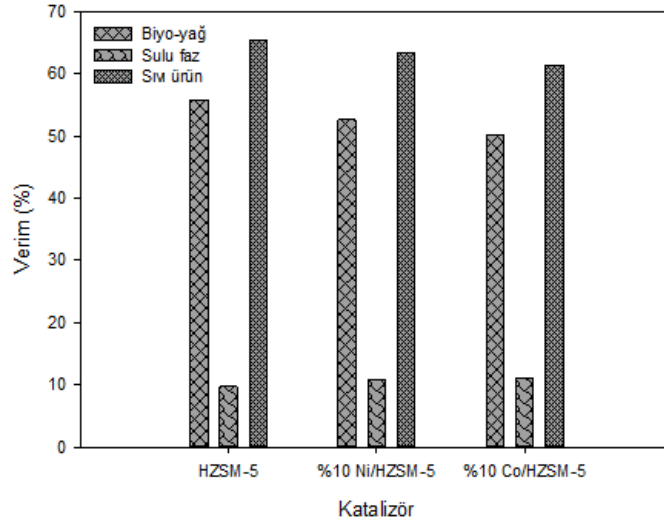
Katalizör olarak NiZSM5 kullanılması durumunda biyo-yağ, sulu faz ve sıvı ürün yüzde verim değerleri azalarak sırasıyla 50,4, 7,9 ve 58,3 olarak tespit edilmiştir. CoZSM5 katalizör ise HZSM5 katalizöre göre biyo-yağ, sulu faz ve sıvı ürün yüzde verim değerlerini yine azaltarak sırasıyla 48,9, 10,8, 59,7 değerlerine getirmiştir. Bu veriler göz önüne alındığında SP1PE2/520'nin 1/10 katalizör/besleme oranında pirolizi için biyo-yağ, sulu faz ve sıvı ürün yüzde verim değerlerini çalışılan koşullarda maksimum yapan katalizörün HZSM5 katalizör olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 4.23 SP1(PS1PE1)2/570'in 1/30 katalizör/besleme oranındaki metal yüklü/yüksüz ZSM-5 katalizörler ile eşpirolizinde katı kalıntı, sıvı ürün, gaz (gaz + kayıp) ürün verimleri ve toplam dönüşüm değerlerinin değişimleri

Şekil 4.23'de SP1(PS1PE1)2/570'in 0,5 g HZSM5, NiZSM5, CoZSM5 katalizörler ile eşpirolizinden elde edilen ürünlerin kütlece verimlerinin ve kütlece toplam dönüşüm değerlerinin değişimi gösterilmiştir. Buna göre HZSM5 ile yapılan eşpirolizde yüzde sıvı, gaz, katı ürün verimleri ve yüzde toplam dönüşüm değeri sırasıyla 65,5, 22,4, 12,1 ve 87,9 olarak belirlenmiştir. Katalizör olarak NiZSM5 kullanılması durumunda toplam dönüşüm yüzde değeri artarak 88,4, katı ve sıvı ürün yüzde verimleri azalarak sırasıyla 11,6 ve 63,4 gaz ürün verimi ise artarak % 25 olarak tespit edilmiştir. CoZSM5 katalizörün ise HZSM5 katalizöre göre katı ürün verimi ile gaz ürün verimlerini arttırarak sırasıyla % 12,5 ve % 26,1, sıvı ürün verimi ile toplam dönüşüm yüzde değerlerini ise azaltarak sırasıyla 61,4 ve 87,5 değerlerine getirmiştir. Bu veriler göz

önüne alındığında SP1(PS1PE1)2/570'in1/30 katalizör/hammadde oranında eşpirolizi için sıvı ürün yüzde verimini en yüksek değerde veren katalizörün HZSM5, gaz ve katı ürün yüzde verimini çalışılan koşullarda maksimum yapan katalizörün ise CoZSM5 olduğu sonucuna varılabilmektedir. Ayrıca yüzde toplam dönüşümü en yüksek yapan katalizörün NiZSM5 olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.24 SP1(PS1PE1)2/570'in1/30katalizör/hammadde oranındaki metal

yüklü/yüksüz ZSM-5 katalizörler ile eşpirolizi sonucu elde edilen sıvı ürün içerisindeki biyo-yağ ve sulu faz verim değerlerinin değişimleri

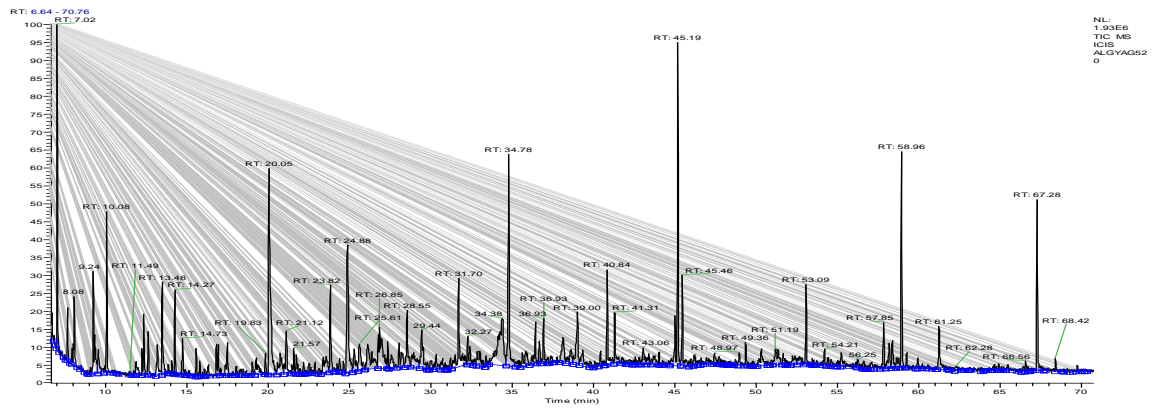
Şekil 4.24'de SP1(PS1PE1)2/570'in 0,5 g HZSM5, NiZSM5, CoZSM5 katalizörler ile eşpirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin içerisindeki biyo-yağ ve sulu fazların kütlice verimlerinin değişimleri gösterilmiştir. Buna göre HZSM5 ile yapılan eşpirolizde yüzde biyo-yağ, sulu faz, sıvı ürün verimleri sırasıyla 55,8, 9,7, 65,5 olarak belirlenmiştir. Katalizör olarak NiZSM5 kullanılması durumunda biyo-yağ ve sıvı ürün yüzde verim değerleri azalarak sırasıyla 52,6 ve 63,4; sulu faz yüzde verim değerinin ise artarak 10,8 olduğu tespit edilmiştir. CoZSM5 katalizör ise HZSM5 katalizöre göre biyo-yağ ve sıvı ürün yüzde verim değerlerini yine azaltarak sırasıyla 50,3 ve 61,4 değerlerine getirmiştir. Bu veriler göz önüne alındığında SP1(PS1PE1)2/570'in 1/30 katalizör/besleme oranında eş-pirolizi için biyo-yağ, sulu faz yüzde verimi ile sıvı ürün

değerlerini çalışılan koşullarda maksimum yapan katalizörlerin sırasıyla HZSM5, CoZSM5 ve yine HZSM5 olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Özetlenecek olursa tez kapsamında çalışılan deneysel koşullar altında *Spirulina*'nın plastiklerle (PS/AYPE) metal (Co, Ni) yüklü/yüksüz ZSM-5 katalizörlerle eşpirolizinde verimlerin maksimum olduğu deneyler sıvı ürün için SP1PS2/570/15Z, SP1PE2/520/10Z, SP1(P51PE1)2/570/30Z; gaz (gaz + kayıp) ürün için SP1PS2/570/15N, SP1PE2/520/10N, SP1(P51PE1)2/570/30C; toplam dönüşüm için SP1PS2/570/15N, SP1PE2/520/10Z, SP1(P51PE1)2/570/30N; katı kalıntı için SP1PS2/570/15C, SP1PE2/520/10N, SP1(P51PE1)2/570/30C; biyo-yağ için SP1PS2/570/15Z, SP1PE2/520/10Z, SP1(P51PE1)2/570/30Z; sulu faz için SP1PS2/570/15C, SP1PE2/520/10Z, SP1(P51PE1)2/570/30C olarak bulunmuştur. *Spirulina*'nın plastiklerle katalitik eşpirolizinde sıvı ve biyo-yağ verimini en yüksek yapan katalizörler metal yüksüz ZSM-5'tir. Campanella ve Harold (2012) mikroalgin metal yüklü/yüksüz ZSM-5 katalizörlerle yaptıkları hızlı piroliz çalışmasında sıvı ürün verimini en yüksek hidrojen formunda ZSM-5 katalizörden elde etmişlerdir.

4.3.5 Sıvı ürünlerin GC-MS analizi

Spirulina'nın en yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği 520 °C sıcaklıktaki pirolizine ait biyo-yağ ürününün kromatogramı şekil 4.25'te; bileşenleri çizelge 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.25 *Spirulina*'nın 520 °C sıcaklıkta elde edilen ısı piroliz sıvı ürününün

içerisindeki biyo-yağ fazının 7-70 dk kalma süreli kromatogramı

Çizelge 4.1 SP/520'nin ısırl piroliz sıvı ürünü içerisindeki biyo-yağ fazındaki bileşenler

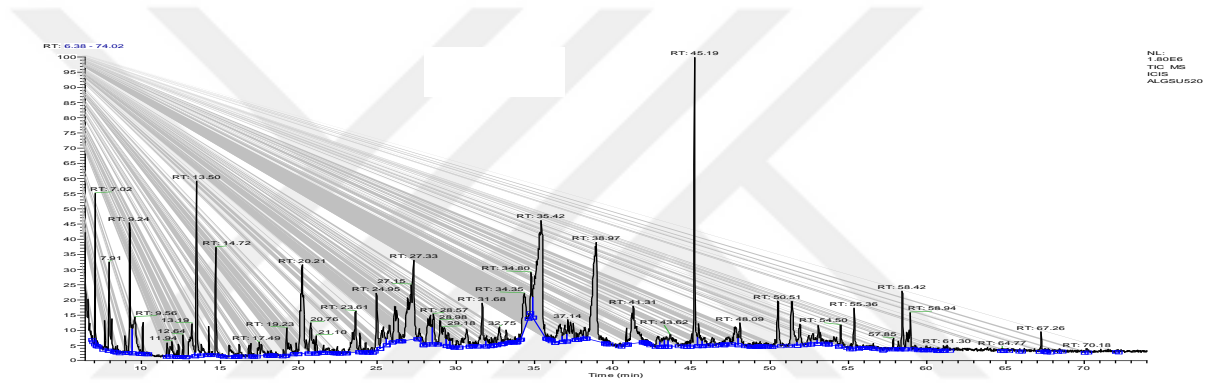
Alıkonna süresi, dk	Bileşik	Alan, %	Alıkonna süresi, dk	Bileşik	Alan, %
3,92	oktanal	1,47	19,26	oktannitril,2-metilen	0,52
4,14	asetik asit, hidroksi-	2,81	20,05	fenol	4,54
4,44	asetik asit, siyano-	1,87	20,75	4-piridinamin	0,76
5,23	siklobütankarbonitril	0,31	21,12	furan, 2-etil, 5-metil	0,85
6,86	benzen	0,06	21,57	nonanol	0,33
7,02	furan, tetrahidro-2-metil	1,98	22,18	tetradekan	0,12
8,08	bütannitril, 3 metil	0,81	22,52	benzen, 1-propenil	0,24
9,24	pirol	1,7	22,88	3-piridinmetanol	0,17
9,56	pentannitril	0,51	23,13	1H-pirol,2-etil-4-metil-	0,12
10,08	toluen	1,45	23,56	pirolidin,1-metil-2-tetradecyl	0,76
10,55	2-metilpentan	0,06	23,82	o-cresol	1,12
11,49	2H-piran-2-on, tetrahidro-6-metil-	0,07	24,4	benzen(2-metilpropil)-	0,2
11,73	3-metil piridin	0,05	24,63	1,3-Di(1-propenil)siklopentan	0,16
11,87	oktan	0,33	24,88	m-cresol	2,78
12,34	pentannitril, 4-metil	0,73	25,29	fenol, 4-amino-	0,57
12,62	2-metil-1H-pirol	0,44	25,61	2H-Piran-3-ol, 6-eteniltetrahidro-2,2,6-trimetil-	0,83
13,19	pyrazine	0,59	26,12	siklopentanasetik asit, 2,2,3-trimetil-4-okso-	1,39
13,48	2-piperidione	1,09	26,85	asetik asit, trifluoro-,oktil ester	1,83
14,07	hekzannitril	0,14	27,35	2-nitrohept-2-en-1-ol	0,26
14,27	N-metilanilin	0,73	30,71	pirazin, 5-bütül-	0,28
14,73	o-ksilen	0,46	30,88	5-pirolidin-2-yildenemetil- 3,4-dihidropirol-2-on	0,08
15,09	2,5-dimetil piridin	0,08	31,7	benzen(2,2-dimetilbütül)-	2,09
15,56	stiren	0,28	32,67	benzen, 1-metoksi-3-oktil-	0,16
15,81	etilbenzen	0,18	33,02	fenol,2,4,6-trimetil-	0,62
16,81	2,5-dimetil-1H-pirol	0,66	33,38	pirazin,2-metoksi-3-(2-metilpropil)-	0,13
17,49	1H-pirazol, 3,5-dimetil-	0,53	34,38	benzen(2-bromoetenil)-	3,33
18,04	2-etil-furan	0,13	37,77	7-heptadeken.1-kloro-	0,11
18,33	2,3-dimetil-1H-pirol	0,12	38,14	3-piridinmetanol.5-hidroksi-4,6-dimetil-	0,78
18,67	1,2-dibromoetan	0,06	39	3-metil-1H-indole	1,21

Çizelge 4.1 SP/520'nin ısıp piroliz sıvı ürünü içerisindeki biyo-yağ fazındaki bileşenler (devam)

Altkonma süresi, dk	Bileşik	Alan, %	Altkonma süresi, dk	Bileşik	Alan, %
40,43	nonadekan	0,26	56,25	dodekan, 1,2-dibromo-	0,21
40,84	nonadekanol	1,24	57,11	dodekan, 5,8-dietil-	0,19
41,31	2,5-dimetil nonan	0,76	57,85	oleik asit	0,63
41,81	benzen, 1,2-diol,5-fluoro-4-aminometil	0,16	58,17	siklododekan	0,56
42,37	1H-indole, 1,3-dimetil	0,03	58,38	anthracen, 9-(trideuteromethyl)-	0,5
42,79	7-(6-metilpiridin-2-il)hept-6-enal	0,13	58,96	hekzadekannitril	2,24
43,06	naftalin, 1,2,3,4-tetrahidro-6-metil-asetik asit, 4-	0,43	59,26	siklopentadekanon,2-hidroksi-	0,16
43,69	metoksi-2-(3-metil-6-okso-hekz-2-enil)-fenilester	0,39	59,96	oktadekanal, 2-bromo-	0,15
49,36	hekzadekan	0,29	60,55	palmitik asit, 2-(tetradecyloxy)ethylester	0,09
49,85	2-naftalinkarboksilikasit, 1-hidroksi-siklopentanon, 2-asetil-4,4-dimetil-3-	0,06	61,25	N-hekzadekanoik asit (palmitik asit)	0,79
50,31	(1-hidroksi-1-metiletil)-	0,6	63,82	2-naftalinkarboksilikasit, 1,4-dihidroksi-3-(3-metil-2-bütenil)-	0,06
50,94	naftalin,1,4-dimetil-5-oktil-	0,1	64,65	benzen, 2-benzil-1-metil-3-nitro-	0,17
51,19	1-naftalinkarboksilik asit, 8-(dimetilamino)-	0,76	64,91	hekzadekanoik asit 1-(hidroksimetil)-1,2-etandil ester	0,1
52,66	4-T-bütül-1-(1-pydrrolidynyl)-1-siklohekzen	0,32	65,47	2,5-furandion, 3-dodesil-	0,12
53,09	heptadekan	0,82	66,22	pirenzepine, 8-sulfamoyl-	0,08
53,71	pirolidin, n-(menth-3-en-3-yl)-	0,07	66,56	fenol, 4-tert-bütül-2,6-dinitro-	0,2
54,21	dodekan	0,22	67,28	hekzadekanamid	1,93
54,61	2-fenil-3-nitro-pirol	0,16	69,75	pyrolidine,1(1-oxo-11-octadecynyl)	0,08
55,25	1H-indole 4- (3-metil-2-bütenil)-	0,4	Bilinmeyen (% Alan) : 38,13		

Çizelge 4.1’de görüldüğü üzere biyo-yağ içindeki bileşenler hidrokarbonlar, oksijenli bileşikler, azotlu bileşikler bileşikler olarak sınıflandırılabilir. Daha özel olarak hidrokarbonlar alkanlar, alkenler, halkalı aromatik olmayan bileşikler ile aromatik bileşikler (benzen, toluen, stiren, ksilen, etilbenzen, naftalin) şeklinde; oksijenli bileşenler alkoller, fenoller, esterler, karboksilik asitler, aldehytler, ketonlar, furanlar; azotlu bileşenler nitril, amid, pirol, pirolidin, indol, piridin, pirazin bileşikleridir.

