

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ALÇAK YOĞUNLUK POLİETİLEN PLASTİK ATIKLAR İLE
ÖNİŞLEMLİ LİNYİTLERİN EŞ-PIROLİZİ**

Sezen KILIÇKALKAN

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2012**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ALÇAK YOĞUNLUK POLİETİLEN PLASTİK ATIKLAR İLE ÖNİŞLEMLİ LİNYİTLERİN EŞ-PIROLİZİ

Sezen KILIÇKALKAN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Taner TOĞRUL

Plastik atıklar çevre kirliliğinde önemli yere sahiptir. Başta ambalaj sektörü olmak üzere birçok sektörde yaygın kullanımı, plastiklerin üretimini ve kullanım sonrası atık oluşumunu artırmaktadır. Plastikler kimyasal yapıları itibariyle tabiat şartlarında çok zor bozunduklarından atıldıkları çevrede kirliliklere sebep olmaktadır. Diğer taraftan, petrokimya tesislerinde plastik üretiminde kullanılan maddelerin petrole dayalı olması ve dünya petrol rezervinin de sınırlı olması, atık plastiklerin geri kazandırılmasını hammadde kaynaklarının etkin kullanımı yönünden zorunlu kılmaktadır. Ayrıca, plastik atıklar gibi linyitlerin de enerji kaynağı olarak günümüzde yeterince değerlendirilememesi bu enerji kaynaklarının önemini artırmıştır. Plastik atıkların ve linyitlerin eş-piroliz ile değerli ürünlere dönüştürülmesi son yıllarda bu kaynakların değerlendirilmesine ışık tutacak niteliktedir.

Bu tez kapsamında, AYPE (Alçak Yoğunluk Polietilen) plastik atıkları ile Beypazarı ve Edirne Uzunköprü linyitlerinin 410-450 °C sıcaklık aralığında, azot atmosferinde, eş-pirolizi araştırılmıştır. Linyitler mikrodalga ve HCl asit ile önışleme tabi tutularak kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda, 40 cm uzunluğunda ve 4,2 cm iç çapında pyrex cam reaktör kullanılmıştır. Ürüne göre yarı kesikli işletilen sistemden elde edilen sıvı ve katı kalıntı miktarları tartılarak belirlenmiş, gaz ürün miktarı ise farktan bulunmuştur. Ayrıca, sıvı ve gaz ürün yüzdeleri toplam dönüşüm olarak tanımlanmıştır. Piroliz sonucu oluşan sıvı, gaz ve katı kalıntının, sıcaklık, linyit cinsi, önışlem ve linyit/AYPE oranı ile değişimi incelenmiştir. Deneylerden elde edilen sıvı ürünler GC-MS cihazında analiz edilmiştir.

Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre, AYPE ısıl bozundurulmasında en yüksek sıvı oluşumu 425 °C ile 450 °C sıcaklık aralığında elde edilmiştir. En yüksek toplam dönüşümü, %83 oranında AYPE içeren, HCl ile önışlemlili Beypazarı Linyitinin 450 °C'deki eş-pirolizinden elde edilmiştir. Mikrodalga önışlemlili ve HCl ile yıkanmış Beypazarı Linyiti:AYPE karışımlarının %83 AYPE oranı için ürün verimlerinin sıcaklıkla değişiminin sonuçları incelendiğinde her iki koşulda da sıcaklık arttıkça toplam dönüşümün ve sıvı veriminin arttığı gözlenmiştir. Katı ürün miktarı ise sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Mikrodalga önışlemlili Beypazarı Linyiti+AYPE karışımlarının %83 AYPE oranı için ürün verimlerinin sıcaklıkla değişimini incelediğimizde en yüksek sıvı veriminin toplam dönüşümün elde edildiği 450 °C' de, elde edilen verimler sırasıyla sıvı ürün verimi %72,530, sıvı ve gaz ürün toplamından oluşan toplam dönüşüm ise %85,448'dir. HCl ile yıkanmış Beypazarı Linyiti: AYPE karışımlarının %83 AYPE oranı için ürün verimlerinin sıcaklıkla değişimini incelediğimizde en yüksek sıvı veriminin ve toplam dönüşümün elde edildiği 450 °C' de, elde edilen verimler sırasıyla sıvı ürün verimi %72,400, toplam dönüşüm ise %88,226'dır.

Sonuç olarak, önışlem görmüş linyitler ile yapılan eş-pirolizlerde az da olsa sıvı veriminin arttığı gözlenmiştir. Eş-piroliz sıvı ürünlerinin GC-MS analizi sonucu tanımlanan ürünlerde Hekzen, 1-deken, dekan, undeken, 1-dodeken, 1-Trideken, 1-Tetradeken, 1-Pentadeken, pentadekan, 1-Hekzadeken, hekzadekan, oktadekan, haptadekan, nonadekan, eikosan, heneikosan gibi maddeler tespit edilmiştir.

Ekim 2012, 110 sayfa

Anahtar Kelimeler: Linyit, plastik atıklar, piroliz, AYPE, geri kazanım

ABSTRACT

Master Thesis

THE CO-PYROLYSIS OF PRETREATED LIGNITES WITH LOW DENSITY POLYETHYLENE PLASTIC WASTES

Sezen KILIÇKALKAN

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

Advisor: Prof. Dr. Taner TOĞRUL

Plastic wastes have an important place on environmental pollution. The widespread usage in the industry, most notably including the packaging sector, increases the production of plastics and the formation of waste after usage. As plastics chemical structures hardly destroyed in the place they are thrown out, they lead to environmental pollution. On the other hand in the petrochemical industry, the substances used in the manufacture of plastics being oil-based and the world's oil reserves being limited make it obligatory to regain the waste plastics in terms of effective use of raw material resources. In addition, today such as plastic waste not evaluating effectively the lignite as an energy source increased the importance of these energy sources. With the co-pyrolysis of plastic wastes and lignite conversion of valuable products in recent years has shed light on the evaluation of these resources.

In this thesis LDPE (Low Density Polyethylene) plastic wastes with Beypazari and Edirne Uzunkopru lignites between 410 - 450 °C temperature range under the nitrogen atmosphere, the co-pyrolysis were investigated. Lignites pretreated 1N HCl and microwave energy. In experimental studies, 40 cm long and 4,2 cm inside diameter Pyrex glass reactor is used. According to the product, the quantities of solid residue and liquid obtained by the semi batch reactor system were determined with weigh and the amount of gas product were determined from the difference. Also the percentage of liquid and gaseous products is defined as the total conversion. The changes of gas and solid residue, formed as a result of pyrolysis, with the temperature, lignite type, preprocessing and lignite/AYPE rate were investigated. Liquid products obtained from pyrolysis the experiments were analyzed with GC-MS.

According to the results of experimental studies, the highest liquid formation in AYPE thermal destruction were obtained between 425 °C and 450 °C temperature range. The highest total transformation obtained at 450 °C from the co-pyrolysis of pretreated by HCl and 83% AYPE with Beypazari lignite. Preprocessing microwave and Beypazari lignite washed with HCl: for the %83 AYPE of AYPE blends when examined the heat exchange products yields results, in both condition the higher temperature is the higher the total transformation, and fluid yields has been observed. If the temperature increases, the amount of solid product decreases. When we analysis product output by the change of temp for the microwave preprocessing lignite + AYPE mixture proportion, high rate of liquid output in 450°C in total transformation, the outputs in order are liquid product output %75,520 the total liquid and gas transformations are %85,448 in total. Beypazari lignite which is leached by HCl: when analysis the AYPE mixtures for %83 AYPE rate with the change of temp, the most liquid output and the total transformation which is acquired at 450 °C, the outputs, in order, are the liquid product output %72,400, the total rate %88,260.

As a result in the co-pyrolysis made with lignite treated preprocessing, was observed a rise even if just a bit. In the products identified as a result of GC-MS analyses of the co-pyrolysed liquids contains such substances as Hekzen, 1-Deken, Dekan, Undeken, 1-Dodeken, 1-Trideken, 1-Tetradeken, 1-Pentadeken, Pentadekan, 1-Hekzadeken, Hekzadekan, Oktadekan, Haptadekan, Nonadekan, Eikosan, Heneikosan.

October 2012, 110 page

Key Words: Lignite, plastic wastes, pyrolysis, AYPE, recycling

TEŞEKKÜR

‘Alçak Yoğunluk Polietilen Plastik Atıklar İle Önişlemlı Linyitlerin Eş-Pirolizi’ konulu yüksek lisans çalışmalarım boyunca desteğini ve yardımlarını hiç esirgemeyen, fikirleriyle beni yönlendiren değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Taner TOĞRUL’a (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı), bu tez çalışmasının yürütülmesinde deney sisteminin oluşturulmasında, hazırlanmasında yardımlarını benden esirgemeyen ve beni yönlendiren Prof. Dr. Ali KARADUMAN’a (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) ve Yrd. Doç. Dr. Emir H. ŞİMŞEK’e (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı) teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca tüm tez çalışmam süresince bana destek veren tüm ATEKLAB çalışanlarına, çalışma arkadaşlarıma, hayatımın her anında yanımda olan, maddi manevi her türlü fedakarlıkta bulunarak beni her zaman gönülden destekleyen sevgili babam Hüseyin KILIÇKALKAN’a, annem Sahre KILIÇKALKAN’a ve benden desteğini esirgemeyen halam Nevriye KAYA’ya sonsuz teşekkür ederim.

Sezen KILIÇKALKAN

Ankara, Ekim 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1 Kömür ve Oluşumu.....	5
2.2 Kömürlerin Sınıflandırılması.....	5
2.2.1 Linyit.....	9
2.2.2 Dünya linyit rezervleri dağılımı.....	10
2.2.3 Ülkemiz kömür rezervleri.....	12
2.2.4 Linyitlerin değerlendirilmesi	14
2.3 Linyitlere Uygulanan Ön İşlemler.....	15
2.4 Plastikler.....	15
2.5 Plastiklerin Sınıflandırılması.....	16
2.5.1 Termoplastikler	16
2.5.2 Termosetting plastikler.....	17
2.6 Polietilen.....	18
2.6.1 AYPE'nin özellikleri.....	20
2.6.2 AYPE'nin kullanım alanları.....	20
2.7 Plastik atık kaynakları	21
2.8 Plastik Atık Geri Kazanımı.....	25
2.8.1 Birincil geri kazanım	26
2.8.2 İkincil geri kazanım.....	26
2.8.3 Üçüncül geri kazanım.....	27
2.8.4 Dördüncül geri kazanım.....	27
2.9 Piroliz.....	28
2.9.1 Piroliz ürünleri.....	29

2.9.2 Pirolizi etkileyen faktörler.....	30
2.10 Eş-piroliz.....	31
2.11 Kaynak Araştırması.....	32
2.11.1 Linyitler veya kömürlerle yapılan çalışmalar.....	32
2.11.2 Plastiklerle yapılan çalışmalar.....	34
2.11.3 Plastik ve Kömür veya Linyit karışımlarıyla ilgili çalışmalar.....	37
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	42
3.1 Materyal.....	42
3.2 Yöntem.....	43
3.2.1 Linyitlere uygulanan ön işlemler.....	43
3.2.2 Yarı kesikli piroliz deney sistemi	44
3.2.3 Piroliz deneyleri.....	46
3.3 Analizler.....	48
3.3.1 Sıvı ürün analizleri.....	48
3.3.2 FT-IR Analizi.....	49
4. DENEY BULGULARI.....	50
4.1 Linyit:AYPE Oranlarının Gaz, Sıvı ve Katı Ürün Oluşumuna Etkisi.....	50
4.2 Sıvı Ürün Analizleri.....	72
4.3 Katı Ürün Analizleri.....	88
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	92
KAYNAKLAR.....	96
EKLER.....	103
EK 1 Mikrodalga ile önişlem görmüş Beypazarı Linyiti ve AYPE'nin 1/5 oranında karışımının 440 °C'deki pirolizi elde edilen sıvı ürünlerinin GC MS analiz sonuçları.....	104
EK 2 HCl ile önişlem görmüş Edirne Uzunköprü Linyiti ve AYPE'nin 1/3 oranındaki karışımının 440 °C'deki sıvı ürününün GC MS analiz sonuçları.....	105
EK 3 Mikrodalga ile önişlem görmüş Beypazarı Linyiti ile AYPE'nin 1/5 oranındaki karışımının 410 °C sıcaklıktaki pirolizinin sıvı ürününün GC MS analiz sonuçları.....	106

EK 4 HCl ile önişlem görmüş Edirne Uzunköprü Linyiti ile	
 AYPE'nin 1/5 oranındaki karışımının 410 °C' deki pirolizi	
 ile elde edilen sıvı ürününün GC MS analiz sonuçları.....	107
EK 5 HCl ile önişlem görmüş Beypazarı Linyiti'nin AYPE ile	
 1/5 oranındaki karışımının 410 °C sıcaklıktaki pirolizi	
 ile elde edilen sıvı ürününün GC MS analizi.....	108
EK 6 Mikrodalgada önişlem görmüş Edirne Uzunköprü Linyiti ile	
 AYPE'nin 1/5 oranındaki karışımının 425 °C'deki pirolizi ile	
 elde edilen sıvı ürününün GC MS analizi.....	109
ÖZGEÇMİŞ.....	110

KISALTMALAR DİZİNİ

ASTM	American Society for Testing and Materials
AYPE	Alçak Yoğunluk Polietilen
Beyp.	Beypazarı Linyiti
E.U	Edirne Uzunköprü Linyiti
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektrometresi
GC-MS	Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometresi
GPC	Gel Permeation Chromatography
HPTLC	High Performance Thin Layer Chromatography
Kgf	Kilogram force
LAYPE	Lineer Alçak Yoğunluk Polietilen
Ni	Nikel
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PE	Polietilen
PET	Polietilen Tereftalat
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PVC	Poli(vinilklorür)
PAGEV	Türk Plastik Sanayicileri Araştırma, Geliştirme ve Eğitim Vakfı
TGA	Thermogravimetric Analysis
UNEP IE	The United Nations Environment Programme's. Industry and Environment Centre
YYPE	Yüksek Yoğunluk Polietilen
ISO	International Standardization Organization

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 2009 yılı dünya linyit rezervlerinin ülkelere göre dağılımı	10
Şekil 2.2 2009 yılı dünya linyit üretiminin ülkelere göre dağılımı	11
Şekil 2.3 2009 yılı dünya linyit tüketim miktarı	11
Şekil 2.4 Yıllara göre Türkiye linyit üretim miktarları.....	13
Şekil 2.5 Türkiye’de sektörler bazında plastik kullanımı	21
Şekil 2.6 Dünya Plastik Tüketim Payları Öngörüsü	22
Şekil 2.7 Plastik Üretiminin Sektörlere Göre Dağılımı	23
Şekil 2.8 Sektörlere Göre Plastik Mamul Tüketimi	25
Şekil 3.1 Deney sistemi.....	45
Şekil 3.2 Yarı kesikli reaktör sistemi.....	45
Şekil 4.1 Önişlemsiz Beypazarı Linyiti: AYPE karışımlarının 450 °C’de pirolizlerinden elde edilen verimler.....	50
Şekil 4.2 Mikrodalga ile Önişlemlili Beypazarı Linyiti: AYPE karışımlarının 410 °C’de pirolizlerinden elde edilen verimler.....	51
Şekil 4.3 Mikrodalga ile Önişlemlili Beypazarı Linyiti: AYPE karışımlarının 425 °C’de pirolizlerinden elde edilen verimler	52
Şekil 4.4 Mikrodalga ile Önişlemlili Beypazarı Linyiti: AYPE karışımlarının 440 °C’de pirolizlerinden elde edilen verimler	53
Şekil 4.5 Mikrodalga ile Önişlemlili Beypazarı Linyiti: AYPE karışımlarının 450 °C’de pirolizlerinden elde edilen verimler.....	54
Şekil 4.6 HCl ile yıkanmış Beypazarı Linyiti: AYPE karışımlarının 410 °C’ de pirolizlerinden elde edilen verimler	55
Şekil 4.7 HCl ile yıkanmış Beypazarı Linyiti: AYPE karışımlarının 425 °C’de pirolizlerinden elde edilen verimler	56
Şekil 4.8 HCl ile yıkanmış Beypazarı Linyiti: AYPE karışımlarının 440 °C’de pirolizlerinden elde edilen verimler	57
Şekil 4.9 HCl ile yıkanmış Beypazarı Linyiti: AYPE karışımlarının 450 °C’de pirolizlerinden elde edilen verimler.....	57

Şekil 4.10 HCl ile yıkanmış Edirne Uzunköprü Linyiti: AYPE karışımlarının 410 °C’de pirolizlerinden elde edilen verimler	58
Şekil 4.11 HCl ile yıkanmış Edirne Uzunköprü Linyiti: AYPE karışımlarının 425 °C’de pirolizlerinden elde edilen verimler	59
Şekil 4.12 HCl ile yıkanmış Edirne Uzunköprü Linyiti: AYPE karışımlarının 440 °C’de pirolizlerinden elde edilen verimler	60
Şekil 4.13 HCl ile yıkanmış Edirne Uzunköprü Linyiti: AYPE karışımlarının 450 °C’de pirolizlerinden elde edilen verimler	61
Şekil 4.14 Mikrodalga Önişlemli Edirne Uzunköprü Linyiti: AYPE karışımlarının 410 °C’de pirolizlerinden elde edilen verimler.....	61
Şekil 4.15 Mikrodalga Önişlemli Edirne Uzunköprü Linyiti: AYPE karışımlarının 425 °C’de pirolizlerinden elde edilen verimler	62
Şekil 4.16 Mikrodalga Önişlemli Edirne Uzunköprü Linyiti: AYPE karışımlarının 440 °C’de pirolizlerinden elde edilen verimler	63
Şekil 4.17 Mikrodalga Önişlemli Edirne Uzunköprü Linyiti: AYPE karışımlarının 450 °C’de pirolizlerinden elde edilen verimler	64
Şekil 4.18 Mikrodalga önişlemli Beypazarı Linyiti+AYPE karışımlarının %83 AYPE oranı için ürün verimlerinin sıcaklıkla değişimi	65
Şekil 4.19 HCl ile yıkanmış Beypazarı Linyiti: AYPE karışımlarının %83 AYPE oranı için ürün verimlerinin sıcaklıkla değişimi	65
Şekil 4.20 HCl ile yıkanmış Edirne Uzunköprü Linyiti: AYPE karışımlarının %83 AYPE oranı için ürün verimlerinin sıcaklıkla değişimi.....	66
Şekil 4.21 Mikrodalga Önişlemli Edirne Uzunköprü Linyiti: AYPE karışımlarının %83 AYPE oranı için ürün verimlerinin sıcaklıkla değişimi	67
Şekil 4.22 450 °C için AYPE+önişlemli veya önişlemsiz kömür karışımlarının piroliz verimine etkisi	68
Şekil 4.23 450 °C’ de Önişlemli veya önişlemsiz Beypazarı Linyitlerinin farklı AYPE oranlarında eşpirolizi ile elde edilen sıvı verimleri.....	69
Şekil 4.24 450 °C’ de Edirne Uzunköprü Linyitinin farklı AYPE oranlarında eşpirolizi ile elde edilen sıvı verimleri	70

Şekil 4.25 450 °C’ de Linyitlerin farklı AYPE oranlarında eşpirolizi ile elde edilen sıvı verimleri.....	71
Şekil 4.26 AYPE’nin 450 °C sıcaklıktaki pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı	73
Şekil 4.27 Edirne Uzunköprü Linyiti’nin 450 °C sıcaklıktaki pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı	75
Şekil 4.28 HCl ile önışlem görmüş Beypazarı Linyiti’nin AYPE ile 450 °C sıcaklıktaki birlikte pirolizinden elde edilen sıvı fazın GC-MS kromatogramı.....	76
Şekil 4.29 HCl ile yıkanmış Edirne Uzunköprü Linyitinin AYPE ile 1/5 oranında karıştırılarak 450 °C sıcaklıkta birlikte pirolizinden elde edilen sıvı fazın GC-MS kromatogramı.....	79
Şekil 4.30 Mikrodalga önışlemlili Edirne Uzunköprü Linyiti ile AYPE’nin 1/5 oranında karıştırılarak 450 °C sıcaklıkta birlikte pirolizinden elde edilen sıvı fazın GC-MS kromatogramı.....	82
Şekil 4.31 Kütlece 1/5 oranında karıştırılmış Beypazarı Linyiti ve AYPE’nin 450 °C sıcaklıkta pirolizinden elde edilen sıvı fazın GC-MS kromatogramı.....	85
Şekil 4.32 Orijinal AYPE’nin FTIR analizi.....	89
Şekil 4.33 Linyit, Linyit+AYPE’nin 1/5 oranında karıştırılmasıyla yapılan farklı sıcaklıklardaki birlikte pirolizlerinden elde edilen katı kalıntıların FTIR sonuçları.....	90

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Uluslararası genel kömür sınıflandırılması	6
Çizelge 2.2 Çeşitli ranklarda (kömürleşme derecelerinde) kömür özellikleri.....	7
Çizelge 2.3 Genel sınıflandırmada yer alan kömürlerin tanıtıcı özellikleri	8
Çizelge 2.4 Amerikan Standardı Kömür Sınıflaması	9
Çizelge 2.5 2009 yılı sonu itibariyle linyit rezervleri	12
Çizelge 2.6 Türkiye'de Linyit Rezervlerinin Bölgesel Dağılımı ve Ortalama Kimyasal Özellikleri.....	14
Çizelge 2.7 Bazı termoplastik ve termosetting polimerler ve monomerleri.....	18
Çizelge 2.8 Plastik Hammadde Yerli Üretimi.....	24
Çizelge 2.9 Türkiye’de Plastik Tüketimi.....	24
Çizelge 2.10 Piroliz olayında termik olarak madde parçalanmasının sıcaklıkla değişimleri.....	30
Çizelge 2.11 Bazı hidrokarbonlar için görünür sıcaklıklar	31
Çizelge 3.1 Linyit numunelerinin kısa analiz sonuçları	42
Çizelge 3.2 Linyit numunelerinin elementel analiz sonuçları	42
Çizelge 3.3 AYPE’nin özellikleri.....	43
Çizelge 4.1 AYPE’nin 450 °C sıcaklıktaki pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizinden tanımlanan sıvı ürün bileşenleri.....	74
Çizelge 4.2 Edirne Uzunköprü Linyiti’nin 450 °C sıcaklıktaki pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizinden tanımlanan sıvı ürün bileşenleri.....	75
Çizelge 4.3 HCl ile yıkanmış Beypazarı Linyiti ve AYPE’nin 1/5 oranında karıştırılarak yapılan birlikte pirolizinin sıvı ürün GC-MS analizinden tanımlanan sıvı ürün bileşenleri.....	77
Çizelge 4.4 HCl ile yıkanmış Edirne Uzunköprü Linyiti ile AYPE’nin 1/5 oranında karıştırılarak yapılan birlikte pirolizinin sıvı ürün GC-MS analizinden tanımlanan sıvı ürün bileşenleri.....	80
Çizelge 4.5 Mikrodalga önişlemlili Edirne Uzunköprü Linyiti ile AYPE’nin 1/5 oranında karıştırılarak yapılan birlikte pirolizinin sıvı ürün GC-MS analizinden tanımlanan sıvı ürün bileşenleri.....	83

Çizelge 4.6 Mikrodalga önişlemlı Beypazarı Linyiti ile AYPE'nin 1/5 oranında karıştırılarak yapılan birlikte pirolizinin sıvı ürün GC-MS analizinden tanımlanan sıvı ürün bileşenleri.....	86
--	----

1. GİRİŞ

Ülkemizde ve dünyada hızla artan nüfus ve şehirleşme; endüstriyel, teknolojik ve özellikle enerji ihtiyacındaki artışı da beraberinde getirmektedir. Enerji tüketimi hiç durmadan artmaktadır ve artmaya devam edecektir. Bir yandan enerjinin ve gerekli hammaddenin karşılanabilmesi öte yandan çevre sağlığının korunabilmesi dünyamızın karşı karşıya olduğu önemli bir sorundur. Küresel boyuttaki bu enerji sorununun çözümü tüm insanlık için büyük önem teşkil etmekte olup bundan sonraki kuşakların geleceğini de belirleyecektir.

Günümüzde enerji ihtiyacını karşılayan en önemli kaynak yenilenemeyen fosil yakıtlardır (Tamzok 2011a, Asante 1988). Konutlarda ve ısınma amacı ile kullanılan yakıtların ve enerji üretiminde kullanılan organik esaslı kimyasalların temel kaynakları olan petrol, kömür ve doğal gaz dünya teknolojik gelişiminde en önemli kaynaklardır (Atılğan 2000). Enerji tüketimi ülkelerin gelişmişlik düzeylerinin bir ölçütü olarak kabul görmektedir (Veziroğlu 2000). Petrol hem petrokimya endüstrisi girdisi olarak hem de üretimi, taşınması ve kullanımındaki kolaylıklar nedeniyle %44,3 ile en yüksek tüketime sahiptir. Dünya genelinde en fazla rezervi bulunan kömür ise enerji gereksiniminin ancak %30'unu karşılamaktadır.

Enerji sıkıntısının artması, ülkeleri alternatif enerji kaynağı arayışına yöneltmekte, katı atıklar gibi mevcut enerji kaynaklarını değerlendirme ve fosil yakıtlardan en iyi verimle yararlanılması konusunda teşvik etmektedir (Budinova 2006). Katı yakıtlar dünya enerji kaynaklarının %75 gibi önemli bir bölümü oluşturması sebebiyle bu konudaki teknolojik gelişmeler geleceğin en önemli konularından biridir. Günümüzde ise düşük kaliteli kömürler ve tarımsal yan ürünler genellikle yanma hammaddesi olarak kullanılmaktadır. Bu malzemeler alternatif kullanım prosesleri ile katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülerek daha etkin bir şekilde faydalanılabilmektedir (Larson 1999).

Türkiye, bugünkü koşullarda verimli doğal gaz kaynaklarına ve ekonomik petrol rezervlerine sahip değildir. Bu rezervlerin büyüklükleri sınırlı olup üretim ihtiyacını

karşılamamaktadır (Anonim 1998). Kullanım ömrü dikkate alındığında petrolün 30-40 yıl, doğal gazın 50-60 yıl, kömürün 200 yılın üzerinde yetebileceği tahmin edilmektedir (Taflan 2003, Tamzok 2011b). Bu da gösteriyor ki birincil enerji kaynakları içinde kömürün önemli bir yeri vardır.

Linyit, kahverengi kömür de denilen ve tamamına yakını Termik Santrallerde yakıt olarak kullanılan kömür sıralamasında en alt sırada yer alan bir kömür çeşididir. Linyit rezervi açısından zengin bir ülke olmamıza karşın yüksek değerli linyitlerimizin miktarı azken rutubet ve kül içeriği yüksek olan düşük ısı değerli linyitlerin toplam rezerv içindeki payı oldukça yüksektir (Akçura vd. 1977). Yüksek kalitede linyitler ev ısıtmasında ve endüstride kullanılmaktadır. Fakat iyi kalitedeki linyitlerin bir süre sonra artan ihtiyacı karşılayamayacağının anlaşılması üzerine, düşük kaliteli linyitlerin de farklı yönlerden değerlendirilme olanakları araştırılmaktadır (Çoban 1998). Bu amaçla, kömürlerin sınıflandırılmasıyla sıvı yakıt eldesi, yüksek verimle elektrik enerjisine dönüştürme çalışmaları ve kimyasal hammadde sektörü için de çalışmalar yapılmaktadır.

Öte yandan petrol ve türevlerinden üretilen polimerler, teknolojinin de gelişmesiyle hayatımızda oldukça geniş yer kaplamaktadır. Plastikler, kimyasal yapıları itibariyle çok zor bozunup, parçalanabildiklerinden atıldıkları yerlerden bozunmadan uzun yıllar kalabilmektedir. Başta ambalaj sektörü olmak üzere birçok sektörde yaygın kullanımı, plastiklerin üretimini ve kullanım sonrası atık oluşumunu artırmaktadır. Plastik atıklar oluşturduğu çevre kirliliği yanında, petrokimya tesislerinde plastik üretiminde kullanılan maddelerin petrole dayalı olması ve dünya petrol rezervinin de sınırlı olması, atık plastiklerin geri kazandırılmasını hammadde kaynaklarının etkin kullanımı yönünden zorunlu kılmaktadır (Ding 1996).

Atık haline gelmiş plastikler, mekanik geri kazanım, yakarak enerjisinden faydalanma ve kimyasal geri kazanım ile değerli kimyasallara dönüştürme şeklinde değerlendirilmektedir. Mekanik geri kazanım ile atık plastikler tekrar üretimde kullanılabilir. Bu yöntemle elde edilen ürünlerin özellikleri orijinal polimerden

elde edilen ürünlerin özelliklerini tutmamaktadır. Yani tekrar kullanımda polimerde nitelik kaybı olmakta ve zamanla tekrar kullanılmayan atık haline gelmektedir. İkinci yöntem olan “yakma işlemi” ise enerjisinden faydalanma açısından önemli olmakla birlikte gerek karbon emisyonu ve gerekse yakma sonucunda oluşan zehirli gazlar nedeniyle en son düşünülmesi gerekli bir yöntemdir. Üçüncü ve en önemli yöntem ise “kimyasal geri kazanım”dır. Bu yöntemde plastik atıklar başta kendi monomeri olmak üzere değerli kimyasal maddelere dönüştürülmekte ve kimyasal hammadde kaynağı olarak kullanılmaktadır. Kimyasal geri kazanım yöntemlerinden biri de, bir ısı parçalanma işlemi olan pirolizdir (Anonim 2009).

Günümüzde atık polimerlerin piroliz ve hidrojenleme gibi farklı kimyasal yollarla değerli kimyasal maddelere dönüştürülmesi işlemlerine ağırlık verilmeye başlanmıştır (Moliner 1998). Özellikle petrol atıkların veya benzeri polimer yapıların kömürlerle birlikte işlenmesi büyük önem kazanmaktadır. Plastik ve yapışkan materyallerin pirolizi teknik problemlere yol açarken birlikte pirolizin, deney maddesinin bu durumunu iyileştirdiği bulunmuştur. Dahası saf kömür ya da polimerin tek başına pirolizine göre daha çok istenen sıvı ürünlerin oluşmasını sağladığı ve aynı zamanda katı atık yüzdesi azaldığı saptanmıştır (Suelves vd. 2000, Wichterle vd. 2002). Bu sonuçlar birlikte piroliz sonucunda her iki materyal arasında sinerji oluştuğunu göstermektedir.

Yapılan bu tez çalışmasının amacı, Alçak Yoğunluk Polietilen (AYPE) plastik atıklar ile önişlem görmüş linyitlerin eş-pirolizi yöntemi ile kimyasal geri kazanımının araştırılmasıdır.

Bu doğrultuda yapılan literatür araştırmasının ışığı altında, bu çalışmada farklı bölgelerden alınan linyitler ile AYPE plastik atıkların eşpirolizi araştırılmıştır. Linyitler mikrodalga ve HCl asit gibi kimyasallarla önişlemlere tabi tutulacak ve eş-piroliz işlemi yarı kesikli bir reaktörde gerçekleştirilmiştir.

Linyitler ile eş-piroliz için seçilen AYPE yüksek H/C oranına sahip olması nedeniyle linyitlerden elde edilebilecek yakıt miktarının artırması amaçlanmıştır. Ayrıca, AYPE

plastik atığı kullanılarak linyitlerden petrokimya için kıymetli hammadde veya ara madde üretmek amaçlanmıştır.

Eş-pirolizde, AYPE plastik atığı olarak beyaz poşet kullanılmıştır. Linyit olarak ise Beypazarı ve Edirne Uzunköprü kömürleri mikrodalga ve HCl asit ile önişlem yapılarak kullanılmıştır. Sıvı ürünler GC-MS (Thermo Finnigan DSQ250) de analiz edilmiş ve ürün tanımlaması yapılmıştır. Reaktör katı kalıntısının FT-IR'ı çekilerek fonksiyonlu gruptaki değişimler incelenmiştir. Piroliz sonucu oluşan sıvı, gaz ve katı kalıntının; sıcaklık, linyit cinsi, önişlem ve linyit/AYPE oranı ile değişimi incelenmiştir. Ayrıca, sıvı ürün içindeki tanımlanabilen bileşiklerin bu parametreler ile değişimlerine bakılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Kömür ve Oluşumu

Kömür, karbonlu maddelerin kapalı ve havasız yerlerde için yanmasından veya çok uzun süre derin toprak katmanları altında ve bataklıklarda kalıp, birtakım kimyasal değişmelere uğramasından oluşan, siyah renkli, bitkisel kaynaklı, içinde yüksek oranda karbon bulunan katı bir yakıttır (Calahorro 1987).

Kömürün ana elementi karbondur. Bu nedenle oluşumu karbon çevrimine çok bağlıdır. Kömür evrimi bataklıklarda başlar. Kömürleşmenin başlıca kaynakları bitkiler ile havadan veya yüzeysel sulardan alınan karbondioksittir (Levine 1982). Magmanın içerdiği gaz, buhar ve çözeltiler karbon çevrimine katılır. Hava ve sudaki karbondioksitin önemli bölümünü bitkiler özümlemişler, yaşamları için gerekli olanı yapılarında tutarlar. Karbondioksitin suda çözünen bölümü, karbonatlı kayalarda ve organik tortularda birikir. Bu birikintilerin dönüşümü sonucu karbondioksit, tekrar çevrime katılır (Kemal 1991).

2.2 Kömürlerin Sınıflandırılması

Kömürleşme süreci ve yataklanma, nem içeriği, kül ve uçucu madde içeriği, sabit karbon miktarı, kükürt ve mineral madde içeriklerinin yanısıra jeolojik, petrografik, fiziksel, kimyasal ve termik özellikler yönünden kömürler çok çeşitlilik gösterirler (Anonim 1996). Bu durum birçok ülkede kömürlerin birbirine benzer özellikler ve yakın değerler temelinde sınıflandırılmasını zorunlu kılmıştır.

Değişik tipte kömürlerin kullanım amaçlarına göre uluslararası sınıflandırılmasında; ilk olarak 1957 yılında çeşitli ülkelerden üyelerin oluşturduğu Uluslararası Kömür Kurulu'na birçok ülkeden temin edilen numuneler üzerinde yapılan çalışmalar, Uluslararası Standartlar Örgütü (ISO) tarafından da desteklenerek genel bir sınıflama yapılmıştır. Bu sınıflamada; kalorifik değer, uçucu madde içeriği, sabit karbon miktarı,

koklaşma ve kekleşme özellikleri temel alınarak sert ve kahverengi kömürler olarak iki ayrı sınıfa ayrılmıştır (Anonim 2010a):

Sert kömürler; ıslak ve külsüz bazda 5700 kcal/kg'ın üzerinde kalorifik değerdedir. Uçucu madde içeriği, ısıl değer ve koklaşma özelliklerine göre alt sınıflara ayrılır.

Kahverengi kömürler; ıslak ve külsüz bazda 5700 kcal/kg'ın altında ısıl değere sahiptir. Toplam nem içeriği ve ısıl değere göre alt sınıflara ayrılır. Çizelge 2.1'de Uluslararası Genel Kömür Sınıflandırılması gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 Uluslararası genel kömür sınıflandırılması (Anonymous 1983)

A.SERT KÖMÜRLER	B.KAHVERENGİ KÖMÜRLER
KOKLAŞABİLİR KÖMÜRLER (Yüksek fırınlarda kullanım için kok üretimine uygun kalitede)	ALT BİTÜMLÜ KÖMÜRLER (4165-5700 kcal/kg arasında ısıl değerde olup topaklaşma özelliği göstermez)
KOKLAŞMAYAN KÖMÜRLER Bitümlü Kömürler Antrasit	LİNYİT (4165 kcal/kg'ın altında ısıl değerde olup topaklaşma özelliği göstermez)

Uluslararası kömür sınıflamasında kabul edilen diğer bir sınıflandırma işlemi ise kömürün rank sınıflandırılmasıdır (kömürleşme derecesi sınıflandırılması). Bu sınıflandırmada karbon içeriği temel değişkendir. Yüksek ranklı (kömürleşme derecesi yüksek) kömürlerde uçucu madde içeriği, düşük ranklı (kömürleşme derecesi düşük) kömürlerde ise ısıl değer baz alınarak sınıflandırılmıştır (Anonim 2010a). Çizelge 2.2'de kömür rank sınıflaması ve özellikleri (Tsai 1982), Çizelge 2.3'de genel sınıflandırmada yer alan kömürlerin tanıtıcı özellikleri gösterilmiştir (Mervit and Roy

1981). Çizelge 2.4’de Amerikan Standardı kömür sınıflaması yapılmıştır (Anonim 1981).

Çizelge 2.2 Çeşitli ranklarda (kömürleşme derecelerinde) kömür özellikleri (Tsai 1982)

Rank (kömürleşme derecesi)	Uçucu madde içeriği %m/m, (ıslak-külsüz)	Karbon içeriği % m/m (ıslak-külsüz)	Isıl değer (kcal/kg), (külsüz)	Nem içeriği %m/m
LİNYİT	69-44	76-62	4611-3500	52-30
ALT BİTÜMLÜ	52-40	80-71	6390-4611	30-12
BİTÜMLÜ				
Yüksek uçuculu-B	50-29	86-76	7222-5833	15-2
Yüksek uçuculu-C				
Yüksek uçuculu-A	49-31	88-78	7778	5-1
Orta uçuculu	31-22	91-86	7778	5-1
Düşük uçuculu	22-14	91-86	7778	5-1
ANTRASİT	14-2		7778	5-1

Çizelge 2.3 Genel sınıflandırmada yer alan kömürlerin tanıtıcı özellikleri (Mervit and Roy 1981)

LİNYİT	ALT BİTÜMLÜ KÖMÜRLER	BİTÜMLÜ KÖMÜRLER	ANTRASİT
Kahverengi	Siyah	Koyu Siyah	Parlak Siyah
Kırılgan, çabuk toz halinde ufalanma	Oksidasyon veya kurutma sonucu ince parçalar ve toz halinde ufalanma	Bloksu kırılma	Merceksi kırılma
Masif, odunsu veya üniform kilsli doku	Masif	Bantlı ve kompakt	Sert ve dayanıklı
Isıl değeri, < 4610kcal/kg	Isıl değeri; 4610-6390 kcal/kg arası	Isıl değeri; 5390-7700 kcal/kg arası	Isıl Değeri; 7000 kcal/kg'ın üzerinde
Uçucu madde miktarı ve nem içeriği yüksek	Uçucu madde ve nem içerikleri bitümlü kömürlerden daha yüksek	Uçucu madde miktarı ve nem içeriği düşük	Uçucu madde ve nem içeriği düşük
Düşük sabit karbon içeriği	Sabit karbon içeriği bitümlü kömürden düşük	Sabit karbon içeriği yüksek	Sabit karbon içeriği yüksek

Çizelge 2.4 Amerikan Standardı Kömür Sınıflaması (Anonim 1981)

SINIF	ALT GRUP	SABİT KARBON SINIRLARI*(%)		UÇUCU MİNERAL MADDE SINIRLARI*(%)		ISIL DEĞERİ (KCAL/KG)	
		>=	<	>	<=	>=	<
ANTRASİT	1.Meta-antrasit	98			2	7.780	
	2.Antrasit	92	98	2		7.780	
	3.Semi-Antrasit	86	92	8	14	7.780	
BİTÜMLÜ KÖMÜRLER	1.Düşük uçuculu	78	86	14	22	7.780	
	2.Orta uçuculu	69	69	22	31	7.780	
	3.Y.uçuculu-A		69	31		7.780	
	4.Y.uçuculu-B		69	31		7.220	7.780
	5.Y.uçuculu-C		69	31		5.835	7.220
ALT BİTÜMLÜ KÖMÜRLER	1.Alt Bitümlü A		69	31		5.835	6.390
	2.Alt Bitümlü B		69	31		5.275	5.835
	3.Alt Bitümlü C		69	31		4.610	5.275
LİNYİT	1.Linyit A		69	31		3.500	4.610
	2.Linyit B		69	31			3.500

*Kuru mineral maddesiz baza göre

2.2.1 Linyit

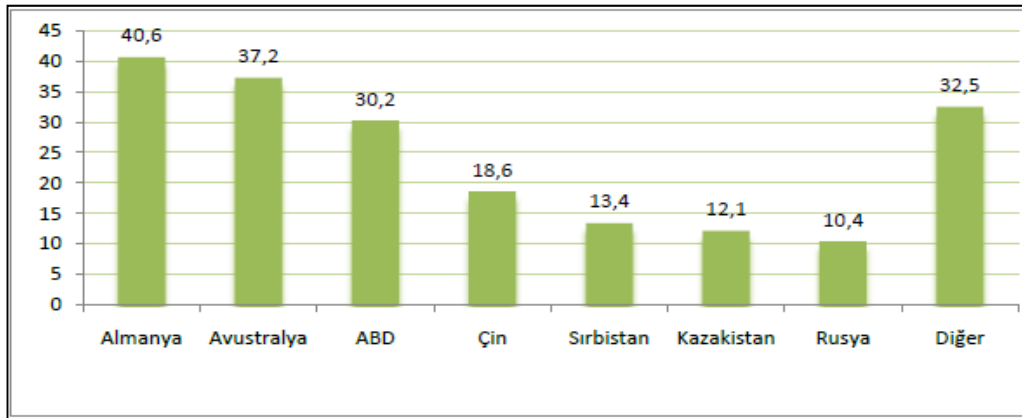
Türkiye'de linyit yatakları Alp Orojenezi'nin etkisiyle oluşmuş dağ silsilelerinin arasında sıkışan çöküntü havzalarında gelişmiştir. Linyitlerimizin çökelim yaşları

genellikle Miosen ve Pliosen'dir. Ancak Eosen ve Oligosen'de de çökelmiş linyit yatakları bulunmaktadır (Anonim 2001).

