



**ESKİŞEHİR  
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ**



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI  
ÜNİVERSİTESİ  
BİLECİK  
ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**

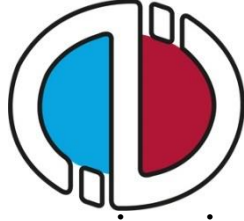
**Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı**

**FARKLI BİYOKÜTLE-ATIK KARIŞIMLARININ TGA  
YÖNTEMİYLE BİRLİKTE PİROLİZİ**

**Ümran İrem TEMİZ  
Yüksek Lisans**

**Tez Danışmanı  
Doç. Dr. Eylem PEHLİVAN**

**BİLECİK, 2020  
Ref. No.: 10323067**



**ESKİŞEHİR  
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ**



**BİLECİK  
ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ**

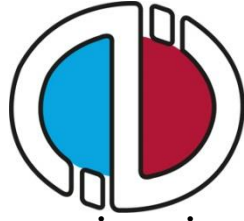
**Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı**

**FARKLI BİYOKÜTLE-ATIK KARIŞIMLARININ TGA  
YÖNTEMİYLE BİRLİKTE PİROLİZİ**

**Ümran İrem TEMİZ  
Yüksek Lisans**

**Tez Danışmanı  
Doç. Dr. Eylem PEHLİVAN**

**BİLECİK, 2020**



**ESKİŞEHİR**  
**ANADOLU UNIVERSITY**



**BİLECİK**  
**SEYH EDEBALI UNIVERSITY**

**Graduate School of Sciences**  
**Department of Chemical Engineering**

**CO-PYROLYSIS OF DIFFERENT BIOMASS AND WASTE  
MIXTURES BY TGA**

**Ümran İrem TEMİZ**  
**Master Thesis**

**Thesis Advisor**  
**Assoc. Prof. Dr. Eylem PEHLİVAN**

**BİLECİK, 2020**

## TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen hocam Doç. Dr. Eylem PEHLİVAN'a

Tezimin deneysel kısımlarını gerçekleştirmem sırasında emeği geçen Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi Kimya Mühendisliği ve Kimya bölümü laboratuvarlarının çalışanlarına

Eğitim hayatım boyunca bana kattıkları bilgi birikimleri için tüm değerli hocalarıma ve çalışmamın her aşamasında bana destek veren arkadaşlarıma

Ve yaşamım boyunca aldığım her kararında maddi ve manevi olarak her zaman yanımda olan anneme, babama ve abime içtenlikle teşekkür ederim.



## BEYANNAME

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kılavuzu'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada, tez içindeki tüm verileri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun olarak sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu Üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmada kullanılmadığını beyan ederim.

.../.../2020

Ümran İrem TEMİZ

## FARKLI BİYOKÜTLE-ATIK KARIŞIMLARININ TGA YÖNTEMİYLE BİRLİKTE PİROLİZİ

### ÖZET

Bu çalışmada, biyokütle hammaddeleri olarak nar posası, kestane kabuğu, yonca sapları ve su kamışı seçilmiş, polivinilklorür (PVC) ve ömrünü tamamlamış lastik (ÖTL) ile belirli oranda (1:1, ağırlıkça) karıştırılarak piroliz işlemine tabi tutulmuştur.

Piroliz işlemi, termogravimetrik analiz (TGA) yöntemiyle oda sıcaklığından 1000°C'ye kadar 10°C/dk ısıtma hızında ve 100 cm<sup>3</sup>/dk azot akışı altında gerçekleştirilmiştir. Piroliz deneyleri tamamlandıktan sonra, TGA'dan elde edilen veriler yardımıyla piroliz işlemine ait kinetik ifadeler türetilmiş, karışımların bozunma sıcaklıkları ve termal davranışları belirlenmiştir.

TGA'da gerçekleştirilen birlikte piroliz işlemi sonrasında aynı hammaddeler sabit yataklı borusal reaktörde sıvı ürün elde etmek amacıyla oda sıcaklığından, 550°C sıcaklığa kadar 100 cm<sup>3</sup>/dk azot atmosferi altında ısıtılarak bozundurulmuşlardır. Piroliz işlemi sonucunda elde edilen ürünler FT-IR, elementel analiz ve GC-MS yöntemleri uygulanarak karakterize edilmiştir.

Yapılan çalışmada, biyokütle ve plastik hammaddelerinin piroliz işlemine tabi tutularak çevreye dost, yakıt ve kimyasallara dönüştürülebileceği belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Biyokütle, Plastik, ÖTL, TGA, Piroliz Kinetiği, Birlikte Piroliz

## CO-PYROLYSIS OF DIFFERENT BIOMASS AND WASTE MIXTURES BY TGA

### ABSTRACT

In this study, pomegranate pomace, chestnut shell, clover stalk and cane were selected as biomass raw materials and pyrolysed by mixing with polyvinylchloride (PVC) and waste tire (WT) in a certain ratio (1:1, weight).

Pyrolysis process was carried out by thermogravimetric analysis (TGA) at a heating rate of 10°C/min from room temperature to 1000°C and under a nitrogen flow of 100 cm<sup>3</sup>/min. After the pyrolysis experiments, kinetic expressions of pyrolysis process were derived by using data obtained from TGA, decomposition temperatures and thermal behavior of the mixtures were also determined.

The same raw materials were decomposed by heating under nitrogen atmosphere with a flow rate of 100 cm<sup>3</sup>/min from room temperature to 550°C in order to obtain liquid product in a fixed bed tubular reactor. The products obtained as a result of pyrolysis process were characterized by FT-IR, elemental analysis and GC-MS methods.

In the study, it is determined that biomass and plastic raw materials can be converted to environmentally friendly, fuel and chemicals by pyrolysis process.

**Keywords:** Biomass, Plastic, Waste Tire, TGA, Pyrolysis Kinetics, Co-Pyrolysis.

## İÇİNDEKİLER

Sayfa No

|   |             |
|---|-------------|
| <b>TEŞEKKÜR</b> .....                                 |             |
| <b>BEYANNAME</b> .....                                |             |
| <b>ÖZET</b> .....                                     | <b>I</b>    |
| <b>ABSTRACT</b> .....                                 | <b>II</b>   |
| <b>İÇİNDEKİLER</b> .....                              | <b>III</b>  |
| <b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....                          | <b>VI</b>   |
| <b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....                        | <b>VIII</b> |
| <b>SİMGELER VE KISALTMALAR</b> .....                  | <b>IX</b>   |
| <b>1.GİRİŞ</b> .....                                  | <b>1</b>    |
| <b>2.ENERJİ</b> .....                                 | <b>3</b>    |
| 2.1.Geleneksel Enerji Kaynakları .....                | 4           |
| 2.1.1. Kömür .....                                    | 4           |
| 2.1.2. Petrol .....                                   | 5           |
| 2.1.3. Doğal gaz.....                                 | 5           |
| 2.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları.....             | 6           |
| 2.2.1. Güneş enerjisi .....                           | 6           |
| 2.2.2. Rüzgâr enerjisi .....                          | 6           |
| 2.2.3. Hidroelektrik enerjisi .....                   | 7           |
| 2.2.4. Jeotermal enerji .....                         | 7           |
| 2.2.5. Biyokütle enerjisi .....                       | 8           |
| 2.2.6. Hidrojen enerjisi .....                        | 10          |
| 2.2.7. Dalga enerjisi .....                           | 11          |
| <b>3. BİYOKÜTLE</b> .....                             | <b>13</b>   |
| 3.1. Biyokütlenin Kimyasal Yapısı ve Bileşenleri..... | 13          |
| 3.1.1. Selüloz .....                                  | 13          |
| 3.1.2. Hemiselüloz .....                              | 14          |
| 3.1.3. Lignin.....                                    | 14          |
| 3.1.4. Diğer elementler .....                         | 14          |
| 3.2. Biyokütle Dönüşüm Süreçleri.....                 | 15          |
| 3.2.1. Gazlaştırma .....                              | 15          |
| 3.2.2. Sıvılaştırma .....                             | 16          |
| 3.2.3. Yanma.....                                     | 16          |



|  |           |
|--|-----------|
| 3.2.4. Piroliz.....  | 17        |
| 3.3. Çalışmada Kullanılan Biyoküteller Hakkında Genel Bilgiler ..... | 19        |
| 3.3.1. Kamış ( <i>Phramites australis</i> ).....                     | 19        |
| 3.3.2. Yonca ( <i>Medicago sativa L.</i> ).....                      | 20        |
| 3.3.3. Nar ( <i>Punica Granatum L.</i> ).....                        | 21        |
| 3.3.4. Kestane ( <i>Castanea sativa Mill</i> ) .....                 | 24        |
| <b>4.POLİMERLER .....</b>  | <b>26</b> |
| 4.1. Polivinil klorür (PVC).....                                     | 26        |
| 4.2. Ömrünü Tamamlamış Lastik (ÖTL) .....                            | 28        |
| <b>5. PİROLİZ.....</b>   | <b>33</b> |
| 5.1. Piroliz Yöntemleri .....  | 33        |
| 5.1.1. Hızlı piroliz .....   | 33        |
| 5.1.2. Ani piroliz .....   | 33        |
| 5.1.3. Yavaş piroliz .....   | 33        |
| 5.2. Pirolizden Elde Edilen Ürünler.....                             | 33        |
| 5.2.1. Katı ürün.....  | 34        |
| 5.2.2. Sıvı ürün .....   | 34        |
| 5.2.3. Gaz ürün .....  | 34        |
| 5.3. Piroliz Kinetiği.....   | 34        |
| 5.3.1. Hız denklemleri .....   | 35        |
| <b>6. TERMAL ANALİZ YÖNTEMLERİ.....</b>                              | <b>38</b> |
| 6.1. Termogravimetrik Analiz Metotları (TG) .....                    | 40        |
| 6.2. Diferensiyel Termal Analiz (DTA) .....                          | 40        |
| 6.2.1. Diferensiyel Termal Analiz Cihazı .....                       | 40        |
| <b>7. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI .....</b>                                | <b>42</b> |
| <b>8.DENEYSSEL ÇALIŞMALAR.....</b>                                   | <b>48</b> |
| 8.1. Hammaddeye Uygulanan Analizler .....                            | 48        |
| 8.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi .....                          | 48        |
| 8.1.2. Yiğın yoğunluk tayini.....                                    | 48        |
| 8.1.3. Nem miktar tayini .....                                       | 49        |
| 8.1.4. Kül miktar tayini .....                                       | 49        |
| 8.1.5. Uçucu madde miktar tayini.....                                | 49        |
| 8.1.6. Yağ miktar tayini.....  | 50        |
| 8.1.7. Ekstraktif miktar tayini.....                                 | 50        |
| 8.1.8. Hemiselüloz miktar tayini.....                                | 50        |

|  |              |
|--|--------------|
| 8.1.9. Lignin miktar tayini .....                                      | 50           |
| 8.2. Hammaddelerin Sabit Yataklı Reaktörde Birlikte Pirolizi.....      | 51           |
| 8.3. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu .....                   | 52           |
| <b>9.DENEYSEL ÇALIŞMALAR DAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR .....</b>            | <b>53</b>    |
| 9.1. Hammaddelerin Özellikleri .....                                   | 53           |
| 9.2. Hammaddelerin FT-IR Spektrumları .....                            | 55           |
| 9.3. Hammaddelerin Termogravimetrik Analizde Isıl Bozundurulması ..... | 57           |
| 9.4. Karışımların Termogravimetrik Analizde Isıl Bozundurulması.....   | 62           |
| 9.5. Hammaddelerin Pirolizi.....                                       | 67           |
| 9.6. Karışımların Sabit Yataklı Reaktörde Birlikte Pirolizi.....       | 69           |
| 9.7. Kinetik Analiz.....   | 71           |
| 9.8. Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu .....                             | 76           |
| 9.8.1. Sıvı ürünlerin FT-IR sonuçları .....                            | 76           |
| 9.9. Sıvı Ürünlerin Elementel Analiz Sonuçları.....                    | 80           |
| 9.10. Sıvı Ürünlerin GC-MS Sonuçları.....                              | 81           |
| <b>10. SONUÇLAR .....</b>  | <b>88</b>    |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>   | <b>93</b>    |
| <b>EKLER.....</b>  | <b>105</b>   |
| <b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>   | <b>.....</b> |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|  | Sayfa No |
|--|----------|
| Şekil 3.1. Biyokütlenin yapısı.....  | 13       |
| Şekil 3.2. Selülozun yapısal formülü. ....   | 13       |
| Şekil 3.3. Biyokütle Çevrimleri. ....  | 15       |
| Şekil 3.4. Kamışın tarla görüntüsü ve kurutulup, öğütüldükten sonraki fiziksel hali<br>.....                     | 20       |
| Şekil 3.5. Yoncanın tarla görüntüsü ve kurutulup, öğütüldükten sonraki fiziksel hali<br>.....                    | 21       |
| Şekil 3.6. Narın görüntüsü ve kurutulup, öğütüldükten sonraki fiziksel hali. ....                                | 22       |
| Şekil 3.7. Kestanenin görüntüsü ve kurutulup, öğütüldükten sonraki fiziksel hali. ..                             | 24       |
| Şekil 3.8. Dünyadaki kestane üretimi. ....   | 25       |
| Şekil 4.1. Polimerlerin fiziksel özelliklerine göre sınıflandırılması. ....                                      | 26       |
| Şekil 4.2. PVC ve parçalandıktan sonraki fiziksel hali. ....   | 27       |
| Şekil 4.3. ÖTL ve parçalandıktan sonraki fiziksel hali. ....   | 29       |
| Şekil 5.1. Kinetik Denklemler İçeren Modeller. ....  | 35       |
| Şekil 6.1. TGA ve DTG eğrileri.....  | 38       |
| Şekil 6.2. Diferensiyel termal analiz cihazında numune, referans hücre hücreleri ve sıcaklık ölçme çiftleri..... | 41       |
| Şekil 8.1. Piroлиз deney düzeneği.....   | 51       |
| Şekil 9.1. Hammaddelere ait FT-IR spektrumları. ....   | 56       |
| Şekil 9.2. KM'nin TG eğrileri.....   | 59       |
| Şekil 9.3. KS'nin TG eğrileri. ....  | 59       |
| Şekil 9.4. NR'nin TG eğrileri.....   | 60       |
| Şekil 9.5. YN'nin TG eğrileri. ....  | 60       |
| Şekil 9.6. ÖTL'nin TG eğrileri. ....   | 61       |
| Şekil 9.7. PVC'nin TG eğrileri. ....   | 61       |
| Şekil 9.8. KS -ÖTL karışımının TG eğrileri. ....   | 63       |
| Şekil 9.9. NR -ÖTL karışımının TG eğrileri.....  | 63       |
| Şekil 9.10. YN-ÖTL karışımının TG eğrileri. ....   | 64       |
| Şekil 9.11. KM-ÖTL karışımının TG eğrileri. ....   | 64       |
| Şekil 9.12. KM-PVC karışımının TG eğrileri. ....   | 65       |
| Şekil 9.13. KS-PVC karışımının TG eğrileri. ....   | 65       |
| Şekil 9.14. NR-PVC karışımının TG eğrileri.....  | 66       |
| Şekil 9.15. YN-PVC karışımının TG eğrileri. ....   | 66       |
| Şekil 9.16. Biyokütlelerin piroliz verimleri. ....   | 69       |

|                    |   |           |
|--------------------|---|-----------|
| <b>Şekil 9.17.</b> | Karışımların birlikte piroliz verimleri.....                                  | <b>71</b> |
| <b>Şekil 9.18.</b> | Biyokütle/Plastik birlikte pirolizden sonra sıvı ürün için sinerjik etkiler.. | <b>71</b> |
| <b>Şekil 9.19.</b> | Hammaddelerin sıvı ürünlerine ait FT-IR spektrumları. ....                    | <b>76</b> |
| <b>Şekil 9.20.</b> | Biyokütle-ÖTL karışımlarının sıvı ürünlerine ait FT-IR spektrumları.....      | <b>78</b> |
| <b>Şekil 9.21.</b> | Biyokütle-PVC karışımlarının sıvı ürünlerine ait FT-IR spektrumları.....      | <b>79</b> |
| <b>Şekil 9.22.</b> | Nar posasının pirolizinden edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı. ....          | <b>82</b> |
| <b>Şekil 9.23.</b> | Kestane kabuğunun pirolizinden edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı. ..        | <b>82</b> |
| <b>Şekil 9.24.</b> | Yonca saplarının pirolizinden edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı. ....       | <b>83</b> |
| <b>Şekil 9.25.</b> | Su kamışının pirolizinden edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı. ....           | <b>83</b> |
| <b>Şekil 9.26.</b> | PVC'nin pirolizinden edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı.....                 | <b>83</b> |
| <b>Şekil 9.27.</b> | ÖTL'nin pirolizinden edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı.....                 | <b>84</b> |
| <b>Şekil 9.28.</b> | ÖTL-Narın pirolizinden edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı.....               | <b>84</b> |
| <b>Şekil 9.29.</b> | ÖTL-Kestanenin pirolizinden edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı. ....         | <b>84</b> |
| <b>Şekil 9.30.</b> | ÖTL- Su kamışı pirolizinden edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı. ....         | <b>85</b> |
| <b>Şekil 9.31.</b> | ÖTL-yonca sapları pirolizinden edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı.....       | <b>85</b> |
| <b>Şekil 9.32.</b> | PVC- Su kamışı pirolizinden edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı. ....         | <b>85</b> |
| <b>Şekil 9.33.</b> | PVC-kestane kabukları pirolizinden edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı        | <b>86</b> |
| <b>Şekil 9.34.</b> | PVC-Nar posası pirolizinden edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı.....          | <b>86</b> |
| <b>Şekil 9.35.</b> | PVC-Yonca sapları pirolizinden edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı....        | <b>86</b> |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|  | Sayfa No |
|--|----------|
| <b>Çizelge 3.1.</b> Nar çekirdeğinin kimyasal bileşimi.....  | 22       |
| <b>Çizelge 3.2.</b> Türkiye’de 2010 yılı meyve üretimi ve potansiyel posa miktarı.....                 | 23       |
| <b>Çizelge 3.3.</b> Nar bileşenlerinin içeriği. ....   | 23       |
| <b>Çizelge 4.1.</b> Polivinil klorürün kimyasal yapısı ve bazı fiziksel özellikleri. ....              | 27       |
| <b>Çizelge 4.2.</b> Kauçuk bileşimi. ....  | 30       |
| <b>Çizelge 8.1.</b> Sıvı ürünlere uygulanan analizler ve kullanılan cihazlar. ....                     | 52       |
| <b>Çizelge 9.1.</b> Biyokütlelerin Ortalama Partikül Boyutları (mm). ....                              | 53       |
| <b>Çizelge 9.2.</b> Biyokütle hammaddelerin ön analiz sonuçları ve bileşenleri, ağırlıkça(%).<br>..... | 54       |
| <b>Çizelge 9.3.</b> Atık PVC ve ÖTL’nin ön analiz sonuçları, ağırlıkça (%). ....                       | 55       |
| <b>Çizelge 9.4.</b> Hammaddelerin (biyokütle, Atık PVC ve ÖTL) elementel analiz sonuçları.....         | 55       |
| <b>Çizelge 9.5.</b> Hammaddelere ait FT-IR sonuçları. ....   | 57       |
| <b>Çizelge 9.6.</b> Hammaddelere ait aktif piroliz bölgesinin karakteristik özellikleri. ....          | 62       |
| <b>Çizelge 9.7.</b> Karışımlara ait aktif piroliz bölgesinin karakteristik özellikleri.....            | 67       |
| <b>Çizelge 9.8.</b> Hammaddelerin piroliz verimlerinin sonuçları. ....                                 | 68       |
| <b>Çizelge 9.9.</b> Biyokütle-ÖTL karışımlarının birlikte piroliz verimlerinin sonuçları. ...          | 70       |
| <b>Çizelge 9.10.</b> Biyokütle-PVC karışımlarının birlikte piroliz verimlerinin sonuçları. ...         | 70       |
| <b>Çizelge 9.11.</b> Hammaddelerin pirolizinden elde edilen kinetik parametreler. ....                 | 75       |
| <b>Çizelge 9.12.</b> Hammaddelerin sıvı ürünlerine ait FT-IR sonuçları. ....                           | 77       |
| <b>Çizelge 9.13.</b> Biyokütle-ÖTL karışımlarının sıvı ürünlerine ait FT-IR sonuçları.....             | 79       |
| <b>Çizelge 9.14.</b> Biyokütle-PVC karışımlarının sıvı ürünlerine ait FT-IR sonuçları.....             | 80       |
| <b>Çizelge 9.15.</b> Biyokütlenin sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları.....                       | 81       |
| <b>Çizelge 9.16.</b> ÖTL-Biyokütle karışımlarının sıvı ürünlerinin elementel analiz sonuçları.....     | 81       |
| <b>Çizelge 9.17.</b> PVC-Biyokütle karışımlarının sıvı ürünlerinin elementel analiz sonuçları.....     | 81       |
| <b>Çizelge 9.18.</b> Piroliz sıvı ürünlerinin sınıflandırılması.....                                   | 87       |

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**

|       |   |
|-------|---|
| A     | : Frekans faktörü   |
| DTG   | : Diferansiyel Termogravimetri                            |
| Ea    | : Aktivasyon Enerjisi                                     |
| FT-IR | : Fourier transform infrared spektrometresi               |
| ÖTL   | : Ömrünü tamamlamış lastik                                |
| PVC   | : Polivinil klorür  |
| R     | : Gaz sabiti ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) |
| TG    | : Termogravimetri   |
| TGA   | : Termogravimetrik Analiz                                 |

## 1.GİRİŞ

Mevcut küresel enerji arzı büyük ölçüde sınırlı rezervlere sahip fosil yakıtlara dayanmaktadır. Büyüyen dünya nüfusu, kişi başına düşen enerji tüketimi ve küresel ısınmanın sonuçları göz önüne alındığında, uzun vadeli alternatif enerji kaynaklarının gerekliliği açıktır. Dünyamızda enerji ihtiyacı her yıl yaklaşık %4-5 oranında artmaktadır. Dünya enerji ihtiyacının %90'ını kömür, petrol ve doğal gazdan karşılamaktadır ancak rezervlerin kısa süre içinde tükeneceği ön görülmektedir. Enerji ihtiyacı miktarına bakıldığında, farklı doğal kaynaklar kullanılacak yeni teknolojiler geliştirilmektedir. (Jahirul vd., 2012; Meteoğlu, 2006; Parlak, 2014).

Güneş, rüzgâr, jeotermal, biyokütle, hidrojen, dalga enerjisi temiz, ekonomik ve çevre dostu yenilenebilir enerji kaynaklarıdır. Dünya toplam enerji tüketiminde biyokütle enerjisinin payı %14'tür. Son on yılda, dünya genelinde biyokütle kullanımı yaygınlaşmış ve hızlı bir artış göstermiştir. Biyokütle enerjisi özellikle çevre üzerindeki olumsuz etkileri azaltması yönüyle fosil yakıtlara alternatif olarak gösterilmektedir ve yıllık küresel enerji tüketiminde %10'luk bir payla yenilenebilir enerji kaynaklarına en büyük katkıyı sağlayan enerji türüdür. Ülkemizde üretilen biyokütle kaynaklarının yıllık toplam miktarı 295.880.737 ton ve bu miktarın tamamının kullanılması halinde üretilebilecek yıllık toplam enerji eşdeğeri 44.228.796 Ton Eşdeğer Petrol olarak hesaplanmıştır. Biyokütle enerjisi birçok gelişmekte olan ülkede toplam birincil enerji arzında %80'lik ve dünyada 59,2 Egzajoule'lük bir paya sahiptir (Aslantaş, 2018; Halder, 2011; URL-1).

Plastik tüketimi günümüzde miktar ve çeşitlilik bakımından büyük artış göstermektedir. Hafif, kolay işlenebilir, korozyona karşı dayanıklı, iyi elektrik ve ısı yalıtkanlık özelliğine sahip polimerler birçok alanda kullanılmaya başlanılmıştır. Dünyada her alanda kullanımı yaygın olan plastikler, ciddi bir şekilde atık oluşumuna neden olmakta ve çok az miktarı geri kazanılmaktadır. Plastikler, kimyasal yapıları itibariyle çok zor bozunup parçalanır ve bu yüzden atıldıkları çevrede meydana getirdikleri zararlar uzun süre etki bırakabilmektedir. Dünya çapında en çok üretilen ikinci termoplastik olan PVC toplam plastik üretiminin %20'sini oluşturmaktadır ve dünya çapında PVC üretimi yılda %4'ten fazla bir oranda artmaktadır. Toprağa atmak, biyolojik olarak parçalanamayan doğası nedeniyle plastiklerin yok olmasını sağlayan bir seçenek değildir (Crawford, 1985; Kılıçkalkan, 2012; Braun, 2003). Hurda lastikler diğer

bir çevre sorunudur. Her yıl dünya da yaklaşık 3,2 milyon ton kullanılmış lastik atılır, bunun 2,5 milyon tonu geri dönüştürülür veya geri kazanılır. Plastik ve lastik atıklarını kullanılabilir faydalı kimyasallar ve sentetik yakıtlara dönüştürmenin tek yolu pirolizdir. Atık lastiklerden pirolizinden elde edilen atık ve kimyasallar kömür ve petrol kullanımından daha ucuz olmakta ve ÖTL kullanımında tasarruf sağlamaktadır. (URL-10). Plastiklerin pirolizinden elde edilebilen sıvı ürünler doğrudan yakıt olarak kullanılabilmesi gibi petrol rafinerisi besleme stoklarına eklenebilir veya çeşitli iyileştirme süreçleri ile petrokimya hammaddeleri yerine kullanılabilir.

Biyokütlenin atık plastiklerle birlikte pirolizi, atık yönetimi ve fosil kaynaklara bağımlılığı azaltmak için basit ve düşük maliyetli bir çözümdür. Plastikler, bileşik çeşitliliğini ve kalitesini geliştirmek için biyokütle ile birlikte piroliz için son derece uygundur (Zhang vd., 2016). Birçok çalışma, sıvı ürünün niteliğinde ve miktarında iyileşme olduğunu göstermiştir (Brebu vd., 2010; Zhou vd., 2006; Sanahuja-Parejo vd., 2018). Bu tekniğin temel özelliği, işlem sırasında ortaya çıkan biyokütle ve plastik arasındaki sinerjik etkidir. Birlikte pirolizde sinerjik etki, ürün veriminde bir artış, ürün özelliklerinde iyileşme ve emisyonlarda azalma olarak görülür (Chen vd., 2018). Bu nedenle, biyokütle ve plastiğin birlikte pirolizinden elde edilen sıvı ürün biyokütleden elde edilen sıvı ürüne göre daha stabil ve homojendir (Uğuz vd, 2017). Piroliz prosesinin ekonomik olarak ve elde edilen ürünler açısından tatmin edici olabilmesi için işletme koşullarının optimize edilmesi gerekmektedir. Bunun için de hammaddenin bozunma kinetiğinin çok iyi bilinmesi gerekmektedir (Cheng vd., 2012; White vd., 2011). Termogravimetrik analiz bozunma davranışının araştırılması ve piroliz kinetiğinin belirlenebilmesi için kullanılan en yaygın yöntemdir.

Bu çalışmada, Türkiye'nin önemli tarımsal atık potansiyelini oluşturan yonca sapı, kamış, nar posası ve kestane kabukları, endüstriyel atıkların büyük bir kısmını oluşturan PVC (polivinil klorür) ve ÖTL (Ömrünü tamamlamış lastik) ile belirli oranda (1:1 ağırlıkça) karıştırılarak piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Termogravimetrik analiz yöntemiyle gerçekleştirilen piroliz işlemi ile biyoküteller, plastikler ve bunların karışımlarının termal davranışları belirlenmiş ve ısıl bozunma kinetiği araştırılmıştır. Sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilen piroliz işleminden elde edilen sıvı ürünlere farklı karakterizasyon teknikleri uygulanarak içerikleri belirlenmiştir.



## 2.ENERJİ

Günden güne gelişen teknoloji, insan nüfusunun artması enerji kaynağı ihtiyacını da artırmaktadır. Enerji kaynakları yenilenebilir ve geleneksel kaynaklar olarak iki kısma ayrılmaktadır. Geleneksel kaynakların maliyeti ve dünyadaki rezervlerinin yetersizliği nedeniyle, farklı kaynaklar aranmıştır. Dünya da ve Türkiyede, enerjisinin büyük bir çoğunluğunu kömür ve doğalgazdan karşılanmasına rağmen, yenilenebilir enerji tüm dünya için gelecek vadeden teknolojilerdendir. Yenilenebilir enerji kaynakları sınırsız, temiz, ekonomik ve çevre dostudur.

Mevcut küresel enerji arzı büyük ölçüde rezervlerinin sınırlı olduğu fosil yakıtlara (petrol, doğal gaz, kömür) dayanmaktadır. Büyüyen dünya nüfusu, kişi başına düşen enerji tüketimi ve küresel ısınmanın sonuçları göz önüne alındığında, uzun vadeli alternatif enerji kaynaklarının gerekliliği açıktır. Fosil yakıtların tükenmesi ve çevresel bozulmalar için, enerji planlaması ve teknolojinin geliştirilmesi gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerin önemli gündemi haline gelmiştir. Küresel ısınma durumunun günden güne artması beklenmektedir. Atmosferik CO<sub>2</sub>, 10 yıl önceden tahmin edildiğinden daha tehlikeli seviyeyi çoktan aşmıştır. 2007 Nobel Barış Ödülü'nün Hükümetler arası İklim Değişikliği Paneli (IPCC) ve Al Gore'e verilmesi, iklim değişikliği sorununun önemini ortaya koymuştur. Sera gazı emisyonlarına karşı koymak için, Avrupa Birliği, Kyoto Protokolünü onaylamış ve 2002 yılında bilimsel inovasyon potansiyelini vurgulamıştır. Bu kaygıların tümü, fosil türevli ürünlere alternatifler için araştırmanın önemini artırmıştır (Jahirul vd., 2012).

2018 yılında elektrik üretimimizin, %37,3'ü kömürden, %29,8'i doğal gazdan, %19,8'i hidrolik enerjiden, %6,6'sı rüzgârdan, %2,6'sı güneşten, %2,5'i jeotermal enerjiden ve %1,4'ü diğer kaynaklardan elde edilmiştir. Türkiye elektrik enerjisi tüketimi 2018 yılında bir önceki yıla göre %2,2 artarak 303,3 milyar kWh olarak gerçekleşmiştir. 2019 yılı ilk yarısı itibarıyla ülkemiz kurulu gücü 90.421 MW'a ulaşmıştır. 2019 yılı ilk yarısı itibarıyla kurulu gücümüzün kaynaklara göre dağılımı; yüzde 31,4'ü hidrolik enerji, yüzde 29,0'sı doğal gaz, yüzde 22,4'ü kömür, yüzde 8,0'ı rüzgâr, yüzde 6,0'ı güneş, yüzde 1,5'i jeotermal ve yüzde 1,7'si ise diğer kaynaklar şeklindedir. Ayrıca Ülkemizde elektrik enerjisi üretim santrali sayısı, 2019 yılı ilk yarısı itibarıyla 7.957'ye (Lisanssız santraller dahil) yükselmiştir. Mevcut santrallerin 664 adedi hidroelektrik, 67 adedi

kömür, 257 adedi rüzgâr, 48 adedi jeotermal, 327 adedi doğal gaz, 6.349 adedi güneş, 245 adedi ise diğer kaynaklı santrallerdir (URL-2).

## **2.1.Geleneksel Enerji Kaynakları**

### **2.1.1. Kömür**

Linyit, ısı değeri düşük, barındırdığı kül ve nem miktarı fazla olduğu için genellikle termik santrallerde yakıt olarak kullanılan bir kömür çeşididir. Buna rağmen yer kabuğunda bolca bulunduğu için sıklıkla kullanılan bir enerji hammaddesidir. Taşkömürü ise yüksek kalorili kömürler grubundadır. Dünya Enerji Konseyi tarafından 80 civarında ülkede bulunduğu raporlanan dünya kömür rezervlerinin en büyük kısmı (250,9 milyar ton) ABD’de yer almaktadır. ABD’yi 160,4 milyar ton ile Rusya Federasyonu ve 144,8 milyar ton ile Avustralya izlemektedir. Diğer kömür zengini ülkeler arasında; Çin (138,8 milyar ton), Hindistan (97,7 milyar ton), Almanya (36,1 milyar ton), Ukrayna (34,4 milyar ton), Polonya (25,8 milyar ton), Kazakistan (25,6 milyar ton) ve Endonezya (22,6 milyar ton) bulunmaktadır. Dolayısıyla, dünya kömür rezervlerinin %90’dan fazlası bu dokuz ülkenin sınırları içinde yer almaktadır. Dünya Enerji Konseyi’nin araştırmalarına göre; dünya kanıtlanmış işletilebilir kömür rezervi toplam 892 milyar ton büyüklüğündedir. Söz konusu rezervin; 403 milyar tonu antrasit ve bitümlü kömür, 287 milyar tonu alt bitümlü kömür ve 201 milyar tonu ise linyit kategorisindedir. Dünya 2015 yılı toplam kömür üretimi dikkate alındığında, küresel kömür rezervlerinin yaklaşık 134 yıl ömrü bulunduğu hesaplanmaktadır. Ülkemiz rezerv ve üretim miktarları açısından linyitte dünya ölçeğinde orta düzeyde, taşkömüründe ise alt düzeyde değerlendirilebilir. Toplam dünya linyit/alt bitümlü kömür rezervinin yaklaşık %3,2’si ülkemizde bulunmaktadır. Ülkemizin en önemli taşkömürü rezervleri ise Zonguldak ve civarındadır. Zonguldak Havzası’ndaki toplam taşkömürü rezervi 1,30 milyar ton, buna karşılık görünür rezerv ise 506 milyon ton düzeyinde bulunmaktadır. 2017 yılı sonu itibariyle 145,3 Milyon Ton Eşdeğer Petrol (MTEP) olan ülkemizin toplam birincil enerji tüketiminde kömürün payı %27’dir. Ülkemizin 2018 yıl sonu itibariyle kömüre dayalı santral kurulu gücü 18.997 MW olup toplam kurulu gücün %21,5’ine karşılık gelmektedir (URL-2).

Yerli kömüre dayalı kurulu güç 10.203 MW (%11,5) ve ithal kömüre dayalı kurulu güç ise 8.794 MW (%10) şeklindedir. 2018 yılında kömüre dayalı santrallerden

toplam 113,3 TWh elektrik üretilmiş olup toplam elektrik üretimi içerisindeki payı %37,3 düzeyindedir. Kömür rezervimizde 9 milyar tonun üzerinde rezerv artışı sağlanmıştır. 2005 yılında 8,3 milyar ton olan linyit rezervlerimiz 17,9 milyar tona ulaşmıştır (URL-2).

### 2.1.2. Petrol

Petrol, hidrojen ve karbondan oluşan ve içerisinde az miktarda nitrojen, oksijen ve kükürt bulunan çok karmaşık bir bileşimdir. 2018 yılı dünya ispatlanmış petrol rezervi 1.729,7 milyar varil olarak tespit edilmiştir. Petrol rezervinin 836,1 milyar varili (%48,3) Orta Doğu ülkelerinde, 325,1 milyar varili (%18,8) Güney ve Orta Amerika ülkelerinde, 236,7 milyar varili (%13,7) Kuzey Amerika ülkelerinde bulunmaktadır. 2018 yılında dünya petrol üretimi 94,7 milyon varil/gün'e ulaşmıştır. Birincil enerji kaynakları arasında stratejik konuma sahip olan ham petrol 2018 yılı itibarıyla dünya enerji talebinin %33,6'sını karşılamıştır. Dünya üretilebilir petrol ve doğal gaz rezervlerinin yaklaşık %70'lik bölümü, ülkemizin yakın coğrafyasında yer almaktadır. 2018 yılında 21 milyon ton olarak gerçekleştirilen ham petrol ithalatımızın yanı sıra 17,74 milyon ton petrol ürünü ithal edilmiştir. Buna karşın 8,88 milyon ton petrol ürünü ihraç edilmiştir (URL-2).

### 2.1.3. Doğal gaz

Bir petrol türevidir olan doğal gaz: yanıcı, havadan hafif, renksiz ve kokusuz bir gazdır. Başta metan ( $CH_4$ ) ve etan ( $C_2H_6$ ) olmak üzere çeşitli hidrokarbonlardan oluşur. Yer altında, genellikle petrol ile birlikte veya gaz rezervuarlarında bulunur. Kaynağından çıkarıldığı haliyle herhangi bir işlemle geçirilmeksizin kullanılabilen doğal gaz, boru hatları ile veya sıvılaştırılarak tankerlerle taşınır. Doğal gaz rezervlerinin 75,5 trilyon metreküpü (%38,4) Orta Doğu ülkelerinde, 66,7 trilyon metreküpü (%33,9) Avrupa ve Avrasya ülkelerinde, 32,5 trilyon metreküpü (%16,5) Afrika/Asya Pasifik ülkelerinde bulunmaktadır. 2018 yılı doğal gaz tüketimimiz 48,9 milyar  $m^3$  olarak gerçekleşmiştir. Dünya genelinde kömür rezervlerinin 323,6 milyar tonu (%31,3) Avrupa-Avrasya ülkelerinde, 424,2 milyar tonu (%41,0) Asya-Pasifik ülkelerinde, 258,7 milyar tonu (%25,0) Kuzey Amerika ülkelerinde, 14,4 milyar ton (%1,4) Afrika-Doğu Akdeniz ülkelerinde ve 14,0 milyar ton (%1,4) Orta ve Güney Amerika ülkelerinde bulunmaktadır (URL-2).

## 2.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

### 2.2.1. Güneş enerjisi

Güneş enerjisi, kurulum ve kullanım kolaylığı olmasının yanı sıra çevreyi kirletmemesi ve zararlı atık oluşturmaması gibi özelliklere sahip bir yenilenebilir enerji kaynağıdır. Ülkemiz, coğrafi konumu nedeniyle yüksek güneş enerjisi potansiyeline sahiptir. Bakanlığımızca hazırlanan, Türkiye Güneş Enerjisi Potansiyeli Atlasına (GEPA) göre, yıllık toplam güneşlenme süresi 2.741 saat (günlük ortalama 7,5 saat), yıllık toplam gelen güneş enerjisi 1.527 kWh/m<sup>2</sup>. yıl (günlük ortalama 4,18 kWh/m<sup>2</sup>. gün) olduğu tespit edilmiştir. Günümüzde güneş enerjisinden çok farklı biçimlerde ve alanlarda yararlanılmasıyla birlikte elektrik enerjisi üretiminde genelde iki farklı teknoloji kullanılmaktadır (URL-2).

Güneş Hücreleri: Fotovoltaik (PV) güneş elektriği sistemleri de denilen güneş hücreleri, yarı iletken malzemelerden yapılmış olup, güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine çevirirler. Isıl Güneş Teknolojileri ve Odaklanmış Güneş Enerjisi (CSP): Güneş enerjisinden ısı elde edilen bu sistemlerde, ısı doğrudan kullanılabilirdiği gibi elektrik üretiminde de kullanılabilir (URL-2).

### 2.2.2. Rüzgâr enerjisi

Rüzgâr, güneş kaynaklı radyasyonun yer yüzeyini farklı ısıtmasından kaynaklanır. Yer yüzeyinin farklı ısınması, havanın sıcaklığının, neminin ve basıncının farklı olmasına, bu farklı basınç da havanın hareketine neden olur. Dünyaya ulaşan güneş enerjisinin yaklaşık %2'si kadarı rüzgâr enerjisine dönüşür. Rüzgâr türbinleri, rüzgâr enerji santrallerinin ana yapı elemanı olup hareket halindeki havanın kinetik enerjisini öncelikle mekanik enerjiye ve sonrasında elektrik enerjisine dönüştüren makinelerdir. Rüzgâr türbinleri dönüş eksenlerinin doğrultusuna göre yatay eksenli veya düşey eksenli olarak imal edilirler (URL-2).

Bu tiplerden en fazla kullanılanı yatay eksenli rüzgâr türbinleridir. Rüzgâr türbinleri, elektrik enerjisi üretimine ancak belirli bir rüzgâr hızında başlayabilmektedir. Bir rüzgâr türbini cut-in ve cut-out rüzgâr hızları arasında enerji üretimini gerçekleştirir. Modern rüzgâr türbinlerinin cut-in hızları 2-4 m/s, nominal hızları 10-15 m/s ve cut-out hızları ise 25-35 m/s arasındadır. Her bir rüzgâr türbini için belirlenmiş bir rüzgâr hızında, sistemden elde edilen güç en büyük değere ulaşır. Bu en büyük güce nominal güç ve bu

rüzgâr hızına nominal hız adı verilmektedir. Sistemin hasar görmemesi için belirli bir rüzgâr hızından sonra rüzgâr türbinlerinin stop konumuna geçmesi otomatik olarak sağlanır. Bu maksimum hıza sistemin cut-out hızı adı verilmektedir (URL-2).

Gürültü kirliliğini önlemek için gövde ses izolasyonludur. Kuleler kafes veya boru biçiminde yapılmaktadır. Kule yükseklikleri fazla olabildiğinden kafes kulelerin dışındaki konstrüksiyonlar iki ya da üç parçalı olabilmektedir. Türkiye'de yer seviyesinden 50 metre yükseklikte ve 7,5 m/s üzeri rüzgâr hızlarına sahip alanlarda kilometrekare başına 5 MW gücünde rüzgâr santrali kurulabileceği kabul edilmiştir. Bu kabuller ışığında, orta-ölçekli sayısal hava tahmin modeli ve mikro-ölçekli rüzgâr akış modeli kullanılarak üretilen rüzgâr kaynak bilgilerinin verildiği Rüzgâr Enerjisi Potansiyel Atlası (REPA) hazırlanmıştır. Türkiye rüzgâr enerjisi potansiyeli 48.000 MW olarak belirlenmiştir. Bu potansiyele karşılık gelen toplam alan Türkiye yüz ölçümünün %1,30'una denk gelmektedir (URL-2).

### **2.2.3. Hidroelektrik enerjisi**

Çeşitli enerji kaynakları içerisinde hidroelektrik enerji santralleri çevre dostu olmaları ve düşük potansiyel risk taşımaları sebebiyle tercih edilmektedir. Hidroelektrik santraller; çevreye uyumlu, temiz, yenilenebilir, yüksek verimli, yakıt gideri olmayan, uzun ömürlü, işletme gideri çok düşük dışa bağımlı olmayan yerli bir kaynaktır. Ülkemiz teorik hidroelektrik potansiyeli dünya teorik potansiyelinin %1'i, ekonomik potansiyeli ise Avrupa ekonomik potansiyelinin %16'sıdır. Ülkemizin yenilenebilir enerji potansiyeli içinde en önemli yeri tutan hidrolik kaynaklarımızın teorik hidroelektrik potansiyeli 433 milyar kWh olup teknik olarak değerlendirilebilir potansiyel 216 milyar kWh ve ekonomik hidroelektrik enerji potansiyel ise 140 milyar kWh/yıl'dır (URL-2).

### **2.2.4. Jeotermal enerji**

Bilindiği gibi jeotermal enerji, yenilenebilir, temiz, ucuz ve çevre dostu olan yerli bir yeraltı kaynağıdır. Ülkemiz jeolojik ve coğrafik konumu itibarı ile aktif bir tektonik kuşak üzerinde yer aldığı için jeotermal açıdan dünya ülkeleri arasında zengin bir konumdadır. Ülkemizin her tarafında yayılmış yaklaşık 1.000 adet doğal çıkış şeklinde değişik sıcaklıklarda jeotermal kaynaklar mevcuttur. Ülkemizin jeotermal potansiyeli oldukça yüksek olup potansiyel oluşturan alanların %78'i Batı Anadolu'da, %9'u İç Anadolu'da, %7'si Marmara Bölgesi'nde, %5'i Doğu Anadolu'da ve %1'i diğer

bölgelerde yer almaktadır. Jeotermal kaynaklarımızın %90'ı düşük ve orta sıcaklıkta olup doğrudan uygulamalar (ısıtma, termal turizm, çeşitli endüstriyel uygulamalar vb.) için, %10'u ise dolaylı uygulamalar (elektrik enerjisi üretimi) için uygundur. Jeotermal kaynaklar yaygın bir kullanım alanına sahiptir (URL-2).

Bugün için ülkemizde elde edilen jeotermal enerjiden elektrik üretimi, ısıtma (sera ve konut), termal ve sağlık turizmi, endüstriyel mineral eldesi, balıkçılık, kurutmacılık vb. gibi alanlarda yararlanılmaktadır. Jeotermal Enerji uygulamalarında ilk elektrik üretimi 1975 yılında MTA Genel Müdürlüğü tarafından kurulan ve 0,5 MW'e güce sahip Kızıldere Santrali ile başlatılmıştır. Dünyada jeotermal enerji kurulu gücü 2018 yılı sonu verilerine göre 14,9 GW'e düzeyindedir. Jeotermal enerjiden elektrik üretiminde ilk beş ülke; ABD, Filipinler, Endonezya, Türkiye ve Yeni Zelanda şeklindedir. Elektrik dışı kullanım ise 70.000 MWt'ı aşmış olup dünyada doğrudan kullanım uygulamalarındaki ilk 5 ülke ise ABD, Çin, İsveç, Belarus ve Norveç'tir. Jeotermal kaynakların arama ve ortaya çıkarılması çalışmaları MTA Genel Müdürlüğü tarafından 1962 yılında başlatılarak bugüne kadar getirilmiş olup 287,5°C sıcaklığa kadar ulaşan yüksek sıcaklıklı jeotermal kaynaklar keşfedilmiştir (URL-2).

173 adet olan keşfedilmiş jeotermal saha sayısı da sondajlı aramalarla 10 adedi elektrik üretimine uygun olan yeni sahaların keşfiyle 239 sahaya çıkarılmış olup bugüne kadar toplam 634 adet, 412,250 metre sondajlı arama çalışması yapılarak doğal çıkışlar dahil açılan kuyularla yaklaşık 5.000 MWt ısı enerjisi elde edilmiştir. 2008 yılında, Jeotermal Kaynaklar ve Doğal Mineralli Sular Kanunu'nun yürürlüğe girmesi ve özel sektörün de jeotermal arama, geliştirme ve yatırım çalışmaları ile birlikte ülkemiz toplam jeotermal ısı kapasitesi (görünür ısı miktarı) 35.500 MWt'e ulaşmıştır (URL-2).

### **2.2.5. Biyokütle enerjisi**

Biyokütle, yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yoluyla doğrudan kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu oluşmaktadır. Biyokütle, enerji üretimi için yenilenebilir bir kaynak olarak kabul edilmektedir ve dünya genelinde bol miktarda bulunmaktadır (Ramage vd., 1996). Türkiye'nin biyokütle atık potansiyelinin yaklaşık 8,6 milyon ton eşdeğer petrol (MTEP) ve üretilebilecek biyogaz miktarının 1,5-2 MTEP olduğu tahmin edilmektedir. Türkiye'nin bitkisel üretim miktarı yılda 176.313.301 ton iken, bitkisel atık miktarı yılda 96.451.594 tondur (URL-2).

Biyokütle, insanlığın kullandığı ilk enerji kaynaklarından biridir. Hala gelişmekte olan ülkelerde en büyük enerji kaynağıdır. Isınma amacıyla kullanılan dumansız bir yakıt olan odun kömürü binlerce yıldır odun biyokütlesinden üretilmiştir (Frassoldati vd., 2006). Biyokütle, mevcut enerji senaryoları bağlamında ümit verici bir çevre dostu alternatif yenilenebilir enerji kaynağıdır (Jahirul vd., 2012). Biyokütle atıkları, odun, saman, hayvan pislikleri ve evsel çöpler de dahil olmak üzere biyokütle üretimi veya tüketimi sürecinde üretilen materyalleri ifade eder (Zhang vd., 2019).

Başlıca biyokütle kaynakları aşağıda listelenmiştir.

#### 1. Bitkisel Biyokütle Kaynaklar

- Yağlı tohumlu bitkiler (kanola, ayçiçek, soya v.b.)
- Şeker ve nişasta bitkileri (patates, buğday, mısır, şeker pancarı v.b.)
- Elyaf bitkileri (keten, kenaf, kenevir, sorgum, miskantus v.b.)
- Protein bitkileri (bezelye, fasulye v.b.)
- Bitkisel ve tarımsal artıklar (dal, sap, saman, kök, kabuk v.b.)

#### 2. Orman ve Orman Ürünlerinden Elde Edilen Biyokütle Kaynakları

- Odun ve orman atıkları (enerji ormanları ve enerji bitkileri, çeşitli ağaçlar)

#### 3. Hayvansal Biyokütle Kaynakları

- Sığır, at, koyun, tavuk gibi hayvanların dışkıları, mezbahane atıkları ve hayvansal ürünlerin işlenmesi sırasında ortaya çıkan atıklar.

#### 4. Organik çöpler, Şehir ve Endüstriyel Atıklardan Elde Edilen Biyokütle Kaynakları

- Kanalizasyon ve dip çamurları, kâğıt, sanayi ve gıda sanayi atıkları, endüstriyel ve evsel atık sular, belediye ve büyük sanayi tesisleri atıkları (URL-2).

Geçmişte yapılan çalışmalarda, farklı biyokütle türlerinin pirolizi yoluyla biyoyakıtların, katı ve gazların üretimi araştırılmıştır. Bu biyokütle türlerinin bazıları kayın ağacı, *Euphorbia rigida* ve ayçiçek küspesi, Kolza sap-samanı ve Fındık küspesi dir (Demirbas, 2005; Gerçel, 1997; Tetik, 1997; Yılmaz, 2004).

Biyokütle, farklı termal, biyolojik ve fiziksel işlemlerle biyoyakıtta dönüştürülebilir. Bunlar arasında enerji dönüşüm süreçlerinden biri olan piroliz; yanma motorları, kazanlar, türbinler, vb. gibi uygulamalardaki depolama, taşıma ve çok yönlülüğün avantajları nedeniyle sıvı yakıt ürünü üretimine daha fazla ilgi çekmiştir. Devam edebilmek için bir takım teknik ve ekonomik engellerin aşılması gerekmektedir.

Katı biyokütle ve atıkların yönetimi, piroliz araştırmalarına da ivme kazandırmıştır (Bridgwater, 2004; Downie, 2007).

### 2.2.6. Hidrojen enerjisi

Nükleer enerji, 1789 yılında Uranyum'un keşfi ile başlayan ve 1934 yılında atomun parçalanması ile devam eden süreçte politikacılar, bilim adamları ve sanayicilerin gündemine girmiştir. Diğer birçok teknolojik gelişmede olduğu gibi önce askeri savunma alanında başlayan çalışmalar daha sonra ticari olarak devam etmiştir. ABD ve Rusya başta olmak üzere birçok ülke nükleer enerjiden faydalanılması yönünde yoğun çalışmalar gerçekteştirmiş, bu çalışmaların neticesinde atomların parçalanması sonucu açığa çıkan ısı enerjisini elektrik enerjisine dönüştürecekle sistemler geliştirilmiştir. Bu sistemler, diğer bir deyişle nükleer santraller, nükleer enerjinin güvenli, kontrollü ve sürdürülebilir bir şekilde elde edilmesini sağlamaktadır (URL-2).

Nükleer santrallerin yaygınlaşması 1970'li yılların başındaki petrol krizi ile birlikte başladı. Petrol ve diğer hidrokarbon kaynaklarına sahip olmayan ülkeler, bu kaynaklara olan bağımlılıklarını azaltmak ve enerji arz güvenliklerini temin etmek için nükleer santrallere yöneldiler. Nükleer santraller tüm dünyada hızlı bir şekilde işletmeye alınırken, 1979 yılında ABD'de yaşanan Three Mile Island (TMI) ve 1986 yılında Sovyet Rusya'da (bugün Ukrayna sınırları içinde) yaşanan Çernobil kazaları ile görece bir yavaşlama olsa da nükleer santraller tüm dünyada kurulmaya devam etti (URL-2).

Günümüzde nükleer santraller sahip oldukları kendilerine has özelliklerden dolayı ülkelerin tercih ettiği bir elektrik kaynağı konumundadır. Artan çevre hassasiyetiyle güvenilir, ucuz, sürdürülebilir ve erişilebilir bir enerji kaynağına olan ihtiyaç, diğer alternatiflere göre nükleer santralleri daha çok ön plana çıkarmaktadır. Nükleer santraller 7 gün 24 saat meteorolojik şartlardan etkilenmeden elektrik üretimi gerçekteştir. Nükleer yakıt hammaddesi Uranyum dünyada farklı coğrafyalara yayılmıştır. Elektrik birim maliyet fiyatlandırmasında nükleer yakıt maliyeti diğer enerji kaynaklarına nazaran çok düşüktür. Dolayısı ile yakıt fiyatlarında yaşanacak dalgalanmalar, elektrik üretim maliyetlerini etkilemez. Bunların yanında nükleer santraller, işletme sırasında sera gazı salımı yapmazlar. Bu nedenle küresel ısınmayı önlemede önemli bir alternatiftirler. Ayrıca nükleer santrallerin birim elektrik üretimi başına kurulum alanı diğer tüm santrallere göre oldukça küçüktür. Bu nedenle tarım, yerleşim ve doğal hayata minimum etki ederler (URL-2).



Nükleer santraller sahip oldukları güvenlik sistemleri ile doğal olarak çevremizde bulunan radyasyonun ancak %1'i kadar bir etkiye sahiptir. Bu nedenle nükleer santrallerin yanında yerleşim, tarım, balıkçılık ve turizm yapılabilmektedir. Paris, Londra, New York gibi dünyanın en önemli turizm ve yerleşim merkezlerinin yanı başında nükleer santraller mevcuttur (URL-2).

Ağustos 2019 itibariyle, 31 ülkede 450 nükleer reaktör işletmede, 19 ülkede 52 adet nükleer reaktörde inşa halindedir. Nükleer Güç Santrallerinde üretilen elektrik dünya elektrik arzının %10'una denk gelmektedir. Ülke bazında bakılırsa Fransa elektrik talebinin yaklaşık %72'sini, Ukrayna %53'ünü, İsveç %40'ını, Belçika %39'unu, Avrupa Birliği %28'ini, Güney Kore %24'ünü ve ABD %19'unu nükleer enerjiden karşılamaktadır. İnşa halindeki nükleer reaktörlerin 9'u Çin'de, 7'si Hindistan'da, 6'sı ise Rusya'dadır. Bunun yanında ABD'de 2, Birleşik Arap Emirlikleri'nde 4, Güney Kore'de 4, Fransa ve Türkiye'de 1'er nükleer reaktör inşa halindedir (URL-2).

Fukuşima nükleer kazasından sonra nükleer karşıtı lobilerin güçlü olduğu ülkelerden olan Almanya, bir yıl önce işletme ömürlerini uzattığı 10 nükleer reaktörünü kapatmıştır. Kalan 7 nükleer reaktörün ise 2021 yılına kadar işletmede kalacağını duyurmuştur. Fukuşima kazasının yaşandığı ülke olan Japonya, kaza sonrası tüm nükleer santrallerini güncellenen güvenlik standartlarına göre denetlemek için geçici süre ile durdurmuştur. Geçtiğimiz yıl itibariyle 5 nükleer reaktörünü tekrar işletmeye alan Japonya peyderpey diğer nükleer santralleri de işletmeye almak üzere çalışmalarını sürdürmektedir (URL-2).