Spirulina’nın en yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği 520 °C sıcaklıktaki pirolizine ait sulu faz ürününün kromatogramı şekil 4.26’da; bileşenleri çizelge 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.26 *Spirulina*’nın 520 °C sıcaklıkta elde edilen ısı piroliz sıvı ürününün içerisindeki sulu fazın kromatogramı

Çizelge 4.2 SP/520’nin ısı piroliz sıvı ürünü içerisindeki sulu fazdaki bileşenler

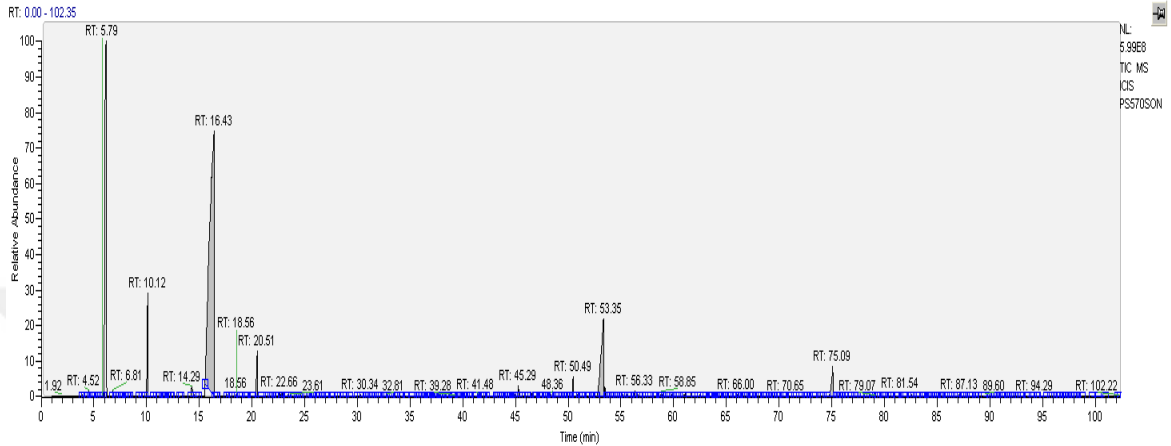
Kalma süresi, dk	Bileşik	Alan, %	Kalma süresi, dk	Bileşik	Alan, %
4,14	asetik asit, hidroksi-	7,48	13,19	pyrazine	1,12
4,44	asetik asit, siyano-	5,9	13,5	2-piperidione	1,97
5,23	siklobütankarbonitril	0,78	13,78	hekzannitril	0,28
7,02	furan, tetrahidro-2- metil	0,91	16,22	furan, tetrahidro 3- metil, 4 metilen-	0,2
9,24	pirol	1,75	16,93	2,5-dimetil-1H- pirol	0,23
9,56	pentannitril	1,38	17,49	1H-pirazol, 3,5- dimetil-	0,54
12,25	pentannitril, 4-metil	0,05	18,03	2-etil-furan	0,05
12,64	2-metil-1H-pirol	0,2	18,22	2,3-dimetil-1H- pirol	0,05

Çizelge 4.2 SP/520'nin ısırl pırolız sıvı ürünü içerisindeki sulu fazdaki bileşenler (devam)

Kalma süresi, dk	Bileşik	Alan, %	Kalma süresi, dk	Bileşik	Alan, %
19,23	oktannitril,2-metilen	0,66	38,97	3-metil-1H-indole	5,34
20,21	fenol	3,25	40,86	nonadekanol	0,15
20,76	4-piridinamin	0,92	42,24	1H-indole, 1,3-dimetil	0,05
21,1	furan, 2-etil, 5-metil	0,19	42,85	7-(6-metilpiridin-2-il)hept-6-enal asetik asit, 4-	0,37
21,57	nonanol	0,06	43,62	metoksi-2-(3-metil-6-okso-hekz-2-enil)-fenilester	0,67
22,89	3-piridinmetanol	0,1	51,39	naftalinkarboksilik asit, 8-(dimetilamino)-	1,48
23,61	o-cresol	1,5	53,73	pirolidin, n-(menth-3-en-3-yl)-	0,42
27,67	3-etil-2,4-dimetil-1H-pirol	0,37	54,5	2-fenil-3-nitropirol	0,46
28,98	pirolid-2-on-5-metanol,N-metil,asetat	1,13	55,36	1H-indole 4-(3-metil-2-bütenil)-	0,7
29,75	fenol, 3-pentil-	0,21	57,85	oleik asit	0,12
30,7	pirazin,5-bütıl-2,3-dimetil	0,79	58,94	hekzadekannitril	0,88
31,68	pirolidinocypentil karbonitril	1,11	59,24	siklopentadekano n,2-hidroksi-	0,09
33,2	pirazin,2-metoksi-3-(2-metilpropil)-	0,28	59,94	oktadekanal, 2-bromo-	0,06
35,42	fenol 2-(dimetilamino)-	7,1	60,37	palmitik asit, 2-(tetradecyloxy)et hylester	0,06
36,64	hekzadekanoik asit	0,86	65,09	hekzadekanoik asit 1-(hidroksimetil)-1,2-etandil ester	0,09
37,14	pirolidin,1-(6-metil-1-siklohekzen-1-il)	0,99	67,26	hekzadekanamid	0,25
38,18	3-piridinmetanol.5-hidroksi-4,6-dimetil-	0,27	Bilinmeyen (% Alan) : 46,13		

Spirulina'nın sıvı ürünü içindeki biyo-yağ ve sulu faz bileşenlerinin tanımlamalarına bakıldığında sulu faz içerisinde biyo-yağdan farklı olarak benzen, toluen, ksilen, etilbenzen, naftalin, stiren gibi aromatik bileşenlerin pik alanlarının hiç yok denecek kadar az olduğunu gözlemlenmiştir. Bu nedenle *Spirulina*'nın yer aldığı eşpiroliz

çalışmalarında da gelen iki fazdan yalnızca biyo-yağ fazı değerlendirmeye alınmış ve pik tanımlamaları yapılmıştır. SP'nin eş-pirolizinin yapıldığı plastik bileşenlerinden PS'nin 570 °C'da elde edilen sıvı ürününün analiz sonuçları şekil 4.27 ve çizelge 4.3'te verilmiştir.



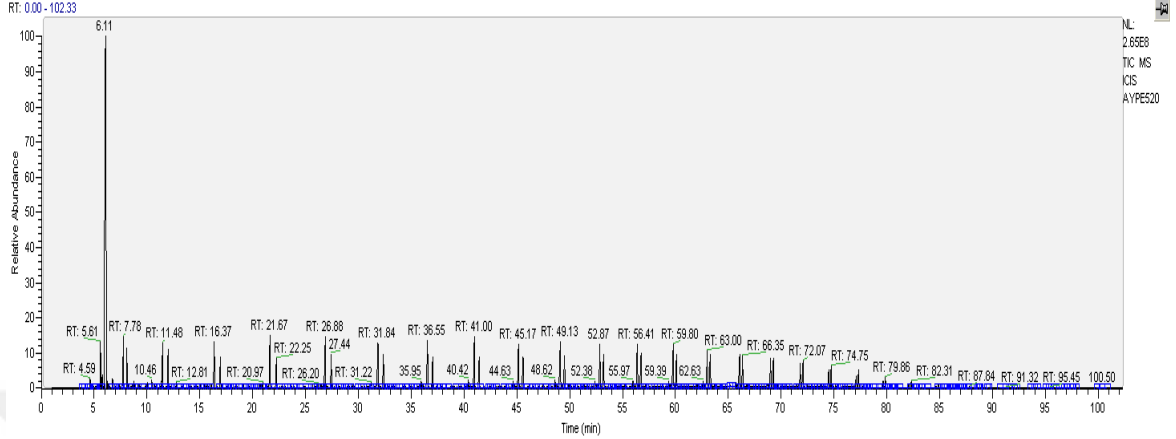
Şekil 4.27 PS'nin 570 °C sıcaklıkta elde edilen sıvı piroliz sıvı ürününün kromatogramı

Çizelge 4.3 PS/570'in sıvı piroliz sıvı ürününün içerisindeki bileşenler

Kalma süresi, dk	Bileşik	Alan, %	Kalma süresi, dk	Bileşik	Alan, %
6,81	benzen	0,1	41,48	benzen, 1,1'-metilenbis-	0,05
10,12	benzen, metil-	3,96	45,29	bibenzil	0,45
14,29	etilbenzen	0,88	51,58	benzen, 1,1'-(1-büteniliden)bis-	0,07
16,43	stiren	72,12	53,35	stiren,dimer	11,71
17,63	benzen, (1-metiletil)-	0,04	55,75	benzen, 1,1'-(3-metil-1-propen-1,3-dil)bis-	0,003
18,56	benzen, 1-etenil-4-metil-	0,14	56,33	benzen, 1,1'-(1-büten-1,4-dil)bis- ,(Z)-	0,17
20,51	alfa-metilstiren	2,45	57,69	benzen, 1,1'-(1-metil-2-bütiniliden)bis-	0,03
22,66	benzen. 2-propenil-	0,11	61,16	naftalin, 1-fenil-	0,2
29,48	naftalin. 1,2,3,4-tetrahidro-	0,03	Bilinmeyen (% Alan) :7,49		

Çizelge 4.3'te görüldüğü üzere PS/570 sıvı piroliz deneyinin sıvı ürününün tespit edilen alanca % 92,51 oranında aromatik bileşenler içerdiği belirlenmiştir.

AYPE'nin 520°C'da elde edilen piroliz sıvı ürününün analiz sonuçları ise şekil 4.28 ve çizelge 4.4'de sunulmuştur.



Şekil 4.28 AYPE'nin 520 °C sıcaklıkta elde edilen ısıl piroliz sıvı ürününün kromatogramı

Çizelge 4.4 PE/520'nin ısıl piroliz sıvı ürününün içerisindeki bileşenler

Kalma süresi, dk	Bileşik	Alan, %	Kalma süresi, dk	Bileşik	Alan, %
4,19	1-büten	0,13	21,3	1-deken	0,3
4,59	siklobütan, metil-	0,82	21,67	siklopropan, 1-heptil-2-metil-	2,92
5,16	siklopenten	0,12	22,25	dekan	1,38
5,61	1-hekzen	1,66	23,09	siklodeken	0,1
6,74	siklopenten, 1-metil-	0,4	23,7	sikloheksan, bütil-	0,2
7,4	sikloheksan	0,16	24,38	siklopenten, 1-pentil-	0,12
7,78	1-hepten	1,92	24,79	dodekan	0,26
8,12	hekzan, 3-metil-	1,5	25,22	oktadekan, 6-metil-	0,1
8,8	sikloheksan, metil-	0,58	25,68	1-okten, 2-metil-	0,1
9,28	sikloheksan, 1-metil-	0,36	25,88	1-undesin	0,13
10,46	sikloheksan, 4-metil-	0,37	26,2	1,10-undekadien	0,19
10,7	3-metilen-sikloheksan	0,27	26,49	3-undeken (E)-	0,21
10,95	sikloundeken(Z)	0,11	26,88	1-dodekan	2,69
11,48	1-okten	2,23	27,44	undekan	1,7
12	oktan	1,48	28,57	1,12-tridekadien	0,12
12,81	siklookten	0,36	29,44	tetradekan	0,29
13,38	sikloheksan, 2-propenil-	0,21	30,02	1-oktadesin	0,1
13,97	1-oktin	13,97	31,22	1,11-dodekadien	0,27
15,01	sikloheksan, etiliden-	0,24	31,47	1-okten, 3,7-dimetil-	0,23
15,69	siklodeken (E)-	0,25	31,84	1-tetradeken	2,59
16,37	1-nonon	2,35	33,46	1-sikloheksilhepten	0,1
16,96	nonan	1,36	34,42	siklododeken	0,15
17,54	siklopentan, pentiliden-	0,14	34,8	sikloheksan, 1-(1,1-dimetiletıl)-4-metil-	0,12
17,91	sikloundeken(E)	0,11	35,32	6-trideken, (Z)-	0,08
18,52	siklopentan, bütil-	0,1	35,95	1,13-tetradekadien	0,31
19,13	siklopenten, 1-bütil-	0,18	36,18	5-trideken, (Z)-	0,14
20,62	1-hekzen, 2-metil-	0,28	36,55	1-pentadeken	2,61
20,97	1,9-dekadien	0,18	37,04	pentadekan	1,59

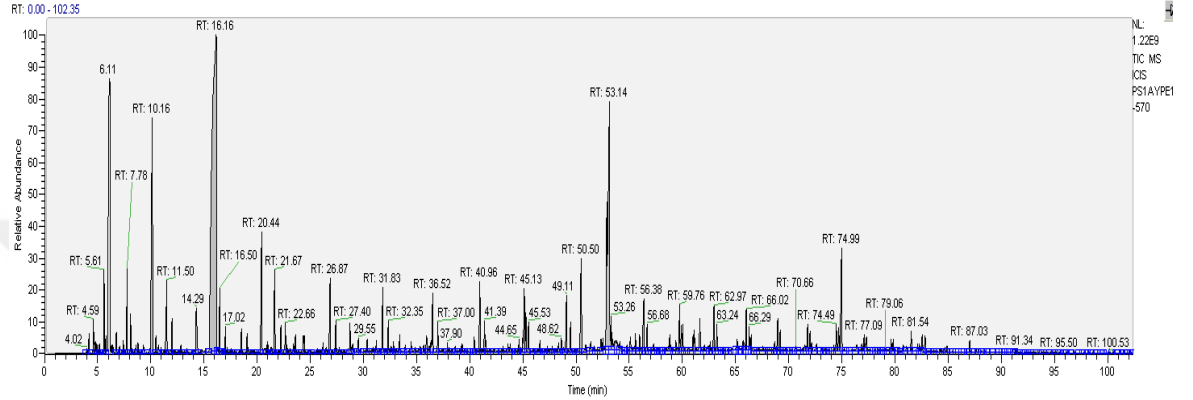
Çizelge 4.4 PE/520'nin ısı piroliz sıvı ürününün içerisindeki bileşenler (devam)

Kalma süresi, dk	Bileşik	Alan, %	Kalma süresi, dk	Bileşik	Alan, %
37,49	4-trideken, (Z)-	0,17	57,15	dodekan, 1-siklopentil-4-(3-siklopentilpropil)-	0,18
38,36	1-heptadesin	0,12	57,92	1,19-eikosadien	0,11
38,77	7-tetradeken	0,25	58,42	1,1-Di(4-metilsikloheksil)do dekan	0,22
39,78	2-bütül-1-deken	0,1	58,8	sikloundekan, (1-metiletil)-	0,17
40,12	5-tetradeken, (Z)-	0,12	59,39	benzosiklodeken, tetradekahidro-	0,51
41	3-tetradeken, (E)-	3,07	59,8	3-eikosen, (E)-	2,28
41,44	nonadekan	1,66	60,1	heneikosan	1,75
41,87	1-nonadeken	0,22	60,5	9-eikosen, (E)-	0,1
43,29	siklopentan, desil-	0,24	61,16	5-eikosen, (E)-	0,15
43,99	siklobütan, 1,1-dimetil-2-oktil-	0,18	61,68	eikosan, 9-sikloheksil-	0,19
45,17	1-oktadeken	2,82	62,06	4-tetradeken, (Z)-	0,15
45,58	oktadekan	1,74	62,63	1,15-hekzadekadien	0,42
46,01	siklopentadekan	0,16	63	9-nonadeken	1,99
47,03	1-pentadesin	0,13	63,31	eikosan	1,77
47,46	siklopentan, heneikosil-	0,21	63,7	sikloheksan, 1,4-didesil-	0,12
47,98	2-metil-E-7-hekzadeken	0,16	64,81	dokosan	0,14
49,13	1-dokosen	2,59	66,08	1-hekzadeken	1,73
49,91	1-eikosen	0,1	66,35	hekzatriakontan	1,7
51,4	sikloheksan, desil-	0,15	68,16	siklotetrakosan	0,26
51,78	siklododekan	0,12	68,68	1-eikosin	0,25
52,38	1-hekzadesin	0,46	69,02	siklodokosan, etil-	1,45
52,87	1-heptadeken	2,55	69,27	pentakosan	1,57
53,23	eikosan	1,83	69,68	siklopentan, undesil-	0,07
53,62	10-heneikosen (c.t)	0,13	71,01	eikosan, 2-sikloheksil-	0,32
54,35	17-pentatriakontan	0,07	74,5	1-trikosen	0,85
54,77	9-eikosin	0,14	74,75	oktakosan	1,03
55,18	1-tridesin	0,28	77,12	siklopentan, (2-hekziloktil)-	0,65
56,41	hekzadeken	2,54	77,35	pentatriakontan	0,79
56,75	hekzadekan	1,84	79,86	nonakosan	0,46

Bilinmeyen (% Alan) : 1,94

Çizelge 4.4’de görüldüğü üzere PE/520 ısıl piroliz deneyinin sıvı ürününün tespit edilen alanca % 98,06 oranında hidrokarbon bileşenler içerdiği belirlenmiştir.