Linyit sahaları ülkemizde bütün bölgelere yayılmış olup ısı değerleri 1.000 – 5.000 kcal/kg arasında değişmektedir. Toplam linyit rezervlerimizin yaklaşık %6,9'u 3.000 kcal/kg'ın üzerinde, %13,2'si 2.500-3.000 kcal/kg arasında, %79,9'u ise 2.500 kcal/kg'ın altında ısı değerine sahiptir (Anonim 2001).

2.2.2 Dünya linyit rezervleri dağılımı

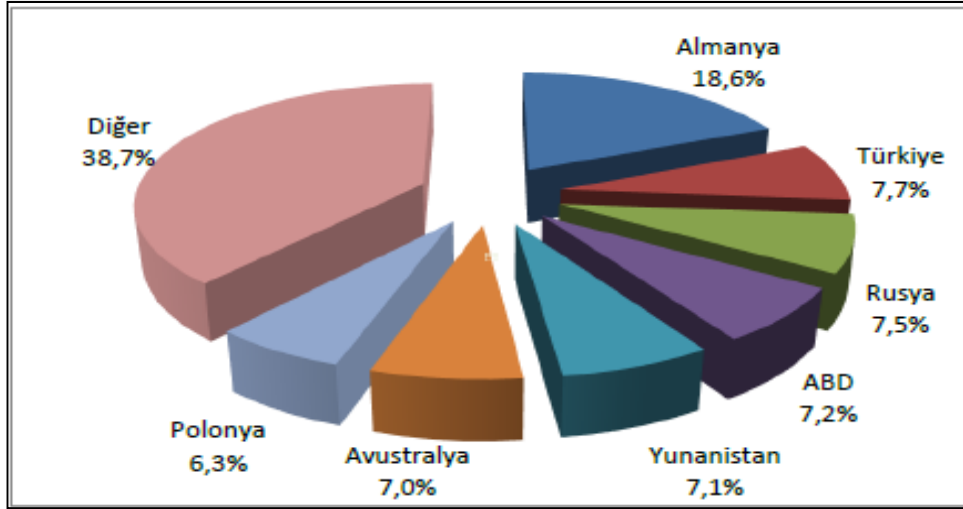
Dünya toplam linyit rezervi ise 195 milyar ton olup, en büyük rezerv miktarı 40,6 milyar ton ile Almanya'ya aittir. Bu ülkeyi 37,2 milyar ton ile Avustralya, 30,2 milyar ton ile ABD izlemektedir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 2009 yılı dünya linyit rezervlerinin ülkelere göre dağılımı (milyar ton)
(Anonymous 2010a)

Şekil 2.2'de ise 2009 yılı dünya linyit üretiminin ülkelere göre dağılımının grafiği verilmiştir. Dünya linyit üretimi 913,3 milyon ton olup bunun %61'i 7 ülke tarafından üretilmiştir. Bu ülkelerin linyit üretimindeki payları; Almanya'da 169,9 milyon ton ile %18,6, Türkiye'de 70,5 milyon ton ile %7,7, Rusya'da 68,2 milyon ton ile %7,5, ABD'de 65,8 milyon ton ile %7,2, Yunanistan'da 64,7 milyon ton ile %7,1,

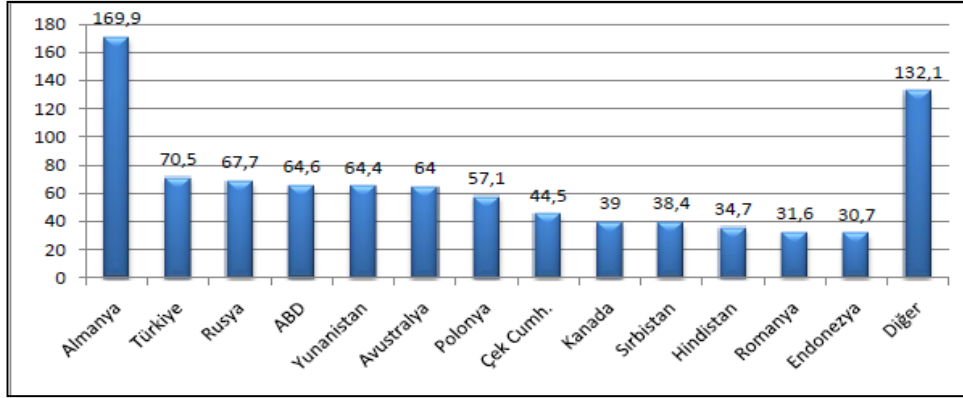
Avustralya’da 64 milyon ton ile %7 ve Polonya’da 57,1 milyon ton ile %6,3 olarak gerçekleşmiştir (Anonim 2010a).



Şekil 2.2 2009 yılı dünya linyit üretiminin ülkelere göre dağılımı (Anonymous 2010b)

Dünya linyit üretiminin hemen hemen tamamı açık ocaklardan üretilmektedir. Linyit büyük oranda elektrik üretiminde kullanılırken, bazı ülkelerde endüstride ve ev ısınmasında da kullanılmaktadır. Çek Cumhuriyeti, Yunanistan, Almanya, Avustralya, Macaristan ve Polonya gibi ülkelerde ise elektriğin önemli bir kısmı linyit kömüründen üretilmektedir (Anonim 2010a).

Şekil 2.3’de 2009 yılı dünya linyit tüketim miktarı görülmektedir. Dünyada linyit tüketimine bakıldığında, ülkelerin üretimlerine paralel olduğu görülmektedir. Toplam 909,2 milyon ton olan Dünya linyit tüketiminde ilk sırayı 169,9 milyon ton ile Almanya alırken 70,5 milyon ton ile Türkiye ikinci sırada yer almaktadır (Anonim 2010a).



Şekil 2.3 2009 yılı dünya linyit tüketim miktarı (milyon ton) (Anonymous 2010c)

2.2.3 Ülkemiz kömür rezervleri

Ülkemizde, çok sınırlı doğalgaz ve petrol rezervlerine karşın, 535 milyon tonu görünür olmak üzere, yaklaşık 1,3 milyar ton taşkömürü ve 9,8 milyar tonu görünür rezerv niteliğinde toplam 11,5 milyar ton linyit rezervi bulunmaktadır. Bu miktar Dünya linyit rezervlerinin %5,9'unu oluşturmaktadır. Türkiye'de kömür genel olarak linyit ve taşkömürü başlıkları altında değerlendirilmekte olup taşkömürü rezervleri TTK tarafından, linyit rezervlerimiz ise Elektrik Üretim Anonim Şirketi (EÜAŞ), Türkiye Kömür İşletmeleri (TKİ) ve özel sektör tarafından işletilmektedir. Taşkömürlerinin tamamı linyitlerin ise %86'sı kamuya ait ruhsat sınırları içinde bulunmaktadır (Anonim 2010a).

Çizelge 2.5 2009 yılı sonu itibarıyla linyit rezervleri (Anonim 2010a)

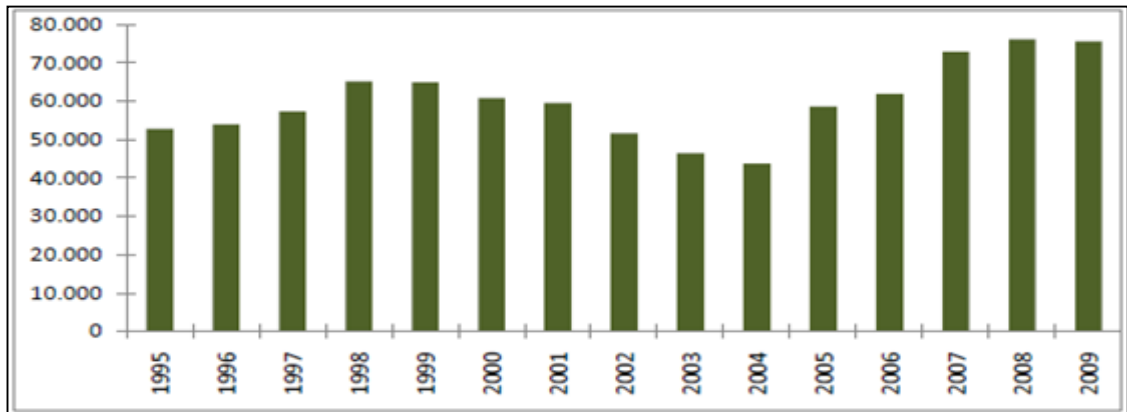
Rezervler (milyon ton)				
Kurumlar	Görünür	Muhtemel	Mümkün	Toplam
EÜAŞ	4.718	104		4.822
TKİ	2.239	218	1	2.458
MTA	1.803	685	123	2.611
Özel Sektör	1.077	337	138	1.554
Toplam	9.837	1.344	262	11.445

Özellikle 2005-2008 yılları arasında EÜAŞ tarafından finanse edilen ve Maden Tetkik Arama (MTA) tarafından uygulanan Afşin-Elbistan Linyit Havzası detaylı linyit

aramaları ve diğer havzalarda TKİ tarafından desteklenen ve MTA tarafından yapılan arama çalışmaları ile Türkiye linyit rezervi önemli ölçüde artırılmıştır. Linyit rezervleri ülke geneline yayılmıştır. Hemen hemen bütün coğrafi bölgelerde ve kırktan fazla ilde linyit rezervlerine rastlanılmaktadır (Anonim 2010a).

Linyit rezervlerinin %42'si EÜAŞ, %23'ü MTA, %21,5'i TKİ ve geri kalan %13,5'i ise özel sektör elindedir. En büyük rezerv artışı olarak, EÜAŞ'a bağlı Elbistan Linyit havzasının büyük bölümünde MTA'nın yaptığı etüt ve sondajlardan sonra havzanın toplam görünür rezervi 4,4 milyar tona yükselmiştir. Havzanın diğer bölümlerinde TKİ'nin yaptığı değerlendirmelerle birlikte Havzanın görünür rezervi daha da artmaktadır (Anonim 2010a).

Linyit üretimleri, özellikle 1970'li yılların başlarından itibaren, petrol krizlerine bağlı olarak elektrik üretimine yönelik linyit işletmeleri yatırımlarının başlaması ile hızlanmıştır. 1970 yılında yaklaşık 5,8 milyon ton olan linyit üretimi 1998 yılında yaklaşık 65 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Ancak, bu tarihten itibaren, özellikle enerji yönetimleri tarafından yapılan doğalgaz alım anlaşmaları nedeniyle, sürekli bir iniş yaşayan linyit üretimi 2004 yılında 43,7 milyon ton ile en düşük seviyesini görmüş, ancak bu tarihten sonra tekrar yükselmeye başlamış, 2009 yılı üretimi 75,6 milyon ton olarak gerçekleşmiştir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 Yıllara göre Türkiye linyit üretim miktarları (bin ton) (Anonim 2010a)

Çizelge 2.6 Türkiye'de Linyit Rezervlerinin Bölgesel Dağılımı ve Ortalama Kimyasal Özellikleri (Anonim 2001)

BÖLGELER	REZERV (10 ⁹ ton)	NEM (%)	S (%)	KÜL (%)	AİD (kcal/kg)
KUZEY-BATI ANADOLU BÖLGESİ (Kütahya-Balıkesir-Bursa-Manisa-Çanakkale)	1,80	20,0	1,7	20	3.500
GÜNEY-ORTA ANADOLU BÖLGESİ (Adana-K.Maraş)	3,50	50,0	2,0	20	1.200
İÇ ANADOLU BÖLGESİ (Ankara-Konya-Çankırı-Çorum-Yozgat-Sivas)	1,45	30,0	3,2	25	3.000
GÜNEY BATI ANADOLU BÖLGESİ (Aydın-Muğla-Denizli-Isparta-Burdur-Afyon)	0,90	30,0	2,0	20	2.500
TRAKYA BÖLGESİ (Tekirdağ-Edirne-Kırklareli-İstanbul)	0,40	30,0	3,0	20	2.500
DOĞU ANADOLU BÖLGESİ (Bingöl-Erzincan-Erzurum-Van)	0,20	20,0	1,2	20	3.000
TOPLAM	8,25	36,5	2,1	21	2.240

2.2.4 Linyitlerin değerlendirilmesi

- Linyit yataklarına yakın bölgelerde, ısıtma maksatlı kalorifer kazanlarında, çıktığı şekli ile (kükürtlü bir şekilde) veya pulvarize hâle getirilerek kullanılabilir (Anonim 2001b).

- Ülkemizde toplam potansiyelin henüz %33'ü termik santrallerde kullanılmaktadır.

- Linyit-sıvı karışımları hazırlanabilmekte, akışkan yataklı sistemlerde yakılabilmekte veya zararlı baca emisyonları çevreye atılmadan önce temizlenebilmektedir (Kamiya 1982).
- Linyitlerin kimyasal hammadde kaynağı olarak kullanılması önem arz etmektedir (Anonim 1996).

2.3 Linyitlere Uygulanan Ön İşlemler

Piroliz işlemlerinde kömür dönüşümünü artırmak için kömüre bazı ön işlemler uygulanır (Karaca 2003). Bunlardan bazıları;

- Çözücülerle ön şişirme (Agun 2001, Akol 1997)
- Demineralizasyon (Ahmed 1991)
- Mikrodalga önişlemi (Toraman ve Depçi 2007)
- Alkilasyon
- Nemlendirme

Bu işlemlerin genel amacı çözücünün kömür etkileşimini ve reaktiviteyi artırmaktır.

2.4 Plastikler

Plastikler, polimerlerden katkı maddesi katılarak veya modifiye edilerek üretilen maddelerdir. Polimerler, karbonun hidrojen, oksijen, azot ve diğer organik ve inorganik elementlerin çeşitli kombinasyonları ile oluşan ve monomerler olarak adlandırılan küçük molekül gruplarının birbirine bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimerlerin kullanım yerlerine göre; plastikler, kauçuklar, fiberler, kaplamalar ve yapıştırıcılar olmak üzere çeşitli uygulamaları vardır. Bunlardan plastikler esas yapıyı oluşturan “polimer” in saf halinden veya katkı maddesi katılarak üretilen maddelerdir. Plastiklerin adları da genel olarak yapıyı oluşturan monomerin adı ile belirtilir (Saçak 2005).

Polimer doğrudan plastik üretiminde kullanıldığı gibi, plastik üründe istenen bazı özelliklere bağlı olarak bünyesine bir çok katkı maddeleri katılarak da islenebilir. Bu katkılar antioksidanlar, antistatik ajanlar, birleştirici ajanlar, dolgu maddeleri, ısı stabilizörler, kaydırıcılar, plastikleştiriciler, renklendiriciler, viskozite düşürücüler ve dayanıklılığı arttırıcılar gibi plastiğe son kullanımda özellik veren maddelerdir. Bunların katkı oranı ve cinsi plastiğin kullanım amacına ve cinsine göre değişmektedir (Karaduman 1998, Basan 2001).

Plastiklerin özellikle ambalaj sanayisindeki yaygın kullanımı ambalaj ömrünün çok kısa olması nedeniyle, plastiğin çok kısa süre içinde atık halini almasına yol açmıştır. Yapılan araştırmalar, Avrupa ülkelerindeki katı atıkların üçte birini ambalaj atıklarının oluşturduğunu, ambalaj atıklarının yaklaşık % 11'nin ise plastikler olduğunu göstermektedir. Bu oran, ağırlığa göre çıkarılmış olup, hacimsel olarak bakıldığında, rakamın çok büyüdüğü görülebilir. Ağırlık kağıt ve cam ambalajlardadır (Ceylan 2006).

2.5 Plastiklerin Sınıflandırılması

Plastikler genel olarak ısıya karşı gösterdikleri davranışa göre termoplastik ve termosetting olmak üzere iki grupta incelenirler.

2.5.1 Termoplastikler

Fiziksel olarak düz ve dallanmış zincir yapısına sahip olan polimerler, ısıtıldığında önce yumuşarlar sonra kıvamlı akışkan haline gelirler. Bu tip ısısal davranış gösteren polimerlere ısı ile yumuşayan anlamına gelen termoplastikler denir. Termoplastikler, yumuşama noktalarının üstünde bir sıcaklığa kadar ısıtılarak uygun bir sistemle, örneğin enjeksiyonla, bir kalıp içine doldurulup soğutularak istenilen şekillere sahip plastik malzemelere dönüştürülebilirler. Termoplastik polimerlerin en önemli özelliği bir kere kalıplandıktan sonra tekrar eritilerek defalarca kalıplanabilmesidir. Bu nedenle termoplastikler termosettinglere göre daha ekonomiktir (Saçak 2005, Kangallı 2007).

En çok kullanılan termoplastik çeşitleri aşağıdaki sınıflandırılmıştır;

- Polietilenler (PE),
- Polipropilen (PP),
- Polistiren (PS),
- Polivinilklorür (PVC),
- Polietilen Tereftalat (PET),
- Polibütlen Tereftalat (PBT),
- Stiren Akrilonitril (SAN),
- Naylon,
- Akrilonitril Bütadien Stiren (ABS),
- Diğer termoplastikler.

Toplam plastiklerin kullanım ve üretim istatistiklerine bakıldığında termoplastiklerin termosetting plastiklerden daha çok kullanıldığı görülmektedir. Termosetting plastikler toplam plastikler içinde yaklaşık % 13 gibi bir değere sahiptir ve geri kalan % 87'si termoplastiklerdir (Brewer 1988).

2.5.2 Termosetting plastikler

Termosetting plastikler zincirleri arasında yoğun çapraz bağ bulunan (ağ yapı), ısı ile sertleşip bir daha yumuşama göstermeyen polimerlerdir. Çapraz bağlı yapıları nedeniyle serttirler, aldıkları şekli muhafaza ederler, çözücülerde çözünmezler, yeterince yüksek sıcaklıklarda bozunurlar. Termosetting plastikler ısıtıldıkları zaman termoplastikler gibi yumuşamazlar ve erimezler, hatta tersine sertleşirler (Saçak 2005).

Termosetting plastiklerin polimerizasyonu genelde iki aşamada tamamlanarak üretilen eşya veya malzeme elde edilir. İlk aşamada mol kütlesi 500 - 5000 arası değişen düşük mol kütleli doğrusal bir polimer hazırlanır (önpolimer). Önpolimer içerisine boya gibi çeşitli katkı maddeleri katılır ve viskoz sıvı görünümünde bir karışım elde edilir. Kalıplama işleminden sonra kullanılabilir termoset malzemeye dönüşecek olan bu viskoz sıvıya reçine denir. Bu adlandırmadan dolayı termoset polimerler yerine termoset reçineler tanımlaması daha yaygın kullanılmaktadır. İkinci aşamada reçine

uygun kalıplara konarak; radikalik başlatıcı kullanımı, ısı, ısın gibi etkilerle çapraz bağlı yapıta dönüştürülür (Saçak 2005).

Çizelge 2.7 Bazı termoplastik ve termosetting polimerler ve monomerleri (Basan 2001)

Termoplastik	Monomerler	Termosetting Plastik	Monomerler
Polietilen	Etilen	Alkidler	Değişik monomerler
Polistiren	Stiren	Dioller	Değişik monomerler
Polipropilen	Propilen	Epoksiler	BisfenilA-epiklorhidrin
Poliakrilikler	Akrilik asit ve türevleri	Melaminler	Üre-formaldehit
Poliamidler	Değişik monomerler	Bakalitler	Fenol-formaldehit
PVC	Vinil klorür	Poliesterler	Poliasit ve polialkoller
Polikarbonlar	Değişik monomerler	Silikonlar	Değişik monomerler

2.6 Polietilen

Termoplastik grubu bir plastik olan polietilen ilk defa 1884’de Kustavson tarafından sentezlenmiştir. Sanayide üretimi ise 1938’de İngiltere’de yüksek basınç altında 500 atm ve 180-200 °C’de gerçekleştirilmiştir (Sezer 2007).

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

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

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

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

PE’ler ambalajdan otomotive, inşaatın tarıma birçok sektörde çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle 80’li yılların başlarında çevre ile ilgili yeni düzenlemelerin de etkisi ile geri dönüşümü mümkün olan termoplastik grubuna ait polietilenler dünyada

en çok kullanılan plastikler haline gelmiştir. Polietilenleri sera örtüleri, çöp ve gübre torbaları, endüstriyel film, ambalaj kaplama, enjeksiyon ürünleri, her türlü kablo ve elektrik elektronik yalıtımında, boru, mutfak eşyaları, oyuncaklar, metal üzerine kaplamalar gibi birçok alanda ayrıca, asit ve baza dayanımlarından dolayı, kimya sanayisinde ambalaj ve yüzey kaplamada yaygın olarak kullanılmaktadır (Ceylan 2006).

2.6.1 AYPE'nin özellikleri

AYPE süt beyaz renkte, opak, dokunulduğunda mum hissi veren, PVC'den biraz sert, film halinde puslu, çok ince ise saydam olabilen bir malzemedir. AYPE, kimyasal maddelere ve korozyona dayanıklı bir plastiktir. Adi sıcaklıkta hiçbir çözücü çözmez, fakat sıcakta benzen ve karbontetraklorid gibi çözücülerde şişer. 100 °C'de tuz asiti, sülfat asiti ve derişik nitrat asiti 24 saatlik bir zaman periyodunda etkilemez. Daha uzun zamanda, şartlara bağılı olarak, PE az veya çok etkilenir. Bilhassa basınç altında kimyasallara karşı direnci düşerek çatlamalara uğrar. Katkı maddeleri olmayan ve dallanmış yapıda bulunmayan polietilen ışığa ve açık hava şartlarına pek dayanıklı değildir. Ergeç polimer yapısı tahrip olur. Ancak karbon siyahı, kendisiyle uyumlu bir plastikleştirici, UV stabilizatörü gibi katık maddeleriyle direnci ve ömrü artar. Yer altı kablolarında olduğı gibi hava ve ışık teması kesilen polietilen bozulmadan yıllarca dayanır. AYPE 80-85 °C' ye kadar kullanılabilir, yüksek sıcaklıkta gitgide yumuşar ve nihayet mum kokusu vererek parçalanır (Yaşar 2001).

Bağılı yoğunluğu ASTM standartlarında, Tip I olarak tanımlanan için 0.910- 0.925'tir. Mekanik dayanımı orta derece olup uzaması ve darbe (vurma) dayanımı yüksektir. Yapısına bağılı olarak çekme dayanımı 100-300 kgf/cm²'dir. Elektrik yalıtımı çok iyi olup yüksek frekanslı yerlerde Teflon grubu plastiklerden hemen sonra gelen uygun bir malzemedir. AYPE levha ve parça halinde çubuk sıcak hava ve diğere yöntemlerle kaynak edilebilir. Folyo veya film halinde de sıcak dikişle yapıştırılabilir (Yaşar 2001).

2.6.2 AYPE'nin kullanım alanları

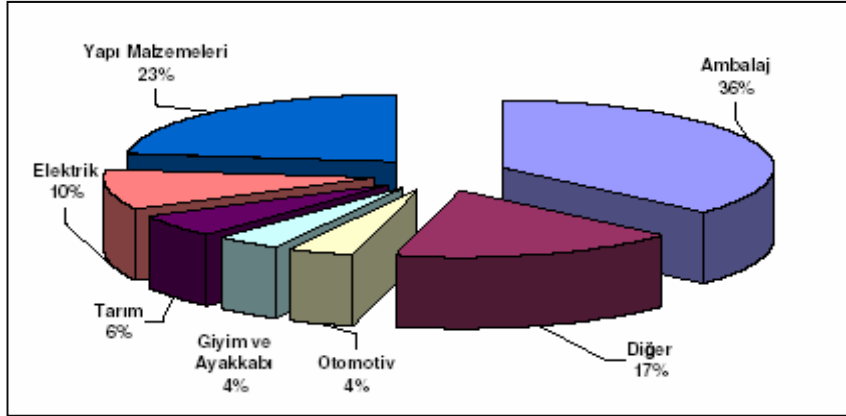
AYPE enjeksiyon, ekstrüzyon, şişirme film haline getirme, kaplama gibi çeşitli süreçlerde kullanılmaya elverişlidir. Tüketimde bu malzemenin %10'u kablo yalıtması için sarf edilir. %60'ı film ve ambalajlamada, kalanı da köpük ve diğer parça üretiminde kullanılır. Ticari hayatta film halinde sera örtüleri, ambalaj torbalan yapımında, şişirme plastiği olarak şişe, bidon ve benzerleri için, parça dökümü olarak ta beyaz eşya, oyuncak ve çeşitli makine parçaları yapımında kullanılır (Yaşar 2001).

2.7 Plastik atık kaynakları

Plastik atıklar kaynaklarına göre proses atıkları ve kullanım sonrası atıklar olarak iki sınıfta incelenebilir (Öztürk 2005).

Proses atıkları, plastik fabrikaları ve imalathanelerinde üretimler yapılırken, üretilen malzemelerin çapaklarının alınması veya üretim hatasından kaynaklanmaktadır. Bu şekilde oluşan atıklar, toplam atığın yaklaşık % 10'unu oluşturur ve genelde temizdir (Öztürk 2005).

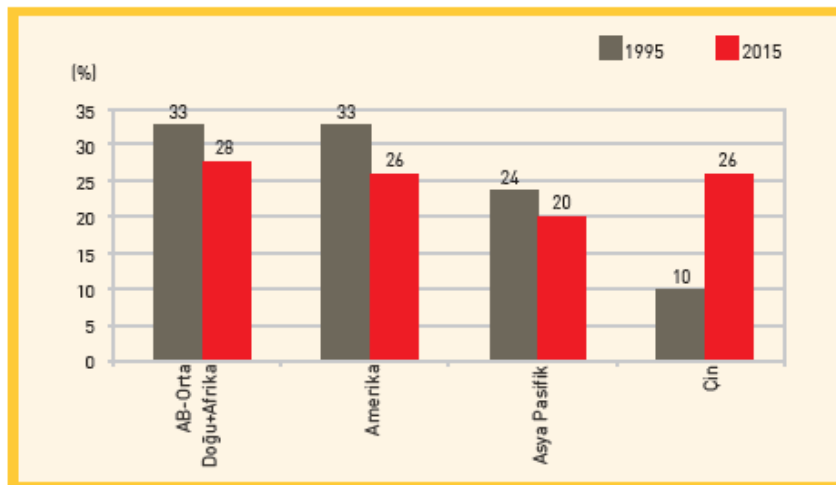
Kullanım sonrası atıklarla ilgili bir çok sınıflandırma yapılmaktadır. Bunlar; kentsel atıklar (süper marketler, alış-veriş merkezleri ve ev atıkları vb.), ambalaj, ziraat, otomotiv, inşaat ve elektrik-elektronik atıkları olarak sınıflandırılabilir. Şekil 2.5'de Türkiye'de sektörler bazında plastik kullanımı görülmektedir. Buna göre basta ambalaj sektörü olmak üzere yapı malzemeleri, elektrik- elektronik, tarım, otomotiv ve giyim sektörü atıkları Türkiye'de önde gelen atık kaynakları arasında sayılabilir (Öztürk 2005).



Şekil 2.5 Türkiye’de sektörler bazında plastik kullanımı (Anonim 2006)

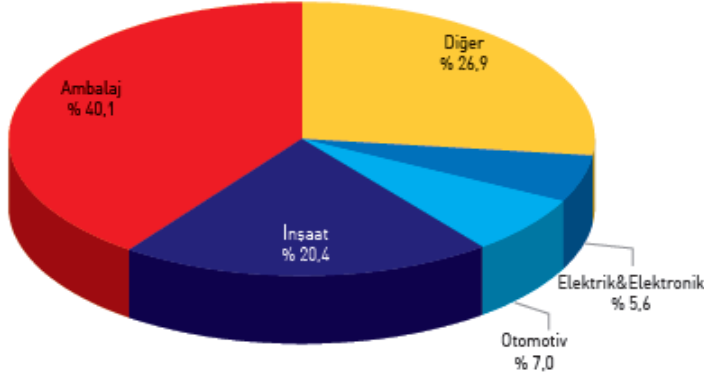
Katı atıklar içerisinde plastikler, hem miktar olarak hem de hacim olarak önemli bir yer tutmaktadır. ABD’de 1993 yılında yapılan bir araştırmaya göre, toplam kentsel atıkların % 9’una yakın bir kısmını plastik atıklar oluşturmaktadır. Benzer bir şekilde Brezilya’da 1992 yılında yapılan bir araştırmada ise toplam katı atık içinde plastik atıkların % 13 civarında olduğu saptanmıştır (Jacqueline 1994).

Yapılan tahminlere göre 2015 yılında dünyanın hemen tüm bölgelerinde plastik tüketimi azalırken, Çin’de artacaktır. 2015 yılında Çin plastik tüketimi payının Amerika ile aynı olacağı tahmin edilmektedir. Şekil 2.6’da “dünya plastik tüketim payları öngörüsü” verilmiştir (Anonymous 2010d).



Şekil 2.6 Dünya Plastik Tüketim Payları Öngörüsü (%) (Anonymous 2010d)

Plastik dünya genelinde en çok ambalaj sanayisinde kullanılmaktadır. İnşaat sektörü de %20,4 ile plastiğin en çok kullanıldığı sektörler sıralamasında ikincidir. Şekil 2.7’de Plastik Üretiminin Sektörlere Göre Dağılımı (2009) verilmiştir (Anonymous 2010d).



Şekil 2.7 Plastik Üretiminin Sektörlere Göre Dağılımı (2009) (Anonymous 2010d)

Dünyada kişi başına kullanılan plastik miktarı ortalama 28 kilogramdır. Gelişmiş ülkelere bakıldığında kişi başına tüketimin 130 kilografa kadar yükseldiği görülmektedir. Plastik kullanımında dünya ortalamasının 2010’da 37 kilogram olması beklenmektedir. Almanya ve İtalya Avrupa plastik tüketiminin %40’ını karşılayarak, Avrupa’nın önde gelen ülkeleri arasında yer almaktadır. Dünya ihracatındaki başlıca ülkeler Almanya, ABD, İtalya, Japonya, Belçika, İngiltere, Fransa, Hollanda, Kanada ve Güney Kore’dir. İthalatta ise ABD, Almanya, Fransa, Çin, İngiltere, Meksika, Kanada, Hong Kong, İtalya, Belçika, İspanya, Hollanda, Güney Kore ve Japonya başı çekmektedir. Son yıllarda dünya ticaretinde çevre ile ilgili pek çok yeni düzenleme ve serbest ticarete yeni eğilimler ortaya çıkmaktadır. 2009 yılı rakamlarına göre Türkiye ise, Avrupa’nın 4. büyük plastik üreticisi konumunda bulunmaktadır (Anonim 2009a).

Türkiye’de bazı hammaddelerin üretimi yapılamadığı için ithalatla karşılanmaktadır. 2009 yılında plastik hammadde üretimi 670.000 ton olarak gerçekleşmiş ve üretim 2008 yılına göre %1 azalmıştır. 2009 yılında toplam plastik hammadde üretimi içinde AYPE, YYPE, PVC ve PP’nin payının aynı düzeyde kaldığı tahmin edilmektedir. 2010 yılının ilk dokuz ayı sonunda ise yerli hammadde üretiminin 502,5 bin ton seviyesinde gerçekleştiği bildirilmektedir (Anonim 2009a).

Çizelge 2.8 Plastik Hammadde Yerli Üretimi* (2008-2010) (Ton) (Anonim 2008)

Ürün	2008	2009	2010/3 çeyrek
LDPE (AYPE)	186.579	184.592	138.690
LDPE (AYPE-T)	122.118	120.817	90.450
HDPE (YYPE)	85.211	84.303	63.315
S-PVC	155.020	153.369	115.073
PP-HOMOPOLİMER	128.285	126.919	94.973
Toplam	677.213	670.000	502.500

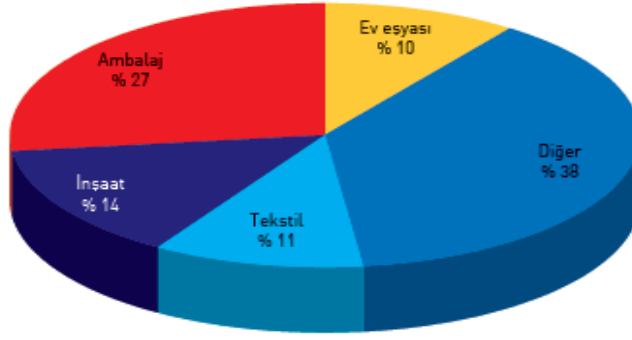
2010 yılı Ocak-Eylül döneminde yerli üretim, AYPE’de 229.140 ton, PVC’de 115.073 ton, PP’de 94.973 ton, YYPE’de ise 63.315 ton olarak gerçekleşmiştir.

Türkiye’de yılda kişi başına düşen plastik tüketimi yaklaşık 60 kg dolayında olup, bu rakam 130 kg/kişi olan Avrupa ülkelerinin tüketiminin oldukça gerisinde kalmaktadır. 2009 yılında plastik mamul tüketimi, bir önceki yıla göre %1 oranında azalarak 4.616 bin tona gerilerken hammadde tüketimi %3,2 artarak 4.676 bin tona çıkmıştır. 2010 yılında hem mamul hem de hammadde tüketiminin artacağı tahmin edilmektedir. Çizelge 2.9’da Türkiye’de Plastik Tüketimi verilmiştir (Anonim 2009a).

Çizelge 2.9 Türkiye’de Plastik Tüketimi (K Ton) (2007-2010) (Anonim 2009a)

Yıllar	Plastik Hammadde	Değişim (%)	Plastik Mamul	Değişim (%)
2007	4.689	-	4.453	-
2008	4.531	-3,4	4.647	4,4
2009	4.676	3,2	4.616	-0,7
2010*	5.403	15,5	5.370	16,3

Türkiye’de de plastik tüketimini yönlendiren başlıca sektörler, ambalaj ve inşaat sektörüdür. Ambalaj sektörü, Türkiye’deki plastik kullanımından %27, inşaat sektörü de %14’lük pay almaktadır. İnşaat sanayini %11 ile tekstil, %10 ile ev eşyası sektörleri izlemektedir. Şekil 2.8’de sektörlere göre plastik mamul tüketimi verilmiştir (Anonim 2009a).



Şekil 2.8 Sektörlere Göre Plastik Mamul Tüketimi (2009) (Anonim 2009a)

Yerli üretilen PP, PE, PVC ve PET’de yerli üretimin toplam arz içindeki payı sırasıyla %9, %29, %18 ve %42 düzeyinde olup, tüm ürün gruplarında yerli üretimin topla arz içindeki payı gerilemiştir. Bunların dışındaki plastik hammaddelerin tümü %100 oranında ithalatla karşılanmaktadır (Anonim 2009a).

2.8 Plastik Atık Geri Kazanımı

Özellikle son yıllarda artan çevre bilincinin etkisiyle ve kaynakların etkin kullanımı bakımından plastik atıkların geri kazanımı oldukça önem kazanmıştır (Joo 1998). Bu nedenle birçok ülkede, geri dönüşümü mümkün olan termoplastiklerin kullanılması yönünde özendirici düzenlemeler ve yasal zorunluluklar getirilmiştir. Bugüne kadar ekonomik uygulanabilir bir yöntem ortaya konulmadığı için plastik atıkların giderilmesinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır (Ceylan 2006).

Dünyanın birçok ülkesinde plastiklerin geri dönüşümünü sağlamak amacıyla, plastikleri atık haline geldiklerinde diğer atıklardan ayıklamak için numaralandırma yöntemi uygulanmaktadır. Örneğin PET için 1, YYPE için 2, PVC için 3, AYPE için 4, PP için 5, PS için 6 ve tüm diğer plastikler için 7 kodları verilmiştir (Hegberg 1993).

Kağıt, metal ve cam gibi katı atıkları oluşturan geri kazanım uygulamaları günümüzde çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Katı atıklar içinde önemli bir yüzdeye sahip plastikler ise oluşan atığa göre ancak çok küçük oranlarda bölgesel değerlendirmelere tabi tutulmaktadır (Öztürk 2005).

Proses ve kullanım sonrası oluşan atık plastiklerin değerlendirilmesi incelendiğinde dört ana yöntemin uygulandığı görülmektedir. Bunlar; birincil, ikincil, üçüncül ve dördüncül geri kazanım yöntemleridir (Anonymous 1994).

2.8.1 Birincil geri kazanım

Bu yöntem genelde termoplastikler için kullanılmaktadır. Amaç, atık plastiklerden, orijinal polimerlerden elde edilen ürünlere eşdeğerde ürünlerin elde edilmesidir. Birincil geri kazanım yönteminde atık plastikler mekanik kıyıcılarla boyutları küçültülmekte, orijinal plastiklerle karıştırılıp tekrar işlenmektedir. Özellikle bu yöntemde, proses atıkları ve kullanım sonrası atıklardan, özellikle imalat esnasında büyük ambalajların açılması sonucunda oluşan temiz olarak toplanabilen atıklar kullanılmaktadır. Bu tip atıkların geri kazanılması ucuz olduğu kadar da basittir. Atık plastiklerin bu yöntem ile kullanılabilmesi için temel şart orijinal polimerden elde edilen ürüne eşdeğer özellikte ürün elde etmektedir (Anonymous 1994).

2.8.2 İkincil geri kazanım

Atık plastikten, orijinal polimerden elde edilen ürüne eşdeğer olmayan ikincil kalite mamul üretimine yönelik geri kazanımdır. Burada kullanım sonrası kirlenmiş plastik atıklar, temizleme, kurutma vb. işlemlerden sonra bir kıyıcıyla küçük boyutlara getirilerek tekrar işlenmektedir. Bunlar genel olarak imalatta polimerin içine fazla katkı maddesi katılan ve sera örtüleri, gübre torbaları gibi kullanım sonrasında kirlenmeden dolayı kalitesinde düşmeler olan plastik atıklara uygulanmaktadır. İkincil geri kazanım ile elde edilen plastikler genel olarak ikinci sınıf kalitesi mamullerin üretiminde kullanılmaktadır (Anonymous 1994).

2.8.3 Üçüncül geri kazanım

Üçüncül geri kazanım, kimyasal geri kazanım olarak da tarif edilmektedir. Bu geri kazanımda temel amaç, atık plastiklerden çeşitli kimyasallar veya değerli hammaddelerin üretilmesidir (Luo 1997). Kimyasal geri kazanım yöntemi ile

plastiklerin değerlendirilmesi üzerinde dünyada son yıllarda birçok araştırma yapılmaktadır (Ochoa 1996). Bu çalışmaların büyük bir bölümü piroliz yöntemi kullanılarak yapılmaktadır (Anonymous 1994).

2.8.4 Dördüncül geri kazanım

Bu geri kazanım yönteminde plastikler enerjilerinden faydalanılmak üzere yakılırlar (Anonim 2010b). Özellikle son yıllarda çıkan  evre kanunları ve diğer yaptırımlar nedeni ile bu yöntem pek fazla uygulanmamaktadır. Diğer taraftan atıkların yakılmasıyla oluşan toksik gazlar insan sağlığını tehdit etmektedir. Ayrıca, dördüncül geri kazanım yöntemi birtakım üretimlerde potansiyel kaynak olarak kullanılabilecek böyle bir kaynağın değerlendirilmesinde en kötü yöntemdir (Anonymous 1994).

Geri kazanım yöntemleri hakkında genel bir değerlendirme yapacak olursak birincil ve ikincil geri kazanım ekonomik olarak avantajlı gözükmekle birlikte plastiklerin tekrar eritilip şekillendirilmesinde esneklik ve dayanıklılık gibi önemli olan niteliklerde düşme olmaktadır. Bu yöntem ile geri kazanımda sürekli aynı ürünü elde etmek mümkün olmamakta ve her işlemdede ürün kalitesinde düşme olmaktadır. Bu nedenle birincil ve ikincil geri kazanım yöntemleri dezavantajlı gözükmektedir. Dördüncül geri kazanım yönteminde ise plastik atıkların yakılması kaynak israfı yanında yakma esnasında baca gazı ile sürüklenen furan, dioksin ve ağır metal buharları gibi zararlı etkileri bulunan gazların giderilmesi ve kontrolü pahalı yatırımlar gerektirir. Üçüncül geri kazanım ise, gerek çevresel gerekse ekonomik olarak çok sorunları olmasına rağmen gelecek vaat eden bir yöntem olduğundan dolayı bugün dünyada üzerinde çok çalışılan bir yöntemdir (Karaduman 1998).

2.9 Piroliz

Piroliz, büyük moleküllü polimerlerin, inert, vakum, indirgen veya yükseltgen ortamlarda katalizörlü veya katalizörsüz olarak, sıcaklık etkisi ile bozundurulması işlemi olarak tanımlanır. Bu bozunma sırasında polimerin yapısında bağ kopmaları veya

zincir kırılmaları olmakta ve çok sayıda oldukça reaktif radikaller oluşmaktadır. Bu radikaller kararlı hale geçmek için bir seri tepkimeye girerek gaz, sıvı ve katı ürünler oluşturmaktadırlar. Piroliz yöntemi, ısıtma hızı ve piroliz ortamının farklılığı bakımından alt gruplara ayrılmaktadır. Isıtma hızına göre yavaş piroliz (low pyrolysis) ve çabuk piroliz (flash pyrolysis); ortamına göre basınç altında veya vakum altında, değişik ortamlarda (inert, indirgen veya yükseltgen) piroliz olarak sınıflandırılır (Sezer 2007).