### **2.2.7. Dalga enerjisi**

Sakin su yüzeyinin; rüzgâr, denizlerdeki hareketli taşıtlar, denizlerin altındaki depremler ile ay ve güneşin çekim kuvveti gibi dış etmenler nedeniyle dengesi bozulur. Su yüzeyinin yerçekimi etkisiyle tekrar orijinal konumuna dönebilmek için yapmış olduğu 3 hareketler dalga hareketini oluşturur. Kullanabildiği takdirde bol ve çoğu ülkenin elde edebileceği kadar yaygındır. Her ne kadar bulunduğu yere göre değişse de ortalama günlük güneş enerjisi akışı metre kare başına 100 W'dır. Güneş enerjisinin kullanımında yüzey etkin olduğundan yüzey örnek verilirse; ideal şartlarda 1 kW elektrik üretimi için 10 metrekarelik bir alan gereklidir. Rüzgâr enerjisi kullanılarak aynı miktarda elektrik üretimi için 2 metrekare yer gereklidir. Dalga gücü için bu alan sadece 1 m<sup>2</sup>'dir.

Ayrıca okyanuslardaki bu gücün sadece yüzde biri bugünkü dünya enerji talebinin beş katından fazladır (Örer vd., 2003; URL-3; Thorpe, 1999).

Dalga enerjisinin önemli olumlu yönleri bulunmaktadır. Güç kaynağının sonsuz ve bol olması, fosil yakıtlara bağımlılığı, küresel ısınmayı, asit yağmurlarını, her türlü kirliliği dolaylı olarak azaltması, iş sahası açması, elektrik şebekesinin olmadığı uzak alanlara elektrik sağlaması, deniz ortamında yapılacak diğer çalışmalarda potansiyel teknolojinin kullanımına olanak tanınması, tuzlu suyun tatlı suya çevrilip ihtiyaç bulunan bölgeye pompalanması, deniz dibi zenginliklerinin yüzeye pompalanması ve kıyıların korunması gibi alanlara yeni bir yaklaşım getirmektedir (URL-4).

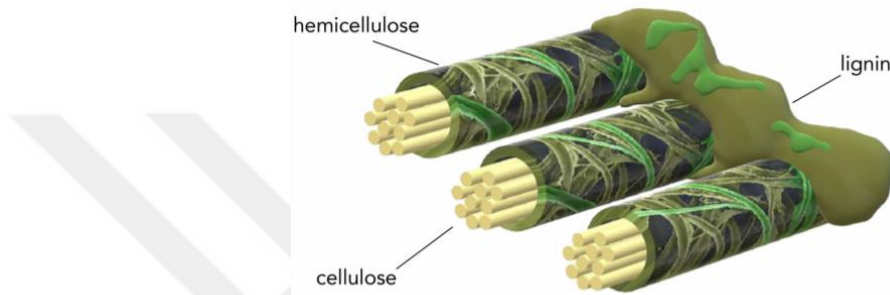
Karadeniz'in diğer denizlere göre daha dalgalı olduğu iddialarının aksine, güneybatı Anadolu yönünde hâkim olan Ege Denizi ve Akdeniz üzerindeki rüzgâr potansiyeli 4-17 kW/m'lik yıllık ortalama dalga gücünde bir yoğunlaşmaya neden olur. Dalga enerjisinden yararlanmak, daha doğrusu çalışmalara başlamak için en uygun yer İzmir-Antalya arası veya tam olarak belirtmek gerekirse Dalaman-Finike arasına tekabül eden denizlerdir (URL-4).

Derin sulardaki toplam ortalama dalga enerji kaynakları, Türkiye kıyı şeridi boyunca dalga güçlerinin birleştirilmesiyle değerlendirilebilir. Eğer gemi rotaları, denizaltı tatbikat sahaları, Marmara Denizi'nin kıyı yerleşim yerleri, vb. dışarıda bırakılır, dalga gücü düzeyleri ticari tüketim için düşük olan Anadolu'nun kuzeydoğusundaki ve güneyindeki dalga kaynaklarının pek çoğu göz ardı edilirse, Türkiye'nin toplam kıyı uzunluğunun (8210 km) beşte biri kadarının denizden dalga enerjisi elde etmede kullanılabileceği varsayılabilir. Sadece bir seri/dizi küçük ölçekli dönüştürücüden, yıllık 4-17 kW/m arasında dalga gücü olan sularda, toplam yaklaşık enaz 10 TWh/yıl enerji elde edilebilir. Bu, ekonomik olarak üretilebilir Türkiye Hidroelektrik enerji potansiyelinin %12,5'idir (URL-4).

### 3. BİYOKÜTLE

#### 3.1. Biyokütlenin Kimyasal Yapısı ve Bileşenleri

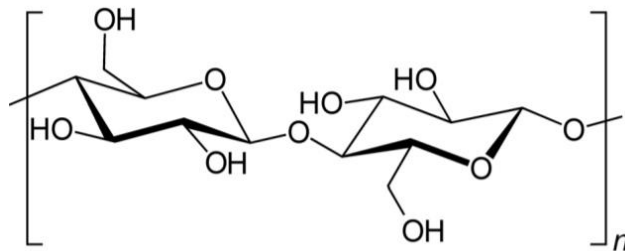
Biyokütlenin kimyasal yapısı çeşitli bileşenlerden oluşur. Örneğin, bitki kökenli tortular esas olarak değişken yüzdelere sahip selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşur. Farklı kimyasal yapılar açıkça farklı kimyasal özelliklere neden olur (Yokoyama, 2008). Biyokütlenin yapısı Şekil 3.1’de gösterilmiştir (Tursi, 2019).



Şekil 3.1. Biyokütlenin yapısı.

#### 3.1.1. Selüloz

Doğrusal bir polimer olan selüloz,  $\beta$ -1,4-glikosidik bağlarla bağlanmış, yüksek bir moleküler ağırlığa ve maksimum 10.000 monomerik D-glikoz birimine sahip olan kompleks bir karbohidrattır. Selüloz moleküler formülü  $(C_6H_{12}O_6)_n$  (n, polimerizasyon derecesini gösterir) ve yapısal tabanı, sellobiyozdur (yani, 4-o- $\beta$ -D-glikopiranosil-Dglikopiranoz). Selüloz, bitki hücresi duvarlarında yapısal bir işlevi olan, doğada bulunabilen en yaygın organik bileşiktir (Tursi, 2019; Bonechi vd., 2017). Selülozun yapısal formülü Şekil 3.2’de verilmiştir (Tursi, 2019).



Şekil 3.2. Selülozun yapısal formülü.

### 3.1.2. Hemiselüloz

Hemiselüloz, bitki hücre duvarlarının ana bileşenlerinden biridir ve heterojen dallı polisakaritlerden oluşur. Selüloz mikro-iplikçiklerinin yüzeyine kuvvetlice bağlanır. Hemiselülozun içeriği ve yapısı, bitki türüne bağlı olarak farklılık gösterir. Çeşitli şeker birimleri farklı ikame edicilerle ve farklı oranlarda düzenlenmiştir. Hemiselüloz 180°C ile 350°C arasında termal olarak ayrışır, böylece yoğunlaşamayan gaz, kömür ve çeşitli ketonlar, aldehitler, asitler ve furanlar üretir. Doğada, hemiselüloz şekilsizdir ve susuz kaldığında sertleşme eğilimi yüksek yapışkan özelliklere sahiptir. Selüloz,  $\beta$ -1,4-glikosidik bağlarla bağlanmış glikoz birimlerinden oluşurken, hemiselüloz neredeyse tamamen beş karbon atomlu şekerlerden (ksiloz ve arabinoz) ve altı karbon atomlu <30.000 moleküler ağırlıklı (glikoz, galaktoz, mannoz ve rhamnoz) şekerlerden oluşur (Bala vd., 2016; Carpenter vd., 2014; McKendry, 2002; Jindal ve Jha, 2016; Bonechi vd., 2017).

### 3.1.3. Lignin

Lignin, bitki yapısının kompaktlığını ve direncini arttırmak için bağlanma ayrıca çimentolama ve elyafları bir araya getirme işleviyle bitki hücre duvarlarında da bulunur. Lignin ayrıca lifleri kapladığı için sarma etkisi ile de tanınır. Bu nedenle, selülozik lifleri bitki malzemelerinden çıkarmak için lignin bozulması esastır (Tursi, 2019). Elementel bileşimi yaklaşık olarak %61-65 karbon, %5-6 hidrojen ve geri kalanı oksijendir (Fromm vd.,2003).

Lignin terimi, birbirine bağlı fenilpropan birimlerinden oluşan, üç boyutlu bir ağa sahip kompleks bir amorf aromatik polimeri belirtir. İki propil ve fenil grubu arasındaki bir oksijen köprüsü, aynı gruplar arasındaki karbon-karbon bağları vasıtasıyla monomerik birimler farklı yollarla bir arada tutulur (Xu vd., 2005). Kuru ligninin yumuşama sıcaklığı 127 ile 129°C arasında değişmekle birlikte, ligninin moleküler ağırlığı arttıkça yumuşama sıcaklığı da artar. Ayrıca, moleküllerin içinde bulunan su, yumuşatıcı olarak görev yapar ve yumuşama sıcaklığının, su içeriğinin artmasıyla azalmasına yol açar (Chen, 2014).

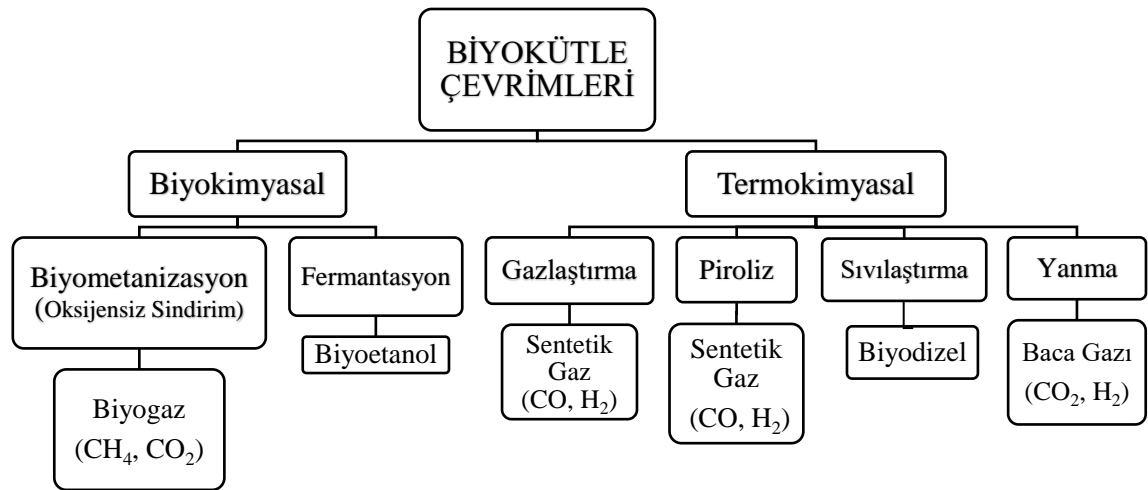
### 3.1.4. Diğer elementler

Çeşitli çalışmalar, farklı biyokütle substratlarının, muamele işlemlerini etkileyebilecek önemli miktarlarda küçük organik bileşen içerebileceğini göstermiştir. Lignoselülozik materyallerde ve bitkilerde (karbon, hidrojen, oksijen hariç diğer temel

elementler), küçük miktarlarda başka azınlık bileşenleri vardır, yani pigmentler, balmumları, alkaloidler ve terpenler (Tursi, 2019). Biyokütle miktarı ve hammadde türüne göre değişen, inorganik maddeler (kül) de içerir (Alaswada et al., 2015). Bunlar arasında ortak elemanlar kalsiyum, sodyum, potasyum, magnezyum, fosfor, silisyum, alüminyum ve demir gibi metallerdir (Werkelin vd., 2005).

### 3.2. Biyokütle Dönüşüm Süreçleri

Günümüzde, biyokütleden enerji elde etmek için sıklıkla kullanılan dört yol vardır. Bunlar: yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve pirolizdir. Yanma, biyokütlenin tamamen oksitlenip ısıya aktarılabilirdiği yakıtın oksitlenmesidir. Bununla birlikte, bu sürecin verimliliği sadece %10'dur ve bu kullanım şekli önemli bir kirlilik kaynağıdır. Gazlaştırma, katı bir yakıtı gaz halinde yakıtı dönüştüren kısmen oksitleyici bir işlemken, piroliz hem yanma hem de gazlaştırma işlemlerinin ilk aşamasıdır. Bu nedenle piroliz sadece bağımsız bir dönüşüm teknolojisi değil, aynı zamanda gazlaştırma ve yanmanın bir parçasıdır (Frassoldati vd., 2006; Pei-dong vd., 2007; Thornley vd., 2009; Somerville, 2005; Grønli vd., 2002). Şekil 3.1'de biyokütle çevrim çeşitleri görülmektedir (URL-2).



Şekil 3.3. Biyokütle Çevrimleri.

#### 3.2.1. Gazlaştırma

Gazlaştırma, katı yakıtın termal bozunma ile yanıcı gaza ya da karbon monoksit ve hidrojen açısından zengin gaz ürününe dönüşmesidir. Karbon içeren maddeler,

termokimyasal bir işlem olan gazlaştırmada yanıcı gaza ya da sentez gazına (örneğin;  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ) dönüştürülür. Gazlaştırma teknolojileri yüzyıllardır ticari olarak hem yakıt hem de kimyasal madde üretiminde uygulanmaktadır. Güç üretimindeki ve rafineri endüstrisindeki eğilimler, teknolojiye gelişmelerin sentez gazının üretimine doğru uygulanmaya devam edeceğini göstermektedir (Hacıoğlu, 2007).

Biyokütlenin gazlaştırılması ( $CH_{1,4}O_{0,6}$ ), bileşenlerinin ideal olarak mümkün olan en küçük moleküller olan  $CO$  ve  $H_2$ 'ye indirgenmesini içeren bir termokimyasal işlemdir. Saf bir karbon monoksit ve hidrojen karışımı, çeşitli (oksijenli) hidrokarbonların ikincil katalitik sentezi için besleme stoğu olarak uygundur. Bu nedenle sentez gazı denir. Bununla birlikte, çoğu durumda bozulmadan dolayı  $CH_4$ 'ün yanı sıra gazda düşük ( $C_xH_y$ ), yüksek (katran) ve moleküler ağırlıklı hidrokarbonların varlığına neden olur. Bir ham ürün gazı ayrıca biyokütle külünün toz ve gaz türevlerini de içerebilir (Prins ve Dahmenc, 2015).

### 3.2.2. Sıvılaştırma

Sıvılaştırma, 280 ile 370°C sıcaklık aralığında ve yüksek basınçlarda (10-25 MPa) gerçekleştirilen bir biyokütle dönüşüm işlemidir (López vd., 2013). Biyokütlenin sıvı yakıtla doğrudan dönüşümü ve diğer dolaylı dönüşüm yöntemlerine kıyasla nispeten yüksek sıvı yakıt verimi, doğrudan sıvılaştırmayı çekici kılar (Elliot, 2007; Xu ve Lad, 2008).

Elde edilen ürünler, düşük oksijen içeriğine sahiptir ve bu içerik onu kimyasal olarak stabil bir yakıt yapar. Sıvılaştırma işleminin temel amacı, yüksek H/C oranlı sıvı ürün elde etmektir (Gollakota vd., 2018).

### 3.2.3. Yanma

Yanma işleminde, biyokütle ve oksijen, karbon dioksit, su buharı ve ısıyı oluşturmak için yüksek sıcaklıktaki bir ortamda birleştirilir. Her reaksiyon için kullanılan süre, yakıt boyutuna ve özelliklerine, sıcaklığa ve yanma koşullarına bağlıdır. En fazla %60'a kadar su içeriği olan biyokütlelere yanma uygulanabilir (Çolak, 2018).

Yanma işlemi, yanma odalarının içinde 800 ile 1000°C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Kullanılan kuru biyokütlenin temel bir gereksinimi, %50'den az olması gereken nem içeriğidir. Tipik olarak, biyokütle yanma tesisleri (odun ve orman artıklarını

yakıt olarak kullanan), %25-30'luk elektriksel verimde, 20 ile 50 MW arasında üretilir (McKendry, 2002).

### 3.2.4. Piroliz

Piroliz, oksijen yokluğunda meydana gelen biyokütlenin termal ayrışmasıdır. Kelime, ateş anlamına gelen “pyro” ve türetme parçalarına ayrılma veya parçalanma anlamına gelen “lizi” kelimesinden türetilmiştir. 5500 yıldan uzun bir süre önce Güney Avrupa ve Orta Doğu’da, kömür üretiminde piroliz teknolojisi kullanılmıştır (Antal vd., 2003). Piroliz ayrıca eski Mısır’daki balya tekneleri ve bazı mumyalama ajanları için katran üretmek için de kullanılmıştır (Mohan vd., 2006). Piroliz işlemi uzun zamandır; kömür ve kok üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Piroliz, yalnızca termal enerji kullanımıyla kimyasal bağların parçalanmasıdır. Bu işlemlerin ve parçaların analizi bize orijinal büyük molekülün doğası ve kimliği hakkında çok şey anlatır. Enerji sisteme girer ve sonuç olarak, molekül kararlı parçalara ayrılır. Enerji parametreleri (sıcaklık, ısıtma hızı ve zaman) tekrarlanabilir bir şekilde kontrol edilirse, parçalanma atomları arasındaki bağların orantılı kuvvetlerine dayanarak orijinal molekülün karakteristiğidir. Daha küçük moleküllerin aynı dağılımı, aynı numune aynı şekilde ısıtıldığında her seferinde üretilen ve elde edilen parçalar, yanlarında orijinal makromolekülün düzenlenmesi ile ilgili çok fazla bilgi taşıyacaktır. Piroliz sırasında oluşan bir molekülün bozulmasına, kimyasal bir bağın ayrışması ve serbest radikallerin üretilmesi neden olur. Bu moleküllerin davranışını açıklamak için kullanılan genel işlemler serbest radikal bozunma mekanizmalarına dayanır. Piroliz sırasında bir molekülün parçalanma şekli ve üretilen parçaların kimliği, ilgili kimyasal bağların tipine ve ortaya çıkan daha küçük moleküllerin stabilitesine bağlıdır. Söz konusu molekül, birçok sentetik polimerde bulunanlar gibi bir karbon zinciri omurgasına dayanıyorsa, zincirin ana moleküle kimyasal olarak benzer daha küçük moleküller üretmek için oldukça rastgele bir şekilde parçalanması beklenebilir. Üretilen daha büyük parçaların bazıları, polimer zincirinden kopan sağlam yapısal bilgileri koruyacak ve bu spesifik daha küçük moleküllerin türleri ve göreceli bolluğu, makromoleküler yapıya doğrudan kanıt vermektedir (Wampler, 2006).

Piroliz teknolojisi, yüksek yakıt besleme oranları ile sıvı ürün üretme kapasitesine sahiptir. Bu nedenle, piroliz son yıllarda biyokütlenin biyoyakıt dönüşürülmesinde etkin bir yöntem olarak daha fazla dikkat çekmektedir (Demirbaş, 2002).

Bu teknolojinin nihai amacı, yenilenemeyen fosil yakıtlarla rekabet etmek ve en sonunda bunların yerini almak için yüksek değerli sıvı ürün üretmektir. Bununla birlikte, ileri teknolojilerin geliştirilmesi, piroliz araştırmacılarının bu hedefe ulaşmak için bir sonraki zorluktur. Benzin ve dizelin yerine geçmek üzere araçlarda, trenlerde, gemilerde ve uçaklarda doğrudan kullanım için biyokütlenin sıvı yakıtlara dönüştürülmesi gerekir (Demirbaş, 2007; Muradov ve Veziroglu, 2008).

Organik maddenin pirolizi işlemi çok karmaşıktır ve organik materyal reaktif olmayan bir atmosferde ısıtıldığında eşzamanlı ve ardışık reaksiyonlardan oluşur. Bu süreçte; Biyokütlede organik bileşenlerin ısı ayrışması 350-550°C'de başlar ve hava/oksijen yokluğunda 700-800°C'ye kadar çıkar (Fisher vd., 2002). Biyokütlede uzun karbon, hidrojen ve oksijen bileşik zincirleri piroliz koşullarında gazlar, yoğuşabilir buharlar (sıvı ürünler) ve katı ürün formunda daha küçük moleküllere ayrılır (Jahirul vd., 2012).

Piroliz kullanan malzemelerin incelenmesi, toprak besinleri, plastik geri dönüşümü, cezai deliller, bakteri ve mantarlar, yakıt kaynakları, yağlı boya tablolar ve bilgisayar devre kartları gibi çeşitli konular dahil olmak üzere çok geniş bir alan haline gelmiştir (Wampler, 2006).

Tüm piroliz reaktörleri, etkin ısı aktarımı ve düzgün çalışma için kesin hammadde büyüklüğü sınırlamalarına sahiptir. Örneğin, akışkan yataklı piroliz reaktörleri genellikle 2-6 mm partikül büyüklüğü gerektirir. Bu nedenle, biyokütle, kesme ve taşlama işlemleriyle istenen boyutta hazırlanmalıdır. Boyutlandırmaya ek olarak, biyokütle materyalleri, saman gibi doğal bir kuru materyal mevcut olmadıkça, ağırlıkça %10'un altındaki nem içeriğine kurutulmalıdır. Kurutma, suyun, piroliz ürünündeki stabilite, viskozite, pH, aşındırıcılık ve diğer sıvı özellikleri üzerindeki olumsuz etkilerini önlemek için esastır. Hammadde öğütülerek ve kurutularak, sıvı verimleri artacaktır, ancak aynı zamanda üretim maliyetleri de artacaktır (Solantausta ve Oasmaa, 2003).

Kurutma ve öğütmeden sonra, biyokütle reaktöre beslenir ve piroliz işlemi gerçekleşir. Reaktörde oluşan katı ürün buhar kırıcı bir katalizör görevi görür ve dolayısıyla kömür çıkarma siklonları, pirolizden hemen sonra kömürü reaktörden ayırmak için kullanılır. Bununla birlikte, bazı küçük kömür parçacıkları her zaman siklonlardan geçer ve sıvı ürün ile karıştırılır. Katı (kömür) ayrılmasından sonra, organik moleküllerin sürekli çatlamasını önlemek için buharların ve gazların hızla soğutulması



gerekir. Buharların soğutulması, genellikle buharların doğrudan sıvı ürün veya bir hidrokarbon sıvısı ile soğutulduğu piroliz sıvı kondansatörleriyle yapılır (Mohan vd., 2006; Oasmaa ve Kuoppala, 2003; Czernik ve Bridgwater, 2004).

Ekonomik uygulanabilirlik, ticari piroliz işlemlerinin geliştirilmesinde kilit faktördür. Halen piroliz ürünleri yüksek üretim maliyetleri nedeniyle fosil yakıtlarla ekonomik olarak rekabet edememektedir. Piroliz teknolojisi, sanayinin ticarileşme ve kullanımlarını gerçekleştirmeden önce bir dizi teknik ve teknik olmayan engelin üstesinden gelmek zorundadır (Thornley ve Wright, 2001).

Piroliz ürünlerinin verimleri; Piroliz prosesinin gerçekleştirildiği sıcaklık, parçacık boyutu, ısıtma hızı, alıkonma zamanı, katalizör tipi ve miktarı, gaz ortamı ve akış hızı, biyokütle tipi, reaktör geometrisi gibi şartlara bağlıdır.

### 3.3. Çalışmada Kullanılan Biyokütleler Hakkında Genel Bilgiler

#### 3.3.1. Kamış (*Phragmites australis*)

Kamış bitkisi durgun ve tatlı su kenarlarında yetişen çok uzun boylu, borumsuz gövdeli otsu bir bitkidir. Çok sert, odunsu ve içi boş olan, uzun ömürlüdür. Tatlı su ve hafif tuzlu su içeren bölgelerde yetişen bir bitki türüdür. Sulak yerlerde yetişen pek çok otsu bitkiye halk arasında çoğu kez ayırım yapmaksızın kamış ya da saz denir. Sazlık dendiğinde de bu tip ince uzun gövdeli otsu bitkilerle kaplı durgun su kıyıları ya da bataklık yerler akla gelir. Sulak yerlerde gelişmesi iyi ve hızlı olan, 2-8 m büyüyen, uzun boylu, dik gelişen, çok yıllık bir bitkidir. Yetişkin gövde, içi boş ve yaklaşık 2 cm çapındadır. Yıllık yağış miktarı 300-4000 mm yağış alan bölgelerde iyi yetişir. Kamış bitkisi iri kum, çakıllı toprak, ağır kil ve akarsu tortuları da dâhil olmak üzere çok çeşitli toprak tipleri üzerinde yetişir. pH'nın 5-8,7 arasında olmasını ister. Nemi bol, iyi drene olmuş topraklar da güçlü büyür (URL-9).

Ekonomik önemi olan bir türdür. Halk tarafından beyaz kamış, kamış otu ve süpürge kamışı olarak bilinir. Atlar ve sığırlar için iyi bir besin kaynağıdır. Anadolu'da damları örtmek için kullanılır. Rizomları yenilebilir, yaprakları sebze olarak kullanılır. Süslemecilikte, sepet ve sandal yapımında değerlendirilir. %50 oranında selüloz içerir ve 0,8-3,0 mm uzunluğunda, 5,0-30,5 um kalınlığında fibrillere sahiptir (Erkan, 2018).

Genellikle Akdeniz, Orta Doğu ve Hindistan'da yetişen kamış dünyanın her tarafında yaygın olarak görülmektedir. Ülkemizde ise yoğun olarak Akdeniz ve Ege

Bölgesi'nde özellikle de "Göller Bölgesi" diye adlandırılan göl ve sulak arazilerde bulunmaktadır. Bulunduğu iller arasında Bolu, İstanbul, Iğdır, Kars, Ardahan, Kastamonu, Hakkâri, Bitlis, Adıyaman, Afyonkarahisar, Balıkesir, Burdur, Erzurum, İzmir, Kocaeli, Konya, Kütahya, Malatya, Manisa, Muğla, Rize, Tekirdağ ve Şanlıurfa sayılabilmektedir (Doğan, 2017). Şekil 3.4'de kamış bitkisinin görüntüsü ve kamışın kurutulup öğütüldükten sonraki fiziksel durumu yer almaktadır.



**Şekil 3.4.** Kamışın tarla görüntüsü ve kurutulup, öğütüldükten sonraki fiziksel hali.

### 3.3.2. Yonca (*Medicago sativa L.*)

Hayvan beslenmesinde kullanılan kaba yemlerin en kaliteliyelerinden biri olan ve yeryüzünde en fazla tarımı yapılan yem bitkisi olan yonca, Dünya'nın pek çok ülkesinde tarımsal kalkınmanın temel taşlarından birini oluşturmaktadır. Bu nedenle de her geçen yıl yonca tarımına verilen önem gittikçe artmaktadır. Yüksek verimli yonca çeşitlerinin tespit edilmesi ve ıslah edilmesi bu açıdan oldukça büyük önem taşımaktadır. Yeşil otu vitaminlerce zengin, birim alandan protein verimi yüksek olan yoncanın, kuru ve yeşil otu hayvanlar için lezzetli ve besleyici olup tüm bu özellikler nedeniyle yem bitkilerinin kraliçesi olarak anılmaktadır (Altınok ve Karakaya, 2002). Şekil 3.5'de yoncanın tarla görüntüsü ve kurutulup, öğütüldükten sonraki fiziksel hali yer almaktadır.



**Şekil 3.5.** Yoncanın tarla görüntüsü ve kurutulup, öğütüldükten sonraki fiziksel hali.

Literatürde yapılan bir çalışmaya göre bitki boyu 16,60-32,70 cm, bitki ağırlığı 4,67-26,70 gr ve ham protein oranı %20,22-24,74 sap oranı %28,10-44,60, yaprak oranı %33,40-53,50 arasında varyasyon gösterdiğini ve bu farklılıkların istatistiki bakımdan önemli olduğunu saptamışlardır (Koç ve Tan, 1997).

Yoncalar genellikle bir veya çok yıllık otsu bitkilerdir ve kuraklığa dayanma ve toprak koruma yönünden yararlı, ayrıca yem değeri üstün bitkilerdir. Çok kuvvetli, derine giden kazık köke sahip oldukları için kuraklığa dayanma ve toprak koruma yönünden yararlı bitkilerdir (Bolat vd., 2016).

Ülkemizde yonca, yüksek besin değerleri nedeniyle hayvan yemi olarak yaygın olarak yetiştirilmekte, yaş ve kuru ot olarak tüketilmektedir. 2018 yılı TÜİK verilerine göre Türkiye’de yonca tohum üretim miktarı 3.000 ton iken yonca ekim alanı yaklaşık 636.954 ha’dır. 2017 TÜİK verilerine göre üretimde, yonca yeşil ot olarak yaklaşık 17,5 milyon ton ile ikinci sırada yer almaktadır. 2012 yılı verilerine göre Dünyada yonca ekim alanı 35 milyon hektar olup, üretim 255 milyon tondur. Yem bitkileri, Türkiye’de %5 ekim alanına sahiptir. Dünya yem üretiminin %9’u Türkiye’ye aittir. Dünya yonca üreticileri: ABD, Arjantin, Kanada, Rusya, İtalya, Çin’dir. (Öztürk, 2018; URL-7).

### 3.3.3. Nar (*Punica Granatum L.*)

Anavatanı olan Kapadokya ve Ortadoğu’da binlerce yıldır üretimi ve tüketimi yapılan nar (*Punica granatum L.*), en eski meyve türlerinden biridir (Sarıca, 2011). Nar taze olarak tüketilmesin yanında meyve suyu, ekşi, şarap gibi birçok ürüne işlenebilmektedir (Saxena vd., 1987). Bu ürünlerin üretiminden sonra posa olarak çıkan kısmın önemli bir bölümünü nar çekirdeği oluşturmaktadır. Nar çekirdeğinin yağ içeriğinin çeşit, yetiştirme koşulları, iklim gibi birçok faktöre bağlı olarak %6,63-19,3

arasında değiştiği bildirilmektedir (Hernandez, 1998). Şekil 3.6’da narın görüntüsü ve kurutulup, öğütüldükten sonraki fiziksel hali yer almaktadır.



**Şekil 3.6.** Narın görüntüsü ve kurutulup, öğütüldükten sonraki fiziksel hali.

Nar ekirdeğinin kimyasal bileşimi izelge 3.1’de verilmiştir (Gölükçü vd., 2005).

**Çizelge 3.1.** Nar ekirdeğinin kimyasal bileşimi.

| Bileşen              | Ortalama±SS |
|----------------------|-------------|
| Kuru madde (%)       | 50.93±0.56  |
| Yağ (g/100 g)        | 21.25±0.93  |
| Protein (g/100 g)    | 37.10±0.82  |
| Kül (g/100 g)        | 2.44±0.08   |
| Fenolik Madde (mg/g) | 7.20±0.08   |

SS: Standart Sapma

Dünya toplam nar üretiminin yaklaşık olarak yarısı 1.140.000 ton ile Hindistan’da gerçekleşmekte, bu ülkeyi 705.000 milyon ton ile İran, 127.760 milyon ton ile Türkiye ve 110.000 milyon ton ile ABD izlemektedir. 2008 yılı verilerine göre; Akdeniz bölgesi 72.257 ton üretim miktarı (%54,6) ile Türkiye’nin toplam nar üretiminin yarısından fazlasını karşılamaktadır. Ege ve Güneydoğu Anadolu bölgeleri sırasıyla %24,42 ve %12,88’lik üretim paylarına sahipken, diğer bölgelerin üretim miktarının düşük olduğu bildirilmektedir (Işık vd., 2011). 2018 TİİK verilerine göre Türkiye’de 537.847 ton nar üretimi vardır (URL-7).

**Çizelge 3.2.** Türkiye’de 2010 yılı meyve üretimi ve potansiyel posa miktarı.

| Meyve    | Üretim <sup>1</sup> | Meyve suyuna işlenen <sup>1</sup> | Randıman <sup>2</sup> | Posa <sup>3</sup> | Posa miktarı <sup>4</sup> |
|----------|---------------------|-----------------------------------|-----------------------|-------------------|---------------------------|
| Üzüm     | 4255                | 17,2                              | 70-75                 | 28                | 4,8                       |
| Elma     | 2600                | 376                               | 80-85                 | 18                | 67,7                      |
| Portakal | 1710                | 53,8                              | 40-50                 | 55                | 29,6                      |
| Şeftali  | 539                 | 95                                | 60-70                 | 14                | 13,3                      |
| Kayısı   | 476                 | 36,5                              | 65-70                 | 14                | 5,1                       |
| Nar      | 208                 | 78,7                              | 35-55                 | 55                | 43,3                      |
| Vişne    | 195                 | 73,5                              | 70-75                 | 28                | 20,6                      |

<sup>1</sup>2010 yılı verileri, bin ton, <sup>2</sup>Meyvelerin meyve suyu işleme randımanları (%) (18,23)

<sup>3</sup> Posa miktarı randımandan yola çıkılarak ortalama olarak hesaplanmıştır (%)

<sup>4</sup> 2010 yılı meyve suyu üretiminden ayrılan potansiyel posa miktarı (bin ton)

Kabuk, nar çekirdekleri ve bazı organik maddelerden oluşan nar posası diyet lifi bakımından oldukça zengindir. Türkiye yılda 16,3 milyon ton meyve üretmekte ve dünya meyve üretiminde 6. sırayı alarak toplam üretimin %3’ünü karşılamaktadır. Meyve suyu sanayisinin işlediği başlıca 7 meyve elma, vişne, kayısı, şeftali, portakal, nar ve üzümdür. Çizelge 3.2’de bu meyvelerin 2010 yılı üretim miktarları toplam 9,9 milyon ton ve meyve suyuna işlenen miktarları yaklaşık 731 bin ton olduğu görülmektedir (Deniz vd., 2015).

**Çizelge 3.3.** Nar bileşenlerinin içeriği.

| Narın bölümleri          | İçeriği  |
|--------------------------|--|
| Nar suyu                 | Antosiyanin, glukoz, askorbik asid, ellagik asid, gallik asid, kateflin, aminoasidler, demir, mineraller |
| Nar yağı                 | %95 punisik asid, ellagik asid, diğer ya asidleri, steroller   |
| Nar kabuğu               | Fenolik punikalaginler, gallic asid, kateflinler, flavonoller, antosiyanidinler                          |
| Nar yaprağı              | Taninler, flavon glikozidler   |
| Nar çiçeği               | Gallik asid, ursolik asid  |
| Nar ağacı kökü ve kabuğu | Ellagitaninler, piperidin alkaloidleri   |

Nar bileşenlerinin içeriği Çizelge 3.3’de verilmiştir Nar üç bölümden oluşur; tohum (ağırlığın %3’ü), suyu (ağırlığın %30’u) ve kabuk. Nar bazı fenolik bileşikler açısından oldukça zengindir. Nar tohumu fleker, doymamış çoklu yağ asidi, vitamin, polisakarid, polifenoller ve minerallerden zengindir. Nar yağı %80 oranında 18 karbonlu

punisiik asid, fitoöstrojen ve östron içerir. Nar suyu antioksidan polifenolleri bol miktarda barındırır. (Yılmaz ve Usta, 2010).

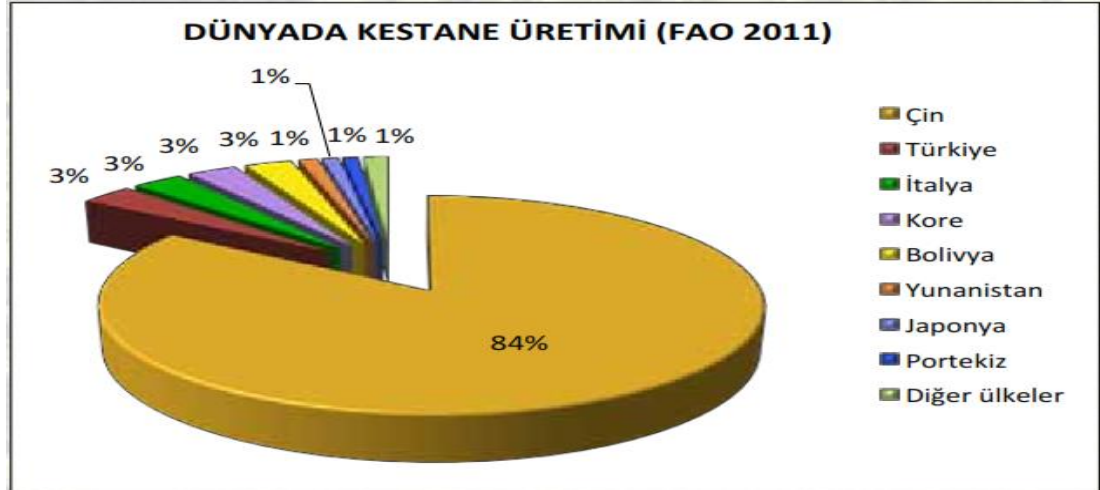
### 3.3.4. Kestane (*Castanea sativa Mill*)

Kestane kışın yaprağını döken, Fagaceae familyasına ait önemli bir orman ağacıdır. Kestane meyvesinde normal koşullarda %40-45 su, %3-6 protein, %3-5 yağ, %40-45 karbonhidrat, %1,3 kül bulunmaktadır. Dünyada kestane cinsinin 10-12 türü olduğu bilinmekle birlikte, Türkiye’de tabii olarak bulunan tek türü ise Anadolu kestanesi (*Castanea sativa Mill*)’dir. Anadolu kestanesi olarak bilinen ve geniş-yuvarlak taç yapısına sahip olan bu ağaç türü 25-30 m’ye kadar boylanabilen, 1000 yaşına kadar yaşayabilen çok uzun ömürlü bir ağaçtır. Ülkemizde anıt ağacı niteliği kazanmış çok sayıda kestane ağacı mevcuttur. Ağacın tomurcukları uzun ve yeşilimsi renktedir. Yaprakları 10-25 cm uzunluğunda, kenarları sivri dişli, sert yapılı, üst yüzü koyu, alt yüzü ise soluk yeşil renktedir. Şekil 3.7’de kestanenin görüntüsü ve kurutulup, öğütüldükten sonraki fiziksel hali yer almaktadır (URL-8).



Şekil 3.7. Kestanein görüntüsü ve kurutulup, öğütüldükten sonraki fiziksel hali.

Yenebilir nitelikteki taze kestane başta nişasta ve çeşitli şekerler olmak üzere iyi kalitede sindirilebilen lifli maddeler, protein, düşük oranda yağ, çeşitli mineral maddeler, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> ve C vitaminlerini içermektedir. 100 gram yenebilir kestane ortalama olarak 160 kcal enerji sağlamakta ve 34 g karbonhidrat, 9,6 g şeker, 3,2 g protein, 1,8 g yağ, 9 mg sodyum ve 395 mg potasyum içermektedir. Şekil 3.8’de görüldüğü üzere dünya kestaneye üretiminde ülkemiz ikinci sırada yer almaktadır(URL-7).

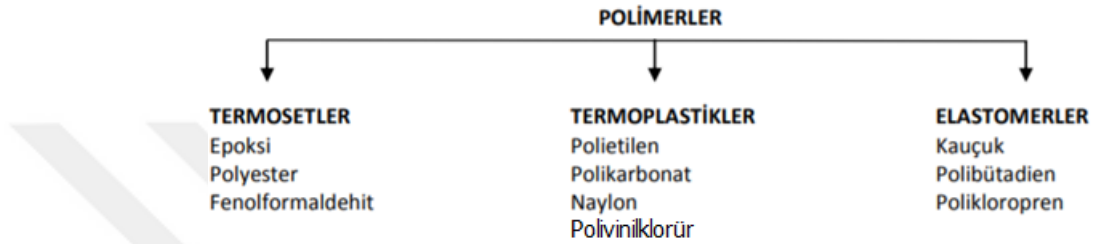


**Şekil 3.8.** Dünyadaki kestane üretimi.

Kestanelerin doğal yayılma alanları, özellikle Kuzey Yarım Küre'nin ılıman bölgeleri olan Çin, Kore, Japonya, Türkiye, Güney Avrupa ve Kuzey Amerika ile birlikte Bolivya'dır. Kestane yurdumuzda Marmara, Kuzey Anadolu, Ege ve Akdeniz bölgelerinde yetişir. FAO (2012) verilerine göre dünyada 2011 yılında kestane üretimi yaklaşık 2.014.736 tondur. Çin toplam üretimin %84'ünü karşılamaktadır (URL-7). Ülkemizde kestane meyve üretiminin en yoğun olduğu bölgelerden birincisi Ege Bölgesi'dir. Bu bölge içinde de Aydın ilinin önemli bir yeri vardır. Türkiye kestane üretiminin %33'ünü bu ilimiz karşılamakta olup, 2018 TÜİK verilerine göre Türkiye'de 63.580 ton kestane üretimi vardır (URL-8). Kestane meyve üretimi dünyada 2002 yılında 1.036.843 tondan 2011 yılında 2.014.736 tona yükselmiştir (URL-5).

## 4.POLİMERLER

Polimerler, en basit tanımıyla, çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla; az veya çok düzenli bir biçimde, bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, başka bir ifadeyle yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimerler üç gruba ayrılır; Buradaki sınıflandırma polimerlerin sıcaklığa karşı gösterdikleri davranışa göre yapılmıştır (Akkurt, 1991).



**Şekil 4.1.** Polimerlerin fiziksel özelliklerine göre sınıflandırılması.

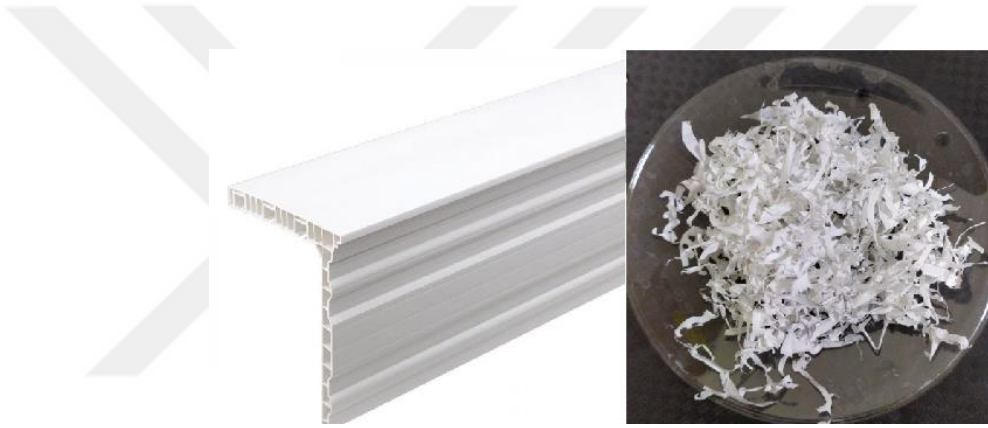
Moleküller arası kuvvetler ile birbirlerine bağlanmış dallı veya lineer (düzgün) makromolekül zincirlerinin oluşturduğu plastiklere termoplastik denir (Ozansoy O., 2005). Termoplastikler ısı ve basınç altında yumuşar, akarlar ve böylece çeşitli formlarda şekillendirilebilirler. Bunlar doğrusal yapıdadırlar. Tekrar tekrar eritilip şekillendirilebilirler. Ayrıca uygun çözücülerde çözünebilirler ve böylece ‘çözücü döküm’ gibi yöntemlerle çeşitli formlara dönüştürülebilirler. Termosetler ise çapraz bağlı, dolayısıyla çözünmez ve erimez polimerlerdir. Bir kere şekillendirildikten sonra tekrar çözünmek veya eritmek ile şekillenmezler. Çekildiklerinde yüksek oranda uzayan ve çekme kuvveti kaldırıldığında kalıcı boyut değişimi gözlenmeden hızla ilk boyutlarına dönebilen polimerlere kauçuk veya elastomer adı verilir. Elastomerler genellikle termoset plastiklerdir; kütleme sırasında uzun polimerik zincirler arasında çapraz bağlar meydana gelir. En önemli özellikleri esnek ve elastik olmalarıdır; oda sıcaklığında gerdirildiğinde (düşük gerilim) uzunluğunun en az iki katı kadar uzarlar ve gerilimin kaldırılmasıyla hemen eski boyutuna dönerler (Gerengi ve Altundal, 2013).

### 4.1. Polivinil klorür (PVC)

Polivinil klorür amorf plastiklerin başında gelir. Uluslararası kısaltımı PVC’dür. Bunlar beyaz veya açık sarı renkli toz polimerdir. Normal PVC %53–55 klor içerir.



Isıtıldığında klorlanmış hidrokarbonlar tarafından çözünür. Asitler ve bazların etkisine karşı dayanıklıdır. Su, alkol ve benzin PVC de bir etkiye sebep olmaz. PVC, yüksek elektroliz özelliğine sahiptir. Yanmayan bir polimerdir ve 140°C de yavaş, 170°C de ise kolaylıkla HCl ayrılmasıyla parçalanır. Parçalanan polimerde çift bağ meydana gelir. Bu nedenle polimeri kararlı hale getirici kimyasallar katılır. PVC, monomer haldeki vinil klorürün polimerizasyonu ile üretilir. PVC sert bir plastiktir ve daha yumuşak ve daha esnek hale getirmek için plastikleştiriciler ilave edilebilmektedir (Utku, 2010). Çizelge 4.1’de polivinil klorürün kimyasal yapısı ve bazı fiziksel özellikleri gösterilmiştir (Gökalp, 2006). Şekil 4.2’de PVC’nin kullanım alanlarının görüntüsü ve parçalandıktan sonraki fiziksel hali verilmiştir.



Şekil 4.2. PVC ve parçalandıktan sonraki fiziksel hali.

Çizelge 4.1. Polivinil klorürün kimyasal yapısı ve bazı fiziksel özellikleri.

| Yapısı  | Hal           | Tg°C | Tm°C       | Yoğunluk(gr/cm <sup>3</sup> ) |
|---|---------------|------|------------|-------------------------------|
| $\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$ | %75 kristalin | 87   | 212<br>273 | 1,35–1,45                     |

**Tm:** Ergime sıcaklığı

**Tg:** Camsı hale geçiş sıcaklığı

Tüketim sonrası plastiğin çoğu toprağa gömülür veya yakılır. Plastik çuvallar, borular, plastik çitler ve bahçe mobilyaları gibi düşük dereceli plastik ürünler üretmek için ortalama olarak %7 oranında geri dönüştürülür. Karışık plastik geri dönüştürülmüş malzemeler için düşük dereceli kullanımlar, daha yüksek değerli ürünler üretmek için alternatif işleme yöntemlerinin araştırılmasına yol açmıştır. Plastik atık malzemelerinden temel petrokimya ürünü üretmek, geri işlendiği üçüncül geri dönüşüm veya ham madde

geri dönüşümüdür (Williams, 1999). Üçüncül geri dönüşüm, plastikleri termal olarak bozmak için yüksek sıcaklıkta ve basınçta hidrojenasyon veya inert atmosferdeki piroliz yoluyla olabilir. Dünya çapında birçok piroliz deneysel araştırma donanımı ve pilot tesisi geliştirilmiştir. PVC'nin pirolizi, ana ürün olarak hidrojen klorür ve önemli miktarda bir aromatik yağ üretir (Williams, 1999). PVC, 70 yıldan fazla bir süredir, en önemli polimerlerden biri olmuştur ve dünya çapında en çok üretilen ikinci termoplastik reçinedir. Toplam plastik üretiminin %20'sini oluşturmaktadır. Halen dünya çapında PVC üretimi yılda %4'ten fazla bir oranda artmaktadır. PVC'nin aşırı ısıya ve ışığa duyarlı bir polimerdir. Yaklaşık 170 yıllık bir PVC tarihi 1835'te başladı; yaklaşık 80 yıl sonra, polimer endüstriyel ilgi çaktı ve bundan yaklaşık 15 yıl sonra, 1930'ların başlarında bir homopolimer olarak ticarileştirildi (Braun, 2003).

PVC oldukça geniş kullanım alanı olan bir plastiktir. Kimya endüstrisinde en değerli ürünlerden biridir. Dünya'da PVC'nin %50'den fazlası yapı sektöründe kullanılır. Bina malzemesi olarak kullanılan PVC ucuzdur ve kolay monte edilebilir. Son yıllarda, PVC geleneksel yapı malzemeleri olan ahşap, beton ve kilin birçok alanda yerini almış ve aynı zamanda şişeler ve gıda ambalajları gibi ambalajlardan, giyim, elektrik, tarım, oyuncaklar, otomobil, inşaat ve inşaat vb. ürünlere kadar geniş bir uygulama alanına sahiptir. PVC'nin kullanım alanları arasında, kapı ve pencere profilleri, vinil cephe kaplaması, boru ve tesisat malzemeleri, elektrik kabloları, döşeme, hobi malzemeleri sayılabilir. Esnek ve ucuz olması nedeni ile malzeme su ve atık su endüstrisinde boru hatları için çok yaygın olarak kullanılır. (Gobstein 1990; Utku, 2010).

Her yıl Avrupa genelinde yaklaşık 15 milyon ton tüketim sonrası plastik atık atılırken; Amerika Birleşik Devletleri'nde 20 milyon ton atık atılmaktadır (Williams, 1999).

#### **4.2. Ömrünü Tamamlamış Lastik (ÖTL)**

Lastikler kauçuktan (ağırlıkça %60-65), karbon siyahından (ağırlıkça %25-35) ve geri kalanı imalat işlemi sırasında eklenen hızlandırıcı ve dolduruculardan oluşur (Leung ve Wang, 1998). Araç lastikleri temel olarak butil kauçuk (BR), doğal kauçuk (NR), sentetik kauçuk (SR) ve stiren-bütadien kopolimeri (SBR) karışımlarıdır. Doğal kauçuk, hevea ağacından gelirken, sentetik kauçuk genellikle petrol bazlı ürünlerden elde edilir (Zhang vd., 2016). En yaygın kullanılan lastik, ağırlıkça yaklaşık %25 stiren içeren stiren-bütadien-kopolimerdir (SBR) (Groves vd., 1991). Doğal kauçuk benzersiz elastik

özelliklere sahiptir ve bir lastiğin temel elemanıdır. Kauçuk, dış kuvvetlere maruz kaldığında geçici olarak deforme olabilen bir ağ yapısının varlığı ile karakterize edilen elastomerik polimerlerden oluşur (URL-6). Şekil 4.3 ÖTL'nin kullanım alanı görüntüsü ve parçalandıktan sonraki fiziksel hali şeklinde göstermektedir.



**Şekil 4.3.** ÖTL ve parçalandıktan sonraki fiziksel hali.

Yarı-grafitik yapının bir amorf karbonu olan karbon siyahı, esas olarak fosil hidrokarbonların kısmi yanması ile üretilir. Esas olarak kauçuğa kuvvetlendirme ve aşınma direnci kazandırır. Sülfür, kauçuk içindeki polimer zincirlerini çapraz bağlamak için kullanılır ve ayrıca yüksek sıcaklıklarda aşırı deformasyonu sertleştirir ve önler. Hızlandırıcı tipik olarak vulkanizasyon (kükürtle işleme) işlemi için katalizör görevi gören organo-kükürt bileşimidir. Çinko oksit ve stearik asit ayrıca vulkanizasyon işlemi kontrol eder ve ayrıca kauçuğun fiziksel özelliklerini geliştirir. Kalan yüzde, kauçuğu yumuşatmak ve işlenebilirliği arttırmak için ek madde aromatik, naftenik ve parafinik hidrokarbonların bir karışımı ve organik (ağırlıkça yaklaşık %7) ve inorganik dolgu maddelerinden (ağırlıkça yaklaşık %3) oluşmaktadır (Martinez vd., 2013; Groves vd., 1991). Lastik imalatı işlemi, elastomer, kükürt ve diğer kimyasallar arasında geri dönüşümsüz bir reaksiyonun elastomer moleküler zincirleri ve üç boyutlu bir kimyasal ağın oluşumu arasında çapraz bağlar ürettiği bir vulkanizasyon işlemi gerçekleştirmektedir. Çapraz bağlı elastomerler, katı, çözünmez ve erimeyen termoset malzemelerdir (Mark vd., 2005), bu da lastiğin ayrışmasını zorlaştıran yüksek mukavemet ve elastikiyet ile sonuçlanır. Lastik kauçuğu için tipik bir bileşim Çizelge 4.2'de gösterilmektedir. (Groves vd., 1991).

Hurda lastiklerin atılması, artan bir çevre sorunudur. Hurda lastik üretimi Avrupa Topluluğu'nda yılda  $1,5 \times 10^6$  ton, Kuzey Amerika'da yılda  $2,5 \times 10^6$  ton ve Japonya'da yılda  $0,5 \times 10^6$ 'dır (Bressi vd., 1995; Roy vd., 1989; Ogilvie vd., 1995).

Her yıl dünya da yaklaşık 3,2 milyon ton kullanılmış lastik (kısmen aşınmış + kullanım ömrü sonu lastikleri) atılır, bunun 2,5 milyon tonu geri dönüştürülür veya geri kazanılır. 2015 yılında 2014 yılına göre %2,3'lük bir artış ile yaklaşık 3,87 milyon ton kullanılmış lastik çevreye duyarlı bir şekilde işlenmiştir. Avrupa'da yıllık olarak 2,6 milyon tonluk ömrünü tamamlamış lastik ve yeniden kullanılmak üzere üretilen 600.000 tondan fazla endüstri, 10.000'in üzerinde iş imkânı ve çevreye yararlı gelecek vaat eden bir ekonomik aktivite sağlamıştır. Bunların ana uygulamaları sentetik çim, endüstriyel zeminler, spor alanları ve çocuk oyun alanları, binicilik zeminleri, kalıplanmış parçalar (endüstri ve şehir mobilyaları) ve titreşim önleyici ve yalıtım matlarıdır. Geçtiğimiz yedi yıl boyunca ÖTL endüstriyel hammaddelere dönüştürülmesinin olumlu katkısı hakkında, farklı ÖTL geri kazanım rotalarının çevresel etkilerini karşılaştırmak için Avrupa'da birçok Yaşam Döngüsü Analizi (LCA) yapılmıştır. Bu sektördeki lastikten türetilmiş ürünlerin kullanımını artıran enerji maliyetlerini olumlu artı değerler olarak yansıtmaktadır. Şu anda bu uygulama Avrupa'da geliştirilmemiştir, ancak Amerika Birleşik Devleti'nde oldukça yaygındır. Bu uygulama, Amerika Birleşik Devletinde ÖTL atıkların %13,8'ni temsil etmektedir (URL-10).