PS1PE1/570’den elde edilen ısılpiroliz sıvı ürününün analiz sonuçları şekil 4.29 ve çizelge 4.5’te sunulmuştur.



Şekil 4.29 PS1PE1/570’den elde edilen ısıl eşpiroliz sıvı ürününün kromatogram

Çizelge 4.5 PS1PE1/570’den elde edilen ısıl eşpiroliz sıvı ürünü içerisindeki bileşenler

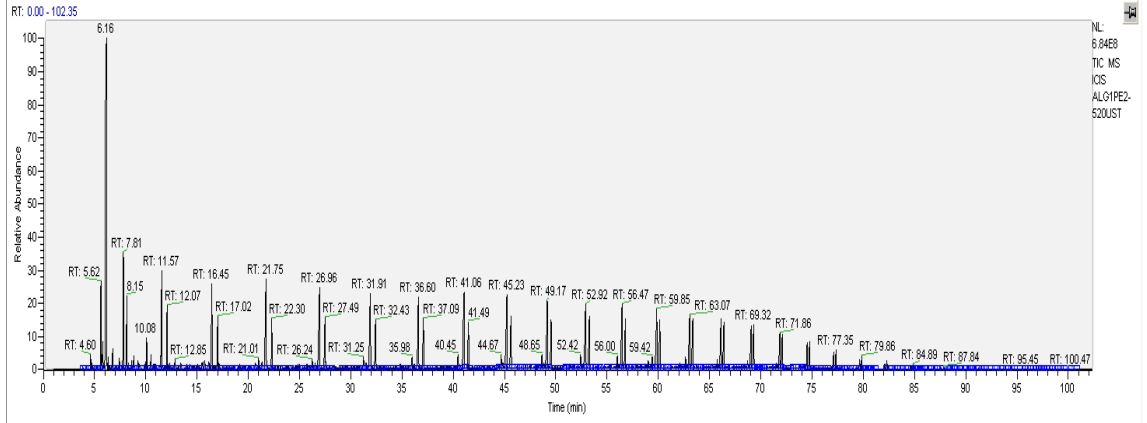
Kalma süresi, dk	Bileşik	Alan, %	Kalma süresi, dk	Bileşik	Alan, %
4,18	1-büten	0,3	11,5	1-okten	1,04
4,59	siklobütan, metil-	0,78	12	oktan	0,51
5,16	siklopenten	0,1	12,83	siklookten	0,21
5,61	1-hekzen	0,94	13,4	sikloheksan, 2-propenil-	0,1
7,06	benzen	0,12	13,99	1-oktin	0,1
7,4	sikloheksan	0,14	14,29	etilbenzen	1,02
7,78	1-hepten	0,89	14,76	sikloheksan, etiliden-	0,2
8,12	hekzan, 3-metil-	0,51	16,16	stiren	28,12
8,8	sikloheksan, metil-	0,14	16,5	1-nonen	0,71
9,3	sikloheksan, 1-metil-	0,23	17,02	nonan	0,27
10,16	benzen, metil-	5,21	17,55	benzen, (1-metiletıl)-	0,1
10,48	sikloheksan, 4-metil	0,21	17,97	sikloundeken(E)	0,06
10,71	3-metilen-sikloheksan	0,16	20,44	alfa-metilstiren	2,25
10,96	sikloundeken(Z)	0,08	21,31	1-deken	0,11

Çizelge 4.5 PS1PE1/570'den elde edilen ısıl eşpiroliz sıvı ürününün içerisindeki bileşenler (devam)

Kalma süresi, dk	Bileşik	Alan, %	Kalma süresi, dk	Bileşik	Alan, %
21,67	siklopropan, 1-heptil-2-metil-	1,2	59,76	3-eikosen, (E)-	1,01
22,25	dekan	0,45	60,05	heneikosan	0,4
24,97	dodekan	0,1	61,13	naftalin, 1-fenil-	0,59
37	pentadekan	0,48	65,33	naftalin, 2-(fenilmetil)-	0,04
51,72	benzen, 1,1'-(1-büteniliden)bis-	0,19	71,52	eikosan, 2-sikloheksil-	0,18
53,39	benzen, 1,1'-siklopropilidenbis-	0,94	71,78	9-trikosen, (Z)-	0,39
55,59	benzen, 1,1'-(3-metil-1-propen-1,3-dil)bis-	0,43	72,02	trikosan	0,39
56,38	benzen, 1,1'-(1-büten-1,4-dil)bis-, (Z)-	0,88	74,49	1-trikosen	0,47
56,68	heksadekan	0,39	77,09	siklopentan, (2-hekzilohtil)-	0,37
57,9	benzen, 1,1'-(1-metil-2-büteniliden)bis-	0,04	77,31	pentatriakontan	0,29
58,47	1,1-Di(4-metilsikloheksil)dodekan	0,11	79,84	nonakosan	0,15
59,39	benzosiklodeken, tetradekahidro-	0,15	Bilinmeyen (% Alan) : 45,75		

Çizelge 4.5'te görüldüğü üzere PS1PE1/570 ısıl piroliz deneyinin sıvı ürününün tespit edilen alanca % 54,25'lik kısmının hidrokarbon ve aromatik (etilbenzen, stiren, alfa metil stiren, benzen ve naftalin türevleri) bileşenler içerdiği belirlenmiştir.

Şekil 4.30'da kromatogramı, çizelge 4.6'da bileşen tanımlaması verilen piroliz sıvı ürününün elde edildiği deney SP1PE2/520 kodlu ısıl eşpirolizdir.



Şekil 4.30 SP1PE2/520'nin elde edilen ısılsı eşpiroliz sıvı ürününün kromatogramı

Çizelge 4.6 SP1PE2/520'deneyinde edilen ısılsı eşpiroliz sıvı ürününün içerisindeki bileşenler

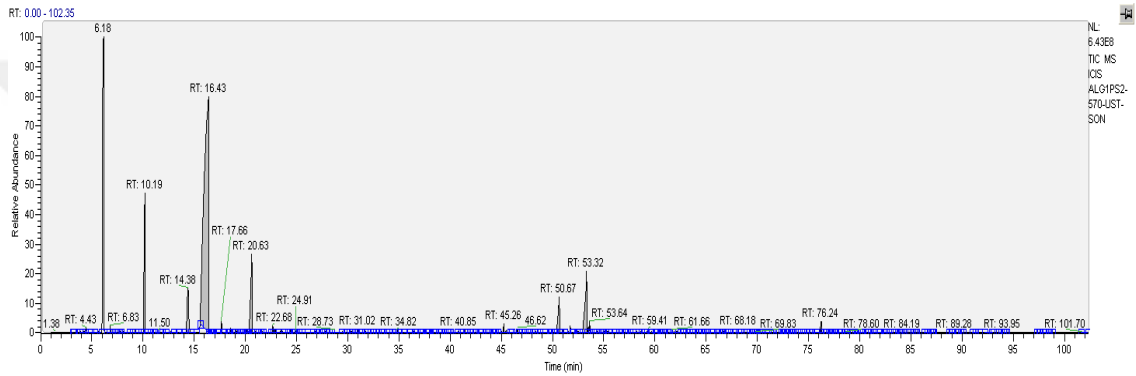
Kalma süresi, dk	Bileşik	Alan, %	Kalma süresi, dk	Bileşik	Alan, %
3,92	oktanal	0,03	22,3	dekan	1,36
4,19	1-büten	0,06	23,13	siklodeken	0,21
4,6	siklobütan, metil-	0,61	23,74	sikloheksan, bütil-	0,11
5,18	siklopenten	0,11	24,4	benzen(2-metilpropil)-	0,22
5,62	1-hekzen	1,82	24,83	dodekan	0,22
6,77	benzen	0,21	25,7	1-okten, 2-metil-	0,12
7,43	sikloheksen	0,19	25,92	1-undesin	0,14
7,81	1-hepten	2,34	26,24	1,10-undekadien	0,23
8,15	hekzan, 3-metil-	1,48	26,51	3-undeken (E)-	0,22
8,83	sikloheksan, metil-	0,27	27,49	undekan	1,61
9,22	pirol	0,41	30,37	naftalin	0,08
10,51	sikloheksen, 4-metil	0,38	31,25	1,11-dodekadien	0,3
10,99	sikloundeken(Z)	0,13	31,5	1-okten, 3,7-dimetil-	0,21
12,85	siklookten	0,4	33,17	pirazin,2-metoksi-3-(2-metilpropil)-	0,08
13,43	sikloheksan, 2-propenil-	0,22	33,47	1-sikloheksilhepten	0,1
14,29	etilbenzen	0,12	34,46	siklododeken	0,22
14,55	o-ksilen	0,2	34,81	sikloheksan, 1-(1,1-dimetiletıl)-4-metil-	0,17
15,75	stiren	0,64	35,35	6-trideken, (Z)-	0,09
17,02	nonan	1,53	35,98	1,13-tetradekadien	0,35
17,53	benzen, (1-metiletıl)-	0,15	36,21	5-trideken, (Z)-	0,15
17,95	sikloundeken(E)	0,13	36,6	1-pentadeken	2,86
18,56	siklopentan, bütil-	0,1	37,09	pentadekan	1,52
19,17	siklopenten, 1-bütil-	0,17	37,78	7-heptadeken.1-kloro-	0,08
20,66	1-hekzen, 2-metil-	0,27	38,39	1-heptadesin	0,13
21,34	1-deken	0,26	38,79	7-tetradeken	0,23

Çizelge 4.6 SP1PE2/520'deneyinde edilen ısırl eşpiroliz sıvı ürününün içerisindeki bileşenler (devam)

Kalma süresi, dk	Bileşik	Alan, %	Kalma süresi, dk	Bileşik	Alan, %
39,79	2-bütül-1-deken	0,1	57,92	1,19-eikosadien	0,16
40,15	5-tetradeken, (Z)-	0,11	58,83	sikloundekan, (1-metiletil)-	0,15
41,06	3-tetradeken, (E)-	3,22	59,42	benzosiklodeken, tetradekahidro-	0,53
41,49	nonadekan	1,55	59,85	3-eikosen, (E)-	2,24
41,9	1-nonadekan	0,2	60,15	heneikosan	1,54
43,31	siklopentan, desilasetik asit, 4-	0,17	60,53	9-eikosen, (E)-	0,11
43,6	metoksi-2-(3-metil-6-okso-hekz-2-enil)-fenilester	0,08	61,71	eikosan, 9-sikloheksil-	0,2
44,01	siklobütan, 1,1-dimetil-2-oktil-	0,2	62,09	4-tetradeken, (Z)-	0,15
45,23	1-oktadeken	2,97	62,66	1,15-hekzadekadien	0,46
45,64	oktadekan	1,78	63,07	9-nonadekan	1,99
46,03	siklopentadekan	0,15	63,36	eikosan	1,52
47,05	1-pentadesin	0,13	63,73	sikloheksan, 1,4-didesil-	0,1
47,48	siklopentan, heneikosil-	0,2	64,93	hekzadekanoik asit 1-(hidroksimetil)-1,2-etandil ester	0,14
48	2-metil-E-7-hekzadeken	0,16	66,13	1-hekzadeken	1,67
49,17	1-dokosen	2,67	66,4	hekzatriakontan	1,44
49,95	1-eikosen	0,17	67,33	hekzadekanamid	0,15
51,42	sikloheksan, desil-	0,15	68,19	siklotetrakosan	0,14
51,8	siklododekan	0,13	68,71	1-eikosen	0,37
52,42	1-hekzadesin	0,53	69,07	siklodokosan, etil-	1,39
52,92	1-heptadeken	2,55	69,32	pentakosan	1,27
53,28	eikosan	1,88	69,69	siklopentan, undesil-	0,06
53,66	10-heneikosen (c.t)	0,09	71,04	eikosan, 2-sikloheksil-	0,27
54,21	dodekan	0,04	74,52	1-trikosen	0,7
55,39	1H-indole 4-(3-metil-2-bütenil)-benzen, 1,1'-(3-metil-1-propen-1,3-dil)bis-	0,27	74,76	oktakosan	0,74
56	metil-1-propen-1,3-dil)bis-	0,61	77,12	siklopentan, (2-heksiloktil)-	0,49
56,47	hekzadeken	2,49	77,35	pentatriakontan	0,48
56,79	hekzadekan	1,55	79,86	nonakosan	0,31
57,18	dodekan, 1-siklopentil-4-(3-siklopentilpropil)-	0,07	Bilinmeyen (% Alan) : 33,77		

Çizelge 4.6’da görüldüğü gibi SP ve AYPE’nin ısıl eşpiroliz sıvı ürününde yüzde alanca ağırlıklı olarak hidrokarbonlardan halkalı/düz zincirli alkan ve alken türevleri, yanı sıra oksijenli bileşiklerden karboksilik asitler, yer yer azotlu bileşiklerden indol, pirol ve pirazin, aromatik bileşiklerden benzen türevleri, stiren, ksilen, etilbenzen, naftalin bileşenleri bulunmaktadır.

Şekil 4.31’de kromatogramı, çizelge 4.7’da bileşen tanımlaması verilen piroliz sıvı ürününün elde edildiği deney SP1PS2/570 kodlu ısıl eşpirolizdir.