Yavaş pirolizde maddenin piroliz ortamında kalış süresi oldukça uzun olup saatler hatta günler sürebilir. Yavaş pirolizde en önemli parametreler sıcaklık ve süredir.

Çabuk pirolizi yavaş pirolizden ayıran en belirgin özelliği ısıtma hızı ve maddenin parçalanması ile oluşan ürünlerin piroliz ortamında kalış süresidir. Çabuk pirolizi etkileyen parametreler, maddenin cinsi, sıcaklık, ısıtma hızı, basınç, partikül büyüklüğü ve ortam gibi parametrelerdir.

Yavaş piroliz ile çabuk piroliz arasında uçucu ürün verimi bakımından çok fark vardır. Çabuk pirolizde uçucu ürün verimi büyük oranda artmaktadır. Düşük ısıtma hızı ve uzun kalma süresinden dolayı yavaş pirolizde oluşan buhar faza geçen birincil uçucu ürünler tepkime ortamını terk etmeye vakit bulamadan ikincil, üçüncül parçalanma ürünleri vermektedir. Bu reaksiyonlar karbonize olmuş katı bakiye kalana kadar sürdürülebilir (Sezer 2007).

Pirolizde genellikle belli sıcaklıklara kadar sıvı ve gaz dönüşümleri artarken belli sıcaklıktan sonra sıvı veriminde azalma olmakta ve gaz ürünlere dönüşüm artmaktadır. Netice olarak, seçilen ısıtma hızına ve ısıtma sıcaklığına göre buhar fazdaki gaz ve sıvı ürünlerin oranları değiştirilebilmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda gaz ve sıvı ürünlerin karbonize olmalarından dolayı katı miktarında artma görülür. Dolayısıyla elde edilmek istenilen fraksiyona göre sıcaklığın seçilmesi daha etkili sonuçlar vermektedir (Sezer 2007).

2.9.1 Piroliz ürünleri

Kömürün pirolizinde, gaz, sıvı ve katı ürünler oluşur (Ceylan 2006).

Gaz ürünler: Piroliz gazı, karbon oksitleri, hafif alifatik hidrokarbonlar, hidrojen ve su buharı karışımıdır. Gazdaki su buharı, kömür neminin buharlaşmasının yanı sıra, çeşitli kimyasal tepkime ve bozunmalarda da oluşmaktadır. Piroliz gazı, kömürün yapısındaki bağların kırılması ile oluşur; H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 ve C_3H_8 gibi alifatik hidrokarbonlar, CO_2 ve CO düşük molekül ağırlıklı maddeler içerir. Piroliz gazı, kömürdeki inorganik ve organik kükürtlü yapıların bozunması sonucu, çevreyi kirlетici nitelikteki, kükürtlü bileşikler de içerebilmektedir. H_2S ve NH_3 , piroliz gazında istenmeyen bileşiklerdir. % 2-26'sını oluşturduğu saptanmıştır. Bu verilerden de görüldüğü gibi, piroliz gaz ürünlerinin ısıl değerleri çok farklı olabilmektedir (Gavalas 1982, Berkowitz 1985).

Sıvı ürünler: Pirolizden elde edilen sıvı ürünler oldukça karmaşık, su veya suda çözünen düşük molekül ağırlıklı veya yağ olarak adlandırılan suda çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı veya yağ olarak adlandırılan suda çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı organik bileşiklerdir. Birincil ürünlerden elde edilen ikincil ürünler, hidrokarbon yakıtları, oksijen içeren yakıtlar, hidrojen ve amonyak gibi değerli kimyasal maddelerdir (Gönenç 1994).

Katı: Karbonca zengin katı ürün, kok veya çar (char) olarak da adlandırılmaktadır. Katı piroliz ürünlerine yönelik ilgi, dumansız yakıt üretimine bağlı olarak gelişmiştir. Genelde, katı üründe, elde edildiği kömüre göre, kükürt içeriğinin azaldığı, azot içeriğinin ise arttığı gözlenmiştir (Gray 1974).

2.9.2 Pirolizi etkileyen faktörler

Piroliz ürünlerinin bileşimini ve miktarlarını, kömürün özellikleri ve proses değişkenleri belirler. Başlıca değişkenleri, aşağıdaki gibi sınıflandırabiliriz (Ceylan 2006) :

- **Kömür özellikleri:** Rank, organik yapı, inorganik yapı, tanecik boyutu, gözeneklilik (Petrova 2005).

- **Proses değişkenleri:** Sıcaklık, ısıtma hızı, gaz ortamının özellikleri, inert gaz, reaktif gaz, basınç, reaktörde kalma süresi, reaktör geometrisi, katalizördür.

Piroliz olayında termik olarak madde parçalanmasının sıcaklıkla değişimleri çizelge 2.10’da verilmiştir.

Çizelge 2.10 Piroliz olayında termik olarak madde parçalanmasının sıcaklıkla değişimleri (Anonim 2010)

Sıcaklık	Gerçekleşen Olay
100 °C- 120 °C	Mutlak kuruma
120 °C- 250 °C	Deoksidasyon, desülfürleşme, bünye sularının ayrışması
250 °C	Depolimerizasyon, hidrojen, sülfürün parçalanması başlangıcı
340 °C	Alifatik bileşiklerin bağlarının dağılması bozunması metan ve hidrokarbonların oluşması
380 °C	Karbonlaşma ve zenginleşme aşaması
400 °C	C-O ve C-N bileşiklerinin bağlarının parçalanması
400 °C - 420 °C	Bütün maddelerin piroliz yağına ve katrana dönüşmesi
600 °C	Bütün maddelerin ısıya dayanımlı maddelere kraklaşması
> 600 °C	Aromatların ve etilenlerin oluşması

Çizelge 2.10’da piroliz olayında termik olarak madde parçalanmasının sıcaklıkla değişimleri verilmiştir (Anonim 2010). 350 °C’nin altında kömür ısıtıldığı zaman kütleinde bir azalma başlar. İlk olarak su ayrılır ve sıcaklık yükseldikçe toluen ve benzen gibi aromatik hidrokarbonları içeren hidrokarbonlar kömürden ayrılır (Herod ve Smith 1985). Çizelge 2.11’de bazı hidrokarbonlar için görünür sıcaklıklar verilmiştir (Herod ve Smith 1985).

Çizelge 2.11 Bazı hidrokarbonlar için görünür sıcaklıklar (Herod ve Smith 1985)

Bileşikler	Görünür Sıcaklık °C
Alkil benzenler	70-250
Naftalin	140
Metil naftalin	170
Büyük alkil naftalinler	190-260
Fenantren	225
Metil fenantren	240
Büyük alkil fenantren	245-275
Piren/Floranten	260
Metil piren	280

2.10 Eş-piroliz

İki farklı hammadde kaynağının birleştirilerek piroliz edilmesi işlemine eş-piroliz denir. Bu işlemde, iki farklı maddenin pirolizi yapıldığında birbirlerine sinerjik etki yaparak daha iyi sonuçlar elde etme amaçlanmaktadır.

Günümüzde eş piroliz farklı atıkların piroliz yöntemiyle değerlendirilerek; çevre dostu yakıtlara ve değerli kimyasallara dönüştürülmesi giderek önem kazanmaktadır. Linyitlerdeki sıvı verimini artırmak için H ve C oranı yüksek PE ile eş pirolizi yapılabilmektedir.

2.11 Kaynak Araştırması

2.11.1 Linyitler veya kömürlerle yapılan çalışmalar

Güldoğan vd. (2000), Tunçbilek linyitinin termogravimetrik analiz ile piroliz kinetiği araştırmışlardır. Tüm deneyleri Argon atmosferi altında 298-1173 kelvin piroliz sıcaklıkları arasında 10-80 K/dk aralığında ısıtma hızı ile izotermal olmayan koşullar altında yapmışlardır. Farklı ısıtma hızlarında, linyit örneklerinin TG / DTG eğimlerinde bazı farklılıklar elde edilmesine rağmen, TG eğimlerinin aynı sıcaklık (673-873 K) aralığında örneğin toplam ağırlığının uçucu madde verimi aynı (%40.7) olarak hesaplamışlardır. Kinetik parametreleri önerilen modelin kullanımıyla tanımlamışlardır. Herhangi bir zamanda linyitin ağırlığının deneysel ve model değerlerinin karşılaştırmasını göstermişlerdir. Tunçbilek Linyiti için yüksek ısıtma hızında düşük aktivasyon enerjilerini hesaplamışlardır. Minimum aktivasyon enerjisi, 60K/dk ısıtma hızı değerinde 24.8 kJ/mol olarak hesaplamışlardır. Bunu da literatürden alınan verilerle karşılaştırdıklarında en düşüklerinden biri olduğunu görmüşlerdir.

Romováek vd. (1968), eriyik kalay banyosunun içine kömür örneğini bırakarak hızlı piroliz için bir teknik geliştirmiştir. Ürün gazlarını inert bir taşıyıcı gaz ile gaz kromatografiye göndermişler, gaz kromatografide seçilmiş düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonları birkaç piroliz sıcaklığında gözlemlemişlerdir.

Coates vd. (1974), bitümlü bir kömürün (1350 °C de ve <0,3 s'de) hızlı pirolizi sırasında oluşan gazların miktarını ve bileşimini analiz etmişlerdir. Diğer piroliz ürünleri için gaz kromatografide analizleme yöntemini izlemişlerdir.

Recently vd. (1974), gözden geçirdikleri literatür araştırmasına ilişkin kömür pirolizi ve pirolizi takip eden sonuçlar oluştuğunu görmüşler, bunun yanı sıra (a) Hızlı ısıtmada kömür örnekleri önemli ayrışım olmaksızın yüksek sıcaklıklara ulaşabilmüşler, ve onlar sonradan diğer deneysel koşullar altında elde edilenden daha yüksek olabilen uçucu madde verimleriyle piroliz edilebilmişlerdir. (b) Daha düşük sıcaklık oranlarındaki

pirolizlerde, sıcaklık periyodu sabit piroliz sıcaklığına yükseldiği sırada kömürün bir parçasında çapraz bağ meydana geldiğini görmüşlerdir. Bu çapraz bağ böylece zayıflayan uçucu ürün, bir başka deyişle uçarak kaçabilen ürünü malzemeye bağladığı sonucuna varmışlardır.

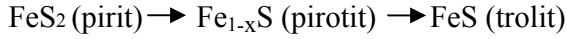
Williams (2000), çalışmasında iki adımlı piroliz sistemi kullanarak, sabit yataklı reaktörde gerçekleşen piroliz sırasında oluşan uçucu piroliz ürünlerini ZSM-5 katalizörü varlığında ikincil bir ısıtma işlemi tabi tutmuştur. Katalitik işlem, elde edilen yağ oranını azaltırken, yağın azot ve kükürt içeriği de büyük oranda azalmıştır. Ayrıca piroliz yağındaki uzun zincirli alkan ve alkenlerin tamamı katalitik işlemle düşük molekül ağırlıklı bileşiklere (kısa zincirli, alkil yan gruplu, iso formunda) dönüşmüştür. Ayrıca, ZSM-5 katalizörünün aromatikleştirme etkisinden dolayı, yağlardaki polisiklik aromatik hidrokarbon oranı artmıştır.

Tahmazoğlu (2009), Tunçbilek ve Çan kömürleri NMP, Tetralin, NMP/Tetralin (1:1 v/v), Tetralin/Kinolin (1:1 v/v) ve Kinolin çözücü ve çözücü karışımları ile 350 °C'de paslanmaz bir tüp reaktör içerisinde ekstraksiyonunu gerçekleştirmiştir. Aynı işlemlerle önişlem görmüş kömürlerde uygulamıştır. Bu sayede kül oranı azaltılmış temiz kömür hazırlamaya çalışmıştır. Kömürlerin demineralizasyon işleminden sonra kömürde bulunan COOH ve COOM miktarları belirlenerek oksijenli fonksiyonel grupların temiz kömür hazırlanmasında ve ekstraksiyon verimi üzerindeki etkileri araştırmıştır. Aynı zamanda FT-IR analizleri ile ekstraktın karakteristik yapısı hakkında nitel bilgi edinilmeye çalışmıştır. Tunçbilek kömürünün orijinal halinde en yüksek verim Tetralin/Kinolin karışımında gözlemlenmiştir. Çan kömürünün orijinal halinde ise en yüksek iki verim NMP/Tetralin karışımı ve Tetralin de gözlemlenmiştir. Asitlerle önişlem görmüş halin de ise en yüksek verimi Tetralinde gözlemlenmiştir. Tüm ekstraksiyon koşulları için ekstraksiyon sonrası geri kazanılan katı ekstraktın %0,2'den %0,6'ya değişen oranlarda kül içeriğine sahip olduğunu belirlemiştir.

Zervent vd. (2006), Orijinal ve önişlem görmüş Beypazarı ve Tunçbilek linyiti ile Zonguldak bitümlü kömürünün, hidrojen verici bir çözücü olan tetralin varlığında

mikrodalga enerji etkisi ile sıvılaştırılmasını araştırmışlardır. Farklı karbon içeriğine sahip üç Türk kömürü, yapılarında mevcut Ca^{++} , Mg^{++} gibi toprak alkali metallerinin giderilmesi amacı ile 1N HCl ile yıkanarak önışleme tabi tutulmuşlardır. Bu önışlem sonucunda kömürlerin mineral madde içeriklerinde belirgin azalmalar gözlemlenmiştir. Orijinal ve önışlem görmüş kömürlerden elde edilen sıvı ürünlerde, en yüksek yüzdeye yağların sahip olduğunu, Tunçbilek linyiti hariç sıvı ürün verimlerinin orijinal kömürlerde daha yüksek olduğunu gözlemlenmiştir.

Weng ve Wang (1992), Mikrodalga ile maruz kalma sonrası ham kömürdeki mevcut piritin aşağıdaki reaksiyona göre pirotite dönüştüğünü,



maruz kalma süresinin arttırılmasıyla reaksiyonun soldan sağa geliştiğini, mikrodalga işlemi için 30-100 saniyelik uygulama sürelerinde inorganik kükürt giderim verimlerinin %5-44 elde edildiği, işlemin asitle yıkama ile birleştirilmesiyle kömürdeki inorganik kükürt içeriğinde %97'ye varan azalmayla bu verimlerin daha da arttırılabileceğini belirtmiştir.

Seehra vd. (2007) tarafından yapılan ve %52 nem içeren ince kömürlerin mikrodalga kullanılarak seçimli ısıtılmasıyla ilgili çalışmada; özel tasarlanmış bir bant konveyörle sürekli besleme yapılabilen laboratuvar ölçekli mikrodalga ısıtma (2,45 GHz ve 800 W) düzeneği ile %80'in üzerinde bir verime ulaşılmış ve nem oranı %10'luk bir seviyeye indirildiğinde tüketilen gücün 3\$/ton'luk bir maliyet (sermaye ve işçilik hariç) getirdiği, teknolojinin endüstriyel uygulamalara aktarılmasının ise kömür piyasasının ekonomisine bağlı olduğu belirtilmiştir.

2.11.2 Plastiklerle yapılan çalışmalar

Polimerlerin ısı ve katalitik bozunması, atık plastiklerin sıvı yakıtlara dönüşümü için artan bir öneme sahiptir. Atık plastiklerin %70'ini polietilen ve polipropilen oluşturur.

Bunlardan polietilen 450 °C nin üstündeki sıcaklıklarda pirolizlenerek karbon sayısı 1 ila 30 arasında değişen hidrokarbonlar verir. Yüksek sıcaklıklarda (700–900 °C) piroliz işlemiyle; %30–35 etilen, %6–18 metan, %2–15 propilen, %1–5 etan, %1–6 bütlen, %1–5 pentan, %1–45 benzen, %2–5 tolüen ve %1 propan elde edilebilir (Kaminsky 1985, Conesa 1997).

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

Kıran (2000), Gray-King cihazında 600 °C de gerçekleştirilen polietilenin pirolizinde erime noktası 80 °C olan wax ile yüksek oranda olefinik C₂, C₃ ve C₄ hidrokarbon gazlarını içeren gaz ürün elde etmiştir.

Jalil (2002), polimer pirolizinde uygun katalizörlerin kullanımıyla istenilen özellikte ürün elde etmek olası olduğunu öngörmüştür. Polietilenin meso gözenekli MCM–41, tungestoposforikasit (H₃PW₁₂O₄₀) HPW, su ve metanol emdirmiş HPW/ MCM–41 karışımı varlığında pirolizinde katalizör kullanımının sıvı ürün verimini artırırken kok verimini azalttığını görmüştür. Katalizör etkisinin değişiklik göstermiş olup en yüksek sıvı veriminin %89,6 olup MCM–41 katalizörü ile elde edildiğini görmüştür. En yüksek gaz verimini ise (%13,9) HPW/ MCM–41 katalizörünün verdiğini görmüştür. Ayrıca katalizör kullanımının sıvı ürünlerdeki alken oranını azalttığını görmüştür.

Marcilla (2002), yaptığı çalışmada, asidik bir katalizör olan MCM–41 ile yapılan farklı tür polietilenlerin (alçak yoğunluk, lineer alçak yoğunluk ve yüksek yoğunluk) bozunma kinetiğini incelemişlerdir. Katalizörsüz denemelerde polietilen türünün bozunma kinetiğine etkisini gözlemezken, katalizörlü denemelerde etkisi olduğunu görmüşlerdir. Polimerlerin bozunma sıcaklığının 60–79 °C düştüğünü görmüşlerdir.

Ekstrom vd. (1987), organik kökenleri farklı (saf lamosite kökenli ve linyit+lamosite karışımı olan) iki bitümlü sistin pirolizini çalışmışlardır. Saf lamosite kökenli bitümlü şistten elde edilen piroliz yağının alifatik karakterli olduğu, diğer bitümlü şist piroliz yağını kömür piroliz yağı ile benzerlik gösterdiği saptanmıştır.

Walendziewski (2001), Polietilenin termal ve katalitik piroliziyle ilgili bir çalışma yapmıştır. Çalışma 350–440 °C sıcaklık aralığında asidik ve bazik katalizör varlığında yapmıştır. Sıcaklığa bağlı olarak % 70–98 arasında dönüşüm elde etmiştir. Bazik katalizörün her hangi bir etkisini gözlemezken, asidik katalizör polimer parçalanma sıcaklığını düşürdüğünü, sıvı üründeki düşük kaynamalı hidrokarbonların miktarını artırdığını görmüştür. Katalizör kullanımının gaz ürün verimini artırırken gaz ürünün kompozisyonuna herhangi bir etkisinin olmadığını görmüştür.

Kayacan vd. (2002), plastik atıkların piroliz yöntemiyle değerlendirilmesini çalışmışlardır. plastik atıklardan yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE), alçak yoğunluklu polietilen (AYPE), polipropilen (PP), polistiren (PS) örnekleri tek başlarına veya değişik oranlardaki karışımları halinde kullanmışlardır. Deneysel çalışmaları üç aşamada yürütmüşlerdir. Birinci aşamada, izotermal olmayan termogravimetrik analizleri sonucunda bozunma reaksiyonu için görünür aktivasyon enerjisi değerleri 122-498 kJ/mol aralığında, frekans faktörü de $1,79 \times 10^7$ - $5,84 \times 10^{32}$ 1/dakika aralığında olduğunu bulmuşlardır. En uygun ısıtma hızının da 20 K/dakika olduğuna karar vermişlerdir. İkinci aşamada, kentsel atıklardan toplanan AYPE, YYPE, PS ve PP plastiklerin çeşitli oranlarda hazırlanan örnekleri ile laboratuvar ölçekli sabit yatakta (40 mm çapında ve 1 m uzunluğunda) yapılan piroliz deneylerinde ilk aşamada elde edilen sonuçlar ışığında çalışmışlar ve gaz ve sıvı ürün verimlerini belirlemişlerdir. Tüm deneyler sonucunda yeşil-sarı renkte sıvı ürün elde etmişler, beyazımsı renkte gaz ürün elde etmişlerdir. Belirlenen sıvı ürün verimi % 53-93 aralığında, gaz ürün verimi de % 13-48 aralığında değiştiğini görmüşlerdir. Üçüncü aşamada ise, sıvı ve gaz ürünlerin analizlerini yapmışlardır. FT-IR (Fourier Transform Infrared Spektrometresi) ile yapılan sıvı ürünlerin fonksiyonel grup analizleriyle alifatik yapının aromatik yapıya göre daha baskın olduğunu bulmuşlardır. GC(Gaz Kromatografisi) ile yapılan gaz ürünlerin analizinde ise üç karbonlu bileşiklerin daha fazla yüzdeye sahip olduğu görmüşlerdir.

2.11.3 Plastik ve kömür veya linyit karışımlarıyla ilgili çalışmalar

Son yıllarda yapılan çalışmalarda kömürlerin polimerlerle karıştırılarak birlikte piroliz, ekstraksiyon ve gazlaştırma gibi işlemlere tabi tutulmasında ele geçen sıvı ve gaz ürün veriminin, gerek kömürün gerekse polimerlerin tek başlarına bu işlemlere tabi tutulmasından ele geçen ürünlerden daha yüksek olduğu ve ürün dağılımının ise nitelik açısından birlikte piroliz işleminde çok daha üstün özellikler taşıdığı saptanmıştır (Taghiei vd. 1994, Palmer vd. 1995).

Ballice vd. (1998), AYPE ile shall oil'in sıcaklık programlı eş pirolizini incelemişlerdir. Çalışmanın amacı shall oil ve AYPE'den elde edilen ürünlerin değerlendirilmesi ve uçucu ürün dağılımının belirlenmesidir. Çalışmada eş piroliz shall oil/plastik oranı 1:3, 1:1 oranlarında sabit yataklı reaktörde inert ortamda gerçekleştirilmiştir. Eş piroliz ürünleri gaz kromatografide analizlenmiştir. Piroliz ürünlerinde n-parafin ve olefinler karbon sayısına göre sınıflandırılmıştır. Uçucu hidrokarbonlara dönüşüm shall oil'de AYPE oranının artmasıyla daha düşük bulunurken kok miktarı ve C₁₆₊ hidrokarbonlar daha yüksek bulunmuştur.

Domínguez, vd. (2000), AYPE ve YYPE ile yüksek uçuculuğu bitümlü bir kömürü 400 ve 500 °C'da 9:1 kömür/plastik atık oranlarında piroliz etmişlerdir. Tuz-buz banyosunda toplanan katran piridinde çözülerek gaz kromatografide analizlenmişlerdir. Analiz sonucu normal alkanların miktarının normal alkenlerin miktarından her zaman yüksek olduğunu göstermiştir. Sıcaklığın artışı karışımlarda n-alkan oluşumunun lehine olmuştur. Piroliz sıcaklığının artışı kömür PE karışımlarında n-alkan oluşumunu artırmıştır. Piroliz sıcaklığının artışıyla, C₁₇ - C₃₅ fraksiyonu diğer fraksiyonlardan daha yüksek bir n-alken/n-alkan oranında bir artış göstermiştir. Sonuç olarak tek bileşenlerden üretilen katrandan deneysel ve tahmin edilen değerler arasındaki fark n-alkan ve n-alken'ler için pozitifdir. İki malzemenin eşpirolizi piroliz boyunca kimyasal reaktiviteyi artırmış ve tek tek bileşenlerinkinden daha yüksek bir dönüşüm sağlamıştır.

Suelves vd. (2002), model alifatik bileşik ve kömürün eş-pirolizini incelemişlerdir. Bunun için model alifatik (PR) bileşik (C₅₀) ve kömürün farklı karışımları atmosfer basıncında ve 900 °C'da eş-pirolize tabii tutulmuştur. 3 farklı kömür/PR ağırlık oranı (70:30 , 50:50 , 40:60) kullanılmıştır. Bu üç karışımın pirolizinden de hafif olefinlerin üretimi için önemli sinerjistik etkiler gözlenmiştir. Fakat en hassas etki 50:50 oranı için olmuştur. Küçük aromatik bileşiklerin de değerlendirilmesinde sinerji 70:30 oranındaki karışımda gözlenmiştir.

Vivero vd. (2004), semikok yapısı ve kömür piroliz davranışı üzerine plastik atıkların etkilerini incelemişlerdir. Plastik atık olarak YYPE , PP , PET karışımını ve kömür olarak da bitümlü bir kömür kullanmışlardır. Plastik atıklar bitümlü kömür ile farklı yüzdelerde harmanlanarak kok, semikok ve ara ürün oluşumlarını gözlemlemek için piroliz edilmiştir. %1, %2 ve %5 miktarlarında kömüre ilave edilen plastik atıklar Giesseler plastometresi ile ölçülen kömür akışkanlığında azalmaya neden olmuştur.

Sharypov vd. (2006), poliolefinik plastik ve kahverengi kömürün eş piroliz davranışı üzerine reaksiyon parametrelerinin etkilerini incelemişlerdir. Eş piroliz otoklavda hidrojen ve argon basıncı altında katalizörlü veya katalizörsüz olarak gerçekleştirilmiştir. Hidrojen basıncı altındaki eş pirolizde polimer miktarının bir fonksiyonu olarak kömür dönüşümünde önemli bir artış elde edilmiştir. Sıvı ürünler GC-MS ve HPTLC (yüksek performans ince tabaka kromatografi) analizlenmiştir. 180-350 °C arasında kaynayan eşpiroliz ürünlerinden alkil aromatik ve oksijen içeren maddeler detekte edilmiştir. Bunun yanında elde edilen ürünlerden kömür ve plastik arasında bir etkileşim olduğu sonucuna varılmıştır. Demir içeren maddelerin hidropiroliz prosesinde katalitik aktivite gösterdiği modifiye edilmiş mekanokimyasal işlemle anlaşılmıştır. Katalizörlerin varlığı karışımın dönüşüm derecesinde ağırlıkça %9-13 sıvı ürün veriminde 1.2-1.6 kat artış sağlarken olefinler ve polisiklik bileşenlerde azalma gözlenmiştir.

Mohammad Farhat Ali vd. (2010), Bu çalışmada plastik olarak PP petrol atığı ve kömürün ısı parçalanma davranışı katı hidrokraking katalizör varlığında incelenmiştir.

Ucuz katalizörler ve düşük basınç kullanılarak atık plastik, petrol atığı ve kömürün piroliz reaksiyonlarını belirlemek için bu malzemelerin karışımlarını ve tek başlarına piroliz etmişlerdir. Üç karışım kullanılmasıyla elde edilen piroliz ürünlerinde 100 ile 480 °C aralığında kaynayan yüksek verimde sıvı yakıtlar ve gazlar elde edilirken düşük miktarda ağır yağlar ve çözünmeyen maddeler elde edilmiştir.

Sınağ (2006), Bursa - Mustafa Kemal Paşa Linyiti, Alçak Yoğunluklu Polietilen (AYPE), Polipropilen (PP), Polietilentereftalat (PET) ve farklı oranlardaki linyit ile polimer karışımları [Karışımın % m/m olarak polimer içeriği 33, 50 ve 67'dir] 400 °C, 500 °C, 600 °C ve 700 °C sıcaklıklarında azot akımı altında piroliz işlemine tabi tutmuş ve her bir sıcaklıkta ele geçen gaz, katran, su ve artık kok verimleri tayin etmiştir. Deneyler, en yüksek etkileşimin görüldüğü AYPE için çeşitli katalizörlerin karışıma ilave edilmesiyle (AlCaSiO₂, Bentonit, Zeolit, K₂CO₃ ve Kırmızı Çamur) katalizör eşliğinde de yapmıştır. Bunların dışında karışımların pirolizi sırasında ortaya çıkan sinerjistik etkiyi de belirlemiş ve böylece sıcaklığın, karışımdaki linyit / polimer oranının, katalizörlerin, sinerjistik etkinin bu verimler üzerine etkisi incelemiştir. Deneyler sonucunda toplanan sıvı ürünler (katran), GC-MS, NMR, FT-IR, GPC gibi çeşitli spektroskopik ve kromatografik tekniklerle karakterize edilerek deney şartlarının bu sıvıların içerdiği değerli kimyasalların oluşumuna etkisini incelemiş ve özellikle alçak yoğunluklu polietilen ve polipropilen ile linyitin birlikte pirolizinin sıvı yakıt potansiyeli yüksek ürünlere dönüştürülebileceği sonucuna varmıştır.

Yanık ve Bozoğlu (2008), çalışmalarında farklı oranlardaki bitümlü şist-plastik karışımlarının pirolizi yapmışlardır. Karışımlardaki plastik oranının piroliz ürün dağılımına ve ürünlerin özelliklerine etkisi incelemişlerdir. Ele geçen sıvı, gaz ve katı piroliz ürününün kullanım alanları araştırmışlardır. Piroliz sonucu oluşan karbonca zengin katı bakiyelerden fiziksel aktivasyon işlemleri ile aktif karbon üretimi ve bu aktif karbonların, atık su arıtımında kullanılabilirliği açısından Cr(VI), fenol ve metilen mavisini adsorplama kapasitesini incelemişlerdir. Sıvı ürünün kromatografik yöntemlerle yapısı aydınlatılarak yakıt ve/veya kimyasal hammadde olarak kullanılabilirliğini çalışmışlardır. Pirolizden elde edilen gaz ürünün gaz kromatografi

cihazında özelliklerini incelemişler ve yakıt olarak kullanılabileceği alanları saptamışlardır.

Çit vd. (2007), linyit pirolizine polimerlerin etkisini incelemişlerdir. Çalışmada Bursa Mustafa Kemal Paşa Havzası'ndan temin edilen düşük ısı değerli linyiti ve iki farklı polimeri (polipropilen ve polietilentereftalat) numune olarak almışlardır. Piroliz parametrelerinden sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla 400, 500, 600 ve 700 °C olmak üzere dört farklı sıcaklık ve karışım oranının etkisini incelemek amacıyla da; karışım içerisinde %33, %50 ve %67 polimer olmak üzere 3 farklı linyit:polimer oranında çalışmışlardır. Deneyleri inert atmosfer ortamında, borsal bir reaktörde gerçekleştirmişlerdir. Piroliz sonucu elde edilen sıvı, katı ve gaz ürünlerinin verim değerlerini ve dönüşüm yüzdelerini hesaplamışlardır. Bunun sonucunda linyit ile polimerler arasında sinerjistik bir etkinin oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Değerli kimyasallar içerdiği öngörülen sıvı ürüne elementel analiz, GC-MS, NMR, FT-IR ve GPC gibi analiz işlemlerini uygulamış ve analiz sonuçlarını değerlendirmişlerdir.

Palmer vd. (1995), kömür ile plastik atık karışımlarını mikro reaktörde piroliz etmişler ve termogravimetrik analiz (TGA) yöntemini kullanarak çeşitli piroliz ve sıvılaştırma şartlarını tayin etmişlerdir. Palmer'e göre kömür sıvılaşmasında atık plastik kullanmanın amacı birçok plastik atıktaki hidrojen içeriğinin kömürü hidrojenlemede kullanılabilir olmasıdır. Bunun mümkün olduğuna inanılır çünkü atık plastikler genellikle, birçok ham kömüre kıyasla yüksek hidrojen içeriğine sahiptir (PE ve PP için %14,3, kömür için %5-6). Tahmin edildiği üzere kömür plastik eş-pirolizi, radikal ayrılma ve radikal birleşme reaksiyonları yoluyla plastiklerden kömüre hidrojen göçüne izin verilebilir (Savage 2000). Kömürün hidrojen içeriğinin artmasıyla hem sıvı yakıtlar doğrudan ulaşabilir hem de sıvılaştırma boyunca daha az hidrojen gazı gerekebilir.

Straka vd. (2003)'nın yapmış oldukları çalışmada kömür ve atık polimerleri laboratuvar ve pilot ölçekte piroliz etmişler ve birlikte pirolizden elde edilen sonuçlara dayanarak; birlikte pirolizin iyi bir geri dönüşüm yolu olduğunu ve bu şekilde sıvı ya da gaz elde

edilmesinin kömürün tek başına pirolizinden elde edilene kıyasla önemli derecede daha yüksek olduğunu bulmuşlardır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Yarı kesikli reaktörde eş-pirolizde materyal olarak, AYPE plastik atığı olarak beyaz poşet kullanılmıştır. (Deneysel çalışmalarda materyal olarak Petkim Petrokimya Holding A.S.'den sağlanan Petilen F2-12 tipi Alçak Yoğunluk Polietilen (AYPE) kullanılmıştır.) Linyit olarak ise Beypazarı ve Edirne Uzunköprü kömürleri mikrodalga ve HCl asit ile önışlem yapılarak kullanılmıştır. Sistem beslemeye göre kesikli olarak çalıştırılıp beslemeler reaktöre deney başlamadan önce yapılmıştır. Eş-pirolizde 1/5, 1/3, 1/1 Linyit/AYPE oranlarında (Yani Linyit+AYPE karışımları içerisindeki AYPE oranı %83, %25, %50 alınmıştır) çalışılmıştır.

Linyitlerin Kısa Analizi

Deneyde kullanılan linyit numunelerinde bulunan nem, kül ve uçucu madde miktarları sırasıyla TS 690, TS 1042 ve TS 711 e göre tayin edilmiştir. Sonuçlar çizelge 3.1-3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Linyit numunelerinin kısa analiz sonuçları (havada kurutulmuş temel)

Linyit Numunesi	Nem, %	Kül, %	Uçucu Madde, %	Sabit Karbon, %
Edirne Uzunköprü	9,0	17,5	21,7	51,8
Beypazarı	13,00	25,55	29,19	32,26

Çizelge 3.2 Linyit numunelerinin elementel analiz sonuçları (kuru, külsüz, temel)

	Elementel Analiz, %				
Linyit Numunesi	C	H	N	O	S
Edirne Uzunköprü	60,2	5,3	1,6	29,4	3,5
Beypazarı	69,56	4,50	1,25	19,97	4,72

Deneysel çalışmalarda materyal olarak Petkim Petrokimya Holding A.Ş.'den sağlanan Petilen F2-12 tipi Alçak Yoğunluk Polietilen (AYPE) kullanılmıştır. Çizelge 3.3'de AYPE'nin özellikleri görülmektedir.

Çizelge 3.3 AYPE'nin özellikleri

Özellikler	Değerler
Yoğunluk (23 °C), g cm ⁻³	0.918-0.922
Erime akış hızı, g dk ⁻¹	0.2-0.35
Film kalitesi	A
Parlaklık	67.5
Pusluluk, %	4.5
Kül oranı, % W	0.19
Erime sıcaklığı, °C	110
Yumuşama noktası, °C	92
Sertlik, (Shore D)	44
Parlama Sıcaklığı, °C	340
Kırılma sıcaklığı, °C	< -118

3.2 Yöntem

Yapılan deneysel çalışmalarda, AYPE+Linyit'in kimyasal geri kazanımı için ısı piroliz yöntemi kullanılmıştır. Eş-piroliz işlemi, 410, 425, 440 ve 450 °C sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir.

3.2.1 Linyitlere uygulanan ön işlemler

Deneysel Edirne Uzunköprü ve Beypazarı linyitleri kullanılmıştır. Kömür numuneleri önce çekiçli kırıcı yardımı ile küçük parçalara bölünmüş, daha sonra bilyeli seramik değirmenlerde öğütülmüştür. Eleme işlemi için ISO 3310-1 standartlarında çelik elekler

kullanılarak, kömür numuneleri 212 µm'nin altına elenmiştir. Havada kurutulan bu numuneler koyu renkli, ağzı kapalı cam şişelerde saklanmıştır.

Deneylerde kullanılan orjinal kömür örnekleri 1 N HCl ile mineral maddeleri uzaklaştırmak üzere yıkanmıştır. 100 g kömüre 450 ml HCl eklenmiş ve oluşan süspansiyon çözelti oda sıcaklığında, her yarım saatte bir karıştırılarak 24 saat bekletilmiş ve daha sonra süzölmüştür. Süzülerek ayrılan kömürler son olarak ortam sıcaklık ve basıncında sabit tartıma gelene kadar 100 °C sıcaklıkta etüvde 24 saat kurutulmuştur.

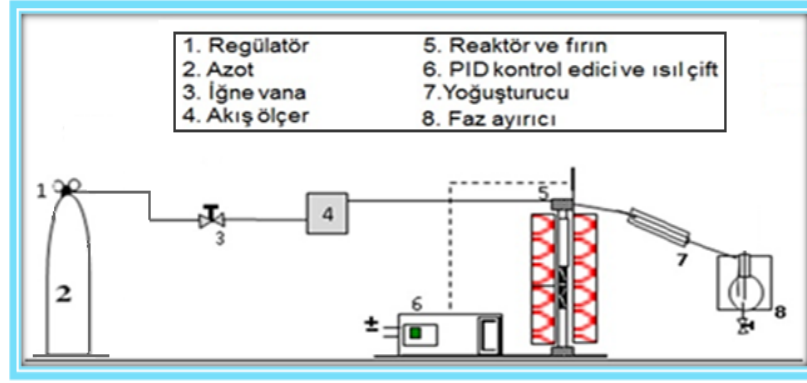
Deneylerde kullanılan orjinal kömür örneklerinin bir kısmı da mikrodalga içerisinde 2 dk bekletilerek önişleme tabii tutulmuştur.

3.2.2 Yarı kesikli piroliz deney sistemi

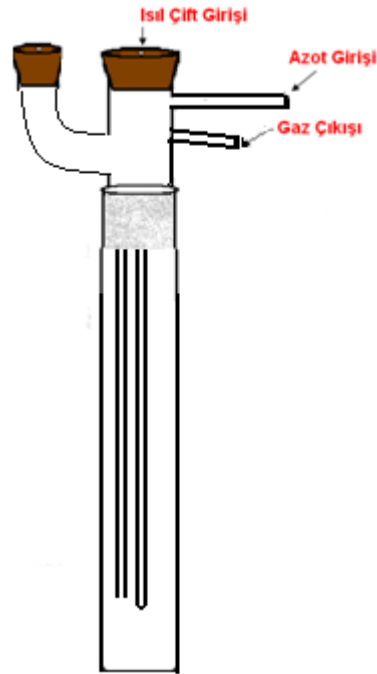
Laboratuvar ortamında yapılan deneylerde kullanılan yarı kesikli deney sistemi ve özel olarak tasarlanan yarı kesikli reaktörün ayrıntıları şekil 3.1-3.2'de verilmiştir.

Şekil 3.1 de görüldüğü gibi deney sistemi, Eş-piroliz reaktörü 4,2 cm çapında ve 40 cm uzunluğunda pyrex camdan yapılmıştır. Reaktör tasarımı tarafımızca yapılmış ve Çalışkan Cam Ltd. Şti. tarafından pyrex camdan üretilmiştir. Sıvı ürünleri toplamak amacıyla yine tarafımızca tasarlanmış tuz-buz banyolu faz ayırıcı da aynı firma tarafından özel yaptırılmıştır.

Reaktörün çıkışında tepkime sonucu oluşan yoğunlaşabilen ürünlerin yoğunlaştırılması için su soğutmalı bir geri soğutucu bulunmaktadır. Soğutucudan çıkan sıvı ürünler ve soğutucuda yoğunlaştırılamayan ürünler, tuz-buz karışımı ile dış tarafından soğutulan faz ayırıcıda sıvı ürünler toplanmıştır.



Şekil 3.1 Deney sistemi



Şekil 3.2 Yarı kesikli reaktör sistemi

Reaktör, Ni-Cr-Ni ısı çiftli PID kontrol edicili yüksek sıcaklık fırını ile ısıtılmıştır. Kullanılan seramik fırının iç çapı 5,5 cm olup ve 45 cm uzunluğunda borudan imal edilmiştir. Boru etrafı 1,5 kW gücünde A-1 kantal tel ile çevrilmiştir. Fırının ulaşabildiği maksimum sıcaklık 1000 °C olup sıcaklık kontrolü PID kontrol edici ile yapılmaktadır. Reaktör sıcaklığının kontrolü ise reaktörün üst tarafından indirilen Ni-Cr-Ni ısı çifti ile sağlanmıştır.

Deneyslerde kullanılan reaktörün detayları şekil 3.2’de görülmektedir. Reaktöre AYPE ve Linyit beslemesi deney başlamadan önce üst kısımdan yapılmaktadır. Azot gazı da, sürükleyici gaz olarak deney süresince devamlı olarak reaktör kapağının üzerindeki bir boru yardımıyla sisteme beslenmektedir. Reaktör kapağının üst kısmında, reaktör içerisinde oluşan gazların geri soğutucuya gittiği bir çıkış bulunmaktadır. Piroliz sonucu oluşan gazlar geri soğutucuya ulaştıktan sonra burada yoğunlaşabilen gazlar yoğunlaştırılmış ve tuz-buz karışımı ile dış tarafından soğutulan faz ayırıcıda sıvı ürün olarak toplanmıştır. Yoğunlaşamayan hafif gazlar ise sistemden dışarı atılmıştır.

3.2.3 Piroliz deneyleri

Bu tez çalışması kapsamında yarı kesikli reaktör düzeneği kullanılarak AYPE’nin Beypazarı ve Edirne Uzunköprü Linyitinin ısı eş-pirolizi yapılmış eş-piroliz sonucu oluşan sıvı, gaz ve katı kalıntının, sıcaklık, linyit cinsi, önişlem ve linyit/plastik oranı ile değişimi incelenmiştir.