**Çizelge 4.2.** Kauçuk bileşimi.

| Bileşen         | Yüzde (%) |
|-----------------|-----------|
| SBR             | 62,1      |
| Karbon siyahı   | 31,0      |
| Genişletici yağ | 1,9       |
| Çinko oksit     | 1,9       |
| Stearik asit    | 1,2       |
| Sülfür          | 1,1       |
| Hızlandırıcı    | 0,7       |
| Toplam          | 99,9      |

Çeşitli pazar segmentleri farklı zorluklarla karşı karşıya kalmaktadır ve artan enerji maliyeti şüphesiz kritik bir faktör olmaya devam edecek ve alternatif bir yakıt olarak kullanılan lastikten elde edilen ürünler için pazar büyümesini teşvik edecektir. ÖTL kömür ve petrol kokundan daha ucuzdur; Böylece, ÖTL kullanımını tasarruf sağlar. Dünyadaki birçok ülke artık şirketlerin yıllık olarak CO<sub>2</sub> emisyonlarını rapor etmeler gerekiyor. ÖTL fosil yakıt alternatifi olarak kullanılması, şirketlerin daha az fosil CO<sub>2</sub> emisyonu bildirmesini sağlar. Ayrıca, Avrupa Birliği Emisyon Ticareti Şeması gibi üst-

takas programlarına katılan şirketler fosil CO<sub>2</sub> emisyonları düşük olduğunda karbon kredisi de alabilirler. Karbon kredisi parasal bir değere sahiptir ve satılabilir veya alınıp satılabilir. Bu çalışmalar, analiz edilen tüm ÖTL geri kazanım yöntemlerinin, çevresel etkilerden bağımsız olarak net çevresel faydalar sağladığını (yani, göstergenin negatif değerini açıklayarak, üretilenden daha yüksek etkilerden kaçınıldığını) göstermektedir. Bu nedenle, tüm geri kazanım yöntemlerinin kombinasyonuna dayanan ÖTL için bir yönetim politikası çevresel faydalarla sonuçlanmaktadır (URL-10).

Açık çöp yığınları, yüksek kirlilik emisyonlu kazalara neden olabilecek yangınlara neden olabilir ve lastikler böcekler için bir üreme alanı ve haşarat için bir yuva olabilir. Toprağa gömmek, biyolojik olarak parçalanamayan doğası nedeniyle atık lastiklerin imha edilmesi için tercih edilen bir seçenek değildir; bu, yüzyıllarca toprakta kalmalarına sebep olabilir. Lastiklerin enerji geri kazanımı ile yakılması yüksek bir kalorifik ısı değeri verdiğinden, büyüyen bir seçenektir (Williams ve Cunliffe, 1998; Martínez vd., 2013; Ramarad vd., 2015). Yakma, hurda lastiğinin (~36-40 MJ/kg) yüksek kalorifik değerini verdiği için boşaltma işlemine bir alternatif olarak düşünülmüştür, ancak bu elden çıkarma yolu, enerji ve kimyasal malzemelerin atıklardan potansiyel ekonomik geri kazanılmasını maksimize etmeyebilir (Williams vd., 1990).

Diğer bir dikkat çeken alternatif atık yönetimi seçeneği, lastik pirolizidir. Pirolizden elde edilen sıvı ürünler kullanım, saklama ve taşıma kolaylığına sahiptir, doğrudan yakıt olarak kullanılabilmesi gibi petrol rafinerisi besleme stoklarına eklenebileceği için bir iyileştirme seçeneği olarak birçok avantaja sahiptir, ayrıca işlenmiş kimyasallar için önemli bir kaynak olabilir (Williams ve Cunliffe, 1998). Çünkü yüksek konsantrasyonlarda benzen, toluen ve ksilen gibi değerli kimyasal hammaddeler içermektedir. Elde edilen gazlar yakıt olarak da kullanışlı olup, katı ürün ve aktif karbon olarak kullanılabilir (Roy ve Unsworth, 1989; Kaminsky ve Sinn, 1980; Collin, 1980). Lastik piroliz sıvı ürünlerinin petrol türevi yakıtlarla rekabet edebilmesi için, bu yakıtlara göre davranışlarının belirlenmesi gerekir. Yaklaşık olarak 41-44 MJ/kg arasında yüksek kalorifik değerleri ile geleneksel sıvı yakıtların yerine kullanılması uygundur (Williams vd., 1990; Kawakami vd., 1980; Wolfson vd., 1969). Ancak, ek olarak sıvı ürünlerin polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) içerdiği gösterilmiştir. Bir yakıtta bulunan PAH'nin belirlenmesi, yakıtın PAH'nin yanma üzerine partikül oluşumuna eğilimli olması bakımından önem taşır. Yanmamış yakıt PAH ayrıca belirli yanma sistemlerinden oluşan

prosesde biriktirebilir ve atmosfere salınabilir. Bu bir tehlike arz eder, çünkü bu bileşiklerin önemli bir kısmının kanserojen olduğu veya kanserojen şüphelisi olduğu bilinmektedir. (Olsen ve Pickens, 1984; Henderson vd., 1984).



## 5. PİROLİZ

### 5.1. Piroliz Yöntemleri

#### 5.1.1. Hızlı piroliz

Hızlı piroliz, yavaş piroliz gibi, oksijensiz ortamda biyokütlenin ısıtılmasıdır. Bununla birlikte, yavaş pirolizin aksine, hızlı piroliz, sıvı ürünün üretimini en üst düzeye çıkarmak için çok yüksek ısıtma hızlarında ( $\sim 1000^\circ\text{C/s}$ ), kısa alıkonma sürelerinde gerçekleşir (Raveendran vd., 1996; Yang vd., 2007).

Bu teknoloji, düşük yatırım maliyetleri, yüksek enerji verimliliği ve çevresel kabul edilebilirlik nedeniyle son yıllarda önemli ölçüde gelişmiştir (Laird vd., 2009). Hızlı pirolizde en önemli teknoloji reaktör tasarımıdır. Son on yılda, hızlı ısı transferini gerçekleştirmek için sabit yatak, köpüren akışkan yatak, sirküle akışkan yatak, döner koni reaktör, Auger reaktör ve vakum reaktörlerinde farklı reaktör tasarımları geliştirilmiştir (Zhang vd., 2009a; Zhang vd., 2009b; Isahak vd., 2012).

Teknolojinin seçimi ve sıvı ürün kalitesi, hammadde, reaksiyon sıcaklığı/süresi, ham maddenin partikül büyüklüğü, uçucuların kalma süresi, ısı transfer hızı ve besleme hızı gibi birçok parametreden etkilenir (Zhang vd., 2019a).

#### 5.1.2. Ani piroliz

Ani piroliz işleminde, reaksiyon süresi çok yüksek bir ısıtma hızı ve küçük partikül boyutu ile birkaç saniyede gerçekleşir ve birincil ürün sentez gazıdır (Saber vd., 2016).

#### 5.1.3. Yavaş piroliz

Yavaş piroliz genellikle düşük reaksiyon sıcaklığı, ısıtma hızı ve az miktarda sıvı ürün üreten uzun bir kalma süresinde gerçekleştirilir (Saber vd., 2016). Odun, turba, maden kömürü gibi organik maddeler havasız ortamda ve sabit yatak reaktörlerde,  $300^\circ\text{C}$  civarındaki sıcaklıklarda, uzun ısıtma zamanlarında katı ve sıvı ürünlere dönüştürülürler (Şensöz, 2003; Yorgun vd., 2011).

### 5.2. Pirolizden Elde Edilen Ürünler

Piroliz sonrasında katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilmektedir.

### 5.2.1.Katı ürün

Biyokütle bileşenlerinin kısmen ya da tamamen ayrıştırılmasından üretilen dönüştürülmemiş organik katıları, karbonlu katıları ve ayrıca bir mineral fraksiyonunu içeren ürün olarak tanımlanmaktadır (Kan vd., 2016).

İçerdiği yüksek organik karbon nedeniyle toprağın fizikokimyasal ve biyolojik özelliklerini iyileştirmek için bir toprak düzenleyici olarak kullanılmaktadır. Katı ürün, hayvan ve bitki atıklarının kullanılmasıyla elde edilebilmektedir (Erdoğan, 2018).

### 5.2.2.Sıvı ürün

Hammaddelerin pirolizi ile katı ürün üretimi için lignin içeriği yüksek hammaddeler tercih edilmekte ve ürün kalitesi için pirolizin oksijensiz ortamda gerçekleştirilmesi önemlidir. Katı ürün tek başına yakıt olarak kullanılabilirdiği gibi sıvı ürün ve/veya su ile karıştırılarak da kullanılabilir (Apaydın, 2002).

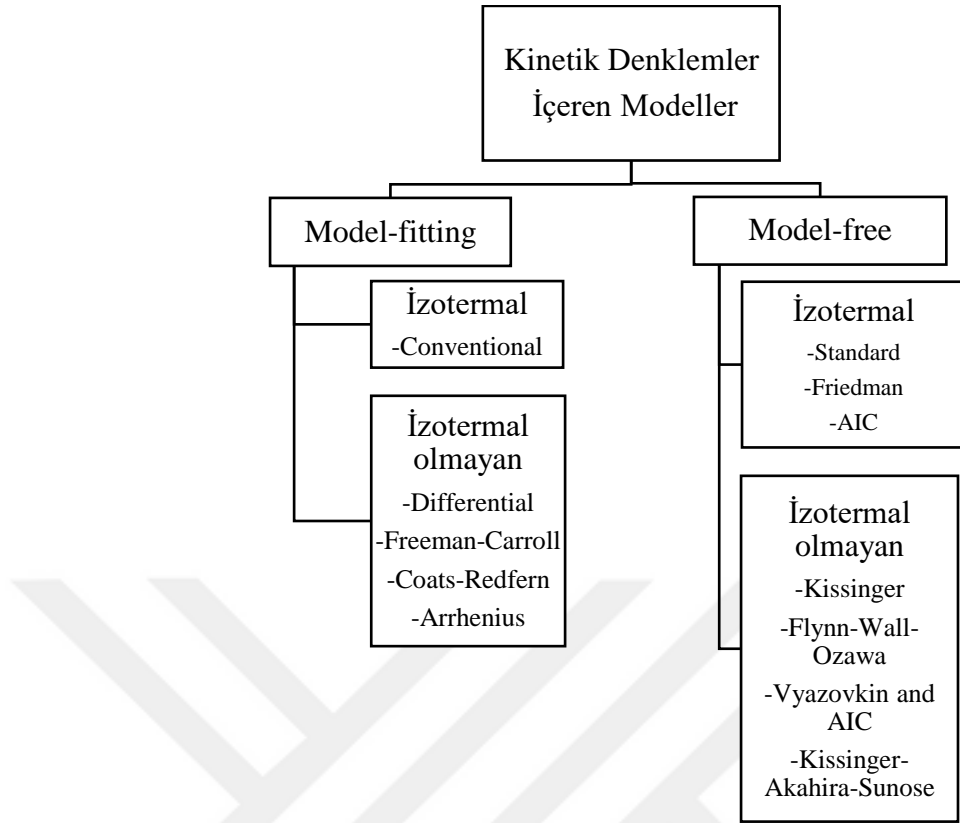
### 5.2.3.Gaz ürün

Pirolizden elde edilen gaz ürün ısıl parçalanma süreçlerinden elde edilen doymuş (metan gibi), doymamış hidrokarbon karışımları ve gazları ( $H_2$ , CO gibi) içemektedir. Bileşim olarak  $H_2$ ,  $CO_2$ , CO,  $CH_4$ ,  $H_2O$  ve organik bileşimlerin buharlarından oluşur. Elde edilen gaz ürün, güç santrallerinde, ısıtma işlemlerinde ve beslemenin kurutulmasında kullanılabilir (Akkuş, 2009).

## 5.3.Piroliz Kinetiği

Kinetik denklem içeren modeller Şekil 5.1 de tanımlanmıştır (Khawam, 2007). Kinetik çalışma, izotermal olmayan iki yaygın yöntem Coats ve Redfern ve Arrhenius yöntemlerinin güvenilirliği ve doğruluğu bilinen veriler kullanılarak değerlendirilmiştir. Bu yöntemler, TGA termogram verilerine dayanarak aktivasyon enerjisi (E), kinetik hız sabiti (k) ve Frekans faktörü (A) gibi çeşitli kinetik parametrelerin analizinde kullanılmıştır.





Şekil 5.1. Kinetik Denklemler İçeren Modeller.

### 5.3.1. Hız denklemleri

Genellikle dönüşüm olarak tanımlanan ( $x$ ), katı hal reaksiyon kinetiğini incelemek için kullanılır:

$$x = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (5.1)$$

$m_0$ , başlangıçtaki örnek kütlesi, sırasıyla  $m_t$ 'deki örnek kütlesi ve  $m_\infty$  reaksiyonun sonundaki örnek kütlesidir. Tepkime derecesini kullanarak, katı hal tepkimesinin hızı genel olarak,

$$\frac{dx}{dt} = k(T)g(x) \quad (5.2)$$

Yukarıdaki denklemin integrasyonu, integre oran yasasını verir.

$$g(x) = kt \quad (5.3)$$

Hız sabitinin sıcaklık bağıllığından,  $k(T)$ 'yi veren Arrhenius denklemi ortaya çıkar.

$$\frac{dx}{dt} = A \exp \left[ \left( \frac{-Ea}{RT} \right) g(x) \right] \quad (5.4)$$

Ve

$$g(x) = A \exp \left[ \left( \frac{-Ea}{RT} \right) \right] t \quad (5.5)$$

A (üstel faktör) ve Ea (aktivasyon enerjisi) Arrhenius parametreleridir. Bu parametrelere reaksiyon modeli ile birlikte kinetik üçlü adı verilir. Arrhenius denkleminde; termogravimetrik veriler, gösterildiği gibi reaksiyonların termodinamiğini ve kinetiğini belirlemek için malzemeleri (katı veya sıvı numuneler) karakterize etmek için kullanılabilir (Shukla vd., 2010; Jain ve Sharma 2012; Berrios vd., 2009).

Arrhenius metodu matematiksel olarak ifade edilirse;

$$\ln \left[ \frac{1}{1-x} \right] = \ln \left[ \frac{A}{\beta} \right] - \left( \frac{Ea}{RT} \right) \quad (5.6)$$

$\ln \left[ \frac{1}{1-x} \frac{da}{dT} \right]$ 'e karşı  $1/T$  grafiğe alınırsa,  $\left( -\frac{Ea}{R} \right)$  eğime, kayma  $\left[ \ln \left( \frac{A}{\beta} \right) \right]$ 'e eşittir. Buradan aktivasyon enerjisi (Ea) ve frekans faktörü (A) hesaplanmaktadır.

Bir numunenin sabit bir hızda ısıtıldığı izotermal olmayan koşullar altında, Denklem (5.4)'deki açık değersiz zamansal dönüşüm yoluyla elimine edilir:

$$\frac{dx}{dT} = A \exp \left[ \left( \frac{-Ea}{RT} \right) g(x) \right] \quad (5.7)$$

İntegrasyon denklem (5.8)'i verir.

$$g(x) = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp \left( \frac{Ea}{T} \right) dT \quad (5.8)$$

$Ea/(RT)$ ,  $x$  ile değiştirilirse ve entegrasyon limitleri dönüştürülürse, Denklem (5.9) olur.

$$g(x) = \frac{AEa}{RT} \int_x^\infty \frac{\exp(-a)}{x^2} dx \quad (5.9)$$

Denklem (5.10) olarak yazılırsa,

$$g(x) = \frac{AEa}{RT} p(x) \quad (5.10)$$

P (x) 'in analitik bir çözümü yoktur ama birçok yaklaşımı vardır (Chen ve Lai, 2004; Doyle, 1961; Agrawal, 1987), en popülerlerinden biri Coats Redfern yöntemidir (Coats ve Redfern, 1964). Bu yöntem, denklem (5.11) da üstel integralin yaklaştırılması için asimptotik seri açılımını verir.

$$\ln \left[ \frac{g(x)}{T^2} \right] = \ln \left( \frac{AR}{\beta Ea} \right) \left[ 1 - \frac{2RT}{Ea} \right] - \frac{Ea}{RT} \quad (5.11)$$

Coats ve Redfern yöntemi, izotermal olmayan kinetik analizler için kullanılan bir integral yöntemidir. Bu yöntem hız sabitini ortadan kaldırır ve doğrudan aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü verir (Andrade vd., 2012; Galway, 2003). Denklem formunda şu şekilde yazılabilir:

$$\ln \left[ \frac{1-(1-x)^{(1-n)}}{T^2(1-n)} \right] = \ln \left( \frac{AR}{\beta Ea} \right) \left[ 1 - \frac{2RT}{Ea} \right] - \frac{Ea}{RT} \quad n \neq 1 \text{ için} \quad (5.12)$$

$$\ln \left[ \frac{-\ln(1-x)}{T^2} \right] = \ln \left( \frac{AR}{\beta Ea} \right) \left[ 1 - \frac{2RT}{Ea} \right] - \frac{Ea}{RT} \quad n=1 \text{ için} \quad (5.13)$$

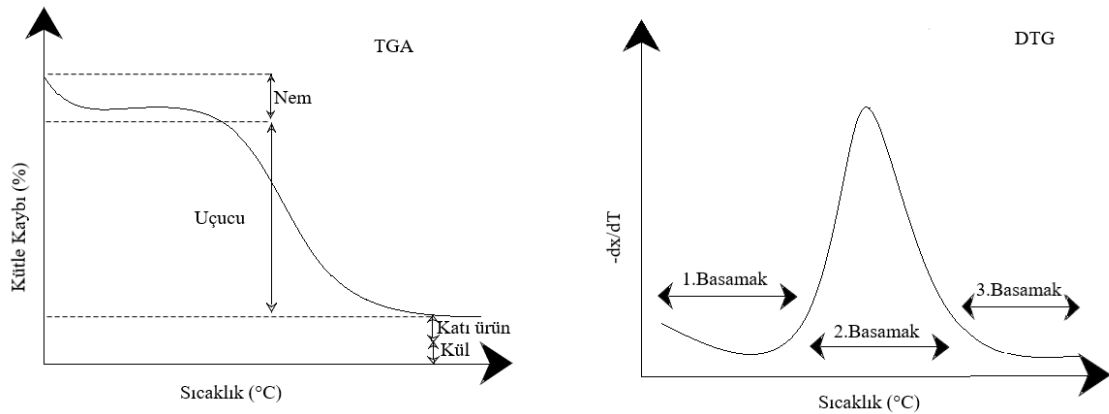
x, kesirli ağırlık kaybı olmakla birlikte, TGA sıcaklığı T hariç, diğer parametreler sabittir.  $\ln \left[ \frac{-\ln(1-x)}{T^2} \right]$ 'e karşılık  $1/T$  grafiğe alınırsa,  $\left( -\frac{Ea}{R} \right)$  eğime, kesim noktası  $\left[ \ln \left( \frac{AR}{\beta Ea} \right) \right]$ 'e eşittir. Buradan aktivasyon enerjisi (Ea) ve frekans faktörü (A) hesaplanmaktadır.

## 6. TERMAL ANALİZ YÖNTEMLERİ

Kontrollü sıcaklık programı altında, bir maddenin veya bu maddeden türeyen ürünlerin özelliklerinde meydana gelen değişiklikleri incelemeye kullanılan metotlar topluluğuna, termal analiz metotları (TA) denir. Bu metotların sayısı bugün için on kadardır. Bunların bir kısmında sıcaklık uygulamaları, bir kısmında ise ölçülen özellikler farklıdır.

Termal analiz metotları özellikle polimerlerin, alaşımların, killerin, minerallerin, komplekslerin, tuzların, tuz karışımlarının, farmasotiklerin incelenmesinde ve ayrıca kalite kontrollerinde kullanılır. Ancak, bu bölümde termal metotların hepsi değil, daha çok maddenin kimyasal özelliklerini incelemeye yarayan metotlar üzerinde durulacaktır. Bu metotlar başlıca:

1. Termogravimetri
2. Diferensiyel tarama kalorimetrisi
3. Diferensiyel termal analiz
4. Termometrik titrasyonlar'dır (Gündüz,2002).



Şekil 6.1. TGA ve DTG eğrileri.

Şekil 6.1'de TGA ve DTG eğrileri gösterilmiştir (William ve Besler, 1992). Peng vd., mikroalglerin ısıl bozunmasını incelemiş, TGA ve DTG eğrilerine bakarak ısıl bozunmalarının üç basamakta gerçekleştiğini bulmuşlardır. Şekile bakıldığında birinci basamaktaki ağırlık azalmasının dehidrasyon yani ortamdaki su uzaklaşması, ikinci basamak ana piroliz basamağı olup ve tüm uçucular uzaklaşmış, son basamak ise, katı

artığın içerdği karbonlu maddelerin sürekli bir şekilde düşük hızda bozunmuş ve katı artığın ağırlık kaybının asimptotik değere ulaşmıştır (Peng vd., 2001).

Lastik bozunması ilk aşamada mevcut olan yağ, plastikleştirici ve katkı maddelerinin kaybına bağlı olarak meydana gelmektedir. Bu ağırlık kaybını aktif pirolitik bölge olarak işlem gören 2.bozunma aşaması izler ve bu bozunma aşaması; NR, SBR ve BR gibi diğer lastik bileşenlerinin sürekli çatlaması ve hızlı ayrışmasından kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda 2. aşamada, moleküller arası bağlar ve zayıf kimyasal bağlar yok edilir. Yan alifatik zincirler kırılabilir ve bazı küçük gaz molekülleri üretilebilir. Sonuç olarak, daha büyük olan molekül, gaz fazı şeklinde daha küçük moleküllere ayrışır. Sıcaklık 550°C'den sonra parçacık sabit ağırlıkta sadece karbon ve kül olarak kalmaktadır (Williams vd., 2011).

PVC'ün iki aşamalı ayrışması literatür kaynaklarında da bildirilmiştir (Bockhorn vd., 1999; Lin vd., 1999 ve Karayıldırım vd., 2006). Klor, polimer zincirinde daha zayıf bir bağ oluşturur ve bu nedenle, polimer omurgası 300°C civarından daha düşük sıcaklıklarda bozunmaktadır. 350°C'nin üstünde, polimerin omurgası oluşmuş olup bu, ısıtma oranlarına bağlı olarak çeşitli bileşiklerin oluşumuna ve değişimine yol açmıştır. Polivinil klorür, yaklaşık 73 kcal/mol'de en zayıf bağlarla, C—C, C—H ve C—Cl bağlarını içerir (Mutlu, 2012). TG eğrilerindeki ağırlık kayıplarının ilk adımı, yaklaşık 300-350°C sıcaklığında hidrojen klorür salınımı sebebi ile gerçekleşmektedir (Bockhorn vd., 1998; Miranda vd., 2001). İkinci adımı yaklaşık 468°C'de gerçekleşmekte ve geriye kalan hidrokarbonun ayrışmasından kaynaklanmaktadır (Heikkinen vd., 2004). Literatürde yaklaşık %5-11 katı tortu bıraktığı bildirilmiştir ve analiz sonuçlarında kalan katı miktarı literatürde bildirilen sonuçlara karşılık gelmektedir (Zevenhoven vd., 1997 ve Miranda vd., 2001).

Termal analiz sonuçları biyokütlenin ister tek başına ister polimerle karıştırılmış olsun, ısıl olarak bağımsız bir şekilde parçalandığını göstermektedir. Ancak biyokütle ve polimerin birlikte pirolizinde bozunma sıcaklığı 400°C'nin daha altında gerçekleşmektedir. 400°C'de oluşan katı ürün biyokütlenin pirolizinden kaynaklanmaktadır. 400°C'de biyokütlenin pirolizinde oluşan alifatik oligomerlerle oksijenli gruplar birleşerek katı ürünü meydana getirmektedir. Yani bu sıcaklıkta oluşan dehidrasyon, dehidrojenasyon ve polimerik reaksiyonlar aromatik karbonlu katıyı oluşturmaktadırlar. Bu nedenle reaksiyon ortamında bulunan katı ürün ortama radikal

vermekte ve polimerin ısıl olarak parçalanmasından kaynaklanan (poliolefinik zincirlerin homolitik parçalanması) poliolefin fragmanlarını doyurarak, hafif sıvı ürünlerin verimini yükseltmektedir (Önal, 2007).

Jakab ve arkadaşları odun tozu, lignin, selüloz, odun kömürü ve polipropilenin termal bozunmasını termogravimetrik metodlar kullanarak araştırmışlardır. Biyokütle varlığının polipropilenin termal bozunma sıcaklığını düşürdüğünü, monomer ve dimerleri arttığını bulmuşlardır (Jakab vd., 2000).

### **6.1. Termogravimetrik Analiz Metotları (TG)**

Termogravimetrik analiz metotlarında programlı olarak artırılan (bazen de eksiltelen) bir sıcaklık işlemi ile maddenin kütesinde meydana gelen kayıp (değişiklik) sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenir. Zamanın fonksiyonu olarak maddenin kütesinde meydana gelen azalmayı (bazen artmayı) gösteren grafiğe termogram veya termal bozunma eğrisi denir.

Termogravimetrik Analiz Cihazı başlıca 5 kısımdan meydana gelir. Bunlar:

- 1.Hassas bir terazi
2. İyi bir fırın
- 3.Mikro bilgisayar / mikro işlemci
- 4.İnert gazlı bir temizleme sistemi
- 5.Analiz esnasında gaz kesme veya değiştirme sistemidir (Gündüz, 2002).

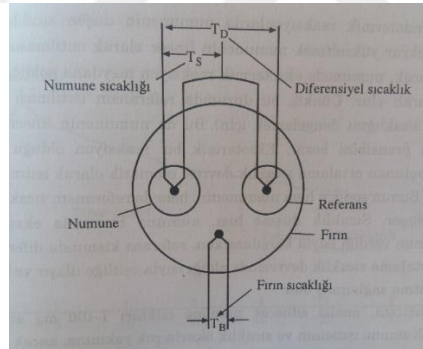
### **6.2. Diferensiyel Termal Analiz (DTA)**

Diferensiyel termal analiz metodunda numune ile bir standart, kontrollü bir sıcaklık programına tabi tutulur ve ikisi arasındaki fark sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Sıcaklık programı genel olarak numune ve standardın bir arada ısıtılması şeklinde uygulanır. Bu uygulamada cihazın sıcaklığı muntazam olarak artırılır. Bundan sonra numunenin sıcaklığı ile ( $T_n$ ), standardın sıcaklığı ( $T_s$ ), arasındaki  $\Delta T$  farkı, devamlı olarak kaydedilir. Ve sıcaklığa bağlı bir grafik haline getirilir. Böylece bir diferensiyel termogram elde edilir (Gündüz, 2002).

#### **6.2.1. Diferensiyel Termal Analiz Cihazı**

Diferensiyel termal analiz cihazı çok karışıktır. Bu nedenle cihazının bütününün değil sadece fırın kısmının şeması üzerinde durulacaktır (Şekil 6.2). Fırında numune ve

referansı koymak için iki ayrı kap bulunur. Bu kapların dış yüzeylerine çok yakın yerlere iki ayrı termal çift yerleştirilir. Referans olarak, genellikle cam boncuk, silisyum karbür, alümina gibi (sıcaklığa karşı) inert bir inorganik madde kullanılır. Numune termal çiftinin çıkış potansiyeli bir mikro bilgisayara bağlanır. Bu bilgisayar bir yandan numunenin sıcaklığını muntazam olarak önceden programlanan hıza göre yükseltirken, öte yandan fırına giren akım şiddetini kontrol eder. Cihazda ayrıca numune ve referans (standart) termal çiftleri arasında meydana gelen  $\Delta E$  potansiyel farkı da yükseltilecek  $\Delta T$  sıcaklık farkına çevrilir ve ordinat eksenine kaydedilir. Böylece diferensiyel termogram ortaya çıkar. Genel olarak numune ve standardın (referansın) yerleştirileceği hücreler cihazın içinde gerek inert gazın gerekse yakıcı gazın (hava, oksijen gibi) kolayca dolaşmasına imkân verecek şekilde tasarımlanır. Bazı cihazlarda düşük veya yüksek basınçlarda çalışma kolaylıkları vardır. Şekil 6.2’de diferensiyel termal analiz cihazında numune, referans hücre hücreleri ve sıcaklık ölçme çiftleri gösterilmektedir (Gündüz, 2002).



**Şekil 6.2.**Diferensiyel termal analiz cihazında numune, referans hücre hücreleri ve sıcaklık ölçme çiftleri.

## 7. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Biyokütle tek başına piroliz edildiğinde, sıvı ürün ve sentez gaz yüksek oksijen içeriğine ve düşük kalorifik değere sahiptir. Piroliz sıvısının iyileştirilmesi için hidrojenleme, katalitik kırılma, buhar reforminge vb. yöntemler gerektirir. Son zamanlarda, sentetik polimerler/plastikler, atık lastikler gibi daha yüksek yakıt kalitesine sahip, hidrojen bakımından zengin beslemelerle biyokütlenin birlikte pirolizi ilgi çekmiştir. Yüksek kaliteli yakıtların üretilmesi için basit ve ekonomik bir süreç olarak, biyokütle ve plastiklerin birlikte pirolizi, sıvı ürünlerin ve sentez gazının geliştirilmesinde etkili bir yöntem olarak kabul edilmiştir. Biyokütle ve plastiklerin birlikte pirolizinin sinerjik etkisi sentez gazı ve sıvı ürün verimlerinde artışa neden olmuştur. Katkısız karbon dönüşüm verimi, sentez gaz ve sıvı ürün kalitesinin arttırılması; birlikte pirolizi, biyokütle enerji endüstrisinin sürdürülebilir gelişimi için uygun bir yol yapar (Burra ve Gupta, 2018; Jin vd., 2019).

M. Brebu vd., biyokütle ve plastik yapısının birlikte pirolizinin ürün verimi ve piroliz sıvı ve katı ürünlerinin kalitesine etkisini araştırmak amacıyla, çam kozalağı ve sentetik polimerler (PE, PP ve PS) ile çalışmıştır. Biyokütle/polimer karışımlarının pirolizindeki sinerjik etki sonucunda, biyokütlenin tek başına pirolizinden elde edilen sıvı ürün verimlerine kıyasla daha yüksek miktarda sıvı ürün elde etmiştir. Ayrıca birlikte piroliz gaz ürün verimlerinde artışa, katı ürün verimlerinde azalmaya neden olmuştur (Brebü vd., 2010).

L. Zhou vd., plastik/biyokütle karışımlarının birlikte piroliz davranışlarını saptamak için; çin çamı ahşap talaşı ile yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve polipropilen plastik numuneleri arasında deneylerini gerçekleştirmiştir. Çalışmanın deneysel sonuçları, plastik ve biyokütlenin yüksek sıcaklık bölgesinde birlikte piroliz sırasında önemli bir sinerjik etkiyi göstermektedir (Zhou vd., 2006).

Sanahuja-Parejo vd., üzüm çekirdeği ve atık lastiklerin birlikte pirolizi çalışmasında, sabit yataklı bir reaktör kullanarak ortaya çıkan piroliz sıvısından elde ettiği sonuçlarda kayda değer pozitif sinerjik etkiler elde ettiği görülmüştür. Ortaya çıkan sıvı ürünün değeri önemli ölçüde artmıştır. Aromatik hidrokarbonların üretimi artıp, fenolik bileşiklerde önemli bir azalma sağlandığı için daha değerli bir kimyasal bileşim elde edilmiştir (Sanahuja-Parejo vd., 2018)



Shah vd., yapmış oldukları çalışmada, pamuk sapı ve atık lastiğin birlikte pirolizini incelemişlerdir. Birlikte piroliz sonucunda sıvı ürün verimlerin kalorifik değerlerinde artış ve oksijen içeriklerinde azalma tespit etmişlerdir (Shah vd., 2019)

Narin, çalışmasında biyokütle olarak fındık çotanağı ve plastik atıkları (PET, PP ve PVC) karışımlarını ağırlıkça 1:1 oranında farklı ısıtma hızlarında (5, 10, 20°C/dk) piroliz işlemine tabi tutmuştur. Piroliz işlemi TGA ile oda sıcaklığından 800°C'ye kadar azot atmosferinde yapmıştır. TGA analizi sonucu elde edilen veriler kullanılarak kinetik çalışma yapmıştır. Bu kapsamda; izo-dönüşümsel (iso-conversional) Modifiye Kissinger-Akahira- Sunose (MKAS), Ozawa-Flynn-Wall (OFW) ve Distributed Activation Energy Model (DAEM) yöntemleri kullanılarak piroliz reaksiyonlarına ait kinetik parametreler hesaplanmıştır. Ayrıca TGA analizi yardımıyla saf çotanağın ve karışımların bozunma sıcaklıkları ve termal davranışları belirlemiştir. İkinci aşamada, saf çotanak ve çotanak-plastik atık karışımları sabit yatak reaktörde piroliz ve birlikte piroliz işlemlerine tabi tutmuştur. TGA analizinden elde edilen sonuçlara dayanarak sabit yatakta piroliz işlemini, oda sıcaklığından 650°C'ye kadar 20°C/dk ısıtma hızı ile azot ortamında yapmıştır. Piroliz işlemleri sonucunda katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilmiştir. PVC için bozunma aralığı yaklaşık olarak 250-500°C olduğunu; saf çotanak için bozunma aralığı 25-500°C olduğunu saptamıştır. Saf çotanak için MKAS, OFW ve DAEM yöntemleri ile hesaplanan ortalama aktivasyon enerjileri sırasıyla 232,12; 231,70; 233,98 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu değerler çotanak-PP karışımı için sırasıyla 476,15; 457,57; 479,90 kJ/mol olarak; çotanak-PET karışımı için sırasıyla 211,50; 212,38; 212,04 kJ/mol olarak; çotanak-PVC karışımı için ise sırasıyla 223,06; 221,75; 224,85 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Genel olarak bakıldığında, üç farklı yöntem için hesaplanan ortalama aktivasyon enerjisi değerlerinin birbirlerine çok yakın oldukları görülmektedir (Narin, 2016)

Onay, çalışmasında, atık lastik ve fıstık tohumu ve bunların karışımlarının katalizörün varlığında ve yokluğunda pirolizi 500°C'de gerçekleştirmiştir. Karışım bileşimi ve katalizör oranının yağ verimi ve özellikleri üzerindeki etkisi bazı kromatografik ve spektroskopik tekniklerle belirledi ve analizler, atık lastiğin ve biyokütlenin katalitik birlikte pirolizi sırasında sinerjik etkisinin kalitesini artırdığını göstermiştir. Atık lastiğin ilk piroliz sıcaklığının yaklaşık 280°C, en büyük ağırlık kaybının 360°C, ikincisinin ise 430°C, son piroliz sıcaklığının 800°C ve en büyük ağırlık

kaybının 360°C ile %65,4 olduğunu göstermiştir. Fıstık tohumunun başlangıç sıcaklığı 220°C'dir, en büyük kilo kaybı oranının sıcaklığı 400°C'dir ve son piroliz sıcaklığındaki (800°C) ağırlık kaybı %79,8'dir. 500-550°C fıstık tohumu ve atık lastiğin pirolizi için uygun bir sıcaklık olabileceğini göstermiştir (Onay, 2014)

Yaman, çalışmasında biyokütle örneği olarak ceviz kabuğu ve çevreye en fazla bırakılan plastik atıklardan olan polipropilen (PP), polivinil klorür (PVC), alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) ve ömrünü tamamlamış lastik (ÖTL) hammadde olarak seçmiştir. Termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak, azot atmosferi altında gerçekleştirilen ısıl bozunma deneylerinden elde edilen veriler ile Arrhenius ve Coats-Redfern metotları kullanılarak kinetik analizler yapılmış, kinetik parametreler hesaplanmıştır. Birlikte piroliz çalışmalarında, ısıl parçalanmaya biyokütle: plastik karışım oranının etkisinin incelenmesi için belirli oranlarda karıştırmıştır. Isıtma hızının ısıl parçalanmaya etkisinin incelenmesi için ise, her bir karışım oranı için hammaddeler oda sıcaklığından bozunmanın tamamlandığı sıcaklığa (1000°C) kadar 5, 10, 15 ve 20°C/dk ısıtma hızlarında ısıtılmıştır. Ceviz kabuğunun 10°C/dk ısıtma hızında Arrhenius metodu ile hesaplanan aktivasyon enerjisini 79,73 kJ/mol; Coats-redfern metodu ile hesaplanan aktivasyon enerjisini 109,828 kJ/mol olarak hesaplamıştır. ÖTL'nin 10°C/dk ısıtma hızında Arrhenius metodu ile hesaplanan aktivasyon enerjisini 73,54 kJ/mol; Coats-redfern metodu ile hesaplanan aktivasyon enerjisini 83,439 kJ/mol olarak hesaplamıştır. PVC'nin 10°C/dk ısıtma hızında Arrhenius metodu ile hesaplanan aktivasyon enerjisini 63,267 kJ/mol; Coats-redfern metodu ile hesaplanan aktivasyon enerjisini 138,503 kJ/mol olarak hesaplamıştır. Ayrıca ÖTL için bozunma sıcaklık aralıkları 228-315 ve 315-495°C; PVC için bozunma sıcaklık aralıkları 250-350 ve 400-550°C'dir. Ceviz kabuğu: ÖTL karışımının ilk kütle kaybı %4 oranında 43-135°C aralığında yüzey neminden kaynaklanmakta ve karışımın ısıl bozunması yaklaşık 190°C'de başlayıp, yaklaşık 485°C'de sona ermektedir. Ceviz kabuğu-PVC karışımı birlikte pirolizinden elde edilen TG eğrisi iki aşamalı kütle kaybını göstermektedir. İlk kütle kaybı %4 oranında 70-120°C aralığında örneğin yüzey neminden kaynaklanmaktadır. En büyük kütle kaybı başlangıç kütlelerinin %48'inin kaybolduğu ikinci sıcaklık bölgesinde gerçekleşmektedir. ~520°C sıcaklıkta sona eren ısıl bozunma sonunda karışımın %36'sı katı ürün olarak geriye kalmıştır (Yaman, 2013).

Shakya, termogravimetrik analiz olarak bilinen termal analiz yöntemini kullanarak plastik parçalanma davranışı çalışmaları yapmıştır. İlk olarak, ortak plastiklerin, yani düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), polietilen tereftalat (PET) ve polivinil klorürün (PET) termal ayrışma davranışı, 5, 10, 20, 50 ve 100°C/dk'lık ısıtma oranlarında termogravimetri kullanılarak incelemiştir. Bu deneylerden ayrışma için kinetik parametreler belirlemiştir. Plastik numunelerin termogravimetrik analizi, LDPE, HDPE ve PET 'in bir tek basamaklı ayrışmaya sahip olduğunu göstermiştir, oysa PVC iki aşamalı bir ayrışmaya sahiptir. PVC örneğinin kinetik analizi sonucunda aktif pirolizi bölgesindeki sıcaklığı 293,74°C olarak tespit etmiştir. Shakya'nın bu çalışmasında Kissinger metodu kullanılarak 1.bölgedeki aktivasyon enerjisi 112,6 kJ/mol olarak hesaplanırken; 1.bölgedeki aktivasyon enerjisi 207,1 kJ/mol olarak hesaplamıştır (Shakya, 2007).

Surat, Polistiren, polietilen glikol, polivinil klorür ve polietilen ile laboratuvar ortamında üretilen etilen glikol dimetakrilat / metil metakrilat (EGDMA/MMA) kopolimeri örnekleri, şeker pancarı küsperi ve polimer-küspe karışımlarının azot ve hava varlığında termal parçalanma deneyleri gerçekleştirmiştir. Elde edilen veriler yardımıyla, en yüksek ağırlık kaybı hızları, en yüksek ağırlık kaybı hızına karşılık gelen sıcaklık değerleri bulunmuş ve toplam dönüşüm yüzdeleri hesaplamıştır. Polimer ile küsper karışımlarının gerek hava ve gerekse azot varlığında termal parçalanması sonucunda elde edilen termal parametrelerin değerlerinin saf polimerden elde edilenlere göre daha düşük olduğu saptanmıştır. En yüksek toplam dönüşüm hava varlığında termal parçalanmada PVC için %97,7 olarak elde edilmiştir. Coats ve Redfern kinetik modeli ile deney verilerinden yararlanılarak kinetik parametreler hesaplanmıştır. Küспенin aktivasyon enerjisinin polimerlere göre daha düşük olduğunu görmüştür. Polimerlere küsper karıştırıldığında, karışıma ait kinetik parametre değerlerinin, küsper ve saf polimerlerin değerlerinin arasında yer aldığı tespit etmiştir. Hem azot hem de hava varlığında termal parçalanmada en düşük aktivasyon enerjisine sahip olan polimerin 101 kJ/mol ve 98 kJ/mol değerleri ile Polietilen olduğu tespit etmiştir. Reaksiyon derecesinin polimerler için genel olarak 2, küsper için ise farklı tanecik boyutuna sahip olsalar bile 3/2 değeri ile daha iyi uyum sağladığı saptanmıştır (Surat, 2015).

William vd., çalışmasında parçalanmış otomobil lastik atığını N<sub>2</sub> atmosferinde 200 cm<sup>3</sup> sabit kesikli reaktörde piroliz işlemine tabi tutmuşlardır. 5 ile 80°C/dk arasında

ısıtma hızları uygulanmıştır. Piroliz sıcaklığı 600°C'ye kadar artırılmış; katı ürünün kütle yüzdesi azalırken, gaz ve sıvı ürünlerinin yüzdesi artmıştır. Hurda lastiklerin yaklaşık ürün verimleri %55 sıvı ürün, %10 gaz ve %35 katı ürün olarak belirlenmiştir. Isıtma hızının ürün verimi üzerinde küçük bir etkisi olduğunu saptamışlardır. Sıvı kromatografisi, sıcaklıktaki bir artışın, alifatik fraksiyonların oranında bir azalma ve her ısıtma hızı için artışın aromatik fraksiyonlarda bir artış meydana getirdiğini göstermiştir. Piroliz sıcaklığı arttıkça moleküler kütle aralığında bir artış olmuştur. FT-IR sıvı ürünlerin analizinde alkan, alken, keton veya aldehit, aromatik, poli aromatik ve yerini almış aromatik grupların varlığını göstermiştir (William vd., 1990).

William ve Besler, kauçuk bileşimine sahip üç lastik örneği, nitrojen altında bir termogravimetrik analizörde 5 ile 80 K/dk ısıtma hızlarında pirolize etmişlerdir. Ayrıca lastiklerin ana kauçuk bileşenlerini pirolize etmişlerdir. Kinetik parametreler hesaplamışlardır. Isıtma hızındaki bir artış, termal bozulmayı daha yüksek sıcaklıklara kaydırmıştır. Lastik örnekleri, iki ayrı ağırlık kaybı göstermiştir. Lastiklerden katı verimi ağırlıkça %32-42 arasında olup, lastik bileşimine bağlı olarak değişmektedir. Saf kauçuk bileşenlerinden elde edilen katı ürün verimi ağırlıkça % <4, bu oran lastiğin karbon siyahı bileşeninin ana kömür kaynağı olduğunu ortaya koymuştur. SBR esas olarak daha yüksek piroliz sıcaklıklarında, NR düşük sıcaklıklarda ve BR hem yüksek hem düşük sıcaklıklarda ayrılmıştır. Lastiklerin ısıl ayrışması, bileşimi ile ilişkili olabileceğini saptamışlardır (William ve Besler, 1995).

William vd., biyokütle odun atıkları, atık lastik, atık türevli yakıt (RDF) ve atık plastiğin pirolizi 20°C/dk. ısıtma hızında ve 450-650°C aralığındaki sıcaklıklarda deneyerek termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi kullanılarak yapmışlardır. TGA, kütle spektrometresi (MS) ve kızılötesi spektrometresi (FTIR) ile birleştirmişlerdir. TGA-MS ve TGA-FTIR için elde edilen pirolize edilmiş atık malzemelerin kinetik parametreleri, aktivasyon enerjilerinin dağılımı ile birinci dereceden reaksiyonlara dayanan bir model kullanılarak karşılaştırmışlardır. Maksimum sıvı ürün verimi 20°C/ dk. ısıtma hızında, 600°C sıcaklıkta %49 olarak elde etmişlerdir. Sıcaklık artırdığında gaz ürün veriminde bir artış elde etmişlerdir. Sıvı ürünlerinin analizi sonucunda zengin alifatik ve aromatik içerikler saptamışlardır. Lastiğin bozunmasında iki ağırlık kaybı bölgesi tespit etmişlerdir. İlk ağırlık kaybı bölgesi plastikleştirici ve katkı maddelerinin uzaklaşmasına bağlı olarak 250-380°C aralığında, ikinci ağırlık kaybı bölgesi NR, SBR ve BR gibi diğer

lastik bileşenlerinin sürekli çatlamasını ve hızlı bir şekilde ayrışmasını içeren aktif piroliz bölgesinin 380-550°C aralığında gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. TGA-MS ve TGA-FTIR'ın, atık malzemelerin pirolizi sırasında gelişen uçucu türlerin ilgili termogramlarını ve spektrogramlarını desteklemede değerli teknikler olduğu göstermişlerdir (William vd., 2011).

Doğan, kamış biyokütlesinin piroliz sıcaklığı ve piroliz süresi değişimlerinin etkileri inceleyerek optimum piroliz şartlarını belirlemiş ve aynı zamanda elde ettiği sıvı ve katı ürünlerinin değerlendirilmesini araştırmıştır. Yapılan piroliz denemeleri sonucunda sıvı ürün miktarının en yüksek olduğu piroliz sıcaklığı 500°C ve piroliz süresini 60 dakika optimum olarak belirlemiştir. Kamış için TG-DTA eğrilerindeki ilk ağırlık kaybı sıcaklığını 120-140°C arasında, en yüksek ağırlık kaybının meydana geldiği aktif piroliz bölgesi sıcaklığını 200-500°C arasında olduğunu ve 600°C'den sonra yapının hemen hemen tamamının bozunduğunu gözlemlemiştir (Doğan, 2017).

Utku, linyitlerin ve linyit ile polivinil klorürün ağırlıkça 1:1 karışımlarının azot ve hava varlığında termal parçalanması 10°C/dk ısıtma hızında yapılan deneyler ile incelemiştir. Linyit örneklerinin azot varlığında termal parçalanma deneyleri sonucunda elde edilen TG eğrilerinin benzer profillere sahip olduğu gözlemlemiştir. Linyit örneklerinin hava varlığında termal parçalanması sonucunda elde edilen verilerden ise TG eğrilerinin farklı profillere sahip oldukları gözlemlemiştir. Linyitlere polivinil klorür eklenmesiyle azot ve hava varlığında termal parçalanma deneylerinden elde edilen TG eğrilerinin ise polivinil klorür ile elde edilen profile benzer profillere sahip oldukları gözlemlemiştir. Azot ve hava varlığında termal parçalanma deneyleri sonucunda elde edilen verilerden, Arrhenius modeli kullanılarak kinetik parametreler hesaplamıştır. PVC örneğinin kinetik analizi sonucunda aktif piroliz bölgesindeki sıcaklığı 278,3°C olarak tespit etmiştir. PVC örneği için Arrhenius modeli kullanılarak 1.bölgedeki aktivasyon enerjisi 119,0 kJ/mol,  $R^2$  değerini 0,901; 2.bölgedeki aktivasyon enerjisi 85,1 kJ/mol,  $R^2$  olarak bulmuştur (Utku, 2010).

## 8.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 8.1. Hammaddeye Uygulanan Analizler

Deneyleerde kullanılan biyokütllerden kestane kabukları Bursa'da bir kestane şekeri fabrikasından, nar posası İzmir'de bir meyve suyu fabrikasından; yonca sapları ve su kamışı ise tarla atıklarından alınmıştır. Atık PVC örnekleri bir inşaat firmasından, ÖTL örneği Bilecik Billas Lastik ve Kauçuk San AŞ'den temin edilmiştir. Biyokütle olarak seçilen yonca sapları, su kamışı, nar posası, kestane posası; atık lastik ve plastik atığı olarak seçilen PVC için bazı ön analizler yapılmıştır. Sonrasında tüm hammaddelere içerdikleri karbon, hidrojen, azot ve oksijen miktarlarını belirlemek için, elementel analizleri gerçekleştirilmiştir ve hammaddelerin içerdikleri fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla da FT-IR spektrumları analizleri yapılmıştır. Biyokütllerin ve karışımların ısı bozunma davranışlarını incelemek amacıyla termogravimetrik analiz (TGA)'i gerçekleştirilmiştir. Araştırmanın bu bölümde tez çalışması esnasında uygulanan deneysel işlemler hakkında bilgi verilecektir.

#### 8.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi

Biyokütllerin parçacık boyutu hesaplanmak için örnekler havada kurutulmuş, Bilecik Şeyh Edebalı Üniversitesi Mühendislik laboratuvarında bulunan Retsh-Vibra Elek Seti öğütücü ile daha küçük parçacık boyutu elde edilmek üzere öğütülmüş ve altı farklı parçacık boyutu elde etmek üzere elenmiştir. Eleme sonrasında, ortalama partikül boyutları hesaplanır.

#### 8.1.2. Yığın yoğunluk tayini

Hammadde örneklerinin yığın yoğunluklarının belirlenmesi için, elenmemiş örnekten hacmi ve ağırlığı bilinen küp şeklindeki kapaklı kutuya sıkıştırılmadan doldurulur. Örnek ve örneğin koyulduğu kapaklı kutu tartılır. Yığın yoğunluğu aşağıdaki formülden hesaplanır (ASTM E 873-82).

$$\text{Yığın yoğunluğu} = \frac{g2-g1}{V} \quad (8.2)$$

Burada;

$g1$ = Boş kutunun ağırlığı, (g)

$g2$ = Numune ve kutunun toplam ağırlığı, (g)

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

### 8.1.3. Nem miktar tayini

Hammadde örneklerinden, saat camlarının üzerine, %0,2 duyarlılıkta bir gram koyularak, sabit tartıma gelmiş saat camı üzerinde  $103\pm 2^{\circ}\text{C}$  a ayarlanmış etüvde bekletilir. İki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar, işlem tekrarlanır. Nem miktarı, örneğin ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D 2016-74).

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

Burada;

$g_1$  = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

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

### 8.1.4. Kül miktar tayini

Fırında sabit tartıma getirilmiş kapaklı krozeye hammaddeden 2 gram tartılarak koyulur. Örnek  $100-105^{\circ}\text{C}$  ye getirilmiş etüvde iki tartım arasındaki fark 0,1mg olana kadar kurutulur. Kuru örnek hesaplanmış olunur. Krozedeki kuru örnek, krozenin kapağı açık olarak tüm karbon giderilinceye kadar ısıtma işleminin yavaşça gerçekleştirildiği fırında  $580-600^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta yakılır. Yakma işleminden sonra krozenin kapağı kapatılıp, desikatörde soğutularak tartım alınır. Bu işleme yarım saat ara ile iki tartım arasındaki fark 0,2 mg olana kadar devam edilir. Kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D 1102-84).

$$\text{Kül (\%)} = \frac{g_1}{g_2} \times 100 \quad (8.4)$$

Eşitlikte;

$g_1$  = Kül ağırlığı, (g)

$g_2$  = Kuru örneğin ağırlığı, (g)

### 8.1.5. Uçucu madde miktar tayini

Sabit tartıma getirilmiş kapaklı kroze içerisine, havada kurutulmuş hammadde örneğinden  $\pm 0,1$  mg duyarlılıkla 1 gram tartılmış ve krozenin kapağı kapatılarak  $950\pm 20^{\circ}\text{C}$  sıcaklıktaki fırında örnek yanmadan koyulur. Fırında 7 dakika bekletilen kroze, fırından alındıktan sonra desikatörde soğutulur ve tartılır. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM E 897-82).

$$\text{Uçucu Madde (\%)} = \left( \frac{g_2 - g_1}{g_2} - M \right) \times 100 \quad (8.5)$$

$g_1$  = Kullanılan hammadde örneğinin ağırlığı, (g)

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

M = Kullanılan hammadde örneğinin nem yüzdesi

### 8.1.6. Yağ miktar tayini

Öğütülmüş hammadde örneğinden 10 gram alınır, kartuş içerisinde ekstraktöre konulur. Balona çözücü olarak yeterli miktar n-hekzan çözücüsü koyulur. Ekstraksiyon işlemi 4 saat sürer. Balondaki n-hekzan ve yağ karışımı ekstraktörden alınarak, n-hekzan döner buharlaştırıcı yardımı ile ayrılır. Yağ miktarı aşağıdaki formülden hesaplanır (TS 769).

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

Eşitlikte;

$m_1$  = Çözücüden uzaklaştırılmış yağ miktarı, (g)

$m_2$  = Örneğin başlangıçtaki ağırlığı, (g)

### 8.1.7. Ekstraktif miktar tayini

Nem miktarı belirlenen  $G_0$  gram hammadde örneği alınarak benzen:etanol (2:1) karışımı içerisinde sabit sıcaklıkta 3 saat boyunca özütlenir. Özütlenmiş katı havada kurutulur, ardından 105-110°C sıcaklığında bir etüvde sabit tartıma ( $G_1$ ) gelinceye kadar bekletilir. Ekstraktiflerin miktarı aşağıdaki formülden hesaplanır (Li vd., 2004).

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

### 8.1.8. Hemiselüloz miktar tayini

Ekstraktifleri belirlenen  $G_1$  gram örnek 150 mL NaOH çözeltisi (20g/L) ile birlikte balon içerisine konulur ve geri soğutucu kullanılarak 3,5 saat ısıtılır. Balondan alınan katı içerisinde  $\text{Na}^+$  iyonu kalmayınca kadar saf su ile yıkanır. Etüvde 105-110°C sıcaklıkta sabit tartıma ( $G_2$ ) getirilir. Hemiselüloz miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (Li vd., 2004).