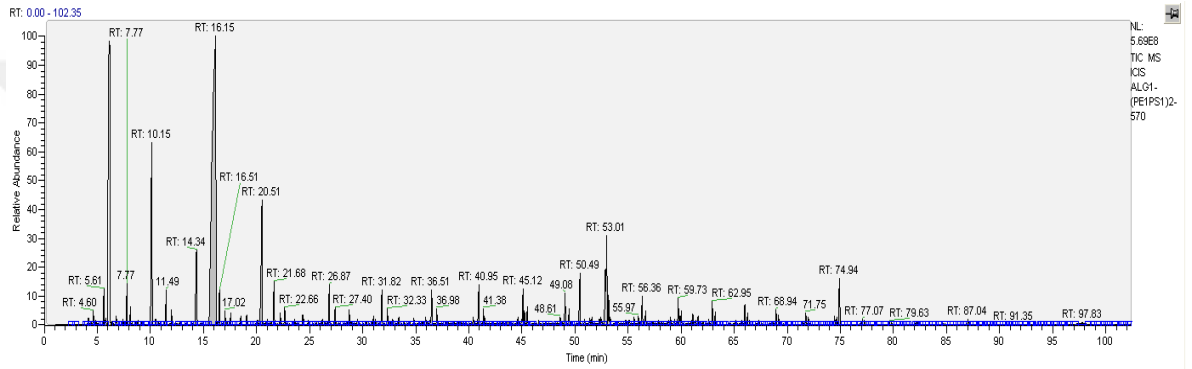
Şekil 4.31 SP1PS2/570’den elde edilen ısıl eşpiroliz sıvı ürününün kromatogramı

Çizelge 4.7 SP1PS2/570’den elde edilen ısıl eşpiroliz sıvı ürününün içerisindeki bileşenler

Kalma süresi, dk	Bileşik	Alan, %	Kalma süresi, dk	Bileşik	Alan, %
6,83	benzen	0,16	30,36	naftalin	0,05
9,26	pirol	0,13	33,04	fenol,2,4,6-trimetil-	0,02
10,19	benzen, metil-	7,16	36,43	heksadekanoik asit	0,07
14,38	etilbenzen	4,05	36,93	oktadekan	0,03
14,83	o-ksilen	0,03	39,04	3-metil-1H-indole	0,03
16,43	stiren	63,88	40,85	nonadekanol	0,06
17,66	benzen, (1-metiletil)-	0,31	45,26	bibenzil	0,5
18,57	benzen, 1-etenil-4-metil-	0,11	53,32	stiren,dimer	6,09
20,63	alfa-metilstiren	6,44	56,27	benzen, 1,1'-(1-büten-1,4-dil)bis-,(Z)-	0,03
22,68	benzen. 2-propenil-	0,2	57,72	benzen, 1,1'-(1-metil-2-bütiniliden)bis-	0,04
24,91	m-cresol	0,1	67,28	heksadekanamid	0,04
Bilinmeyen (% Alan) :10,47					

Çizelge 4.7’de verilen bileşenlerin yüzde alanca yüksek oranda aromatiklerden (benzen ve türevleri, etilbenzen, o-ksilen, stiren ve türevleri, naftalin), yer yer ise azotlu bileşiklerden (pirol, indol, amid) ve oksijenli bileşiklerden (fenol, m-krizol) oluştuğu tespit edilmiştir.

Spirulina ve plastik atıkların belirli oranda karışımının 570 °C’de ısıl eşpiroliz deneyinin analizinin kromatogramı şekil 4.32’de, bileşen tanımlaması ise çizelge 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.32 SP1(PS1PE1)2/570’den elde edilen ısıl eşpiroliz sıvı ürününün kromatogramı

Çizelge 4.8 SP1(PS1PE1)2/570’den elde edilen ısıl eşpiroliz sıvı ürününün içerisindeki bileşenler

Kalma süresi, dk	Bileşik	Alan, %	Kalma süresi, dk	Bileşik	Alan, %
4,12	asetik asit, hidroksi-	0,28	17,02	nonan	0,29
4,6	siklobütan, metil-	0,58	17,56	benzen, (1-metiletil)-	0,26
5,61	1-hekzen	0,83	18,51	siklopentan, bütül-	0,22
6,77	benzen	0,23	20,51	alfa-metilstiren	4,62
7,77	1-hepten	0,71	21,68	siklopropan, 1-heptil-2-metil-	1,09
8,11	hekzan, 3-metil-	0,42	22,23	dekan	0,35
10,15	benzen, metil-	6,33	22,66	benzen. 2-propenil-	0,47
11,49	1-okten	0,83	24,34	siklopenten, 1-pentil-	0,39
12	oktan	0,47	26,87	1-dodeken	1,03
12,84	siklookten	0,18	30,34	naftalin	0,09
14,34	etilbenzen	2,94	31,82	1-tetradeken	0,9
14,73	o-ksilen	0,08	32,33	tridekan	0,35
16,15	stiren	38,94	34,81	sikloheksan, 1-(1,1-dimetiletil)-4-metil-	0,23
16,51	1-nonen	0,62	35,94	1,13-tetradekadien	0,24

Çizelge 4.8 SP1(PS1PE1)2/570'den elde edilen ısıt eşpiroliz sıvı ürününün içerisindeki bileşenler (devam)

Kalma süresi, dk	Bileşik	Alan, %	Kalma süresi, dk	Bileşik	Alan, %
36,98	oktadekan	0,39	56,36	benzen, 1,1'-(1-büten-1,4-dil)bis-, (Z)-	0,78
40,41	nonadekan	0,37	56,66	hekzadekan	0,33
40,95	3-tetradeken, (E)-	0,99	59,37	benzosiklodeken, tetradekahidro-	0,22
41,38	2,5-dimetil nonan	0,52	59,73	3-eikosen, (E)-	0,84
45,12	1-oktadeken	1,34	60,03	heneikosan	0,34
49,08	1-dokosen	0,89	61,1	naftalin, 1-fenil-	0,34
51,39	sikloheksan, desil-	0,25	62,61	1,15-hekzadekadien	0,22
51,6	benzen, 1,1'-(1-büteniliden)bis-	0,19	62,95	9-nonadeken	0,52
52,44	1-hekzadesin	0,44	66,01	1-hekzadeken	0,5
55,57	benzen, 1,1'-(3-metil-1-propen-1,3-dil)bis-	0,24	66,26	pirenzepine, 8-sulfamoyl-	0,24
Bilinmeyen (% Alan) :25,05					

Çizelge 4.8'de görüldüğü gibi SP'nin PS ve AYPE içeren plastik karışımıyla ısıt eşpirolizi sonucu hidrokarbonlar ve aromatik bileşiklerin alanca yüzdeleri artmıştır. oksijenli bileşik olarak taranan bileşiklerden yalnızca asetik asit tespit edilebilmiş olup azotlu bileşik görülememiştir, bu durum oksijenli ve azotlu bileşiklerin pik alanlarının oldukça küçük kaldığı şeklinde yorumlanmıştır.

Çizelge 4.9'de gösterilen dedektör cevap faktörlerinin SP/470, SP/520, SP/570, SP/620, SP1PS2/570, SP1PE2/520, SP1(PS1PE1)2/570 deneylerinden elde edilmiş olan biyo-yağlar içerisinde tespit edilen benzen, o-ksilen, stiren ve naftalinin pik alanlarıyla çarpılmasıyla kütleler elde edilmiş, buradan kütlece yüzdeler hesaplanmıştır. Biyo-yağlardaki diğer bileşenlerin çok çeşitli olması ve ms dedektör cevap faktörlerinin literatürde bulunamaması nedenleriyle bu bileşenlerin kütleleri kütlece yüzde hesabına dahil edilmemiştir.

Çizelge 4.9 Bazı aromatik bileşiklerin gaz kromatografi ms dedektörü kütle cevap faktörleri (<https://solutions.shimadzu.co.jp> 2015a)

Bileşik	Ms dedektör cevap faktörü
Benzen	1,135
o-Ksilen	1,138
Stiren	0,942
Naftalin	1,860

SP'nin ısı piroliz biyo-yağ ürünü içerisindeki bazı aromatik bileşiklerin oluşturduğu grupta bu aromatik bileşenlerin yüzde kütlelerinin sıcaklıkla değişimleri çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10 Spirulina'nın ısı pirolizinde biyo-yağlar içindeki bazı aromatik bileşiklerin sıcaklıkla kütlece yüzde değişimleri

Bileşik	SP/470 (% 21,7 biyo-yağ)	SP/520 (% 37,3 biyo-yağ)	SP/570 (% 36,3 biyo-yağ)	SP/620 (% 33,7 biyo-yağ)
Benzen	6,943	4,375	14,893	5,816
o-Ksilen	46,379	33,746	47,729	38,336
Stiren	33,139	17,318	22,175	24,024
Naftalin	13,540	44,561	15,204	31,824

Çizelge 4.10'daki kütlece yüzde değişimlere bakıldığında benzenin SP'nin biyo-yağ veriminin de maksimum değere en yakın olduğu 570 °C'de diğer bileşikler arasında en yüksek kütlece yüzdeye sahip olduğu görülmektedir. O-ksilen verimi en yüksek yine 570 °C'dedir. Stiren verimi çalışılan en düşük sıcaklık olan 470 °C'de maksimum değerindedir. Naftalin veriminin en yüksek olduğu değer SP'nin ısı pirolizi için çalışılan koşullarda 520 °C olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.11'de değişik kütlece oranda hammadde karışımlarında SP ve PS'nin 570 °C'de ısı pirolizindeki bazı aromatik bileşiklerin hesaplanan yüzde verim değerlerine yer verilmiştir.

Çizelge 4.11 SP ve PS'nin farklı kütlece oranlarıyla ısıl eşpirolizlerinde elde edilen biyo-yağlar içerisindeki bazı aromatik bileşenlerin kütlece yüzde değişimi

Bileşik	SP2PS1/570 (% 48,7 biyo-yağ)	SP1PS1/570 (% 56 biyo-yağ)	SP1PS2/570 (% 67,2 biyo-yağ)
Benzen	0,474	1,129	0,305
o-Ksilen	0,168	0,102	0,05
Stiren	98,747	98,181	99,486
Naftalin	0,612	0,588	0,16

Çizelge 4.11'de görüldüğü üzere SP ve PS'nin çalışılan koşullarda ısıl eşpirolizinde benzen için en uygun oran eş miktarda SP ve PS'nin bulunduğu, o-ksilen içinse karışımda SP'nin fazla olduğu durumdur. Stiren veriminin her üç deneyde de oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Naftalin için söz konusu çizelge incelendiğinde SP miktarının PS'den miktarca fazla olduğu deneylerde daha fazla verim elde edildiği görülmektedir.

Çizelge 4.12'de farklı kütlece oranda hammadde karışımlarında SP ve AYPE'nin 520 °C'de ısıl eşpirolizindeki bazı aromatik bileşiklerin hesaplanan yüzde verim değerlerine yer verilmiştir. Söz konusu çizelge incelendiğinde benzen veriminin kütlece eşit PE ve SP'nin eşpirolizinde elde edildiği görülmektedir. SP miktarının fazla olmasının o-ksilen verimi pozitif etkilediği; stiren için AYPE'nin, naftalininki içinse SP'nin miktarca fazla olmasının verimi yükselttiği sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.12 SP ve AYPE'nin farklı kütlece oranlarıyla ısıl eşpirolizlerinde elde edilen biyo-yağlar içerisindeki bazı aromatik bileşenlerin kütlece yüzde değişimi

Bileşik	SP2PE1/520 (% 29,1 biyo-yağ)	SP1PE1/520 (% 42,4 biyo-yağ)	SP1PE2/520 (% 54,1 biyo-yağ)
Benzen	27,549	31,399	29,745
o-Ksilen	19,177	16,753	16,015
Stiren	41,527	40,805	43,028
Naftalin	11,747	11,044	11,212

Çizelge 4.13 SP ve plastik karışımının farklı kütlece oranlarıyla ısıl eşpirolizlerinde elde edilen biyo-yağlar içerisindeki bazı aromatik bileşenlerin kütlece yüzde değişimi

Bileşik	SP2(PS1PEI)1/570 (% 39,8 biyo-yağ)	SP1(PS1PEI)1/570 (% 46,9 biyo-yağ)	SP1(PS1PEI)2/570 (% 57 biyo-yağ)
Benzen	0,803	0,011	0,693
o-Ksilen	0,542	0,675	0,235
Stiren	98,032	97,614	98,621
Naftalin	0,624	0,598	0,451

Çizelge 4.13'te farklı kütlece oranda hammadde karışımlarında SP ve plastik karışımı (kütlece eşit PS ve AYPE içeren) beslemesinin 570 °C'de ısıl eşpirolizindeki bazı aromatik bileşiklerin hesaplanan yüzde verim değerlerine yer verilmiştir. Buna göre benzen verimi en yüksek SP'nin fazla, o-ksilen verimi plastik karışımı ve SP miktarının eşit, stiren verimi plastik karışımının fazla olduğu durumlarda en yüksek değerlerine ulaşmıştır. Naftalin veriminin ise SP miktarıyla doğru orantılı olarak azaldığı gözlenmiştir.

Çizelge 4.14 SP ve PS hammaddelerinin HZSM5 katalizörü ile farklı kütlece katalizör/besleme oranlarıyla 570 °C sıcaklıkta katalitik eşpirolizlerinde elde edilen biyo-yağlar içerisindeki bazı bileşenlerin kütlece yüzde değişimi

Bileşik	SP1PS2/570/30Z (% 62)	SP1PS2/570/15Z (% 63,5)	SP1PS2/570/10Z (% 56,3)
Benzen	0,296	0,328	0,422
o-Ksilen	0,057	0,079	0,079
Stiren	99,381	99,111	99,019
Naftalin	0,267	0,482	0,481

Çizelge 4.14'de görüldüğü üzere SP ve PS karışımının HZSM5 ile çalışılan koşullarda eşpirolizi sonucu benzen veriminin katalizör miktarıyla doğru orantılı olarak arttığı, stiren veriminin ise katalizör miktarı arttıkça azaldığı görülmektedir. O-ksilen ve naftalin için katalizör miktarının 1 g'dan fazla olmasının verim üzerine etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.15 SP ve PS hammaddelerinin karışımlarının metal yüklü/yüksüz ZSM-5 katalizörleri ile 1/15 kütlece katalizör/besleme oranıyla 570 °C sıcaklıkta eşpirolizleriyle elde edilen biyo-yağların içerisindeki bazı bileşenlerin kütlece yüzde değişimi

Bileşik	SP1PS2/570/15Z (% 63,5 biyo-yağ)	SP1PS2/570/15N (% 56,3 biyo-yağ)	SP1PS2/570/15C (% 55 biyo-yağ)
Benzen	0,328	0,299	0,323
o-Ksilen	0,079	0,064	0,071
Stiren	99,111	99,160	99,139
Naftalin	0,482	0,477	0,467

Çizelge 4.15'e bakıldığında naftalin, benzen ve o-ksilen verimlerinin biyo-yağ verimiyle doğru orantılı olarak en yüksek değerlerini HZSM5 katalizör ile aldıkları görülmektedir. Stiren verimini katalizöre Nikel/Kobalt yüklenmesinin pozitif etkilediği sonucuna ulaşılmıştır.

Çizelge 4.16 SP ve AYPE hammaddelerinin karışımının HZSM5 katalizörü ile farklı kütlece katalizör/besleme oranlarıyla 520 °C sıcaklıkta eşpirolizleriyle elde edilen biyo-yağlar içerisindeki bazı bileşenlerin kütlece yüzde değişimi

Bileşik	SP1PE2/520/30Z (% 43 biyo-yağ)	SP1PE2/520/15Z (% 49,9 biyo-yağ)	SP1PE2/520/10Z (% 51,2 biyo-yağ)
Benzen	22,889	16,799	17,915
o-Ksilen	12,622	14,023	15,836
Stiren	57,349	60,145	55,767
Naftalin	7,140	9,033	10,480

Çizelge 4.16'da SP ve AYPE'nin eşpirolizinde benzen verimine katalizör miktarını arttırmanın negatif etki yaptığı görülmektedir. Naftalin ve o-ksilen içinse katalizör miktarı arttıkça verim artmaktadır. Stiren için en yüksek verim 1 g katalizör kullanıldığında gözlenmiştir.