Deneysel çalışmada öncelikle önişlemsiz ve önişlemli kömürlerin tek başına pirolizi ve AYPE’nin tek başına farklı sıcaklıklarda pirolizi yapılarak en iyi çalışma koşullarının ne olduğu belirlenmiştir. Daha sonra bu çalışma koşulları altında deneyler gerçekleştirilmiş ve en uygun koşullar için sıcaklık, Linyit/AYPE oranı ve önişlem türü belirlenmiştir.

Eş-piroliz deneyleri 410 °C, 425 °C, 440 °C ve 450 °C sıcaklıklarda daha önce şekil 3.1’de gösterilen sistemde yapılmıştır. Deneyler öncelikle yukarıda belirtilen sıcaklıklarda linyit ve AYPE, toplam kütlesi 50 g olan bir karışım oluşturacak şekilde, 1/1 (25g Linyit ve 25g AYPE), 1/3 (12,5 Linyit ve 37,5 AYPE) ve 1/5 (8,3 Linyit ve 41,6 AYPE) Linyit/AYPE oranlarında karıştırılarak ve sabit azot akış hızında yapılmıştır. Ayrıca bu oranlar hem Beypazarı hem de Edirne Uzunköprü Linyitinin HCl ile yıkama ve mikrodalga önişlemli olan kömürleri ve AYPE karışımlarına uygulanmıştır.

Deneylere başlamadan önce, cam reaktör ve reaktör kapağının, sıvı fazın toplanacağı cam balon ve geri soğutucuların tartımları alınmıştır. Deney sonrasında tekrar tartım yapılarak sistemde kalan ürün miktarı belirlenmiştir. İçerisine 50 g Linyit+AYPE karışımı eklenen reaktör dikey olarak fırına yerleştirilmiştir. Azot akış hızı tüm deneylerde sabit 10 ml/dk ayarlanarak reaktöre bağlanmıştır ve reaktörün kapağı ısı çifti yerleştirilerek kapatılmıştır.

Sistemin tüm bağlantıları yapıldıktan sonra PID kontrol edici ile fırın sıcaklığı ve ısıtma hızı 30 °C/dk olarak belirlenmiştir. Reaksiyon sonucu oluşan gazların yoğunlaştırılması için 2 adet geri soğutucu kullanılmıştır. Reaktörden çıkan gaz karışımı tuz-buz karışımı ile 0 °C'a soğutulan bir ürün kabı içerisinde sıvı faz olarak toplanmıştır. Böylece ağır gazların kaçışına engel olunmuştur. Reaktör içerisinde bulunan NiCr-Ni ısı çifti ile fırın içerisine yerleştirilen ısı çifti sıcaklıkları paralel olarak kontrol edilmiştir.

Deney sonunda, tuz-buz banyosu içerisindeki faz ayırıcıda toplanan ve soğutulan sıvı ürün ile geri soğutucu, cam adaptörler ve diğer ekipmanlarda kalan sıvılar toplanarak toplam sıvı miktarı, reaktörde kalan katı ise katı kalıntı olarak alınmıştır. Katı ürün ve sıvı ürün ile başlangıçta reaktöre beslenen AYPE+Linyit miktarı arasındaki fark ise gaz + kayıp miktarı olarak kabul edilmiştir. Katı, sıvı ve gaz+kayıp ürün miktarları belirlendikten sonra oluşum yüzdeleri aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Sıvı Ürün} = \frac{\text{Sistemde biriken ve toplanan sıvı miktarı (g)}}{\text{Reaktöre beslenen AYPE + Linyit miktarı (g)}} \times 100$$

$$\% \text{ Katı} = \frac{\text{Reaktörde kalan katı (g)}}{\text{Reaktöre beslenen AYPE + Linyit miktarı (g)}} \times 100$$

$$\% \text{ Gaz} = \frac{\text{Reaktöre beslenen AYPE + Linyit miktarı} - \text{katı} - \text{sıvı (g)}}{\text{Reaktöre beslenen AYPE + Linyit miktarı (g)}} \times 100$$

Reaksiyon sonucu oluşan sıvı ve gaz ürünlerin dönüşümlerinin toplamı toplam dönüşüm olarak kabul edilmiştir. Reaktörde kalan katı kalıntının toplam beslenen AYPE+Linyit miktarından çıkarılarak hesaplanmıştır. Buna göre toplam dönüşüm aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Toplam Dönüşüm} = \frac{\text{Reaktöre beslenen AYPE + Linyit miktarı} - \text{katı kalıntı (g)}}{\text{Reaktöre beslenen AYPE + Linyit miktarı (g)}} \times 100$$

3.3 Analizler

Yarı kesikli deney sisteminde gerçekleştirilen ısı eş-piroliz sonrasında elde edilen sıvı, gaz ve katı ürünlerin, sıcaklık, zaman, linyit cinsi, önişlem ve plastik/liniyit oranı ile değişimi incelenmiştir. Reaktör katı kalıntısının fonksiyonlu gruplardaki değişimleri incelenmiştir. Sıvı ürünler analiz edilmiş ve ürün tanımlaması yapılmıştır. Ayrıca, sıvı ürün içindeki tanımlanabilen bileşiklerin bu parametreler ile değişimlerine bakılmıştır.

3.3.1 Sıvı ürün analizleri

Yapısında değerli kimyasalların bulundurduğu öngörülen sıvı fazlardan belirli bir sıcaklık ve belirli orandakilerin GC-MS analizleri yapılmıştır.

GC-MS tekniğinde, karışımdaki bileşenler birbirinden ayrılarak molekül kütlelerindeki farklılığa göre teşhis edilmektedir (Westphal 2001). Sabit ve hareketli fazın bulunduğu kolon boyunca, karışım, azot ve helium gibi gazlarla sabit fazda taşınır. Alıkonma zamanlarına göre birbirinden ayrılan bileşenlerin bu sayede kalitatif tayinleri yapılmaktadır. Gaz kromatografisinden gelen bileşenler sistemde dedektör görevi yapan MS ile çabuk tarama ve yüksek duyarlılıkla daha kesin olarak tayin edilmektedir. Kütle spektroskopisinden elde edilen elektronik iyonizasyon spektrumları, kütüphanede (NIST) bulunan spektrumlar ile karşılaştırılmakta ve bileşiğin toplam kromatogramdaki % pik alanları cinsinden verilmektedir.

Sıvı ürün analizleri, ThermoFinnigan DSQ-250 marka, GC-MS sisteminde uzunluğu 30 m ve çapı 0.25 mm olan Rtx-5 MS kapiler kolon kullanılarak analiz edilmiştir. GC-MS analizinde enjeksiyon sıcaklığı 225 °C ve aktarım hattının sıcaklığı 300 °C'dır. Analizler kapiler kolona bir sıcaklık programı uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Analizlere kolon 50 °C giriş sıcaklığında iken başlanmış ve 5 dk beklemeden sonra 5 °C dk⁻¹ ısıtma hızında 270 °C'a ısıtılmış ve bu sıcaklıkta da 20 dk bekletilmiştir. Cihazda taşıyıcı gaz olan helyumun akış hızı 0.7 mL dk⁻¹ dir.

Sıvı ürünlerin GC-MS kromatogramları analiz edilirken kromatogramda oluşan piklerin alanları dedektör cevap faktörü (W_f) aromatik ve alifatik düz zincirli bileşikler için yaklaşık 1 olduğundan, alan yüzdeleri kütlece % olarak kabul edilmiştir.

3.3.2 FT-IR analizi

Deneyler sonucu elde edilen bazı ekstraktların, orijinal linyitlerin ve bazı artık kokların FT-IR spektrumları Perkin-Elmer RXI FT-IR spektrofotometresi ile ölçülmüştür. İncelenen örnekten alınan 1,2 mg'lık bir kısım spektroskopik saflıktaki 60 mg KBr ile karıştırılarak öğütülüp, homojen bir karışım elde edilmiştir. Bu karışımın tamamı 7 ton basınç altında tablet haline getirilerek FT-IR spektrumu alınmıştır. Çalışma aralığı 4000-400 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir.

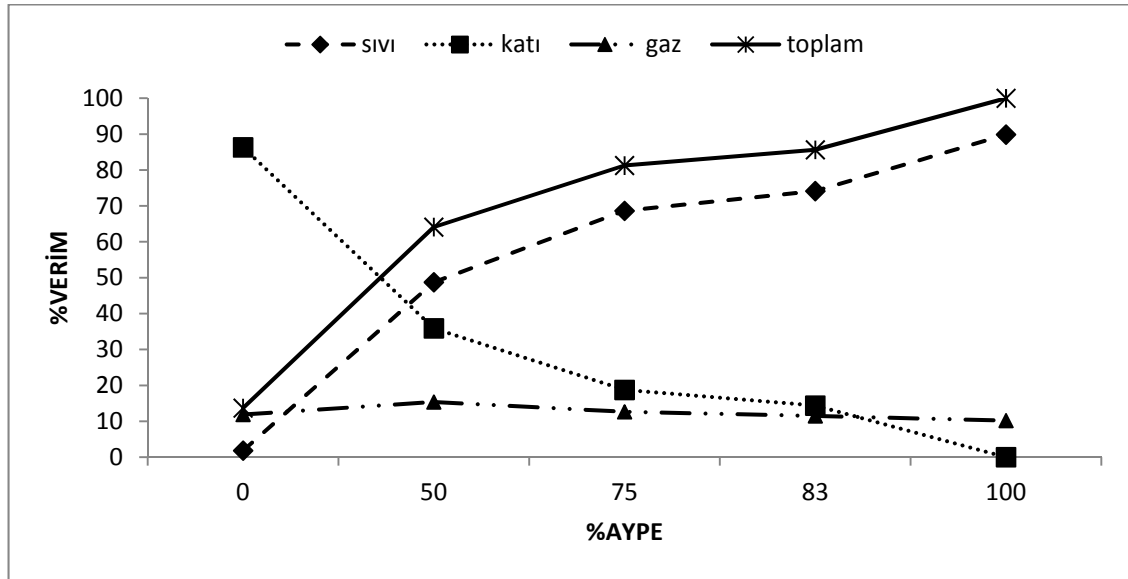
FT-IR analizi sonucu her bir numuneye ait absorptans değerine karşı dalga sayısını gösteren spektrumlar elde edilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışması kapsamında, Önişlemli Linyit+AYPE'nin yarı kesikli reaktörde ısıtılma pirolizinin araştırılması amaçlanmıştır. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen bulgular ve değerlendirmeler aşağıdaki gibidir.

4.1 Linyit:AYPE Oranlarının Gaz, Sıvı ve Katı Ürün Oluşumuna Etkisi

Linyit olarak ise Beypazarı ve Edirne Uzunköprü kömürleri mikrodalga ve HCl asit ile önişlem yapılarak kullanılan linyitler, AYPE ile belli oranlarda karıştırılarak 410, 425, 440, 450 °C sıcaklıklarda, sabit ısıtma hızında ve 10 ml/dk azot akış hızında pirolize tabi tutulmuştur. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen katı, sıvı, gaz ve toplam (sıvı+gaz) dönüşüm grafikleri çalışılan tüm sıcaklıklar için şekil 4.1'de verilmiştir.

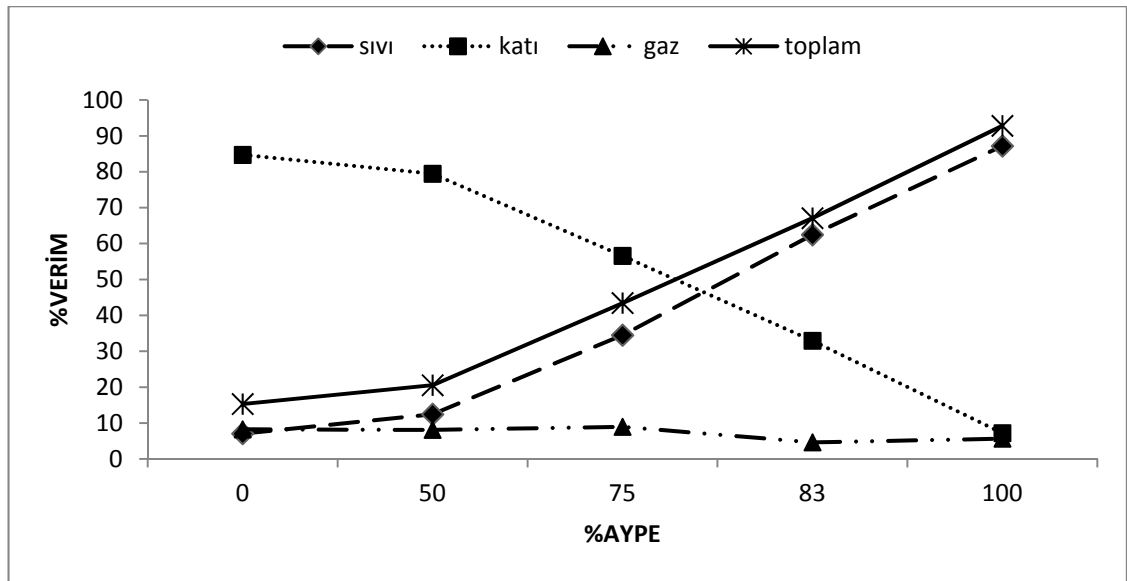


Şekil 4.1 Önişlemsiz Beypazarı Linyiti: AYPE karışımlarının 450 °C'de pirolizlerinden elde edilen verimler

AYPE plastik atıklarının önişlem görmemiş Beypazarı linyiti ile 450 °C sıcaklıkta eş-pirolizinde linyit/AYPE oranının değişimi ile oluşan sıvı, gaz ve katı kalıntı miktarlarının değişimi şekil 4.1'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi Linyit+AYPE karışımının AYPE oranı %0 iken %1,824 sıvı; %86,316 katı; %11,86 gaz ürün edilmiş ve toplam

dönüşüm(gaz+sıvı ürün) %13,684 olarak belirlenmiştir. Linyit+AYPE içerisinde AYPE oranı artırılarak oranı %83 yapıldığında verimler sırasıyla sıvı %74,136, katı %14,368 ve gaz %11,496 olmuştur. Sıvı ve gazın toplamı olarak verilen toplam dönüşüm ise içerisinde %0 AYPE olan önışlemsiz Beypazarı linyitine göre %71,948 artmıştır.

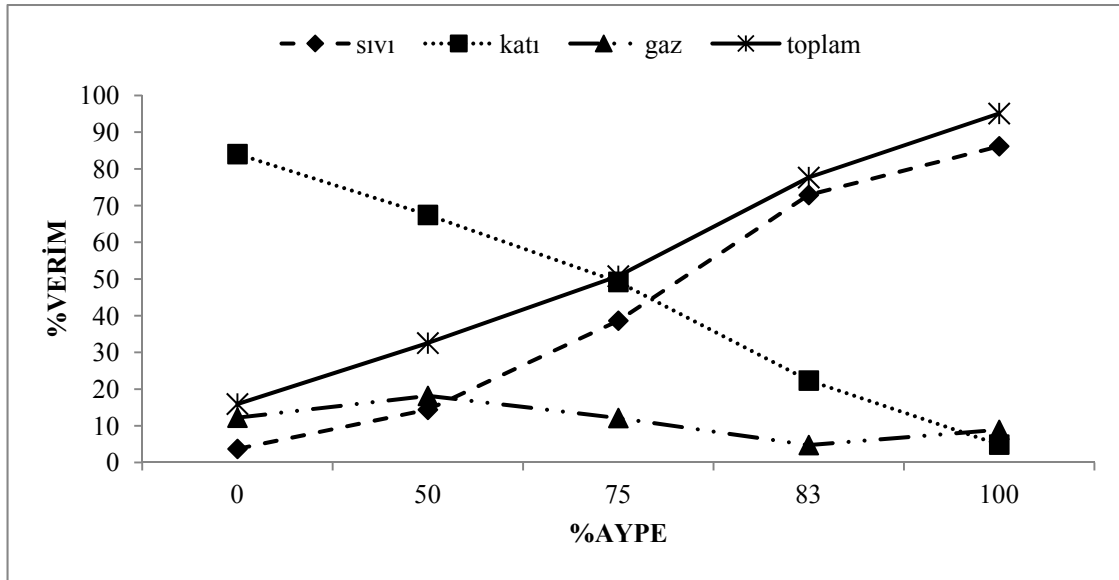
Linyit+AYPE karışımlarının 450 °C için en yüksek verimi karışım içerisinde %83 AYPE varlığında gerçekleşmiştir. Linyit içerisindeki AYPE oranının artmasıyla sıvı veriminin artması beklenen bir sonuçtur. Eş-piroliz içinde AYPE oranının artışı ile sıvı ve gaz ürün verimlerinin artması, AYPE'nin kolayca parçalanarak sıvı ve gaz ürünlere dönüşmesi, linyit içinde bir çözücü ve hidrojen kaynağı olarak davranarak piroliz esnasında linyitin koklaşmasını önlediği düşünülmektedir. AYPE'nin tek başına pirolizinden elde edilen sıvı verimi gerek linyitin tek başına pirolizinden gerekse karışımın pirolizinden elde edilen verimlerinden daha yüksektir çünkü AYPE'nin tamamen bozunması için 425 °C ve üzeri sıcaklıklar yeterli sıcaklıklardır.



Şekil 4.2 Mikrodalga ile Önışlemlenmiş Beypazarı Linyiti: AYPE karışımlarının 410 °C'de pirolizlerinden elde edilen verimler

AYPE plastik atıklarının mikrodalga ile önışlem görmüş Beypazarı linyiti ile 410 °C sıcaklıkta eş-pirolizinde linyit/AYPE oranının değişimi ile oluşan sıvı, gaz ve katı kalıntı miktarlarının değişimi Şekil 4.2'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi Linyit +

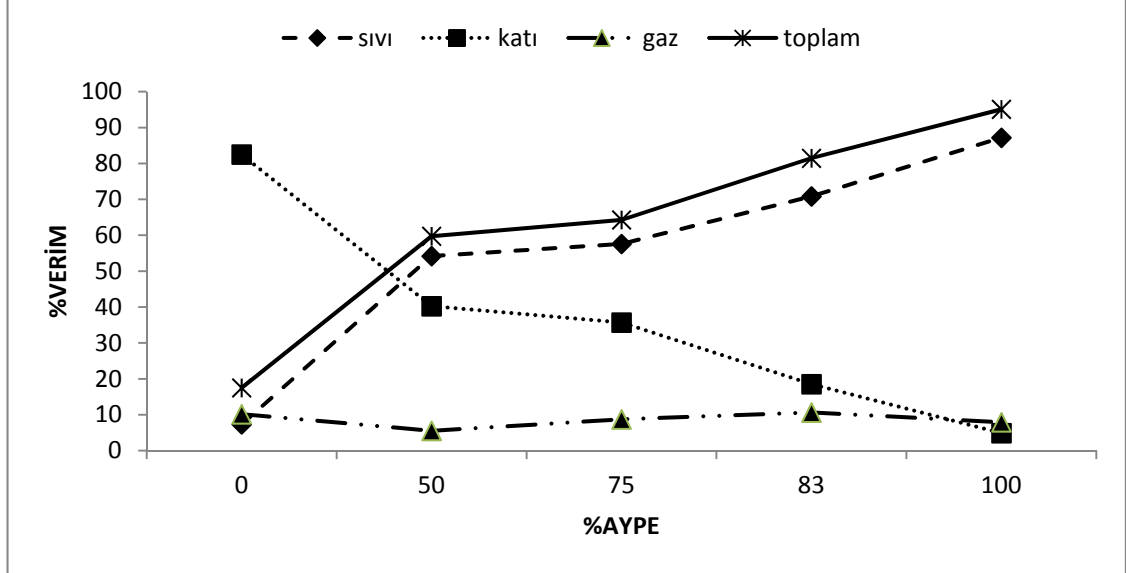
AYPE karışımının AYPE oranı %0 iken %7,052 sıvı; %32,924 katı; %4,626 gaz ürün edilmiş ve toplam dönüşüm(gaz+sıvı ürün) %15,296 olarak belirlenmiştir. Linyit+AYPE içerisinde AYPE oranı artırılarak oranı %83 yapıldığında verimler sırasıyla sıvı %62,450, katı %22,352 ve gaz %4,76 olmuştur. Sıvı ve gazın toplamı olarak verilen toplam dönüşüm ise 67,076 olarak belirlenmiştir. Linyit+AYPE karışımlarının 410 °C için en yüksek verimi karışım içerisinde %83 AYPE varlığında gerçekleşmiştir. 410 °C’de AYPE’nin tek başına pirolizinde sıvı verimi yüksek olmasına rağmen toplam dönüşümün(gaz+sıvı ürün) %100 gerçekleşmediği görülmektedir. Bunun nedeni bu piroliz sıcaklığının AYPE’nin tamamen parçalanması için gereken piroliz sıcaklık aralığından düşük olmasıdır.



Şekil 4.3 Mikrodalga ile Önişlemlili Beypazarı Linyiti: AYPE karışımlarının 425 °C’de pirolizlerinden elde edilen verimler

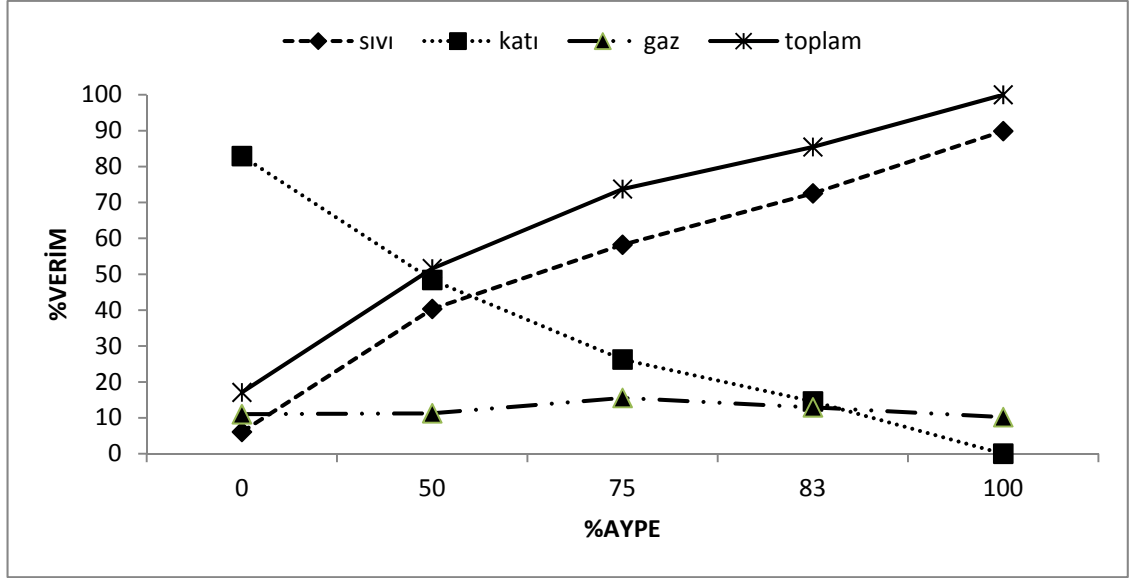
AYPE plastik atıklarının mikrodalga ile önişlem görmüş Beypazarı linyiti ile 425 °C sıcaklıkta eş-pirolizinde linyit/AYPE oranının değişimi ile oluşan sıvı, gaz ve katı kalıntı miktarlarının değişimi şekil 4.3’de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi Linyit+AYPE karışımının AYPE oranı arttıkça sıvı ürün verimi artmakta ve katı kalıntı azalmaktadır. Linyit+AYPE karışımlarının 425 °C için en yüksek verimi karışım içerisinde %83 AYPE varlığında gerçekleşmiştir. Linyit+AYPE içerisinde AYPE oranı artırılarak oranı %83 yapıldığında verimler sırasıyla sıvı %72,888 katı %22,352 ve gaz

%4,760 olmuştur. Sıvı ve gazın toplamı olarak verilen toplam dönüşüm ise 77,648 olarak belirlenmiştir.



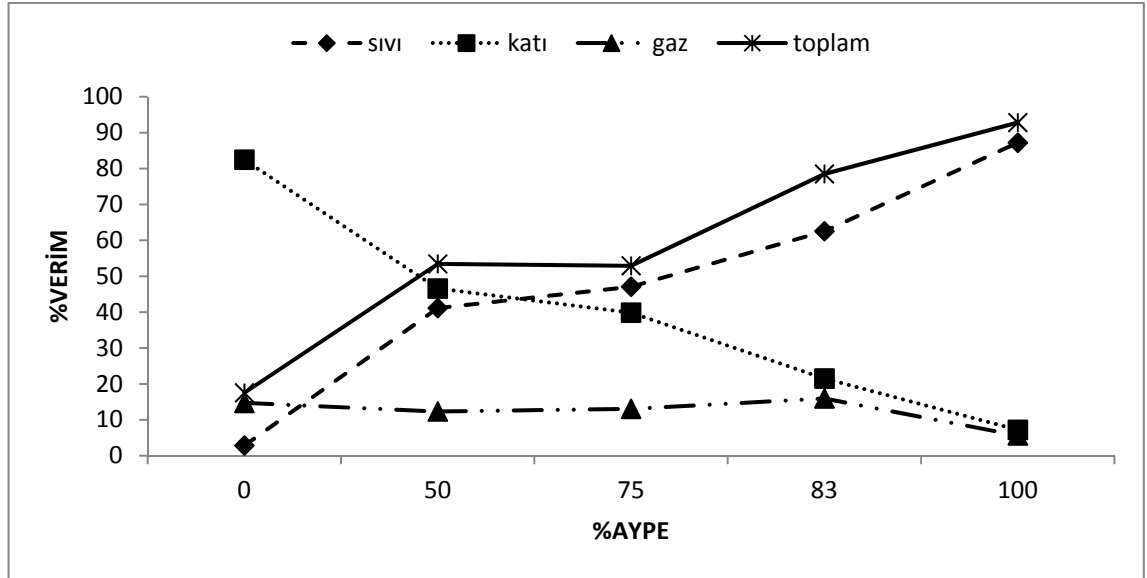
Şekil 4.4 Mikrodalga ile Önişlemli Beypazarı Linyiti: AYPE karışımlarının 440 °C'de pirolizlerinden elde edilen verimler

440 °C'de yapılan deneylerde karışımın AYPE içeriğinin artması ile sıvı ürün veriminde de %50'ye kadar sürekli bir artış, %50-%75 oranları arasında birbirine yakın bir artış olduğu gözlenmektedir. %75 AYPE içeriğinin daha çok artırılmasıyla sıvı verimindeki artış hızı da artmaktadır. Yine karışımın en yüksek verimi %83 AYPE içeriğinde gözlenmektedir. Gaz ürün verimi ise %0 AYPE içeriğinde %10,160 iken, %50 AYPE içeriğinde %5,530'e düşmüştür. %83 AYPE içeriğine kadar gaz verimi artış göstermiş %100'de ise biraz azalarak %7,924'e düşmüştür. Toplam dönüşümde de sıvı ürün verimine paralel bir grafik gözlenmektedir. Karışım içerisindeki AYPE miktarındaki artış oldukça toplam dönüşümün de arttığı gözlenmektedir. Katı kalıntıya baktığımızda, sıvı verimindeki artışla birlikte katı kalıntıda da beklenildiği gibi azalış gözlenmektedir. Karışımındaki en yüksek sıvı verimi yine %83 AYPE içeriği olduğunda gözlenmektedir. 440 °C ve %83 AYPE içeriğinde sıvı verimi %70,844, katı kalıntı %18,528, gaz ürün verimi %10,628 son olarak, gaz ve sıvı üründen oluşan toplam dönüşüm ise %81,472 olarak elde edilmiştir.



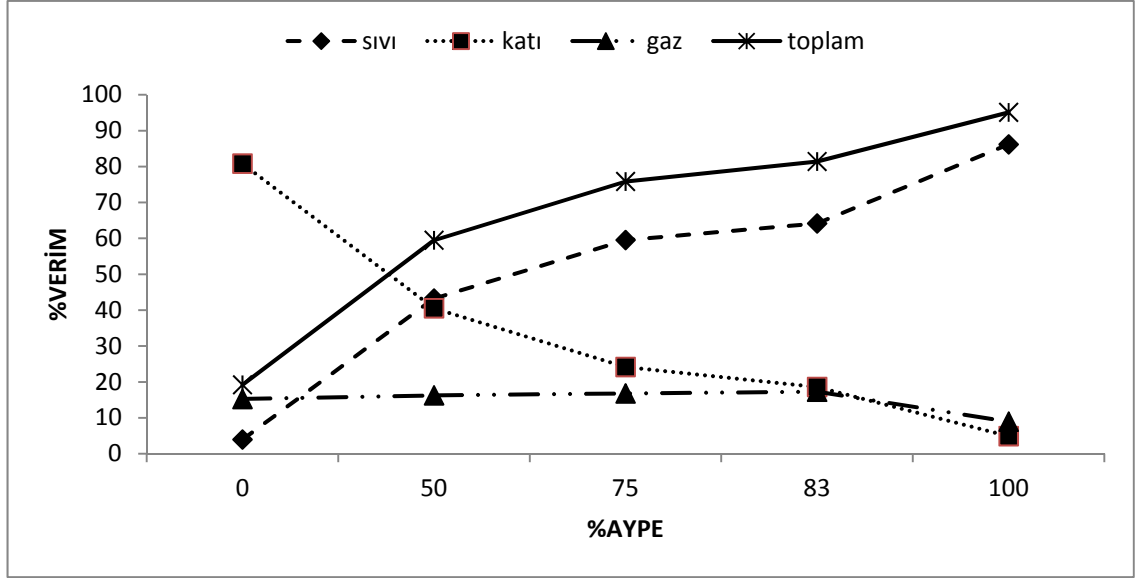
Şekil 4.5 Mikrodalga ile Önışlemlı Beypazarı Linyiti: AYPE karışımının 450 °C’de pirolizlerinden elde edilen verimler

Sıvı, gaz ve katı ürünlerin 450 °C’de linyit/AYPE oranı ile değişimi Şekil 4.5’de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi %AYPE oranı sıfırken %82,926 katı, %6,064 sıvı, %11,010 gaz ürün verimi elde edilmiştir ve toplam gaz+sıvı dönüşümü %17,074’dür. AYPE+Linyit karışımı içerisindeki AYPE oranı artırılarak %AYPE oranı %50 yapıldığında verimler sırasıyla sıvı %40,326, katı %48,418 ve gaz %11,256 olmuştur. Sıvı ve gazın toplamı olarak verilen toplam dönüşümün ise %51,582 olduğu görülmektedir. Karışım içerisindeki AYPE oranı %75’e çıkarıldığında sıvı veriminin daha çok arttığı, %AYPE %83’e çıkarıldığında ise karışımın sıvı veriminin en yüksek seviyeye ulaştığı gözlenmektedir. %AYPE oranı %83 olduğunda sıvı ürün verimi %72,530, gaz ürün verimi %12,918 ve katı ürün verimi %14,552 olarak elde edilmiştir. Gaz ve sıvı ürünün toplamı olan toplam dönüşüm ise %85,448 olarak hesaplanmıştır. 450 °C’de AYPE’nin tek başına pirolizinde ise katı kalıntının %0, gaz ürün veriminin %10,178, sıvı ürün veriminin ise %89,888 olduğu şekilde görülmektedir. Toplam dönüşüm ise %100 gaz+sıvı ürün veriminden %100 olarak hesaplanmıştır.



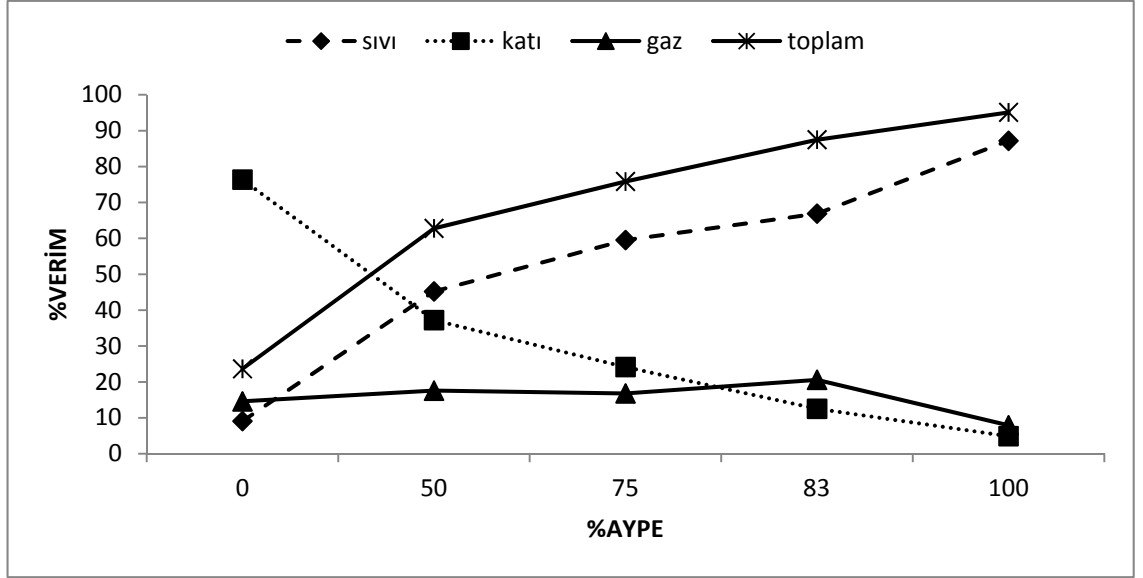
Şekil 4.6 HCl ile yıkanmış Beypazarı Linyiti: AYPE karışımlarının 410 °C’de pirolizlerinden elde edilen verimler

Şekil 4.6’da , AYPE plastik atıklarının HCl ile yıkama önışlemine tabii tutulmuş Beypazarı linyiti ile 410 °C sıcaklıktaki eş-pirolizinde linyit/AYPE oranının değışimi ile oluşan sıvı, gaz ve katı kalıntı miktarlarının değışimi verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi Linyit+AYPE karışımının AYPE oranı %0 iken sıvı ürün verimi %2,826; katı ürün verimi %82,470; gaz ürün verimi ise %14,704 edilmiş ve toplam dönüşüm(gaz+sıvı ürün) %17,530 olarak elde edilmiştir. Linyit+AYPE içerisinde AYPE oranı artırılarak oranı %50,%75 ve %83’e artırılmıştır. % 50 ve %75 AYPE oranlarında toplam dönüşümün birbirine çok yakın olduğu, %83 AYPE oranında ise karışımın piroliz veriminin en yüksek değere ulaştığı şekilden görülmektedir. AYPE oranı %83 olduğunda sıvı ürün verimi %62,540 olarak elde edilmiştir %83 AYPE içeriği için diğer ürün verimleri sırasıyla, gaz ürün verimi %15,962, katı ürün verimi %21,498’dir. Toplam dönüşüm ise gaz+sıvı ürün veriminden %78,502 olarak hesaplanmıştır. 410 °C’de sıvı verimlerinin karışımın daha yüksek sıcaklıktaki piroliz verimlerine göre biraz daha düşük elde edilmesinin nedeni, piroliz sıcaklığının düşük kalması ve dönüşümün tam olarak sağlanamamasıdır.

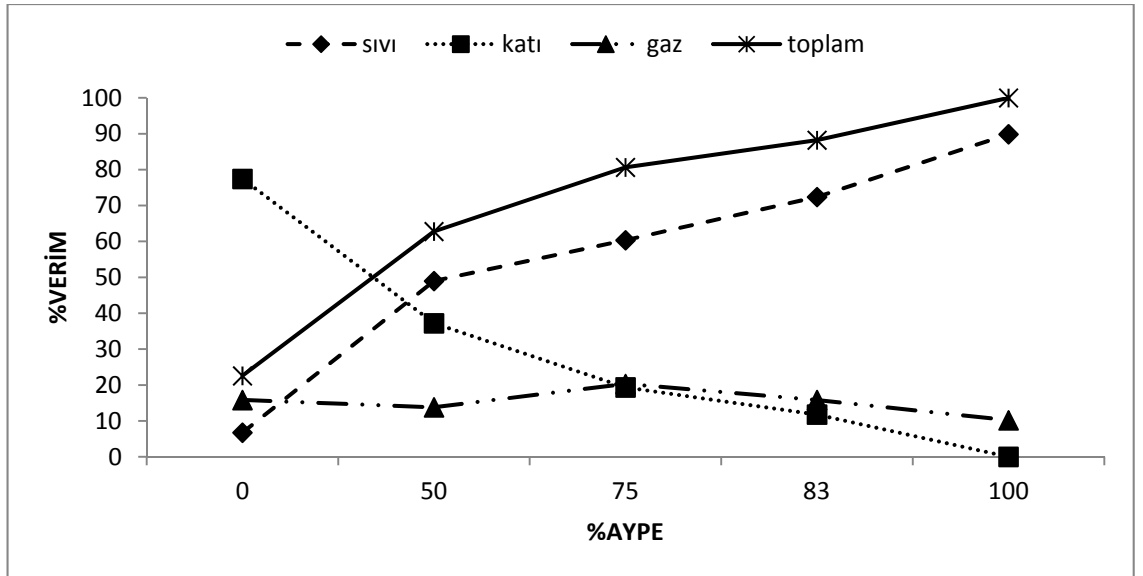


Şekil 4.7 HCl ile yıkanmış Beypazarı Linyiti:AYPE karışımlarının 425 °C’de pirolizlerinden elde edilen verimler

HCl ile yıkanmış Beypazarı Linyiti: AYPE karışımlarının 425 °C’de şekil 4.7’de verilen oranlarda pirolizleri yapılmıştır. Şekilden de görüldüğü gibi karışım içerisindeki AYPE oranı arttıkça karışımın dönüşüm yüzdesi de artmaktadır. AYPE oranı %75 ve %83 iken birbirine yakın dönüşüm yüzdeleri elde edildiği şekilde görülmektedir. Dönüşüm değerlerine bakıldığında AYPE oranı %75 olduğunda sıvı+gaz’dan oluşan toplam dönüşüm %75,840 iken, %83 AYPE içerdiğinde toplam dönüşümün %81,412 olduğu görülmektedir. %83 AYPE oranında diğer ürün verimleri sırasıyla, sıvı %64,140, katı %18,588 ve gaz %17,272 olarak elde edilmiştir.



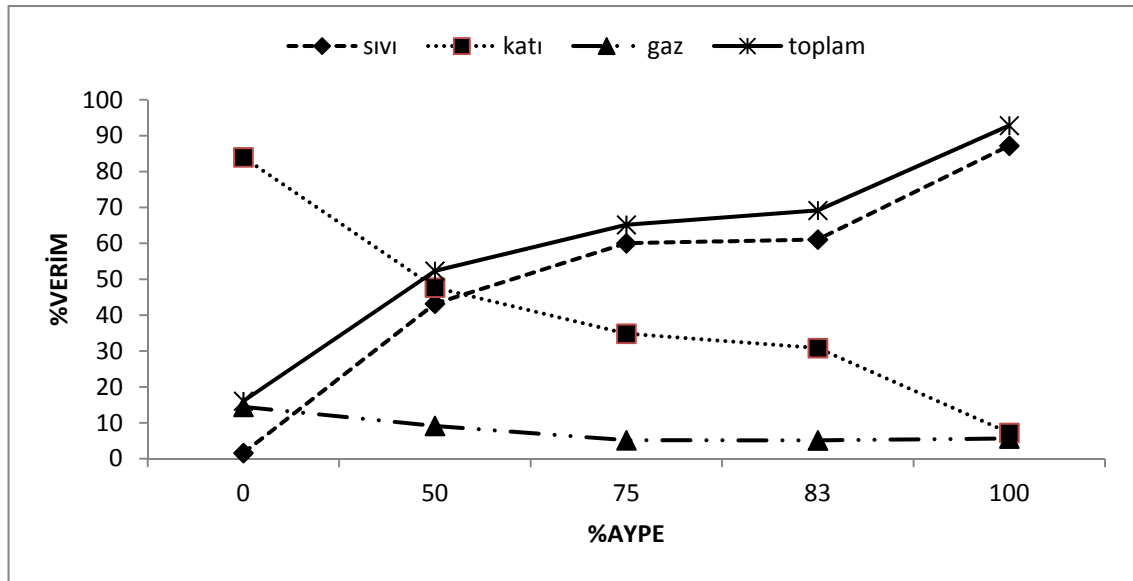
Şekil 4.8 HCl ile yıkanmış Beypazarı Linyiti: AYPE karışımlarının 440 °C’de pirolizlerinden elde edilen verimler



Şekil 4.9 HCl ile yıkanmış Beypazarı Linyiti: AYPE karışımlarının 450 °C’de pirolizlerinden elde edilen verimler

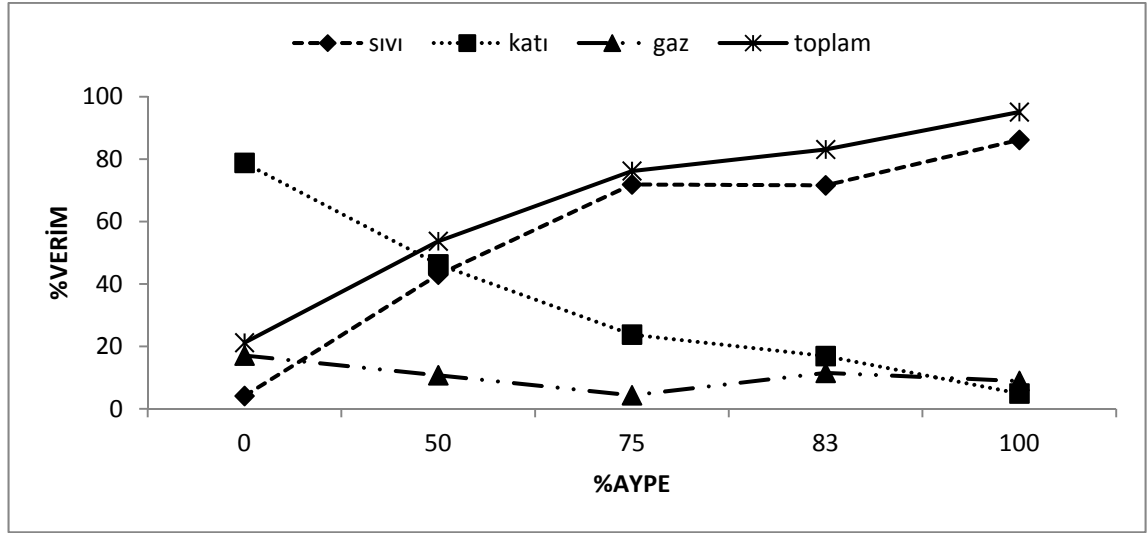
HCl ile yıkanmış Beypazarı Linyiti: AYPE karışımlarının 440 °C ve 450 °C’de yapılan pirolizlerinin katı, sıvı, gaz ürün verimleri ve toplam dönüşümleri şekil 4.8-4.9’da görülmektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi 450 °C’de elde edilen piroliz sıvı ürün verimleri ve toplam dönüşümler 440 °C’de elde edilen ürün verimlerine göre biraz daha yüksektir. Ayrıca her iki sıcaklıkta da karışım içerisindeki AYPE miktarı artırıldığında

sıvı ürün veriminde ve toplam dönüşümde artış olduğu, katı ürün miktarının ise azaldığı şekillerde görülmektedir. Her iki sıcaklık için de en yüksek ürün verimlerinin elde edildiği %83 AYPE içeriği için ürün yüzdeleri verirse; 440 °C için sıvı %66,886, katı %12,512, gaz %20,602 olarak elde edilmiştir. Gaz+ sıvı ürün yani toplam dönüşüm ise %87,488 olarak hesaplanmıştır. 450 °C için sıvı %11,774, katı %11,774, gaz %15,826 olarak elde edilmiştir. Gaz+ sıvı ürün yani toplam dönüşüm ise %88,226 olarak hesaplanmıştır.



