

**FARKLI ORGANİK ATIKLARDAN ZİFT ESASLI
KARBON FİBER ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Gamzenur ÖZSİN

Eskişehir, 2017

**FARKLI ORGANİK ATIKLARDAN ZİFT ESASLI KARBON FİBER
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Gamzenur ÖZSİN

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN

Eskişehir

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Ocak, 2017

*Bu tez Anadolu Üniversitesi BAP Komisyonunca kabul edilen 1306F253 nolu proje ve
TÜBİTAK-BİDEB 2214-A programı kapsamında desteklenmiştir.*

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Gamzenur ÖZSİN'in "Farklı Organik Atıklardan Zift Esaslı Karbon Fiber Üretimi ve Karakterizasyonu" başlıklı tezi 20.01.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek 'Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin' ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim dalında, Doktora Tezi tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Unvanı-Adı Soyadı</u>		<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı) :	Prof. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN	
Üye :	Prof. Dr. Gözen BEREKET	
Üye :	Prof. Dr. Hüsnü ATAKÜL	
Üye :	Prof. Dr. Alpagut KARA	
Üye :	Doç. Dr. Esin APAYDIN-VAROL	

.....

Enstitü Müdürü

ÖZET

FARKLI ORGANİK ATIKLARDAN ZİFT ESASLI KARBON FİBER ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Gamzenur ÖZSİN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ocak, 2017

Danışman: Prof. Dr.Ayşe Eren PÜTÜN

Bu çalışmada biyokütle, polimer ve petrol rafinerisi atıkları kullanarak zift esaslı karbon fiber üretimi araştırılmış olup, yürütülen çalışma üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada TGA/MS/FT-IR kullanılarak iki farklı biyokütle örneğinin (ceviz kabuğu ve şeftali çekirdeği) ve farklı polimerlerin (PET, PS ve PVC) pirolizi ve biyokütle/polimer karışımlarının birlikte pirolizi yapılmıştır. Pirolitik aktivasyon enerjileri farklı eş-dönüşüm yöntemleriyle hesaplanmış ve bozunma sırasında açığa çıkan gazlar belirlenmiştir. İkinci aşamada, sabit yataklı reaktörde piroliz çalışmaları yürütülmüş olup, ürün verimi ile özelliklerine sıcaklık ve birlikte pirolizin etkisi incelenmiştir. Son aşamada ise zift esaslı karbon fiber üretimi araştırılmıştır. Bu amaçla, katranların pirolizlenmiş fuel oil (PFO) ile oligomerizasyonu bromlama/dehidrobromlama işlemi ile gerçekleştirilmiş ve katran özelliklerinin, karışma oranının ve brom miktarının etkileri belirlenmiştir. Ardından, aynı yumuşama noktasına sahip ziftler farklı katranlar kullanılarak sentezlenmiş ve karbon fiber üretimi gerçekleştirilmiştir. Eriyik çekme, stabilizasyon ve karbonizasyon işlemleri sonrasında, üretilen karbon fiber özellikleri, ziftlerin yumuşama noktasından bağımsız olarak karşılaştırılmıştır. Karakterizasyon sonuçları, karbon fiberlerin çekme dayanımı ve elastik modülünün zift üretiminde kullanılan hammaddelerin yapısına bağlı olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak, biyokütle, polimer ve petrol rafineri atıkları kullanılarak genel amaçlı karbon fiber üretiminde çevre dostu, alternatif bir yöntem sunulmuştur.