Çizelge 4.17 SP ve AYPE hammaddelerinin karışımının metal yüklü/yüksüz HZSM5 katalizörleri ile 1/10 kütlece katalizör/besleme oranıyla 520 °C sıcaklıkta eşpirolizlerinde elde edilen biyo-yağlar içerisindeki bileşenlerin kütlece yüzde değişimi

Bileşik	SP1PE2/520/10Z (% 51,2 biyo-yağ)	SP1PE2/520/10N (% 50,4 biyo-yağ)	SP1PE2/520/10C (% 48,9 biyo-yağ)
Benzen	17,915	19,218	18,769
o-Ksilen	15,836	18,554	18,141
Stiren	55,767	53,639	54,607
Naftalin	10,480	8,590	8,484

Çizelge 4.17’de görüldüğü üzere katalizörlere metal (Ni/Co) emdirilmesi benzen ve o-ksilen verimini olumlu etkilerken; stiren ve naftalin verimini SP ve AYPE’nin çalışılan koşullarda katalitik eşpirolizi için olumsuz etkilemiştir.

Çizelge 4.18 SP ve plastik karışımı hammaddelerinin HZSM5 katalizörü ile farklı kütlece katalizör/besleme oranlarıyla 570 °C sıcaklıkta katalitik eşpirolizlerinde elde edilen biyo-yağlar içerisindeki bileşenlerin kütlece yüzde değişimi

Bileşik	SP1(PS1PE1)2/570/30Z (% 55,8 biyo-yağ)	SP1(PS1PE1)2/570/15Z (% 53,2 biyo-yağ)	SP1(PS1PE1)2/570/10Z (% 53,8 biyo-yağ)
Benzen	1,296	1,381	1,286
o-Ksilen	0,615	0,608	0,635
Stiren	97,61	97,105	97,133
Naftalin	0,479	0,907	0,946

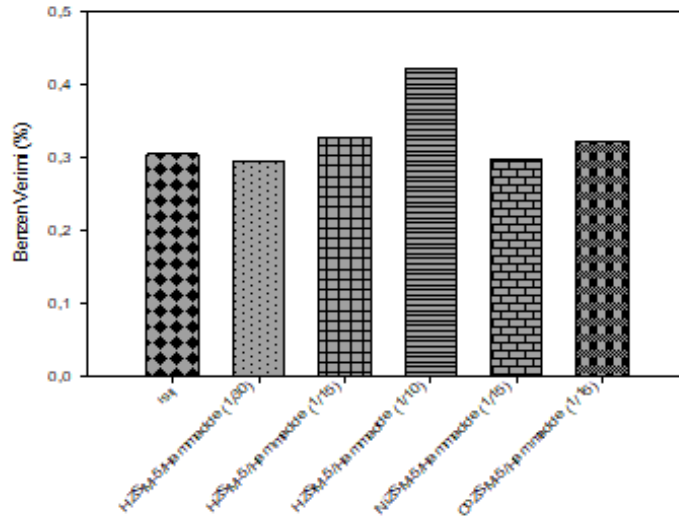
Çizelge 4.18’de görüldüğü üzere naftalin verimi katalizör miktarıyla doğru orantılı olarak artmaktadır. Diğer bileşenlerin kütlece verimlerinde fazla değişim görülmemiştir.

Çizelge 4.19’da görüldüğü üzere katalizöre metal (Ni/Co) yüklemenin benzen ve o-ksilen verimi üzerine etkisi olumsuz; naftalin verimi üzerine etkisi ise olumlu olmuştur. Kobalt yüklü katalizör az da olsa stiren verimini azaltmış, Nikel yüklü katalizör ise arttırmıştır.

Çizelge 4.19 SP ve plastik karışımı hammaddelerinin karışımının metal yüklü/yüksüz HZSM5 katalizörleri ile 1/30 kütlece katalizör/besleme oranıyla 570 °C sıcaklıkta eşpirolizlerinde elde edilen biyo-yağlar içerisindeki bazı bileşenlerin kütlece yüzde değişimi

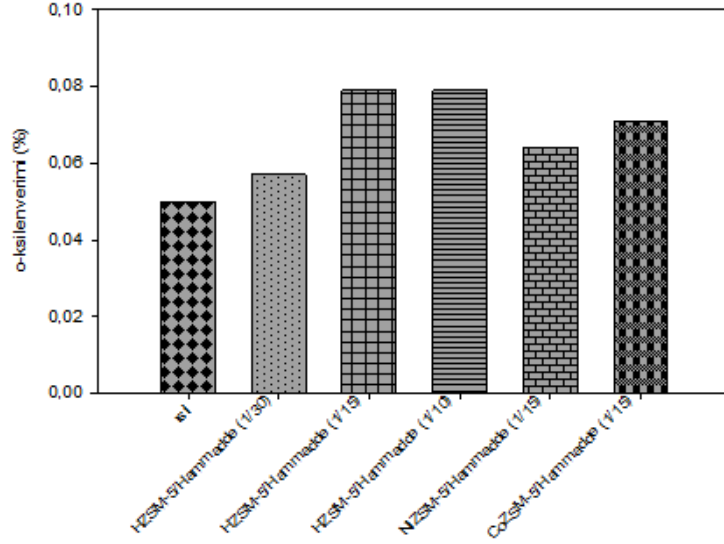
Bileşik	SP1(PS1PE1)2/570/30Z (% 55,8 biyo-yağ)	SP1(PS1PE1)2/570/30N (% 52,6 biyo-yağ)	SP1(PS1PE1)2/570/30C (% 50,3 biyo-yağ)
Benzen	1,296	1,102	0,882
o-Ksilen	0,615	0,495	0,422
Stiren	97,61	97,682	98,044
Naftalin	0,479	0,722	0,652

İlerleyen grafiklerde SP'nin AYPE, PS, AYPE + PS ile yapılmış ısıl/katalitik tüm eşpiroliz deneylerindeki naftalin, stiren benzen ve o-ksilen verimleri kıyaslanarak bu maddelerin biyo-yağlar içerisindeki kütlece yüzdelerini maksimum yapan deney koşulları belirlenmiştir.



Şekil 4.33 570 °C'de SP ve PS'nin katalitik/ısıl eşpiroliz deneyleri sonucu elde edilen biyo-yağ ürünleri içerisindeki benzen verimlerinin karşılaştırılması

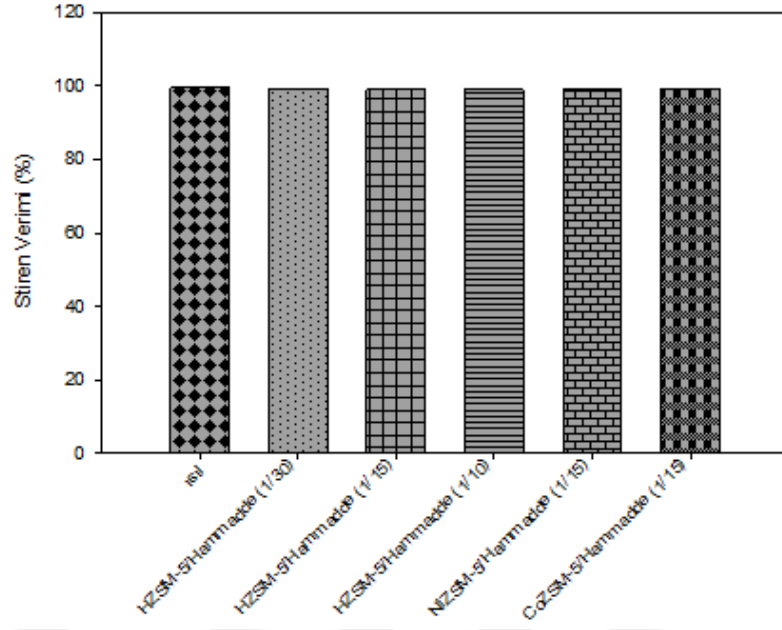
Şekil 4.33'te görüldüğü gibi SP ve PS'nin eşpirolizlerinde biyo-yaglar içerisindeki benzenin veriminin açık ara en yüksek olduğu deney SP1PS2/570/10Z olarak bulunmuştur.



Şekil 4.34 570 °C'de SP ve PS'nin katalitik/ısı eşpiroliz deneyleri sonucu elde edilen biyo-yag ürünleri içerisindeki o-ksilen verimlerinin karşılaştırılması

Şekil 4.34'de görüldüğü gibi SP ve PS'nin eşpirolizlerinde biyo-yaglar içerisindeki o-ksilenin verimi SP1PS2/570/15Z ve SP1PS2/570/10Z deneylerinde söz konusu hammadde karışımının diğer deneylerine göre daha yüksek çıktığı belirlenmiştir. Buradan da daha az katalizör miktarının kullanıldığı SP1PS2/570/15Z deneyinin o-ksilen verimini maksimum yapmak için yeterli olduğu sonucuna varılmıştır.

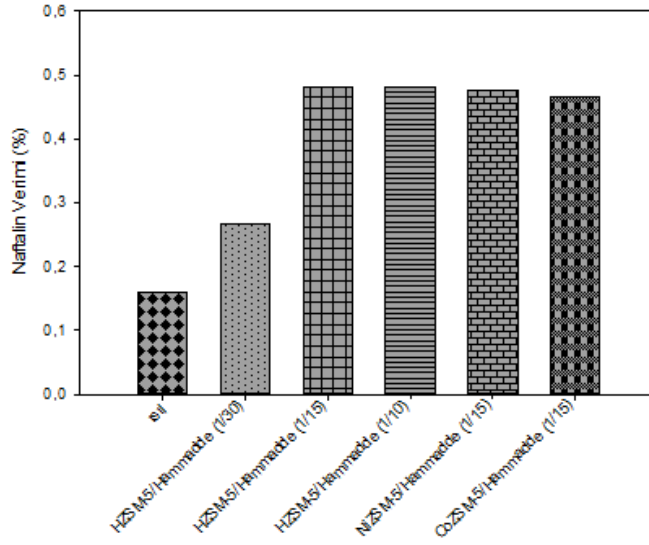
Şekil 4.35'te SP ve PS'nin çalışılan koşullarda eşpiroliziyle elde edilmiş biyo-yagların hepsi içerisinde stiren kütlece yüzdesinin yüksek olduğu, ekonomik açıdan en uygun deneyinse katalizör ve metal tuzu kullanılmamış SP1PS2/570 kodlu ısı eşpiroliz deneyi olduğu düşünülmüştür.



Şekil 4.35 570 °C’de SP ve PS’nin katalitik/ısısal eş-piroliz deneyleri sonucu elde edilen biyo-yağ ürünleri içerisindeki stiren verimlerinin karşılaştırılması

Şekil 4.36’da SP ve PS’nin eşpirolizlerinden elde edilmiş biyo-yağlarda naftalinin diğer aromatik bileşenler (stiren, o-ksilen, benzen) içerisindeki kütlece yüzdelere bakıldığında en yüksek naftalin verimine ulaşmada ekonomik açıdan en uygun deneyin SP1PS2/570/15Z olduğu görülmektedir.

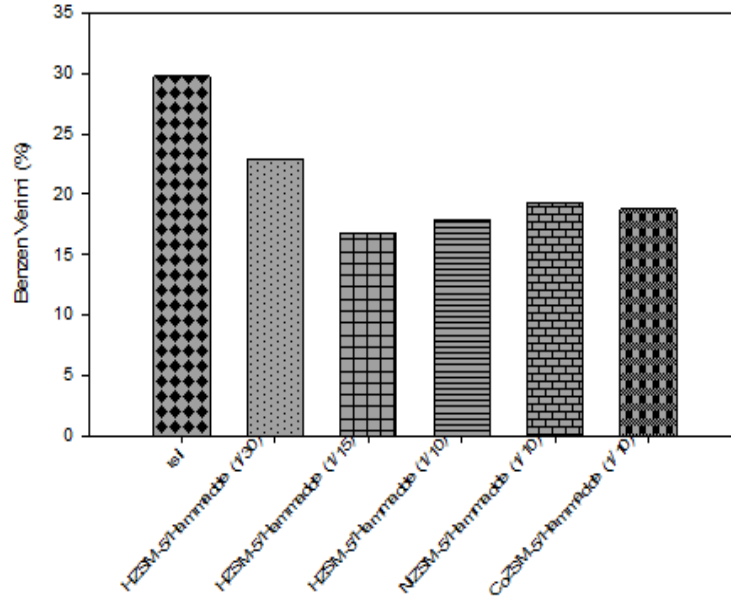
Sonuç olarak SP ve PS hammaddelerinin karışımlarının eşpirolizlerinde zeolit katalizör kullanımının ısısal eşpirolize göre naftalin, benzen ve o-ksilen verimini arttırdığı belirlenmiştir.



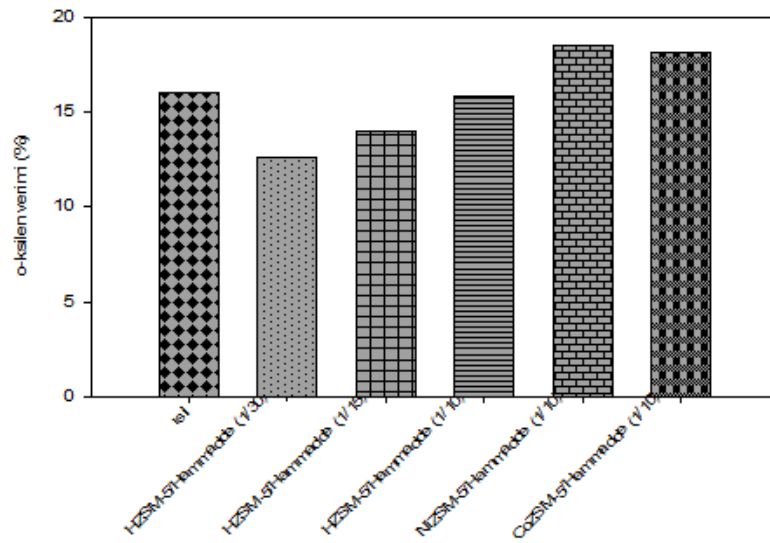
Şekil 4.36 570 °C’de SP ve PS’nin katalitik/ısııl eş-piroliz deneyleri sonucu elde edilen biyo-yag ürünleri içerisindeki naftalin verimlerinin karşılaştırılması

Şekil 4.37’de SP ve AYPE’nin çalışılan deneysel koşullarda eşpirolizlerinden elde edilmiş biyo-yaglar içerisindeki benzen veriminin ısııl deneyde katalitik deneylere göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

Şekil 4.38’de SP ve AYPE’nin eşpirolizi için o-ksilenin kütlece veriminin zeolit katalizör kullanımından olumlu etkilendiği, en yüksek o-ksilen veriminin ise Nikel yüklü ZSM-5 katalizörün kullanıldığı SP1PE2/520/10N deneyi ile elde edildiği görülmektedir.