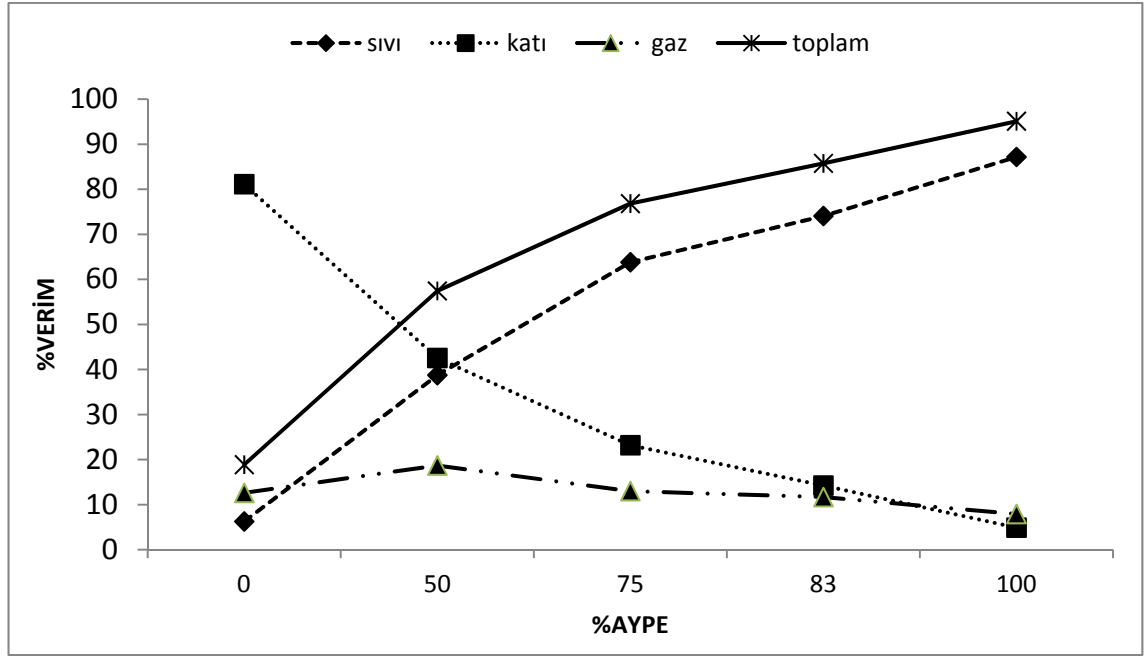
Şekil 4.10 HCl ile yıkanmış Edirne Uzunköprü Linyiti: AYPE karışımlarının 410 °C'de pirolizlerinden elde edilen verimler

HCl ile yıkanmış Edirne Uzunköprü Linyiti: AYPE karışımlarının 410 °C'de şekilde verilen oranlarda pirolizleri yapılmıştır. Şekil 4.10'da da görüldüğü gibi karışım içerisindeki AYPE oranı %75 ve %83 iken birbirine yakın sıvı ürün verimi ve dönüşüm yüzdeleri elde edildiği şekilde görülmektedir. Toplam dönüşüm değerlerine bakıldığında, karışım içerisindeki AYPE oranı %75 olduğunda toplam dönüşüm %65,166 iken, AYPE oranı %83 olduğunda toplam dönüşüm %69,166 olarak elde edilmiştir. Bu da karışımın en yüksek toplam dönüşümün %83 AYPE içerdiğinde elde edildiğini göstermektedir. %83 AYPE içeriği için diğer ürün verimleri sırasıyla sıvı ürün verimi %61,048, gaz ürün verimi %5,118, katı ürün verimi %30,384'dir.



Şekil 4.11 HCl ile yıkanmış Edirne Uzunköprü Linyiti: AYPE karışımlarının 425 °C’de pirolizlerinden elde edilen verimler

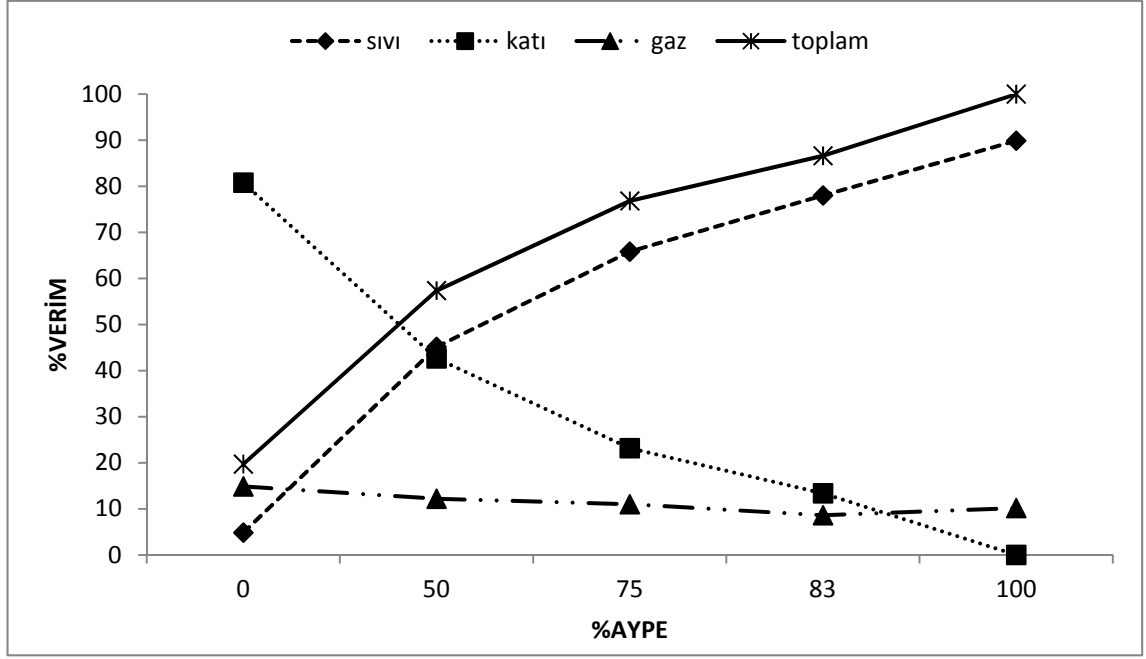
HCl ile yıkanmış Edirne Uzunköprü Linyiti: AYPE karışımlarının 425 °C’de şekil 4.11’de verilen oranlarda pirolizleri yapılmıştır. Şekilde de görüldüğü gibi piroliz edilen karışım içerisindeki AYPE miktarı %75 olduğunda gaz ürün verimi diğer AYPE oranlarından elde edilen gaz verimlerine göre daha düşüktür. Bu yüzden %75 AYPE oranı için sıvı ürün verimi ve toplam dönüşüm değerinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Farklı oranlarda AYPE içeren karışım pirolizleri içerisinde en yüksek verim %83 AYPE içeren karışımda gözlenmiştir. %83 AYPE içeriği için ürün verimleri sırasıyla sıvı ürün verimi %71,612, gaz ürün verimi %11,500, katı ürün verimi %16,888 ve toplam dönüşüm %83,112 olarak elde edilmiştir.



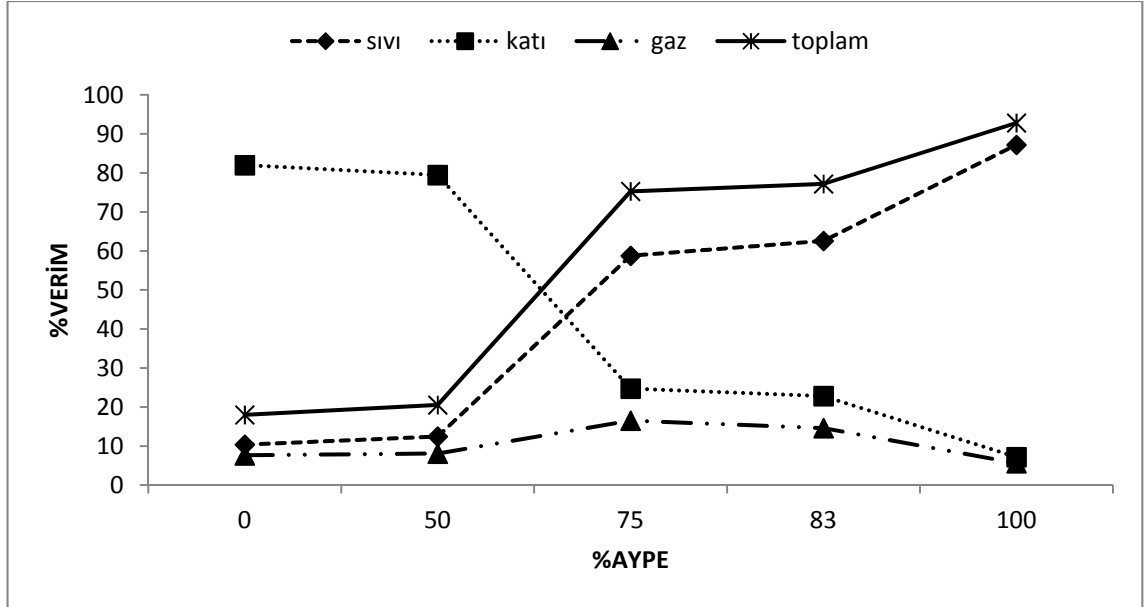
Şekil 4.12 HCl ile yıkanmış Edirne Uzunköprü Linyiti: AYPE karışımlarının 440 °C’de pirolizlerinden elde edilen verimler

HCl ile yıkanmış Edirne Uzunköprü Linyiti: AYPE karışımlarının 440 °C’de şekil 4.12’de verilen oranlarda pirolizleri yapılmıştır. Farklı oranlarda AYPE içeren karışım pirolizleri içerisinde en yüksek sıvı ürün verimi ve en yüksek toplam dönüşüm değeri %83 AYPE içeren karışımda gözlenmiştir. %83 AYPE içeriği için ürün verimleri sırasıyla sıvı ürün verimi %74,074, gaz ürün verimi %11,680, katı ürün verimi %14,246 ve toplam dönüşüm %85,754 olarak elde edilmiştir.

HCl ile yıkanmış Edirne Uzunköprü Linyiti: AYPE karışımları için çalışılan son sıcaklık olan 450 °C’de verilen oranlarda yapılan pirolizlerin verileri şekil 4.13’te görülmektedir. Farklı oranlarda AYPE içeren karışım pirolizleri içerisinde en yüksek sıvı ürün verimi ve en yüksek toplam dönüşüm değeri %83 AYPE içeren karışımda gözlenmiştir. %83 AYPE içeriği için ürün verimleri sırasıyla sıvı ürün verimi %78,010 gaz ürün verimi %8,610, katı ürün verimi %13,380 ve toplam dönüşüm %86,620’dir.



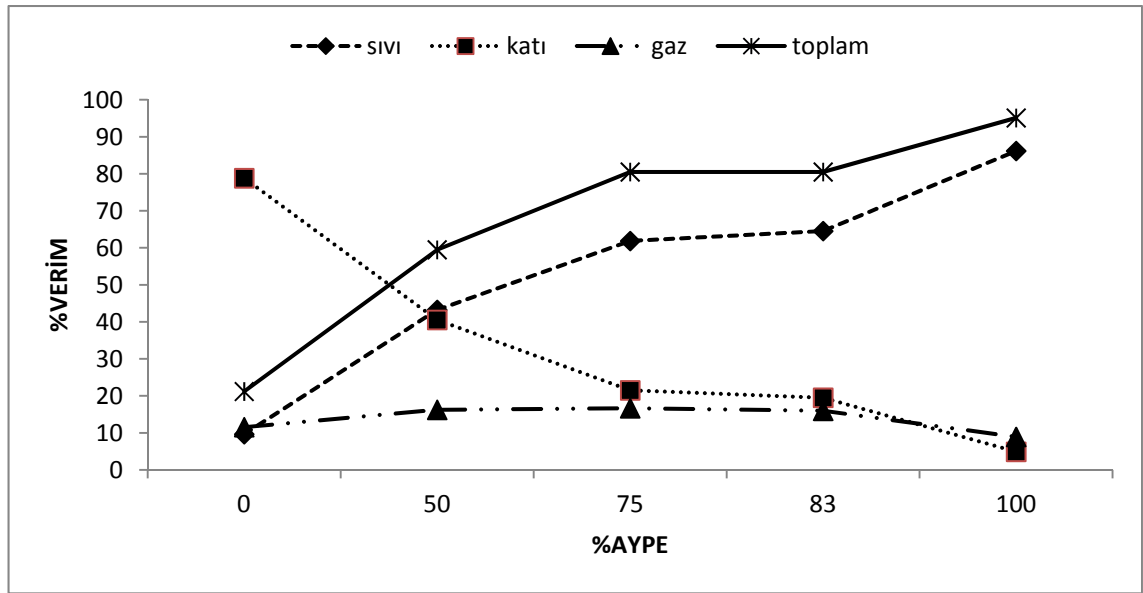
Şekil 4.13 HCl ile yıkanmış Edirne Uzunköprü Linyiti: AYPE karışımlarının 450 °C'de pirolizlerinden elde edilen verimler



Şekil 4.14 Mikrodalga Önişlemlili Edirne Uzunköprü Linyiti: AYPE karışımlarının 410 °C'de pirolizlerinden elde edilen verimler

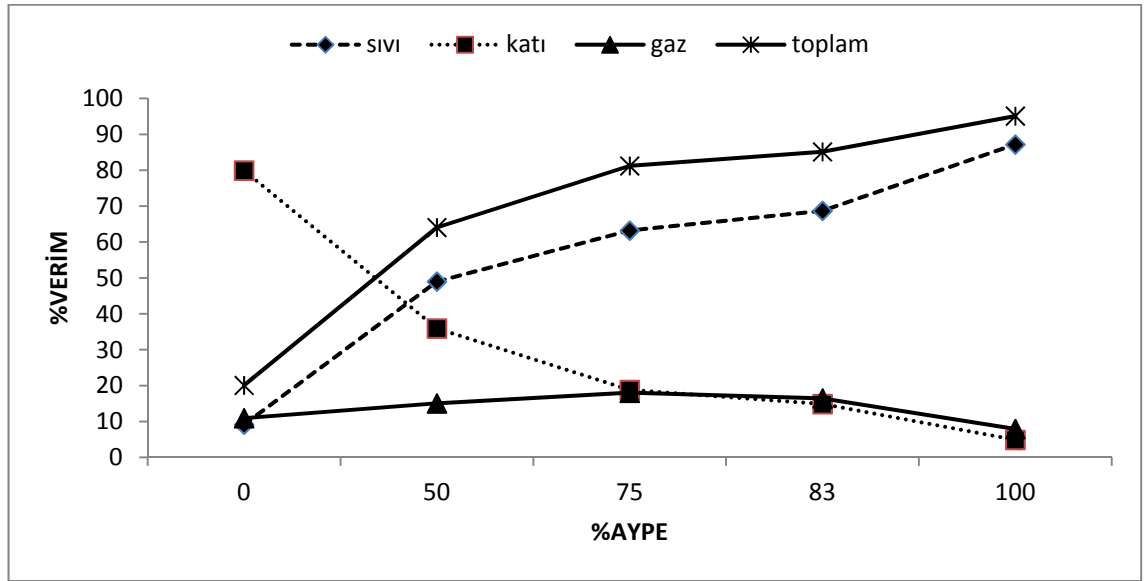
Şekil 4.14'de mikrodalga önişlemlili Edirne Uzunköprü Linyiti: AYPE karışımlarının farklı AYPE oranlarında 410 °C'de pirolizlerinden elde edilen verimler gösterilmiştir. %50 AYPE oranından %75 AYPE oranına geçildiğinde sıvı verimi ve toplam

dönüşümde belirgin bir artış gözlenirken; %75 AYPE oranından %83 AYPE oranına geçildiğinde iki oranda da sıvı ürün verimi ve toplam dönüşüm oranlarının birbirine yakın olduğu gözlemlenmektedir. %75 ve %83 AYPE oranlarındaki ürün verimleri birbirine yakın olmakla beraber piroliz karışımı içerisindeki AYPE oranı %83 olduğunda toplam dönüşüm ve sıvı ürün verimi daha yüksek oranda elde edilmiştir. % 83 AYPE içeren karışım için piroliz ürünü verimleri; sıvı % 62,572, katı %22,816, gaz % 14,612 ve toplam dönüşüm % 77,184 olarak elde edilmiştir.



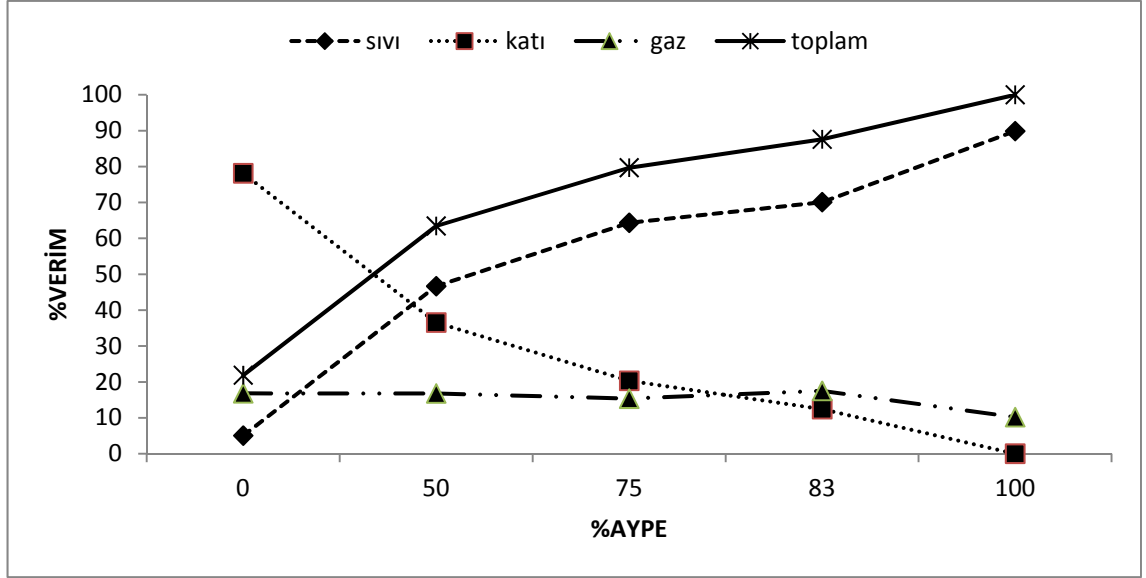
Şekil 4.15 Mikrodalga önişlemli Edirne Uzunköprü Linyiti: AYPE karışımlarının 425 °C'de pirolizlerinden elde edilen verimler

Şekil 4.15'de mikrodalga önişlemli Edirne Uzunköprü Linyiti: AYPE karışımlarının farklı AYPE oranlarında 425 °C'de pirolizlerinden elde edilen verimler gösterilmiştir. %50 AYPE oranından %75 AYPE oranına geçildiğinde sıvı verimi ve toplam dönüşümde belirgin bir artış gözlenirken; %75 AYPE oranından %83 AYPE oranına geçildiğinde iki oranda da sıvı ürün verimi ve toplam dönüşüm oranlarının birbirine yakın olduğu gözlemlenmektedir. %75 ve %83 AYPE oranlarındaki ürün verimleri birbirine yakın olmakla beraber piroliz karışımı içerisindeki AYPE oranı %83 olduğunda toplam dönüşüm ve sıvı ürün verimi daha yüksek oranda elde edilmiştir. % 83 AYPE içeren karışım için piroliz ürünü verimleri; sıvı % 62,572, katı %19,492, gaz %15,968 ve toplam dönüşüm % 80,508 olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.16 Mikrodalga Önişlemlı Edirne Uzunköprü Linyiti: AYPE karışımlarının 440 °C’de pirolizlerinden elde edilen verimler

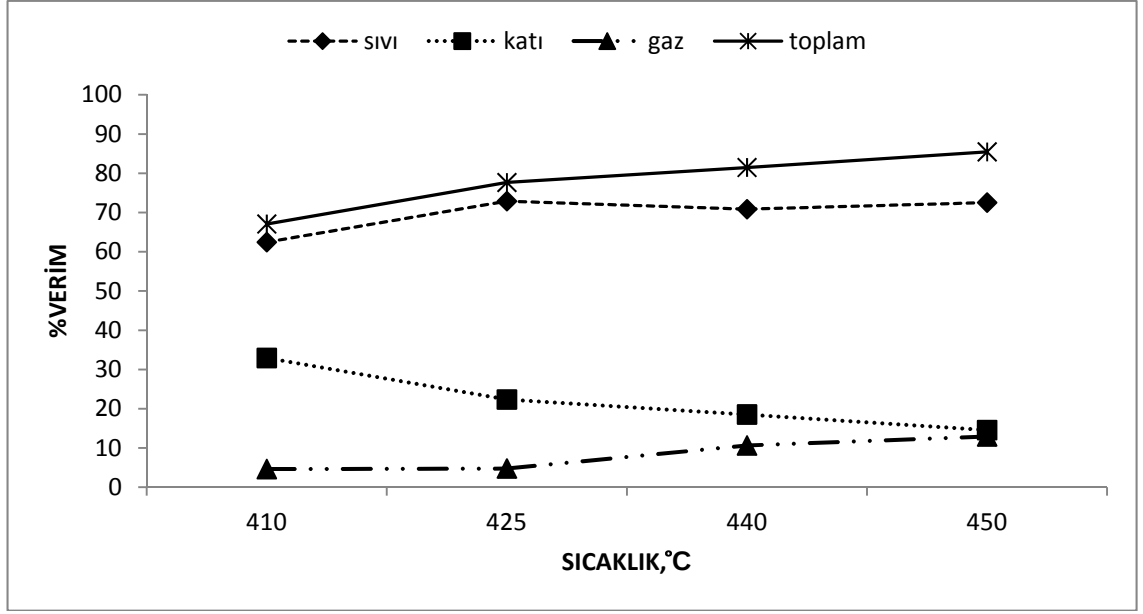
Mikrodalga önişlemlı Edirne Uzunköprü Linyiti: AYPE karışımlarının 440 °C’de yapılan pirolizlerinden elde edilen verimler şekil 4.16’da gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi Linyit+AYPE karışımı içerisindeki AYPE oranının artması ile katı miktarında azalma olurken, sıvı ve gaz ürün miktarlarında ise önemli oranda artış görülmüştür. Farklı oranlarda AYPE içeren karışım pirolizleri içerisinde en yüksek sıvı ürün verimi ve en yüksek toplam dönüşüm değeri %83 AYPE içeren karışımda gözlenmiştir. %83 AYPE içeriği için ürün verimleri sırasıyla sıvı ürün verimi %68,706, gaz ürün verimi %16,430, katı ürün verimi % 14,864 ve toplam dönüşüm %85,136 olarak elde edilmiştir.



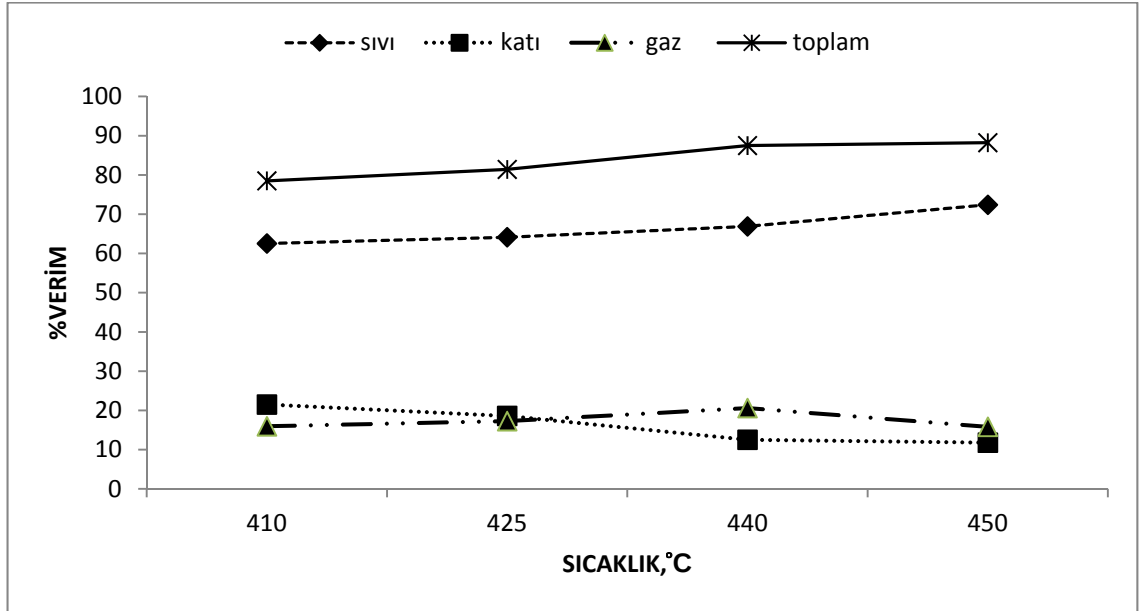
Şekil 4.17 Mikrodalga Önişlemlı Edirne Uzunköprü Linyiti: AYPE karışımlarının 450 °C’de pirolizlerinden elde edilen verimler

Mikrodalga önişlemlı Edirne Uzunköprü Linyiti: AYPE karışımlarının 450 °C’de yapılan pirolizlerinden elde edilen verimler şekil 4.17’de gösterilmiştir. Farklı oranlarda AYPE içeren karışım pirolizleri içerisinde en yüksek sıvı ürün verimi ve en yüksek toplam dönüşüm değeri %83 AYPE içeren karışımda gözlenmiştir. %83 AYPE içeriği için ürün verimleri sırasıyla sıvı ürün verimi %70,094, gaz ürün verimi %17,500, katı ürün verimi % 12,406 ve toplam dönüşüm %87,594 olarak elde edilmiştir.

Dönüşüm grafiklerinden de görüldüğü gibi 410-450 °C çalışma aralığındaki sıcaklıklarda en yüksek verimi veren AYPE oranının %83 olduğu tespit edilmiştir. Bu doğrultuda HCl ile yıkanmış ve mikrodalga önişlemlı Edirne Uzunköprü ve Beypazarı Linyitlerinin %83 oranındaki AYPE karışımlardan elde edilen verimlerin sıcaklıkla değişimleri aşağıdaki grafiklerde verilmiştir.



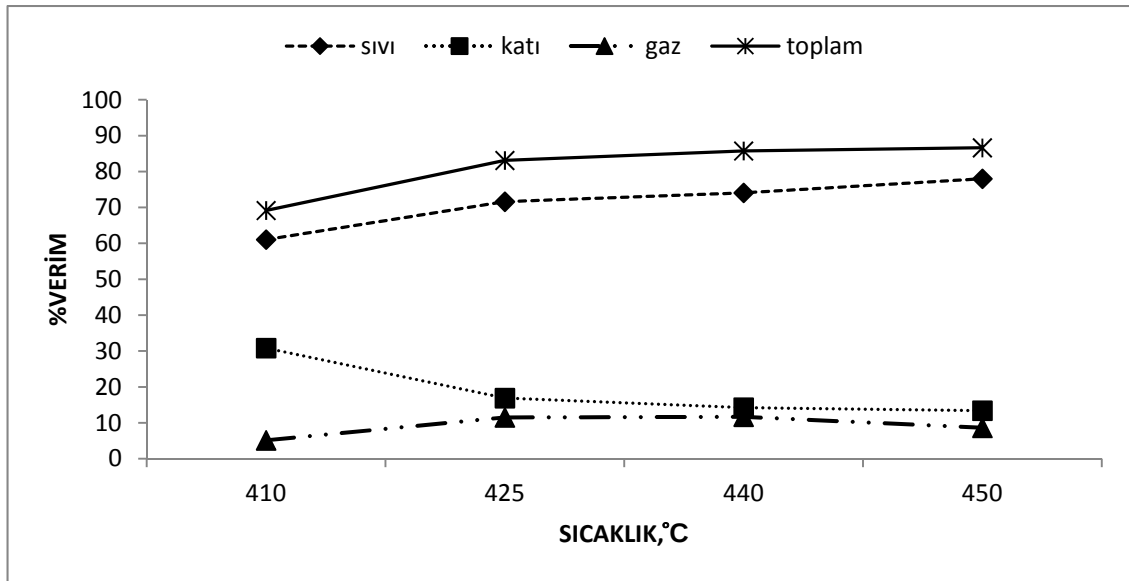
Şekil 4.18 Mikrodalga önişlemlı Beypazarı Linyiti+AYPE karışımlarının %83 AYPE oranı için ürün verimlerinin sıcaklıkla değışimi



Şekil 4.19 HCl ile yıkanmış Beypazarı Linyiti: AYPE karışımlarının %83 AYPE oranı için ürün verimlerinin sıcaklıkla değışimi

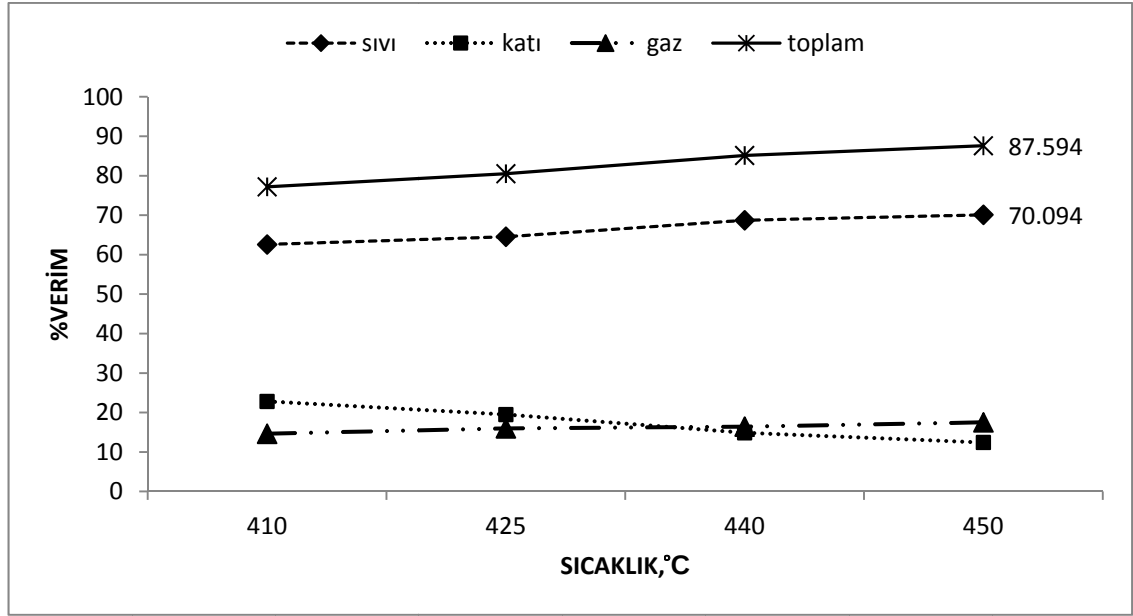
Mikrodalga önişlemlı ve HCl ile yıkanmış Beypazarı Linyiti:AYPE karışımlarının %83 AYPE oranı için ürün verimlerinin sıcaklıkla değışiminin verildiğı şekil 4.18-4.19'daki grafiklere bakıldığında, her iki koşulda da sıcaklık arttıkça toplam dönüşümün ve sıvı veriminin arttığını gözlenmektedir. Katı ürün miktarı ise sıcaklık arttıkça azalmaktadır.

Şekil 4.18 için en yüksek sıvı veriminin toplam dönüşümün elde edildiği 450 °C’de, elde edilen verimler sırasıyla sıvı ürün verimi %72,530, katı ürün verimi %14,552, gaz ürün verimi %12,918, sıvı ve gaz ürün toplamından oluşan toplam dönüşüm ise %85,448’dir. Şekil 4.19 için baktığımızda en yüksek sıvı veriminin toplam dönüşümün elde edildiği 450 °C’de, elde edilen verimler sırasıyla sıvı ürün verimi %72,400, katı ürün verimi %11,774, gaz ürün verimi %15,826, sıvı ve gaz ürün toplamından oluşan toplam dönüşüm ise %88,226’dır.



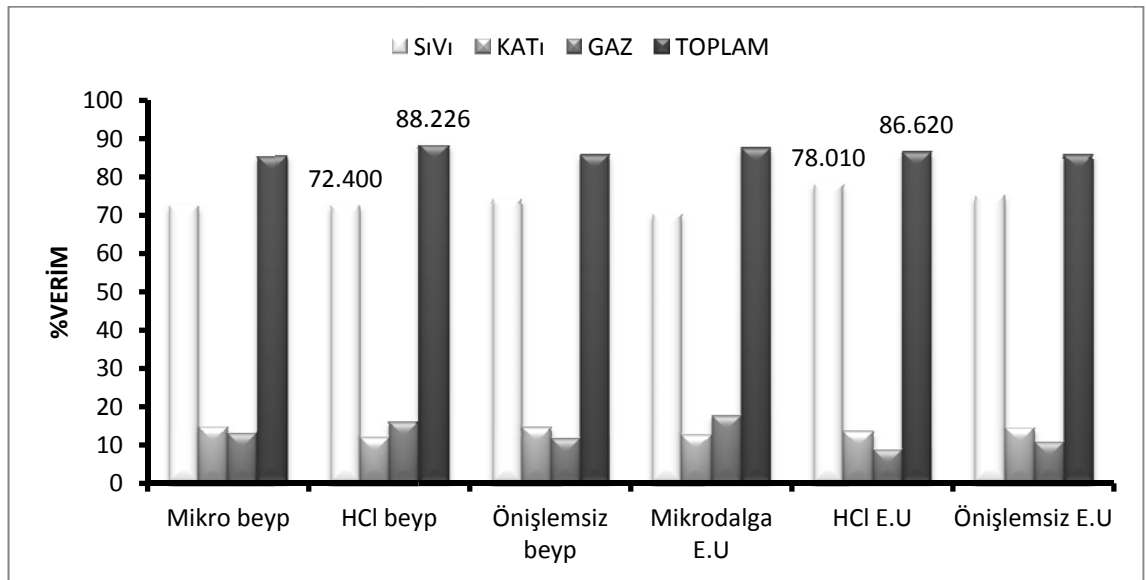
Şekil 4.20 HCl ile yıkanmış Edirne Uzunköprü Linyiti: AYPE karışımlarının %83 AYPE oranı için ürün verimlerinin sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.20’de HCl ile yıkanmış Edirne Uzunköprü Linyiti: AYPE karışımlarının %83 AYPE oranı için ürün verimlerinin sıcaklıkla değişim grafiği verilmiştir. Sıvı ve gaz ürünün en fazla katı ürünün en az olduğu sıcaklık en iyi sıvı veriminin 450 °C’ de elde edildiği görülmektedir. Yine bu sıcaklıkta diğer sıcaklıklara göre katı ürünün azaldığı toplam dönüşümün ise arttığı gözlenmektedir. Verilen koşullarda 450 °C için sıvı ürün verimi %78,010, katı ürün verimi %13,380, gaz ürün verimi %8,610 ve toplam dönüşüm %86,620 olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.21 Mikrodalga Önişlemlı Edirne Uzunköprü Linyiti: AYPE karışımlarının %83 AYPE oranı için ürün verimlerinin sıcaklıkla değişimi

Mikrodalga Önişlemlı Edirne Uzunköprü Linyiti: AYPE karışımlarının %83 AYPE oranı için ürün verimlerinin sıcaklıkla değişimi şekil 4.21’de incelendiğinde, sıvı ve gaz ürünün en fazla katı ürünün en az olduğu sıcaklık en iyi sıvı veriminin 450 C’de elde edildiği görülmektedir. Yine bu sıcaklıkta diğer sıcaklıklara göre katı ürünün azaldığı toplam dönüşümün ise arttığı gözlenmektedir. Verilen koşullarda 450 C için sıvı ürün verimi %70,094, katı ürün verimi %12,406, gaz ürün verimi %16,430 ve toplam dönüşüm %87,594 olarak elde edilmiştir.

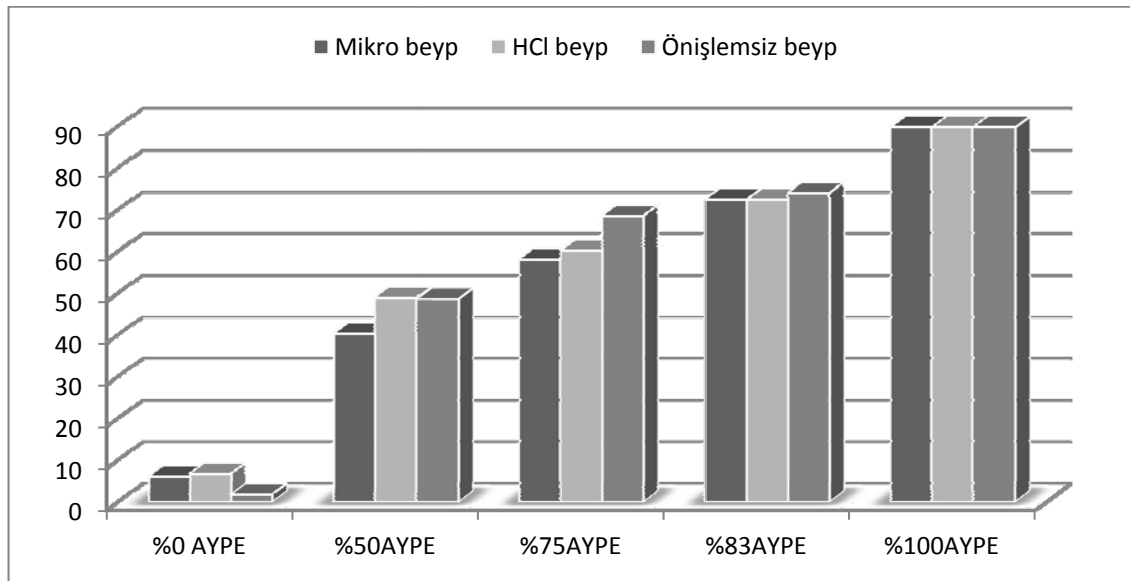


Şekil 4.22 450 C için %83 oranında AYPE içeren ön işlemlili veya ön işlemsiz kömür karışımlarının piroliz verimine etkisi

Yapılan eş-piroliz deneylerinde, deneylere başlamadan önce safsızlıklarını gidermek amacıyla kömürlere bazı ön işlemler uygulanmış bu işlemlerin eş-piroliz ürünlerine ve ürün verimlerine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Yukarıda verilen şekil 4.22’de ön işlemlili ve ön işlemsiz kömürlerle AYPE karış

C için eş-piroliz ürünlerinin miktarları verilmiştir.

Toplam dönüşümler birbirine yakın olduğu grafikte görülmektedir. Toplam karışım içerisinde %83 AYPE içeren, HCl ile yıkama önışlemine tabii tutulmuş Beypazarı Linyiti’nin verilen koşullar altında en yüksek toplam dönüşüm(sıvı+gaz) değerine ulaştığı grafikte görülmektedir. En yüksek sıvı verimine ise 450 C’de, HCl ile yıkama ön işlemine tabii tutulmuş Edirne Uzunköprü Linyiti’nin %83 AYPE karışımında elde edildiği şekil 4.22’de görülmektedir.