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

### 8.1.9. Lignin miktar tayini

Ağırlığı sabit tartıma getirilmiş bir behere; nem oranı ve ekstraktifleri belirlenmiş hammadde örneğinden 1 gram ( $G_3$ ) koyulur. Hammadde örneği içerisine %72'lik 30 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi eklenip, 8-15°C sıcaklıkta 24 saat bekletilmiştir. Sonrasında 300 mL saf

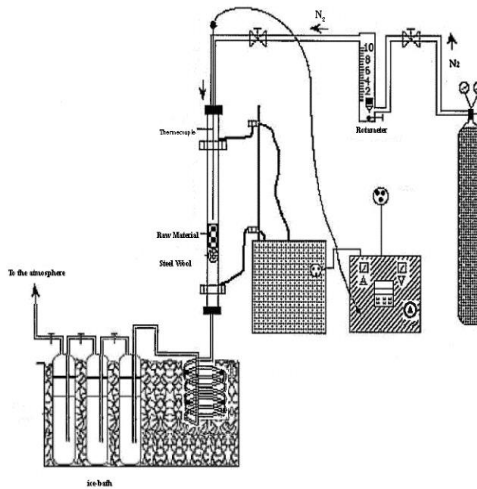


su eklenir ve geri soğutucu kullanılarak 1 saat boyunca kaynatılır. Örnek soğuyunca süzülür, sülfat iyonu kalmayınca kadar saf su ile yıkanır, açık havada kurutulduktan sonra sabit tartıma gelene kadar 105-110°C sıcaklığına ayarlanmış etüvde bekletilir. Oda sıcaklığına gelene kadar desikatörde bekletilir, hassas terazide tartılan örnekteki ( $G_4$ ) lignin miktarı eşitlikteki gibi hesaplanır (Li vd., 2004).

$$W_3(\%) = \frac{G_4 \times (1 - W_1)}{G_3} \times 100 \quad (8.9)$$

## 8.2. Hammadelerin Sabit Yataklı Reaktörde Birlikte Pirolozi

Hammadde ve karışımların pirolizi 100 cm<sup>3</sup>/dk azot akış hızında 10°C/dk ısıtma hızında ve 550°C piroliz sıcaklığında sabit yataklı borusal reaktörde gerçekleştirilmiştir. Şekil 8.1’de piroliz deney düzeneği gösterilmiştir. Sıvı faz, buz kullanılarak yaklaşık 0°C’de tutulan soğuk sıvı toplama kaplarında toplanmıştır. Deney müddetince reaktör sıcaklığı fırının üst tarafından reaktörün içine yerleştirilen ısıl-çift ile denetlenmiştir. Piroлиз sonrasında, sıvı toplama kaplarına birikmiş olan sıvı ürün-su karışımı, diklorometan çözücüsü ile yıkanarak alınmış ve su ayırma hunisi yardımı ile ayrılarak, miktarı ölçülmüştür. Suyu çözültiden ayırmak için yağ ve çözücü karışımı susuz sodyum sülfat üzerinden geçirilmiştir. Ardından, çözelti içindeki DCM’nin uzaklaşması için döner buharlaştırıcı kullanılmıştır. Ayrılan sıvı ürünün verimi hesaplanarak bulunmuştur. Reaktörde kalan katı ürün, tartılarak verimi hesaplanmıştır. Gaz ürün verimi ise, toplam kütle denliğinden hesaplanmıştır. Her çalışma iki kez tekrar edilmiştir ve ortalama değer ürün verimi olarak elde edilmiştir. Tüm verimler kuru külsüz bazda hesaplanmıştır.



Şekil 8.1. Piroлиз deney düzeneği.

### 8.3. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu

Sabit yataklı reaktörde azot ortamında elde edilen sıvı ürünlerin karakterizasyonu kapsamında sıvı ürünlerin C, H, N, O miktarları elementel analiz ile belirlenmiştir. Daha sonra sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları ve GC-MS kromatogramları alınmıştır. Kullanılan cihazlar Çizelge 8.1’de verilmiştir.

**Çizelge 8.1.** Sıvı ürünlere uygulanan analizler ve kullanılan cihazlar.

| Analiz                  | Cihaz   |
|-------------------------|---|
| GC-MS                   | HP 6890 Gaz Kromatografisi-Agilent 5973 Kütle Spektroskopisi/ Kolon: HP5 (30m x 0,32mm x 0,25 µm) |
| Elementel analiz        | Leco CHN628, S628   |
| FT-IR                   | Bruker Tensor 27  |
| Termogravimetrik Analiz | HITACHI-STA7300   |

Çalışmada kullanılan hammaddelerin termal analizi Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Laboratuvarında bulunan Termogravimetrik Analiz cihazında (HITACHI-STA7300) gerçekleştirilmiştir. Biyokütle plastik hammaddeleri kütlece 0:1, 1:1, 1:0 oranlarında karıştırılmış ve oda sıcaklığından 1000°C’ye kadar 10 °C/dk ısıtma hızında, 100cm<sup>3</sup>/dk azot atmosferi altında ısıtılarak bozundurulmuştur.

## 9.DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu çalışmada nar posası, kestane kabuğu, yonca sapsarı ve su kamışı biyokütle kaynağı olarak seçilmiştir. Tek başlarına ve polivinil klorür (PVC) ve ömrünü tamamlamış lastik (ÖTL) ile ağırlıkça 1:1 oranında karıştırılarak piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Hammaddelerin ısıl bozunma davranışlarının belirlenebilmesi amacıyla piroliz işlemi termogravimetrik analiz yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada öncelikle nar posası (NR), kestane kabuğu (KS), yonca sapsarı (YN), su kamışı (KM), PVC, ömrünü tamamlamış lastik (ÖTL) için yığın yoğunluk, ortalama partikül boyutu, nem, uçucu madde, kül, hemiselüloz, selüloz ve lignin tayinleri yapılarak örneklerin özellikleri belirlenmiştir. Daha sonra TGA'den elde edilen veriler yardımıyla piroliz işlemine ait kinetik ifadeler çıkarılmış, ağırlık kaybının gerçekleştiği en yüksek sıcaklıkta sıvı ürünler elde etmek amacıyla sabit yataklı reaktörde piroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Son olarak piroliz işleminde elde edilen sıvı ürünler FT-IR, GC-MS, elementel analiz kullanılarak karakterize edilmişlerdir.

Bu bölümde sırasıyla, hammaddelerin özellikleri, TGA'de gerçekleştirilen ısıl bozundurma işlemi ve piroliz kinetik modelleri, sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilen piroliz işleminin ürün verimleri, sıvı ürünlerin karakterizasyonu verilecektir.

### 9.1. Hammaddelerin Özellikleri

Çalışmada kullanılan biyokütle örnekleri nar posası, kestane kabukları, yonca sapsarı ve su kamışı olarak seçilmiştir. Örnekler, havada kurutulmuş, öğütülmüş ve altı farklı parçacık boyutu elde etmek üzere elenmiştir. Eleme sonrasında, ortalama partikül boyutları hesaplanmıştır. Örneklere ait ortalama partikül boyutları Çizelge 9.1'de verilmiştir. Piroliz deneylerinde ortalama partikül boyutundaki hammaddeler kullanılmıştır. Hammaddelerin ön analiz sonuçları Çizelge 9.2 ve 9.3 de verilmiştir.

**Çizelge 9.1.** Biyokütlelerin Ortalama Partikül Boyutları (mm).

| Hammadde | Ortalama Partikül Boyutu(mm) |
|----------|------------------------------|
| YN       | 0,756                        |
| KM       | 0,556                        |
| NR       | 0,525                        |
| KS       | 1,094                        |

Biyokütlenin sıvı yakıt üretimi için piroliz işleminde kullanılabilmesi için uçucu madde miktarının %65'den fazla nem miktarının ise %10'dan düşük olması gerekmektedir (Bockhorn ve Şensöz). Ortalama olarak kül, odunsal biyokütlerde %0,5, tarımsal ürünlerde %5-10 civarındadır (Tetik, 1997; Demirbaş, 2007). Biyokütler, yaklaşık %65 ile %75 karbonhidrat polimerler ve oligomer; yaklaşık %18 ile %35 lignin içermektedir (Mohan vd., 2006). Biyokütlenin daha az oranda nem içermesi, daha yüksek yanma sıcaklıklarına ulaşabilmeyi sağlamaktadır (Meteoğlu, 2006).

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

| Analiz*                                 | Yöntem         | KS (%) | YN (%) | NR (%) | KM (%) |
|---|----------------|--------|--------|--------|--------|
| Nem                                     | ASTMD 2016-74  | 10,53  | 6,5    | 6,33   | 6,99   |
| Kül                                     | ASTMD-1102-84  | 1,90   | 12,87  | 2,51   | 11,59  |
| Uçucu Madde                             | ASTME 897-8    | 59,70  | 67,46  | 76,36  | 68,72  |
| Ekstraktif                              | ASTMD-1106     | 10,59  | 11,99  | 3,70   | 5,18   |
| Hemiselüloz                             | TS 4431        | 35,47  | 22,09  | 15,56  | 12,87  |
| Lignin                                  | (Li vd., 2004) | 32,53  | 25,09  | 46,56  | 30,96  |
| Yağ                                     | TS 769         | 0,86   | -      | -      | -      |
| Sabit karbon                            | Hesaplama**    | 23,98  | 13,17  | 13,64  | 9,59   |
| Selüloz                                 | Hesaplama***   | 19,51  | 27,96  | 31,67  | 39,4   |
| Yığın yoğunluğu<br>(kg/m <sup>3</sup> ) | ASTME 897-82   | 220    | 223,4  | 500    | 259,9  |

\*Kuru külsüz baz.

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

\*\*\*Selüloz miktarı=100-(Ekstraktif+ Hemiselüloz+ Lignin+ Kül) eşitliğinden hesaplanmıştır.

Uçucu madde miktarının en yüksek olan hammadde nar posasına (%76,36) aittir. Yüksek uçucu madde miktarı piroliz sıvı verimini olumlu yönde etkileyen önemli parametreler arasında yer almaktadır. Bu da nar posasının önemli bir enerji bitkisi olduğu gerçeğini göstermektedir. Çizelge 9.2'de analiz sonuçlarında yonca sapları ve su kamışının benzer özelliklere sahip olduğu görülmektedir. Yüksek kül içeriği, sıvı ürün verimini düşürür ve katı ürün veriminin artırır. Bu çalışmada YN %12,87 değeriyle en yüksek kül içeriğine sahiptir. Tabloda en yüksek sabit karbon içeriği kestane kabuğu ve PVC ye ait olduğu görülmektedir. Yüksek sabit karbon miktarına sahip biyokütle kaynakları aktif karbon üretiminde fazla tercih edilmektedir.

Seçilen biyokütle örnekleri ile piroliz işleminde kullanılmak üzere ömrünü tamamlamış lastik ve plastik madde olarak PVC seçilmiştir.

Biyokütle ve plastik hammaddeleri elementel analize tabi tutulmuş ve sonuçlar Çizelge 9.4'te verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, nar posası ve ÖTL'nin en yüksek karbon içeriğine sahip olduğu görülmektedir. Buna takiben KM, KS, YN'nin da karbon içerikleri yakın olduğu görülmektedir. Biyokütlerde daha yüksek bir nem içeriği, ısıtma değerinde bir düşüş anlamına gelir, çünkü enerjinin bir kısmı suyu buharlaştırmak için kullanılır.

**Çizelge 9.3.** Atık PVC ve ÖTL'nin ön analiz sonuçları, ağırlıkça (%).

| Analiz                              | Yöntem        | ÖTL    | PVC   |
|-------------------------------------|---------------|--------|-------|
| Nem                                 | ASTMD 2016-74 | 0,58   | 0,85  |
| Kül                                 | ASTMD-1102-84 | 1,83   | 12,91 |
| Uçucu Madde                         | ASTME 897-8   | 87,8   | 46,91 |
| Sabit karbon                        | Hesaplama*    | 1,27   | 39,89 |
| Yığın yoğunluğu(kg/m <sup>3</sup> ) | ASTME 897-82  | 404,04 | 85,2  |

\*Sabit karbon=100- (Nem+ Kül +Uçucu madde)

**Çizelge 9.4.** Hammaddelerin (biyokütle, Atık PVC ve ÖTL) elementel analiz sonuçları.

| Bileşen                 | KS    | YN    | NR    | KM    | ÖTL   | PVC   |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C                       | 43,14 | 42,36 | 48,80 | 46,67 | 81,26 | 56,58 |
| H                       | 5,77  | 5,45  | 6,96  | 5,76  | 6,93  | 4,82  |
| N                       | 1,41  | 1,96  | 1,75  | 0,02  | 0,32  | 0,25  |
| O*                      | 49,68 | 50,09 | 42,49 | 47,4  | 9,28  | 37,32 |
| S                       | 0,12  | 0,14  | 0,07  | 0,15  | 2,19  | 1,03  |
| H/C                     | 1,60  | 1,53  | 1,75  | 1,47  | 1,36  | 1,57  |
| O/C                     | 0,86  | 0,89  | 0,65  | 0,76  | 0,08  | 1,18  |
| Isıl Değer**<br>(Mj/kg) | 13,96 | 13,16 | 18,88 | 15,55 | 36,99 | 19,46 |

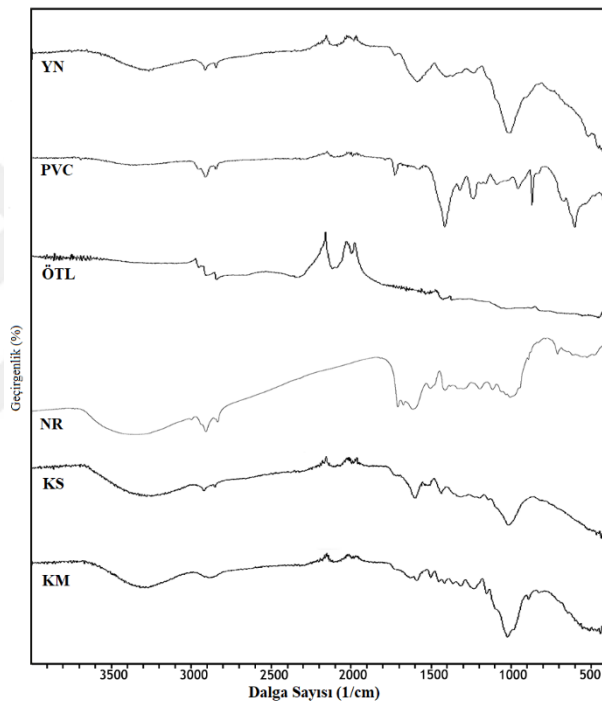
\*Farktan

\*\* $338,2 \times C + 1442,8 \times \left[ H - \frac{O}{8} \right] + 94,2 \times S$  (Probstein ve Hicks, 1982).

## 9.2. Hammaddelerin FT-IR Spektrumları

Hammaddelerin kimyasal yapısı hakkında bilgi içeren FT-IR spektrumları Şekil 9.1 ve bu spektrumlardan elde edilen fonksiyonel gruplar Çizelge 9.5'de göstermektedir. FT-IR spektrumu incelendiğinde, biyokütle örneklerinin ortak fonksiyonel gruplara sahip oldukları görülmektedir. 3000-3600 cm<sup>-1</sup>'deki geniş ve yaygın bandın O-H gerilme

titreşimlerine ait olup, bu bant yapıda alkol ve fenolik yapıların varlığını; 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant aromatik C—H esnemesi olarak yorumlanabilir. Yapıda daha çok aromatik halkaların varlığından söz edebiliriz. 1750-1600  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen piklerin aromatik yapılarda bulunan olefinik C=C ve C=O titreşimleri konjüge olmamış ve karbonil yanında elektronegatif atomları bulunmayan keton ve aldehit gibi oksijenli bileşiklerin varlığını göstermektedir. 1350-1450  $\text{cm}^{-1}$  aralığında meydana gelen alkan gruplarını belirleyen C-H eğilme titreşimi görülmektedir. 1300-950  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki pikler ise fenol, alkoller ve esterlerden kaynaklanmaktadır.



**Şekil 9.1.** Hammaddelere ait FT-IR spektrumları.

Plastik ve atık lastiğin FT-IR spektrumlarına bakıldığında biyokütle örnekleriyle yapılarındaki farklılıklar görülmektedir. Plastik ve atık lastiğe ait spektrumlarda 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında C-H gerilimlerine ait pikler görülmektedir. PVC 3010-3100  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığındaki C-H pikleri aromatik yapının varlığını göstermektedir. PVC'nin C-Cl bağına sahip olduğunun göstergesi, 600-800  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki piklerden dolayıdır. Biyokütlerde gözlenen alkol ve fenolik yapıların varlığına ait O-H bantları gözlenmemiştir.

**Çizelge 9.5.** Hammaddelere ait FT-IR sonuçları.

| Frekans Aralığı (cm <sup>-1</sup> ) | Fonksiyonel Gruplar | Bileşik Sınıfı                                | KS | YN | NR | KM | ÖTL | PVC |
|-------------------------------------|---------------------|---|----|----|----|----|-----|-----|
| 3600-3000                           | O-H (esneme)        | Polimerik OH, Su içeriği                      | +  | +  | +  | +  | -   | -   |
| 3100-3010                           | C-H (esneme)        | Aromatik halka                                | -  | +  | -  | +  | -   | -   |
| 3000-2800                           | C-H (esneme)        | Alkanlar                                      | +  | +  | +  | +  | +   | +   |
| 1750-1600                           | C=O (esneme)        | Ketonlar<br>Aldehitler<br>Karboksilik asitler | +  | +  | +  | +  | -   | -   |
| 1680-1575                           | C=C (esneme)        | Alkenler                                      | +  | +  | +  | +  | -   | -   |
| 1400-1350                           | C-H (eğilme)        | Alkanlar                                      | -  | -  | -  | -  | -   | +   |
| 1300-950                            | C-O (esneme)        | Alkoller<br>Fenol<br>Ester, Eter              | +  | +  | +  | +  | -   | +   |
| 800-600                             | C-Cl                | Halojenli bileşik                             | -  | -  | -  | -  | -   | +   |

### 9.3. Hammaddelerin Termogravimetrik Analizde Isıl Bozundurulması

Biyokütlelerin, atık lastiğin ve atık plastiğin ısıl bozunmaları termogravimetrik analizleri yapılarak incelenmiştir. Deneyle, oda sıcaklığından 1000°C'ye ısıtılarak 100 cm<sup>3</sup>/dk azot akış hızı ile 10°C/dk ısıtma hızında çalışılarak uygulanmıştır. Piroliz deneylerinden sonra, elde edilen TG verileri ile piroliz işlemi arasındaki kinetik denklemler türetilmiş, bozunma sıcaklıkları ve karışımların ısıl davranışları belirlenmiş Çizelge 9.6'da bir arada verilmiştir. Karışımların bozunması ile elde edilen TGA eğrileri Şekil 9.2-7'de verilmiştir.

Termogravimetrik eğriler incelendiğinde, biyokütlelerin bozunması üç bölgede olmuştur. Kestane kabuğunun ilk ağırlık kaybı 31-110°C sıcaklık aralığında hammaddenin yapısında absorbe olan nemin ve hafif uçucuların uzaklaşması sonucunda, ikinci ağırlık kaybı ana piroliz bölgesi olarak belirlenen 169-308°C sıcaklık aralığında uçucu bileşiklerin uzaklaşmasından ve son aşamasında ise biyokütlenin en karmaşık yapısı ligninin 309-460°C sıcaklık aralığında sonucu meydana geldiği belirlenmiştir. Yonca sapları için ilk ağırlık kaybı 36-105°C sıcaklık aralığında, ikinci ağırlık kaybı yaklaşık olarak 200-391°C sıcaklık aralığında ve son aşamasında 392-634°C sıcaklık aralığında bozunduğu belirlenmiştir. Nar posasının bozunması incelendiğinde ilk ağırlık kaybı 30-104°C sıcaklık aralığında, ikinci ağırlık kaybı yaklaşık olarak 133-383°C sıcaklık aralığında ve son aşamasında ise 437-535°C sıcaklık aralığında bozunduğu

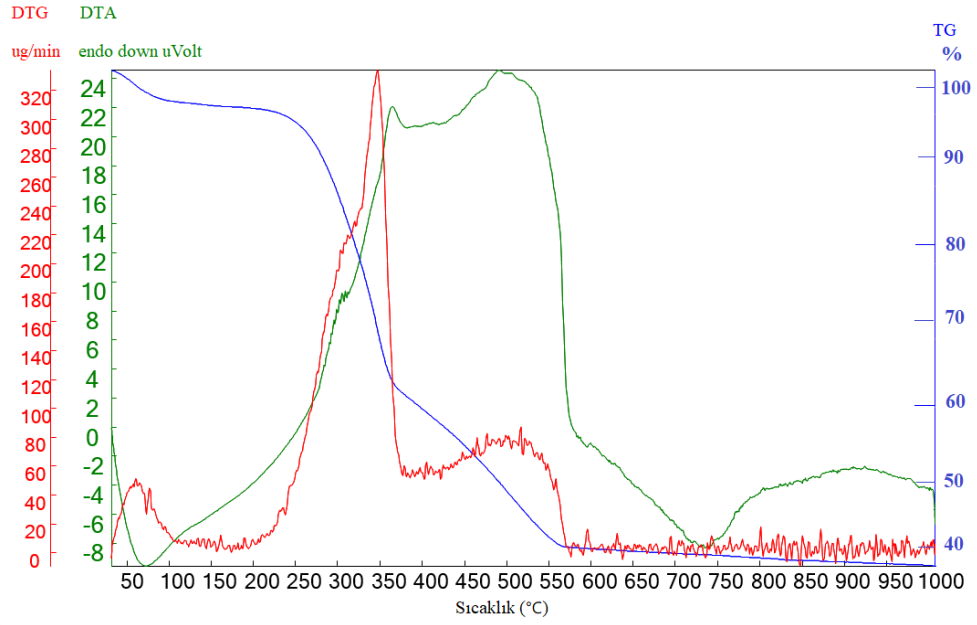
belirlenmiştir. Su kamışı için ilk ağırlık kaybı 33-102°C sıcaklık aralığında, ikinci ağırlık kaybı yaklaşık olarak 194-370°C sıcaklık aralığında ve son aşamasında ise 390-548°C sıcaklık aralığında bozunduğu belirlenmiştir. Son kısımda ağırlık kaybı giderek sabit kaldığı gözlemlenmektedir. Bunun nedeni ısı işleminden sonra yapıdan geriye kül ve char kalmış olmasıdır (Brebü vd., 2011).

ÖTL maddesinde iki aşamalı ağırlık kaybı gözlenmektedir. Lastik, düşük ve daha yüksek bir ayrışma sıcaklığını temsil eden iki ayrı ağırlık kaybı bölgesi göstermiştir. ÖTL numunesinin ağırlığı yaklaşık olarak 232°C'ye kadar değişmeden kalmış ve bu sıcaklıkta yüzeyinde bulunan nem ve uçucuların uzaklaşması 403°C'ye kadar devam etmiştir. Hammaddenin 495°C'de neredeyse tümü değişmeden kalmıştır. Hammadde artığı veriminin yüksekliği, hammadde içerisinde bulunan yüksek karbon siyahı içeriğinden kaynaklanmaktadır. ÖTL için yapılan farklı çalışmalarda ilk bozunma değerleri 295°C, 360°C, 250°C'dir (Yaman, 2013; Onay, 2014; William ve Besler, 1995). Yapılan bir literatür çalışmasında göre ilk aşamadaki bozunma 250-380°C arasında; ikinci bozunma 380-550°C arasında gerçekleşmiştir (Williams vd., 2011).

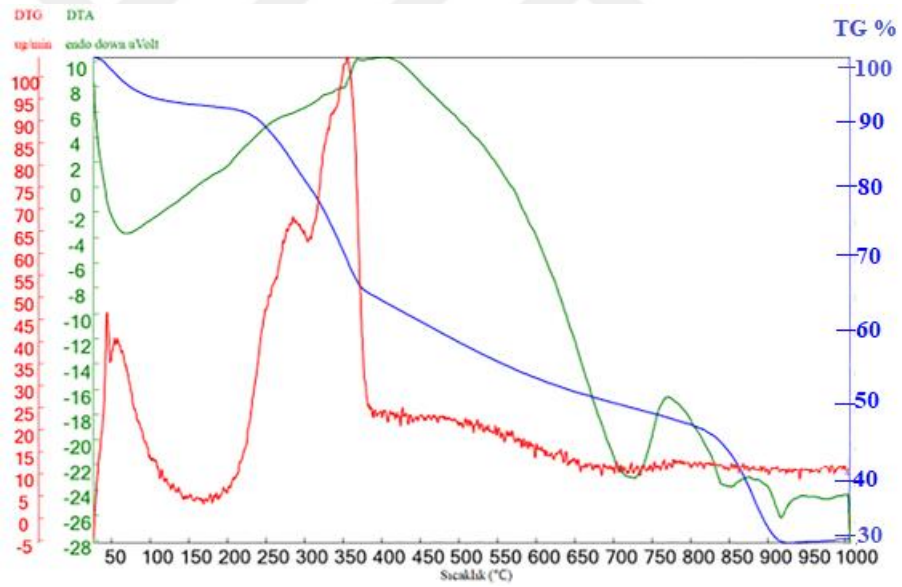
PVC için DTG eğrisinde iki farklı tepe elde edilmiştir. İlk adım (dehidroklorinasyon) PVC numunesinde 225-380°C sıcaklık aralığında; ikinci adım (bozunma aşaması) 383-560°C sıcaklık aralığında meydana gelmiştir. Şekil 9.7'ye bakıldığında dehidroklorinasyon oranının (ilk tepe noktası), bozulma oranından (ikinci tepe noktası) daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. PVC'nin bozunması için yapılan farklı çalışmalarda ilk bozunma değerleri 278,3°C, 297°C ve 293,74°C olarak bulunmuştur (Utku, 2010; Yaman, 2013; Shakya,2007).

En yüksek sıcaklık ve ağırlık kaybı piroliz reaksiyonlarının olduğu ve aktif piroliz bölgesi olarak belirlenen ikinci ağırlık kaybı bölgesidir. Çizelge 9.6'da hammaddelerin bozunma bölgelerindeki karakteristik özellikleri verilmiştir. Çizelge 9.6 incelendiğinde hammaddelerin aktif piroliz sıcaklıkları; yonca sapları için 296°C, kestane kabuğu için 357°C, nar posası için 472°C, su kamışı için 348°C iken atık lastik için 449°C, PVC için 300°C olarak gözlemlenmiştir. Kütle kaybının başladığı sıcaklık ( $T_i$ ), kütle kaybının bittiği sıcaklık ( $T_f$ ) olarak ve maksimum ayrışmanın gerçekleştiği tepe sıcaklıklar ( $T_{max}$ ) olarak tanımlanmıştır. Toplam kütle kaybı değeri piroliz boyunca gerçekleşen toplam kütle kaybını göstermektedir.

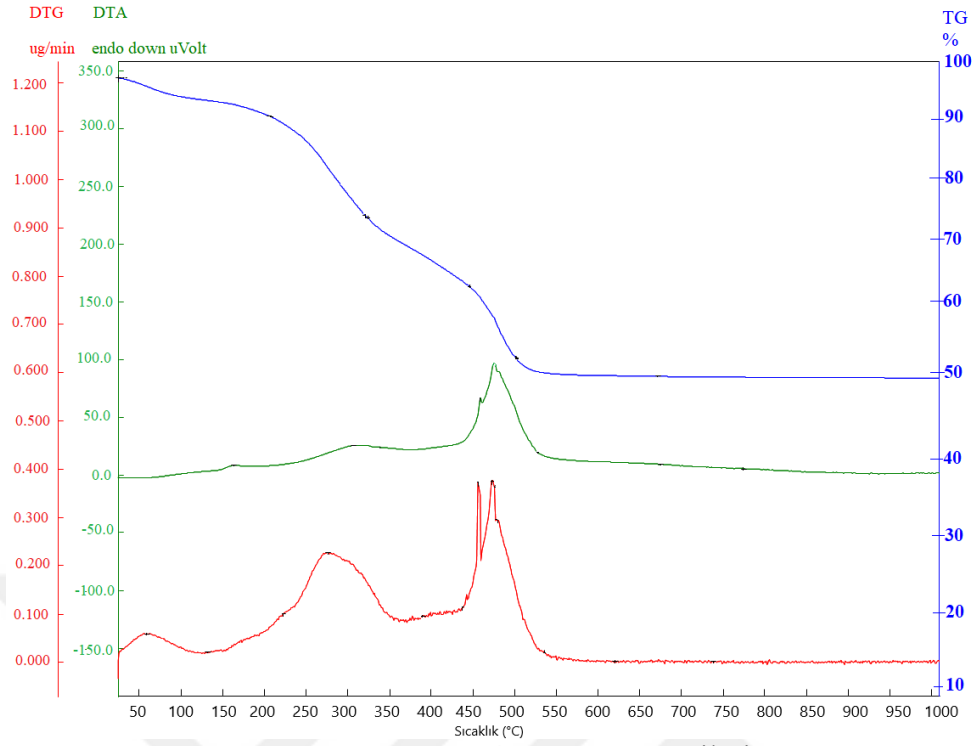




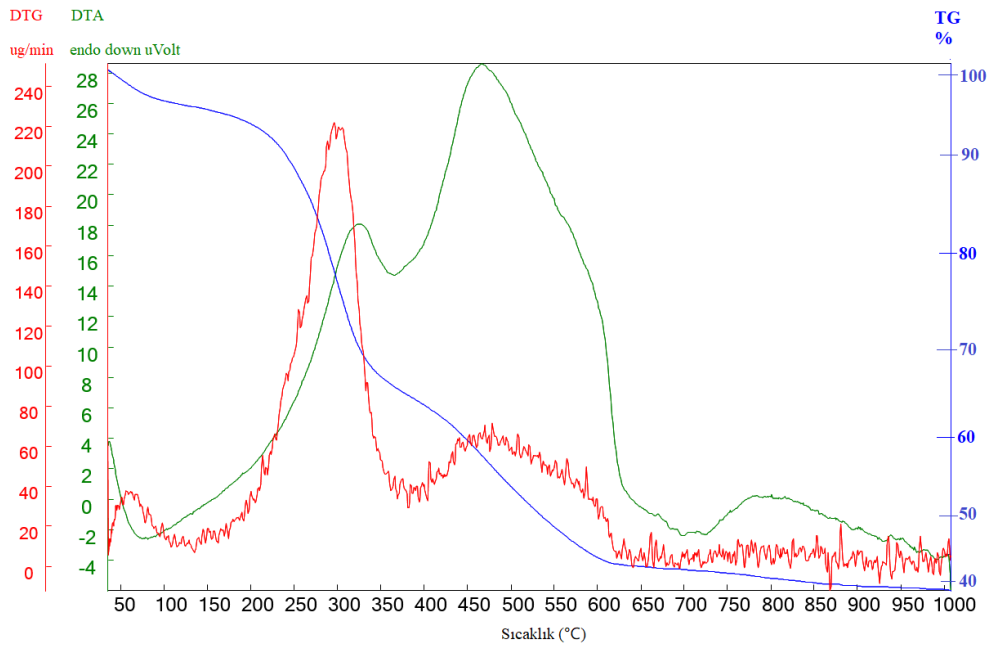
Şekil 9.2. KM'nin TG eğrileri.



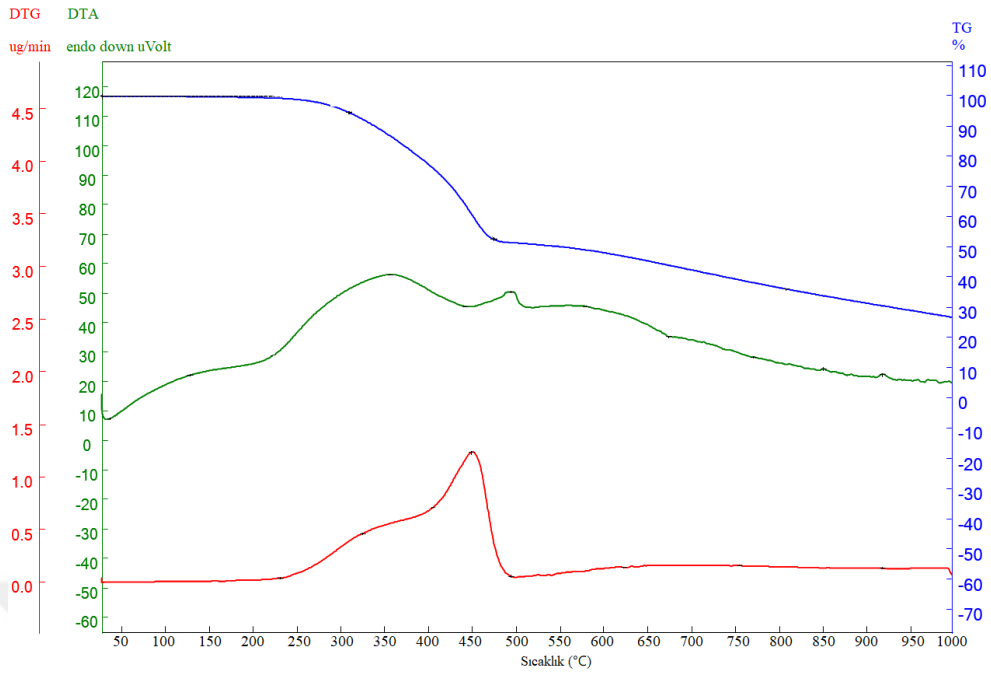
Şekil 9.3. KS'nin TG eğrileri.



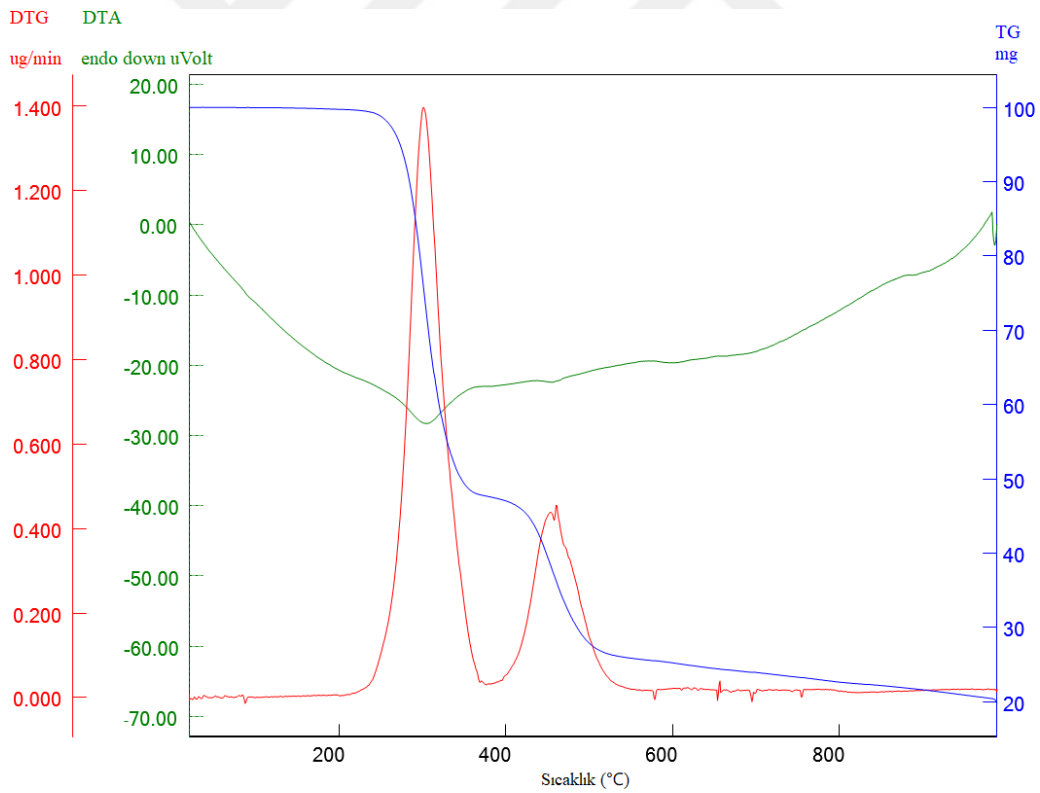
Şekil 9.4. NR'nin TG eğrileri.



Şekil 9.5. YN'nin TG eğrileri.



Şekil 9.6. ÖTL'nin TG eğrileri.



Şekil 9.7. PVC'nin TG eğrileri.

**Çizelge 9.6.** Hammadelere ait aktif piroliz bölgesinin karakteristik özellikleri.

| Örneğin adı | Toplam Kütle Kaybı (%) | T <sub>1i</sub> (°C) | T <sub>max</sub> (°C) | T <sub>1f</sub> (°C) | T <sub>2i</sub> (°C) | T <sub>2f</sub> (°C) | T <sub>3i</sub> (°C) | T <sub>3f</sub> (°C) |
|-------------|------------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| KS          | 70                     | 31                   | 357                   | 168                  | 169                  | 308                  | 309                  | 460                  |
| YN          | 58                     | 36                   | 296                   | 131                  | 200                  | 391                  | 392                  | 634                  |
| NR          | 60                     | 30                   | 472                   | 132                  | 133                  | 383                  | 437                  | 535                  |
| KM          | 61                     | 33                   | 348                   | 151                  | 194                  | 370                  | 390                  | 548                  |
| ÖTL         | 72                     | 232                  | 449                   | 403                  | 405                  | 495                  | -                    | -                    |
| PVC         | 80                     | 225                  | 300                   | 380                  | 383                  | 560                  | -                    | -                    |

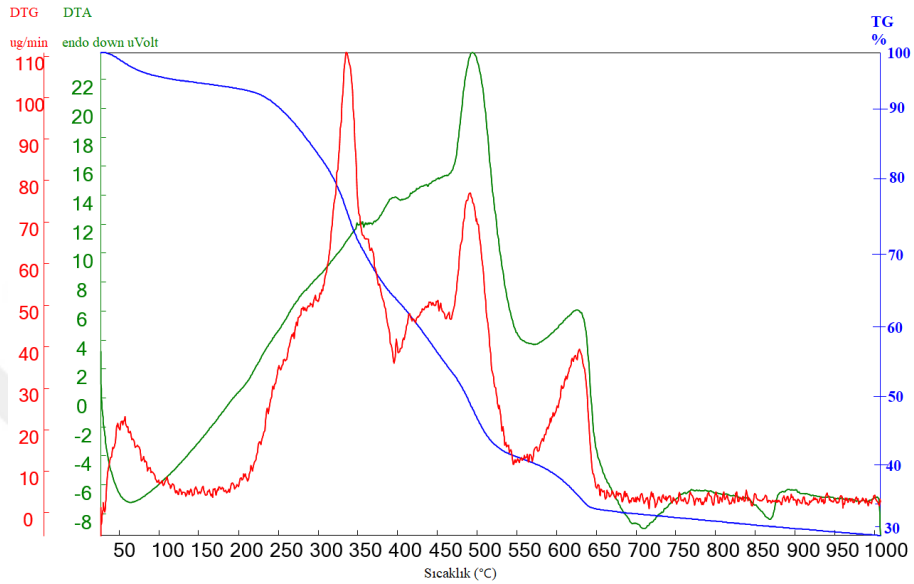
#### 9.4. Karışımların Termogravimetrik Analizde Isıl Bozundurulması

Biyokütlenin plastik ve atık lastik ile 1:1 oranında karışımlarının ısıl bozunmaları termogravimetrik analizi TGA yöntemi ile yapılarak incelenmiştir. Deneyler, oda sıcaklığından 1000°C'ye ısıtılarak 100 cm<sup>3</sup>/dk azot akış hızı ile 10°C/dk ısıtma hızında çalışılarak uygulanmıştır. Karışımların bozunması ile elde edilen TGA eğrileri Şekil 9.8-15'te verilmiştir.

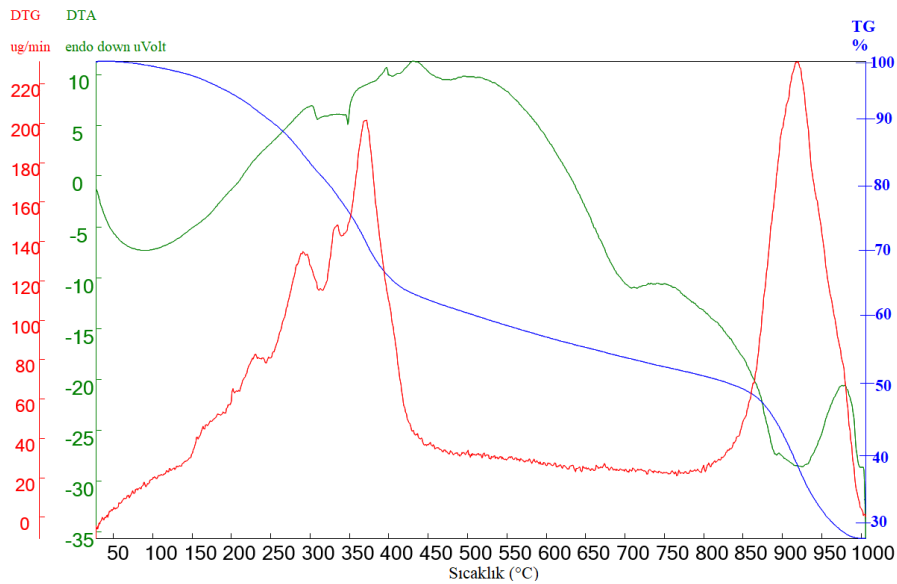
Biyokütle malzemesinin ısıl bozulması plastik ve ömrünü tamamlamış lastikten daha düşük sıcaklıklarda başlamıştır. Plastik malzemelerin termal parçalanması için daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyduğu görülmektedir. Karışımların bozunmasındaki ilk ağırlık kaybı, karışım içerisindeki biyokütlenin nem içeriğine aittir. Kullanılan atık plastik yapısındaki nem yok denecek kadar azdır. Sonraki ağırlık kaybında biyokütlenin yapısındaki uçucu maddeler uzaklaşırken, plastik ve atık lastik malzemeleri bozunmaya başlamıştır. Son aşamada biyokütlenin yapısındaki selüloz ve lignin uzaklaşmıştır ve 500°C üzerine gelindiğinde ağırlık sabitlenmiş karışımlardan geriye kül ve char kalmıştır. Biyokütlenin bozunması sonucu geriye kalan katı ürün, karışımlardan geriye kalan katı üründen daha yüksektir. Bu durumun nedeni plastik ve lastik atıkların biyokütleneye göre daha çok bozunmaya uğrayarak gaz ürüne dönüşmesidir. Plastik-biyokütle karışımların bozunması plastikler ile karşılaştırıldığında, plastiklerin bozunması tek bir aşamada gerçekleşirken plastik karışımlarında birden çok bozunma aşaması görülmektedir.

Çizelge 9.7'de hammaddelerin bozunma bölgelerindeki karakteristik özellikleri verilmiştir. Kütle kaybının başladığı sıcaklık (T<sub>i</sub>), kütle kaybının bittiği sıcaklık (T<sub>f</sub>)

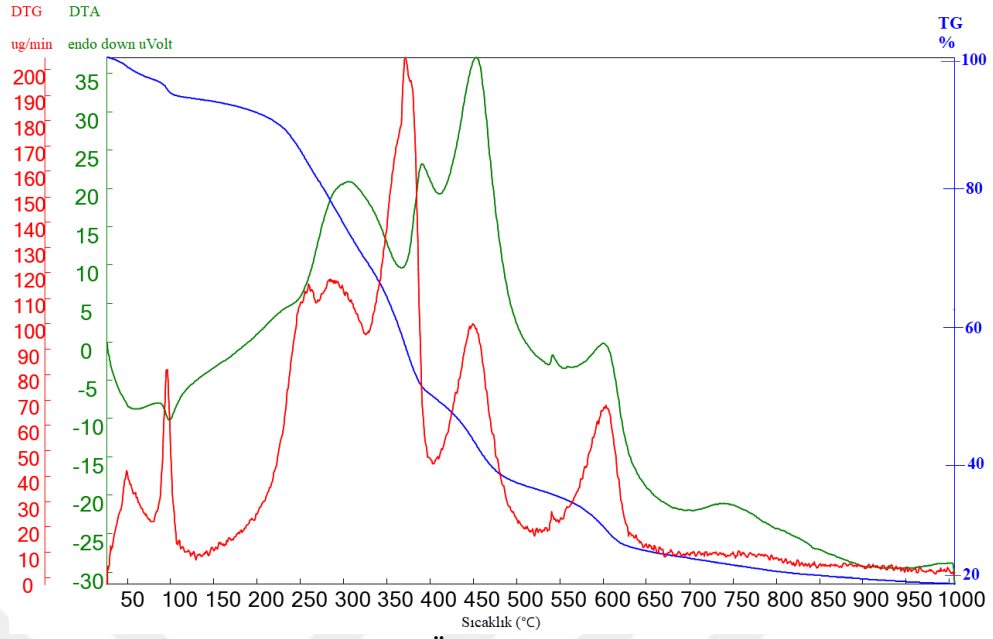
olarak ve maksimum ayrışmanın gerçekleştiği tepe sıcaklıklar (Tmax) olarak tanımlanmıştır. Toplam kütle kaybı değeri piroliz boyunca gerçekleşen toplam kütle kaybını göstermektedir. ÖTL ve PVC'den kaynaklı aynı karışım türlerinin aralarında benzer tepe sıcaklıklar verdikleri görülmektedir.



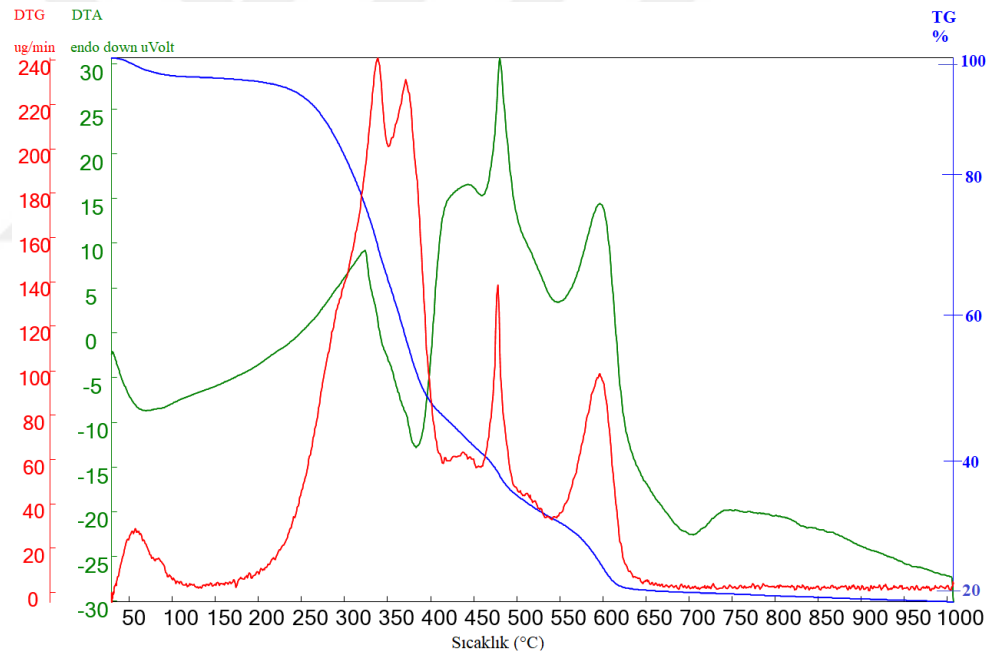
Şekil 9.8. KS-ÖTL karışımının TG eğrileri.



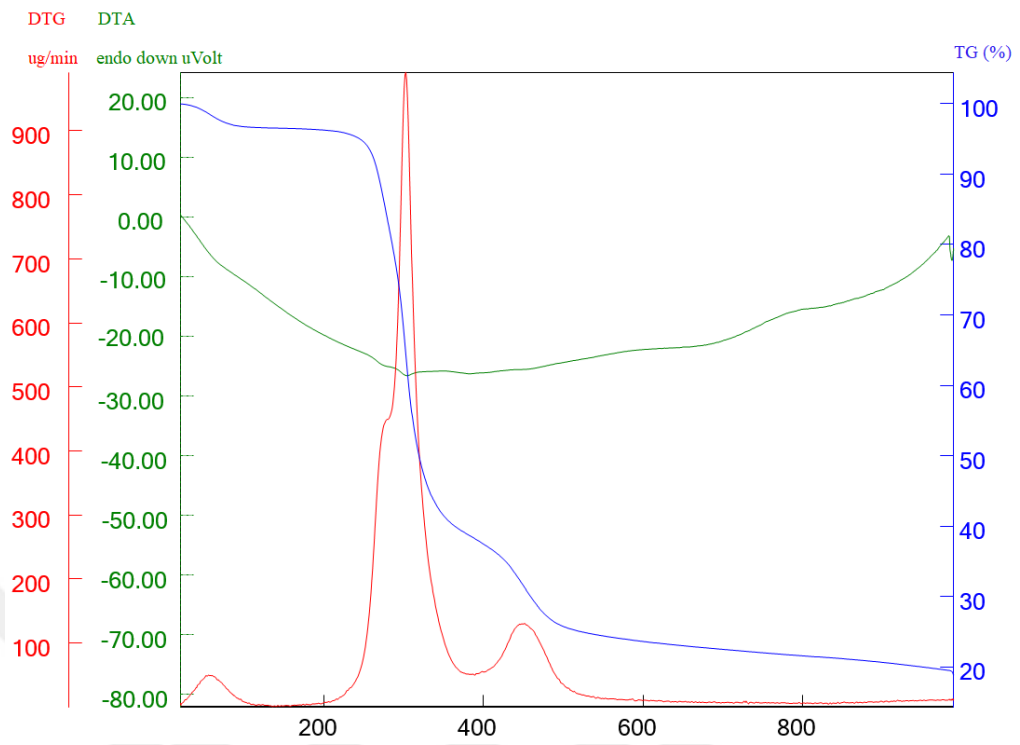
Şekil 9.9. NR-ÖTL karışımının TG eğrileri.



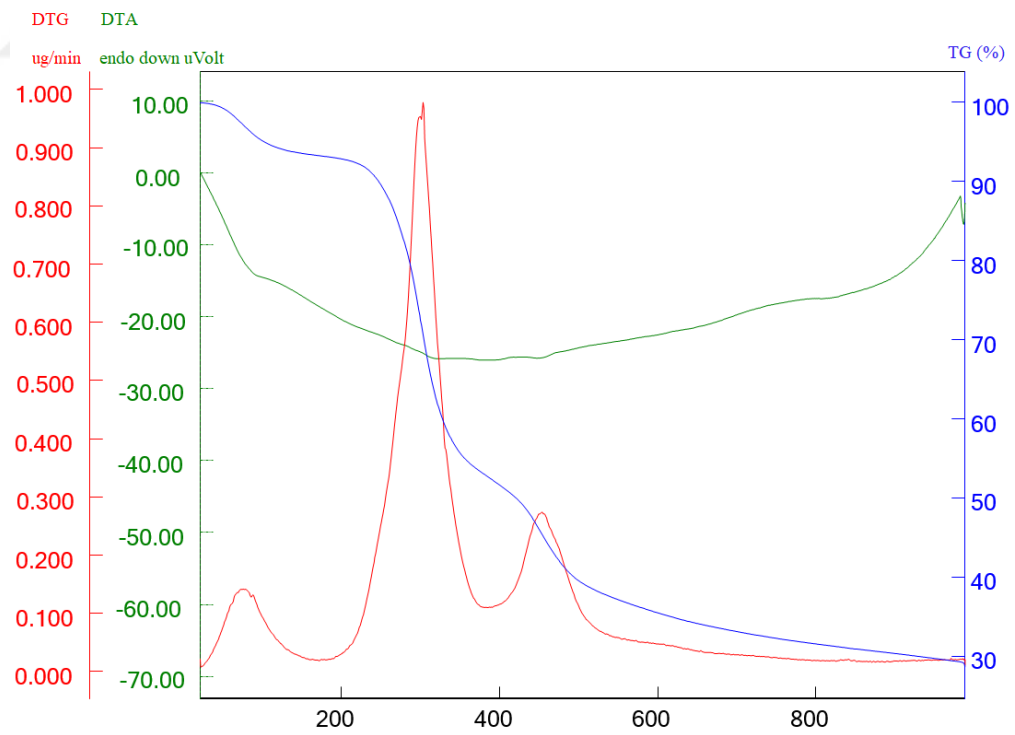
Şekil 9.10. YN-ÖTL karışımının TG eğrileri.



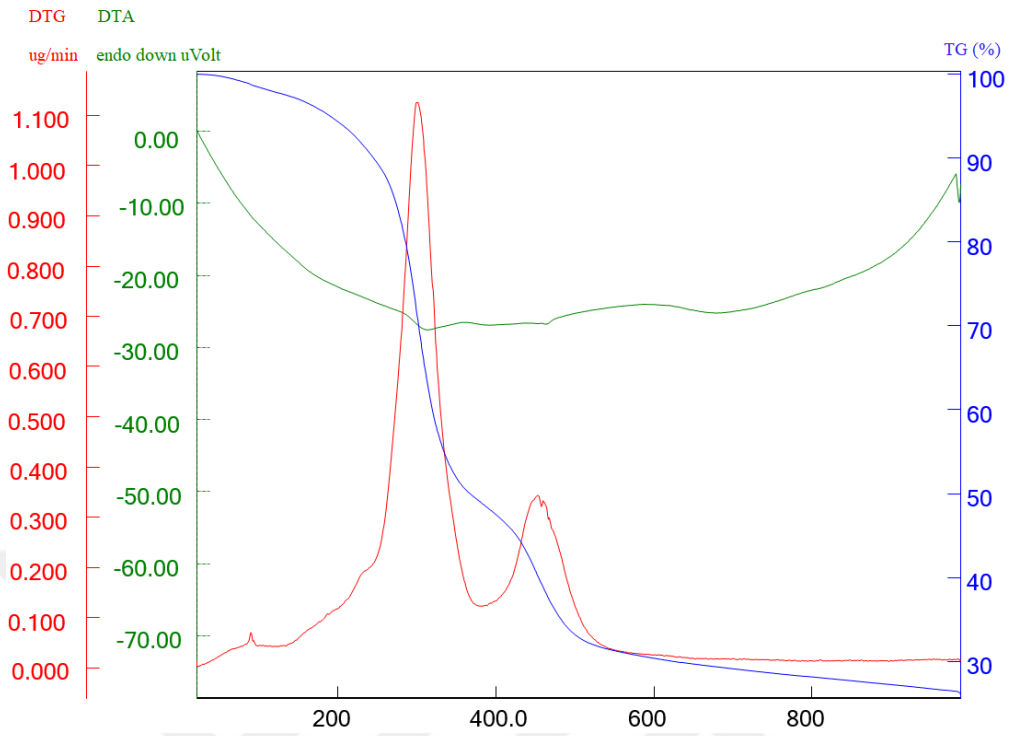
Şekil 9.11. KM-ÖTL karışımının TG eğrileri.



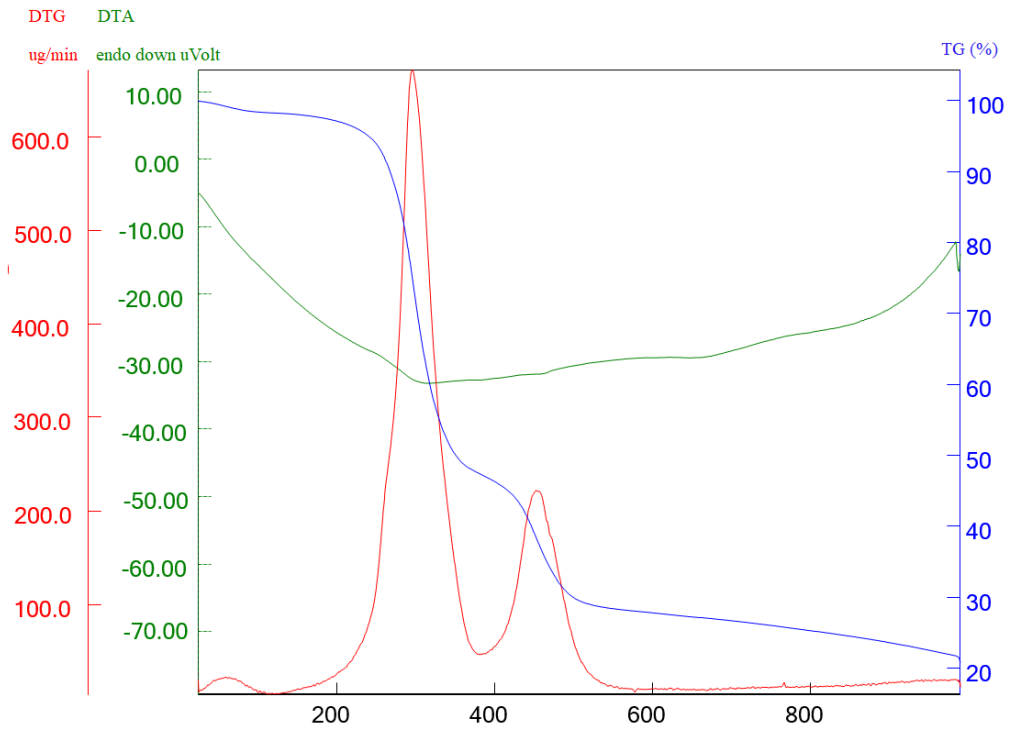
Şekil 9.12. KM-PVC karışımının TG eğrileri.