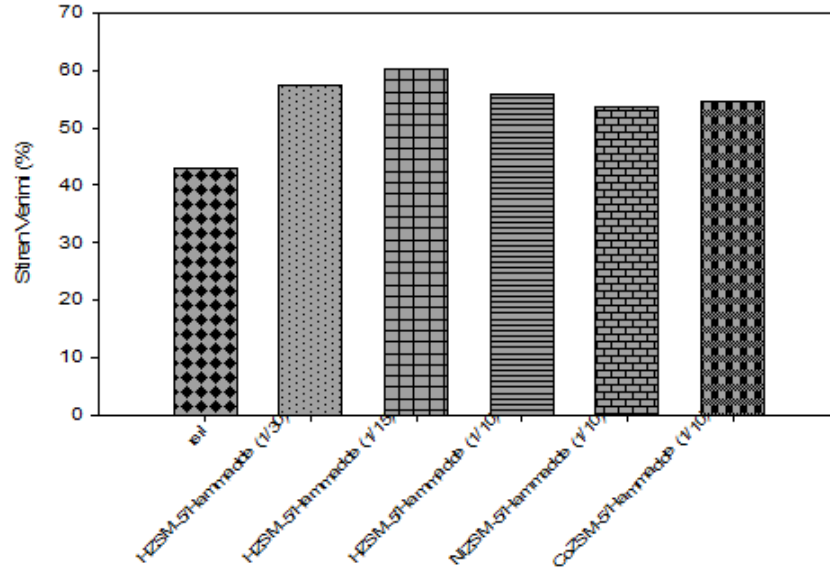


Şekil 4.37 520 °C’de SP ve AYPE’nin katalitik/ısııl eş-piroliz deneyleri sonucu elde edilen biyo-yağ ürünleri içerisindeki benzen verimlerinin karşılaştırılması



Şekil 4.38 520 °C’de SP ve AYPE’nin katalitik/ısııl eş-piroliz deneyleri sonucu elde edilen biyo-yağ ürünleri içerisindeki o-ksijen verimlerinin karşılaştırılması

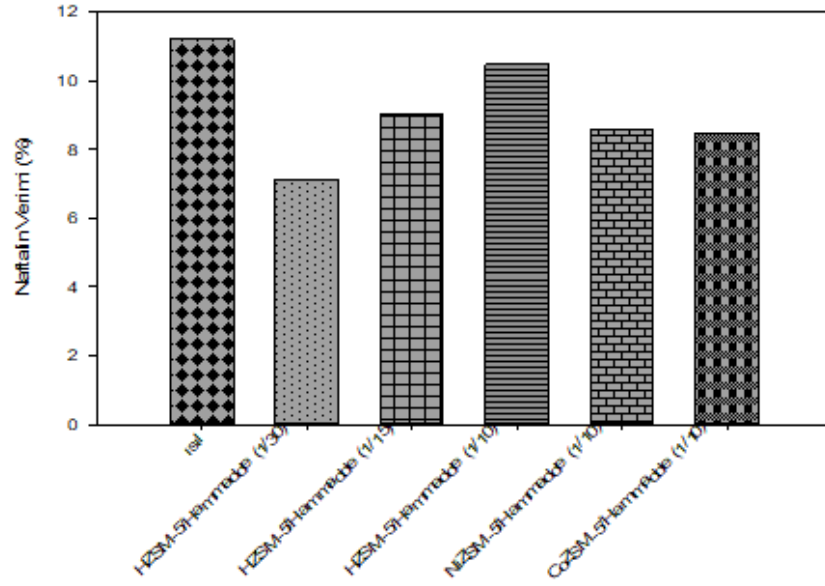
Şekil 4.39’da SP ve AYPE’nin eşpirolizlerinde elde edilmiş biyo-yağlardaki stiren verimleri incelendiğinde en yüksek stiren veriminin 1 gr HZSM5 katalizörün kullanıldığı SP1PE2/520/15Z olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.39 520 °C’de SP ve AYPE’nin katalitik/ısı eş-piroliz deneyleri sonucu elde edilen biyo-yağ ürünleri içerisindeki stiren verimlerinin karşılaştırılması

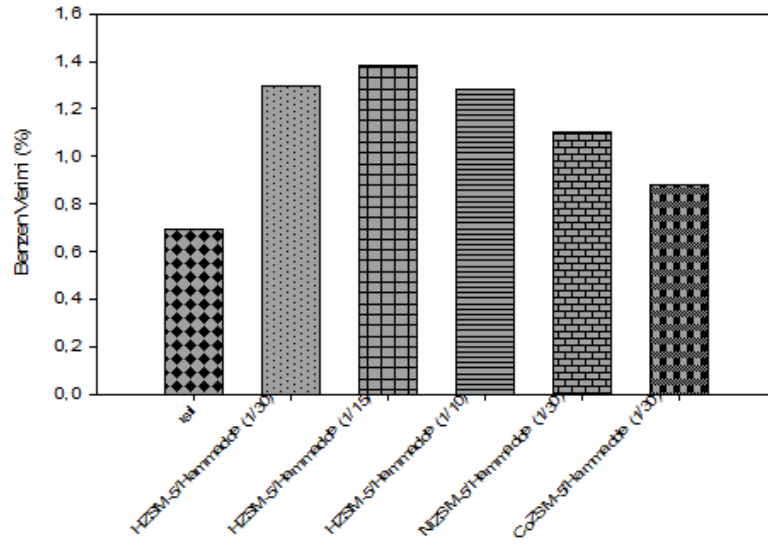
Şekil 4.40’da SP ve AYPE’nin eşpirolizlerinin sıvı ürünlerinde bulunan biyo-yağlar içerisindeki naftalin verimleri kıyaslandığında en yüksek verimin ısı eşpiroliz ile elde edildiği gözlenmektedir.

SP ve AYPE’nin ısı eşpirolizleri sonucu elde edilen biyo-yağlardaki bazı aromatik bileşenlerin (stiren, o-ksilen, benzen, naftalin) kendi aralarında bir karışım oluşturduğu düşünülüp kütlece yüzdelerine bakıldığında katalizör kullanımının o-ksilen ve stiren verimini arttırdığı, naftalin ve benzen verimini ise düşürdüğü sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.40 520 °C’de SP ve AYPE’nin katalitik/ısısal eş-piroliz deneyleri sonucu elde edilen biyo-yag ürünleri içerisindeki naftalin verimlerinin karşılaştırılması

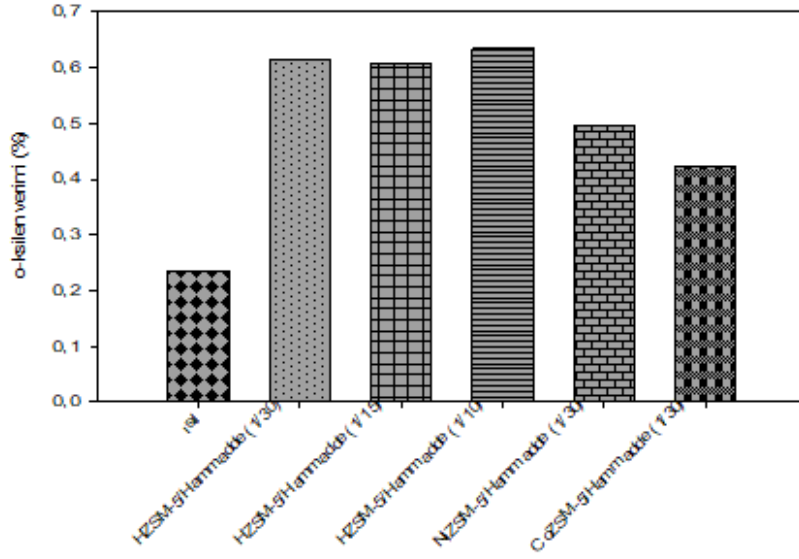
Şekil 4.41’de SP ve kütlece eş oranda AYPE ve PS içeren plastik karışımı beslemesinin eşpiroliz ürünleri olan biyo-yaglardaki benzen verimleri kıyaslanmıştır. Buna göre katalizör kullanımının benzenin biyo-yaglardaki kütlece verimini arttırdığı görülmektedir. Katalizöre metal emdirmenin ısısal pirolize göre verimi arttırdığı ancak yine de metal yüksüz katalizör kullanımının verim açısından daha avantajlı olduğu belirlenmiştir.



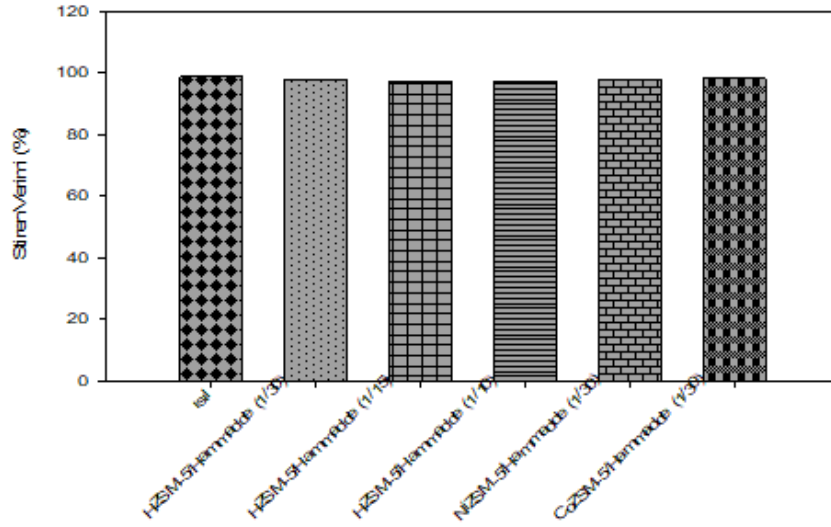
Şekil 4.41 570 °C’de SP ve Plastik karışımı hammaddelerinin beslemesinin katalitik/ısı eşpiroliz deneyleri sonucu elde edilen biyo-yağ ürünleri içerisindeki benzen verimlerinin karşılaştırılması

Şekil 4.42’de SP ve kütlece eş oranda AYPE ve PS içeren plastik karışımı beslemesinin eşpiroliz ürünleri olan biyo-yağlardaki o-ksilen verimleri kıyaslanmıştır. Buna göre en yüksek o-ksilen kütlece yüzdesi miktarca en fazla (1,5 g) HZSM5 katalizörün kullanıldığı SP1(PS1PE1)2/570/10Z kodlu katalitik eşpiroliz deneyi sonucu elde edilmiştir.

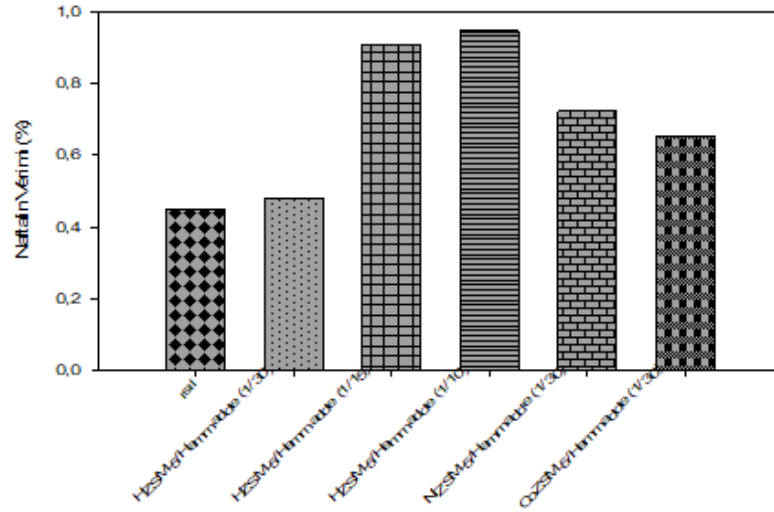
Şekil 4.43’te görüldüğü gibi SP ve kütlece eş oranda AYPE ve PS içeren plastik karışımı beslemesinin eşpiroliz ürünleri olan biyo-yağlardaki stiren verimleri birbirine oldukça yakın bulunmuştur. Dolayısıyla bu hammaddeleri içeren beslemenin eşpirolizi için ısı deneyin tercih edilmesinin ekonomik açıdan daha uygun olacağı düşünülmektedir.



Şekil 4.42 570 °C’de SP ve Plastik karışımı hammaddelerinin beslemesinin katalitik/ısıll eşpiroliz deneyleri sonucu elde edilen biyo-yağ ürünleri içerisindeki o-ksilen verimlerinin karşılaştırılması



Şekil 4.43 570 °C’de SP ve Plastik karışımı hammaddelerinin beslemesinin katalitik/ısıll eşpiroliz deneyleri sonucu elde edilen biyo-yağ ürünleri içerisindeki stiren verimlerinin karşılaştırılması



Şekil 4.44 570 °C’de SP ve Plastik karışımı hammaddelerinin beslemesinin katalitik/ısı eşpiroliz deneyleri sonucu elde edilen biyo-yağ ürünleri içerisindeki naftalin verimlerinin karşılaştırılması

Şekil 4.44’de SP ve kütlece eş oranda AYPE ve PS içeren plastik karışımı beslemesinin eşpiroliz ürünleri olan biyo-yağlardaki naftalin verimleri kıyaslanmıştır. Buna göre en yüksek naftalin verimi SP1(PS1PE1)2/570/30N katalitik eşpiroliz deneyiyle elde edilmiştir.

SP ve plastik karışımı (PS + AYPE) hammaddelerinin beslemesinin eşpirolizleri sonucu elde edilen biyo-yağlardaki bazı aromatik bileşenlerin (stiren, o-ksilen, benzen, naftalin) kendi aralarında bir karışım oluşturduğu düşünülüp kütlece yüzdelerine bakıldığında katalizör kullanımının benzen, o-ksilen ve naftalin verimlerini ısı eşpiroliz deneylerine göre oldukça arttırdığı; stirenin verimini ise çok fazla etkilemediği sonucuna varılmıştır.

4.3.6 Katalizörlerin kok tayini

En yüksek sıvı ürün veriminin elde edilmiş olduğu katalitik eşpiroliz deneylerinde kullanılmış katalizörlere kok tayini yapılmıştır. Sonuçlar çizelge 4.20’de verilmiştir.

Çizelge 4.20 Çeşitli deneylerde kullanılan katalizörlerin yüzdece biriken kok miktarları

Katalizörün kullanıldığı deneyin kodu	m₁ (gr)	m₂ (gr)	Biriken kok miktarı (kütlece %)
SP1PS2/570/15Z	0,522	0,451	13,602
SP1PS2/570/15N	0,510	0,455	10,784
SP1PS2/570/15C	0,566	0,491	13,251
SP1PE2/520/10Z	0,502	0,439	12,550
SP1PE2/520/10N	0,535	0,462	13,645
SP1PE2/520/10C	0,449	0,372	17,149
SP1(PS1PE1)2/570/30Z	0,551	0,479	13,067
SP1(PS1PE1)2/570/30N	0,471	0,387	17,834
SP1(PS1PE1)2/570/30C	0,507	0,408	19,527

Çizelge 4.20 incelendiğinde SP ve PS'nin katalitik eşpiroliz deneylerinde katalizöre metal yüklemenin, özellikle Nikel metali yüklemenin, katalizörde biriken yüzde kok içeriğini azalttığı görülmektedir. Bu beklenen bir sonuçtur; çünkü SP ve PS'nin katalitik eşpirolizi için en yüksek toplam dönüşüm değerine SP1PS2/570/15N deneyi ile ulaşılmıştır. SP ve PE ile SP, PE, PS'nin birarada beslendiği katalitik eşpiroliz deneylerinde ise katalizöre metal yüklemenin kok içeriğini arttırdığı gözlenmiştir. Bu da uygun bir sonuçtur; sıvı ürün veriminin SP ve PE beslemesi için maksimum olduğu SP1PE2/520/10Z; SP, PE, PS beslemesi için maksimum olduğu SP1(PS1PE1)2/570/30Z katalitik eşpiroliz deneylerinde kok içeriğinin, aynı hammaddelerin beslemesinin yapıldığı katalitik eşpiroliz deneylerine göre, minimum olması beklenmektedir. SP'nin plastik atıklarla (PS/AYPE) ZSM-5 katalizör ile eşpirolizlerinde metal yüklü katalizörlerde biriken kok yüzdeleri kıyaslandığında kobalt yüklü ZSM-5 katalizörün, nikel yüklü ZSM-5 katalizöre göre yüzde kütlece daha fazla kok oluşturduğu sonucuna ulaşılmıştır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışması ile literatürde ilk defa plastik atıklarla mikroalglerin katalitik eş-piroliz yöntemi ile kimyasal geri kazanımı araştırılmıştır. Bu doğrultuda; sıcaklık, hammaddelerin birbirlerine kütlece oranı, katalizör/besleme oranı, katalizöre metal yüklemenin etkisi parametrelerinin piroliz sıvı ürünlerinin miktarı ve bileşimi üzerine etkileri incelenmiştir. Sıvı ürünlerin organik fazları olan biyo-yağların içeriğindeki stiren, benzen, o-ksilen ve naftalin bir karışım olarak alınmış ve bileşenlerin kütlece yüzde değişimleri irdelenmiştir. Ayrıca katalizörlerin toz haline BET, SEM, XRF analizleri ile kullanılmış pellet haline kok tayini yapılmıştır.