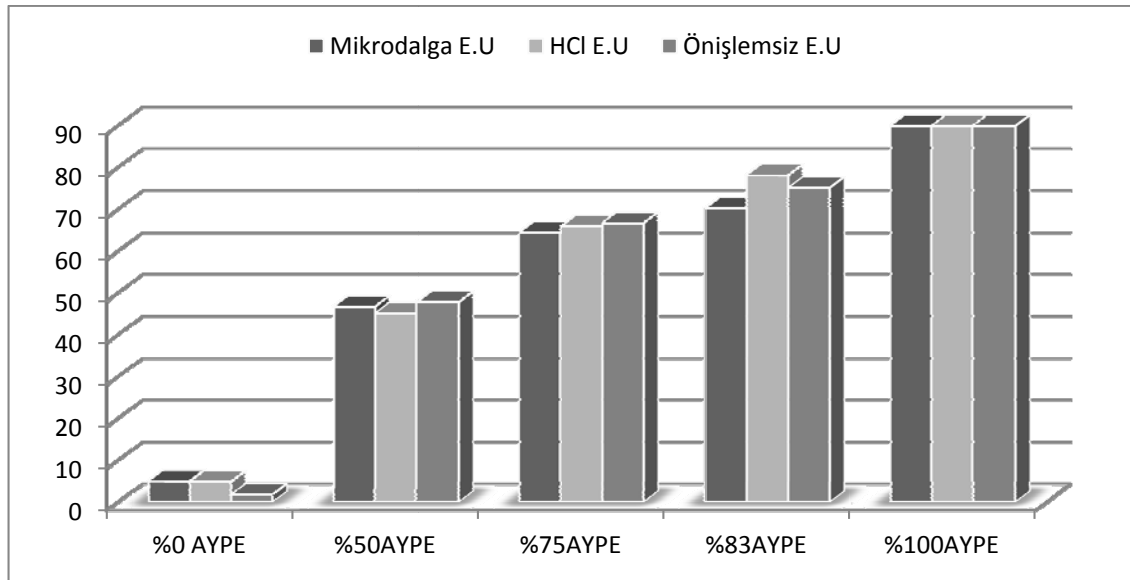


Şekil 4.23 C’de Önışlemlili veya önışlemsiz Beypazarı Linyitlerinin farklı AYPE oranlarında eşpirolizi ile elde edilen sıvı verimleri

Şekil 4.23’de görüldüğü gibi Linyit içerisine ilave edilen AYPE miktarı arttıkça sıvı verimi artmaktadır. Linyit ve AYPE’nin birlikte pirolizinde en fazla sıvı veriminin, önışlemsiz Beypazarı Linyiti ve %83 oranında AYPE ile karışımının pirolizinden elde edildiği grafikte görülmektedir. %83 AYPE oranının olduğu deneylerde önışlem

deneylerin sıvı verimine çok etki etmezken, kömür oranının daha az olduğu piroliz deneylerinde ise HCl ile Beypazarı Linyiti'nin önişlem gördüğü piroliz deneylerinden diğer önişlemli piroliz deneylerine göre daha çok sıvı verimi elde edildiği görülmektedir.

Beklenildiği gibi AYPE'nin tek başına pirolizinden eş-piroliz sıvı verimlerine göre daha yüksek bir verim elde edildiği şekil 4.23'teki grafikten görülmektedir. Ancak bizim deneylerimizde amaç linyitin daha verimli bir şekilde değerlendirilmesi olduğundan, birlikte piroliz linyitin tek başına piroliziyle karşılaştırıldığında, birlikte pirolizde elde edilen sıvı veriminin daha yüksek olduğu görülmüştür. Özellikle AYPE oranı birlikte piroliz içinde arttıkça sıvı veriminin de arttığı grafikten gözlenmektedir.

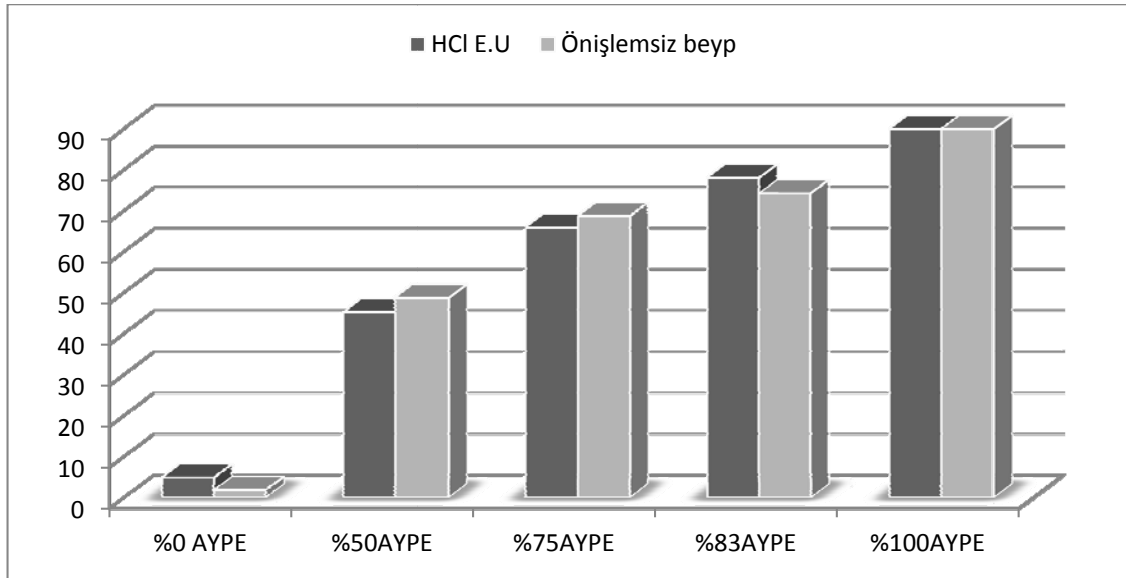


Şekil 4.24 450 °C'de Edirne Uzunköprü Linyitinin farklı AYPE oranlarında eşpirolizi ile elde edilen sıvı verimleri

Şekil 4.24' de görüldüğü gibi Edirne Uzunköprü Linyiti içerisine ilave edilen AYPE miktarı arttıkça sıvı verimi artmaktadır. Edirne Uzunköprü Linyit'inin tek başına pirolizinden pek fazla sıvı verimi elde edilememiştir. Ön işlemsiz linyitte sıvı verimi %1,824 gibi oldukça düşük bir değerken, bir linyit örneğine mikrodalgada belirli bir süre bekletilmesi suretiyle uygulanmış olan önişlem ile ve HCl ile linyitin yıkanması suretiyle diğer bir linyit örneğine uygulanmış olan önişlem ile sıvı verimlerinde biraz olsun artma gözlenmiştir. Ancak sıvı verimine en büyük katkıyı kömür içerisindeki

AYPE miktarının artmasının sağladığı grafikten de rahatlıkla görülmektedir. Linyit içerisinde AYPE ilave edilmesiyle Linyit ve AYPE etkileşmiş, AYPE linyite hidrojen verici özellik göstererek sıvı veriminin artmasını sağlamıştır. Bu da linyitin AYPE ile birlikte piroliziyle daha değerli sıvı ürün oluşturmalarını sağlamıştır.

Edirne Uzunköprü Linyiti ve AYPE'nin birlikte pirolizinde en fazla sıvı veriminin, HCl ile ön işlemlili Edirne Uzunköprü Linyiti ve %83 oranında AYPE ile karışımının pirolizinden elde edildiği grafikte görülmektedir. HCl ile Edirne Uzunköprü Linyiti'nin önışlem görmesi %83 AYPE varlığındaki birlikte pirolizi olumlu yönde etkilediği şekil 4.24'deki grafikten görülmektedir.



Şekil 4.25 C'de Linyitlerin farklı AYPE oranlarında eşpirolizi ile elde edilen sıvı verimleri

Şekil 4.23'te Beypazarı Linyiti'ne uygulanan farklı önışlemlerin ve farklı AYPE oranlarının birlikte pirolizlerini nasıl etkilediğini ve bu deneyler sonucunda en iyi verimin önişlemsiz Beypazarı Linyiti ile %83 oranında AYPE ilavesiyle gerçekleştiği; Şekil 4.24'te ise Edirne Uzunköprü Linyiti'ne uygulanan farklı önışlemlerin ve farklı AYPE oranlarının birlikte pirolizlerini nasıl etkilediğini ve bu deneyler sonucunda en iyi verimin HCl ile önışlem görmüş Edirne Uzunköprü Linyiti ile %83 oranında AYPE ilavesiyle gerçekleştiği görülmekteydi. Şekil 4.25'te de önişlemsiz Beypazarı Linyiti ile her oranda AYPE ile karıştırılarak elde edilen verimlerin; HCl ile önışlem görmüş

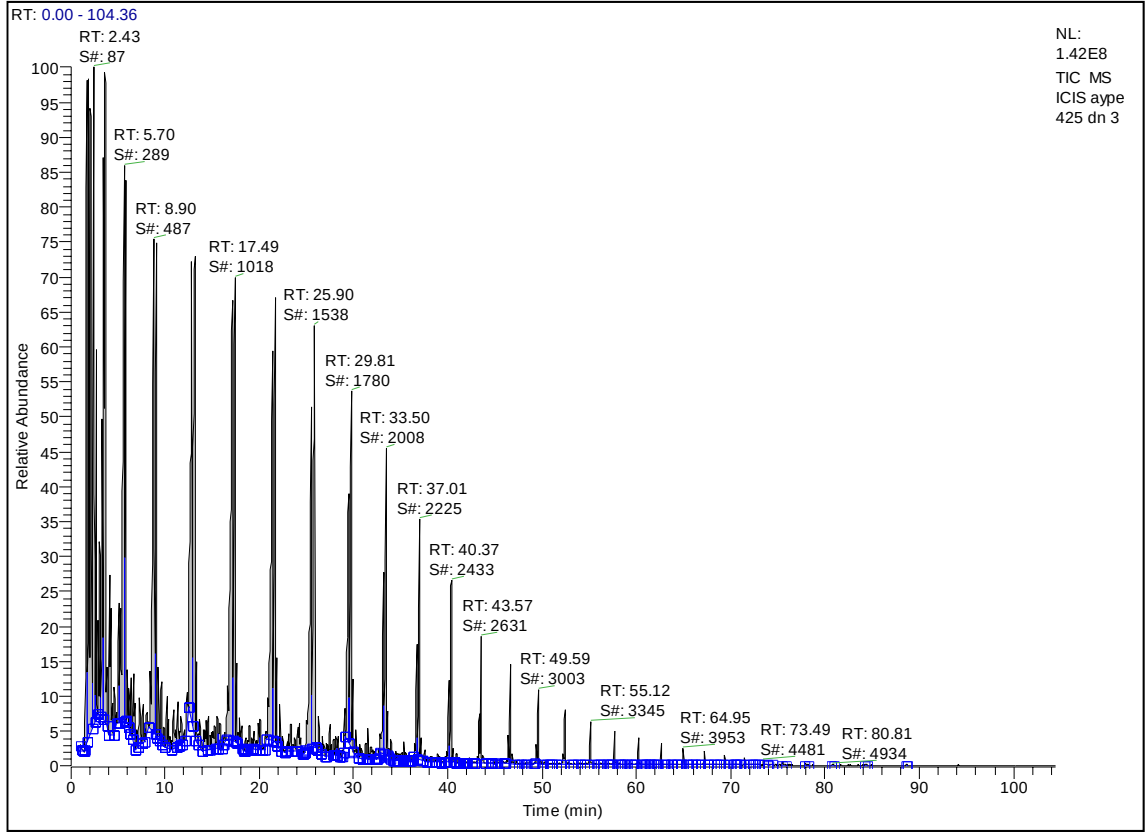
Edirne Uzunköprü Linyiti ile her oranda AYPE ile karıştırılarak elde edilen sıvı verimlerinin grafiğe dönüştürölmek suretiyle bir karşılaştırılması görölmektedir. Bu grafiğe göre deney sonuçları değeriendirildiğinde HCl ile önişlem görmüş Edirne Uzunköprü Linyiti'nin tek başına pirolizinden elde edilen sıvı veriminin, önişlemsiz Beypazarı Linyiti'nin tek başına pirolizinden elde edilen sıvı veriminden daha fazla olduğu görölmektedir. Linyitlere %50 ve %75 AYPE ilaveleriyle yapılan birlikte pirolizlerinde önişlemsiz Beypazarı Linyitiyle yapılan deneylerin sıvı verimlerinin daha yüksek olduğu görölmektedir. %83 AYPE ilavesine gelindiğinde ise, HCl ile önişlem görmüş Edirne Uzunköprü Linyiti ile AYPE'nin birlikte pirolizinden elde edilen sıvı ürün veriminin daha fazla olduğu görölmektedir.

4.2 Sıvı ürün analizleri

Yarı kesikli reaktör sisteminde gerçekleştirilen piroliz deneyleri sonrasında elde edilen sıvı ürünler DSQ 250 Thermo Finnigan GC-MS cihazı ile analiz edilmiştir. 1/1, 1/3, 1/5 Linyit/AYPE oranlarında ve 410 °C, 425 °C, 440 °C ve 450 °C sıcaklıklarda yapılan deneysel çalışmalar sonucunda maksimum verimin elde edildiği deneylere ait sıvı ürünlerin GC-MS analizlerinin sonucunda elde edilen kromatogramları ve GC-MS kütüphanesinden elde edilen ürün tanımlamaları aşağıda detaylı olarak verilmiştir. GC-MS kromatogramlarında alanları yüksek olan piklere karşılık gelen ürün tanımlamaları ve yüzdeleri ayrıca verilmiştir.

HCl ile önişlem görmüş veya mikrodalga ile önişlem görmüş Edirne Uzunköprü ve Beypazarı Linyitleri ile AYPE'nin farklı oranlarda ve farklı sıcaklıklarda pirolizinde elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS'de mevcut olan kütüphane (Wiley7N) kullanılarak ürün tanımlaması yapılmıştır. Aşağıda verilen GC-MS analizleri dışında da bazı analizler EK 1-EK 6'da verilmiştir.

Şekil 4.26'da AYPE'nin tek başına pirolizinden elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı ve çizelge şeklinde en fazla alana sahip piklere karşılık gelen maddelerin tanımlaması verilmiştir.

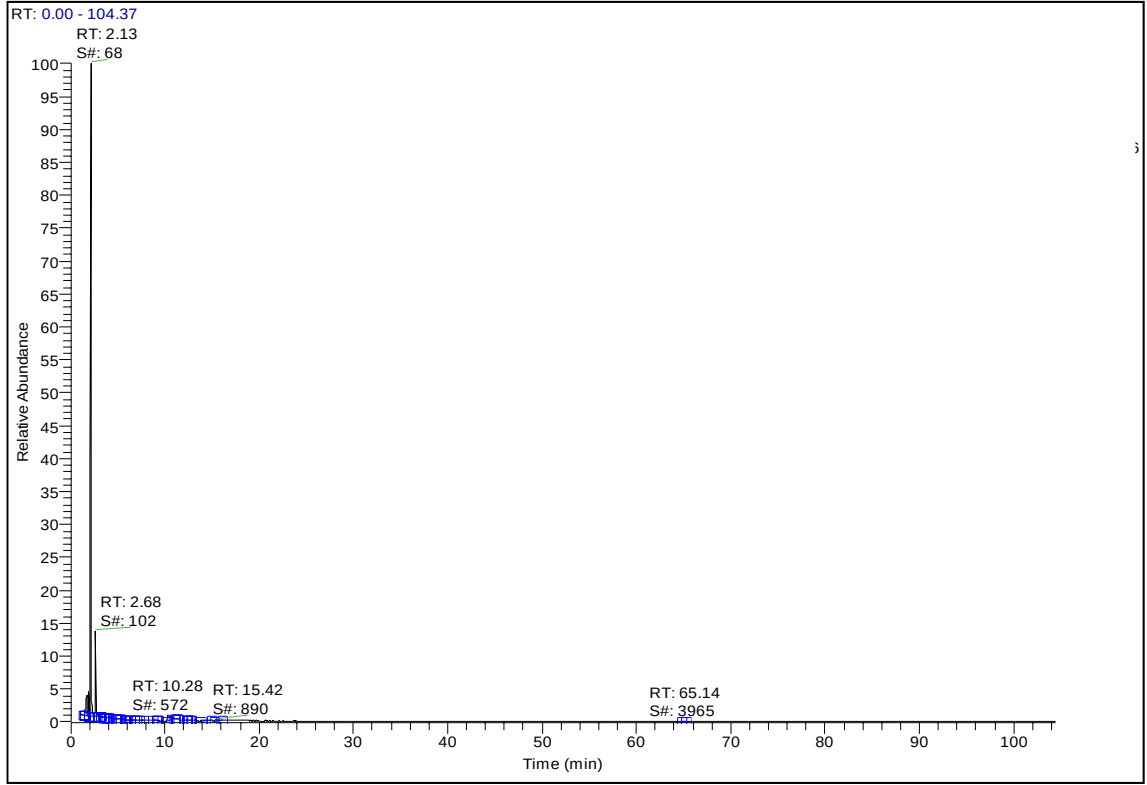


Şekil 4.26 AYPE'nin 450 °C sıcaklıktaki pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı

Şekil 4.26'da görüldüğü gibi AYPE'nin pirolizi ile elde edilen sıvı ürün $C_7 - C_{33}$ arası hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Kromatogramdaki bir piki büyüttüğümüzde soldan sağa doğru doymamıştan doymuşa giden bir yapı söz konusudur. Belli bir karbon sayısına kadar her bir pikin dien, monoen ve doymuşunu içerdiği görülmektedir. Buna göre; $C_7 - C_{16}$ arası ürünlerde doymamışlığın daha fazla olduğu, C_{17} 'den sonra ise doymamışlığın azalıp doymuşluğun arttığı görülmektedir. C_{22} 'den sonra ise hemen hemen tümüyle doymuş ürünler elde edildiği görülmektedir. Daha önce bahsedildiği gibi, deneysel çalışmalarda AYPE'nin pirolizi ile elde edilen sıvı ürünler polimerizasyon sisteminde girdi olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle piroliz sıvı ürünlerinin doymamışlığı polimerizasyon için önem arz etmektedir.

Çizelge 4.1 AYPE'nin 450 °C sıcaklıktaki pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizinden tanımlanan sıvı ürün bileşenleri

Kalma Süresi	%	Piroliz Ürünü	
1,71	4,84	siklopentan	
1,92	8,56	sikloheksan	
2,43	5,65	1-hepten	
2,74	1,80	sikloheksilsiklopropan	
3,32	1,42	1-metilsiklohekzen	
3,58	8,09	1-okten	
5,7	5,44	1-nonen	
5,89	4,00	siklooktanol,1-ethynyl	
8,9	5,89	1-deken	
9,18	4,58	dekan	
12,88	5,06	1-undeken	
13,19	5,22	undekan	
17,15	5,30	1-dodeken	
17,49	5,15	dodekan	
21,42	4,35	1-trideken	
21,77	4,85	tridekan	
25,54	3,73	1-tetradeken	
25,9	4,67	tetradekan	
29,45	1,95	pentadeken	
29,81	3,74	pentadekan	
33,17	1,28	heksadeken	
33,5	2,61	heksadekan	
37,01	1,69	heptadekan	
C5=% 4,84	C6- C10=% 45,43	C11- C15=% 44,02	C12- C17=% 5,71

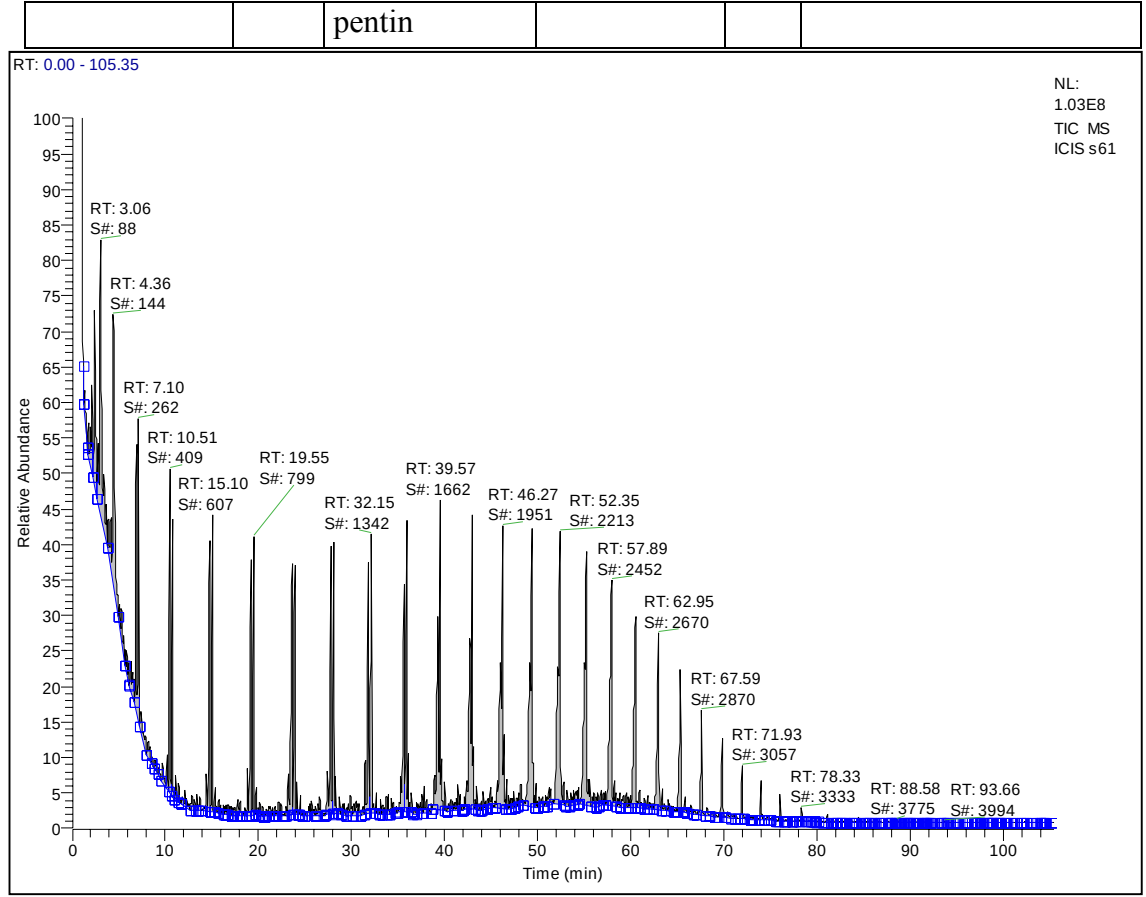


Şekil 4.27 Edirne Uzunköprü Linyiti'nin 450 °C sıcaklıktaki pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı

Şekil 4.27'de Edirne Uzunköprü Linyiti'nin 450 °C sıcaklıktaki pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı görülmektedir. Linyit'in tek başına pirolizinden çok fazla sıvı ürün elde edilemediğinden elde edilebilen sıvı üründen de çok fazla madde tanımlanamamıştır. Elde edilen sıvı ürünün madde tanımlaması çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Edirne Uzunköprü Linyiti'nin 450 °C sıcaklıktaki pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizinden tanımlanan sıvı ürün bileşenleri

Kalma Süresi	%	Piroliz Ürünü	Kalma Süresi	%	Piroliz Ürünü
1,38	0,01	metilamin	10,28	3,38	fenol
1,77	4,81	2-metilpropan	11,23	0,01	benzen,etoksi-
2,13	79,94	metiletilketon	11,36	0,02	benzen,(1,1-dimetiletoksi)-
2,68	8,97	metiletileter	13,91	1,10	2-metilfenol
4,08	0,71	siklopentanon	15,42	0,93	4-metilfenol
8,95	0,04	4-metil,1-	65,14	0,02	etilen-D4



Şekil 4.28 HCl ile önişlem görmüş Beypazarı Linyiti'nin AYPE ile 450 °C sıcaklıktaki birlikte pirolizinden elde edilen sıvı fazın GC-MS kromatogramı

Şekil 4.28'de HCl ile önişlem görmüş Beypazarı Linyiti'nin ve AYPE'nin 1/5 oranında karıştırılarak 450 °C'de yapılan birlikte pirolizinden elde edilen sıvı fazın GC-MS kromatogramı görülmektedir. Bu kromatogramda belirgin pik, 1-Pentanol ile başlamakta, bu piki 1-Hekzen, 3-metil-hekzan, pentil-siklopropan pikleri takip etmektedir. Devamında ise 1-Nonen, Nonan, 1-Deken, Dekan, 1-Undeken, 2-metil-dekan gibi alifatik bileşiklere rastlanmıştır. Kromatogramda gözlenen en büyük pik yine alifatik bir bileşik olan Hekzadekan'a aittir.

Çizelge 4.3'te ise şekil 4.28'de görülen piklerin karşılığı olarak sıvı ürün içerisinde belirlenen bileşikler, bu bileşiklerin analiz sırasındaki belirlenme süreleri ve sıvı ürün içerisindeki % kapladıkları alanları verilmiştir. Buna göre en büyük alanı % 5,57 ile Hekzadekan oluştururken bu bileşiği % 5,34 alanı ile Heptadekan; % 5,31 Oktadekan; % 5,31 Oktadekan; % 5,07 Nonadekan; % 4,69 Eikosan; 4,56 pentil-siklopropan; %

4,45 Dokosan; 4,39 3-metil-hekzan; 3,62 2,4-dimetil-hekzan; % 3,54 Pentakosan; % 2,88 Pentakosan; 2,79 1-Trideken; 2,66 1-Deken; 2,63 1-Dodeken; 2,53 Tridekan; 2,47 Dodekan; 2,46 1-Undeken; 2,30 1-Nonen; 2,26 2-metil-dekan; 2,23 Dekan; % 2,10 Oktakosan; 2,09 1-Hekzen; % 1,41 2-Hekzil-oktanol; % 1,02 Triakontan gibi bileşikler takip ettiği belirlenmiştir.

Çizelge 4.3 HCl ile yıkanmış Beypazarı Linyiti ve AYPE'nin 1/5 oranında karıştırılarak yapılan birlikte pirolizinin sıvı ürün GC-MS analizinden tanımlanan sıvı ürün bileşenleri

Kalma Süresi	%	Piroliz Ürünü
2,09	1,10	1-Pentanol
2,37	2,09	1-Hekzen
3,06	4,39	3-metil-hekzan
4,36	4,56	pentil-siklopropan
5,29	0,70	5-Octen-1-ol
5,85	0,40	siklooktanon
6,31	0,51	(Z)-siklookten
7,1	3,62	2,4-dimetil-hekzan
7,38	0,43	1,4-dimetil-sikloheksan
10,16	0,50	Siklooktanon
10,51	2,30	1-Nonen
10,81	1,86	Nonan
14,75	2,66	1-Deken
15,1	2,23	Dekan
19,21	2,46	1-Undeken
19,55	2,26	2-metil-dekan
23,59	2,63	1-Dodeken
23,91	2,47	Dodekan
27,83	2,79	1-Trideken
28,14	2,53	Tridekan
29,88	0,38	Heptilsikloheksan
30,48	0,38	Trans-2-tridekenal
31,85	2,78	1-Tetradeken
32,15	2,77	Tetradekan
33,73	0,26	Z-10-Pentadekanol

Çizelge 4.3 HCl ile yıkanmış Beypazarı Linyiti ve AYPE'nin 1/5 oranında karıştırılarak yapılan birlikte pirolizinin sıvı ürün GC-MS analizinden tanımlanan sıvı ürün bileşenleri (devamı)

35,65	2,74	1-Pentadeken
35,95	2,89	Pentadekan
37,58	0,34	Z-10-Pentadekanol
37,78	0,40	Desil-siklopentan
39,57	5,57	Hekzadekan
40,64	0,23	1-Hekzadekanol
41,43	0,40	Hekzadekanal
43	5,34	Heptadekan
46,27	5,31	Oktadekan
48,11	0,31	1-Oktadekanol
49,38	5,07	Nonadekan
51,21	0,34	1-Nonadekanol
52,35	4,69	Eikosan
53,86	0,29	1-Dokosen
55,18	4,45	Dokosan
57,89	3,54	Pentakosan
60,47	2,88	Pentakosan
62,95	2,10	Oktakosan
65,32	1,41	2-Hekzil-oktanol
67,59	1,02	Triakontan
69,79	0,65	Pentatriakontan
71,93	0,40	Pentatriakontan
73,99	0,27	Hekzatriakontan
76,01	0,17	Hekzatriakontan
78,33	0,10	Hekzatriakontan

C5 = %2,09

C6-C10= %26,25

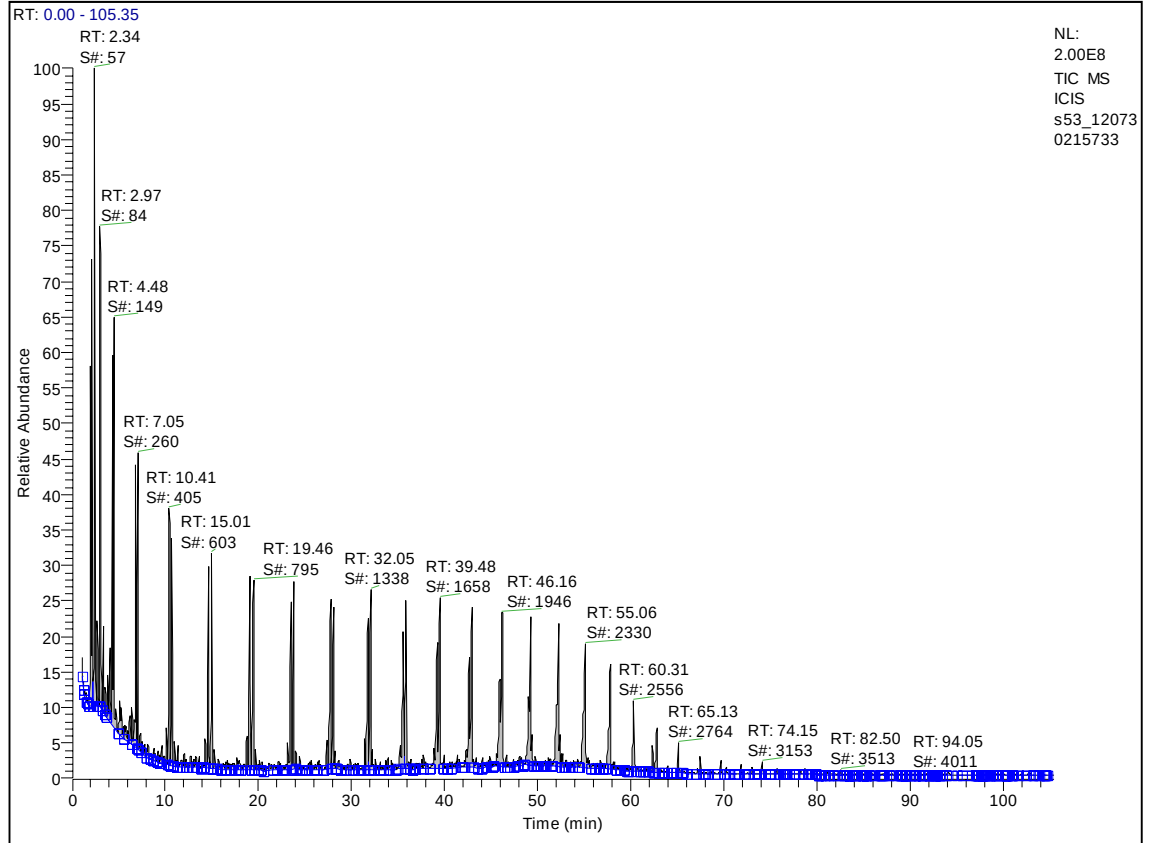
C11-C15 = % 28,08

C16-C20 = % 27,26

C21-C25 = % 11,16

C26-C30 = % 4,53

C31-C36 = % 1,59



Şekil 4.29 HCl ile yıkanmış Edirne Uzunköprü Linyitinin AYPE ile 1/5 oranında karıştırılarak 450 °C sıcaklıkta birlikte pirolizinden elde edilen sıvı fazın GC-MS kromatogramı

Şekil 4.29 'da ise HCl ile yıkanmış Edirne Uzunköprü Linyiti ve AYPE'nin 450' °C 'deki pirolizinden ele geçen sıvı fazın GC MS spektrumu görülmektedir. Bu kromatogramda alkan ve alkenler homolog seri hâlinde yer almaktadır. Belirgin pik Pentan'dan başlamakta ve hemen yanında Hekzen yer almaktadır. Bu kromatogramda ayrıca 1-metil-siklopenten, Hepten, Heptan, Oktan, 1-Etilsiklohekzen, 1-Nonen, Nonan, Propylsiklohekzan, 1-Deken, Dekan, 1-Undeken, Undekan, 1-Dodeken, Dodekan, 1-Trideken, Tridekan gibi yapılar daha belirgin olarak gözlenmiştir.

Çizelge 4.4'de ise şekil 4.29'da görülen piklerin karşılığı olarak sıvı ürün içerisinde belirlenen bileşikler, bu bileşiklerin analiz sırasındaki belirlenme süreleri ve sıvı ürün içerisindeki % kapladıkları alanları verilmiştir. Buna göre en büyük alanı % 6,98 ile Oktan olduğu belirlenmiştir. Bu bileşiği toplamda % 6,95 ile eikosan izlemekte, daha sonra ise % 5,76 ile Pentan, %5,52 ile Hekzen, %5,39 ile Hepten,%5,39 ile Heptan, % 4,78 ile Heptadekan, % 4,35 ile Oktadekan, % 4,18 ile Nonadekan gibi alifatik

bileşikler izlemektedir. Bu sonuçlara bakarak alifatik bileşiklerin sıvı ürün içerisinde daha fazla alan kapladığı görülmektedir. Aromatik bileşikler ise sıvı ürün içerisinde daha küçük alan kaplamaktadırlar. Bu aromatik bileşikler ise % 0,87 ile (Z)-siklookten, % 0,84 1-Etilsiklohekzen, % 0,29 ile Propilsiklohekzen, % 0,16 Siklodekanon, % 0,21 [dekahidronaftalin](#), % 0,16 Siklodekan, % 0,07 Siklodekan-1,2-dion olarak sıralanabilir.

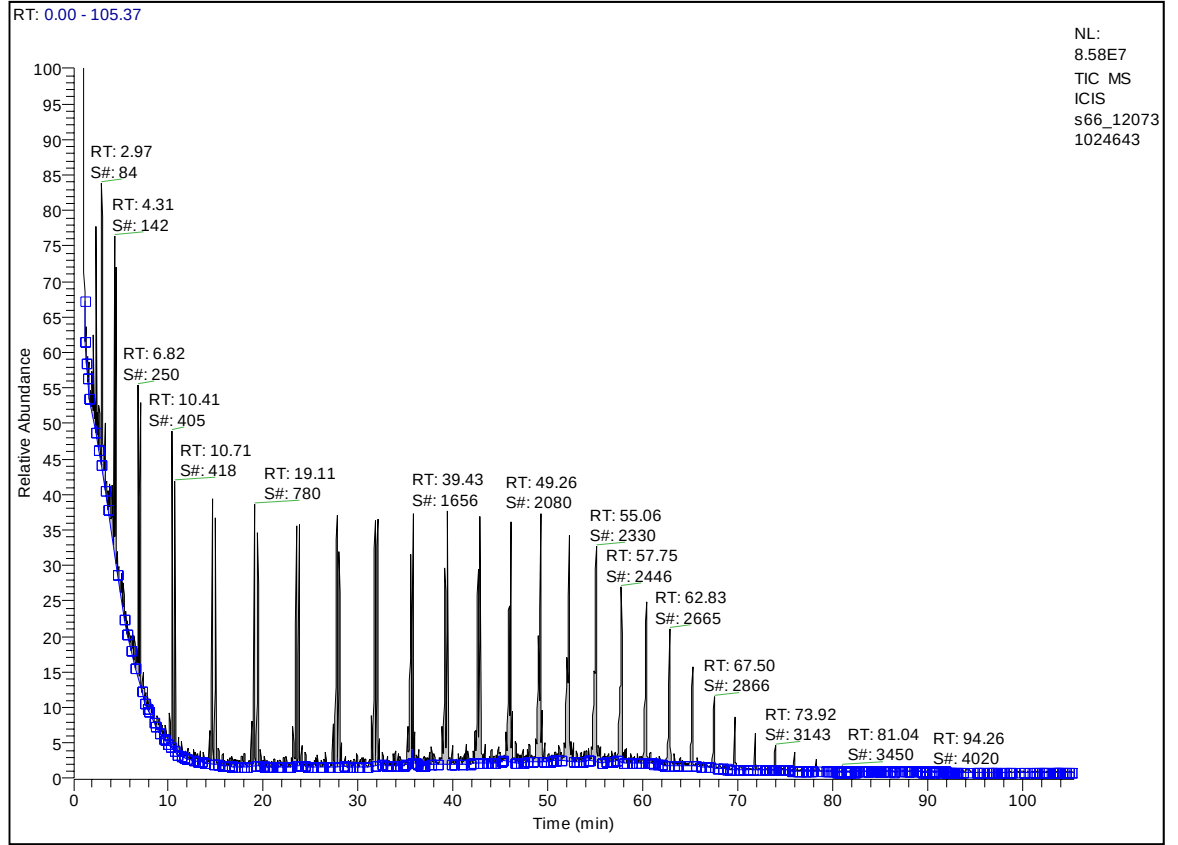
Çizelge 4.4 HCl ile yıkanmış Edirne Uzunköprü Linyiti ile AYPE'nin 1/5 oranında karıştırılarak yapılan birlikte pirolizinin sıvı ürün GC-MS analizinden tanımlanan sıvı ürün bileşenleri

Kalma Süresi	%	Proliz Ürünü
2,09	5,76	Pentan
2,34	5,52	Hekzen
2,71	0,80	1-metil-siklopenten
2,97	5,39	Hepten
3,04	5,39	Heptan
4,48	6,98	Oktan
5,1	0,87	(Z)-siklookten
6,26	0,84	1-Etilsiklohekzen
6,82	2,81	1-Nonen
7,05	2,14	Nonan
8,09	0,29	Propilsiklohekzan
10,09	0,78	Trans-4-nonenal
10,41	2,89	1-Deken
10,71	2,18	Dekan
10,97	0,31	2-Desin-1-ol
11,34	0,16	Siklodekanon
12,01	0,21	dekahidronaftalin
13,61	0,16	Siklodekan
14,01	0,07	Siklodekan-1,2-dion
14,66	2,74	1-Undeken
15,01	2,27	Undekan
19,11	2,64	1-Dodeken
19,46	2,16	Dodekan

Çizelge 4.4 HCl ile yıkanmış Edirne Uzunköprü Linyiti ile AYPE'nin 1/5 oranında karıştırılarak yapılan birlikte pirolizinin sıvı ürün GC-MS analizinden tanımlanan sıvı ürün bileşenleri (devamı)

23,52	2,49	1-Trideken
23,84	2,16	Tridekan
27,74	2,46	1-Tetradeken
28,04	2,15	Tetradekan
31,75	2,35	1-Pentadeken
32,05	2,32	Pentadekan
32,56	0,12	1-Tetradekanol
35,58	2,26	1-Hekzadeken
35,86	2,36	Hekzadekan
39,48	4,78	Heptadekan
41,38	0,41	1-Hekzadekanol
42,91	4,35	Oktadekan
46,16	4,18	Nonadekan
49,29	3,67	Eikosan
52,26	3,28	Eikosan
55,06	2,78	Heneikosan
57,75	1,88	Pentakosan
60,31	1,09	Pentakosan
62,3	0,29	di(fenil)metil]benzen
62,76	0,55	Pentakosan
65,13	0,31	Pentakosan
67,43	0,23	Triakontan
69,65	0,15	Dotriakontan
72,51	0,02	8'-Apo- β -karoten-8'-al

C5 = % 5,76	C6-C10= % 37,79	C11-C15= % 23,86	C16-C20= %25,29
C21-C25= %6,9	C26-C30= %0,4		



Şekil 4.30 Mikrodalga önişlemlı Edirne Uzunköprü Linyiti ile AYPE'nin 1/5 oranında karıştırılarak 450 °C sıcaklıkta birlikte pirolizinden elde edilen sıvı fazın GC-MS kromatogramı

Kütlece % 83 oranında AYPE ve linyit içeren karışımın 450 °C'deki pirolizinden ele geçen sıvı fazın kromatogramı ise Şekil 4.30'da verilmiştir. Burada da alkan ve alkenlerin oluşturduğu homolog bir seri görülmektedir. İlk belirgin pik Etil-siklopropan'a aittir. Bu piki 1-Hekzen, 3-Metil-siklopenten, 1-Hepten pikleri takip etmektedir. 1-Okten, 1-Nonen, Nonan, 1-Deken, Dekan, 1-Undeken, Undekan, 1-Dodeken, Dodekan, 1-Trideken, Tridekan, 1-Tetradeken, Tetradekan, 1-Pentadeken, Pentadekan, Hekzadekan, Heptadekan, Oktadekan, Nonadekan, Eikosan, Eikosan, Heneikosan, Pentakosan, Hekzakosan, Triakontan bileşiklerine ait belirgin piklere de rastlanmıştır.