Şekil 9.13. KS-PVC karışımının TG eğrileri.



Şekil 9.14. NR-PVC karışımının TG eğrileri.



Şekil 9.15. YN-PVC karışımının TG eğrileri.



**Çizelge 9.7.** Karışımlara ait aktif piroliz bölgesinin karakteristik özellikleri.

| Karışımın adı | Toplam Kütle Kaybı (%) | T <sub>1i</sub> (°C) | T <sub>max</sub> (°C) | T <sub>1f</sub> (°C) | T <sub>2i</sub> (°C) | T <sub>2f</sub> (°C) | T <sub>3i</sub> (°C) | T <sub>3f</sub> (°C) | T <sub>4i</sub> (°C) | T <sub>4f</sub> (°C) |
|---------------|------------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| KS-ÖTL        | 65                     | 28                   | 340                   | 188                  | 189                  | 399                  | 400                  | 551                  | 552                  | 637                  |
| YN-ÖTL        | 72                     | 82                   | 350                   | 129                  | 130                  | 325                  | 326                  | 404                  | 405                  | 517                  |
| NR-ÖTL        | 74                     | 43                   | 360                   | 223                  | 224                  | 310                  | 311                  | 334                  | 335                  | 444                  |
| KM-ÖTL        | 77                     | 31                   | 340                   | 103                  | 177                  | 413                  | 455                  | 534                  | 535                  | 586                  |
| KS-PVC        | 70                     | 21                   | 300                   | 192                  | 193                  | 390                  | 392                  | 550                  | -                    | -                    |
| YN-PVC        | 77                     | 24                   | 300                   | 100                  | 103                  | 395                  | 396                  | 540                  | -                    | -                    |
| NR-PVC        | 75                     | 225                  | 300                   | 390                  | 393                  | 545                  | -                    | -                    | -                    | -                    |
| KM-PVC        | 89                     | 20                   | 295                   | 150                  | 152                  | 390                  | 393                  | 510                  | -                    | -                    |

### 9.5. Hammaddelerin Pirolizi

Altı farklı hammaddenin ve bunların plastik ve atık lastik ile 1:1 oranındaki karışımlarının TGA'da gerçekleştirilen bozundurma işleminden sonra sabit yataklı reaktörde piroliz işlemine tabi tutulmuşlardır. Piroliz sıcaklığı TGA'da bozundurma sonucunda belirlenen aktif piroliz bölgesi sıcaklığından belirlenmiştir. Ortalama partikül boyutundaki hammaddelerin piroliz deneyleri 10°C/dk ısıtma hızında 550°C sıcaklığında, 100 cm<sup>3</sup>/dk azot akış hızında 1,094 mm ortalama parçacık büyüklüğüne sahip sabit yataklı bir boru reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Piroliz sonrasında elde edilen katı, sıvı, gaz ürün verimleri hesaplanarak bulunmuş ve sonuçlar Çizelge 9.8 ve Şekil 9.16'da verilmiştir.

Hammaddelerin en yüksek sıvı ürün verimleri yonca sapları, su kamışı, nar posası, kestane kabuğu, ÖTL ve PVC için sırasıyla %32,9, %30,58, %35,23, %40,78, %48,29, %23,82 değerlerine ulaşılmış hammaddelerin yapılarındaki farklılıkların piroliz sonucunda elde edilen verimler üzerinde büyük rol oynadığını göstermektedir. Yapılan bir çalışmada ÖTL'nin pirolizi 560°C'de gerçekleştirilmiş katı, sıvı ve gaz ürünlerin verimleri sırasıyla %38,1, %55,4, %6,5 olarak bulunmuştur. ÖTL'nin pirolizi ile elde ettiğimiz sonuçlar ile benzerlik göstermektedir (William ve Cunliffe, 1998).

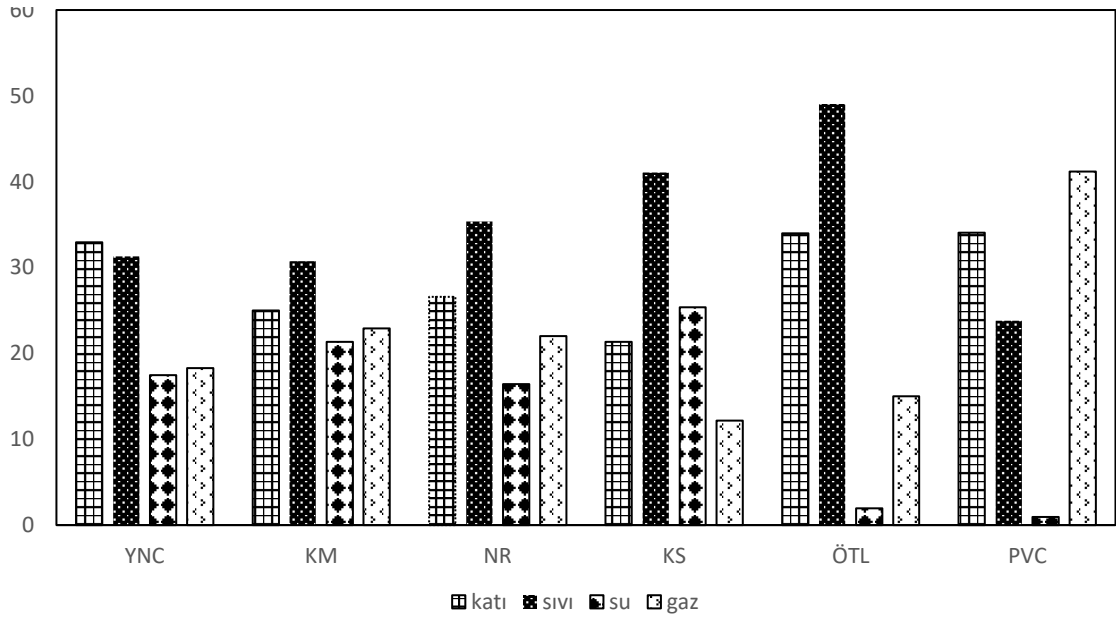
Farklı biyokütlelere uygulanan piroliz deneylerinde en yüksek sıvı ürün verimine %40,78 ile kestane kabuğunun ve diğer atık maddelerde en yüksek sıvı ürünün %48,29

ile ÖTL nin olduğu belirlenmiştir. Ligninin termal ayrışma aşaması piroliz mekanizması için kritik bir öneme sahiptir, çünkü katı ürün oluşumuna neden olmaktadır. Katı ürün verimlerinin yüksek olmasının sebebi ön analiz sonuçlarındaki hammaddelerin içerdikleri lignin miktarlarının yüksek olmasıdır. ÖTL hammaddesinin katı ve sıvı verimi biyokütlelerden daha yüksektir. Gaz ürünler incelendiğinde plastiğin bozunması sonucunda elde edilen gaz veriminin diğer hammaddelere göre oldukça yüksek olduğu gözükmektedir.

PVC'nin gaz veriminin biyokütle malzemesinden daha yüksek olması şaşırtıcı değildir, çünkü plastik yüksek sıcaklık bölgelerinde kolayca ayrışır. Bunun nedeni, plastiğin yapısının daha basit olup yüksek sıcaklık bölgelerinde kolayca ayrışmaktadır. Önemli bir katı ürün oluşumu vardı; bununla birlikte ana ürün, hidrojen klorür gazıdır. Ayrıca PVC yapısında bulunan ve elektronegativitesi yüksek olan klor, yapının daha kolay bozunmasına ve yüksek sıcaklıklarda gazlaşmanın fazla oranda olmasına sebep olmuştur. PVC %100 uçucu değildir ve ayrışma sonunda katı veriminin yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, PVC örneğinin katı ürün artışına neden olan kirletici maddelere sahip olması olabilir. Ayrıca, PVC hammaddesi düşük miktarda nem içermesi daha az miktarda sulu faz oluşumuna sebep olmuştur.

**Çizelge 9.8.** Hammaddelerin piroliz verimlerinin sonuçları.

| Hammadde | Katı (%) | Sıvı (%) | Su (%) | Gaz (%) |
|----------|----------|----------|--------|---------|
| YN       | 32,96    | 31,29    | 17,48  | 18,27   |
| KM       | 24,85    | 30,58    | 21,21  | 22,77   |
| NR       | 26,48    | 35,23    | 16,36  | 21,94   |
| KS       | 21,21    | 40,78    | 25,21  | 12,09   |
| ÖTL      | 33,46    | 48,29    | 1,91   | 14,77   |
| PVC      | 34,11    | 23,82    | 0,95   | 41,22   |



Şekil 9.16. Biyokütlelerin piroliz verimleri.

#### 9.6. Karışımların Sabit Yataklı Reaktörde Birlikte Pirolizi

Piroliz sonrasında elde edilen biyokütle, atık lastik ve plastik karışımlarının katı, sıvı, gaz ürün verimleri arasındaki deneysel sonuçlar hesaplanarak bulunmuş ve sonuçlar Çizelge 9.9, Çizelge 9.10 ve Şekil 9.10’da verilmiştir.

Bu çalışmada, biyokütle ve plastiklerin birlikte piroliz deneysel sonuçları incelendiğinde YN+ ÖTL ve KS+ ÖTL karışımları için katı ürün verimleri arttırmasına karşın, KM+ ÖTL ve NR+ ÖTL karışımları için katı ürün verimleri azalmıştır. YN+ ÖTL karışımında sıvı ürün verimi azalmasına rağmen gaz ürün veriminin arttığı gözlenmiştir. Bunun nedeni ÖTL’nin gaz ürün verimini artırmasıdır. Atık lastik sıvı ürün veriminin biyokütle ve atık lastik karışımlarından elde edilen sıvı ürün verimlerinden daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Atık lastiğin sıvı ürün verimi; biyokütle ve atık lastik karışımının veriminden yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Atık lastiğin karışımlarında sıvı ve gaz ürün verimlerini artırırken gaz ürün verimlerini düşürdüğü gözlemlenmektedir.

Biyokütle-lastik karışımlarının birlikte piroliz sonuçları incelendiğinde, ÖTL’nin birlikte piroliz işlemine uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Karışımların birlikte piroliz verimlerinin sonuçları Çizelge 9.9-10 ve Şekil 9.17’de verilmiştir.

**Çizelge 9.9.** Biyokütle-ÖTL karışımlarının birlikte piroliz verimlerinin sonuçları.

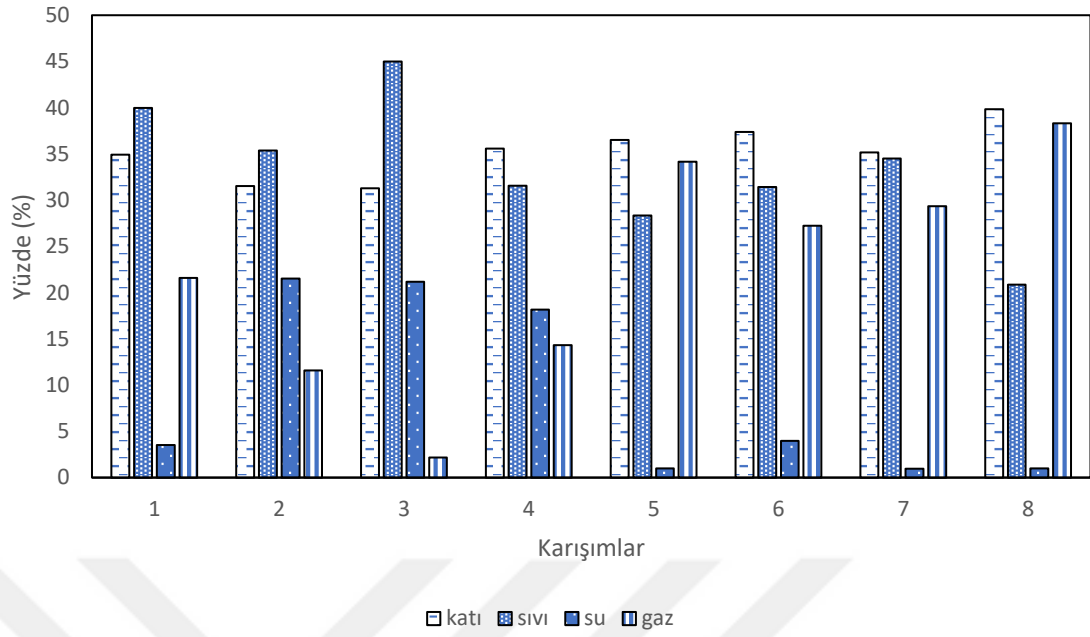
| Hammadde | Katı (%) | Sıvı (%) | Su (%) | Gaz (%) |
|----------|----------|----------|--------|---------|
| YN+ ÖTL  | 34,55    | 39,57    | 3,48   | 21,37   |
| KM+ ÖTL  | 30,99    | 34,76    | 21,51  | 11,4    |
| NR+ ÖTL  | 30,83    | 44,35    | 20,87  | 2,185   |
| KS+ ÖTL  | 34,53    | 31,00    | 17,82  | 14,08   |

Biyokütle ve PVC'nin birlikte pirolizi, biyokütlelerin yalnız başına yapılan piroliz ile karşılaştırıldığında biyokütle içerisine katılan PVC artığı, sıvı ürün verimlerini azalttığı, katı ve gaz verimini arttırdığı görülmektedir. Birçok polimer; piroliz sırasında reaktif ara ürünler oluşturur ve bunlar biyokütle yapısından piroliz sıcaklığında oluşan ürünlerle tepkimeye girebilir ve bu da ürün dağılımlarını etkileyebilir. Böylece biyokütle ve polimerin birbirini güçlendirmesi veya zayıflatması ile sıvı, katı, gaz dönüşüm verimlerindeki değişimler sinerjik etki olarak değerlendirilmektedir. Paralel olarak Çizelge 9.2'ye göre yüksek kül içerikli YN, KM ve PVC hammaddelerinin kül etkisi ile piroliz sonucundaki sıvı ürün veriminin düşürüp, katı ürün verimini artırmıştır.

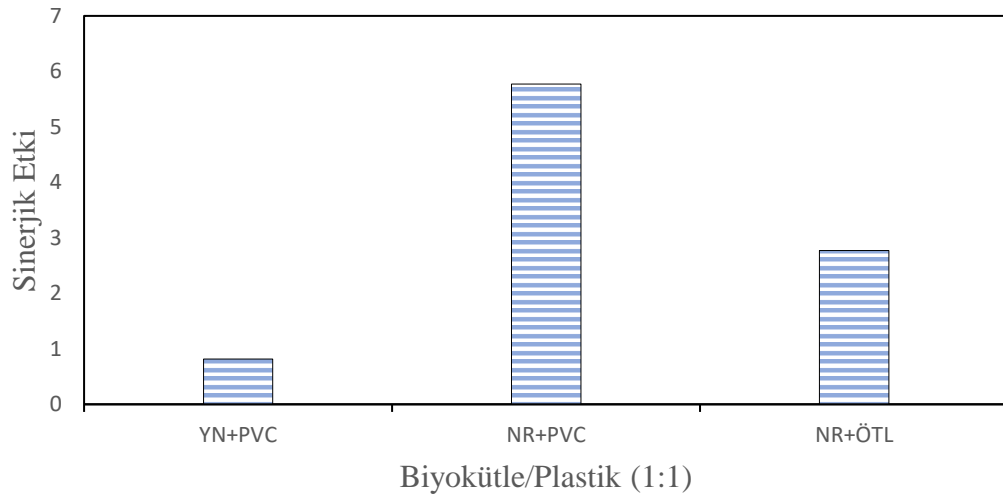
Birlikte piroliz sıvı ürünleri, sadece biyokütlenin pirolizi ile karşılaştırıldığında YN+PVC, NR+PVC, NR+ÖTL sıvı ürünlerinde sinerjik etki gözlenmiş ve Şekil 9.18'de verilmiştir.

**Çizelge 9.10.** Biyokütle-PVC karışımlarının birlikte piroliz verimlerinin sonuçları.

| Hammadde | Katı (%) | Sıvı (%) | Su (%) | Gaz (%) |
|----------|----------|----------|--------|---------|
| YN+ PVC  | 36,55    | 28,39    | 0,98   | 34,19   |
| KM+ PVC  | 37,18    | 31,25    | 3,95   | 27,08   |
| NR+ PVC  | 35,06    | 34,39    | 0,97   | 29,27   |
| KS+ PVC  | 39,55    | 20,72    | 0,97   | 38,05   |



**Şekil 9.17.** Karışımların birlikte piroliz verimleri. (YN+ÖTL<sup>1</sup>, KM+ÖTL<sup>2</sup>, NR+ÖTL<sup>3</sup>, KS+ÖTL<sup>4</sup>, YN+PVC<sup>5</sup>, KM+PVC<sup>6</sup>, NR+PVC<sup>7</sup>, KS+PVC<sup>8</sup>)



**Şekil 9.18.** Biyokütle/Plastik birlikte pirolizden sonra sıvı ürün için sinerjik etkiler.

### 9.7. Kinetik Analiz

Hammaddeler ve bunların (1:1) oranında karışımlarının termogravimetrik analizi (TGA) sonucunda elde edilen veriler yardımıyla; tepkime derecesi, aktivasyon enerjisi  $E_a$  (kJ/mol), frekans faktörü  $A$  ( $dk^{-1}$ ) ve determinasyon katsayıları ( $R^2$ ); Coats-Redfern

ve Arrhenius kinetik metotları kullanılarak bulunmuştur. Sonuçlar Çizelge 9.11' de verilmiştir.

Biyokütle bozunmalarının üç bölgeye ayrıldığı çalışmada Coats-Redfern metodu için ilk ağırlık kaybının aktivasyon enerjisi 41-48 kJ/mol aralığında, ikinci bölgedeki ağırlık kaybının aktivasyon enerjisi 64-97 kJ/mol aralığında, son bölgedeki ağırlık kaybının aktivasyon enerjisi 110-256 kJ/mol aralığında hesaplanmıştır. Arrhenius kinetik metodu için ilk ağırlık kaybının aktivasyon enerjisi 40-80 kJ/mol aralığında, ikinci bölgedeki ağırlık kaybının aktivasyon enerjisi 40-76 kJ/mol aralığında, son bölgedeki ağırlık kaybının 27-245 kJ/mol aralığında hesaplanmıştır. Hesaplanan bu aktivasyon enerjileri en iyi korelasyon kat sayısına karşılık gelen değerlerdir. Biyokütlenin pirolizi ile ilgili yapılan bazı benzer çalışmalarda badem kabuğu ve fındık kabuğunun ısı bozunmalarında aktivasyon enerjileri yaklaşık 92 kJ/mol, çam kozalağının 33,8 kJ/mol, şeker küspesinin 45 kJ/mol ile 21 kJ/mol arasında hesaplanmıştır (Balcı vd., 1993; Haykiri-Acma ve Yaman 2007; Surat, 2015).

Biyokütlelerin uçucu madde içeriklerine bakıldığında (Bkz. Çizelge 9.2) yüksek uçucu madde içeriğine sahip olmaları ikinci ağırlık kaybı bölgesinde meydana gelen ağırlık kayıplarının sebebidir. Kinetik parametrelere etki eden en önemli etken biyokütlenin yapısındaki selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriğidir. Biyokütlelerin yapısındaki farklı hemiselüloz, selüloz ve lignin içeriğinden dolayı termal bozunma eğrileri birbirinden farklılık göstermektedir. Ligninin termal ayrışma aşaması piroliz mekanizması için kritik bir öneme sahiptir, çünkü katı ürün oluşumuna neden olmaktadır. En yüksek lignin içeriği %46,56 olan nar posası ve bunu %32,53 ile kestane kabukları takip etmektedir. Nar posasının üçüncü bölgedeki aktivasyon enerjisinin diğer biyokütle örneklerine göre yüksek olduğu Çizelge 9.11' de görülmektedir. Lignin miktarı ile aktivasyon enerjisi arasındaki doğru orantı anlaşılmaktadır. Ayrıca kül içerisinde bulunan elementler piroliz sırasında katalizör işlevi görerek selüloz, hemiselüloz ve ligninin parçalanmasında reaksiyonun hızını etkilemektedir. Birinci dereceden reaksiyon varsayımı yapılarak çözümlenen kinetik eşitlikler sonucunda farklı biyokütleler için farklı aktivasyon enerjisi ve regresyon katsayısı değerlerine ulaşılmıştır. Bu da biyokütle piroliz kinetiğinin ne denli karmaşık olduğunun bir göstergesidir.

ÖTL bozunması birinci dereceden reaksiyon olduğu varsayıldığında, iki adım için de Aktivasyon enerjisi ve Üstel faktör belirlenmiştir. ÖTL'nin iki adımda ayrışması ile

Coats-Redfern metodu kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjisi 90,56-283,62 kJ/mol aralığında iken Arrhenius metodu kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjisi 124-332 kJ/mol aralığında hesaplanmıştır. ÖTL'nin bozunması ile ilgili yapılan bazı benzer çalışmalarda Arrhenius metodu kullanarak aktivasyon enerjisini 67-76 kJ/mol aralığında, Coats-Redfern metodu kullanılarak aktivasyon enerjisini 69-75 kJ/mol aralığında (Yaman, 2007); diğer bir çalışmada Coats-Redfern metodu kullanılarak aktivasyon enerjisini 99-80 kJ/mol aralığında hesaplanmıştır (Williams vd., 2011).

PVC bozunmasının birinci dereceden reaksiyon olduğu varsayıldığında, iki adım için de Aktivasyon enerjisi ve Üstel faktör belirlenmiştir. Birinci adım için Coats-Redfern metodu kullanılarak belirlenen aktivasyon enerjisi, 179,29 kJ/mol iken ikinci adım için bulunan aktivasyon enerjisi 214,84 kJ/mol 'dür. Kullanılan ikinci metot olan Arrhenius metodunun birinci adımındaki aktivasyon enerjisi 154,69 kJ/mol iken ikinci adımdaki aktivasyon enerjisi 210,95 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. PVC için Kissinger metodu kullanarak yapılmış olunan bir çalışmada ilk adımda Aktivasyon enerjisi 112,64 ve 207,19 kJ/mol, ikinci adımda 104,49 kJ/mol ve 320,96 kJ/mol değerlerini elde etmiştir (Shakya, 2007). Başka bir çalışmada Arrhenius metodu kullanarak aktivasyon enerjisi 142-163 kJ/mol aralığında, Coats-Redfern metodu kullanılarak aktivasyon enerjisi 202-225 kJ/mol aralığında hesaplanmıştır (Yaman, 2007).

ÖTL ve biyokütlelerin 1:1 oranında karışımları incelendiğinde aktivasyon enerjisi Coats-Redfern metodu ile 101-522 kJ/mol aralığında Arrhenius metodu ile 46-310 kJ/mol aralığında bulunmuştur.

PVC ve biyokütlelerin 1:1 oranında karışımları incelendiğinde aktivasyon enerjisi Coats-Redfern metodu ile 52-194 kJ/mol aralığında Arrhenius metodu ile 29-168 kJ/mol aralığında hesaplanmıştır. Biyokütle: PVC karışımlarının bozunması ile ilgili yapılan bazı benzer çalışmalarda farklı metotlar kullanılarak Çotanak-PVC karışımının pirolizi için aktivasyon enerjisini 223,06 kJ/mol, Coats-Redfern metodu ile yapılmış olunan bir çalışmada PVC-küspe karışımının aktivasyon enerjisini 153 kJ/mol değeri olduğu bulunmuştur (Narin, 2016; Surat, 2015).

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda regresyon katsayılarının bire yakın çıkmış olması kullanılan iki kinetik modelin de pirolitik bozunmayı olumlu bir şekilde tanımlayacak eşitlikler olduğunu göstermektedir. Biyokütle içeriğinin karmaşık yapıda

olması ve yapısında farklı elementlerin bulunması kinetik parametrelerdeki tutarsızlığın temel nedenlerindendir (Williams ve Besler 1993).

Grafikler değerlendirildiğinde; biyokütlelerin, plastik örneği ve atık lastiğin yapılarındaki kimyasal farklılıklardan dolayı farklı bozunma sıcaklıklarına sahip olduklarına ulaşılmaktadır. Aynı zamanda bu eğrilerde bozunma işlemleri kademeli bir şekilde gerçekleşmiştir. Numunelerin bozunması için gereken enerji miktarları incelendiğinde atık lastik ve plastik malzemenin bozunması için gerekli enerji miktarı biyokütleden daha yüksektir. PVC, yapısında aromatik bir halka bulunan karmaşık bir bileşiğe sahip olduğundan, enerji bariyeri için daha fazla enerji gerektirir. Değişen aktivasyon enerjileri, biyokütle-plastik karışımının farklı sıcaklık aralıklarında farklı piroliz reaktivitelerine sahip olduğunu göstermektedir.



Çizelge 9.11. Hammaddelerin pirolizinden elde edilen kinetik parametreler.

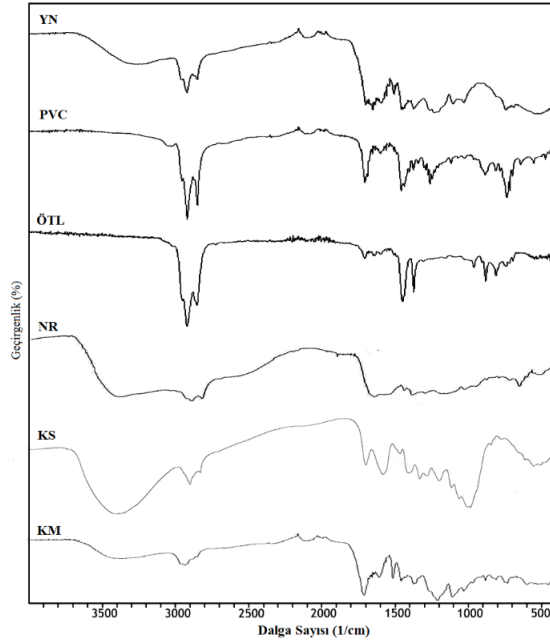
| Hammadde | Coats-Redfern metodu |                |                |                           | Arrhenius metodu |                |                           |
|----------|----------------------|----------------|----------------|---------------------------|------------------|----------------|---------------------------|
|          | Sıcaklık<br>(°C)     | Ea<br>(kJ/mol) | R <sup>2</sup> | A<br>(dak <sup>-1</sup> ) | Ea<br>(kJ/mol)   | R <sup>2</sup> | A<br>(dak <sup>-1</sup> ) |
| KS       | 31-168               | 47,42          | 0,977          | 2,2x10 <sup>13</sup>      | 80,79            | 0,97           | 2,04x10 <sup>15</sup>     |
|          | 169-308              | 92,48          | 0,977          | 1,2x10 <sup>13</sup>      | 65,02            | 0,972          | 4,16x10 <sup>8</sup>      |
|          | 309-384              | 121,51         | 0,96           | 8,9x10 <sup>13</sup>      | 166,80           | 0,963          | 1,45x10 <sup>17</sup>     |
| YN       | 36-131               | 45,02          | 0,969          | 8,6x10 <sup>8</sup>       | 70,55            | 0,911          | 2,59x10 <sup>13</sup>     |
|          | 200-391              | 71,39          | 0,998          | 24,3x10 <sup>8</sup>      | 76,85            | 0,978          | 2,29x10 <sup>10</sup>     |
|          | 392-634              | 111,36         | 0,97           | 487x10 <sup>8</sup>       | 27,79            | 0,935          | 176,34                    |
| NR       | 30-132               | 48,89          | 0,977          | 30,2x10 <sup>8</sup>      | 40,18            | 0,975          | 6,07x10 <sup>8</sup>      |
|          | 133-383              | 64,98          | 0,991          | 61,6x10 <sup>8</sup>      | 40,53            | 0,988          | 7,11x10 <sup>6</sup>      |
|          | 389-535              | 170,93         | 0,990          | 2,5x10 <sup>16</sup>      | 119,53           | 0,939          | 3,99x10 <sup>11</sup>     |
| KM       | 33-151               | 41,63          | 0,949          | 22,1x10 <sup>8</sup>      | 61,10            | 0,924          | 8,62x10 <sup>11</sup>     |
|          | 194-370              | 103,64         | 0,991          | 8,9x10 <sup>12</sup>      | 86,88            | 0,967          | 5,61x10 <sup>10</sup>     |
|          | 390-548              | 109,73         | 0,979          | 4,7x10 <sup>11</sup>      | 46,82            | 0,939          | 5,89x10 <sup>5</sup>      |
| ÖTL      | 232-403              | 90,56          | 0,979          | 6,6x10 <sup>11</sup>      | 124,49           | 0,813          | 7,69x10 <sup>17</sup>     |
|          | 404-495              | 283,62         | 0,981          | 1,9x10 <sup>25</sup>      | 332,19           | 0,981          | 1,46x10 <sup>28</sup>     |
| PVC      | 225-380              | 179,29         | 0,987          | 1,9x10 <sup>20</sup>      | 154,69           | 0,982          | 7,69x10 <sup>17</sup>     |
|          | 383-560              | 214,84         | 0,981          | 4,34x10 <sup>19</sup>     | 210,95           | 0,991          | 3,88x10 <sup>18</sup>     |
| KS-ÖTL   | 28-188               | 38,11          | 0,95           | 4,5x10 <sup>8</sup>       | 39,62            | 0,878          | 11,84x10 <sup>7</sup>     |
|          | 189-399              | 101,36         | 0,993          | 8,9x10 <sup>12</sup>      | 46,52            | 0,979          | 13,46x10 <sup>7</sup>     |
|          | 400-551              | 149,29         | 0,991          | 1,9x10 <sup>18</sup>      | 87,36            | 0,94           | 53,11x10 <sup>7</sup>     |
|          | 552-637              | 317,22         | 0,993          | 1,5x10 <sup>29</sup>      | 251,91           | 0,89           | 19,95x10 <sup>16</sup>    |
| YN-ÖTL   | 82-129               | 116,90         | 0,958          | 8,9x10 <sup>19</sup>      | 133,12           | 0,931          | 3,16x10 <sup>21</sup>     |
|          | 130-325              | 58,92          | 0,999          | 24,3x10 <sup>8</sup>      | 50,52            | 0,951          | 45,47x10 <sup>6</sup>     |
|          | 326-404              | 117,17         | 0,991          | 5,4x10 <sup>13</sup>      | 128,71           | 0,974          | 3,84x10 <sup>13</sup>     |
|          | 405-517              | 241,57         | 0,994          | 8,4x10 <sup>22</sup>      | 129,02           | 0,913          | 9,71x10 <sup>11</sup>     |
| NR-ÖTL   | 43-223               | 40,94          | 0,98           | 1,6x10 <sup>8</sup>       | 22,22            | 0,971          | 9,3x10 <sup>4</sup>       |
|          | 224-310              | 81,78          | 0,99           | 4,8x10 <sup>11</sup>      | 49,62            | 0,91           | 2,7x10 <sup>7</sup>       |
|          | 311-334              | 316,93         | 0,99           | 1,18x10 <sup>32</sup>     | 240,93           | 0,98           | 1,57x10 <sup>24</sup>     |
|          | 335-444              | 138,13         | 0,98           | 2,24x10 <sup>15</sup>     | 76,06            | 0,94           | 1,28x10 <sup>9</sup>      |
| KM-ÖTL   | 31-103               | 71,94          | 0,973          | 2,5x10 <sup>14</sup>      | 110,20           | 0,962          | 4,88x10 <sup>19</sup>     |
|          | 177-413              | 79,45          | 0,996          | 1,8x10 <sup>12</sup>      | 64,97            | 0,989          | 46,78x10 <sup>7</sup>     |
|          | 455-534              | 400,54         | 0,955          | 2,6x10 <sup>33</sup>      | 265,75           | 0,979          | 1,71x10 <sup>21</sup>     |
|          | 535-586              | 373,39         | 0,982          | 7,9x10 <sup>27</sup>      | 135,22           | 0,918          | 4,26x10 <sup>10</sup>     |
| KM-PVC   | 20-150               | 59,56          | 0,976          | 2,7x10 <sup>12</sup>      | 63,09            | 0,992          | 4,10x10 <sup>12</sup>     |
|          | 152-390              | 114,03         | 0,988          | 1,4x10 <sup>14</sup>      | 117,95           | 0,952          | 3,44x10 <sup>14</sup>     |
|          | 393-510              | 168,81         | 0,973          | 2,5x10 <sup>16</sup>      | 157,53           | 0,961          | 2,32x10 <sup>14</sup>     |
| YN-PVC   | 24-100               | 52,60          | 0,991          | 1,9x10 <sup>11</sup>      | 29,34            | 0,904          | 4,79x10 <sup>6</sup>      |
|          | 103-395              | 66,04          | 0,988          | 30,3x10 <sup>8</sup>      | 56,13            | 0,941          | 2,37x10 <sup>8</sup>      |
|          | 396-540              | 194,94         | 0,977          | 1,7x10 <sup>18</sup>      | 168,03           | 0,949          | 1,44x10 <sup>15</sup>     |
| NR-PVC   | 225-390              | 117,11         | 0,989          | 3,4x10 <sup>14</sup>      | 85,82            | 0,975          | 3,37x10 <sup>12</sup>     |
|          | 393-545              | 175,24         | 0,981          | 6,5x10 <sup>16</sup>      | 114,89           | 0,986          | 3,13x10 <sup>12</sup>     |
| KS-PVC   | 21-192               | 51,82          | 0,967          | 4,6x10 <sup>10</sup>      | 48,28            | 0,965          | 1,53x10 <sup>10</sup>     |
|          | 193-390              | 114,37         | 0,991          | 2,12x10 <sup>14</sup>     | 92,63            | 0,968          | 3,64x10 <sup>11</sup>     |
|          | 392-550              | 158,69         | 0,982          | 4,8x10 <sup>15</sup>      | 119,79           | 0,975          | 6,17x10 <sup>11</sup>     |

## 9.8. Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu

### 9.8.1. Sıvı ürünlerin FT-IR sonuçları

Sıvı ürünlerin kimyasal yapısı hakkında bilgi içeren FT-IR spektrumlarını Şekil 9.19 ve sonuçlarını Çizelge 9.12’de göstermektedir. FT-IR spektrumu incelendiğinde, sıvı ürünlerin kimyasal yapısı, hammaddelerin kimyasal yapılarına (Bkz. Şekil 9.1) göre yapılarda alkol, fenolik, aromatik halkaların, keton ve aldehit gibi oksijenli bileşiklerin zenginleştiği görülmektedir.

İncelenen biyokütle-ÖTL karışımlarının piroliz sonucu elde edilen piroliz sıvılarının FT-IR spektrumları ve bunların alifatik fraksiyonları Şekil 9.20 ve Çizelge 9.13’te sunulmaktadır. Karışımdan elde edilen yağ spektrumu, 3200 ve 3600  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki O-H gerilim titreşimlerine karşılık gelen bazı tipik bantların varlığını göstermektedir. 3000 ile 2800  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki zirveler C-H asimetrik gerilimlerine aittir. 1750 ve 1650  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki titreşimler aldehitlerin, ketonların varlığını göstermektedir. 700 ile 900  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki titreşimler, sıvı üründeki aromatik bileşiklerle ilgilidir. Diğer yandan. 1300 ile 1400  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki titreşimler, alkil gruplarıyla ilgilidir. Genel olarak bakıldığında KM-ÖTL, KS-ÖTL ve NR-ÖTL aynı fraksiyon gruplarını içermekte fakat YN-ÖTL karışımı bazı fraksiyon gruplarını bulundurmamaktadır.



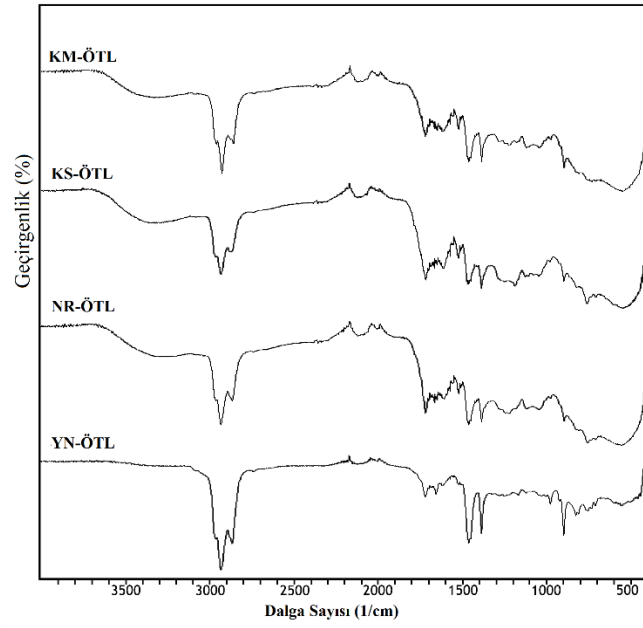
Şekil 9.19. Hammaddelerin sıvı ürünlerine ait FT-IR spektrumları.

İncelenen biyokütle-PVC karışımlarının piroliz sonucu elde edilen piroliz sıvılarının FT-IR spektrumları ve bunların alifatik fraksiyonları Şekil 9.21 ve Çizelge 9.14'de sunulmaktadır. PVC, O-H gerilimine sahip olmamasının bir göstergesi olarak karışımlarında  $3600-3200\text{ cm}^{-1}$  arasında gerilim bulundurmamaktadır. Buda biyokütle-PVC karışımlarının PVC özelliklerinin baskın olduğunun ve iyi bir etki sonucunda sıvı ürünün oluştuğunun göstergesidir.  $3000$  ile  $2800\text{ cm}^{-1}$  arasındaki zirveler C-H asimetrik gerilimlerine aittir.  $1750$  ve  $1650\text{ cm}^{-1}$  arasındaki titreşimler aldehitlerin, ketonların varlığını göstermektedir.  $700$  ile  $900\text{ cm}^{-1}$  arasındaki titreşimler, sıvı üründeki aromatik bileşiklerle ilgilidir. Diğer yandan  $1300$  ile  $1400\text{ cm}^{-1}$  arasındaki titreşimler, alkil gruplarıyla ilgilidir. KS-PVC ve KM-PVC karışımları ortak özellikler gösterirken çok farklılıklar olmasa da YN-PVC ve NR-PVC karışımları ortak özellik göstermiştir.

Sıvı ürünün FT-IR spektrumları da hammaddelerin FT-IR spektrumu (Bkz. Şekil 9.1) ile karşılaştırıldığında farklılıklar göstermektedir.

**Çizelge 9.12.** Hammaddelerin sıvı ürünlerine ait FT-IR sonuçları.

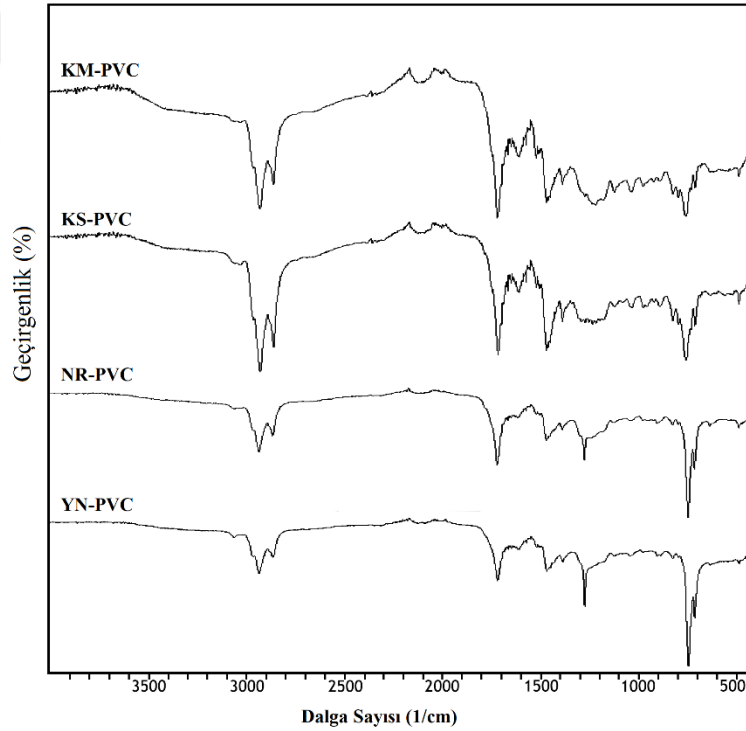
| Frekans Aralığı ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Fonksiyonel Gruplar | Bileşik Sınıfı                                | KM | KS | NR | YN | ÖTL | PVC |
|--------------------------------------|---------------------|---|----|----|----|----|-----|-----|
| 3600-3000                            | O-H (esneme)        | Polimerik OH, Su içeriği                      | +  | +  | +  | +  | -   | -   |
| 3100-3010                            | C-H (esneme)        | Aromatik halka                                | +  | +  | +  | +  | +   | +   |
| 3000-2800                            | C-H (esneme)        | Alkanlar                                      | +  | +  | +  | -  | -   | -   |
| 1750-1600                            | C=O (esneme)        | Ketonlar<br>Aldehitler<br>Karboksilik asitler | +  | +  | +  | -  | -   | +   |
| 1680-1575                            | C=C (esneme)        | Alkenler                                      | +  | +  | +  | -  | -   | -   |
| 1400-1350                            | C-H (eğilme)        | Alkanlar                                      | -  | -  | -  | -  | +   | +   |
| 1300-950                             | C-O (esneme)        | Alkoller<br>Fenol<br>Ester, Eter              | +  | -  | +  | -  | +   | -   |
| 800-600                              | C-Cl                | Halojenli bileşik                             | -  | -  | -  | -  | -   | +   |



Şekil 9.20. Biyokütle-ÖTL karışımlarının sıvı ürünlerine ait FT-IR spektrumları.

**Çizelge 9.13.** Biyokütle-ÖTL karışımlarının sıvı ürünlerine ait FT-IR sonuçları.

| Frekans Aralığı (cm <sup>-1</sup> ) | Fonksiyonel Gruplar | Bileşik Sınıfı                                | KM-ÖTL | KS-ÖTL | NR-ÖTL | YN-ÖTL |
|-------------------------------------|---------------------|---|--------|--------|--------|--------|
| 3600-3000                           | O-H (esneme)        | Polimerik OH, Su içeriği                      | +      | +      | +      | -      |
| 3100-3010                           | C-H (esneme)        | Aromatik halka                                | +      | +      | +      | +      |
| 3000-2800                           | C-H (esneme)        | Alkanlar                                      | +      | +      | +      | +      |
| 1750-1600                           | C=O (esneme)        | Ketonlar<br>Aldehitler<br>Karboksilik asitler | +      | +      | +      | +      |
| 1680-1575                           | C=C (esneme)        | Alkenler                                      | +      | +      | +      | +      |
| 1400-1350                           | C-H (eğilme)        | Alkanlar                                      | +      | +      | +      | -      |
| 1300-950                            | C-O (esneme)        | Alkoller<br>Fenol<br>Ester, Eter              | -      | -      | -      | -      |
| 800-600                             | C-Cl                | Halojenli bileşik                             | -      | -      | -      | -      |

**Şekil 9.21.** Biyokütle-PVC karışımlarının sıvı ürünlerine ait FT-IR spektrumları.

**Çizelge 9.14.** Biyokütle-PVC karışımlarının sıvı ürünlerine ait FT-IR sonuçları.

| Frekans Aralığı (cm <sup>-1</sup> ) | Fonksiyonel Gruplar | Bileşik Sınıfı                                | KM-PVC | KS-PVC | NR-PVC | YN-PVC |
|-------------------------------------|---------------------|---|--------|--------|--------|--------|
| 3600-3000                           | O-H (esneme)        | Polimerik OH, Su içeriği                      | +      | +      | -      | -      |
| 3100-3010                           | C-H (esneme)        | Aromatik halka                                | +      | +      | +      | +      |
| 3000-2800                           | C-H (esneme)        | Alkanlar                                      | +      | +      | +      | +      |
| 1750-1600                           | C=O (esneme)        | Ketonlar<br>Aldehitler<br>Karboksilik asitler | +      | +      | +      | +      |
| 1680-1575                           | C=C (esneme)        | Alkenler                                      | +      | +      | +      | +      |
| 1400-1350                           | C-H (eğilme)        | Alkanlar                                      | +      | +      | +      | +      |
| 1300-950                            | C-O (esneme)        | Alkoller<br>Fenol<br>Ester, Eter              | -      | -      | -      | -      |
| 800-600                             | C-Cl                | Halojenli bileşik                             | +      | +      | +      | +      |

### 9.9. Sıvı Ürünlerin Elementel Analiz Sonuçları

Dört biyokütlenin, atık PVC ve ÖTL'nin sabit yataklı reaktörde pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları Çizelge 9.15'de verilmiştir. Biyokütle numunelerinin elementel analiz sonuçları genel olarak karşılaştırıldığında, biyokütlelerin sıvı ürünlerinin özelliklerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Biyokütlelerin sıvı ürünlerinin sonuçlarına göre YN yüksek karbon (68,25), düşük oksijen (18,43) içeriğine sahip olduğu dikkat çekmektedir. ÖTL ve PVC'nin piroliz sıvı ürünleri, biyokütleden elde edilen sıvı ürünlerden önemli ölçüde daha yüksek bir ısı değere sahiptir.

Birlikte piroliz sıvılarının elementel analiz sonuçları Çizelge 9.16-17'de verilmiştir. Birlikte piroliz sıvı ürünlerinin karbon içeriği biyokütle sıvı ürünlerinin piroliz sıvısından çok daha yüksektir. Biyokütleye ÖTL ilavesi, daha yüksek ısı değere, düşük oksijen içeriğine ve yüksek H/C oranına sahip piroliz sıvısı üretimini sağlamıştır. ÖTL, birlikte piroliz işleminde, oksijen içeriği azaltmasına rağmen, PVC karışımlarının sıvı ürünlerinde artırmıştır.

**Çizelge 9.15.** Biyokütlenin sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları.

|                      | KS    | YN    | NR    | KM    | ÖTL   | PVC   |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C                    | 62,65 | 68,25 | 68,80 | 59,53 | 77,92 | 82,47 |
| H                    | 7,12  | 8,68  | 8,50  | 5,81  | 8,71  | 12,30 |
| N                    | 0,71  | 4,48  | 2,86  | 0,49  | 0,18  | 0,06  |
| O*                   | 29,52 | 18,43 | 19,85 | 33,72 | 0,72  | 4,72  |
| S                    | -     | 0,16  | -     | 0,45  | 12,47 | 0,45  |
| H/C                  | 1,36  | 1,53  | 1,47  | 1,17  | 1,34  | 1,79  |
| O/C                  | 0,36  | 0,20  | 0,22  | 0,43  | 0,01  | 0,04  |
| Isıl Değer** (Mj/kg) | 26,15 | 32,29 | 31,95 | 22,48 | 36,49 | 44,79 |

**Çizelge 9.16.** ÖTL-Biyokütle karışımlarının sıvı ürünlerinin elementel analiz sonuçları.

|                      | KS-ÖTL | YN-ÖTL | NR-ÖTL | KM-ÖTL |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|
| C                    | 65,98  | 72,44  | 74,39  | 70,57  |
| H                    | 7,83   | 8,15   | 8,23   | 7,59   |
| N                    | 0,17   | 0,41   | 0,68   | 0,15   |
| O*                   | 26,02  | 18,28  | 15,96  | 21,23  |
| S                    | 0,57   | 0,72   | 0,73   | 0,46   |
| H/C                  | 1,41   | 1,35   | 1,32   | 1,29   |
| O/C                  | 0,29   | 0,19   | 0,16   | 0,23   |
| Isıl Değer** (Mj/kg) | 28,97  | 33,03  | 34,22  | 31,03  |

**Çizelge 9.17.** PVC-Biyokütle karışımlarının sıvı ürünlerinin elementel analiz sonuçları.

|                      | KS-PVC | YN- PVC | NR- PVC | KM- PVC |
|----------------------|--------|---------|---------|---------|
| C                    | 72,31  | 70,12   | 75,97   | 69,09   |
| H                    | 6,71   | 9,87    | 7,70    | 7,61    |
| N                    | 0,07   | 0,76    | 0,17    | 0,18    |
| O*                   | 20,73  | 18,97   | 16,43   | 22,95   |
| S                    | 0,18   | 0,28    | 0,36    | 0,26    |
| H/C                  | 1,11   | 1,69    | 1,21    | 1,32    |
| O/C                  | 0,22   | 0,24    | 0,16    | 0,25    |
| Isıl Değer** (Mj/kg) | 30,41  | 34,54   | 33,87   | 30,23   |

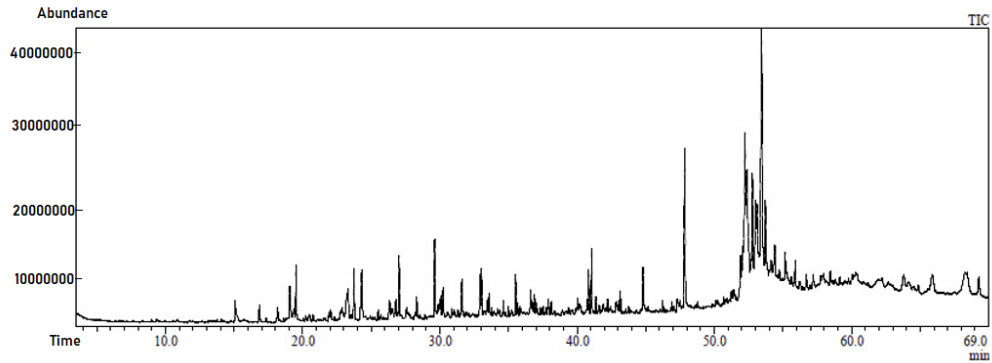
\* Farktan

\*\* $338,2 \times C + 1442,8 \times \left[ \frac{H}{8} - \frac{O}{8} \right] + 94,2 \times S$  (Probstein ve Hicks, 1982).

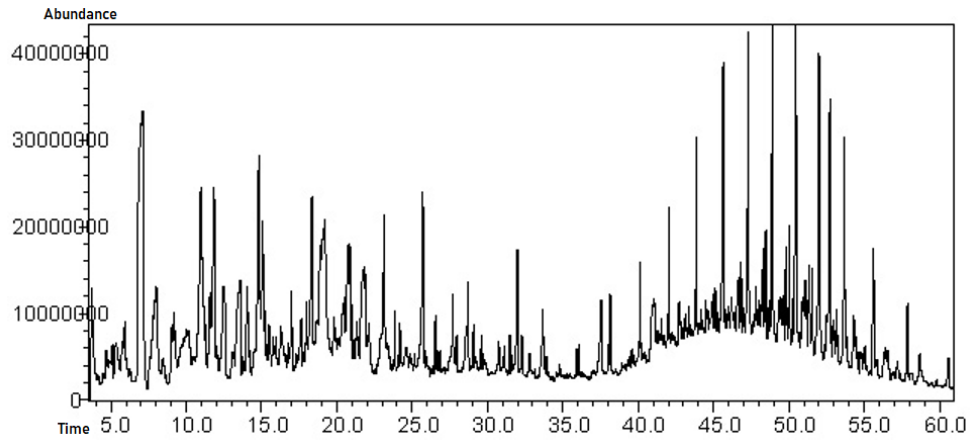
### 9.10. Sıvı Ürünlerin GC-MS Sonuçları

Biyokütle ve karışımlara ait sıvı ürünlerin hidrokarbon dağılımları GC-MS ile belirlenmiştir. Elde edilen sıvı ürünlerin kromatogramları Şekil 9.22-9.35’de verilmiştir. Kromatografik pikler WILEY kütle spektra veri kütüphanesi yardımıyla karakterize edilmiş olup pik yüzdeleri ise TIC (toplam iyon kromatogram) pik alanlarından hesaplanmış ve biyokütller ve karışımlarının içermiş oldukları bileşikler EK-3’de sunulmuştur. Sıvı ürünleri oluşturan bileşenleri; alifatik, aromatik bileşenler, fenoller, ketonlar, karboksilik asitler, esterler alkoller, aldehitler ve ketonlar olarak sınıflandırmak

mümkündür. Bu nedenle sonuçlar Çizelge 9.18’de karşılaştırılarak incelenmiştir. ÖTL ve ÖTL-biyokütle karışımlarından elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS kromatogramında alifatik bileşiklerin yüksek oranlarda olduğu tespit edilmiş ve %71,40 değeri ile en yüksek alifatik içeriği ÖTL yonca sapsarı karışımının sıvı ürününde bulunmuştur. Aromatikler de sıvı ürünlerde bulunan önemli bileşikler arasındadır. En yüksek aromatik içerikli ürün %66,96 miktarı ile yonca sapsarı ve PVC karışımı sıvısıdır. Onu sırasıyla %55,51, %48,98 ve 47,65 değerleri ile PVC, kestane kabuğu+PVC karışımı ve ÖTL sıvı ürünleri takip etmektedir. Fenol bileşikleri yüksek ticari değerlerinden dolayı önemli bileşiklerdir. Tablolardan da görüldüğü üzere yonca sapsarı sıvı ürününü oluşturan en önemli bileşikler fenolikler olup bu değer literatür ile uyumludur (Antonakou vd., 2006; Dominguez vd., 2003; Ateş ve Işıkdag, 2008). Asitler korozif etkilerinden dolayı sıvı ürünün içinde istenmezler. Kestane kabuklarından elde edilen sıvı üründe bu bileşenlerin eser miktarda olmasından dolayı (%0,26), bu biyokütle için olumlu bir yan olarak görünmektedir.

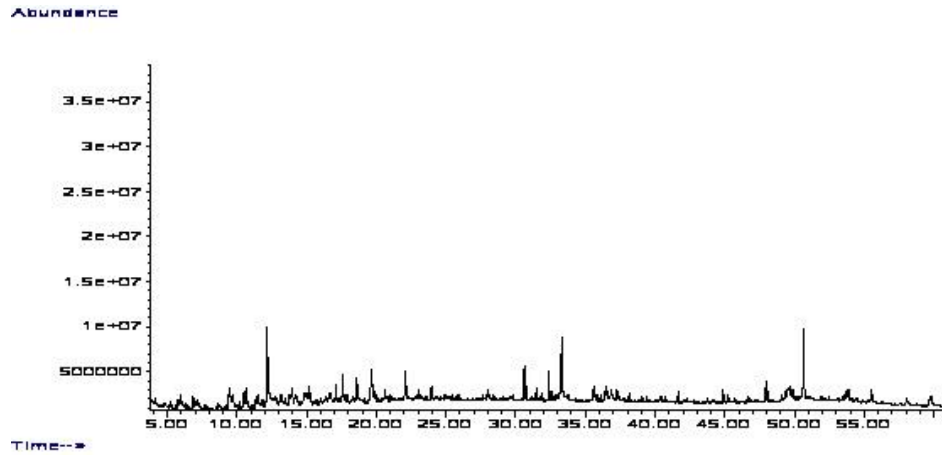


Şekil 9.22. NR pirolizinden elde edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı.