Deneyleerde kullanılan *Spirulina* türü mikroalgin karakterizasyonu elementel analizle yapılmış olup söz konusu mikroalgin içerisindeki elementlerin (C, H, O, S, N) kütlece yüzdeleri kıyaslandığında karbon ve onu takiben oksijen içeriğinin yüksek olduğu tespit edilmiştir. Sonuçlar Chagas vd. (2016) çalışmasındaki SP'nin elementel analiz sonuçlarına yakındır.

Deneyleerde kullanılan katalizörlerin XRF analizi Si/Al oranının tüm katalizörler için 60-70 aralığında olduğunu ve NiZSM5 ve CoZSM5 katalizörlere teorik olarak yüklenen kütlece % 10 metalin yaklaşık olarak aynı değerde yüklendiğini göstermektedir. SEM analizi katalizörlerin morfolojilerinin metal emdirme sonrası değişmediğini ve literatürle (Shirazi vd. 2008) uyuşan şekilde tanecik şekli ve boyutuna sahip olduğunu göstermektedir. BET analizi ZSM-5 katalizöre metal emdirmenin yüzey alanını ve toplam gözenek hacmini azalttığı görülmektedir. Ortalama gözenek çapına göre tüm katalizörler mezogözeneklidir. Dewajani vd. (2016)'nin araştırması sonuçları desteklemektedir. Katalizörlerin adsorpsiyon izotermeleri mezogözenekli katılarda gözlenen Tip 4'e uymaktadır; histerezis eğrileri ise tekdüze kanal şeklinde dar ağızlı (mürekkep şişesi gibi) gözeneklerden kaynaklı H2 şeklinde gözlenmiştir.

Spirulina'nın ısıl pirolizi için maksimum sıvı (biyo-yağ + sulu faz) verimi (% 53,3) 520 ve 570 °C'da görülmüştür. Bu veri literatürle de uyumludur; Chen vd. (2017) *Spirulina* için en yüksek sıvı ürün verimi eldesinde 500-600 °C arasında çalışmak gerektiğini

savunmuşlardır. *Spirulina*'nın ısırl pirolizi için biyo-yağ verimi yüzde kütlece en yüksek (% 37,3) 520 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. Sonuç literatürle uyumludur. Pan vd. (2010) araştırmalarında *Nannochloropsis* türü mikroalgin yavaş pirolizi sonucu en yüksek biyo-yağ verimini kütlece % 31,1 olarak bulmuşlardır. SP/520'de katı kalıntı verimi, gaz ürün verimi ve toplam dönüşüm değerleri sırasıyla 28,7, 18,0, 71,3 olarak kaydedilmiştir.

SP/520'nin biyo-yağı içindeki bileşenler hidrokarbonlar, oksijenli bileşikler, azotlu bileşikler olarak tespit edilmiştir. Daha özel olarak hidrokarbonlar alkanlar, alkenler, halkalı aromatik olmayan bileşikler ile aromatik bileşikler (benzen, toluen, stiren, ksilen, etilbenzen, naftalin) şeklinde; oksijenli bileşenler alkoller, fenoller, esterler, karboksilik asitler, aldehitler, ketonlar, furanlar; azotlu bileşenler nitril, amid, pirol, pirolidin, indol, piridin, pirazin bileşikleridir.

SP ve PS'nin ısırl eşpirolizi için çalışılan sabit deney koşulları altında (yarı kesikli sistem, 1 saat kalma süresi, 10 °C/dk piroliz fırını ısıtma hızı, toplam 15 g besleme, 25 mL/dk N₂ akış hızı) maksimum sıvı veriminin (% 70,5) SP1PS2/570'de görüldüğü sonucuna varılmıştır. Bu deneyde biyo-yağın toplam ürün (sıvı, katı kalıntı, gaz (gaz + kayıp)) içindeki kütlece yüzdesi 67,2 bulunmuştur. SP'nin ısırl pirolizine göre PS ile SP'nin ısırl eşpirolizinin sıvı ürün verimini yaklaşık % 20, biyo-yağ verimini ise yaklaşık % 30 arttırdığı görülmektedir. SP1PS2/570'de katı kalıntı verimi, gaz ürün verimi ve toplam dönüşüm değerleri sırasıyla 12,4, 17,1, 87,6 olarak kaydedilmiştir.

SP ve PS'nin ısırl eşpirolizinde biyo-yağ içerisindeki bileşenlerin yüzde alanca yüksek oranda aromatiklerden (benzen ve türevleri, etilbenzen, o-ksilen, stiren ve türevleri, naftalin), yer yer ise azotlu bileşiklerden (pirol, indol, amid) ve oksijenli bileşiklerden (fenol, m-krizol) oluştuğu tespit edilmiştir.

SP ve PS karışımının HZSM5 ile katalitik eşpirolizi için en yüksek sıvı ürün (% 73,6) verimine ulaşılan deney SP1PS2/570/15Z olarak belirlenmiştir. Bu deneyde biyo-yağ verimi % 63,5, katı kalıntı verimi % 12,5, gaz ürün verimi % 13,9 ve toplam dönüşüm

değeri % 87,5 olarak kaydedilmiştir. SP ve PS'nin ısıt eşpirolizine göre 1 g HZSM5 katalizör kullanımının sıvı ürün verimini yaklaşık % 3 arttırdığı gözlenmiştir.

SP ve PS karışımının katalitik pirolizinde katalizör olarak HZSM5 yerine NiZSM5 kullanılması durumunda toplam dönüşüm yüzde değeri az miktarda artarak 87,7, katı ve sıvı yüzde verimleri azalarak sırasıyla 12,3 ve 68,2, gaz ürün verimi ise artarak % 19,5 olarak tespit edilmiştir. CoZSM5 katalizörün ise HZSM5 katalizöre göre katı ürün verimi ile gaz ürün verimlerini arttırarak sırasıyla % 14,1 ve % 18,0, sıvı ürün verimi ile toplam dönüşüm yüzde değerlerini ise azaltarak sırasıyla 67,9 ve 85,9 değerlerine getirmiştir. Bu veriler göz önüne alındığında SP1PS2/570'in 1/15 katalizör/besleme oranında eşpirolizi için sıvı ürün yüzde verimini en yüksek değerde veren katalizörün HZSM5, gaz ürün yüzde verimi ile yüzde toplam dönüşüm değerlerini çalışılan koşullarda maksimum yapan katalizörün NiZSM5 olduğu sonucuna varılabilmektedir. Katı kalıntı yüzde veriminin en yüksek olduğu katalizörün ise CoZSM5 olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca katalizöre metal yüklemenin SP ve PS karışımının katalitik eşpirolizi için biyo-yağ verimini düşürdüğü kaydedilmiştir.

SP ve AYPE'nin ısıt eşpirolizi için maksimum sıvı verimine (% 65,8) SP1PE2/520 deneyinde ulaşılmıştır. Bu deneydeki biyo-yağ verimi ise % 54,1 olarak bulunmuştur. SP'nin ısıt pirolizine göre sıvı ve biyo-yağ veriminin arttığı kaydedilmiştir. SP1PE2/520'de katı kalıntı verimi, gaz ürün verimi ve toplam dönüşüm değerleri sırasıyla 9,9, 24,3, 90,1 olarak kaydedilmiştir.

SP ve AYPE'nin ısıt eşpiroliz biyo-yağ ürününde yüzde alanca ağırlıklı olarak hidrokarbonlardan halkalı/düz zincirli alkan ve alken türevleri, yanı sıra oksijenli bileşiklerden karboksilik asitler, yer yer azotlu bileşiklerden indol, pirol ve pirazin, aromatik bileşiklerden benzen türevleri, stiren, ksilen, etilbenzen, naftalin bileşenleri bulunmaktadır.

SP ve AYPE karışımının HZSM5 ile katalitik eşpirolizi için en yüksek sıvı ürün verimine (% 62,7) ulaşılan deney SP1PE2/520/10Z olarak belirlenmiştir. Bu durumda biyo-yağ, gaz ürün, katı verim değerleri ile toplam dönüşüm değeri sırasıyla 51,2, 25,5,

11,8, 88,2 olarak tespit edilmiştir. SP ve AYPE karışımının ısıl eşpirolizine göre 1,5 g HZSM5 katalizör kullanımının katı kalıntı verimini yaklaşık % 2, gaz ürün verimini yaklaşık % 1 arttırdığı kaydedilmiştir.

SP ve AYPE karışımının katalitik pirolizinde katalizör olarak HZSM5 yerine NiZSM5 kullanılması durumunda toplam dönüşüm yüzde değeriazalarak 87,6, katı ve gaz ürün yüzde verimleri aratarak sırasıyla 12,4 ve 29,3, sıvı ürün verimi ise azalarak % 58,3 olarak tespit edilmiştir. CoZSM5 katalizörün ise HZSM5 katalizöre göre katı ürün verimi ile gaz ürün verimlerini arttırarak sırasıyla % 11,9 ve % 28,4, sıvı ürün verimi ile toplam dönüşüm yüzde değerlerini ise azaltarak sırasıyla 59,7 ve 88,1 değerlerine getirmiştir. Bu veriler göz önüne alındığında SP1PE2/520'nin 1/10 katalizör/besleme oranında eş-pirolizi için sıvı ürün yüzde verimini en yüksek değerde veren katalizörün HZSM5, gaz ve katı ürün yüzde verimini çalışılan koşullarda maksimum yapan katalizörün ise NiZSM5 olduğu sonucuna varılabilmektedir. Yüzde toplam dönüşümü en yüksek yapan katalizörün HZSM5 olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca katalizöre metal yüklemenin SP ve AYPE karışımının katalitik eşpirolizi için biyo-yağ verimini düşürdüğü kaydedilmiştir.

SP ve plastik karışımı (kütlece birebir PS ve AYPE içeren) beslemesinin ısıl eşpirolizi için maksimum sıvı verimi (% 66,6) SP1(PS1PE1)2/570 deneyinde görülmüştür. Bu deneydeki biyo-yağ yüzde verimi 57,9 olarak bulunmuştur. Buradan, SP ve PE karışımı beslemesine PS ilavesinin sıvı ve biyo-yağ ürün verimini arttırdığı sonucuna ulaşılmıştır. SP1(PS1PE1)2/570'de katı kalıntı verimi, gaz ürün verimi ve toplam dönüşüm değerleri sırasıyla 11,1, 22,3, 88,9 olarak kaydedilmiştir.

SP'nin PS ve AYPE içeren plastik karışımıyla ısıl eşpirolizi sonucu hidrokarbonlar ve aromatik bileşiklerin alanca yüzdeleri artmıştır. Oksijenli bileşik olarak taranan bileşiklerden yalnızca asetik asit tespit edilebilmiş olup azotlu bileşik görülememiştir, bu durum oksijenli ve azotlu bileşiklerin pik alanlarının oldukça küçük kaldığı şeklinde yorumlanmıştır.

SP ve plastik karışımı (kütlece birebir PS ve AYPE içeren) beslemesinin HZSM5 ile katalitik eşpirolizi için çalışılan deneysel koşullar altında en yüksek sıvı ürün verimine (% 65,5) ulaşılan deney SP1(PS1PE1)2/570/30Z olarak belirlenmiştir. Bu durumda biyo-yağ, gaz ürün, katı verim değerleri ile toplam dönüşüm değeri sırasıyla 55,8, 22,4, 12,1, 87,9 olarak tespit edilmiştir. SP ve plastik karışımının ısı eşpirolizine göre 1 g HZSM5 katalizör kullanımının katı kalıntı verimini % 1 arttırdığı görülmüştür.

SP ve plastik karışımı (kütlece birebir PS ve AYPE içeren) beslemesinin katalitik eşpirolizinde katalizör olarak HZSM5 yerine NiZSM5 kullanılması durumunda toplam dönüşüm yüzde değeri artarak 88,4, katı ve sıvı ürün yüzde verimleri azalarak sırasıyla 11,6 ve 63,4 gaz ürün verimi ise artarak % 25 olarak tespit edilmiştir. CoZSM5 katalizörün ise HZSM5 katalizöre göre katı ürün verimi ile gaz ürün verimlerini arttırarak sırasıyla % 12,5 ve % 26,1, sıvı ürün verimi ile toplam dönüşüm yüzde değerlerini ise azaltarak sırasıyla 61,4 ve 87,5 değerlerine getirmiştir. Bu veriler göz önüne alındığında SP1(PS1PE1)2/570'in1/30 katalizör/hammadde oranında eşpirolizi için sıvı ürün yüzde verimini en yüksek değerde veren katalizörün HZSM5, gaz ve katı ürün yüzde verimini çalışılan koşullarda maksimum yapan katalizörün ise CoZSM5 olduğu sonucuna varılabilmektedir. Yüzde toplam dönüşümü en yüksek yapan katalizörün NiZSM5 olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca katalizöre metal yüklemenin SP ve plastik karışımı (kütlece birebir PS ve AYPE içeren) beslemesinin katalitik eşpirolizi için biyo-yağ verimini düşürdüğü kaydedilmiştir.

Özetlenecek olursa tez kapsamında çalışılan deneysel koşullar altında *Spirulina*'nın plastiklerle (PS/AYPE) metal (Co, Ni) yüklü/yüksüz ZSM-5 katalizörlerle eşpirolizinde verimlerin maksimum olduğu deneyler sıvı ürün için SP1PS2/570/15Z, SP1PE2/520/10Z, SP1(PS1PE1)2/570/30Z; gaz (gaz + kayıp) ürün için SP1PS2/570/15N,SP1PE2/520/10N,SP1(PS1PE1)2/570/30C; toplam dönüşüm için SP1PS2/570/15N,SP1PE2/520/10Z,SP1(PS1PE1)2/570/30N; katı kalıntı için SP1PS2/570/15C, SP1PE2/520/10N, SP1(PS1PE1)2/570/30C; biyo-yağ için SP1PS2/570/15Z,SP1PE2/520/10Z,SP1(PS1PE1)2/570/30Z; sulu faz için SP1PS2/570/15C,SP1PE2/520/10Z,SP1(PS1PE1)2/570/30C olarak bulunmuştur. *Spirulina*'nın plastiklerle katalitik eşpirolizinde sıvı ve biyo-yağ verimini en yüksek

yapan katalizörler metal yüksüz ZSM-5'tir. Campanella ve Harold (2012) mikroalgin metal yüklü/yüksüz ZSM-5 katalizörlerle yaptıkları hızlı piroliz çalışmasında sıvı ürün verimini en yüksek hidrojen formunda ZSM-5 katalizörden elde etmişlerdir.

SP'nin 520 °C'de kütlece % 66,7 AYPE içeren karışımının ısıl eşpirolizi sonucu ürünlerde kütlece verimi % 54,1 olan biyo-yağda stirenin kütlece yüzde bileşimi 43 iken aynı hammadde karışımının aynı sıcaklıkta kütlece 1/10 HZSM5/besleme içeren eşpirolizi sonucu ise kütlece % 51,2 biyo-yağ ürün elde edilmiş olup içeriğindeki stiren % 55,8'dir.

SP'nin 570 °C'de kütlece % 66,7 PS içeren karışımının ısıl ve 1/15 CoZSM5/hammadde ile katalitik eşpirolizi sonucu sırasıyla kütlece % 67,2 ve % 55 biyoyağ ürün elde edilmiş olup içerlerindeki naftalin yüzdeleri sırasıyla % 0,16 ile % 0,47'dir.

SP'nin 570 °C'de kütlece % 33,35 PS ve % 33,35 AYPE içeren karışımının ısıl ve 1/30 NiZSM5/hammadde ile eşpirolizi sonucu biyo-yağ ürünün kütlece verimleri sırasıyla % 57 ve % 52,6 olup söz konusu biyo-yağların benzen, o-ksilen, naftalin kütlece bileşimleri sırasıyla ısıl eş-piroliz için % 0,7, % 0,24, % 0,45; katalitik eşpiroliz için ise % 1,1, % 0,5, % 0,72 olarak elde edilmiştir.