Çizelge 4.5'te ise şekil 4.30'da görülen piklerin karşılığı olarak sıvı ürün içerisinde belirlenen bileşikler, bu bileşiklerin analiz sırasındaki belirlenme süreleri ve sıvı ürün içerisindeki % kapladıkları alanları verilmiştir. Buna göre en büyük alanı toplamda %

8,94 ile eikosan kapladığı belirlenmiştir. Bu bileşiği % 6,05 ile Hekzadekan, %5,74 ile heptadekan, % 5,54 ile oktadekan, % 5,35 ile nonadekan, %5,03 ile bir aromatik bileşik olan pentilsiklopropan, % 3,79 ile 1-Okten, % 3,06 ile 1-Trideken, %3,02 Heneikosan, % 2,95 ile 1-Hepten, % 2,92 ile Tetradeken, % 2,82 ile 1-Pentadeken, % 2,76 1-Undeken gibi bileşikler izlemektedir. Bu sonuçlara bakarak alifatik bileşiklerin sıvı ürün içerisinde daha fazla alan kapladığı görülmektedir. Aromatik bileşikler ise sıvı ürün içerisinde daha küçük alan kaplamaktadırlar. Ancak aromatik bileşikleri içerisinden pentilsiklopropan % 5,03 alan ile diğer aromatik bileşiklere göre daha belirgin bir pik oluşturmuştur. Diğer aromatik bileşiklerden bazıları ise % 1,13 ile Etil-siklopropan, % 0,59 ile Metil-siklopenten, % 0,63 ile 7-D2-metilensikloheksan, % 0,89 ile Etil-sikloheksan olarak sıralanabilir.

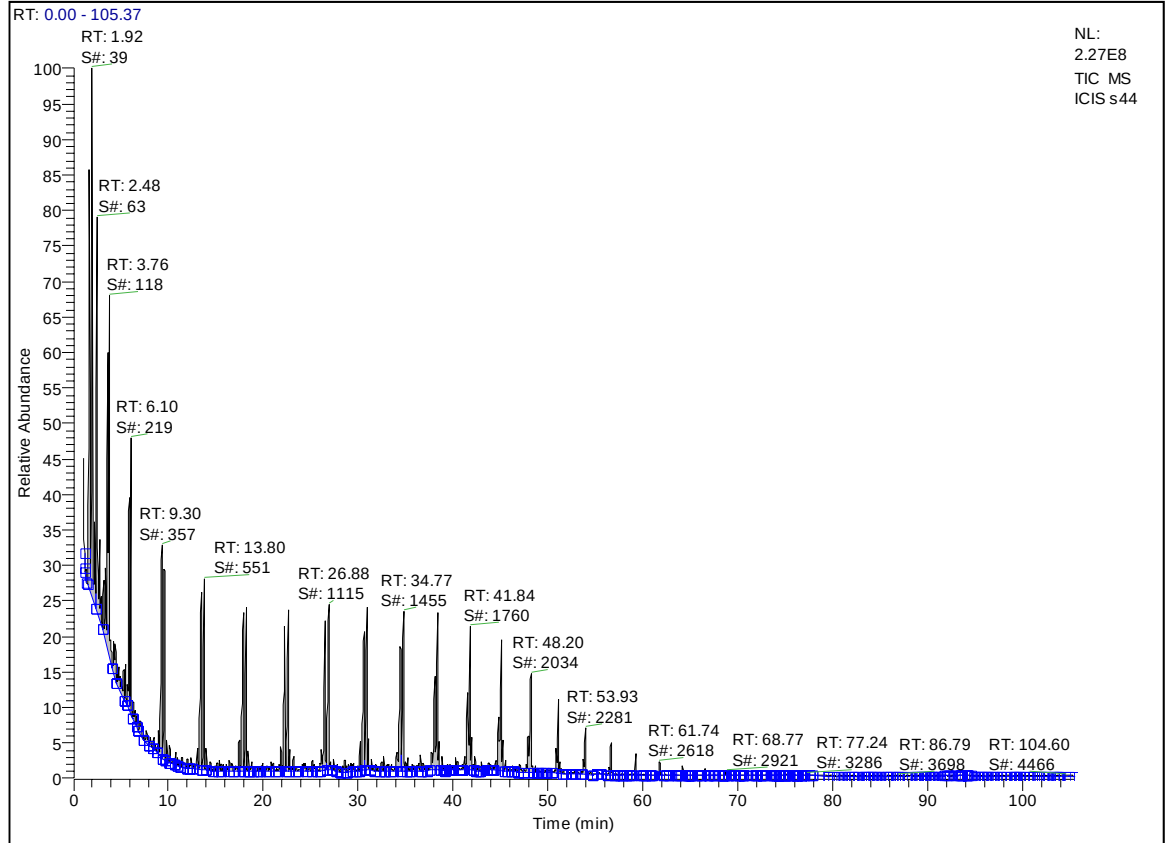
Çizelge 4.5 Mikrodalga önişlemlili Edirne Uzunköprü Linyiti ile AYPE'nin 1/5 oranında karıştırılarak yapılan birlikte pirolizinin sıvı ürün GC-MS analizinden tanımlanan sıvı ürün bileşenleri

Kalma Süresi	%	Proliz Ürünü
2,06	1,13	Etil-siklopropan
2,34	1,60	1-Hekzen
2,71	0,59	3-Metil-siklopenten
2,97	2,95	1-Hepten
3,34	0,63	7-D2-metilensikloheksan
4,31	5,03	Pentil-siklopropan
5,29	0,89	Etil-sikloheksan
5,57	0,20	2,3-dihidrofuran
5,66	0,32	1-metilen-3-propilsiklobütan
6,28	0,56	Bisiklo(2.2.1)hepten-2-en-7-ol
6,82	3,79	1-Okten
10,41	2,48	1-Nonen
10,71	1,84	Nonan
14,66	2,73	1-Deken
14,98	2,24	Dekan
19,11	2,76	1-Undeken
19,44	2,37	Undekan

Çizelge 4.5 Mikrodalga önişlemlı Edirne Uzunköprü Linyiti ile AYPE'nin 1/5 oranında karıştırılarak yapılan birlikte pirolizinin sıvı ürün GC-MS analizinden tanımlanan sıvı ürün bileşenleri (devamı)

23,5	2,81	1-Dodeken
23,82	2,23	Dodekan
25,7	0,34	11-Dodeken-1-al
26,56	0,29	Trans-2-dodekenal
27,74	3,06	1-Trideken
28,02	2,51	Tridekan
29,85	0,37	Trans-2-tridekenal
30,57	0,38	1-1'-[1-(2,2-dimetilbutil)-1,3-propandiyl]bis-sikloheksan
31,75	2,92	1-Tetradeken
32,03	2,73	Tetradekan
33,91	0,35	13-Tetradekenal
35,56	2,82	1-Pentadeken
35,83	2,73	Pentadekan
37,74	0,38	Tetradekanol
39,43	6,05	Hekzadekan
41,38	0,47	1-Hekzadekanol
42,86	5,74	Heptadekan
44,86	0,36	E-2-Hekzadekasen-1-ol
46,13	5,54	Oktadekan
48,04	0,40	n-tetradesil ester-Heptafluorobutirik asid
49,26	5,35	Nonadekan
51,17	0,32	1-Oktadekanol
52,23	4,81	Eikosan
55,06	4,13	Eikosan
57,75	3,02	Heneikosan
60,35	2,39	Pentakosan
62,83	1,86	Hekzakosan
65,2	1,30	Triakontan
67,5	0,84	Pentatriakontan
69,72	0,54	11-desil-dokosan
71,86	0,33	Hekzatriakontan

C6-C10= % 26,98	C11-C15= % 29,05	C16-C20= %33,17	C21-C25= % 7,27
C26-C36= % 2,19			



Şekil 4.31 Kütlece 1/5 oranında karıştırılmış Mikrodalga Ön işlemlili Beypazarı Linyiti ve AYPE'nin 450 °C sıcaklıkta pirolizinden elde edilen sıvı fazın GC-MS kromatogramı

Şekil 4.31'de ise kütlece 1/5 oranında karıştırılmış AYPE ve Mikrodalga Ön işlemlili Beypazarı Linyiti'nin, 450 °C sıcaklıkta birlikte pirolizinden elde edilen sıvı ürünün GC-MS kromatogramı görülmektedir. Bu kromatogramdan saptanan bileşiklerin bazıları ise; 1-Hekzen, 3-metil-hekzan, Oktan, Nonan, 1-Deken, Dekan, 1-Undeken, Undekan, 1-Trideken, Tridekan, Tetradekan, Siklotetradekan, 1-Pentadeken, Pentadekan, 1-Hekzadeken, Hekzadekan, 1-Heptadeken, Heptadekan, Oktadekan, Nonadekan, Eikosan'dır.

Çizelge 4.6'da kaçınıcı dakikada hangi maddenin sıvı ürün içerisinde tespit edildiği ve sıvı içerisindeki % alanı verilmiştir. Bu çizelge incelendiğinde ise şekilde en büyük pike karşılık gelen yani sıvı içerisinde en büyük alanı kaplayan maddenin %13,01 ile 1-Hekzen olduğu görülmektedir. Bu piki sırasıyla %7,88 ile Oktan, toplamda %7,12'lik alan ile Eikosan, % 7,01'lik alan ile 3-metil-hekzan izlemektedir. Bu maddelerden sonra

en büyük alanı kaplayan diğer maddeler ise %5,36 Nonan; %5,05 Oktadekan; %4,59 Nonadekan; %3,28 1-Deken; %3,14 Undeken; %3,07 Heptadekan; %3,02 Hekzadekan; %2,93 Pentadekan; %2,87 1-Pentadeken; %2,83 Siklotetradekan; %2,83 Trideken; %2,79 Undekan; %2,74 1-Hekzadeken; %2,73 Tridekan; %2,63 Tetradekan; %2,62 Dekan; %2,60 1-Heptadeken olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.6 Mikrodalga önişlemli Beypazarı Linyiti ile AYPE'nin 1/5 oranında karıştırılarak yapılan birlikte pirolizinin sıvı ürün GC-MS analizinden tanımlanan sıvı ürün bileşenleri

Kalma Süresi	%	Piroliz Ürünü
1,92	13,01	1-Hekzen
2,48	7,01	3-metil-hekzan
3,76	7,88	Oktan
4,43	0,83	Etil-siklohekzan
5,31	1,20	disiklopropilmethanon
5,47	0,39	Etilensiklohekzan
6,1	5,36	Nonan
6,31	0,33	1-metil-cis-2-etilsiklohekzan
7,03	0,35	Propil-siklohekzan
7,68	0,39	Propilensiklohekzan
9,3	3,28	1-Deken
9,58	2,62	Dekan
13,45	3,14	1-Undeken
13,8	2,79	Undekan
13,99	0,46	1-Dodeken
15,59	0,34	Dodekan
16,42	0,35	Trans-2-dodekanal
17,88	2,83	1-Trideken
18,23	2,73	Tridekan
18,42	0,20	1-Tetradeken
20,83	0,34	13-Tetradekenal
22,29	2,83	Siklotetradekan
22,64	2,63	Tetradekan
22,78	0,36	Tetradekanol

Çizelge 4.6 Mikrodalga önişlemli Beypazarı Linyiti ile AYPE'nin 1/5 oranında karıştırılarak yapılan birlikte pirolizinin sıvı ürün GC-MS analizinden tanımlanan sıvı ürün bileşenleri (devamı)

24,79	0,16	E-7-Tetradekanol
25,28	0,29	1,1-dimetil-2-oktil-siklobütan
26,56	2,87	1-Pentadeken
26,88	2,93	Pentadekan
28,57	0,42	1,5,9-trimetilsiklododekan
29,22	0,31	Z-10-Pentadekanol
30,62	2,74	1-Hekzadeken
30,94	3,02	Hekzadekane
33,07	0,27	Hekzadekanal
34,44	2,60	1-Heptadeken
34,77	3,07	Heptadekan
36,37	0,37	E-5-Heptadekenal
36,58	0,16	1-Heptadekanol
36,85	0,21	1-Heptadesin
38,41	5,05	Oktadekan
40,26	0,31	1-Oktadekanol
41,84	4,59	Nonadekane
42,31	0,20	acrylic acid, hekzadekanil ester
42,95	0,21	Nonadekanol
43,77	0,20	Nonadekanol
45,11	3,46	Eikosan
48,2	2,31	Eikosan
51,12	1,35	Eikosan
53,93	0,74	Tetrakosan
56,64	0,42	Pentakosan
78,88	0,10	Silikon polimer

C6-C10= % 42,65	C11-C15= % 25,98	C16-C20= % 30,12	C21-C25= % 1,26
-----------------	------------------	------------------	-----------------

Bu kromatogramların Linyit, AYPE ve Linyit – AYPE karışımlarının pirolizinden elde edilen sıvı karışımlara ait olanlarından belirlenen alkan, alken ve aromatik bileşenlerin toplam kromatogramdaki pik alanları % olarak çizelgelerde verilmiştir. Çizelgelerin altında sıvı ürün bileşimlerinin içerdiği karbon sayısı aralıkları verilmiştir. Buna göre

sıvı ürünlerin bileşimi daha çok C₆-C₁₀ arası hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Bunun dışında genel olarak sıvı bileşimleri C₅-C₃₆ arası hidrokarbonlardan oluşmaktadır.

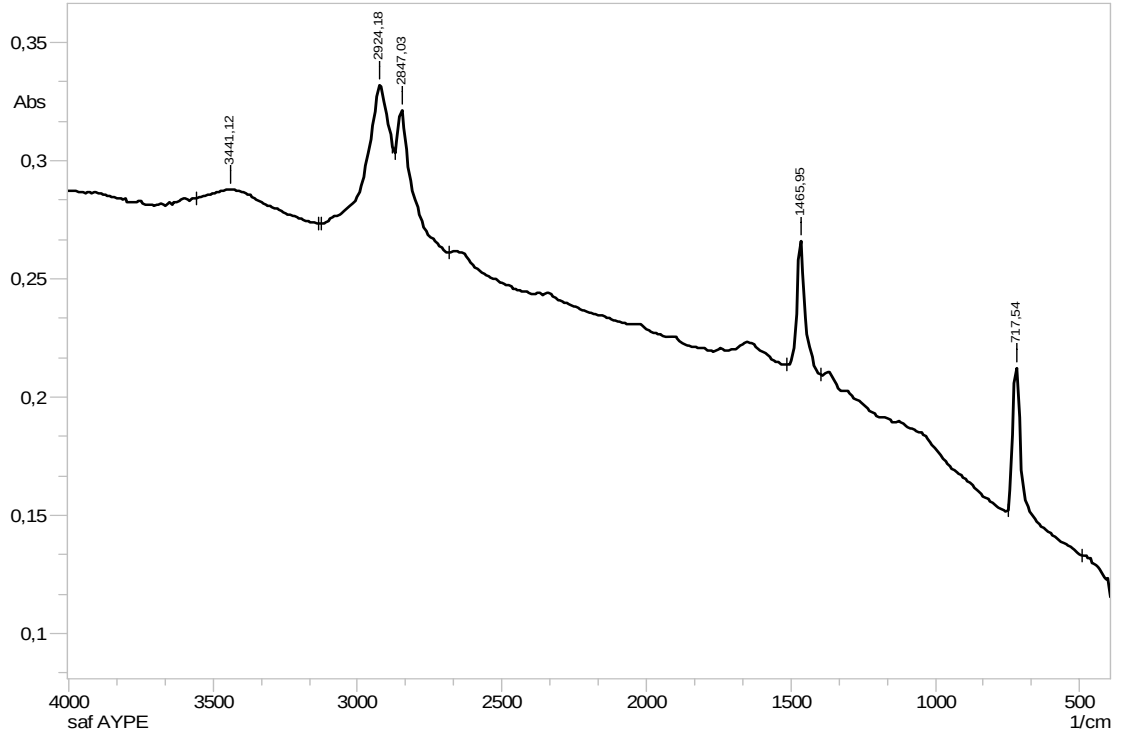
Ayrıca çizelgeler incelendiğinde farklı kömür ve farklı önışlemlerde sıvı ürün bileşiminin değişiklik gösterdiği görülmektedir. Çizelgelere bakıldığında sıvı ürün bileşimlerinin karbon aralıklarının farklı olduğu göze çarpmaktadır, bu durum da linyitlere uygulanan önışlemlerin ve kullanılan linyitlerin farklı olmasının sıvı ürünlere az da olsa etki ettiğini göstermektedir.

Linyit ve AYPE'nin ayrı ayrı ve birlikte pirolizinin alkan ve alken derişimine etkisi yukarıda verilen çizelgelerden görülmektedir. Buna göre linyitin AYPE ile birlikte pirolizi sırasında, linyit pirolizine oranla daha yüksek miktarda alkan ve alken oluşmaktadır. Dominguez vd. (2001) tarafından önerildiği gibi, kömürden oluşan hidrojen polimerden oluşan serbest radikalleri kararlı hale getirir ve sıvı içerisindeki alkanların miktarı artar. Piroliz işlemi ilerledikçe bu radikallerin kararlı hale gelmesi hızlanır ve ayrılması ile alkenler oluşur. Verilen GC-MS analizleri en iyi sıvı verimi elde edilen linyit ve AYPE'nin 1/5 oranındaki karışımlarının piroliz ürünü olduğundan alkanların toplam kromatogramdaki pik alanı (%), alkenlerinkinden daha fazladır. Kullanılan yöntemde her bir bileşene ait Standard kullanılması mümkün olmadığı için bu sonuca kantitatif olarak yaklaşmak doğru olmayacaktır. Dolayısıyla GC-MS sonuçlarından bu çalışmada özellikle, kalitatif olarak ve sıvı fazda farklı koşullarda oluşan bileşenleri saptama açısından yararlanılmıştır.

4.3 Katı ürün analizleri

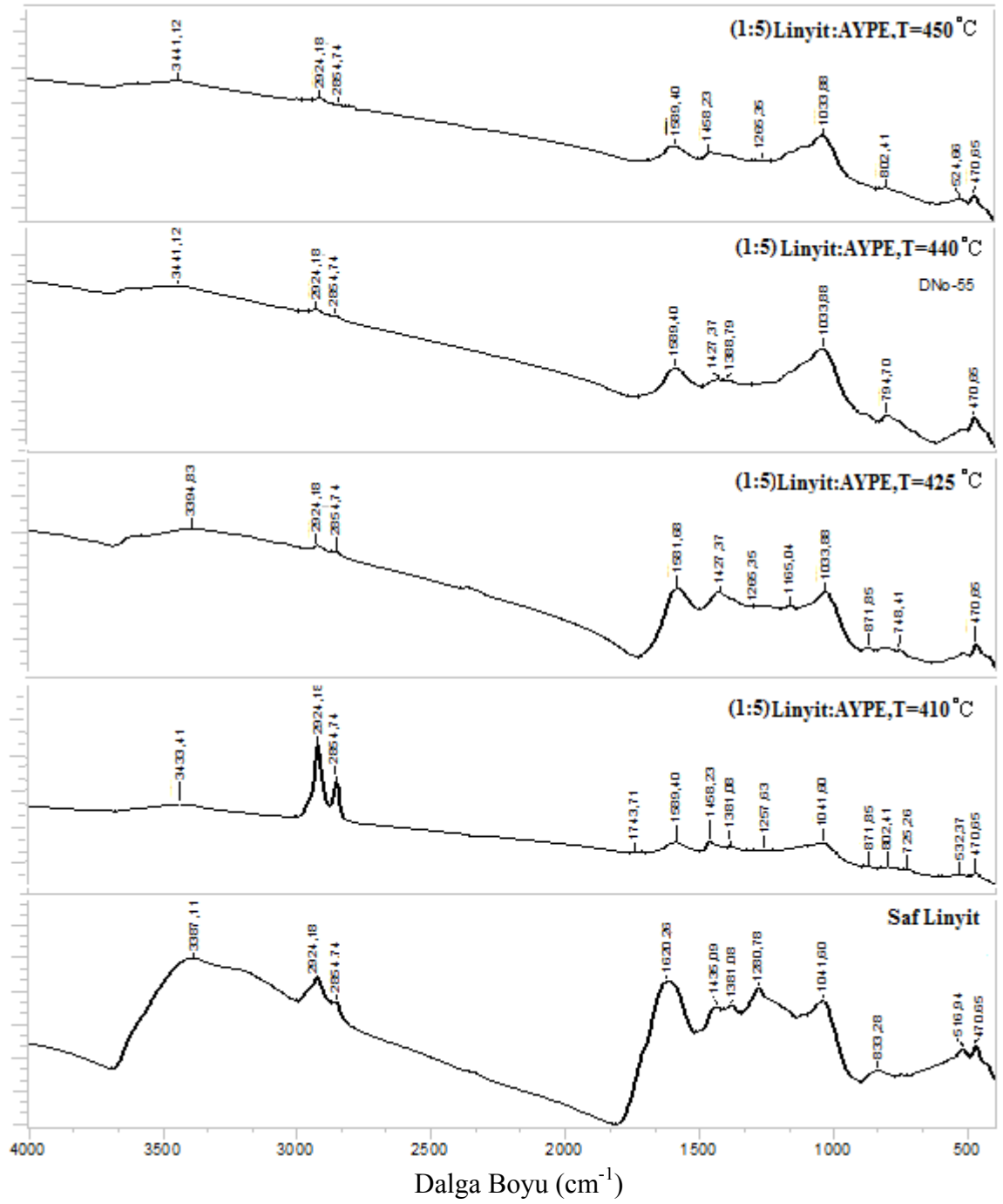
Isıl piroliz deneyleri sonucunda reaktörde kalan katı kalıntı çıkarılarak FT-IR spektrumu alınmak üzere numune olarak saklanmıştır. Bu numunelerde, ısıl piroliz sonucu elde edilen numuneler ve verimler karşılaştırıldığında en iyi birlikte piroliz olarak tespit edilen linyit/AYPE'nin 1/5 oranında(yani karışım içindeki AYPE oranı %83 yapılarak) karıştırılarak yapıldığı birlikte piroliz sonucu elde edilen katı kalıntılar seçilmiş ve Perkin-Elmer RXI FT-IR spektrofotometresi kullanılarak FT-IR' ları çekilmiştir. Orjinal

AYPE'nin FT-IR spektrumu şekil 4.32'de verilmiş, Linyitin tek başına ve AYPE ile birlikte pirolizinin katı kalıntı FT-IR spektrumu şekil 4.33'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.32 Orjinal AYPE'nin FT-IR analizi

Orjinal AYPE'nin FT-IR spektrumu şekil 4.32'de verilmiştir. Şekil 4.32 incelendiğinde, orjinal AYPE'nin FT-IR analizinde yaklaşık 700 cm⁻¹, 1700 cm⁻¹ aralığı ve 3000 cm⁻¹ dalga boylarında titreşimler görülmektedir. 1600-1700 cm⁻¹ arası titreşimler C=C veya C=O esneme titreşimlerini göstermektedir. 3000 cm⁻¹ civarındaki titreşimler ise Serbest –OH titreşimlerini göstermektedir.



Şekil 4.33 Linyit, Linyit+AYPE'nin 1/5 oranında karıştırılmasıyla yapılan farklı sıcaklıklardaki birlikte pirolizlerinden elde edilen katı kalıntıların FT-IR sonuçları

Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), katı fazın yapısal özelliklerini incelemede kullanılmıştır. Katı fazı oluşturan bileşiklerin çok farklı kimyasal yapılar içermesinden dolayı, FT-IR spektrumlarından kantitatif sonuçlar elde etmek oldukça

güçtür. Sekil 4.33’de verilen spektrumlardan da görüldüğü gibi 2820–2960 cm^{-1} arası dalga boyları, alifatik bileşiklerin C-H esneme titreşimine ve 1350 – 1470 cm^{-1} arası dalga boyları ise yine alifatik bileşiklerin C-H titreşimlerine karşılık gelmektedir.

Linyitin tek basına pirolizinden elde edilen sıvı fazın FT-IR spektrumunda 3192-3700 cm^{-1} civarında görülen geniş band, fenol ve alkol gruplarının varlığına işaret eden O-H gerilmesine karşılık gelmektedir. Bu pik linyitin tek basına pirolizi ile linyit/AYPE karışımlarının pirolizinden elde edilen sıvı fazın FT-IR spektrumunda 3300 cm^{-1} civarında görülmektedir.

FT-IR spektrumunda 720 – 730 cm^{-1} arasında görülen pikler $(\text{CH}_2)_n$ - grubuna atfedilebilir. Linyit:AYPE pirolizinden elde edilen sıvı fazda 1730 cm^{-1} ’de karboksil veya aldehit gruplarına ait oldukları düşünülen pik tespit edilmiştir. Elde edilen tüm katıların FT-IR spektrumunda, 1600 cm^{-1} civarında aromatik ve konjuge olefinik yapılara ait olduğu düşünülen pik saptanmıştır. 1642 cm^{-1} ’de görülen pik ise C=C bağına ait gerilme titreşimlerinden ileri gelmektedir. Bu pik elde edilen sıvı fazda olefinlerin de önemli oranda bulunduğunu göstermektedir.

Şekil 4.32-4.33 incelendiğinde saf AYPE’nin, AYPE’nin linyitle birlikte pirolizi sonucu elde edilen katı kalıntının ve saf linyitin FT-IR analizleri incelendiğinde işlem görmüş piroliz kalıntılarının farklı pikler oluşturduğunu görmekteyiz. Bu da bize AYPE ve linyitin ısıtılma işlem sonucunda kimyasal yapısının değiştiğini ve daha küçük molekül ağırlıklı gruplara dönüştüğünü açıkça anlatmaktadır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Enerji kaynaklarının kıt olması var olan enerji kaynaklarının etkin kullanılmasını zorunlu kılmaktadır. Bu enerji kaynaklarından linyitlerin ve plastik atıkların günümüzde yeterince değerlendirilememesi bu enerji kaynaklarının önemini artırmıştır. Plastik atıklardan önemli bir atık olan AYPE ile linyitlerin eşpirolizi ile değerli ürünler elde etmek amacıyla bu çalışma yapılmıştır.

Bu tez çalışması kapsamında yarı kesikli reaktör düzeneği kullanılarak AYPE'nin Beypazarı ve Edirne Uzunköprü Linyiti ile karıştırılarak ısı eşpirolizi yapılmış, eşpiroliz sonucu oluşan sıvı, gaz ve katı kalıntının, sıcaklık, linyit cinsi, önişlem ve linyit/plastik oranı ile değişimi incelenmiştir. Deneysel çalışmada öncelikle önişlemsiz ve önişlemlili linyitlerin tek başına pirolizi ve AYPE'nin tek başına farklı sıcaklıklarda pirolizi yapılarak en iyi çalışma koşullarının ne olduğu belirlenmiştir. Daha sonra bu çalışma koşulları altında deneyler gerçekleştirilmiş ve en uygun koşullar için sıcaklık, Linyit/AYPE oranı ve önişlem türü belirlenmiştir.

AYPE ile Beypazarı Linyiti'nin birlikte pirolizi ve AYPE ile Edirne Uzunköprü Linyiti'nin birlikte pirolizi için uygulanan sıcaklıklar 410 °C, 425 °C, 440 °C ve 450 °C sıcaklıklarda yapılmış ve elde edilen sonuçlara göre sıcaklığın, linyit-polimer karışımlarının bozunması üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Beypazarı Linyiti ve Edirne Uzunköprü Linyitlerinin AYPE ile eşpirolizlerinde en fazla sıvı verimi 450 °C'de elde edilmiştir. Çalışmanın önemli sonuçlarından biri de linyitin AYPE ile birlikte pirolize tâbi tutulmasının, özellikle sıvı ürün veriminin artmasına neden olmasıdır. Bu durum sinerjistik etki ve AYPE'nin bir hidrojen kaynağı gibi davranması ile açıklanmış ve kütlece % 83 oranında AYPE içeren karışımın 450 °C'de pirolize tâbi tutulmasından ele geçen sıvı ürün veriminin en yüksek olduğu saptanmıştır. Sıvı ürün için gözlenen bu sinerjistik etki gaz ürün ve katı ürünlere dönüşüm için genel olarak negatif olarak bulunmuştur. Ayrıca, farklı önişlem görmüş farklı linyitlere değişik oranlarda ilave edilen AYPE ile yapılan eşpirolizlerin her birinden oluşan sıvı ürünlerin GC-MS ile analizi sonucunda, birbirinden farklı yapılarda sıvı ürünlerle sonuçlandığı

tespit edilmiştir. Piroliz sonucu oluşan katı kalıntının analizi için ise FTIR analizi uygulanmıştır.

AYPE, kömürle birlikte pirolize tabi tutulduğunda fenolik grupların hidrojenasyonuna neden olmaktadır. Bu haliyle AYPE'nin birlikte piroliz işleminde bir hidrojen verici gibi davrandığı saptanmıştır. Bu durum, linyitin tek basına pirolizinden elde edilen sıvı fazın içerdiği fenol ve fenol türevlerinin, AYPE ve linyitin birlikte pirolizi sonucu elde edilen sıvı faz içerisinde görülmediği ve AYPE'den sağlanan hidrojenin fenol gruplarının hidrojenasyonuna neden olarak sikloheksan ve propilsikloheksan gibi hidrojenasyon ürünlerinin ortamda bulunmasına yol açtığı düşüncesi ile ortaya konmuştur.

Denemeler sonucu tespit edilen N₂ akış hızı değeri 10 ml dk⁻¹ dır ve N₂ gazı bu akış hızında sisteme sürekli beslenmiştir. Deneyler ısıtılarak gerçekleştirilmiştir. Linyitlere daha iyi sıvı verimini sağlayabileceği düşünülerek piroliz öncesi HCl ile yıkama ve mikrodalgada birkaç dakika bekletmek suretiyle literatürde eşpiroliz için daha önce kullanılmadığında ilk defa denenen ön işlemler uygulanmıştır. Bu ön işlemler daha önce kömürün mikrodalgada sıvılaştırma işlemlerinde denenmiş olmasından dolayı tercih edilmiştir. Yapılan literatür araştırmalarına göre, farklı karbon içeriğine sahip kömürlerin yapılarında mevcut Ca⁺⁺, Mg⁺⁺ gibi toprak alkali metallerinin giderilmesi amacı ile 1N HCl ile yıkanarak ön işleme tabi tutulmuştur. Ve bu ön işlemin sonucunda orijinal ve 1 N HCl ile işlem görmüş kömür numunelerinin atomik absorpsiyonda mineral madde analizleri yapıp karşılaştırıldığında, kömürlerin mineral madde içeriklerinde belirgin azalmalar gözlenmiştir (Zervent 2006). Bu çalışmada da, piroliz öncesi aynı işlem Beypazarı ve Edirne Uzunköprü Linyitlerine uygulanmış ve piroliz ürünleri üzerine etkisi incelenmiş ve linyitlere yapılan ön işlemin az da olsa sıvı verimini artırabileceği görülmüştür. Orijinal Beypazarı Linyiti ve AYPE'nin 1/5 oranında karıştırılarak, en fazla sıvı verimlerinin elde edildiği 450 °C'de, birlikte pirolizinden elde edilen sıvı ürün veriminin aynı koşullardaki ön işlemin görmüş Beypazarı Linyiti ve AYPE karışımlarının birlikte pirolizine göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Orijinal Beypazarı Linyiti ve AYPE'nin 1/5 oranında karışımından elde edilen verimler sırasıyla sıvı %74,136, katı %14,368 ve gaz %11,496 olmuştur. HCl ile ön işlemin görmüş Edirne

Uzunköprü Linyiti'nin ise AYPE ile 1/5 oranında karıştırılarak 450 °C'de birlikte pirolizinden elde edilen sıvı ürün veriminin ise mikrodalga önişlemi ve önişlemsiz Edirne Uzunköprü Linyiti ile AYPE'nin birlikte pirolizinden elde edilen sıvı ürün verimlerine göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. HCl ile yıkanmış Edirne Uzunköprü Linyiti: AYPE karışımlarının %83 AYPE oranı için ürün verimlerinin 450 °C için sıvı ürün verimi %78,01, katı ürün verimi %13,38, gaz ürün verimi %8,61 ve toplam dönüşüm %86,62 olarak elde edilmiştir.

Eşpirolizlerin sonucunda en iyi sıvı ürün veriminin elde edildiği HCl ile önişlem görmüş Edirne Uzunköprü Linyiti ile AYPE'nin 1/5 oranında 450 °C'de pirolizi sonucu oluşan sıvı ürünün GC-MS analizinin kromatogramında, alkan ve alkenlerin homolog seri hâlinde yer aldığı görülmüştür. Belirgin pik Pentan'dan başlamakta ve hemen yanında Hekzen yer almaktadır. Bu kromatogramda ayrıca 1-metil-siklopenten, Hepten, Heptan, Oktan, 1-Etilsiklohekzen, 1-Nonen, Nonan, Propylsiklohekzan, 1-Deken, Dekan, 1-Undeken, Undekan, 1-Dodeken, Dodekan, 1-Trideken, Tridekan gibi yapılar daha belirgin olarak gözlenmiştir. Kromatogramında görülen piklerin karşılığı olarak sıvı ürün içerisinde belirlenen bileşikler, bu bileşiklerin analiz sırasındaki belirlenme süreleri ve sıvı ürün içerisindeki % kapladıkları alanlara bakıldığında, en büyük alana % 6,98 ile Oktanın sahip olduğu belirlenmiştir. Bu bileşiği toplamda % 6,95 ile eikosan izlemekte, daha sonra ise % 5,76 ile Pentan, %5,52 ile Hekzen, %5,39 ile Hepten, %5,39 ile Heptan, % 4,78 ile Heptadekan, % 4,35 ile Oktadekan, % 4,18 ile Nonadekan gibi alifatik bileşikler izlemektedir. Bu sonuçlara bakarak alifatik bileşiklerin sıvı ürün içerisinde daha fazla alan kapladığı görülmektedir. Aromatik bileşikler ise sıvı ürün içerisinde daha küçük alan kaplamaktadırlar. Bu aromatik bileşikler ise % 0,87 ile (Z)-siklookten, % 0,84 1-Etilsiklohekzen, % 0,29 ile Propylsiklohekzen, % 0,16 Siklodekanon, % 0,21 dekahidronaftalin, % 0,16 Siklodekan, % 0,07 Siklodekan-1,2-dion olarak sıralanabilir. Bu sonuçlara bakılarak bu sıvı ürünün karbon aralığının C₅ ile C₃₀ arasında olduğu görülmüştür. Bu sıvı piroliz ürününün bileşimi için en fazla yüzdeye sahip karbon aralığının C₆-C₁₀ arasında olduğu görülmüştür. En az yüzdeye ise C₂₆-C₃₀ karbon aralığının sahip olduğu görülmüştür.

Eşpirolizlerin sıvı ürünlerine uygulanan GC-MS analizi sonucunda bu çalışmadan elde edilen ürünlerin karbon aralığı genel olarak C₅ ile C₃₀ arasında olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, ısı değeri düşük olan Beypazarı Linyiti ve Edirne Uzunköprü Linyiti'nin, atıklara model olarak seçilen bir polimer olan AYPE ile birlikte, pirolizinden, oldukça kıymetli ve sıvı yakıt potansiyeli yüksek bir sıvı fazın elde edilebileceğini göstermesi açısından önem taşımaktadır. Bu ürünler özellikle yakıt olarak kullanılabilir veya rafine edilerek daha özellikli kimyasal hammadde kaynağına olarak kullanılabilir.

Eş-pirolizler sonucunda oluşan katı kalıntıların analizi FTIR ile yapılmıştır. Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR), katı fazın yapısal özelliklerini incelemeye kullanılmıştır. Katı fazı oluşturan bileşiklerin çok farklı kimyasal yapılar içermesinden dolayı, FTIR spektrumlarından kantitatif sonuçlar elde etmek oldukça güçtür. Pirolizlerden elde edilen katı kalıntıların FTIR spektrumları incelendiğinde, alifatik bileşiklerin C-H esneme titreşimine, fenol ve alkol gruplarının varlığına işaret eden O-H gerilmesine, karboksil veya aldehit gruplarına, aromatik ve konjuge olefinik yapılar, C=C bağına ait gerilme titreşimlerine rastlanmıştır. Saf AYPE'nin, AYPE'nin linyitle birlikte pirolizi sonucu elde edilen katı kalıntının ve saf linyitin FTIR analizleri incelendiğinde işlem görmüş piroliz kalıntılarının farklı pikler oluşturduğu görülmüştür. Bu da bize AYPE ve linyitin ısı işlem sonucunda kimyasal yapısının değiştiğini ve daha küçük molekül ağırlıklı gruplara dönüştüğünü açıkça anlatmaktadır.

Linyit pirolizinden ele geçen sıvı içerisinde diğerlerine oranla daha az sayıda molekül bulunduğu görülmüştür. AYPE ile AYPE/Linyit pirolizinden ele geçen sıvının içerdiği bileşenler (parafinler, olefinler, aromatikler) benzerlik göstermekte olduğu ve bu sıvının diğerlerine göre daha çok uçucu bileşen içermekte olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak bu çalışma ile günümüzde, ülkemiz ve dünya için önemli bir sorun teşkil eden plastiklerin ve fosil yakıtların değerlendirilebileceği farklı bir metot ortaya konmuştur. Ve çalışma sonucunda elde edilen sıvı ürünleri, yüksek alifatik yapısından dolayı sentetik yakıt olarak değerlendirebilmek mümkündür.

KAYNAKLAR

- Agun, N.E. 2001. Mikrodalga Enerji ile Kömür Sıvılaştırılmasına Ön Şişirmenin Etkisi. Yüksek lisans tezi. Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Ahmed, M. 1991. Kömürden Mineral Maddenin Kimyasal Yöntemlerle Giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Akçura, F. ve Gerger, M. 1977. Başlıca Türk Linyitlerinin Özellikleri. MTA Yayını.
- Akol, S. 1997. Önişlem Görmüş Bazı Türk Linyitlerinin Çözücü Ekstraksiyonu Üzerine Ön Şişirmenin Etkisi. Yüksek Lisans Tezi. İnönü Üniversitesi, Malatya.
- Anonim 1981. American Society of Testing Materials (A.S.T.M.). Standard Classification of Coals by Rank.
- Anonim 1986. Ateşok, G. Kömür Hazırlama, İstanbul.
- Anonim 1996. Yedinci beş yıllık kalkınma planı özel ihtisas komisyonu raporu; kömür çalışma grubu raporu. Devlet Planlama Teşkilatı, 145 s., Ankara.
- Anonim 1998. TÜSİAD (Türk Sanayicileri ve İşadamları Derneği), “21. Yüzyıla Girerken Türkiye’nin Enerji Stratejisinin Değerlendirilmesi”, TÜSİAD-T/98-12/239, İstanbul.
- Anonim 2001a. DPT (Devlet Planlama Teşkilatı), Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı “Plastik Ürünleri Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu”. DPT: 2547-ÖİK: 563, Ankara.
- Anonim 2001b. Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Enerji Hammaddeler Alt Komisyonu Kömür Çalışma Grubu. DPT: 2605, ÖİK:616 42-66 S. , Ankara.
- Anonim 2006. Plastik Sanayii Özel İhtisas Raporu. DPT, 1-92 S., Ankara.
- Anonim 2008. PETKİM, Plastik Hammadde Yerli Üretimi.
- Anonim 2009. Web Sitesi http://www.yildiz.edu.tr/~akdoğan/lessons/plastikmalzeme/Plastiklerin_Geri_Kazanimi.pdf Erişim Tarihi 09.09.2012
- Anonim 2009a. PAGEV (Türk Plastik Sanayicileri Araştırma, Geliştirme ve Eğitim Vakfı), Türkiye’ de Plastik Tüketimi, Türkiye Plastik Sektör İzleme Raporu.
- Anonim 2010a. ETKB (Enerji Ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı), Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu, 2009 Linyit Sektör Raporu. Ankara, Aralık.
- Anonim 2010b. Web Sitesi http://web.deu.edu.tr/erdin/tr/ders/kati_atik/ders_not/katiatik-yakmateknolojisi.pdf Erişim Tarihi 09.11.2010

- Anonymous 1983. Coal Information Report. OECD/IEA, Paris.
- Anonymous 1994. UNEP IE, The United Nations Environment Programme's. Industry and Environment Centre Volume 17, no:2, April-June.
- Anonymous 2010a. WEC, Survey Of Energy Resources.
- Anonymous 2010b. BP, Statistical Review Of World Energy. June.
- Anonymous 2010c. IEA (International Energy Agency), Coal Information.
- Anonymous 2010d. Plastics Europe, Plastics – the Facts 2010. An analysis of European plastics production, demand and recovery for 2009.
- A. Dom'Inguez, C.G. Blanco, C. Barriocanal, R. Alvarez and M.A. D'Iez, 2001. "Gas Chromatographic Study Of The Volatile Products From Co-Pyrolysis Of Coal And Polyethylene Wastes", Journal Of Chromatography A, Vol. 918; Pp. 135–144.
- Asante, K.O., Stock, L.M. and Zabransky, R. F. 1988. Pathways for the decomposition of linear paraffinic materials during coal pyrolysis. *Fuel*, 68 (5); 567 - 572.
- Atılğan, İ. 2000. "Türkiye'nin Enerji Potansiyeline Bakış", J. Fac. Arch. Gazi Univ. Vol 15, No 1, 31-47.
- Ballice, L., Yüksel, M., Sağlam, M., Reimert, R. and Schulz, H. 1998. "Classification Of Volatile Products Evolved During Temperature Programmed Co-Pyrolysis Of Turkish Oil Shales With Low Density Polyethylene", *Fuel* Vol. 77, Number 13, Pp. 1431-1441.
- Ballice, L. and Reimert, R. 2002. Temperature – Programmed Co-Pyrolysis Of Turkish Lignite With Polypropylene. *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis*, 65; 207– 219.
- Basan, S., 2001. Polimer Kimyası. Cumhuriyet Üniversitesi Yayını, 24 S., Sivas.
- Baysal, B. 1994. Polimer Kimyası. ODTÜ Yayını, 33-34 S., Ankara.
- Berkowitz, N. 1985. The chemistry of coal, coal science and technology 7. Elsevier Science, Publishers, B.V., Amsterdam.
- Brewer, G. 1988. Plastics Recycling Action Plan For Massachusetts. Boston: Massachusetts Department of Environmental Quality Engineering. July.
- Budinova T., Ekinci E., Yardim M.F., Grimm A., Bjornbom E., Minkova V., Goranova 2006. M., *Fuel Processing Technology* 87, 899-905.