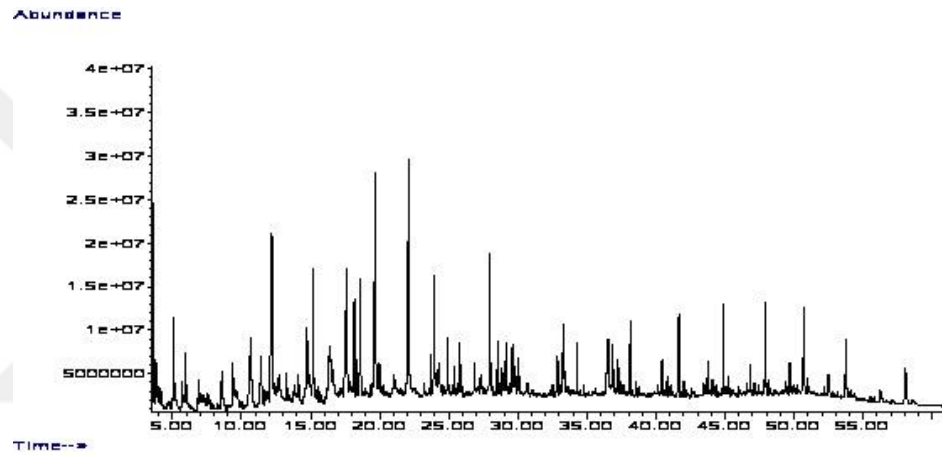


Şekil 9.23. KS pirolizinden elde edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı.

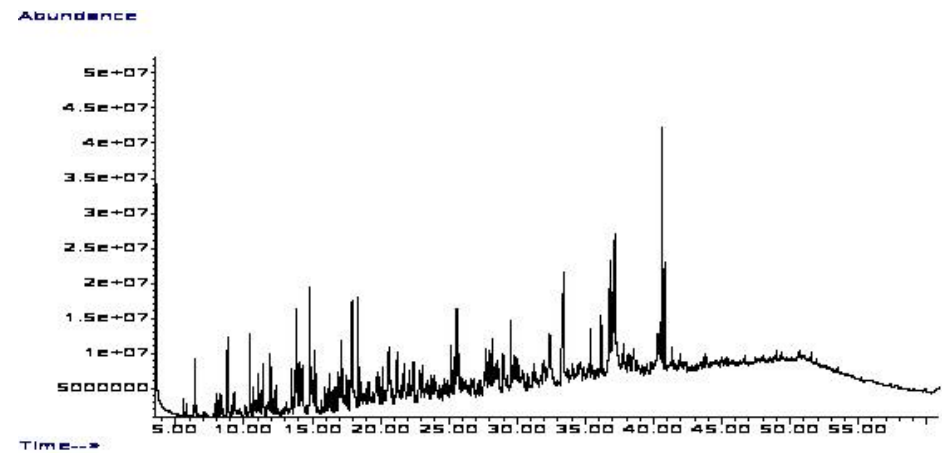




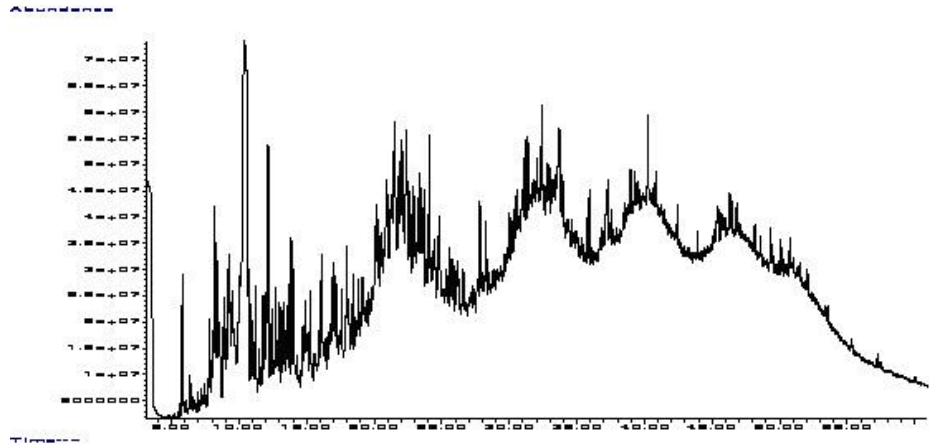
Şekil 9.24. YN pirolizinden edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı.



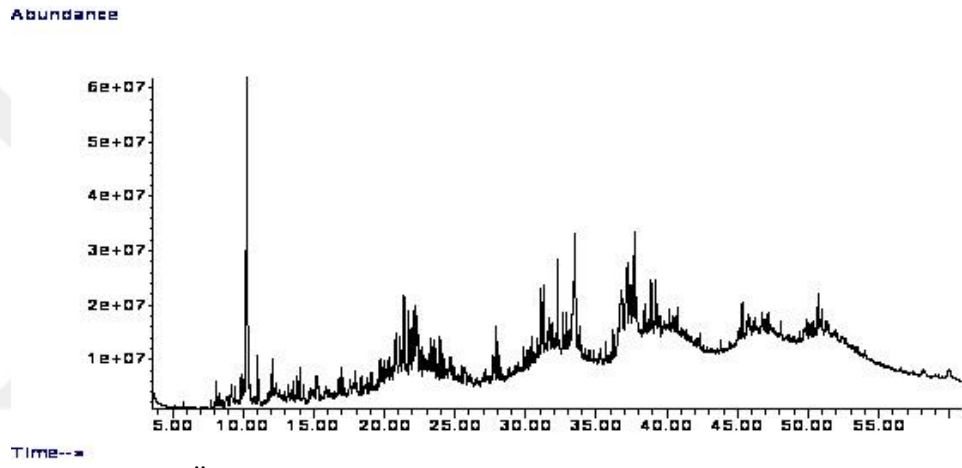
Şekil 9.25. KM pirolizinden edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı.



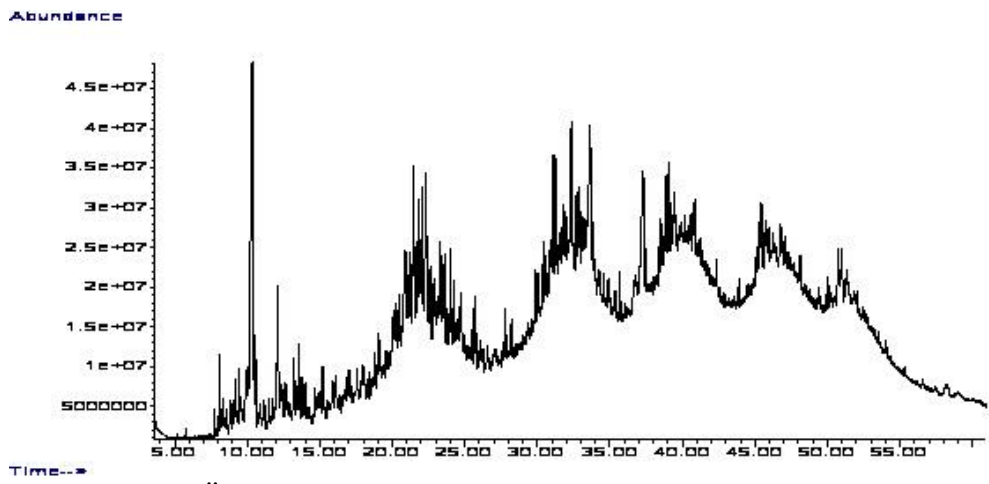
Şekil 9.26. PVC'nin pirolizinden edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı.



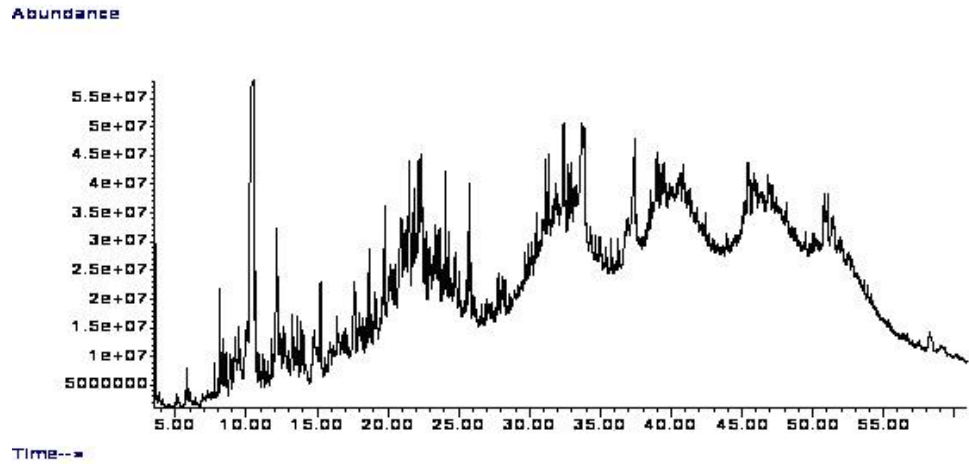
Şekil 9.27. ÖTL'nin pirolizinden edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı.



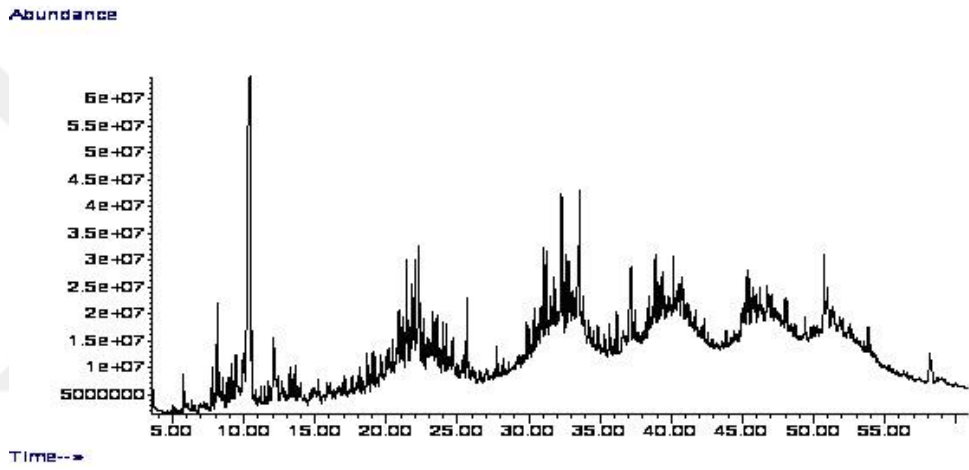
Şekil 9.28. ÖTL-NR pirolizinden edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı.



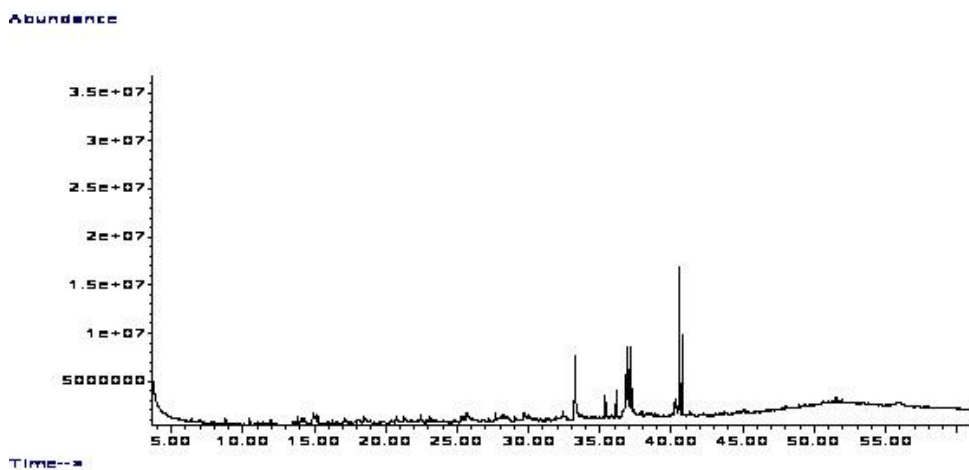
Şekil 9.29. ÖTL-KS pirolizinden edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı.



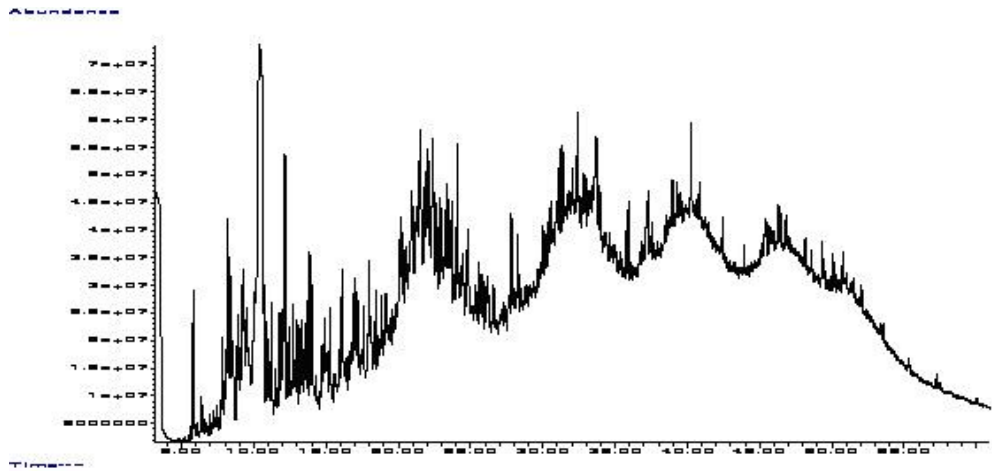
Şekil 9.30. ÖTL-KM pirolizinden edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı.



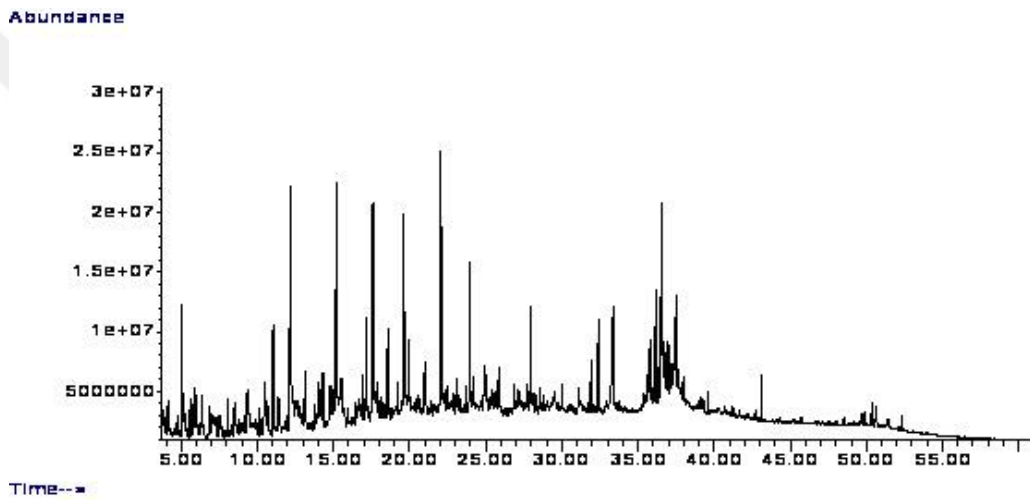
Şekil 9.31. ÖTL-YN pirolizinden edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı.



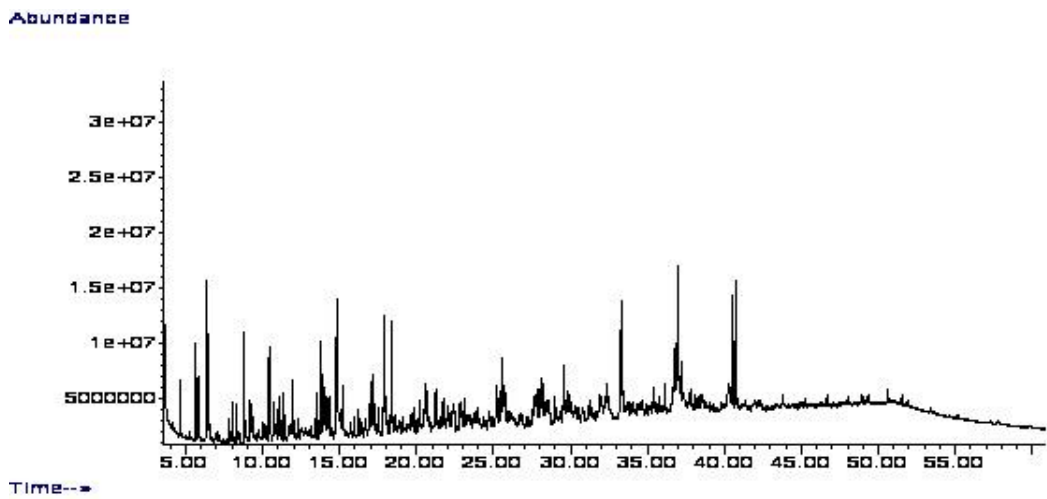
Şekil 9.32. PVC-KM pirolizinden edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı.



Şekil 9.33. PVC-KS pirolizinden edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı.



Şekil 9.34. PVC-NR pirolizinden edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı.



Şekil 9.35. PVC-YN pirolizinden edilen sıvı ürünün gaz kromatogramı.

**Çizelge 9.18.** Piroлиз sıvı ürünlerinin sınıflandırılması.

| Bileşik | Aromatik | Alifatik | Fenolik | Ester | Asit  | Alkol | Keton ve Aldehit |
|---------|----------|----------|---------|-------|-------|-------|------------------|
| KM      | 5,16     | 24,60    | 36,03   | 0,84  | 7,28  | 8,97  | 7,26             |
| NR      | 9,69     | 20,35    | 20,06   | 22,31 | 10,96 | 3,59  | 3,99             |
| YN      | 2,08     | 15,36    | 45,46   | 4,24  | 16,74 | 8,47  | 6,67             |
| KS      | 4,94     | 26,76    | 19,03   | 5,98  | 0,26  | 14,73 | 27,71            |
| KM+ PVC | 13,09    | -        | -       | 47,92 | 39    | -     | -                |
| YN+ PVC | 66,96    | 5,42     | -       | 6,03  | 12,08 | 0,47  | -                |
| NR+ PVC | 13,14    | 16,23    | 29,92   | 8,41  | 14,83 | 7,78  | 7,59             |
| KS+ PVC | 48,98    | 4,90     | 22,95   | 1,36  | -     | 1,02  | 3,10             |
| PVC     | 55,51    | 12,77    | -       | 11,30 | 4,73  | 0,68  | 5,46             |
| ÖTL     | 47,65    | 42,38    | 0,72    | -     | 2,38  | 2,60  | 2,71             |
| NR+ ÖTL | 10,05    | 52,61    | -       | 6,84  | 18,57 | 8,80  | -                |
| KM+ ÖTL | 29,17    | 52,49    | 10,57   | -     | 3,49  | 1,16  | 1,08             |
| YN+ ÖTL | 10,02    | 71,74    | 1,90    | 1,54  | 10,42 | 3,96  | -                |
| KS+ ÖTL | 32,21    | 49,81    | -       | -     | 8,04  | 5,65  | -                |

## 10. SONUÇLAR

Bu çalışmada nar posası, kestane kabuğu, yonca sapsarı ve su kamışı biyokütle kaynağı olarak seçilmiştir. Tek başlarına ve polivinil klorür (PVC) ve ömrünü tamamlamış lastik (ÖTL) ile ağırlıkça 1:1 oranında karıştırılarak piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Hammaddelerin ısıl bozunma davranışlarının belirlenebilmesi amacıyla piroliz işlemi termogravimetrik analiz yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Kinetik parametreler (aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü) belirlenmiştir. Piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünler karakterize edilmiştir. Bu çalışma neticesinde elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

- Biyokütlelerin bileşen miktarlarının ideal seviyelerde olduğu bulunmuştur. Biyokütlede ilk bozunmaya başlayan bileşen hemiselüloz olup hammaddelerden en yüksek hemiselüloz oranına kestane kabuğu, en düşük oranına KM sahiptir.
- Kestane kabuğunun ilk ağırlık kaybı 31-110°C sıcaklık aralığında hammaddenin yapısında absorbe olan nemin ve hafif uçucuların uzaklaşması sonucunda, ikinci ağırlık kaybı ana piroliz bölgesi olarak belirlenen 169-308°C sıcaklık aralığında uçucu bileşiklerin uzaklaşmasından ve son aşamasında ise biyokütlenin en karmaşık yapısı ligninin 309-460°C sıcaklık aralığında sonucu meydana geldiği belirlenmiştir.
- Yonca sapsarı için ilk ağırlık kaybı 36-105°C sıcaklık aralığında, ikinci ağırlık kaybı yaklaşık olarak 200-391°C sıcaklık aralığında ve son aşamasında 392-634°C sıcaklık aralığında bozunduğu belirlenmiştir.
- Nar posasının bozunması incelendiğinde ilk ağırlık kaybı 30-104°C sıcaklık aralığında, ikinci ağırlık kaybı yaklaşık olarak 133-383°C sıcaklık aralığında ve son aşamasında ise 437-535°C sıcaklık aralığında bozunduğu belirlenmiştir.
- KM için ilk ağırlık kaybı 33-102°C sıcaklık aralığında, ikinci ağırlık kaybı yaklaşık olarak 194-370°C sıcaklık aralığında ve son aşamasında ise 390-548°C sıcaklık aralığında bozunduğu belirlenmiştir.
- Hammaddelerin termogram eğrileri incelendiğinde bozunmanın en yüksek olduğu sıcaklıklar kestane için 357°C, yonca sapsarı için 296°C, nar posası için 472°C ve KM için 348°C olduğu belirlenmiştir. İkinci piroliz bölgesi en yüksek sıcaklık ve ağırlık kaybı piroliz reaksiyonlarının olduğu ve aktif piroliz bölgesi olarak belirlenmiştir. Hammaddelerde gözükten bu sıcaklıklar yonca sapsarı için 296°C, kestane için 357°C, nar

posası için 472°C, su kamışı için 348°C iken atık lastik için 449°C, PVC için 300°C olarak saptanmıştır.

- ÖTL' de iki aşamalı ağırlık kaybı gözlenmektedir. İlk aşamadaki bozunma, 250-380°C arasında ve ikinci bozunma aşaması aktif pirolitik bölge olarak işlem gören 380-550°C sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Sıcaklık 550°C'den sonra bir ağırlık kaybı gözlenmemiştir.

- PVC'nin DTG eğrisi incelendiğinde iki maksimum pik gözlendi. Birinci bozunma 225-380°C sıcaklık aralığında ikinci bozunma aşaması 383-560°C sıcaklık aralığında gerçekleşti. Klor, polimer zincirinde daha zayıf bir bağ oluşturur ve bu nedenle, polimer omurgası 300°C civarından daha düşük sıcaklıklarda bozunmaktadır. 350°C'nin üstünde, polimerin omurgası oluşmuş olup bu, ısıtma oranlarına bağlı olarak çeşitli bileşiklerin oluşumuna ve değişimine yol açmıştır.

- Biyokütle malzemesinin ısıl bozulması plastik ve ömrünü tamamlamış lastikten daha düşük sıcaklıklarda başlamıştır.

- Ön analiz sonuçlarına göre nar ve kestane sırasıyla %2,5 ve %1,9 kül içerikleriyle ideal biyokütle adaydır.

- Karışımların bozunması ile elde edilen TGA eğrileri, saf biyokütlenin bozunma eğrisi ile karşılaştırıldığında görülen fark karışımlardaki nem yüzdesinin daha düşük olmasıdır. Bunun nedeni kullanılan plastik-lastik atıkların yapılarında nem bulunmamasıdır. Bir diğer fark ise, ilk ağırlık kayıplarında biyokütlelerin yapısındaki nem uzaklaşmıştır. Sonraki ağırlık kaybında biyokütlelerin yapısındaki uçucu maddeler uzaklaşırken, plastik ve atık lastik malzemeleri bozunmaya başlamıştır. Son aşamada biyokütlelerin yapılarındaki selüloz ve lignin uzaklaşmıştır. Genel olarak TG eğrilerine bakıldığında hem plastik ve atık lastik hem de biyokütle yapısının özelliklerinin eğriye yansıdığı sonucuna ulaşılmıştır.

- Plastik-biyokütle karışımların bozunması plastikler ile karşılaştırıldığında, plastiklerin bozunması tek bir aşamada gerçekleşirken karışımlarda birden çok bozunma aşaması görülmektedir.

- Hammaddelerin en yüksek sıvı ürün verimleri yonca sapları, su kamışı, nar posası, kestane kabuğu, ÖTL ve PVC için sırasıyla %32,9, %30,58, %35,23, %40,78, %48,29, %23,82 değerlerine ulaşılmış hammaddelerin yapılarındaki farklılıkların piroliz sonucunda elde edilen verimler üzerinde büyük rol oynadığını göstermektedir.

- Ligninin termal ayrışma aşaması piroliz mekanizması için kritik bir öneme sahiptir, çünkü katı ürün oluşumuna neden olmaktadır. Piroliz sonucu oluşan katı ürün verimlerinin yüksek olmasının sebebi ön analiz sonuçlarındaki hammaddelerin içerdikleri lignin miktarlarının yüksek olmasıdır.

- ÖTL hammaddesinin katı ve sıvı ürün verimi biyokütlelerden daha yüksektir. Gaz ürünler incelendiğinde PVC'nin bozunması sonucunda elde edilen gaz veriminin diğer hammaddelere göre oldukça yüksek olduğu gözükmemektedir.

- PVC'nin ayrışması sonunda katı veriminin yüksek olmasının nedeni, örneğin içerisinde kirletici maddelere sahip olması olabilir. PVC'nin düşük nem miktarı, az miktarda sulu faz oluşumuna sebep olmuştur.

- Bu çalışmada, biyokütle ve plastiklerin birlikte piroliz deneysel sonuçları incelendiğinde YN+ ÖTL ve KS+ ÖTL karışımları için katı ürün verimleri arttırmasına karşın, KM+ ÖTL ve NR+ ÖTL karışımları için katı ürün verimleri azalmıştır. YN+ ÖTL karışımında sıvı ürün verimi azalmasına rağmen gaz ürün veriminin arttığı gözlenmiştir. Bunun nedeni ÖTL'nin gaz ürün verimini artırmasıdır. Atık lastik sıvı ürün veriminin biyokütle ve atık lastik karışımlarından elde edilen sıvı ürün verimlerinden daha yüksek olduğu bulunmuştur.

- Biyokütle ve PVC'nin birlikte pirolizi, biyokütlelerin yalnız başına yapılan piroliz ile karşılaştırıldığında biyokütle içerisine katılan PVC, sıvı ürün verimlerini azalttığı, katı ve gaz verimini arttırdığı görülmektedir.

- PVC'nin pirolizinden elde edilen gaz ürün veriminin biyokütlelerin pirolizinden elde edilen gaz ürün verimlerinden daha yüksek olması şaşırtıcı değildir, çünkü plastik yüksek sıcaklık bölgelerinde kolayca ayrışır. Bunun nedeni, plastiğin yapısının daha basit olup yüksek sıcaklık bölgelerinde kolayca ayrışmaktadır

- Birlikte piroliz sonucu elde edilen sıvı ürün verimleri incelendiğinde, YN+PVC, NR+PVC, NR+ÖTL karışımlarında bir sinerjik etkiye rastlanmıştır.

- Biyokütlelerin bozunmaları için Coats-Redfern metodu kullanılarak aktivasyon enerjileri hesaplandığında ilk ağırlık kaybının aktivasyon enerjisi 41-48 kJ/mol aralığında, ikinci bölgedeki ağırlık kaybının aktivasyon enerjisi 64-97 kJ/mol aralığında, son bölgedeki ağırlık kaybının aktivasyon enerjisi 110-256 kJ/mol aralığında olarak bulunmuştur. Arrhenius kinetik metodu ile ilk ağırlık kaybının aktivasyon enerjisi 40-80 kJ/mol aralığında, ikinci bölgedeki ağırlık kaybının aktivasyon enerjisi 40-76



kJ/mol aralığında, son bölgedeki ağırlık kaybının 27-245 kJ/mol aralığında hesaplanmıştır.

- ÖTL'nin bozunması incelendiğinde Coats-Redfern metodu kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjisi birinci adımda 90,56-283,62 kJ/mol aralığında iken Arrhenius metodu kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjisi 124-332 kJ/mol aralığında hesaplanmıştır.

- PVC bozunmasının birinci dereceden reaksiyon olduğu varsayıldığında Coats-Redfern metodu kullanılarak birinci adım için belirlenen aktivasyon enerjisi, 179,29 kJ/mol iken ikinci adım için bulunan aktivasyon enerjisi 214,84 kJ/mol iken kullanılan ikinci metot olan Arrhenius metodunun birinci adımındaki aktivasyon enerjisi 154,69 kJ/mol iken ikinci adımdaki aktivasyon enerjisi 210,95 kJ/mol olarak bulunmuştur.

- ÖTL ve biyokütlelerin ağırlıkça 1:1 oranında karışımları için aktivasyon enerjisi Coats-Redfern metodu ile 101-522 kJ/mol aralığında Arrhenius metodu ile 46-310 kJ/mol aralığında hesaplanmıştır.

- PVC ve biyokütlelerin ağırlıkça 1:1 oranında karışımları incelendiğinde aktivasyon enerjisi Coats-Redfern metodu ile 52-194 kJ/mol aralığında Arrhenius metodu ile 29-168 kJ/mol aralığında hesaplanmıştır.

- Elde edilen sonuçlar incelendiğinde regresyon katsayıları her iki modelde de bire yakın değerler olarak bulunmuştur. Coats-Redfern metodu regresyon katsayısının daha yüksek değerlere sahip olması bu kinetik modelin pirolitik bozunmayı olumlu bir şekilde tanımlayacak bir eşitlik olduğunu göstermektedir.

- Birinci dereceden reaksiyon varsayımı yapılarak çözümlenen kinetik eşitlikler sonucunda farklı biyokütleler için farklı aktivasyon enerjisi ve regresyon katsayısı değerlerine ulaşılmıştır. Bu da biyokütle piroliz kinetiğinin ne denli karmaşık olduğunu bir göstergesidir.

- Numunelerin bozunması için gereken enerji miktarları incelendiğinde atık lastik ve plastik malzemenin bozunması için gerekli enerji miktarı biyokütleden daha yüksektir. PVC, yapısında aromatik bir halka bulunan karmaşık bir bileşiktir. Bu nedenle daha fazla enerji gerektirir.

- Birlikte piroliz sıvı ürünlerinin karbon içeriği biyokütle sıvı ürünlerinin piroliz sıvısından daha yüksektir. Biyokütleye ÖTL ilavesi, daha yüksek ısı değerine, düşük oksijen içeriğine ve yüksek H/C oranına sahip piroliz sıvısı üretimini sağlamıştır. ÖTL,

birlikte piroliz işleminde, oksijen içeriği azaltmasına rağmen, PVC karışımlarının sıvı ürünlerinde artırmıştır.

- ÖTL ve ÖTL-biyokütle karışımlarından elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS kromatogramında alifatik bileşiklerin yüksek oranlarda olduğu tespit edilmiş ve %71,40 değeri ile en yüksek alifatik içeriği ÖTL yonca sapları karışımının sıvı ürününde bulunmuştur.

- Aromatikler de sıvı ürünlerde bulunan önemli bileşikler arasındadır. En yüksek aromatik içerikli ürün %66,96 değeri ile yonca sapları ve PVC karışımı sıvısıdır. Onu sırasıyla %55,51, %48,98 ve 47,65 değerleri ile PVC, kestane PVC karışım ve ÖTL sıvı ürünleri takip etmektedir.

- GC-MS analizinde biyokütlelerden elde edilen sıvı ürünlerin bileşenleri; alifatik, aromatik bileşenler, fenoller, ketonlar, karboksilik asitler, esterler alkoller, aldehitler ve ketonlar içerdiği; ÖTL ve ÖTL-biyokütle karışımlarından elde edilen sıvı ürünlerin alifatik bileşikleri yüksek oranlarda olduğu; plastik sıvı ürünlerinin ise aromatik içerikli ürün içerdikleri tespit edilmiştir.

- Piroliz sonrası sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları, hammaddelerin FT-IR spektrumu ile karşılaştırıldığında farklılıklar göstermektedir. Sıvı ürünlerin kimyasal yapısı, hammaddelerin kimyasal yapılarına göre alkol, fenolik, aromatik halkaların, keton ve aldehit gibi oksijenli bileşiklerin zenginleştiği görülmektedir.

- Kinetik parametreler Arrhenius ve Coats-Redfern yöntemleri kullanılarak hesaplanmış ve birlikte piroliz yöntemi ile daha düşük aktivasyon enerjisi değerlerine ulaşılmıştır.

- Son olarak piroliz, tarımsal ve plastik atıkların değerlendirilmesi için termokimyasal dönüşüm süreçleri arasında önemli bir yere sahip olan alternatif bir çözümdür ve bu süreçle birçok atık türü çevre dostu yakıt ve kimyasallar geri kazanılabilir.

## KAYNAKLAR

- Agrawal, R.K., & Sivasubramanian, M.S. (1987). Integral approximations for nonisothermal kinetics. *Aiche journal*, 33, 1212–1214.
- Akkuş, H.B. (2009). *Bazı katuların pirolizi ve ortak pirolizinden elde edilen katı ürünlerin karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Akkurt, S. (1991). *Plastik Malzeme Bilgisi*. İstanbul Teknik Üniversitesi, baskı no:1, Birsen Yayınevi, Makine Fakültesi, İstanbul.
- Alaswada, A., Dassisti, M., Prescottta, T., & Olabia, A.G. (2015). Technologies and developments of third generation biofuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 1446-1460.
- Altınok, S., Karakaya, A., & Turk, J. (2002). Agric For. *TUBİTAK*, 26, 11-16.
- Andrade, A.R.D., Pozzebom, E., Faria, E.A., Filho, F.D., & Ziani, S.A.Z. (2012). Soares do Prado AG. Thermal behavior ofdiesel/biodiesel blends ofbiodiesel obtained from buriti oil. *Acta Scientiarum Technol Maring*, 349(2), 8-243.
- Antal, M.J., & Grönli, M. (2003). The art, science, and technology of charcoal production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, 1619-1640.
- Antonakou, E., Lappas, A., Nilsen, M.H., Bouzga, A., & Stöcter, M. (2006). Evaluation of various types of Al-MCM-41 materials as catalysts in biomass pyrolysis for the production of bio-fuels and chemicals. *Fuel*, 85, 2202-2212.
- Apaydın, E. (2002). *Çeltik sapından yapay yakıt üretiminin araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Aslantaş, A. (2018). *Dünya'da ve Türkiye'de Biyokütle Enerjisinin Kullanımı ve Potansiyeli*. Yüksek Lisans Tezi, Karatay Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Konya.
- Ateş, F., & Işıkdag, M.A. (2008). Evalutaion of the Role of the pyrolysis temperature in straw biomass samples and characterization of the oils by GC-MS. *Energy and Fuels*, 22, 1936-1943.
- Bala, J.D., Lalung, J., Al-Gheethi, A.A.S., & Norli, I. (2016). A Review on Biofuel and Bioresources for Environmental Applications. *Springer Publishing*, 205-225.
- Berrios, M., Siles, J., Martin, M.A., & Martin, A.A. (2009). Kinetic study ofthe esterificationof free fatty acids (FFA) in sun flower oil. *Fuel*, 86, 2383–8.
- Bockhorn, H., Hentschel, J., Hornung, A., & Hornung, U. (1999). Environmental engineering: Stepwise pyrolysis of plastic waste. *Chemical Engineering Science*, 54(15-16), 3043-3051.

### KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Bolat, İ., Şensoy, H., & Özer, D. (2016). Fiğ (*Vicia sativa* L.) ve yonca (*Medicago sativa* L.) ekimi yapılan toprakların mikrobiyal biyokütle C ve N içeriklerinin değerlendirilmesi. *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 66 (1), 244-255.
- Bonechi, C., Consumi, M., Donati, A., Leone, G., Magnani, A., Tamasi, G., & Rossi, C. (2017). Biomass: An overview. *Elsevier Publishing*, 3-42.
- Braun, D. (2003). Poly (vinyl chloride) on the Way from the 19th Century to the 21st Century. *Deutsches Kunststoff-Institut*, Schlossgartenstrasse 6, D-64289.
- Brebu, M., & Spiridon, L. (2011). Thermal degradation of keratin waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91(2), 288-295.
- Brebu, M., Ucar, S., Vasile, C. & Yanik, J. (2010). Co-pyrolysis of pine cone with synthetic polymers. *Fuel*, 89, 1911–1918.
- Bressi, G. (1995). Recovery of Materials and Energy from Waste Tyres, Institute of Solid Waste Associates International, Copenhagen.
- Bridgwater, A.V. (2004). Biomass fast pyrolysis. *Thermal Science*, 8(2), 21-50.
- Burra, K.G., & Gupta, A.K. (2018). Synergistic Effects in Steam Gasification of Combined Biomass and Plastic Waste Mixtures. *Applied Energy*, 211, 230-236.
- Carpenter, D., Westover, T.L., Czernik, S., & Jablonski, W. (2014). Biomass feedstocks for renewable fuel production: a review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors. *Green Chemicals*, 16(2), 384-406.
- Chen, H. (2014). Chemical composition and structure of natural lignocellulose. *Biotechnology of Lignocellulose*, 25-71.
- Chen, H.J., & Lai, K.M. (2004). Methods for determining the kinetics parameters from nonisothermal thermogravimetry. *Journal of chemical engineering of japan*, 37(9), 1172–1178.
- Chen, X., Liu, L., Zhang, L., Zhao, Y., Zhang, Z., Xie, X., Qiu, P., Chen, G., & Pei, J. (2018). Thermogravimetric analysis and kinetics of the co-pyrolysis of coal blends with corn stalks. *Thermochimica Acta*, 659, 59–65.
- Cheng, K., Winter, W.T., & Stipanovic, A.J. (2012). A modulated-TGA approach to the kinetics of lignocellulosic biomass pyrolysis/combustion. *Polymer Degradation and Stability*, 97, 1606-1615.
- Coats, A.V., & Redfern, J.P. (1964). Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Journal for Nature Conservation*, 201, 68–69.

### KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Collin, G. (1980). Thermal conversion of solid wastes and biomass. *American Chemical Society Symposium Series*, 130.
- Crawford, R.J. (1985). *Plastic and Rubbers; Engineering Desing and Applications*, MEP, London.
- Czernik, S., & Bridgwater, A.V. (2004). Applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energy Fuel*, 18, 590–598.
- Çolak, M.U., (2018). *Prosopis farcta Bitkisi Saplarının Hidrotermal Sıvılaştırma Yöntemiyle Sıvılaştırılması, Elde Edilen Sıvı ve Katı Ürünlerin Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van.
- Demirbas, A. (2002). Partly chemical analysis of liquid fraction of flash pyrolysis products from biomass in the presence of sodium carbonate. *Energy Conversion Management*, 43, 1801–1809.
- Demirbas, A. (2005). Pyrolysis of ground beech wood in irregular heating rate conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 73(1), 39–43.
- Demirbas, A. (2007). The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis. *Fuel Process Technology*, 88, 591–597.
- Deniz, E., Yeşilören, G., Özdemir, N., & İşçi, A. (2015). Türkiye'de gıda endüstrisi kaynaklı biyokütle ve biyoyakıta potansiyeli. *Gıda*, 40 (1), 47-54.
- Doğan, S. (2017). *Kamışın (Phragmites australis) pirolizi ve piroliz ürünlerinin değerlendirilebilirliğinin araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- Dominguez, A., Menendez, J.A., Inganzo, M., Bernad, P.L., & Pis, J.J. (2003). Gas chromatographic-mass spectrometric study of the oil fractions produced by microwave-assisted pyrolysis of different sewage sludges. *Journal of Chromatography*, 1012, 193-206.
- Downie, A. (2007). BEST Pyrolysis Technology: A Solution for the Greenhouse Challenge. BEST Energies, Australia. *Thermal Net Newsletter*, 5, 5.
- Doyle, C.D. (1961). Kinetic analysis of thermogravimetric data. *Journal applied polymer science*, 5, 285.
- Erdoğdu, A.E. (2018). *Vakum Piroliz ve Sabit Yataklı Piroliz Üniteleri Kullanılarak Hayvansal Atıkların Pirolizi ve İşlemlerin Tepki Yüzey Metodolojisi ile Optimizasyonu*. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük Üniversitesi, Karabük.

### KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Erkan, Y. (2018). *Ahlat sazlıklarındaki, phragmites australis (CAV.) trin. ex stend, typha angustifolia l., lythrum salicaria l. bitkilerinin ve bunları çevreleyen sedimentlerde ağır metal konsantrasyonlarının belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bitlis Eren Üniversitesi, Bitlis.
- Fisher, T., Hajaligol, M., Waymack, B., & Kellogg, D. (2002). Pyrolysis behaviour and kinetics of biomass derived materials. *Journal of Applied Pyrolysis*, 62, 331-349.
- Frassoldati, A., Migliavacca, G., Crippa, T., Velata, F., Faravelli, T., & Ranzi, E. (2006). Detailed Kinetic Modeling of Thermal Degradation of Biomasses. In Proceeding of the 29th Meeting on Combustion, Napoli, Italia, 29, 2-9.
- Fromm, J., Rockel, B., Lautner, S., Windeisen, E., & Wanner, G. (2003). Lignin distribution in wood cell walls determined by TEM and backscattered SEM techniques. *Journal Structural Biology*, 143(1), 77-84.
- Galway, A.K. (2003). Perennial problems and promising prospects in the kinetics analysis of non-isothermal rate data. *Thermochimica Acta*, 407, 93-103.
- Gerçel, H.F. (1997). *Euphorbia rigida ve ayçiçek küspesinin hızlı pirolizi ve hidropirolizi*. Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Gerengi, H., & Altundal, G. (2013). Lastik ve Plastik Teknolojileri Programlarında Okutulan Elastomer Teknolojisi Dersi İçeriğinin Oluşturulması. *Electronic Journal of Vocational Colleges*, 72-78.
- Gobstein, S. (1990). Flexible Poly Vinyl Chloride (FPVC), *Handbook of plastic materials and technology*, A Wiley-interscience publication, New York.
- Gollakota, A.R.K., Kishore, N., & Gu, S. (2018). A review on hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 1378-1392.
- Gökalp, E. (2006). *Odunsu Materyal Kullanımının Polyester Esaslı (Mermerit) Levhaların Bazı Teknolojik Özelliklerine Etkisi*. Yüksek Lisans Tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Gölükçü, M., Tokgöz, H., & Çelikyurt, M. (2005). Nar çekirdeğinin bazı özellikleri ve nar çekirdeği yağının yağ asiti bileşimi. *Derim*, 22(2), 33-40.
- Grønli, M.G., Varhegyi, G., & Blassi, C.D. (2002). Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41, 4201-4208.
- Groves, S.A., Lehrle, R.S., Blazso, M., & Szekely, T. (1991). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 19, 301.
- Gündüz, T. (2002). *Instrumental Analiz*. Gazi Kitabevi, Ankara, 1357.

### KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Hacıoğlu, K. (2007), *Biyokütlenin Kullanıldığı Termokimyasal Dönüşüm Proseslerinin Modellenmesi ve Ekserji Analizi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Halder, P., Prokop, P., Chang, C.Y., Usak, M., Pietarinen, J., Havu-Nuutinen, S., Pelkonen, P., & Cakir, M. (2011). International Survey on Bioenergy Knowledge, Perceptions, and Attitudes Among Young Citizens. *BioEnergy Research*, 5 (1), 247-261.
- Heikkinen, J.M., Hordijk, J.C., deJong, W. & Spliethoff, H. (2004). Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71(2), 883-900.
- Henderson, T.R., Sun, J.D., Li, A.P., Bechtold, W.E., Harvey, T.M., Shabanowitz, J., & Hunt, D.F. (1984). *Environmental Science and Technology*, 18, 428.
- Hernandez, F., Melgarejo, P., Oias, J.M., & Artes, F. (1998). Chemopreventive effects of pomegranate seed oil on fatty acid composition and total lipid content of seed oil from three commercial pomegranate cultivars. Symposium on production, Processing and Marketing of Pomegranate in The Mediterranean Region. *Advances in Research and Technology*. 205-209.
- Isahak, W.N.R.W., Hisham, M.W.M., & Yarmo, M.A. (2012). A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 5910–5923.
- Isayev, A.I. (2005). Recycling of rubber. Science and technology of rubber. *3rd edication Elsevier*, 663-701.
- Işık, E. A., Yazıcı, K., Şahin, A., & Kaya, N. (2011). Dünya’da ve Türkiye’de Nar Yetiştiriciliği. <http://www.batem.gov.tr/ürünler/meyvelerimiz/nar/nar.htm>.
- Jahirul, M.I., Rasul, M.G., Chowdhury, A.A., & Ashwath, N. (2012). Biofuels Production through Biomass Pyrolysis. *A Technological Review. Energies*, 5(12), 4952-5001.
- Jain, S., & Sharma, M.P. (2012). Application ofthermogravimetric analysis for thermal stability of Jatropha curcas biodiesel. *Fuel*. 93, 252-7.
- Jakab, E., Várhegyi, G., & Faix, O. (2000). Thermal decomposition of polypropylene in the presence of wood-derived materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 56, 273-285.
- Jin, Q., Wang, X., Li, S., Mikulcic, H., Beseni, T., Deng, S., Vujanovic, M., Tan, H., & Kumfer, B.M. (2019). Synergistic effects during co-pyrolysis of biomass and plastic: Gas, tar, soot, char products and thermogravimetric study. *Journal of the Energy Institute*, 92, 108-117.

### KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Jindal, M.K., & Jha, M.K. (2016). Hydrothermal liquefaction of wood: a critical review. *Reviews in Chemical Engineering*, 32(4), 459-488.
- Kaminsky, W., & Sinn, H. (1980). Thermal conversion of solid wastes and biomass. *American Chemical Society Symposium Series*. 130.
- Kan, T., Strezov, V., & Evans, T. J. (2016). Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 57, 1126-1140.
- Karayildirim, T., Yanik, J., Yuksel, M., Saglam, M., Vasile, C., Bockhorn, H. (2006). The effect of some fillers on PVC degradation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 75(2), 112-119.
- Kawakami, S., Inoue, K., Tanaka, H., & Sakai, T. (1980). Pyrolysis process for scrap tyres, Thermal Conversion of Solid Wastes and Biomass, ACS Symposium Series 130, American Chemical Society Publishers, Washington DC.
- Khawam, A. (2007). Application of solid-state kinetics to desolvation reactions. *Iowa Research Online*, 321.
- Kılıçkalkan, S. (2012). *Alçak yoğunluk polietilen plastik atıklar ile önişlemlili linyitlerin eş-pirolizi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Koç, A. & Tan, M. (1997). Tüylü Yonca (*Medicago papillosa* Boiss.)'nın Bazı Tarımsal Özellikleri Üzerinde Bir Araştırma, *Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 6(1), 43-48.
- Laird, D.A., Brown, R.C., & Amonette, J.E. (2009). Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar. *Biofuels Bioprod. Biorefin.*, 3, 547-562.
- Leung, D.Y.C., & Wang, C.L. (1998). Kinetic study of scrap tyre pyrolysis and combustion. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 45, 153-69.
- Li, S., Xu, S., Liu, S., Yang, C., & Lu, Q. (2004). Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas. *Fuel Processing Technology*, 85, 1201-1211.
- Lin, K.S., Wang, H.P., Liu, S.H., Chang, N.B., Huang, Y.J., & Wang, H.C. (1999). Pyrolysis kinetics of refuse-derived fuel. *Fuel Processing Technology*, 60(2), 103-110.
- Martínez, J.D., Puy, N., Murillo, R., García, T., Navarro, M.V., & Mastral A.M. (2013). Waste tyre pyrolysis—a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 23, 179-213.
- McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83(1), 37-46.



### KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource Technology*, 83(1), 47-54.
- Meteoğlu, M. (2006). *Çeşitli Biyokütle Numunelerinin Yanma Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 39.
- Millî Eğitim Bakanlığı (2012). Tarım Teknolojileri Su Kenarı ve Su içi Süs Bitkileri Yetiştiriciliği, 622B00182, Ankara.
- Miranda, R., Yang, J., Roy, C., & Vasile, C. (2001). Vacuum pyrolysis of commingled plastics containing PVC I. Kinetic study. *Polymer Degradation and Stability*, 72(3), 469-491.
- Mohan, D., Pittman, C.U., Jr & Steele, P.H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & Fuels*, 20(3), 848-889.
- Muradov, N.Z., & Veziroglu, T.N. (2008). “Green” path from fossil-based to hydrogen economy: An overview of carbon-neutral technologies. *International Journal Hydrogen Energy*, 33, 6804–6839.
- Mutlu, Ü. (2012). *Farklı Biyokütlelerin Pirolyzi ve Ürünlerin Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Oasmaa, A., & Kuoppala, E. (2003). Fast pyrolysis of forestry residue. 3. Storage stability of liquid fuel. *Energy Fuel*, 17, 1075–1084.
- Ogilvie, S.M. (1995). Opportunities and Barriers to Scrap Tyre Recycling, AEA Technology Report AEA:CS R1026:C, AEA Technology, Harwell, UK.
- Olsen, D.B., & Pickens, J.C. (1984). *Combustion and Flame*, 57, 199.
- Onay, Ö. (2014). The Catalytic Co-pyrolysis of Waste Tires and Pistachio Seeds a Chemical Engineering. *Enerji Sources*, 2070-2077.
- Ozansoy O., (2005). *Buzdolaplarında yeni bir uygulama “kapı içi kapı” tasarımı*. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Örer, G., Gürsel, T., Özdamar, A., & Özbalta, N. (2003). Dalga enerjisi tesislerine genel bakış, *Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu Kitapçığı*, İzmir, 16.
- Önal, E. (2007). *Farklı Biyokütlelerin ve Bunların Sentetik Polimerlerle Birlikte Pirolyzi, Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi*. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.

### KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Öztürk, M. (2018). *Sulama Sularındaki Arseniğin Yonca (Medicago sativa) ve Fiğ (Vicia sativa) Bitkileri ile Toprakta Birikimi ve Bitki Gelişimine Etkisi*. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas.
- Panda, A.K., Singh, R.K., & Mishra, D.K. (2010). Thermolysis of waste plastics to liquid fuel A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products-a world prospective. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 14, 233-48.
- Parlak, M.Ü. (2014). *Isparta Güllü (Rosa Damascena Mill.) Budama Atıklarının Pirolyzi*. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Cumhuriyet Üniversitesi, Eskişehir.
- Pei-dong, Z., Guomei, J., Gang, W. (2007). Contribution to emission reduction of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> by household biogas construction in rural China. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, 1903-1912.
- Peng, W., Wu, Q., Tu, P., & Zhao, N. (2001). Pyrolysis characteristics of microalgae as renewable energy source determined by thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 80, 1-7.
- Prins, W., & Dahmenc, N. (2015). Processes For Thermochemical Conversion of Biomass, 8.
- Probstein, R.F., & Hicks, R.E. (1982). Synthetic fuels. *Mc Graw-Hill Book Company*, New York, 490.
- Quaak, P., Knoef, H., Stassen, H. (1999). Energy from Biomass-A Review of Combustion and Gasification Technologies. *World Bank Technical*, 1(5), 56- 57.
- Quan, C., & Gao, N. (2016). Copyrolysis of Biomass and Coal: A Review of Effects of Copyrolysis Parameters, Product Properties, and Synergistic Mechanisms. *BioMed Research International Volume*, Article ID 6197867, 11.
- Ramage, J., & Scurlock, J. (1996). Biomass In Renewable Energy-Power for a Sustainable Future. Oxford University Press: Oxford, UK.
- Ramarad, S., Khalid, M., Ratnam, C.T., Chuah, A.L., & Rashmi W. (2015). Waste tire rubber in polymer blends: a review on the evolution, properties and future. *Progress in Materials Science*, 72, 100-140.
- Raveendran, K., Ganesh, A., & Khilar, K.C. (1996). Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. *Fuel*, 75(8), 987-998.
- Roy, C., & Unsworth, J. (1989). Pilot plant demonstration of used tyres vacuum pyrolysis, Pyrolysis and Gasification, *Elsevier Applied Science*, London, UK.

### KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Saber, M., Nakhshiniev, B., & Yoshikawa, K. (2016). A review of production and upgrading of algal bio-oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 918–930.
- Sanahuja-Parejo, O., Veses, A., Navarro, M.V., López, J.M., Murillo, R., Callén, M.S., & García, T. (2018). Catalytic co-pyrolysis of grape seeds and waste tyres for the production of drop-in biofuels. *Energy Conversion and Management*, 171, 1202–1212.
- Sarıca Ş. (2011). Nar suyu yan ürünlerinin hayvan beslemede kullanım olanakları. *Ziraat Fakültesi Dergisi*, 28(2), 97-101.
- Saxena, A.K., Manan, J.K., & Berry, S.K. (1987). Pomegranates: Post-Harvest Technology. Indian Food Packer. *Chemistry & Processing*, 4, 43-60.
- Shah, S.A.Y., Zeeshan, M., Farooq, M. Z., Ahmed, N., & Iqbal, N., (2019). Copyrolysis of cotton stalk and waste tire with a focus on liquid yield quantity and quality. *Renewable Energy*, 130, 238-244.
- Zhang, S., Yang, X., Zhang, H., Chu, C., Zheng, K., Ju, M., & Liu, L. (2019). Liquefaction of Biomass and Upgrading of Bio-Oil: A Review. *Molecules*, 24(12), 1-30.
- Shukla, R., Agrawal, P., & Kumar, A. (2010). Crystallization kinetics in glassy Se<sub>100-x</sub>In<sub>x</sub> system using iso-conversional methods. *Chalcogen Letters*, 7(4), 249-55.
- Sinem Uğuz, S., Ayeri, T., & Ardalı, Y. (2017). Co-pyrolysis of Polyethylene and Sawmills Powder: Influence of Polyethylene on Pyrolysis Product Value. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6, 306-313.
- Solantausta, Y., & Oasmaa, A. (2003). Fast Pyrolysis of Forestry Residues and Sawdust, Production and Fuel Oil Quality. In *Proceedings of International Nordic Bioenergy Conference*, Javaskyla, Finland, 1-3.
- Somerville, C. (2005). Energy from Biomass; Workshop Presentation for the Inter Academy Council Study Report; Lighting the Way: Towards Sustainable Energy Future; IAC: Amsterdam, The Netherlands.
- Şensöz, S. (2003). Slow Pyrolysis of Wood Barks from Pinus Brutia Ten. and Product Compositions. *Bioresource Technology*, 89, 307-311.
- Tamura, S., Murakami, K., & Kuwazoe, H. (1987). *Journal Applied Polymer Science*, 33, 1122.
- Tetik, E. (1997). *Kolza sap-samanının pirolizi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

### KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- Thornley, P., & Wright, E. (2001). Evaluation of Bio-Energy Projects. In PyNe Final Report to the EC; European Commission: Brussels, Belgium.
- Thornley, P., Upham, P., Huang, Y., Rezvani, S., Brammer, J., & Rogers, J. (2009). Integrated assessment of bioelectricity technology options. *Energy Policy*, 37, 890-903.
- Thorpe, T.W. (1999), A Brief Review of Wave Energy. *ETSU Report* Number R, 120.
- Tursi, A. (2019). A review on biomass: importance, chemistry, classification, and conversion. *Biofuel Research Journal*, 22, 962-979.
- URL-1. <http://bepa.yegm.gov.tr/>, (Erişim Tarihi: 10.09.2019).
- URL-2. <https://www.enerji.gov.tr/tr-TR>, (Erişim Tarihi: 11.12.2019).
- URL-3. [www.uni-leipzig.de/~grw/expo/index.html](http://www.uni-leipzig.de/~grw/expo/index.html), (Erişim Tarihi: 11.12.2019).
- URL-4. [www.wri.org/climate](http://www.wri.org/climate), (Erişim Tarihi: 11.12.2019).
- URL-5. <https://www.ogm.gov.tr/SitePages/OGM/OGMDefault.aspx>, (Erişim Tarihi: 11.12.2019).
- URL-6. International Rubber Study Group, Rubber Statistical Bulletin. Available at <http://www.rubberstudy.com/statistics.aspxS>, (Erişim Tarihi: 07.07.2019).
- URL-7. <https://www.tarimorman.gov.tr/>, (Erişim Tarihi: 16.12.2019).
- URL-8. <http://geka.gov.tr/>, (Erişim Tarihi: 16.12.2019).
- URL-9. Millî Eğitim Bakanlığı. Tarım Teknolojileri Su Kenarı ve Su içi Süs Bitkileri Yetiştiriciliği. [http://megep.meb.gov.tr/mte\\_program\\_modul/moduller\\_pdf](http://megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf), (Erişim Tarihi: 16.12.2019).
- URL-10. <http://www.etrma.org>, (Erişim Tarihi: 11.12.2019).
- Utku, B. (2010). *Bazı Türk linyitlerinin ve polivinil klorür (PVC) ile karışımlarının; azot ve hava varlığında termal parçalanma kinetiklerinin termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Wampler, T. (2006). Applied Pyrolysis handbook 2<sup>nd</sup> ed. Taylor & Francis Group, Broken Sound Parkway NW, 304.
- Werkelin, J., Skrifvars, B.J., & Hupa, M. (2005). Ash-forming elements in four Scandinavian wood species. Part 1: summer harvest. *Biomass Bioenergy*, 29(6), 451-466.

**KAYNAKLAR (Devam ediyor)**

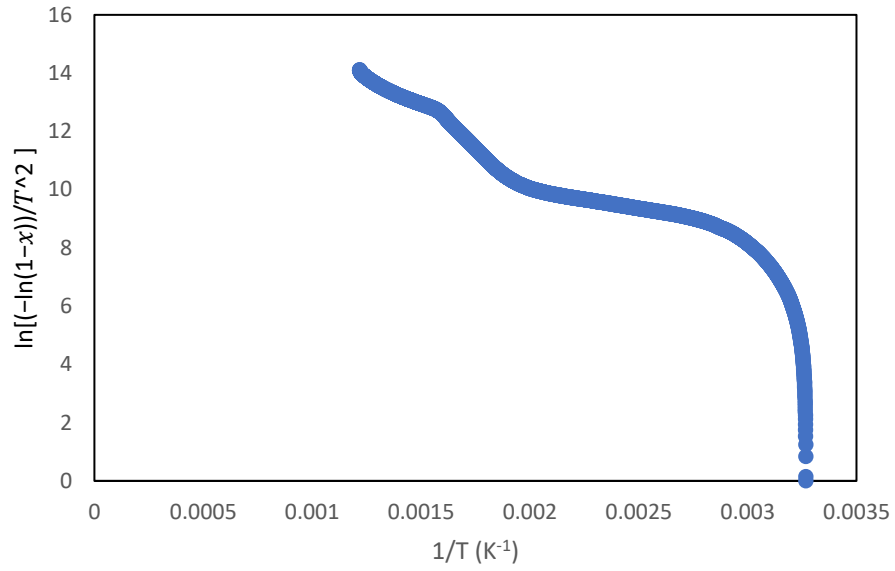
- Wey, M.Y., Liou, B.H., Wu, S.Y., & Zhang, C.H. (1995). The Autothermal Pyrolysis of Waste Tires. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 45(11), 855-563.
- Williams, P.T., & Cunliffe, A.M. (1998). Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 44, 131-152.
- Williams, P.T., & Williams, E.A. (1999). Interaction of Plastics in Mixed-Plastics Pyrolysis. *Energy & Fuels*, 13, 188-196.
- Williams, P.T., & Besler, S. (1992). The pyrolysis of rice husks in a thermogravimetric analyser and static batch reactor. *Fuel*, 73, 151-159.
- Williams, P.T., Besler, S., & Taylor, D.T. (1990). The pyrolysis of scrap automotive tyres. *Fuel*, 69, 1474-1482.
- Williams, P.T., Besler, S., & Taylor, D.T. (1993). The pyrolysis of rice husks in a thermogravimetric analyser and static batch reactor. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, 207, 55-63.
- Williams, P.T., Besler, S., Taylor, D.T., & Bottrill, R.P. (1995). Pyrolysis-thermogravimetric analysis of tyres and tyre components. *Journal of the Institute of Energy*, 68, 11-21.
- White, J.E., Catallo, W.J., & Legendre, B.L. (2011). Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91, 1-33.
- Wolfson, D.E., Beckman, J.A., Walters, J.G. & Bennett, D.J. (1969). Destructive distillation of scrap tyres, US Department of Interior, *Bureau of Mines Report of Investigations*, 7302.
- Xu, C., & Lad, N. (2008), Production of Heavy Oils with High Caloric Values by Direct Liquefaction of Woody Biomass in Sub/Near-critical Water, *Energy Fuels*, 22 (1), 635-642, DOI: 10.1021/ef700424k.
- Xu, F., Zhong, X.C., Sun, R.C., & Gwynn, L.J. (2005). Lignin distribution and ultrastructure of *Salix psammophila*. *Transactions of China Pulp and Paper*, 20(1), 6-9.
- Yang, H., Yan, R., Chen H., Lee, D.H., & Zheng C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12-13), 1781-1788.
- Yılmaz, B. & Usta, C. (2010). Narın (*Punica granatum*) terapötik etkileri. *Türk Aile Hekimliği Dergisi*, 14 (3), 146-153.

### KAYNAKLAR (Devam ediyor)

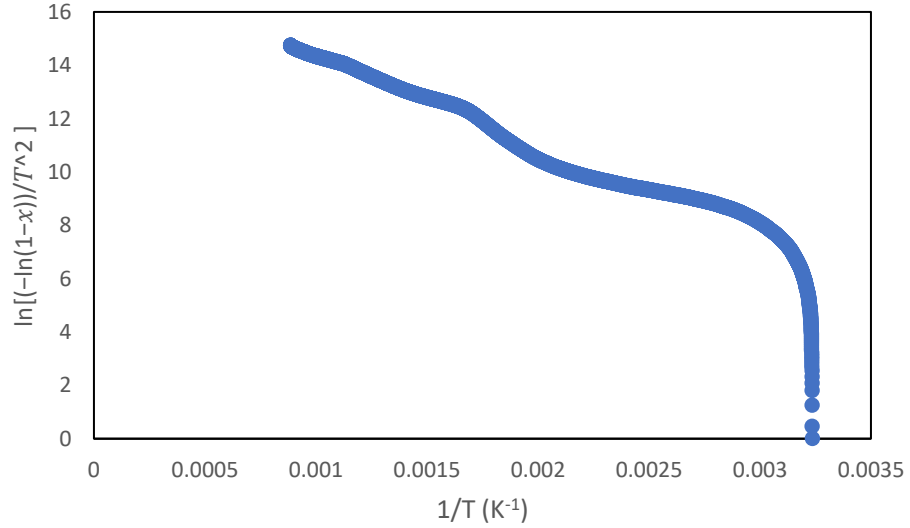
- Yılmaz, S. (2004). *Fındık küspesinin akışkan yatakta pirolizi*. Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Yokoyama, S. (2008). *The Asian Biomass Handbook*, Tokio, 326.
- Yorgun, S., Şensöz, S., & Koçkar, Ö. M. (2001). Characterization of the Pyrolysis Oil Produced in the Slow Pyrolysis of Sunower-Extracted Baggasse. *Biomass and Bioenergy*, 20, 141-148.
- Zevenhoven, R., Karlsson, M., & Hupa, M. (1997). Combustion and gasification properties of plastic particles. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 47, 861-870.
- Zhang, H., Xiao, R., & Huang, H. (2009a). Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor. *Bioresources Technological*, 100, 1428-1434.
- Zhang, H., Xiao, R., & Wang, D. (2009b). Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass in a Fluidized Bed with Fresh and Spent Fluidized Catalytic Cracking (FCC) Catalysts. *Energy Fuels*, 23, 6199-206.
- Zhang, L., Zhou, B., Duan, P., Wang, F., & Xu, Y. (2016). Hydrothermal conversion of scrap tire to liquid fuel. *Chemical Engineering Journal*. 285, 157-163
- Zhang, S., Yang, X., Zhang, H., Chu, C., Zheng, K., Ju, M., & Liu, L. (2019). Liquefaction of Biomass and Upgrading of Bio-Oil: A Review. *Molecules*, 24(2250), 7.
- Zhang, X., Lei, H., Zhu, L., Zhu, X., Qian, M., Yadavalli, G., Wu, J., & Chen, S. (2016). Thermal behavior and kinetic study for catalytic co-pyrolysis of biomass with plastics. *Bioresource technology*, 220, 233-238.
- Zhou, L., Wang, Y., Huang, Q., & Cai, J. (2006). Thermogravimetric characteristics and kinetic of plastic and biomass blends co-pyrolysis. *Fuel Processing Technology*, 87, 963-96.

## EKLER

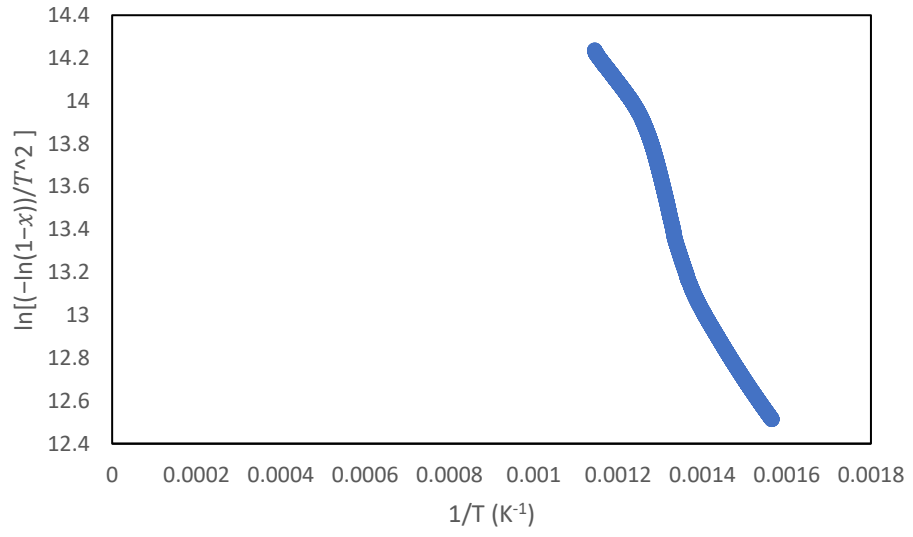
## Ek 1- Hammaddelere ve hammaddelerin karışımlarına ait eğriler



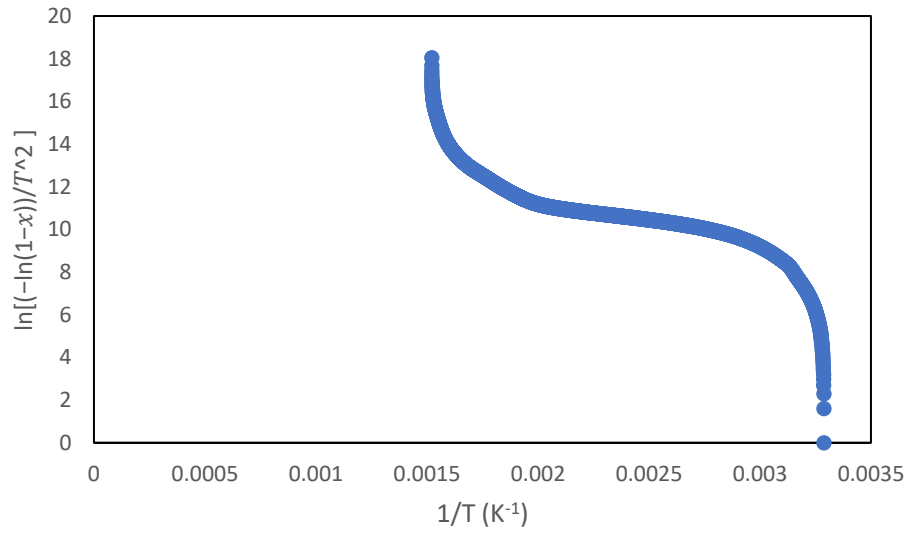
Şekil 1. Su kamışına ait  $\ln \left[ \frac{-\ln(1-x)}{T^2} \right] - 1/T$  eğrisi.



Şekil 2. Yonca saplarına ait  $\ln \left[ \frac{-\ln(1-x)}{T^2} \right] - 1/T$  eğrisi.

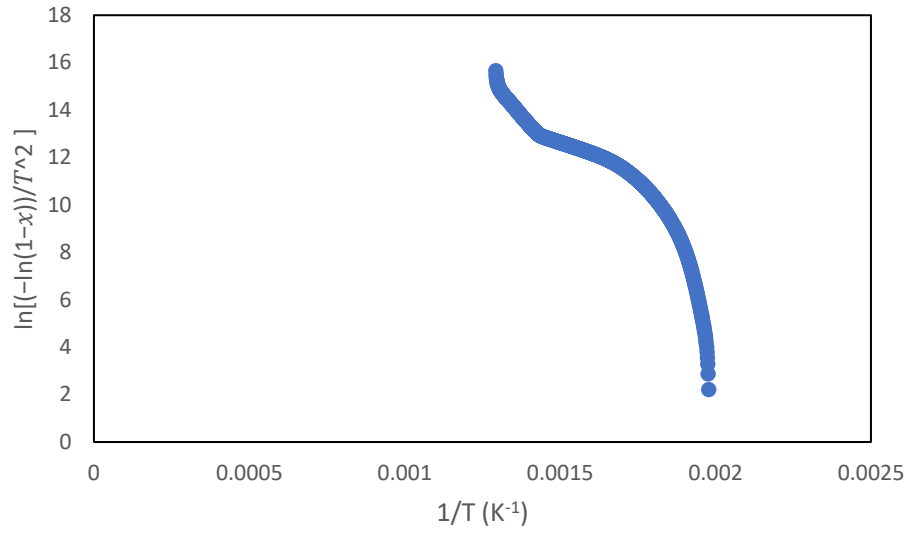


Şekil 3. Nar posasına ait  $\ln \left[ \frac{-\ln(1-x)}{T^2} \right] - 1/T$  eğrisi.

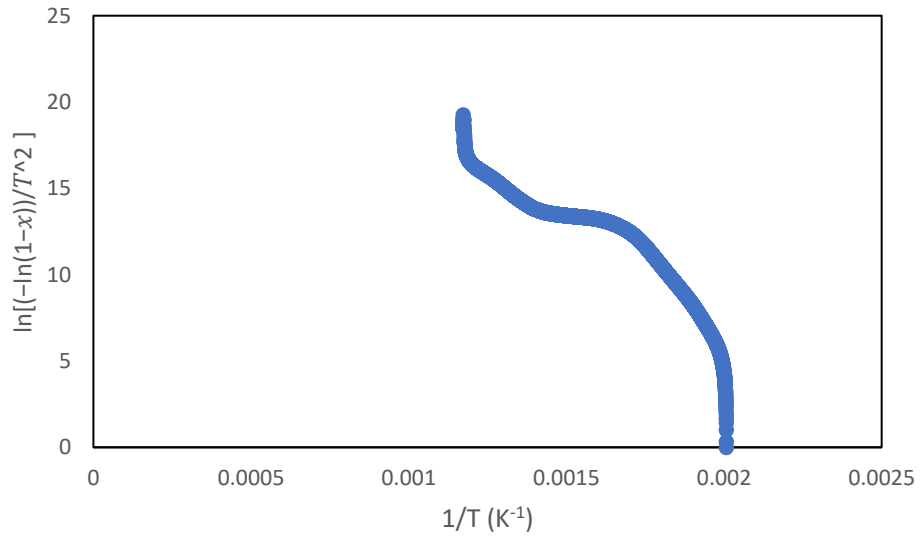


Şekil 4. Kestane posasına ait  $\ln \left[ \frac{-\ln(1-x)}{T^2} \right] - 1/T$  eğrisi.

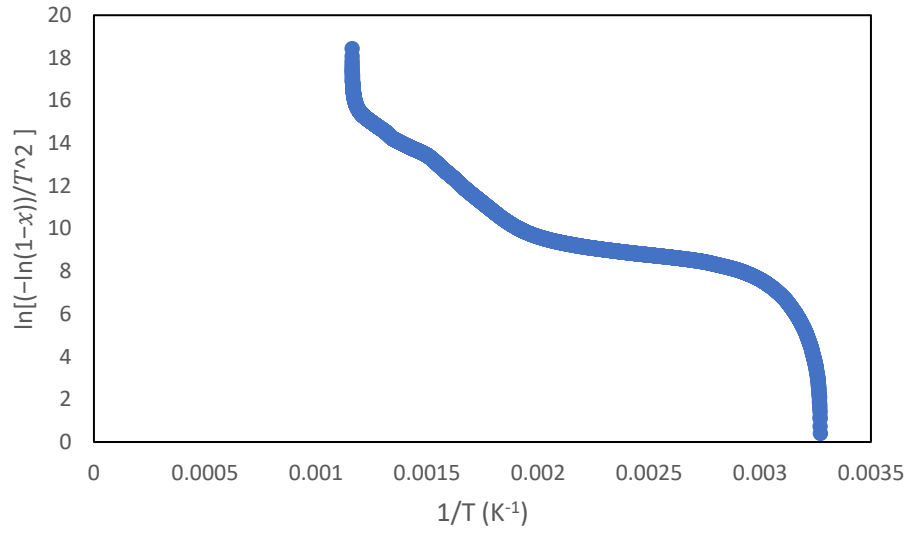




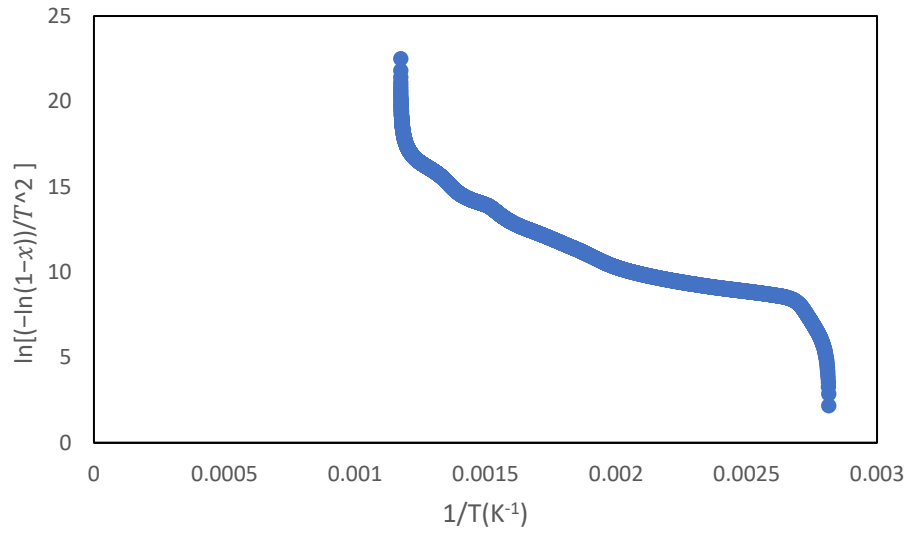
Şekil 5. ÖTL'ye ait  $\ln\left[\frac{-\ln(1-x)}{T^2}\right]-1/T$  eğrisi.



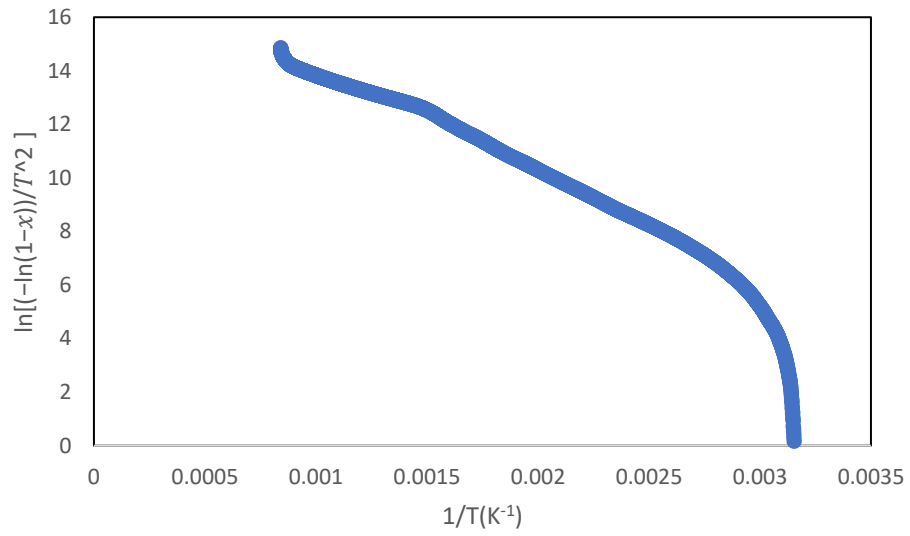
Şekil 6. PVC'ye ait  $\ln\left[\frac{-\ln(1-x)}{T^2}\right]-1/T$  eğrisi.



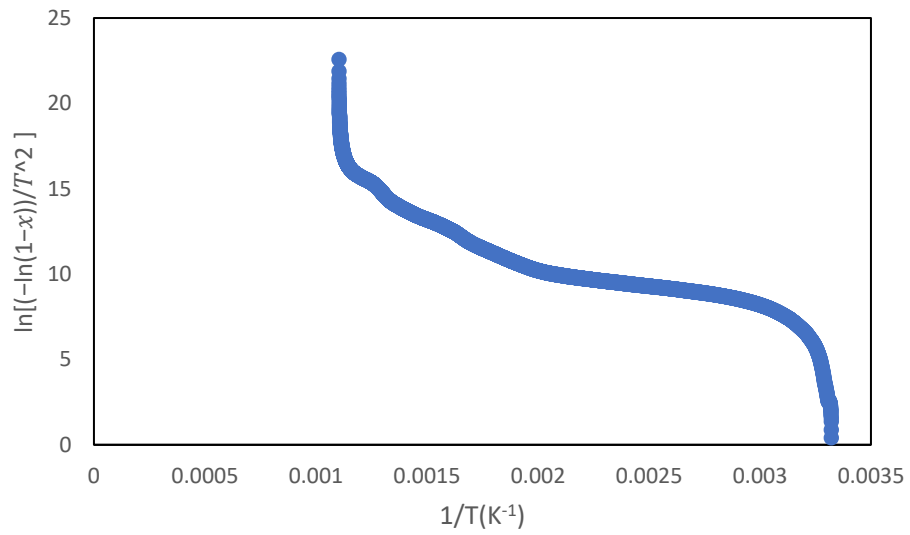
Şekil 7. KM-ÖTL'ye ait  $\ln\left[\frac{-\ln(1-x)}{T^2}\right]-1/T$  eğrisi.



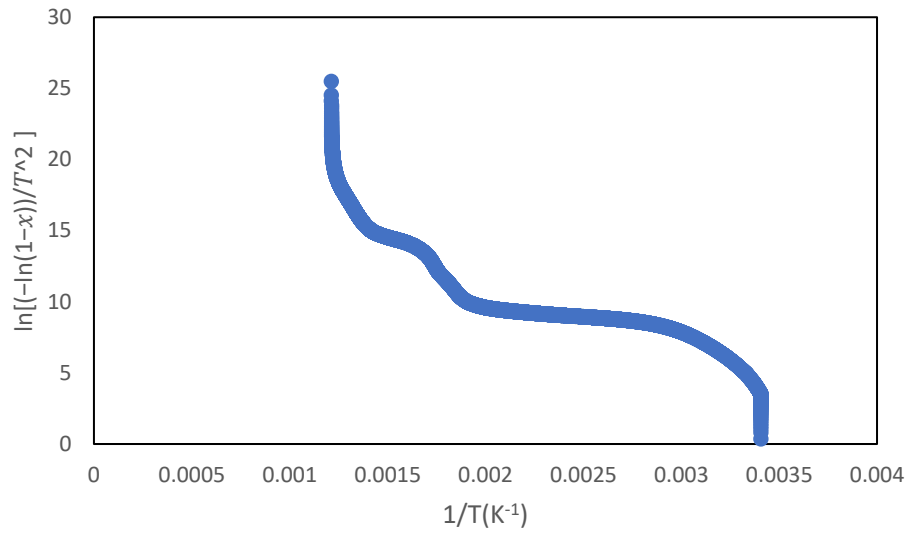
Şekil 8. YN-ÖTL'ye ait  $\ln\left[\frac{-\ln(1-x)}{T^2}\right]-1/T$  eğrisi.



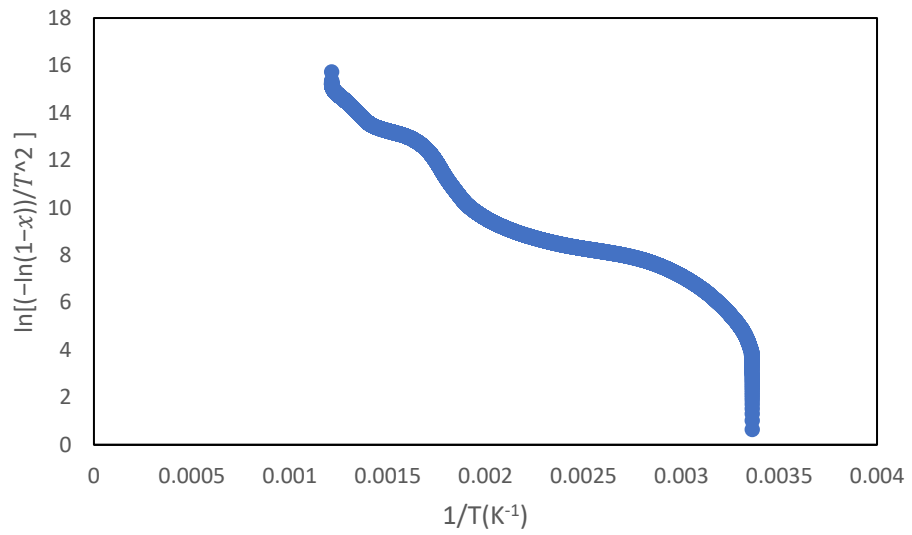
Şekil 9. NR-ÖTL'ye ait  $\ln \left[ \frac{-\ln(1-x)}{T^2} \right] - 1/T$  eğrisi.



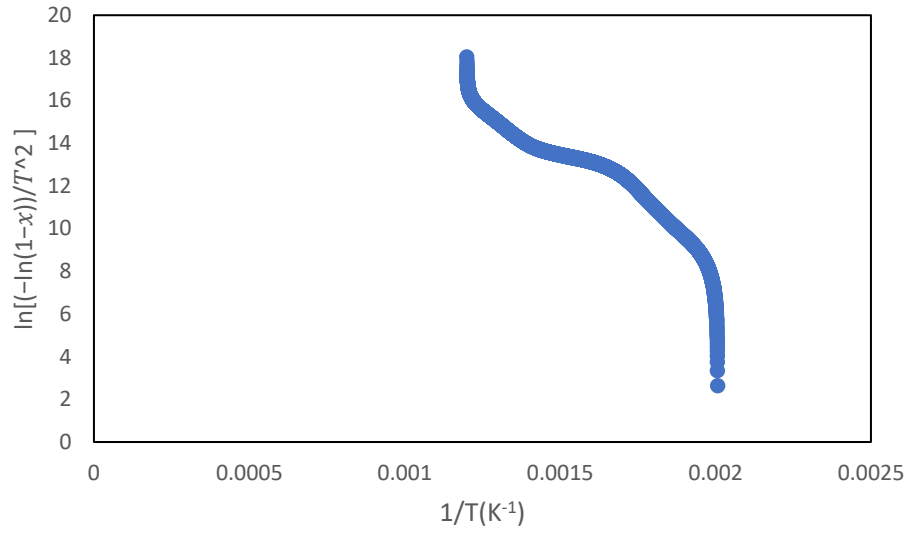
Şekil 10. KS-ÖTL'ye ait  $\ln \left[ \frac{-\ln(1-x)}{T^2} \right] - 1/T$  eğrisi.



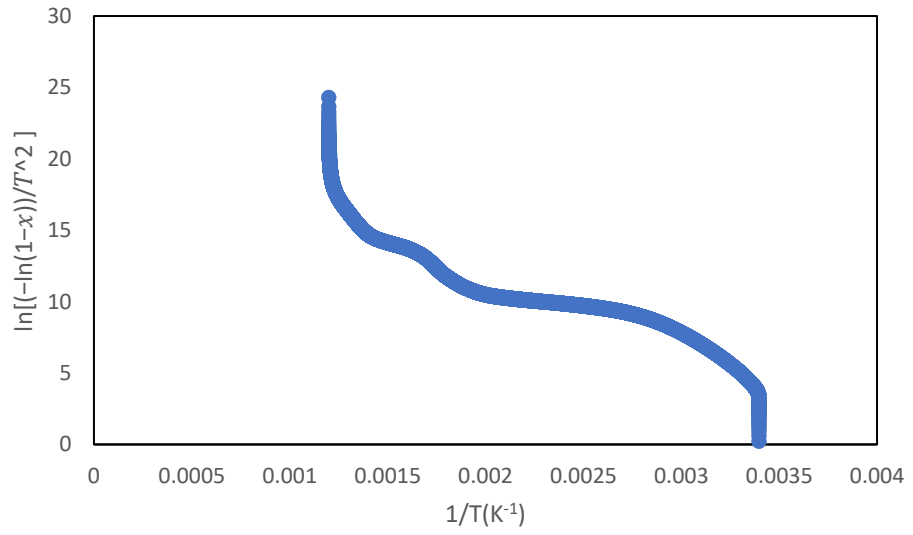
**Şekil 11.** KM-PVC'ye ait  $\ln \left[ \frac{-\ln(1-x)}{T^2} \right] - 1/T$  eğrisi.



**Şekil 12.** YN-PVC'ye ait  $\ln \left[ \frac{-\ln(1-x)}{T^2} \right] - 1/T$  eğrisi.

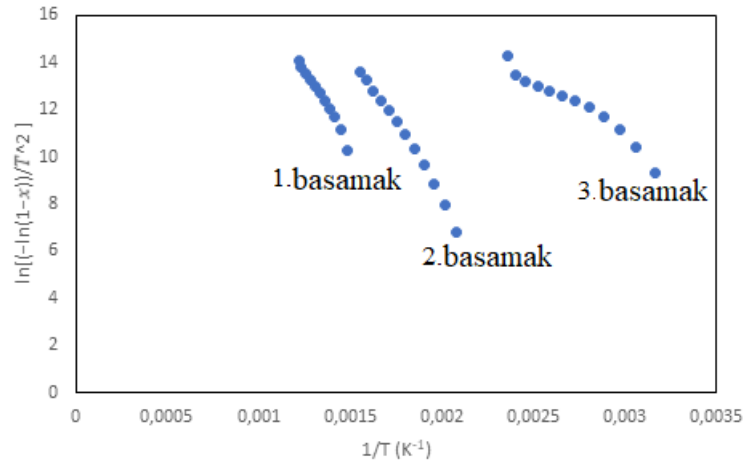


**Şekil 13.** NR-PVC'ye ait  $\ln \left[ \frac{-\ln(1-x)}{T^2} \right] - 1/T$  eğrisi.

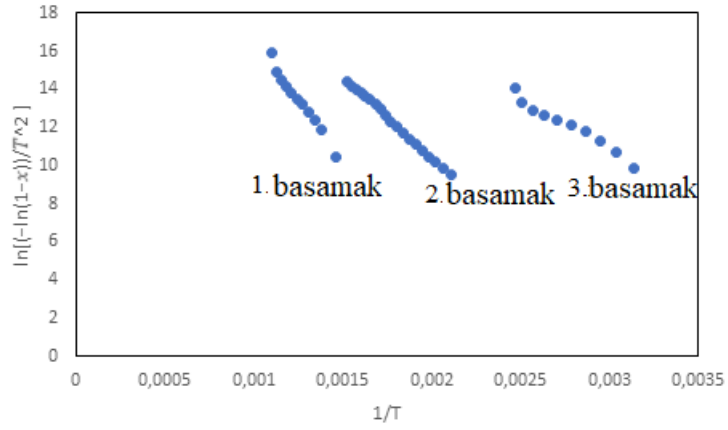


**Şekil 14.** KS-PVC'ye ait  $\ln \left[ \frac{-\ln(1-x)}{T^2} \right] - 1/T$  eğrisi.

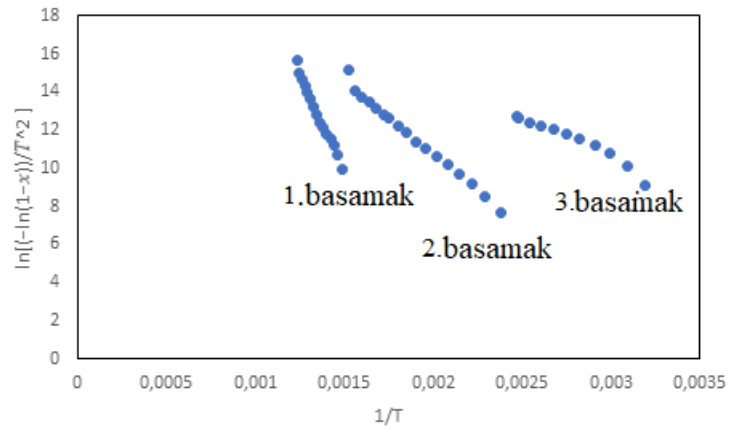
## Ek 2- Hammaddelere ait bozunma eğrileri



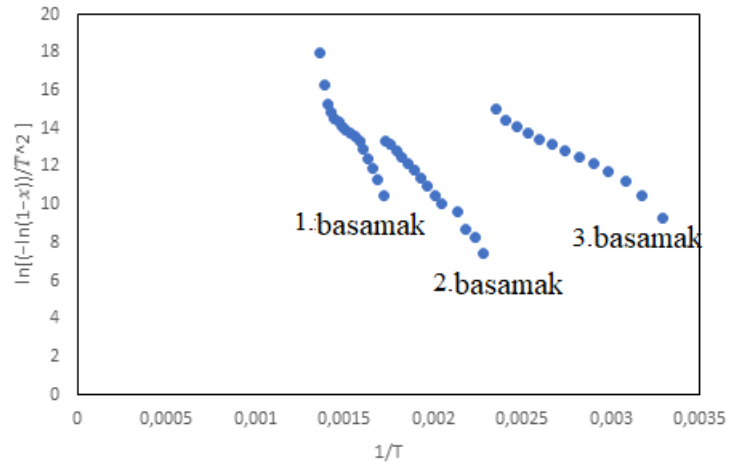
Şekil 1. Su kamışına ait bozunma eğrileri.



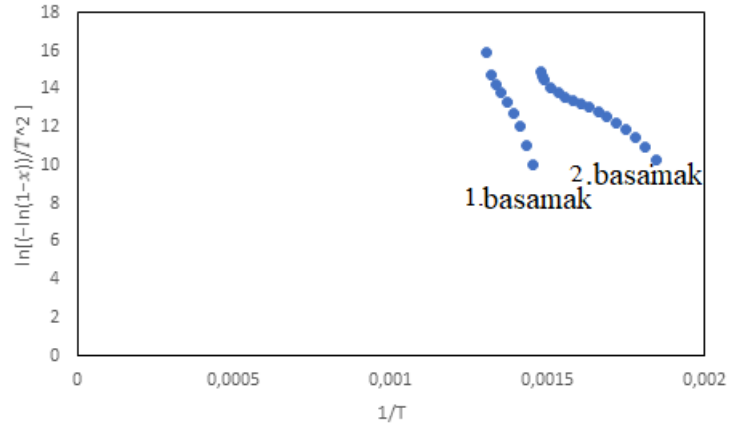
Şekil 2. Yonca saplarına ait bozunma eğrileri.



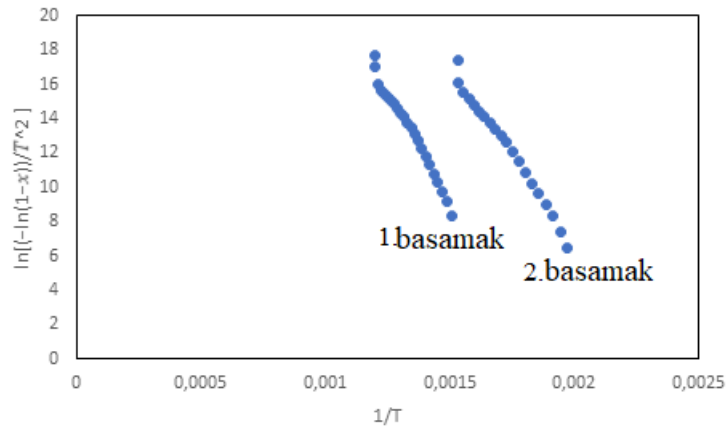
Şekil 3. Nar posasına ait bozunma eğrileri.



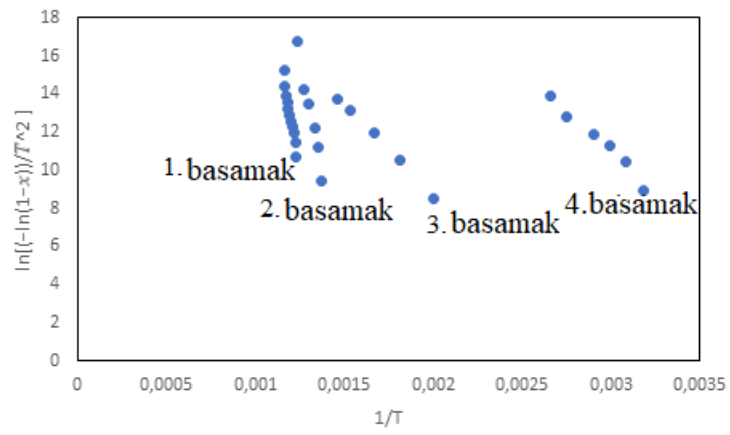
Şekil 4. Kestane kabuklarına ait bozunma eğrileri.



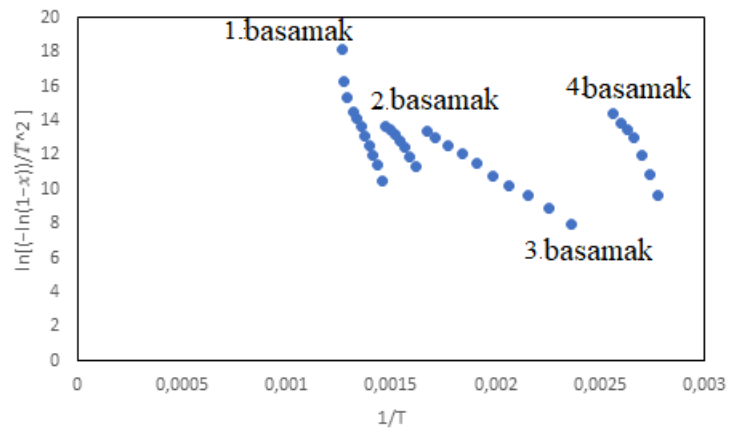
Şekil 5. ÖTL'nin bozunma eğrileri.



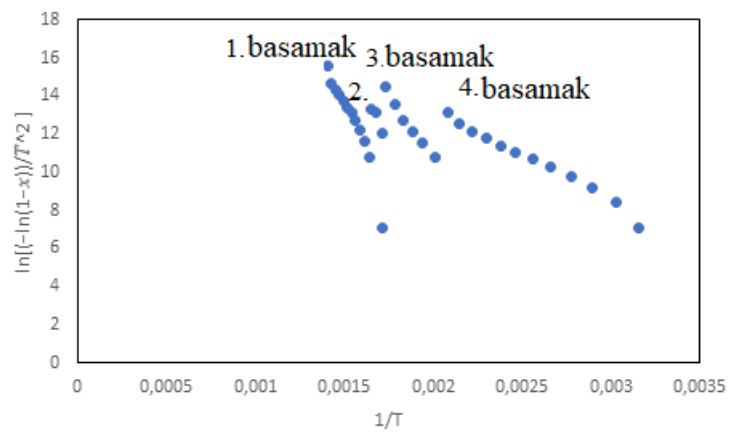
Şekil 6. PVC'nin bozunması eğrileri.



Şekil 7. KM-ÖTL'nin bozunma eğrileri.

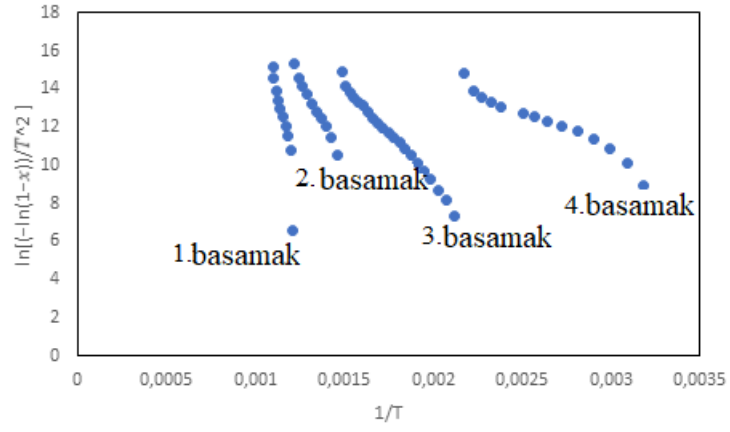


Şekil 8. YN-ÖTL'nin bozunma eğrileri.

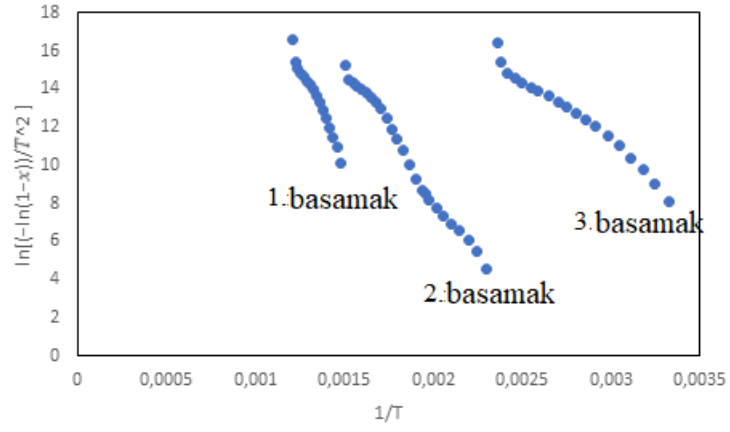


Şekil 9. NR-ÖTL'nin bozunma eğrileri.

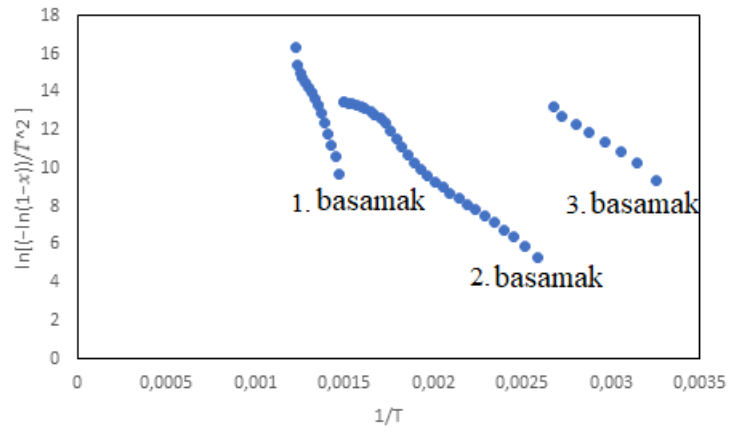




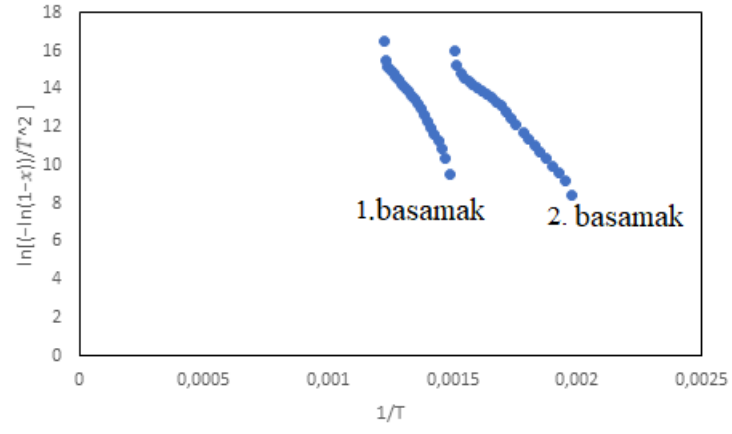
Şekil 10. KS-ÖTL'nin bozunma eğrileri.



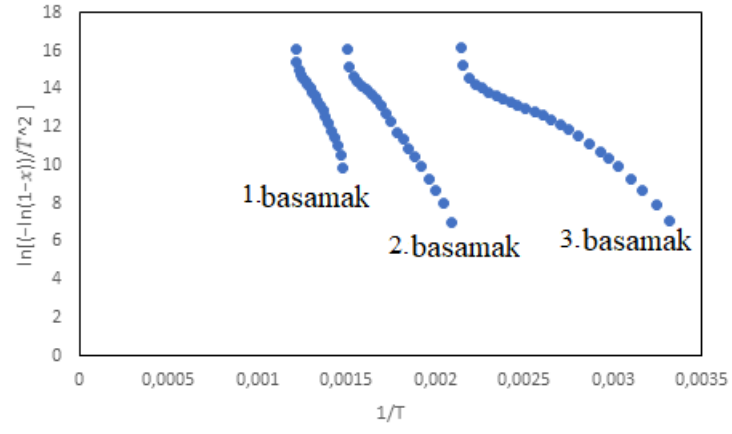
Şekil 11. KM-PVC'nin bozunma eğrileri.



Şekil 12. YN-PVC'nin bozunma eğrileri.



Şekil 13. NR-PVC'nin bozunma eğrileri.



Şekil 14. KS-PVC'nin bozunma eğrileri.