SP ve PS'nin katalitik eşpiroliz deneylerinde katalizöre metal yüklemenin, özellikle nikel metali yüklemenin, katalizörde biriken yüzde kok içeriğini azalttığı görülmektedir. Bu beklenen bir sonuçtur; çünkü SP ve PS'nin katalitik eşpirolizi için en yüksek toplam dönüşüm değerine SP1PS2/570/15N deneyi ile ulaşılmıştır. SP ve PE ile SP, PE, PS'nin birarada beslendiği katalitik eşpiroliz deneylerinde ise katalizöre metal yüklemenin kok içeriğini arttırdığı gözlenmiştir. Bu da uygun bir sonuçtur; sıvı ürün veriminin SP ve PE beslemesi için maksimum olduğu SP1PE2/520/10Z; SP, PE, PS beslemesi için maksimum olduğu SP1(PS1PE1)2/570/30Z katalitik eşpiroliz deneylerinde kok içeriğinin, aynı hammaddelerin beslemesinin yapıldığı katalitik eşpiroliz deneylerine göre, minimum olması beklenmektedir. SP'nin plastik atıklarla (PS/AYPE) ZSM-5 katalizör ile eşpirolizlerinde metal yüklü katalizörlerde biriken kok yüzdeleri

kıyaslandığında kobalt yüklü ZSM-5 katalizörün, nikel yüklü ZSM-5 katalizöre göre yüzde kütlece daha fazla kok oluşturduğu sonucuna ulaşılmıştır.



- Bravo-Suarez J., Kidder M. and Schwartz V. 2013. Novel Materials for Catalysis and Fuels Processing, 343, Washington, DC.
- Burra, K.G. and Gupta, A.K. 2018. Kinetics of synergistic effects in co-pyrolysis of biomass with plastic wastes. *Applied Energy*, 220, 408-418.
- Busca G. 2014. Heterogeneous catalytic materials solid state chemistry, surface chemistry and catalytic behaviour, 463, Polonya.
- Bridgwater, A. V. 1994. Catalysis in thermal biomass conversion. *Applied Catalysis A: General* 116, 5-47.
- Caldeira, V. P., Santos, A. G., Oliveira, D. S., Lima, R. B., Souza, L. D. and Pergher, S.B. 2017. Polyethylene catalytic cracking by thermogravimetric analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 130, 1939-1951.
- Callister W. D. 2007. *Materials Science and Engineering An Introduction*. John Wiley&Sons, Inc., 739 s., New York.
- Carlson, T. R., Tompsett, G. A., Conner, W. C., Huber, G. W. 2009. Aromatic production from catalytic fast pyrolysis of biomass-derived feedstocks. *Topics in Catalysis*, 52, 241.
- Campanella, A., Harold, M. P. 2012. Fast pyrolysis of microalgae in a falling solids reactor: effects of process variables and zeolite catalysts. *Biomass and bioenergy*, 46, 218-232.
- Chagas B.M.E., Dorado C., Serapiglia M.J., Mullen C.A., Boateng A.A., Melo M.A.F. and Ataide C.H., 2016. Catalytic pyrolysis-GC/MS of *Spirulina*: Evaluation of a highly proteinaceous biomass source for production of fuels and chemicals. *Fuel* 179, 124-134.
- Chaiwong K., Kiatsiriroat T., Vorayos N. and Thararax C., 2013. Study of bio-oil and bio-char production from algae by slow pyrolysis. *Biomass and Bioenergy* 56, 600-606.
- Chattopadhyay, J., Pathak, T. S., Srivastava, R. and Singh, A. C. 2016. Catalytic co-pyrolysis of paper biomass and plastic mixtures (HDPE (high density polyethylene), PP (polypropylene) and PET (polyethylene terephthalate)) and product analysis. *Energy*, 103, 513-521.
- Chen C., Ma X. and He Y., 2012. Co-pyrolysis characteristics of microalgae *Chroococcoides* and coal through TGA. *Bioresource Technology* 117, 264-273.
- Chen, W., Yang, H., Chen, Y., Xia, M., Yang, Z., Wang, X. and Chen, H. 2017. Algae pyrolytic poly-generation: Influence of component difference and temperature on products characteristics. *Energy*, 131, 1-12.
- Chen, W., Li, K., Xia, M., Yang, H., Chen, Y., Chen, X. and Chen, H. 2018. Catalytic deoxygenation co-pyrolysis of bamboo wastes and microalgae with biochar catalyst. *Energy*.

- Çelikgöğüs Ç. 2010. Polistiren atıkların ısı-katalitik pirolizi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Das, P. and Tiwari, P. 2018. Valorization of packaging plastic waste by slow pyrolysis. *Resources, Conservation and Recycling*, 128, 69-77.
- De Paula, F. G., De Castro, M. C., Ortega, P. F., Blanco, C., Lavall, R. L. and Santamaría, R. 2018. High value activated carbons from waste polystyrene foams. *Microporous and Mesoporous Materials*, 267, 181-184.
- Dewajani, H., Rochmadi, S. P. and Budiman, A. 2016. Kinetic Study of Catalytic Cracking of Indonesian Nyamplung Oils (*Calophyllum inophyllum*) over ZSM-5 Catalyst. *ARPN J. Eng. Appl. Sci*, 11, 1-5.
- Ding, K., He, A., Zhong, D., Fan, L., Liu, S., Wang, Y. and Ruan, R. 2018. Improving hydrocarbon yield via catalytic fast co-pyrolysis of biomass and plastic over ceria and HZSM-5: an analytical pyrolyzer analysis. *Bioresource technology*.
- Du Z., Hu B., Ma X., Cheng Y., Liu Y., Lin X., Wan Y., Lei H., Chen P. and Ruan R., 2013. Catalytic pyrolysis of microalgae and their three major components: Carbohydrates, proteins, and lipids. *Bioresource Technology* 130, 777-782.
- Duan P., Jin B., Xu Y. and Wang F. 2015. Co-pyrolysis of microalgae and waste rubber tire in supercritical ethanol. *Chemical Engineering Journal* 269, 262-271.
- Fermoso, J., Corbet, T., Ferrara, F., Pettinau, A., Maggio, E. and Sanna, A. 2018. Synergistic effects during the co-pyrolysis and co-gasification of high volatile bituminous coal with microalgae. *Energy Conversion and Management*, 164, 399-409.
- Fivga, A. and Dimitriou, I. 2018. Pyrolysis of plastic waste for production of heavy fuel substitute: A techno-economic assessment. *Energy*, 149, 865-874.
- French, R. and Czernik, S. 2010. Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production. *Fuel Processing Technology*, 91, 25-32.
- Gaurh, P. and Pramanik, H. 2018. A novel approach of solid waste management via aromatization using multiphase catalytic pyrolysis of waste polyethylene. *Waste Management*, 71, 86-96.
- Gayubo, A.G., Aguayo, A.T., Atutxa, A., Prieto, R. and Bilbao, J. 2004. Deactivation of a HZSM-5 zeolite catalyst in the transformation of the aqueous fraction of biomass pyrolysis oil into hydrocarbons. *Energy & fuels*, 18, 1640-1647.
- Güleç F. 2015. Metal yüklü MCM-41 ve beta zeolit katalizörler kullanılarak 2-metilnaftalinden dimetilnaftalinlerin sentezlenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Hassan H., Lim J.K. and Hameed B.H., 2016. Recent progress on biomass co-pyrolysis conversion into high-quality bio-oil. *Bioresource Technology*, 221, 645-655.

- Huber, G. W. and Corma, A. 2007. Synergies between bio-and oil refineries for the production of fuels from biomass. *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 7184-7201.
- Iliopoulou, E. F., Antonakou, E. V., Karakoulia, S. A., Vasalos, I. A., Lappas, A. A. and Triantafyllidis, K. S. 2007. Catalytic conversion of biomass pyrolysis products by mesoporous materials: effect of steam stability and acidity of Al-MCM-41 catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 134, 51-57.
- Jackson, M.A., Compton, D.L. and Boateng, A.A. 2009. Screening heterogeneous catalysts for the pyrolysis of lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85, 226-230.
- Johansson, A.C., Sandström, L., Öhrman, O.G. and Jilvero, H. 2018. Co-pyrolysis of woody biomass and plastic waste in both analytical and pilot scale. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.
- Karaduman, A., Şimşek, E. H., Cicek, B. And Bilgesü, A. Y. 2002. Thermal degradation of polystyrene wastes in various solvents. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 62, 273-280.
- Kılıçkalkan S. 2012. Alçak yoğunluk polietilen plastik atıklar ile önişlemlili linyitlerin eş-pirolizi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Kim, Y. S., Kim, Y. S., Kim and S. H. 2010. Investigation of thermodynamic parameters in the thermal decomposition of plastic waste– waste lube oil compounds. *Environmental science & technology*, 44, 5313-5317.
- Koo, J.K., Kim, S.W. and Seo, Y.H. 1991. Characterization of aromatic hydrocarbon formation from pyrolysis of polyethylene-polystyrene mixtures. *Resources, conservation and recycling*, 5(4), 365-382.
- Kositkanawuth K. 2012. Investigation of the co-pyrolysis between *Sargassum* macroalgae and polystyrene. Doktora Tezi. The University of Texas at Arlington, Arlington.
- Lei, J., Yuan, G., Weerachanchai, P., Lee, S. W., Li, K., Wang, J.Y. and Yang, Y. 2018. Investigation on thermal dechlorination and catalytic pyrolysis in a continuous process for liquid fuel recovery from mixed plastic wastes. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 20, 137-146.
- Liu, Y., Qian, J., Wang, J. 2000. Pyrolysis of polystyrene waste in a fluidized-bed reactor to obtain styrene monomer and gasoline fraction. *Fuel Processing Technology*, 63, 45-55.
- Lorenzetti C., Conti R., Fabbri D. and Yanik J., 2016. A comparative study on the catalytic effect of H-ZSM5 on upgrading of pyrolysis vapors derived from lignocellulosic and proteinaceous biomass. *Fuel*, 166, 446-452.

- Marcilla, A., Beltrán, M. I. and Navarro, R. 2009. Evolution of products during the degradation of polyethylene in a batch reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86, 14-21.
- Mullen, C. A., Dorado, C., Boateng, A. A. 2018. Catalytic co-pyrolysis of switchgrass and polyethylene over HZSM-5: Catalyst deactivation and coke formation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 129, 195-203.
- Onwudili J.A., Insura N., Williams P. T., 2009. Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 86, 293-303.
- Pascault J. , Sautereau H. , Verdu J. , Williams R. J. J. 2002. *Thermosetting Polymers*. Marcel Dekker, Inc., 469 s., New York.
- Pan P. , Hu C. , Yang W. , Li Y. , Dong L. , Zhu L. , Tong D. , Qing R. , Fan Y. , 2010. The direct pyrolysis and catalytic pyrolysis of *Nannochloropsis* sp. Residue for renewable bio-oils. *Bioresource Technology* 101, 4593-4599.
- Samolada, M. C., Papafotica, A., & Vasalos, I. A. 2000. Catalyst evaluation for catalytic biomass pyrolysis. *Energy & Fuels*, 14, 1161-1167.
- Sanchez-Silva, L., López-González, D., Garcia-Minguillan, A. M., Valverde, J. L. 2013. Pyrolysis, combustion and gasification characteristics of *Nannochloropsis gaditana* microalgae. *Bioresourcetchnology*, 130, 321-331.
- Santos, B. P. S., Almeida, D., Maria de Fatima, V. M., Henriques, C. A. 2018.. Petrochemical feedstock from pyrolysis of waste polyethylene and polypropylene using different catalysts. *Fuel*, 215, 515-521.
- Saydam N. 2012. Polimetilakrilat (PMMA) plastik atıkların katalitik pirolizi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Senger S. K. 2013. Polistiren ve poliolenin plastik atıkların eş-pirolizi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Sharuddin S., Abnisa F., Daud W., Aroua M., 2016. A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Conversion and Management* 115, 308–326.
- Sharuddin S., Abnisa F., Daud W., Aroua M., 2018. Pyrolysis of plastic waste for liquid fuel production as prospective energy resource. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 334, 1-8.
- Shirazi, L., Jamshidi, E., & Ghasemi, M. R. 2008. The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 43, 1300-1306.
- Thangalazhy-Gopakumar, S., Adhikari, S., Chattanathan, S.A., Gupta, R.B., 2012. Catalytic pyrolysis of green algae for hydrocarbon production using H+ZSM-5 catalyst. *Bioresource Technology* 118, 150-157.

- Thring, R. W., Katikaneni, S. P., Bakhshi, N. N. 2000. The production of gasoline range hydrocarbons from Alcell® lignin using HZSM-5 catalyst. *Fuel Processing Technology*, 62, 17-30.
- Wang K. , Brown R.C. , 2013. Catalyticpyrolysis of microalgae for production of aromatics and ammonia. *Green Chemistry* 15, 675-681.
- Wang, X., Sheng, L., Yang, X. 2017. Pyrolysis characteristics and pathways of protein, lipid and carbohydrate isolated from microalgae *Nannochloropsis* sp. *Bioresource technology*, 229, 119-125.
- Wang Y. 2013. Microalgae as a third generation biofuel: Production, Usage, Challenges and prospects. Yüksek Lisans Tezi. Uppsala University, Uppsala.
- Wu, X., Wu, Y., Wu, K., Chen, Y., Hu, H., Yang, M. 2015. Study on pyrolytic kinetics and behavior: The co-pyrolysis of microalgae and polypropylene. *Bioresource technology*, 192, 522-528.
- Xiang, Z., Liang, J., Morgan Jr, H. M., Liu, Y., Mao, H., Bu, Q. 2018.. Thermal behavior and kinetic study for co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polyethylene over Cobalt modified ZSM-5 catalyst by thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 247, 804-811.
- Xu, Q., Ma, X., Yu, Z., Cai, Z. 2014. A kinetic study on the effects of alkaline earth and alkali metal compounds for catalytic pyrolysis of microalgae using thermogravimetry. *Applied Thermal Engineering*, 73, 357-361.
- Yu, Z., Dai, M., Huang, M., Fang, S., Xu, J., Lin, Y., Ma, X. 2018. Catalytic characteristics of the fast pyrolysis of microalgae over oil shale: Analytical Py-GC/MS study. *Renewable Energy*, 125, 465-471.
- Zainan, N. H., Srivatsa, S. C., Li, F., & Bhattacharya, S. 2018. Quality of bio-oil from catalytic pyrolysis of microalgae *Chlorella vulgaris*. *Fuel*, 223, 12-19.
- Zhang H. , Nie J. , Xiao R. , Jin B. , Dong C. , Xiao G. , 2014. Catalytic co-pyrolysis of biomass and different plastics (polyethylene, polypropylene, and polystyrene) to improve hydrocarbon yield in a fluidized-bed reactor. *Energy Fuels* 28, 1940-1947.
- Zheng, Y., Tao, L., Yang, X., Huang, Y., Liu, C., Zheng, Z. 2018.. Study of the thermal behavior, kinetics, and product characterization of biomass and low-density polyethylene co-pyrolysis by thermogravimetric analysis and pyrolysis-GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Gamze ÖZÇAKIR

Doğum Yeri : Yenimahalle

Doğum Tarihi : 05.07.1991

Medeni Hali : Bekâr

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Ankara Lisesi (Anadolu) (2009)

Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü (2016)

Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı (Eylül 2016-Aralık 2018)

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi (2018-)

Ulusal Kongre Sunum

Özçakır G. ve Ertunç S., 2015. Kontrol Amaçlı Proses Modelleme Uygulaması, 3. Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi (UKMÖK 3), İstanbul.

Uluslararası Kongre Sunum

Özçakır G. and Karaduman A., 2017. Co-pyrolysis of Microalgae with Plastic Wastes over ZSM-5, International Congress on Chemistry and Materials Science (ANCON 2017), Ankara.

Özçakır G. and Karaduman A., 2018. Obtaining aromatic compounds with co-pyrolysis of microalgae and plastic wastes, 1st International Balkan Chemistry Congress (IBCC-2018), Edirne.