- Calahorro, C.V., Cano, T.C. and Serrano, V.G. 1987. Effect of Acid and Heat Treatments on Surface Area and Porosity of a Spanish Coal with High Mineral Matter Content. *Fuel*, 66; s.479-485.
- Ceylan, M.S. 2006. “Linyit-Düşük Yoğunluklu Polietilen (DYPE) Karışımlarının Piro-lizle Değerli Kimyasallara Dönüştürülmesi Ve Sonuçlara Deney Koşullarının Etkisi” , Ankara Üni. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.
- Coates R. L., Chen C. L., and Pope B. J. 1974. “Coal Devolatilization in a Low Pressure, Low Residence Time Entrained Flow Reactor” , American Chemical Society Chapter 7, pp 92–107. *Advances in Chemistry*, Vol. 131 Publication Date (Print): June 01.
- Conesa J. A., Font R., Marcilla A., *Energy Fuel.*, 11,126–136,(1997).
- Conesa-Juan, A., Font, R., Aracil, I. and Fullana, A. 2003. “Semivolatile and volatile compounds in combustion of polyethylene”, *Elsevier, Chemosphere* 57 (2004) 615–627.
- Çit İ. , Sinağ A. , Tekeş Ahmet T. , Acar P. , Mısırlıoğlu Z. , Canel M. ,2007. “Effect of polymers on lignite pyrolysis”, *Journal of Analitical and Applied Pyrolysis* Volume 80, Issue 1, 196-202.
- Çoban T. , 1998. “Enerji” , *Enerji Tüketim/Üretim Grafiği*, 1-5.
- Ding, W. B., Tuntawiroon, W., Liang J., Anderson, L.L. 1996 “Depolymerization of Waste Plastic with CoalOver Metal-Loaded Slica-Alimuna Catalysis” *Fuel Processing Technology*, 49, 49-63.
- Domínguez, A., Blanco, C.G., Barriocanal, C. Alvarez, R. and Diez M.A. 2001. Gas chromatographic study of the volatile products from co-pyrolysis of coal and polyethylene wastes. *Journal of Chromatography A.*, 918; 135–144.
- Ekstrom A., C.J.R. Fookes, H.J. Loeh, C.H. Randall, C. Rovere, J.Ellis., *Fuel* , 66 ,1133,(1987).
- Gavalas, G.R. 1982. *Coal pyrolysis*. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.
- Gönenç, S. ve Sunol, A. 1994. *Pyrolysis of coal*. Coal, Kural, O. Ed., Özgün Ofset Basımevi.
- Gray, D., Cogoli, J. G. And Essenhigh, R. H.: in *Coal Gasification* (L. G. Mossey, Ed.), p.72, *Advances in Chemistry Series 131*, American Chemical Society, 1974.

- Güldoğan Y., Bozdemir T.Ö., Durusoy T., 2000, “Effect Of Heating Rate On Pyrolysis Kinetics Of Tunçbilek Lignite”, Taylor & Francis, Energy Sources, 22:305 - 312
- Hegberg, B.A., Hallenbeck, W. H. And Brenniman, G. R., 1993. Plastics Recycling Rates Resourca. Conservation And Recycling, 9; 89-107.
- Herod, A.A. and Smith, C.A. 1985. Realease of oxygen and sulphur compounds from coal. Fuel, 62; 281-283.
- Jacqueline, A. 1994. Indusry And Environment. Vol:17, Yayın No:2.
- Jalil A. Pasl., Investigations on polyethylene degradation into fuel oil over tungstophosphoric acid supported on MCM-41 mesoporous silica ,Journal of Analytical and Applied Pyrolysis ,65, 185–195(2002).
- Joo, H. S. and Guin, J. A. 1998. Continuous upgrading of a plastics pyrolysis liquid to an environmentally favorable gasoline range product. Fuel Processing Technology. 57, 25–40.
- Kamiya, Y., Nagae, S., Yao, T., Kirai, K., Fukushima, A. 1982. Effects of solvent and iron compounds on the liquefaction of coal. Fuel, 61; 906-911.
- Kaminsky W. , Sinn H., Stiller C., 1985. Chem.-Ing.-Tech., 57 (1985) 778-779.
- Kangallı, E. 2007. Polietilen atıklardan elde edilmiş piroliz sıvısının polimerizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, 110 s., Ankara.
- Karaduman, A. 1998. Plastik Atıkların Geri Kazanımının Araştırılması, Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 19-22 S., Ankara.
- Karaca, S., 2003. Desulfurization Of A Turkish Lignite At Various Gas Atmospheres By Pyrolysis.Effect Of Mineral Matter. Fuel, 82, 1509-1516.
- Kayacan, İ. 2002. Alçak ve yüksek yoğunluklu polietilen atıkların pirolizi. Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Kemal, M., 1991. Linyit Kömürü Değerlendirilmesi ve Kullanımında Kömür Özelliklerinin Etkileri, Önal, G., Atesok, G., Kömür Teknolojisi ve Kullanımı Semineri,YMGV,270-282s.
- Kıran N., Ekinci E., Snape C.E., 2000. Recyling of plastic wastes via pyrolysis , Resources, Conservation and Recycling ,29 (2000) 273–283.
- Larson E.D., Advanced Technologies for Biomass Conversion to Energy, Proceed. of the 2nd Olle Lindstrom Symposium on Renewable Energy –Bioenergy, Sweden, (1999), 1-13

- Levine, D.G., Schlosberg, R. H. and Silbernagel, B. G. 1982. Understanding the chemistry and physics of coal structure (A Review). *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 79; 3365 – 3370.
- Luo, M. 1997. Waste Plastics Liquefaction and Coprocessing with Coal. PhD Thesis, Auburn University, 254 p., Alabama.
- Marcilla A., Gomez A., Garcia Angela N., Olaya Mar M. 2002. Kinetic study of the catalytic decomposition of different commercial polyethylenes over an MCM-41 catalyst, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 64,85–101.
- Mervit, C. And Roy, D., 1981. Coal Exploration, Mine Planning And Development. Naumann, A.W.,US Patent No:4243554.
- Mohammad Farhat Ali, Shakeel Ahmed, Muhammad Salman Qureshi, 2011. “Catalytic Coprocessing Of Coal And Petroleum Residues With Waste Plastics To Produce Transportation Fuels”, *Fuel Processing Technology* 92, 1109–1120.
- Moliner, R. Suelves, I. and La’zaro, M.J. 1998. Synergetic effects in the copyrolysis of coal/petroleum residue mixtures by Pyrolysis/Gas Chromotoraphy: Influence of temperature, pressure, and coal nature. *Energy&Fuels*, 12; 963 – 968.
- Ochoa, R, Woert, H. V. Lee, W. H., Subramanian, R., Kugler, E., Eklund, P. C. 1996. Catalytic degradation of medium-density polyethylene over silica-alumina supports. *Fuel Process. Technol.* 49, 119.
- Ogulata, R.T. 2003. Energy sector and wind energy potential in Turkey. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 7; 469 – 484.
- Öztürk M., 2005. Plastikler ve Geri Kazanılması, Çevre Bakanlığı Müsteşar Yrd. İstanbul.
- Palmer, S. R., Hippo, E. L. and Tandan, D. 1995. Co-conversion of coal/waste plastic mixtures under various pyrolysis and liquefaction conditions. *ACS Div Fuel Chem Prepr.*, 40 (1); 29-33.
- Petrova B., Budinova T., Petrov, N.,Yardım M.F. and Ekinci E. 2005. Effect of Different Oxidatrimon Treartments on the Chemical Structures and Properties of Commercial Coal Tar Pitch, *Carbon*, 43:261-7.
- Romováček, Jirí and Jarolslav Kubát, *Anal. Chem.* 40, 1119-27 (1968).
- Saçak, M. 2005. Polimer kimyası. Gazi Kitapevi, 12-178 s., Ankara.

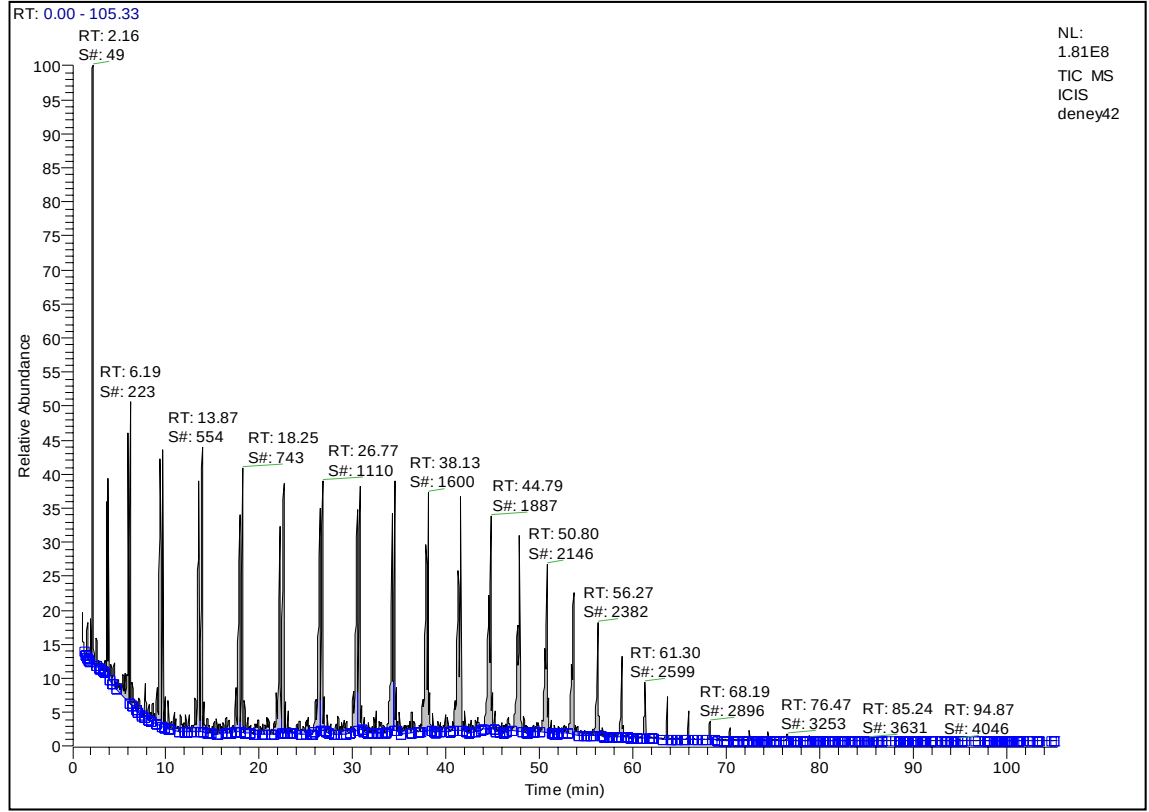
- Savage, P.E. 2000. Mechanisms and kinetics models for hydrocarbon pyrolysis. *Journal of Analytical And Applied Pyrolysis*, 54, 109-126.
- Seehra, M.S., Karla, A., Manivannan, A., 2007; “Dewatering of Fine Coal Slurries by Selective Heating with Microwaves”, *Fuel*, 86, 829-834.
- Sezer M. K. , 2007. “Şırnak Silopi Asfaltiti İle Polietilenin Eşpirolizi Ve Piroliz Ürünlerinin Değerlendirilmesi” ,Ankara Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Sharypov V.I., Beregovtsova N.G., Kuznetsov B.N., Baryshnikov S.V., Cebolla V.L., Weber J.V., Collura S., Finqueneisel G., Zimny T., 2006. “Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymers mixtures: Part IV: Catalytic pyrolysis of pine wood and polyolefinic polymers mixtures in hydrogen atmosphere” *Volume 76, Issues 1–2, June, Pages 265–270.*
- Sınağ, A.,Sungur M., Güllü M. and Canel M. 2006. Characterization of the liquid phase obtained by copyrolysis of Mustafa Kemal Paşa (M.K.P.) lignite (Turkey) with low density polyethylene. *Energy Fuel & Fuels*, 20, (5)(2006), 2093-2098.
- Straka, P., Nahunkova, Z. and Brozova, Z. 2003. Kinetics of reactions of coal with polystyrene: TGA-DSC approach, 202, 297-305.
- Suelves, I., Moliner, R. and La’zaro, M.J. 2000. Synergetic effects in the co-pyrolysis of coal and petroleum residues: Influences of coal mineral matter and petroleum residue mass ratio. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 55; 29 – 41.
- Suelves, I., La’zaro, M.J. and Moliner, R. 2002. Synergetic effects in the co-pyrolysis of Samcacoal and a model aliphatic compound studied by analytical pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 65; 197 – 206.
- Taflan, S.H. 2003. Dünya ve Türkiye’deki mevcut ve alternatif enerji kaynakları ve politikaları. Yüksek lisans tezi. Gebze İleri teknoloji Enstitüsü, Gebze.
- Tahmazoğlu S.,2009. “Kömürde Bulunan Oksijenli Fonksiyonel Grupların Temiz Kömür Hazırlanmasında Etkilerinin Araştırılması” Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı.
- Tamzok, N. 2011a. Kömürün Geleceği. TMMOB 8. Enerji Sempozyumu, İstanbul, 17-19 Kasım 2011.

- Tamzok, N. 2011b. Türkiye Enerji Sektöründe Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu'nun Payı. Basılmamış Sunum: TKİ 2011 Yılı İş Programı Toplantısı – 28-29 Kasım 2011.
- Taghiei, M.M., Feng, Z., Huggins, F.E. and Huffman, G. P. 1994. Coliquefaction of Waste Plastics with Coal. *Energy & Fuels*, 8; 1228-1232.
- Toraman Ö. Y. Ve Depçi T. 2007; “Kömürde Mikrodalga İle Önişlem Uygulamaları” *Madencilik*, Cilt 46, Sayı 3, Sayfa 43-53. Eylül.
- Tsai, S. C. 1982. *Fundamentals Of Coal Beneficiation And Utilization*, Elsevier, New York.
- Veziroğlu, T.N., “Enerji, Eğitim ve Türkiye'nin Ekonomik Kalkınması”, Konferans Raporu, Ankara, 2000.
- Vivero L., Barriocanal C., R. Alvarez, M.A. Díez, 2005. “, Effects Of Plastic Wastes On Coal Pyrolysis Behaviour And The Structure Of Semicokes”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 74, 327–336.
- Weng, S.H. ve Wang, J., 1992; “Exploration on the Mechanism of Coal Desulphurisation Using Microwave Irradiation and Acid Washing Method”, *Fuel Processing Technology*, 31, (3), 233-240.
- Westphal, C., Perrot, C. and Karlsson, S. 2001. Py-GC-MS as a means to predict degree of degradation by giving microstructural changes modelled on LDPE and PLA. *Polymer Degradation and Stability*.73, 281–287.
- Wichterle, K., Roubicek, V. And Buchtele, J. 2002. Co-pyrolysis of coal and polymeric materials. *Proc Int Symp Feedstock Recycl Plast*, 2, 201-204.
- Williams P. , Chishti H., 2000. Two stage pyrolysis of oil shale using a zeolite catalyst, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* ,55 , 217-234.
- Yanik, J., Bozoğlu C. 2008. “Bitümlü şist-plastik karışımlarının pirolizi ve piroliz ürünlerinin değerlendirilmesi” *TÜBİTAK ÇAYDAG 107Y123*, 2008: 1-93.
- Yaşar, H., 2001. *Plastikler Dünyası*. Türkiye Mimarlar Mühendisler Odası Başkanlığı Makine Mühendisleri Odası 142-2
- Zervent R. , Yağmur E. , Şimşek E. H. , Toğrul T. ,2006. “Liquefaction Of Pretreated Turkish Coals With Microwave Energy”, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, Sigma 2006-2.

EKLER

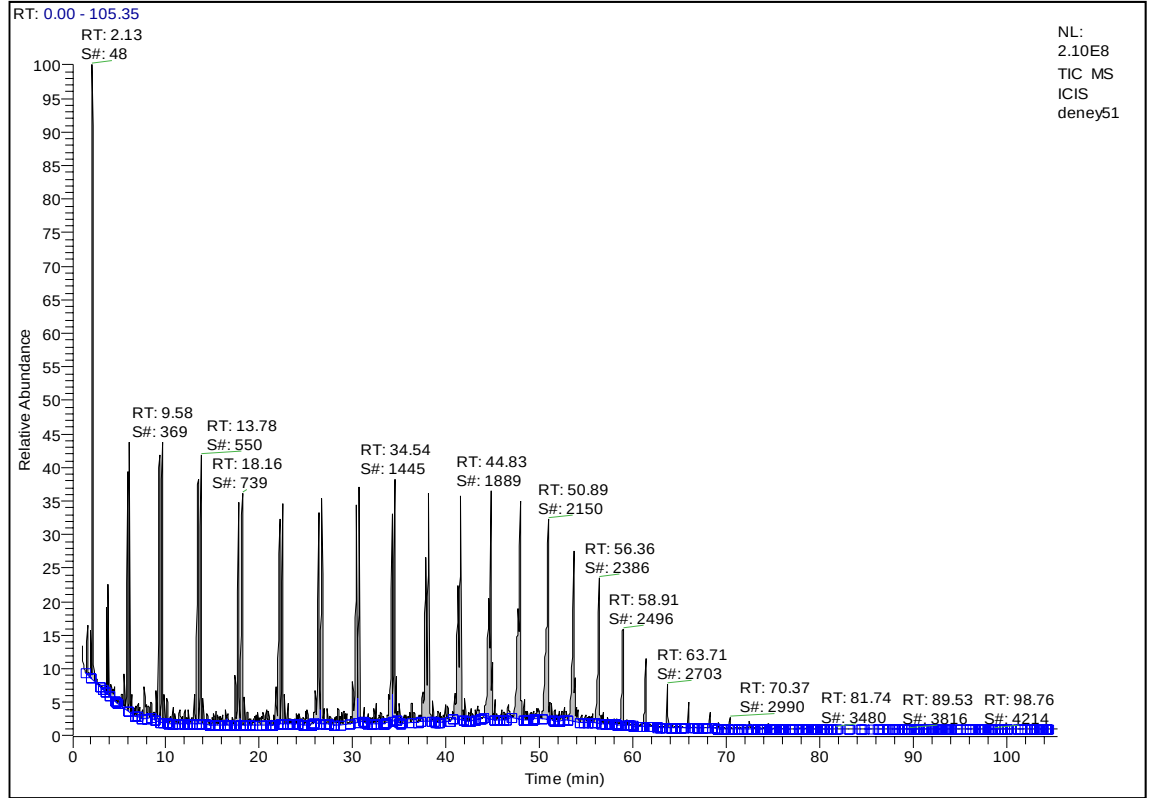
- EK 1** Mikrodalga ile önişlem görmüş Beypazarı Linyiti ve AYPE'nin 1/5 oranında karışımının 440 °C'deki pirolizi elde edilen sıvı ürünlerinin GC-MS analiz sonuçları
- EK 2** HCl ile önişlem görmüş Edirne Uzunköprü Linyiti ve AYPE'nin 1/3 oranındaki karışımının 440 °C'deki sıvı ürününün GC-MS analiz sonuçları
- EK 3** Mikrodalga ile önişlem görmüş Beypazarı Linyiti ile AYPE'nin 1/5 oranındaki karışımının 410 °C sıcaklıktaki pirolizinin sıvı ürününün GC-MS analiz sonuçları
- EK 4** HCl ile önişlem görmüş Edirne Uzunköprü Linyiti ile AYPE'nin 1/5 oranındaki karışımının 410 °C'deki pirolizi ile elde edilen sıvı ürününün GC-MS analiz sonuçları
- EK 5** HCl ile önişlem görmüş Beypazarı Linyiti'nin AYPE ile 1/5 oranındaki karışımının 410 °C sıcaklıktaki pirolizi ile elde edilen sıvı ürününün GC-MS analizi
- EK 6** Mikrodalgada önişlem görmüş Edirne Uzunköprü Linyiti ile AYPE'nin 1/5 oranındaki karışımının 425 °C'deki pirolizi ile elde edilen sıvı ürününün GC-MS analizi

- EK 1** Mikrodalga ile önişlem görmüş Beypazarı Linyiti ve AYPE'nin 1/5 oranında karışımının 440 °C'deki pirolizi elde edilen sıvı ürünlerinin GC-MS analiz sonuçları



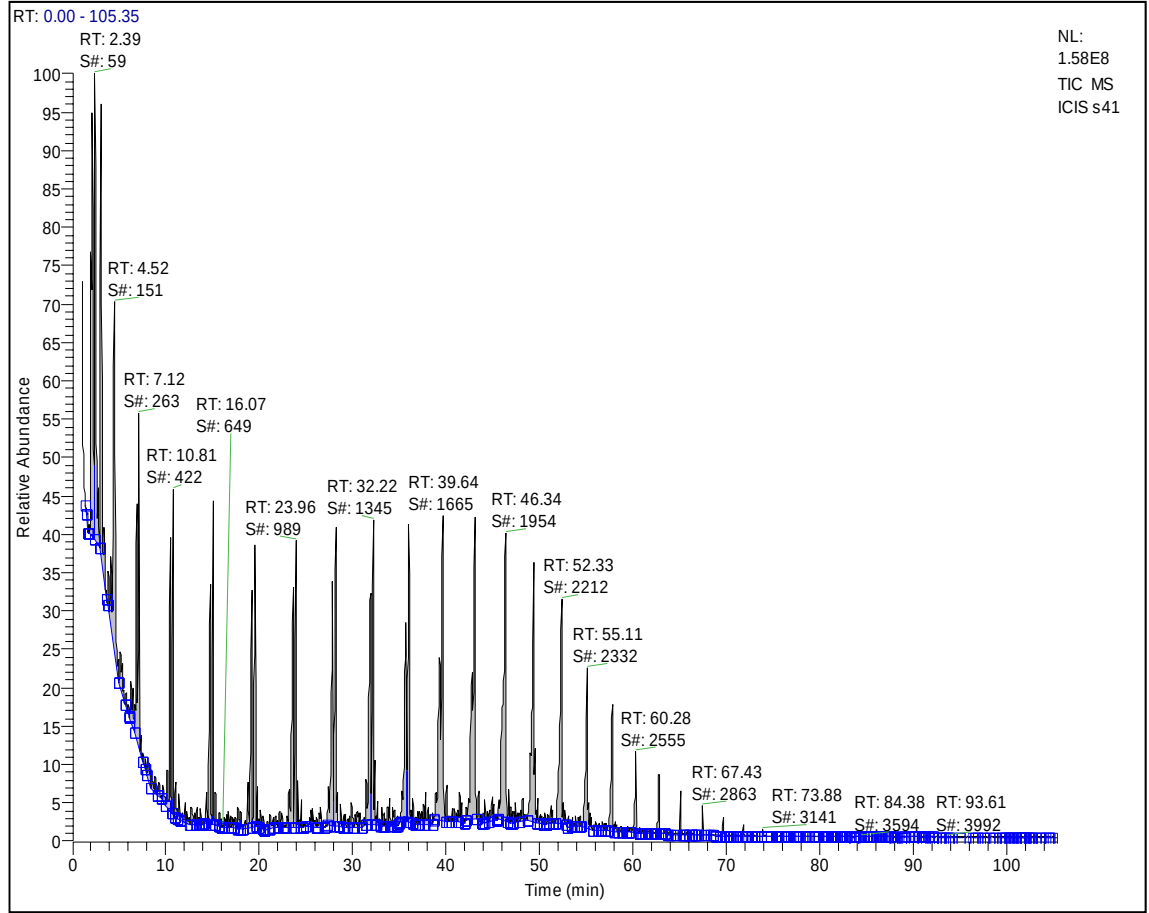
Kalma Süresi	%	Piroliz Ürünü	Kalma Süresi	%	Piroliz Ürünü
3,83	2,44	oktan			
5,98	3,63	1-nonen	30,45	4,39	1-pentadeken
6,19	2,50	nonan	30,76	3,80	pentadekan
9,42	4,58	1-deken	34,26	4,06	hegzadeken
9,69	3,28	dekan	34,54	3,55	hegzadekan
13,57	4,76	1-undeken	38,13	7,28	heptadekan
13,87	3,84	undekan	41,54	6,84	oktadekan
17,93	4,24	1-dodeken	44,79	5,91	nonadekan
18,25	3,77	dodekan	47,87	4,95	eikosan
22,27	4,24	1-trideken	50,8	3,95	heneikosan
22,59	3,80	tridekan	53,6	2,92	dokosan
26,47	4,24	1-tetradeken	56,27	1,93	trikosan
26,77	3,71	tetradekan	58,82	1,27	tetrakosan

EK 2 HCl ile önişlem görmüş Edirne Uzunköprü Linyiti ve AYPE'nin 1/3 oranındaki karışımının 440 °C'deki sıvı ürününün GC-MS analiz sonuçları



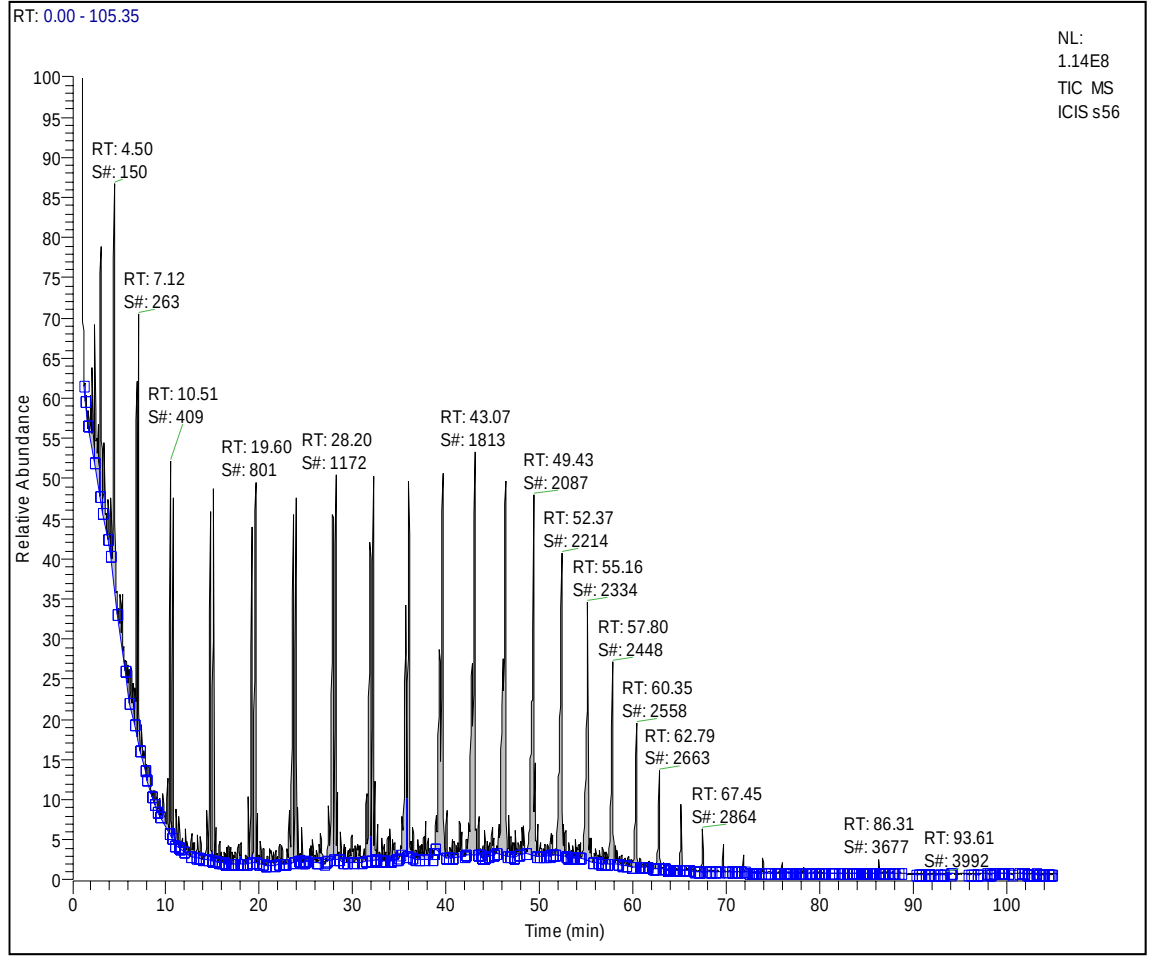
Kalma Süresi	%	Piroliz Ürünü	Kalma Süresi	%	Piroliz Ürünü
2,13	5,12	metiletilketon	30,43	4,00	1-pentadeken
5,89	2,38	1-nonen	30,73	3,60	pentadekan
6,1	2,10	nonan	34,23	3,95	1-hekzadeken
9,3	3,61	1-deken	34,54	3,71	hekzadekan
9,58	2,50	dekan	38,15	7,53	heptadekan
13,45	3,89	1-undeken	41,56	7,14	oktadekan
13,78	3,26	undekan	44,83	6,60	nonadekan
17,84	3,72	1-dodeken	47,94	6,02	eikosan
18,16	3,36	dodekan	50,89	4,97	heneikosan
22,2	3,79	1-trideken	53,7	3,94	trikosan
22,52	3,17	tridekan	56,36	2,56	heptakosan
26,42	3,88	1-tetradeken	58,91	1,56	oktakosan
26,72	3,52	tetradekan			

EK 3 Mikrodalga ile önişlem görmüş Beypazarı Linyiti ile AYPE'nin 1/5 oranındaki karışımının 410 °C sıcaklıktaki pirolizinin sıvı ürününün GC-MS analiz sonuçları



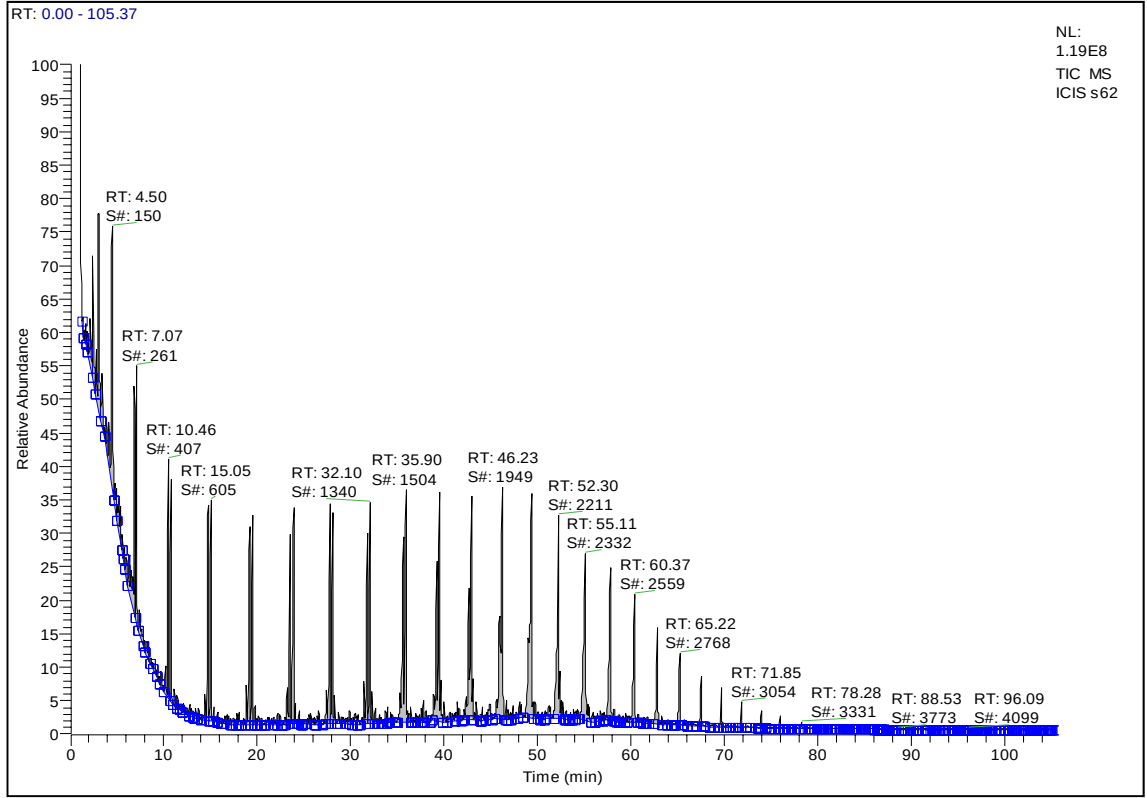
Kalma Süresi (dk)	%	Piroliz Ürünü	Kalma Süresi (dk)	%	Piroliz Ürünü
2,11	5,91	1-pentanol	28,2	3,33	pentadekan
2,39	5,43	1-hekzen	31,89	3,13	1-hekzadeken
3,06	5,30	hekzan,3-metil-	32,22	3,46	hekzadekan
4,52	6,70	oktan	33,96	0,42	siklododekan
7,12	4,91	nonan	35,65	3,14	1-heptadeken
10,51	3,17	1-deken	36,02	3,80	heptadekan
14,78	2,84	siklodekan	39,64	6,53	oktadekan
15,12	2,77	undekan	43,07	6,18	nonadekan
19,23	2,98	1-dodeken	46,34	5,65	eikosan
19,58	2,91	dodekan	49,4	4,69	heneikosan
23,61	3,17	1-tetradeken	52,33	3,37	pentakosan
23,96	3,36	tetradekan	55,11	2,27	pentakosan
27,86	3,14	1-pentadeken	57,76	1,31	hekzatriakontan

EK 4 HCl ile önişlem görmüş Edirne Uzunköprü Linyiti ile AYPE'nin 1/5 oranındaki karışımının 410 °C' deki pirolizi ile elde edilen sıvı ürününün GC-MS analiz sonuçları



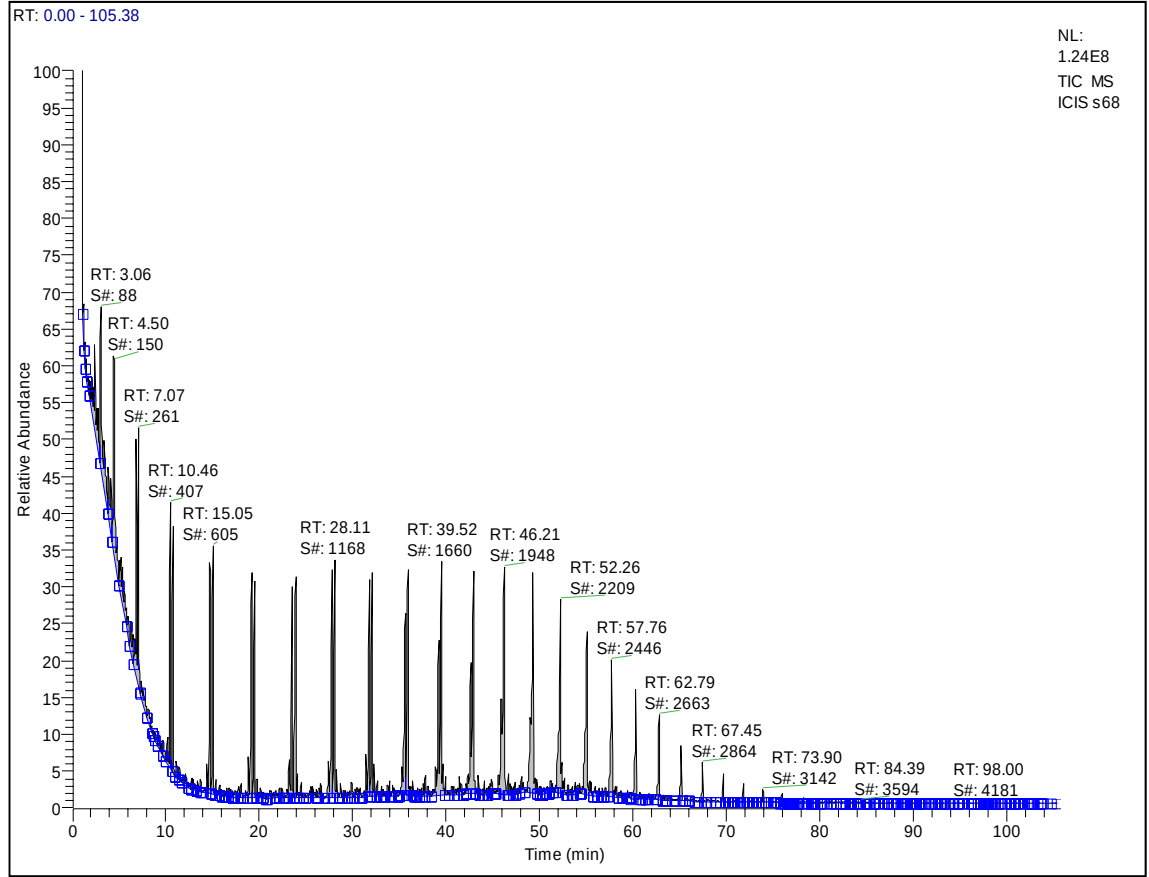
Kalma Süresi	%	Piroliz Ürünü	Kalma Süresi	%	Piroliz Ürünü
2,36	1,81	Pentan	28,2	3,79	tetradekan
3,06	2,01	metiletilketon	31,87	3,81	1-pentadeken
4,5	3,94	1-nonen	32,22	4,14	pentadekan
7,12	4,25	nonan	35,67	3,52	1-hekzadeken
10,51	2,73	1-deken	36,02	4,31	hekzadekan
10,81	2,39	dekan	39,64	7,21	heptadekan
14,77	2,85	1-undeken	43,07	7,29	oktadekan
15,12	3,04	undekan	46,32	6,87	nonadekan
19,23	3,46	1-dodeken	49,43	5,80	eikosan
19,6	3,27	dodekan	52,37	4,87	heneikosan
23,63	3,58	1-trideken	55,16	3,65	trikosan
23,98	3,46	tridekan	57,8	2,47	heptakosan
27,86	4,02	1-tetradeken	60,35	1,35	oktakosan

EK 5 HCl ile önişlem görmüş Beypazarı Linyiti'nin AYPE ile 1/5 oranındaki karışımının 410 °C sıcaklıktaki pirolizi ile elde edilen sıvı ürününün GC-MS analizi



Kalma Süresi (dk)	%	Proliz Ürünü	Kalma Süresi (dk)	%	Proliz Ürünü
2,37	1,25	3-metil-hekzan			
3,06	2,69	Oktan	28,11	2,65	Tetradekan
4,5	4,01	Etil-siklohekzan	31,8	2,6	1-Pentadeken
6,84	2,54	Nonan	32,1	2,89	Pentadekan
7,07	1,77	Propil-siklohekzan	35,9	5,67	1-Hekzadeken
10,46	2,31	1-Deken	39,52	5,37	Hekzadekane
10,76	1,72	Dekan	42,96	5,22	1-Heptadeken
14,73	2,26	1-Undeken	46,23	5,03	Heptadekan
15,05	1,98	Undekan	49,33	4,5	Oktadekan
19,16	2,28	1-Dodeken	52,3	4,05	Nonadekane
19,51	2,15	Dodekan	55,11	3,3	Nonadekanol
23,54	2,45	1-Trideken	57,8	2,35	Eikosan
23,89	2,19	Tridekan	60,37	1,83	Tetrakosan
27,79	2,57	1-Tetradeken	62,83	1,26	Pentakosan

EK 6 Mikrodalgada önişlem görmüş Edirne Uzunköprü Linyiti ile AYPE'nin 1/5 oranındaki karışımının 425 °C'deki pirolizi ile elde edilen sıvı ürününün GC-MS analizi



Kalma Süresi (dk)	%	Piroliz Ürünü	Kalma Süresi (dk)	%	Piroliz Ürünü
2,39	3,09	Pentan	27,79	3,48	1-Tetradeken
3,06	3,84	Hepten	28,11	3,59	Tetradekan
4,11	1,51	Heptan	31,8	3,45	1-Pentadeken
4,5	4,16	Oktan	32,1	3,77	Pentadekan
5,34	1,56	1-Nonen	35,6	3,21	1-Hekzadeken
7,07	4,29	Nonan	35,91	3,64	Hekzadekan
10,46	2,89	1-Deken	39,52	6,94	Heptadekan
10,76	2,29	Dekan	42,93	6,40	Oktadekan
14,71	3,15	1-Undeken	46,21	5,75	Nonadekan
15,05	2,75	Undekan	49,31	5,25	Eikosan
19,16	3,24	1-Dodeken	52,26	4,41	Eikosan
19,51	2,85	Dodekan	55,07	3,75	Heneikosan
23,57	3,29	1-Trideken	57,76	2,63	Pentakosan
23,89	2,92	Tridekan	60,33	1,75	Pentakosan

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Sezen KILIÇKALKAN

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 07.11.1986

Medeni Hali : Bekâr

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise: Mehmet Akif Ersoy Süper Lisesi (2000-2004)

Lisans: Gazi Üniversitesi Çorum Mühendislik Fakültesi Kimya
Mühendisliği Anabilim Dalı (2005-2009)

Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği
Anabilim Dalı (Şubat 2010- Kasım 2012)