### Ek 3- Sıvı ürünlere ait GC-MS sonuçları

**Çizelge 1.** Su kamışının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün GC-MS sonuçları.

| Bileşik Adı                              | Alıkonma zamanı (dk) | Alan (%) |
|--|----------------------|----------|
| 1-Hydroxy-2-butanone                     | 3,796                | 0,47     |
| Acetic acid                              | 3,842                | 0,49     |
| 1,2-diaminoethane                        | 4,048;5,067          | 1,15     |
| 2-Furancarboxaldehyde                    | 5,067                | 0,98     |
| 2-Furanmethanol                          | 5,684                | 1,13     |
| 2-Propanone                              | 6,965                | 1,19     |
| 2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-           | 6,863                | 0,43     |
| 2-Methyl-1-cyanopropene                  | 7,006                | 0,28     |
| 2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-         | 8,488                | 0,48     |
| 2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-           | 8,574                | 0,87     |
| Phenol                                   | 9,352                | 1,48     |
| 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl- | 10,668               | 2,73     |
| 2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one         | 10,726               | 0,82     |
| Phenol, 2-methyl-                        | 11,384               | 1,95     |
| 3-trans-trimethylcyclo pentane           | 11,704               | 0,15     |
| Phenol, 2-methoxy-                       | 12,196               | 6,06     |
| 3-Penten-2-ol                            | 12,408               | 0,57     |
| Benzofuran, 2-methyl-                    | 12,608               | 0,46     |
| p-Methoxyamphetamine                     | 12,723               | 1,00     |
| 2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-  | 13,255               | 0,77     |
| Phenol, 2-ethyl-                         | 13,827               | 0,24     |
| Phenol, 2,4-dimethyl-                    | 14,102;14,1971       | 1,29     |
| Phenol, 3-ethyl-                         | 14,731               | 3,59     |
| Phenol, 2-methoxy-4-methyl-              | 15,194               | 3,15     |
| 4-vinylphenol                            | 16,392               | 1,57     |
| Benzoic acid                             | 16,459               | 1,05     |
| Phenol, 4-ethyl-3-methyl-                | 16,619               | 1,12     |
| ethanol, 2-methoxy-                      | 17,586               | 4,39     |
| Cyclohexane, 1,1,4,4-tetramethyl-        | 18,170               | 1,49     |
| 1,2,3,5-tetramethylcyclohexane           | 18,387               | 0,80     |
| 2-Methoxy-4-vinylphenol                  | 18,593               | 3,27     |
| Phenol, 2,6-dimethoxy-                   | 19,692               | 7,04     |
| Phenol, 2-methoxy-4- propyl-             | 19,926               | 0,49     |
| Methyl cyclohexylidenacetate             | 20,035               | 0,58     |
| Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-        | 20,996               | 0,19     |
| 2-(2-Naphthyl)-1-propene                 | 22,089               | 6,40     |
| 6-Tridecene, 7-methyl-                   | 23,680               | 0,70     |
| 2,3,5-Trimethoxytoluene                  | 23,972               | 2,68     |
| Benzene                                  | 24,218               | 0,75     |
| Cyclopentane, 1-butyl-2-propyl-          | 24,327               | 0,77     |

**Çizelge 1.** (Devam Ediyor) Su kamışının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün GC-MS sonuçları.

|   |                      |      |
|---|----------------------|------|
| 2,6-Dimethyl-3-(methoxymethyl)-p-benzoquinone         | 24,922               | 1,30 |
| 7,11-Dimethyldodeca-2,6,10-trien-1-ol                 | 25,368               | 0,58 |
| Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propeny1)                  | 25,757               | 0,86 |
| (3S)-2-chloro-1-phenyl-1-penten-3-ol                  | 25,883               | 0,38 |
| Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propeny1)                  | 26,861               | 0,78 |
| Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy-                | 27,308               | 0,61 |
| Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propeny1)                  | 27,994               | 3,02 |
| Ethanol, 2-(tetradecyloxy)-                           | 28,532               | 0,75 |
| Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-          | 28,853               | 0,85 |
| Cyclohexane, 1,2,4-trimethyl-                         | 29,139               | 0,95 |
| 3,5-Dimethoxy-4-hydroxyphenylacetic acid methyl ester | 29,608               | 1,20 |
| 11-Dodecen-1-ol, 2,4,6-trimethyl                      | 29,831               | 0,26 |
| Pentadecane   | 30,066               | 0,59 |
| n-Hexadecanoic acid                                   | 32,88;33,390         | 1,16 |
| Heptan-2-ol   | 33,316               | 2,11 |
| 9-Octadecenoic acid                                   | 34,300               | 0,79 |
| Heptadecane, 9-octyl-                                 | 36,537               | 2,27 |
| Octadecanoic acid                                     | 36,835               | 0,58 |
| Cyclohexane, 1,1,2-trimethyl-                         | 36,904               | 0,16 |
| 2-Hepten  | 37,258               | 0,52 |
| Octadecane  | 38,145               | 1,43 |
| Nonadecane  | 40,434               | 0,53 |
| 1,8-menthadien-4-ol                                   | 40,812;50,636        | 0,79 |
| Eicosane  | 41,659;42,013;44,897 | 2,87 |
| 3-Hexene, 2,2,5,5-tetramethyl-                        | 43,753;44,090;52,484 | 1,37 |
| Docosane  | 45,223               | 0,37 |
| 1,8-menthadien-4-ol                                   | 46,820               | 0,58 |
| Cyclohexane, 2,4-diethyl-1-methyl-                    | 47,901               | 1,31 |
| Cyclohexane, 1-ethyl-2-propyl-                        | 48,187;58,063;53,743 | 3,24 |
| Cyclohexane, 1,2-diethyl-3-methyl-                    | 49,681               | 0,65 |
|   | 50,699               | 1,72 |

**Çizelge 2.** Yonca saplarının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün GC-MS sonuçları.

| Bileşik Adı                      | Alıkonma zamanı (dk) | Alan (%) |
|----------------------------------|----------------------|----------|
| Phenol                           | 9,444                | 3,52     |
| 1,2-Cyclopentanedione,           | 10,520               | 4,25     |
| 2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one | 10,697               | 3,42     |
| Phenol, 2-methoxy-               | 12,173               | 18,94    |

**Çizelge 2.** (Devam Ediyor) Yonca saplarının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün GC-MS sonuçları.

|   |        |       |
|---|--------|-------|
| 4dibenzofuranyltrimethyl-               | 17,123 | 2,08  |
| Phenethyl alcohol, o-methoxy            | 17,586 | 4,81  |
| 4-vinyl-2-methoxy-phenol                | 18,599 | 5,66  |
| Phenol, 2,6-dimethoxy-                  | 19,629 | 9,95  |
| Phenol,2-methoxy-4-(1-propenyl)-        | 22,084 | 7,37  |
| 2-Hexadecen-1-ol,3,7,11,15-tetramethyl- | 30,615 | 3,66  |
| Methyl palmitate                        | 32,378 | 4,24  |
| n-Hexadecanoic acid                     | 33,316 | 16,74 |
| Nonacosane                              | 48,021 | 2,94  |
| Tetracosane                             | 50,631 | 12,42 |

**Çizelge 3.** Kestane kabuklarının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün GC-MS sonuçları.

| Bileşik Adı                              | Alıkonma zamanı (dk) | Alan (%) |
|--|----------------------|----------|
| 2-Propanone, 1-hydroxy-                  | 3,765                | 0,09     |
| 2-Butanone, 1-(acetyloxy)-               | 5,373                | 1,01     |
| Propanoic acid, 2-oxo-, methyl ester     | 5,888                | 0,43     |
| 2-Furancarboxaldehyde                    | 7,126                | 12,57    |
| 6-hydroxy-hexan-2-one                    | 7,690                | 1,07     |
| 2-Propanone, 1-(acetyloxy)- acetate      | 8,036                | 1,94     |
| 2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-           | 9,103                | 0,42     |
| Ethanone, 1-(2-furanyl)-                 | 9,261                | 0,28     |
| 2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-         | 11,001               | 5,86     |
| Phenol                                   | 11,824               | 2,54     |
| Oxazolidine, 2,2-diethyl-3-methyl-       | 12,473               | 2,32     |
| 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl- | 13,542               | 2,62     |
| Phenol, 2-methyl-                        | 14,832               | 1,83     |
| Phenol, 4-methyl-                        | 14,832               | 2,99     |
| Phenol, 2-methoxy-                       | 15,130               | 2,19     |
| Benzofuran, 2-methyl-                    | 15,640               | 0,86     |
| Maltol                                   | 16,274               | 0,93     |
| Phenol, 2,6-dimethyl-                    | 17,040               | 0,59     |
| Phenol, 3,5-dimethyl-                    | 17,676               | 0,21     |
| Phenol, 2-methoxy-4-methyl-              | 18,408               | 2,09     |
| 1,2-Benzenediol                          | 19,004               | 10,07    |
| Bicyclo[2,2,2]octane-                    | 20,661               | 1,70     |
| Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-               | 21,000               | 1,00     |
| 1,2-Benzenediol, 4-methyl-               | 21,669               | 2,64     |
| Phenol, 4-ethenyl-2-methoxy-             | 22,012               | 0,24     |
| Phenol, 2,6-dimethoxy-                   | 23,216               | 2,73     |
| Phenol, 2-methoxy-4-propyl-              | 23,488               | 0,35     |

**Çizelge 3.** (Devam Ediyor) Kestane kabuklarının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün GC-MS sonuçları.

|  |  |      |
|--|--|------|
| 1,2,3-Trimethoxybenzene                                | 25,778   | 3,18 |
| 1-Tridecene  | 26,632   | 0,19 |
| Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-                    | 27,795   | 0,90 |
| Propan-2-one   | 28,034   | 0,40 |
| 4-methyl-2,5-dimethoxybenzaldehyde                     | 28,803   | 0,96 |
| Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)                   | 29,688;30,865;32,102                                     | 2,27 |
| Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy-                 | 31,204   | 0,31 |
| 1-Hexadecene   | 31,570   | 0,12 |
| Heptadecane  | 31,736   | 0,10 |
| Furaldehyde phenylhydrazone                            | 32,387   | 0,58 |
| Desaspidinol   | 33,767   | 0,69 |
| 1-(+)-Ascorbic acid 2,6-dihexadecanoate                | 37,672   | 1,77 |
| Heneicosane  | 38,247;40,225;42,130                                     | 1,82 |
| Oleic Acid   | 41,180   | 0,26 |
| Tetracosane  | 42,799   | 0,21 |
| Hexacosane   | 43,950   | 1,22 |
| Hexatriacontane  | 45,699;46,898;47,379;<br>50,097;51,620;53,276;<br>53,780 | 7,78 |
| Tetratetracontane                                      | 48,280; 48,354;58,020                                    | 1,11 |
| Tetrapentacosane                                       | 48,532;50,530;52,068                                     | 0,39 |
| Dotriacontane  | 48,988;55,721  | 9,58 |
| Pentatriacontane                                       | 51,443   | 0,22 |
| 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(8-methylnonyl) ester | 52,839   | 3,78 |
| stigmast-5-en-3-ol                                     | 58,864   | 0,40 |

**Çizelge 4.** Nar posasının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün GC-MS sonuçları.

| Bileşik Adı                       | Alınma zamanı (dk) | Alan (%) |
|-----------------------------------|--------------------|----------|
| Phenol                            | 15,08              | 1,31     |
| Phenol, 2-methyl                  | 18,17              | 0,69     |
| Phenol, 4-methyl                  | 19,05              | 3,14     |
| 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3- | 16,84              | 1,07     |
| Phenol, 2-methoxy                 | 19,51              | 3,10     |
| 2-Methoxy-4-methylphenol          | 23,73              | 2,87     |
| Octanoic Acid                     | 23,30              | 0,00     |
| Dianhydromannitol                 | 24,30              | 2,95     |
| 6,6-dimethyl-2-vinyl-             | 53,46              | 20,35    |

**Çizelge 4.** (Devam Ediyor) Nar posasının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün GC-MS sonuçları.

|   |              |       |
|---|--------------|-------|
| Phenol, 4-ethenyl-2-methoxy             | 28,00        | 1,03  |
| Phenol, 4-ethyl-2-methoxy               | 27,03        | 3,47  |
| Phenol, 2,6-dimethoxy-                  | 29,62        | 4,45  |
| Nonanoic acid                           | 26,80        | 1,34  |
| Benzene, hexyl                          | 26,31        | 0,00  |
| 1,2,3 –trimethoxybenzene                | 32,91        | 1,81  |
| 5-tert-Butylpyrogallol                  | 35,52        | 2,30  |
| 1,5-pentandiol, dıacetat                | 31,60        | 2,32  |
| Spiro[3,6]deca-5,7-dien-1-one,5,9,9-    | 53,73        | 3,99  |
| Dodecanoic acid                         | 36,62        | 1,30  |
| Benzene, (1-methyl-1-propylpentyl)      | 40,83        | 2,52  |
| Benzene, (1-methyldecyl)                | 41,05        | 3,83  |
| Isomeric dodecylbenzene                 | 54,41        | 1,53  |
| Octadec-9-enoic acid                    | 52,24        | 6,35  |
| 3-lauramidobenzoic acid                 | 30,23        | 1,97  |
| Androst-5-ene-3,17-diol, 17-benzoate,   | 55,90        | 1,29  |
| l-(+)-ascorbic acid 2,6-dihexadecanoate | 52,78; 47,85 | 19,99 |

**Çizelge 5.** PVC'nin pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün GC-MS sonuçları.

| Bileşik Adı                          | Alıkonma zamanı (dk) | Alan (%) |
|--------------------------------------|----------------------|----------|
| Benzene, ethyl-                      | 5,605                | 0,14     |
| Benzene, 1,4-dimethyl-               | 6,389                | 0,59     |
| Benzene, 2-propenyl-                 | 7,842                | 0,16     |
| Benzene, propyl-                     | 8,048                | 0,36     |
| Benzene, 1-ethyl-2-methyl-           | 8,283;8,317; 8,803   | 0,20     |
| Benzene, 1,2,3-trimethyl-            | 9,204                | 0,29     |
| Decane                               | 9,358                | 0,33     |
| 1H-Indene, 2,3-dihydro-              | 10,428               | 1,35     |
| 1H-Indene                            | 10,709               | 0,61     |
| Benzene, (1-methylpropyl)-           | 10,909               | 0,22     |
| Benzene, butyl-                      | 11,052               | 0,87     |
| Benzene, 1,2-diethyl-                | 11,212               | 0,29     |
| Benzene, 1-methyl-2-propyl-          | 11,372               | 0,54     |
| Indan, 1-methyl-                     | 11,945               | 0,91     |
| 1-Undecene                           | 12,088               | 0,26     |
| Undecane                             | 12,334               | 0,37     |
| 1H-Indene,2,3-dihydro-5-methyl-      | 13,490               | 0,76     |
| Benzene,1-methyl-4-(1-methylpropyl)- | 13,678               | 0,46     |
| Benzene, 2-ethenyl-1,4-dimethyl-     | 13,810               | 1,89     |

**Çizelge 5.** (Devam Ediyor) PVC'nin pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün GC-MS sonuçları.

|   |               |      |
|---|---------------|------|
| Benzene, (1-methyl-2-cyclopropen-1-yl)-   | 13,982        | 0,38 |
| Benzene, pentyl-                          | 14,033        | 0,85 |
| Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-          | 14,148        | 0,62 |
| Naphthalene, 1,2-dihydro-                 | 14,222        | 0,53 |
| Benzene, (1-methylbutyl)-                 | 14,319        | 0,74 |
| Naphthalene                               | 14,823;14,891 | 3,07 |
| 3-Phenyl-3-pentene                        | 15,057        | 0,63 |
| Benzene, (3-methyl-2-butenyl)-            | 15,200        | 1,18 |
| Naphthalene,1,2,3,4-tetrahydro-2-methyl-  | 15,692        | 0,26 |
| Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-6-methyl- | 15,956        | 0,36 |
| 2-phenylmethyl-1-butene                   | 16,242        | 0,83 |
| Benzene, (3-methyl-2-butenyl)-            | 16,659        | 0,34 |
| Isopropyl-phenyl-acetylene                | 16,728        | 0,41 |
| Benzene, hexyl-                           | 16,934        | 0,92 |
| 1-Butanone, 3-methyl-1-phenyl-            | 17,134        | 1,64 |
| Naphthalene, 1,2-dihydro-4-methyl-        | 17,232        | 0,68 |
| Benzene, 1-(2-butenyl)-2,3-dimethyl-      | 17,495        | 0,32 |
| 1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-      | 17,546        | 0,50 |
| 3-Penten-2-one, 5-phenyl-                 | 17,798        | 0,37 |
| Naphthalene, 1-methyl-                    | 17,924;18,376 | 3,95 |
| Tridecane                                 | 18,010        | 0,62 |
| Naphthalene, 5-ethyl-1,2,3,4-tetrahydro-  | 18,588        | 0,82 |
| 2-Pentanone, 4-methyl-4-phenyl-           | 19,137        | 0,36 |
| (1-Methylpenta-2,4-dienyl) benzene        | 19,675        | 0,49 |
| Benzene, heptyl-                          | 19,709        | 0,53 |
| 1-Methyl-2-n-hexylbenzene                 | 19,858        | 0,52 |
| (1-Methylpenta-2,4-dienyl) benzene        | 20,053        | 0,42 |
| 1,1'-Biphenyl                             | 20,196        | 0,86 |
| 2-Tetradecene                             | 20,436        | 0,21 |
| Naphthalene, 2-ethyl-                     | 20,545;20,631 | 1,85 |
| Naphthalene, 2,3-dimethyl-                | 21,197        | 0,71 |
| 2,2-Dimethylbiphenyl                      | 21,271        | 0,97 |
| Benzene, 1,1'-methylene                   | 21,552        | 0,55 |
| Naphthalene, 1,4-dimethyl-                | 21,706        | 0,54 |
| Naphthalene, 1,7-dimethyl-                | 21,769;22,084 | 1,65 |
| 1-methyl-3-propyl-1H-indene               | 21,969        | 0,35 |
| 1,1'-Biphenyl, 2-ethyl-                   | 22,341        | 0,44 |
| 2,2-Dimethylene tetralin                  | 22,422        | 0,64 |
| Benzene, (1,3-dimethylbutyl)-             | 22,462        | 0,37 |
| Acenaphthylene, 1,2-dihydro-              | 22,822        | 0,69 |



**Çizelge 5.** (Devam Ediyor) PVC'nin pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün GC-MS sonuçları.

|  |                      |      |
|--|----------------------|------|
| Naphthalene, 1-propyl-                       | 22,914               | 0,61 |
| Nonadecane                                   | 23,114               | 0,85 |
| 1-Isopropenylnaphthalene                     | 23,469               | 0,35 |
| Naphthalene, 1,4,5-trimethyl-                | 23,709               | 0,52 |
| Naphthalene, 2-butyl-                        | 25,471               | 1,09 |
| 1,1'-Biphenyl, 2-methyl-                     | 25,591               | 1,60 |
| 9H-Fluorene, 9-methyl-                       | 25,660               | 0,81 |
| Naphthalene, 1-(2-propenyl)-                 | 25,757               | 0,95 |
| Naphthalene, 2-methyl-1-propyl-              | 25,889               | 0,30 |
| Acetic acid, diphenyl-                       | 26,627               | 0,25 |
| 2,4,6-cycloheptatrien                        | 26,724               | 0,44 |
| 2,2'-Dimethylbiphenyl                        | 26,845               | 0,30 |
| tetradeca-3,12-diene                         | 27,182               | 0,30 |
| diethyl ester                                | 27,285               | 0,33 |
| Heptadecane                                  | 27,714;27,806;27,907 | 2,47 |
| 9H-Fluorene, 2-methyl-                       | 27,806               | 0,64 |
| 1,1'-Biphenyl, 2-ethyl-                      | 28,361               | 0,54 |
| 4,4'-Dimethylbiphenyl                        | 28,515               | 0,67 |
| 9H-Fluorene, 2,3-dimethyl-                   | 28,561               | 0,46 |
| 1-phenylethynylcyclohex-1-ene                | 28,990               | 0,60 |
| Benzoic acid, 4-(phenylmethyl)-              | 29,082               | 0,44 |
| Phenanthrene                                 | 29,557;29,826        | 2,14 |
| Anthracene                                   | 29,688               | 0,37 |
| deca-4,6,10,12-tetraen                       | 29,963               | 0,91 |
| cyclohepten-5-ol                             | 30,095               | 0,68 |
| 9H-Fluorene, 2,3-dimethyl-                   | 30,535               | 0,30 |
| 5,6,7-trichloro-1,2,3-benzotriazin-4(3H)-one | 30,776;31,754        | 0,48 |
| Phenanthrene, 9,10-dihydro-1-methyl-         | 31,170               | 0,22 |
| Tricyclooct-3-ene, exo-6-methyl-7-phenyl-    | 31,245               | 0,43 |
| Anthracene, 1-methyl-                        | 31,880               | 0,43 |
| Phenanthrene, 4-methyl-                      | 32,012               | 0,28 |
| 5,6,7,8,9,10-Hexahydrobenzo[a]heptalene      | 32,315               | 0,13 |
| Anthracene, 1-methyl-                        | 32,401               | 0,44 |
| n-Hexadecanoic acid                          | 33,402               | 4,04 |
| Anthracene, 9,10-dimethyl-                   | 33,694               | 0,34 |
| Phenanthrene, 9-ethyl-                       | 34,031               | 0,31 |
| Nonadecane                                   | 35,405               | 0,71 |
| methyl ester                                 | 36,166               | 0,74 |
| 1,5-Diazacycloheptadecan-6-one               | 36,807               | 2,61 |
| Octadecanoic acid                            | 37,127               | 4,30 |
| butyl ester                                  | 37,241               | 1,69 |

**Çizelge 5.** (Devam Ediyor) PVC'nin pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün GC-MS sonuçları.

|  |                      |      |
|--|----------------------|------|
| Pyrene, 1-(chloromethyl)-                          | 37,756               | 0,24 |
| 11H-benzo[a]fluorene                               | 37,825               | 0,51 |
| 11H-Benzo[b]fluorene                               | 38,140               | 0,35 |
| 7b-Phenyl-2a,7b-dihydro-3H-cyclobuta[a]indene      | 38,329,38,460,38,535 | 0,73 |
| 3,5-Cyclohexadiene-1,2-dione, 3,4,5,6-tetrachloro- | 38,563               | 2,02 |
| Pyrene, 1,3-dimethyl-                              | 39,839;40,268;40,337 | 0,29 |
| Octadecanoic acid, butyl ester                     | 40,623               | 4,34 |
| Hexanedioic acid, bis(2-ethylhexyl) ester          | 40,806               | 1,59 |
| Chrysene   | 41,973               | 0,30 |
| 1,1'-Biphenyl-4-methano                            | 43,827               | 0,22 |

**Çizelge 6.** ÖTL'nin pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün GC-MS sonuçları.

| Bileşik   | Alıkonma zamanı (dk) | Alan (%) |
|---|----------------------|----------|
| p-Xylene  | 5,793                | 0,69     |
| Benzene, 1,3-dimethyl-                              | 6,388                | 0,26     |
| 1,3,6-Heptatriene, 2,5,6-trimethyl                  | 7,779                | 0,71     |
| 2-Pentadecen-4-yne                                  | 8,013                | 0,53     |
| Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)           | 8,151;10,394;12,082  | 17,86    |
| Benzene, 1-ethyl-3-methyl-                          | 8,345                | 2,10     |
| Benzene, 1,3,5-trimethyl-                           | 8,500                | 0,49     |
| Cyclohexene, butenyl-                               | 8,557                | 0,78     |
| 8-Methyl-trans, trans-cyclodeca-3,7-dien-1.beta.-ol | 8,826                | 0,40     |
| 2,4,6-Octatriene, 3,4-dimethyl-                     | 8,906                | 0,84     |
| 1,5-Heptadiene, 2,3,6-trimethyl-                    | 9,038                | 0,37     |
| Benzene, 1,3,5-trimethyl-                           | 9,249                | 1,81     |
| 1,5-Heptadiene, 2,3,6-trimethyl-                    | 9,484                | 0,53     |
| 2,2-dimethyl-3-methylidenebicyclo [2,2,1] heptane   | 10,045               | 1,51     |
| 7-dimethyl-2-methylidenebicyclo [2,2,1] heptane     | 10,657;10,714        | 0,96     |
| 1H-Indene   | 10,840               | 0,33     |
| Bicyclo[3,1,1]heptane, 6,6-dimethyl-3-methylene-    | 10,926               | 0,29     |
| Benzene, 1-methyl-3-propyl-                         | 11,000               | 0,35     |
| Benzeneacetaldehyde, alpha.-methyl                  | 11,092               | 0,28     |
| Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl-                      | 11,212;11,784        | 1,74     |
| Cyclohexene, 1-(1-butenyl)-                         | 11,521               | 0,25     |
| o-Isopropenyl toluene                               | 11,904;12,156        | 2,54     |

**Çizelge 6.** (Devam Ediyor) ÖTL'nin pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün GC-MS sonuçları.

|  |                      |      |
|--|----------------------|------|
| Benzene, 1-methyl-2-(2-propenyl)-                  | 11,990               | 0,62 |
| 3,4-Nonadiene                                      | 12,379               | 0,54 |
| p-Methyl phenyl acetone                            | 12,448               | 0,53 |
| Benzene, 1-methyl-4-(1-methylpropyl)-              | 12,688               | 0,58 |
| Benzene, 1,2,3,4-tetramethyl-                      | 13,003               | 0,54 |
| 2,4,6-Octatriene, 2,6-dimethyl                     | 13,272;13,649        | 1,89 |
| Benzene, 1,3-dimethyl-5-(1-methylethyl)-           | 13,449               | 0,27 |
| Cyclopropan, 1-methyl-1-phenyl-                    | 13,535               | 0,47 |
| Benzene, (1-methyl-2-cyclopropen-1-yl)-            | 13,861               | 1,13 |
| 1H-Indene, 1-methyl-                               | 14,027               | 0,97 |
| Benzene, 2-ethenyl-1,3,5-trimethyl-                | 14,731               | 0,33 |
| Naphthalene  | 14,851               | 0,38 |
| 1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-               | 14,943;15,240        | 1,32 |
| Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-6-methyl-          | 15,955               | 0,40 |
| Benzothiazole                                      | 16,104               | 1,25 |
| 1H-Indene, 1,1-dimethyl-                           | 16,579               | 0,34 |
| 1H-Indene, 1,3-dimethyl-                           | 16,848;17,025        | 2,00 |
| 1H-Indene, 2,3-dimethyl-                           | 17,163               | 0,84 |
| Benzene, 1,4-bis(1-methylethenyl)-                 | 17,598               | 0,69 |
| 5-Benzocyclooctenol, 5,6,7,8-tetrahydro,           | 17,855               | 0,31 |
| Naphthalene, 2-methyl-                             | 17,970               | 1,17 |
| (1-Methylpenta-1,3-dienyl) benzene                 | 18,067               | 0,45 |
| Naphthalene, 2-methyl-                             | 18,422               | 0,65 |
| 1H-Indene, 2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-            | 18,822               | 0,62 |
| 1,5-Cycloundecadiene, 9-(1-methylethylidene)-      | 19,108;19,223        | 0,63 |
| 1,2-Dihydro-1,3-dimethyl-naphthalene               | 20,024               | 0,31 |
| Benzene, 1,3,5-trimethyl-2-(1,2-propadienyl)-      | 20,132               | 1,35 |
| Benzene, 1,4-bis(1-methylethenyl)-                 | 20,304               | 0,80 |
| 2-Methylcyclohexa-1,3-diene                        | 20,482               | 0,67 |
| alpha,-selinene                                    | 20,768;22,152;22,381 | 4,37 |
| Naphthalene, 2,7-dimethyl-                         | 20,945               | 2,61 |
| 1-Ethynylcyclopentanol                             | 21,237               | 1,30 |
| Naphthalene, 1,5-dimethyl-                         | 21,300               | 0,82 |
| Naphthalene, 2,6-dimethyl-                         | 21,420               | 1,30 |
| Azulene,   | 21,511               | 2,38 |
| 2,2-Dimethyl-3-(3,7,16,20-tetramethyl)-heneicosane | 21,843               | 1,22 |
| Quinoline, 1,2-dihydro-2,2,4-trimethyl-            | 22,021               | 2,27 |

**Çizelge 6.** (Devam Ediyor) ÖTL'nin pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün GC-MS sonuçları.

|  |               |      |
|--|---------------|------|
| Ledene   | 22,467        | 0,77 |
| Benzene, 1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl-                          | 22,610        | 0,75 |
| Azulene  | 22,730        | 0,37 |
| Benzene, 1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl-                          | 22,896        | 0,78 |
| Pentadecane  | 23,257        | 0,64 |
| 3-Buten-2-one, 4-(2,5,6,6-tetramethyl-2-cyclohexen-1-yl)-              | 23,394        | 1,03 |
| Caryophyllene  | 23,549        | 0,72 |
| Cyclohexane, 1-ethenyl-1-methyl-                                       | 23,692        | 0,75 |
| Naphthalene, 1,4,6-trimethyl-  | 24,081        | 1,49 |
| Azulene, 2,4,6-trimethyl-  | 24,487        | 0,44 |
| Hexadecane   | 25,557        | 0,24 |
| Naphthalene, 1-(2-propenyl)-   | 25,660        | 0,40 |
| 2-heptanone  | 25,837        | 0,57 |
| 1,4,6,8-Tetramethyl-azulene  | 26,129        | 0,22 |
| 2-cyclopentyl-4-isopropylphenol  | 26,598        | 0,31 |
| Heptadecane  | 27,817        | 0,61 |
| 2-(1-propenyl) naphthanol  | 27,920        | 0,20 |
| Azulene, 7-ethyl-1,4-dimethyl-   | 28,281        | 0,63 |
| Pentadecane, 8-hexyl-  | 29,951        | 0,38 |
| Cycloheptane, 4-methylene-1-methyl-2-(2-methyl-1-propen-1-yl)-1-vinyl- | 30,140        | 0,40 |
| 1,3,6,10-Cyclotetradecatetraene, 3,7,11-trimethyl-14-(1-methylethyl)-  | 30,363        | 0,35 |
| Cycloheptane, 4-methylene-1-methyl-2-(2-methyl-1-propen-1-yl)-1-vinyl- | 30,535;30,936 | 1,36 |
| 1-methyl-2-(3-methyl-2-buten-1-yl)-1-(4-methyl-3-penten-1-yl)oxetane   | 31,153;31,370 | 1,74 |
| Hexadecane   | 32,034        | 0,55 |
| 1,3,6-Heptatriene, 2,5,6-trimethyl                                     | 32,395        | 0,83 |
| 1-Pentadecen-8-yne   | 32,755        | 0,47 |
| Hexadecanoic acid  | 33,699        | 2,07 |
| Heptadecane  | 33,934        | 0,31 |
| Nonadecane   | 35,753        | 0,30 |
| Octadecane   | 35,919        | 0,47 |
| Octadecanoic acid  | 37,281        | 1,13 |
| Agatholic Acid   | 38,889        | 0,31 |
| Alpha, -(P-Chlorobenzoyl)-P-Chloroacetophenone                         | 39,044        | 0,30 |
| Tricosane  | 39,255        | 0,30 |
| 8,9-dihydro-8,9-epoxybenzo[k]fluoranthene                              | 40,257        | 0,73 |

**Çizelge 6.** (Devam Ediyor) ÖTL'nin pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün GC-MS sonuçları.

|  |        |      |
|--|--------|------|
| Phenol, 2,4-bis(1-methyl-1-phenylethyl)-                           | 46,270 | 0,41 |
| 2,4,7,14-Tetramethyl-4-vinyl-tricyclo[5,4,3,0(1,8)]tetradecan-6-ol | 46,419 | 0,39 |
| 2-propyl-5-butylpyridine   | 49,303 | 0,20 |
| 17-Methyltrtriacontane   | 50,745 | 0,24 |

**Çizelge 7.** ÖTL-Narın pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün GC-MS sonuçları.

| Bileşik Adı  | Alkionma zamanı (dk) | Alan (%) |
|--|----------------------|----------|
| dl-Limonene  | 10,320               | 22,86    |
| Benzene, butyl-  | 11,046               | 1,10     |
| Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-                                       | 12,059               | 1,37     |
| .alpha.-Longipinene  | 20,774               | 1,39     |
| Naphthalene, 2,7-dimethyl-   | 20,848               | 2,60     |
| Germacrene B   | 21,397               | 4,28     |
| 1,5,9-Decatriene, 2,3,5,8-tetramethyl-                                       | 21,723               | 1,78     |
| Quinoline, 1,2-dihydro-2,2,4-trimethyl-                                      | 21,889               | 1,60     |
| Azulene  | 22,021               | 1,66     |
| cyclohexene, 1,3-diisopropenyl-6-methyl-                                     | 22,238               | 1,09     |
| Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-  | 23,944               | 1,97     |
| Benzene, (1-methylbutyl)-  | 27,943               | 1,27     |
| 3-Methyl-1-penten-4-yn-3-ol  | 31,045               | 2,24     |
| geranyl linalool isomer b  | 31,251               | 3,22     |
| .gamma.-Elemene  | 32,263               | 3,11     |
| 1-Pentadecen-8-yne   | 32,624               | 1,69     |
| 1,3,6,10-Cyclotetradecatetraene, 3,7,11-trimethyl-14-(1-methylethyl) -,      | 32,847               | 1,81     |
| Hexadecanoic acid  | 33,522               | 11,54    |
| 3-Phenyl-1,4(E)-dodecadiene  | 36,772               | 8,09     |
| Octadecanoic acid  | 37,213               | 7,03     |
| 4-benzoyl-6-phenyl-2H-pyran-2-one  | 37,436               | 3,08     |
| Benzenesulfonic acid, (.alpha.-hydroxybenzylidene)hydrazide, acetate (ester) | 37,734               | 6,84     |
| 6,10,14,18,22-Tetracosapentaen-2-ol, 3-bromo-2,6,10,15,19,23-hexamethyl-     | 38,815               | 1,92     |
| 1-methyl-2-(3-methyl-2-buten-1-yl)-1-(4-methyl-3-penten-1-yl)oxetane         | 38,964               | 1,67     |
| 1,4-Benzoxazepin-5(2H)-one, 3,4-dihydro-3-phenyl-                            | 39,221               | 1,54     |
| 3,7,11-trimetyl dodeca-2,6,10-trien-1-ol                                     | 45,315               | 1,42     |
| 2,8-diisopropyl-peri-xanthenoxanthene-4,10-quinone                           | 50,711               | 1,84     |

**Çizelge 8.** ÖTL-Kestane kabuklarının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün GC-MS sonuçları.

| Bileşik Adı  | Alıkonma zamanı (dk)        | Alan (%) |
|--|-----------------------------|----------|
| Cyclohexene, 1-methy   | 8,116                       | 0,85     |
| cis-2,6-Dimethyl-2,6-octadiene   | 9,438                       | 0,76     |
| Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-                             | 10,434;10,508;12,013        | 20,61    |
| Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-                                 | 12,082                      | 1,00     |
| 2,4,6-Octatriene, 2,6-dimethyl-  | 13,232;13,598               | 2,08     |
| Humulen  | 20,442                      | 1,26     |
| Azulene  | 20,825;20,905;21,454;30,890 | 12,63    |
| 1-(4-Hydroxypentyl)-3-methylcyclopent-2-ene                            | 21,174                      | 2,65     |
| Naphthalene, 2,6-dimethyl-   | 21,351                      | 1,57     |
| 2-Methyl-3-(3-methyl-but-2-enyl)-2-(4-methyl-pent-3-enyl)-oxetane      | 21,792                      | 2,85     |
| 1H-Indole, 2,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-2-methylene-                    | 21,952                      | 2,45     |
| Alpha,-selinene  | 22,090;38,866               | 4,40     |
| .beta.-Selinene  | 22,313                      | 5,91     |
| .beta.-Humulene  | 22,868                      | 2,00     |
| 7-Pentadecen-5-yne   | 23,331                      | 2,31     |
| Naphthalene  | 23,491                      | 1,77     |
| Alpha.-Cedrane   | 23,634                      | 1,71     |
| Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-  | 23,995                      | 1,53     |
| 1,5-Cycloundecadiene, 8,8-dimethyl -9-methylene-                       | 24,230                      | 1,03     |
| Benzothiazole, 2-(methylthio)-   | 25,666                      | 0,95     |
| 1,3,6,10-Cyclotetradecatetraene, 3,7,11-trimethyl-                     | 30,323;30,489               | 2,04     |
| 3-Methyl-1-penten-4-yn-3-ol  | 31,113                      | 2,77     |
| Solanesol  | 31,325                      | 2,88     |
| 5-Cyclodecadiene, 1,5-dimethyl-8-(1-methylet hylidene)-,               | 32,343                      | 3,88     |
| 1,15-Hexadecadien-8-yne  | 32,704                      | 1,53     |
| Cycloheptane, 4-methylene-1-methyl-2-(2-methyl-1-propen-1-yl)-1-vinyl- | 32,921;39,410               | 2,16     |
| Hexadecanoic acid  | 33,614;33,699               | 5,90     |
| Octadecanoic acid  | 38,517                      | 0,71     |
| 1-methyl-2-(3-methyl-2-buten-1-yl) -1-(4-methyl-3-penten-1-yl)oxetane  | 39,021                      | 1,20     |
| Agatholic Acid   | 45,366                      | 1,43     |
| 2,6,10,14,18,22-Tetracosahexaene                                       | 45,464                      | 0,89     |

**Çizelge 9.** ÖTL-Su karışımının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün GC-MS sonuçları.

| Bileşik Adı   | Alınma zamanı (dk)   | Alan (%) |
|---|----------------------|----------|
| Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-                        | 8,145;10,440;12,047  | 17,94    |
| Benzene, 1,3,5-trimethyl-   | 8,340                | 0,66     |
| Bicyclo[4,2,0,]octane, 6,7-dimethyl                               | 9,192                | 0,73     |
| Bicyclopentylidene  | 10,033               | 1,68     |
| (-)-.beta.-Pinene   | 10,600               | 0,84     |
| (1R)-(+)-trans-isolimonene  | 10,668               | 0,74     |
| Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-                              | 11,767               | 0,46     |
| Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-                            | 12,122               | 1,66     |
| Phenol, 2-methoxy-  | 12,219               | 1,81     |
| Benzene, 1-methyl-4-(1-methylpropyl)-                             | 12,677               | 0,33     |
| 2,4,6-Octatriene, 2,6-dimethyl-                                   | 13,266               | 1,25     |
| Alloocimene   | 13,632               | 0,76     |
| Benzene, (1-methyl-2-cyclopropen-1-yl)-                           | 13,844               | 0,75     |
| Benzene, 1-butynyl-   | 14,016               | 0,68     |
| Benzene, 2-ethenyl-1,3,5-trimethyl-                               | 14,725               | 0,48     |
| Phenol, 4-ethyl-  | 14,828               | 0,43     |
| Phenol, 2-methoxy-4-methyl-                                       | 15,246               | 1,51     |
| 4-vinylphenol   | 16,396               | 0,30     |
| Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-  | 17,655               | 1,86     |
| Naphthalene, 1-methyl-  | 17,964               | 0,77     |
| 2-Methoxy-4-vinylphenol   | 18,679               | 1,36     |
| Phenol, 2,6-dimethoxy-  | 19,789               | 2,05     |
| Naphthalene, 2-ethyl  | 20,030               | 0,71     |
| 1,2,3-Trimethylindene   | 20,133               | 1,20     |
| .beta.-Selinene   | 20,304               | 0,72     |
| Azulene   | 20,482;22,730;23,543 | 5,93     |
| 1,15-Hexadecadien-8-yne   | 20,779;21,506        | 2,61     |
| Widdrene  | 20,876               | 1,28     |
| 1-Cycloheptene, 1,4-dimethyl-3-(2-methyl-1-propene-1-yl)-4-vinyl- | 20,957               | 1,83     |
| Gamma.-Gurjunene  | 21,220               | 2,40     |
| Naphthalene, 2,7-dimethyl-  | 21,414               | 1,32     |
| 1,5,9-Decatriene, 2,3,5,8-tetramethyl-                            | 21,838               | 1,75     |
| .beta.-Humulene   | 22,152               | 2,14     |
| Cyclododecane   | 22,215               | 2,09     |
| Acoradien   | 22,381               | 3,13     |
| İtallicene  | 22,616               | 1,12     |
| Widdrene  | 22,919               | 1,17     |
| 1H-3a,7-Methanoazulene, octahydro-3,6,8,8-tetramethyl-            | 23,383               | 1,42     |
| Cedrane   | 23,680               | 0,96     |
| Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-                                     | 24,064               | 1,57     |



**Çizelge 9.** (Devam Ediyor) ÖTL- Su kamışının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün GC-MS sonuçları.

|  |   |      |
|--|---|------|
| 1,5-Cycloundecadiene, 9-(1-methylethylidene)-  | 24,281  | 0,86 |
| Levomenol  | 24,687  | 0,16 |
| Benzothiazole, 2-(methylthio)-   | 25,757  | 2,02 |
| Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-  | 25,837  | 0,71 |
| Heptadecane  | 27,783  | 0,41 |
| Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-  | 28,058  | 0,54 |
| Hexadecane   | 29,940  | 0,51 |
| Cycloheptane, 4-methylene-1-methyl-2-(2-methyl-1-propen-1-yl)-1-vinyl-               | 30,13;30,375;30,941;<br>33,671;39,301;<br>39,467;45,418 | 7,11 |
| Widdrene   | 30,535  | 0,67 |
| 1-methyl-2-(3-methyl-2-buten-1-yl)-1-(4-methyl-3-penten-1-yl)oxetane                 | 31,159;31,371   | 2,82 |
| 1-hydroxymethyl-2,2,6-trimethyl-3-(3-methyl-2-buten-1-yl)-6-cyclohexene              | 31,828  | 1,13 |
| Germacrene B   | 32,400  | 1,47 |
| Octadecanoic acid  | 37,476  | 2,74 |
| 4-Isopropenyl-4,7-dimethyl-1-oxaspiro[2,5]octane                                     | 38,574  | 0,69 |
| Alpha.-(p-chlorobenzoyl)-p-chloroacetophenone  | 38,924  | 1,08 |
| 2,2,4-Trimethyl-3-(3,8,12,16-tetramethyl-heptadeca-3,7,11,15-tetraenyl)-cyclohexanol | 39,072  | 1,00 |
| Agatholic acid   | 45,510  | 0,75 |
| 3-Ethylidenecholestane   | 45,853;50,808   | 0,89 |

**Çizelge 10.** ÖTL-Yonca saplarının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün GC-MS sonuçları.

| Bileşik Adı                                       | Alıkonma zamanı (dk) | Alan (%) |
|---|----------------------|----------|
| p-Xylene  | 5,782                | 0,50     |
| trans-.delta.-5,8-Iridadiene                      | 7,762                | 0,79     |
| l-Limonene  | 8,122;10,463         | 27,24    |
| 1,5-Heptadiene, 2,3,6-trimethyl-                  | 9,444                | 0,87     |
| Cyclohexane, 1-methylene-4-(1-methylethenyl)-     | 10,531               | 1,13     |
| 2(3)-Propyltricyclo[2,2,1,0(2,6)]heptane          | 10,606               | 0,56     |
| Benzene, methyl(1-methylethenyl)-                 | 12,076               | 0,81     |
| o-Methoxyphenol                                   | 12,179               | 0,96     |
| Bicyclo[3,1,1]hept-3-en-2-one, 4,6,6-trimethyl-   | 18,639               | 0,95     |
| Cyclohexane, 1,2-dimethyl-3,5-bis(methylethenyl)- | 19,051               | 0,56     |

**Çizelge 10.** (Devam Ediyor) ÖTL-Yonca saplarının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün GC-MS sonuçları.

|  |                      |      |
|--|----------------------|------|
| Alpha.-Longipinene   | 20,796               | 1,06 |
| Alpha.-Patchoulene   | 20,877               | 1,67 |
| 2,3-Diazabicyclo[2,2,1]hept-2-ene,4-methyl-1-(pent-4-en-1-yl)-         | 21,140               | 1,90 |
| Germacrene B   | 21,420               | 3,44 |
| 1,5,9-Decatriene, 2,3,5,8-tetramethyl-                                 | 21,752               | 1,61 |
| Quinoline, 1,2-dihydro-2,2,4-trimethyl                                 | 21,924               | 1,80 |
| cis-.gamma.-bisabolene   | 22,055               | 2,22 |
| Gamma.-curcumene   | 22,278               | 4,39 |
| .alpha.-Farnesene  | 22,410               | 1,05 |
| Widdrene   | 22,645               | 0,89 |
| trans-8-Ethyl-bicyclo[4,3,0]non-3-ene                                  | 23,291               | 1,71 |
| trans-Caryophyllene  | 23,463               | 1,37 |
| Azulene  | 23,594               | 1,30 |
| Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-  | 23,961               | 1,13 |
| Widdrene   | 24,195               | 1,12 |
| Benzothiazole, 2-(methylthio)-   | 25,649               | 1,42 |
| Octadecane   | 29,871               | 0,66 |
| 1-ispropenyl-4-methyl-1-(2-methyl-1-propenyl)cyclohexane               | 30,301               | 0,57 |
| .alpha.-selinene   | 30,461               | 0,80 |
| 1-Ethynylcyclopentanol   | 30,856               | 0,86 |
| 3-Octyne, 2,2,7-trimethyl-   | 31,079               | 1,76 |
| Solanesol  | 31,285               | 1,60 |
| Cycloheptane, 4-methylene-1-methyl-2-(2-methyl-1-propen-1-yl)-1-vinyl- | 31,743;45,338        | 2,21 |
| .gamma.-Elemene  | 32,309               | 3,36 |
| Methyl palmitate   | 32,458               | 0,87 |
| 1,15-Hexadecadien-8-yne  | 32,664               | 1,75 |
| 1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene                                | 32,881               | 1,47 |
| Hexadecanoic acid  | 33,579               | 7,12 |
| Octadecanoic acid, methyl ester  | 36,194               | 0,67 |
| Octadecanoic acid  | 37,184               | 3,30 |
| bicyclogermacrene  | 38,483               | 0,55 |
| 1-methyl-2-(3-methyl-2-buten-1-yl)-1-(4-methyl-3-penten-1-yl)oxetane   | 38,832;38,981;45,430 | 4,41 |
| 4-Isopropenyl-4,7-dimethyl-1-oxaspiro[2,5]octane                       | 39,181               | 0,96 |
| Cembrene   | 39,370               | 1,20 |
| Phenol, 2-(2-benzoxazolyl)-  | 40,171               | 0,94 |
| Tetratriacontane, 1-bromo-   | 50,728               | 1,96 |
| 3,7,11-trimethyl dodeca-2,6,10-trien-1-ol                              | 50,997               | 1,50 |

**Çizelge 11.** PVC-Yonca saplarının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün GC-MS sonuçları.

| Bileşik Adı                              | Alıkonma zamanı (dk) | Alan (%) |
|--|----------------------|----------|
| 1,3,5-Cycloheptatriene                   | 3,688                | 0,65     |
| Acetic acid                              | 4,626                | 0,84     |
| Benzene, ethyl-                          | 5,604                | 1,55     |
| p-Xylene                                 | 5,799                | 1,21     |
| Benzene, 1,3-dimethyl-                   | 6,394                | 2,76     |
| Benzene, 2-propenyl-                     | 7,847                | 0,39     |
| Benzene, propyl-                         | 8,048;10,708         | 2,09     |
| Benzene,1-ethyl-2-methyl-                | 8,282;8,317;8,797    | 3,95     |
| Benzene, 1,2,3-trimethyl-                | 9,198                | 0,86     |
| Decane                                   | 9,358                | 0,55     |
| Benzene, cyclopropyl-                    | 10,422               | 2,36     |
| Benzene, butyl-                          | 11,046               | 1,53     |
| Benzene,1-methyl-2-propyl-               | 11,366               | 0,85     |
| Indan, 1-methyl-                         | 11,939               | 1,18     |
| Undecane                                 | 12,322               | 0,46     |
| 1H-Indene,2,3-dihydro-5-methyl-          | 13,484               | 1,25     |
| Benzene,2-ethenyl-1,4-dimethyl-          | 13,804               | 2,81     |
| 2-Methylindene                           | 13,976               | 0,76     |
| Benzene, pentyl-                         | 14,027               | 1,31     |
| Naphthalene,1,2,3,4-tetrahydro-          | 14,142               | 0,91     |
| Naphthalene, 1,2-dihydro-                | 14,216               | 0,85     |
| Benzene,1-methyl-4-(2-methylpropyl)-     | 14,313               | 1,05     |
| Naphthalene                              | 14,811;36,778        | 6,75     |
| 1-Dodecene                               | 14,994               | 0,41     |
| 3-Phenyl-3-pentene                       | 15,057               | 0,82     |
| Benzene, (3-methyl-2-butenyl)-           | 15,194               | 1,60     |
| 2-Ethyl-2,3-dihydro-1H-indene            | 16,236               | 1,08     |
| 1H-Indene, 2,3-dihydro-4,7-dimethyl-     | 16,654               | 0,24     |
| Benzene                                  | 16,922               | 1,10     |
| Naphthalene, 1,2-dihydro-4-methyl-       | 17,220               | 0,97     |
| 1H-Indene, 2,3-dihydro-4,7-dimethyl-     | 17,540               | 0,67     |
| Tetracyclopropylidene                    | 17,786               | 0,54     |
| 2-Propyn-1-ol, 3-(4-methylphenyl)-       | 17,838               | 0,47     |
| Naphthalene, 2-methyl-                   | 17,912               | 3,30     |
| Naphthalene, 1-methyl-                   | 17,998;18,364        | 3,91     |
| Naphthalene, 5-ethyl-1,2,3,4-tetrahydro- | 18,576               | 0,34     |
| 1-Methyl-2-n-hexylbenzene                | 19,846               | 0,46     |
| 1,1'-Biphenyl                            | 20,195               | 1,00     |
| Naphthalene, 2-ethyl-                    | 20,533               | 1,22     |
| 1,1'-Biphenyl, 2-methyl-                 | 20,682;25,580        | 2,41     |
| Naphthalene, 2,3-dimethyl-               | 21,191               | 1,03     |
| Naphthalene, 2,6-dimethyl-               | 21,265               | 1,17     |
| Naphthalene, 1,4-dimethyl-               | 21,700               | 0,62     |

**Çizelge 11.** (Devam Ediyor) PVC-Yonca saplarının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün GC-MS sonuçları.

|                                      |                       |      |
|--------------------------------------|-----------------------|------|
| Naphthalene, 1,7-dimethyl-           | 21,758;22,078         | 1,56 |
| Naphthalene, 2-ethenyl-              | 22,816                | 0,95 |
| Naphthalene, 1-propyl-               | 22,908                | 0,74 |
| Pentadecane                          | 23,102                | 0,84 |
| Fluorene                             | 25,174                | 1,25 |
| Naphthalene, 1-(2-propenyl)-         | 25,454                | 0,75 |
| 9H-Fluorene, 9-methyl-               | 25,648                | 0,43 |
| Tetradecane                          | 27,691                | 0,66 |
| 9H-Fluorene, 2-methyl-               | 27,806; 27,932;28,155 | 3,08 |
| 1-phenylethynylcyclohex-1-ene        | 28,979                | 0,45 |
| Phenanthrene                         | 29,551                | 1,81 |
| 5,6,7-trichloro-1,2,3-benzotriazin-  | 29,677                | 0,50 |
| Anthracene                           | 29,808                | 0,66 |
| Phenanthrene, 9,10-dihydro-1-methyl- | 29,951;31,903         | 1,46 |
| Anthracene, 1-methyl-                | 32,383                | 0,42 |
| n-Hexadecanoic acid                  | 33,316                | 4,80 |
| 9,10-Bis(bromomethyl)anthracene      | 33,396                | 0,67 |
| Octadecane, 1-chloro-                | 35,382                | 0,50 |
| methyl ester                         | 36,143                | 0,53 |
| 9-Octadecenoic acid                  | 36,680                | 0,91 |
| Octadecanoic acid                    | 37,012                | 6,37 |
| Butyl ester                          | 37,190;40,560         | 3,21 |
| Pyrene, 1,3-dimethyl-                | 40,245                | 0,22 |
| Diocetyl ester                       | 40,772                | 2,85 |

**Çizelge 12.** PVC- Su kamışının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün GC-MS sonuçları.

| Bileşik Adı                               | Alınma zamanı (dk) | Alan (%) |
|---|--------------------|----------|
| Hexadecanoic acid                         | 33,276             | 17,79    |
| Octadecane, 1-chloro-                     | 35,382             | 2,72     |
| Octadecanoic acid, methyl ester           | 36,143             | 3,51     |
| 4-pentadien                               | 36,778             | 10,37    |
| Octadecanoic acid                         | 36,949             | 21,21    |
| Butyl stearate                            | 37,184             | 9,38     |
| Octadecanoic acid, butyl ester            | 40,554             | 23,14    |
| Hexanedioic acid, bis(2-ethylhexyl) ester | 40,760             | 11,89    |

**Çizelge 13.** PVC-Kestane kabuklarının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün GC-MS sonuçları.

| Bileşik Adı                                   | Alıkonma zamanı (dk) | Alan (%) |
|---|----------------------|----------|
| Toluene                                       | 3,665                | 2,81     |
| 2-Cyclopenten-1-one                           | 5,072                | 1,37     |
| Benzene, ethyl-                               | 5,599                | 1,85     |
| p-Xylene                                      | 5,799;6,394          | 4,31     |
| Styrene                                       | 6,348;6,394          | 1,37     |
| 2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-                | 6,840                | 0,63     |
| Benzene, propyl-                              | 8,048                | 0,93     |
| Benzene, 1-ethyl-2-methyl-                    | 8,282;8,803          | 2,01     |
| Benzene, 1,2,3-trimethyl-                     | 9,204                | 1,01     |
| Phenol  | 9,301                | 6,49     |
| Benzene, cyclopropyl-                         | 10,428               | 0,45     |
| Indene  | 10,708               | 2,97     |
| Benzene, butyl-                               | 11,063               | 2,91     |
| Phenol, 2-methyl-                             | 11,372               | 5,51     |
| 1-methyl-2-phenylcyclopropane                 | 11,927               | 1,09     |
| Phenol, 4-methyl-                             | 12,093               | 4,80     |
| Phenol, 3-methyl-                             | 12,168               | 3,42     |
| 3-Acetoxypyridine                             | 13,117               | 1,36     |
| 2-Methyl indene                               | 13,804;13,976        | 5,29     |
| Azulene                                       | 14,039               | 2,49     |
| Phenol, 2,6-dimethyl-                         | 14,136               | 4,60     |
| Benzene, (1-methylbutyl)-                     | 14,319               | 2,10     |
| Naphthalene                                   | 14,811               | 6,08     |
| Phenol, 2,4-dimethyl-                         | 14,971               | 2,23     |
| Phenol, 2-methoxy-4-methyl-                   | 15,183               | 2,23     |
| Phenol, 2,3-dimethyl-                         | 15,521               | 1,25     |
| Isopropyl-phenyl-acetylene                    | 16,785               | 1,54     |
| Naphthalene, 1,2-dihydro-3-methyl-            | 16,940               | 2,09     |
| Naphthalene, 2,7-bis(1,1-dimethylethyl)-      | 17,146               | 2,68     |
| Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-                    | 17,581               | 2,73     |
| Naphthalene, 2-methyl-                        | 17,907;18,359        | 4,28     |
| Indolizine                                    | 18,147               | 0,97     |
| Phenol, 2,6-dimethoxy-                        | 19,606               | 1,87     |
| Benzene, heptyl-                              | 19,703               | 0,94     |
| Naphthalene, 2-ethyl-                         | 20,522               | 0,49     |
| Phenol, 2-methoxy-5-(1-propenyl)-             | 22,061               | 2,60     |
| Pentadecane                                   | 23,119               | 1,07     |
| 2,3,5-Trimethoxy toluene                      | 23,943               | 1,02     |
| Benzene, (1-methyldecyl)-                     | 27,932               | 1,47     |
| Pentadecane                                   | 31,920               | 1,20     |
| 1-Benzoyl-6-methyl-1-azaspiro[3,5]nonan-2-one | 36,177               | 1,10     |
| 2-Buten-1-ol, 1-phenyl-                       | 36,514               | 1,02     |
| diisooctyl ester                              | 43,112               | 1,36     |

**Çizelge 14.** PVC-Nar posasının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün GC-MS sonuçları.

| Bileşik Adı                              | Alınma zamanı (dk) | Alan (%) |
|--|--------------------|----------|
| Toluene                                  | 3,653              | 0,66     |
| Hexanal                                  | 4,128              | 0,11     |
| Cyclopentanone                           | 4,157              | 0,07     |
| 2-Furancarboxaldehyde                    | 5,061              | 2,30     |
| Benzene, ethyl-                          | 5,587              | 0,37     |
| Benzene, 1,3-dimethyl-                   | 5,782              | 0,62     |
| 2,3-Butanedione                          | 5,931              | 1,13     |
| Styrene                                  | 6,331              | 0,38     |
| Xylene                                   | 6,377              | 0,47     |
| 2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-           | 6,829              | 0,48     |
| Cyclobutene, 1,2,3,4-tetramethyl-        | 6,989              | 0,02     |
| Benzene, propyl-                         | 8,031              | 0,45     |
| 2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-         | 8,471              | 0,28     |
| 2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-           | 8,506              | 0,91     |
| Phenol                                   | 9,347;9,404        | 1,50     |
| Methyl heptanoate                        | 10,165             | 0,58     |
| 2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl- | 10,531             | 2,00     |
| Indene                                   | 10,686             | 0,85     |
| Benzene, butyl-                          | 11,046             | 1,97     |
| Phenol, 2-methyl-                        | 11,395             | 1,45     |
| Phenol, 4-methyl-                        | 12,088             | 1,09     |
| Phenol, 2-methoxy-                       | 12,185             | 5,63     |
| Methyl octanoate                         | 13,123             | 1,05     |
| Benzene, 1-butynyl-                      | 13,787             | 0,58     |
| Benzene, pentyl-                         | 14,022             | 0,67     |
| Phenol, 2,4-dimethyl-                    | 14,130             | 1,18     |
| Benzene, (1-methylbutyl)-                | 14,308             | 0,95     |
| Phenol, 3-ethyl-                         | 14,743;14,794      | 1,51     |
| Phenol, 2-methoxy-4-methyl-              | 14,989;15,200      | 5,16     |
| Octanoic acid                            | 15,52;36,984       | 1,97     |
| 2,4-Dimethoxytoluene                     | 16,459             | 0,36     |
| 2,6-dimethyl-2,4,6-octatriene            | 16,642             | 0,73     |
| Benzene, hexyl-                          | 16,923             | 0,86     |
| Naphthalene, 2,7-bis(1,1-dimethylethyl)- | 17,140             | 2,22     |
| Benzeneethanol, 2-methoxy-               | 17,592             | 5,39     |
| 1-Tridecene                              | 17,787             | 0,48     |
| Naphthalene, 2-methyl-                   | 17,895             | 0,63     |
| 2-Methoxy-4-vinylphenol                  | 18,571             | 1,73     |
| Phenol, 2,6-dimethoxy-                   | 19,623             | 4,31     |
| Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)-        | 19,692             | 1,41     |
| Phenol, 2-methoxy-4-propyl-              | 19,927             | 0,84     |
| Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-        | 21,002             | 1,06     |

**Çizelge 14.** (Devam Ediyor) PVC-Nar posasının pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünün GC-MS sonuçları.

|  |                      |      |
|--|----------------------|------|
| 2-(2-Naphthyl)-1-propene                       | 22,055               | 6,24 |
| Pentadecane                                    | 23,114               | 0,81 |
| Methyl laurate                                 | 23,738               | 0,43 |
| 2,3,5-Trimethoxytoluene                        | 23,955               | 2,77 |
| 4-hydroxy-3-methoxy- methyl ester              | 24,167               | 0,79 |
| 1,4-Dihydrophenanthrene                        | 24,905               | 0,71 |
| Dodecanoic acid                                | 25,071               | 0,71 |
| Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-          | 25,734;26,845;27,932 | 3,05 |
| Benzaldehyde                                   | 25,878               | 0,79 |
| Cyclopentene                                   | 27,159               | 0,32 |
| Heptadecane                                    | 27,697;35,805        | 1,89 |
| Benzene, (1-methyl-1-propylpentyl)             | 27,760               | 0,36 |
| Cyclopentane, 1-butyl-2-propyl-                | 28,595               | 0,33 |
| Methyl 8-phenyloctanoate                       | 30,009               | 0,52 |
| Valerenol                                      | 31,119               | 0,50 |
| Pentadecane                                    | 31,914               | 0,93 |
| Hexadecanoic acid, methyl ester                | 32,395               | 1,23 |
| Hexadecanoic acid                              | 33,368               | 3,55 |
| 9-Octadecenoic acid                            | 35,679;36,669        | 3,69 |
| Methyl stearate                                | 36,166               | 2,41 |
| 2,3-Dibromobicyclo oct-3-ene                   | 36,314               | 0,50 |
| Nonanoic acid, 9-(o-propylphenyl)-             | 36,538;36,801        | 4,91 |
| Benzene, 1-(bromomethyl)-4-(1-methylethyl)-    | 37,367               | 0,35 |
| 1,2-Ethandiol, 1,1,2,2-tetraphenyl-            | 37,499               | 2,39 |
| Methyl 9-(o-propylphenyl)nonanoate             | 37,974               | 0,37 |
| Eicosanoic acid, methyl ester                  | 39,605               | 0,33 |
| 1,2-Benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester | 43,112               | 0,70 |
| 1,1-Diphenyl-1-methoxyethane                   | 50,356               | 0,41 |

## ÖZ GEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Ümran İrem TEMİZ  
Doğum Yeri ve Tarihi : İSTANBUL 28.06.1993



### Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi  
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

Bilimsel Faaliyetleri : Pehlivan, E., & Temiz, Ü.İ. (2019). Investigation of co-pyrolysis of clover and polyvinyl chlorid with thermogravimetric analysis. 2. *International Eurasian Conference Biological and Chemical Sciences*, Haziran, Ankara, 1695-1702.

Pehlivan, E., & Temiz, Ü.İ. (2019). Investigation of co-pyrolysis of chestnut shell and waste tire with thermogravimetric analysis. *4th International Conference on Viable Energy Trends*, Nisan, İstanbul, 96-107.

### İş Deneyimi

Stajlar : Biota Laboratuvarları / İşletme Stajeri / Temmuz 2016  
Şen CAM A.Ş. / Ar-Ge Stajeri / Haziran 2015

Projeler: Membran Biyoreaktör Sisteminde Simüle Evsel Atık Suyu ve Simüle Tekstil Atık Suyu Arıtım Çalışması

### İletişim

Adres : Üsküdar/İSTANBUL  
E-Posta Adresi : umraniremtemiz@gmail.com

**Tarih:16/01/2020**