Anahtar Sözcükler: Karbon fiber, zift, piroliz, polimer, biyokütle

ABSTRACT

PRODUCTION AND CHARACTERISATION OF PITCH BASED CARBON FIBER FROM DIFFERENT ORGANIC WASTES

GAMZENUR ÖZSİN

Department of Chemical Engineering

Anadolu University, Graduate School of Sciences, January, 2017

Supervisor: Prof. Dr.Ayşe Eren PÜTÜN

In this study, pitch based carbon fiber production was investigated by using biomass, polymer and petroleum refinery wastes and the study was carried out through three stages. In the first step, pyrolysis of two different biomass samples (walnut shell and peach stone) and different polymers (PET, PS and PVC) together with co-pyrolysis of biomass/polymer mixtures were performed using TGA/MS/FT-IR. Pyrolytic activation energies were calculated by different iso-conversional methods and the gases evolved during decomposition were determined. In the second stage, pyrolysis was performed in a fixed bed reactor and effects of temperature and co-pyrolysis on product yields and properties were investigated. In the last step, production of pitch based carbon fiber production was investigated. To this end, hybrid pitches were produced by oligomerization of tars with pyrolysed fuel oil (PFO) using bromination/dehydrobromination process and effects of tar characteristics, blending ratio and bromine amount were determined. Then, pitches with the same softening point were synthesized from different tars and then carbon fiber production was carried out. After melt spinning, stabilization and carbonization, properties of the produced carbon fibers were determined apart from the softening points of the pitches. The characterization results show that tensile strength and elastic modulus of the carbon fibers depend on the structure of the raw materials used in pitch production. As a result, an environmentally friendly, alternative method for the production of general purpose carbon fiber using biomass, polymer and petroleum refinery waste is demonstrated.

Keywords: Carbon fiber, pitch, pyrolysis, polymer, biomass

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmanın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan ‘bilimsel intihal tespit programı’ yla tarandığını ve hiçbir Görselde ‘intihal içermediğini’ beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

Gamzenur ÖZSİN

TEŞEKKÜR

Yapıcı fikirleri, bilimsel birikimi ve mesleki tecrübesi ile beni yönlendirerek, gerek bilimsel gerekse kişisel gelişimime olanak sağlayan değerli danışman hocam Prof. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN'e,

Üniversite hayatım boyunca mesleki tecrübesi ile beni yönlendiren ve varlığını her an yanımda hissettiren değerli hocam Prof. Dr. Ersan PÜTÜN'e,

Beni çalışma gruplarına kabul edip, deneyimleriyle tezime katkı sağlayan Prof. Dr. Isao MOCHIDA, Prof. Dr. Seong-Ho YOON ve Doç. Dr. Jin MIYAWAKI ile ofis arkadaşım Yrd. Doç. Dr. Koji NAKABAYASHI'ye,

Kyushu Üniversitesi ile yaptığımız işbirliğine vesile olan Prof. Dr. Ferhat YARDIM'a, Öğrenim hayatımda önemli bir yeri olan ve her geçen gün yokluğunu daha da derinden hissettiren Prof. Dr. Başak Burcu UZUN'a,

Lisans bitirme projesinden doktora uzanan süreçte öneri, destek ve deneyimlerini benden esirgemeyen Doç. Dr. Esin APAYDIN-VAROL'a,

Yardımlarından ötürü laboratuvar arkadaşım Arş. Gör. Dr. Murat KILIÇ'a,

Dostluklarıyla her an yanımda olan Arş. Gör. Çağla Gül TOSUN, Arş. Gör. Pınar KAYA, Arş. Gör. Merve YURDAKUL'a, ¹H-NMR ve SEM-EDX analizlerimde desteklerini gördüğüm Uzm. Dr. Gökhan DİKMEN'e ve Arş. Gör. Burak DERMENCİ'ye,

Bu tezin gerçekleşmesi için sağladıkları finansal desteklerinden dolayı ANADOLU ÜNİVERSİTESİ PROJE BİRİMİ'ne ve yurtdışı çalışmalarına destek sağlayan TÜBİTAK'a,

Hayatımdaki varlıklarıyla bana güç veren, aldığım her kararda beni destekleyen, bana karşı sevgi, ilgi ve sonsuz güvenlerini her an yanımda hissettiren aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Gamzenur ÖZSİN

Ocak 2017

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI.....	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
TABLolar DİZİNİ.....	xii
GÖRSELLER DİZİNİ.....	xv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xvi
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KARBON VE KARBON ESASLI MALZEMELER.....	4
2.1. Karbon Fiber	7
2.1.1.Karbon fiberin yapısal özellikleri	7
2.1.2.Karbon fiberlerin sınıflandırılması	9
2.1.2.Karbon fiberlerin kullanım alanları.....	10
3. KARBON FİBER ÜRETİMİ.....	13
3.1. PAN Esaslı Karbon Fiber Üretimi.....	18
3.2. Zift Esaslı Karbon Fiber Üretimi.....	23
3.2.1. Ziftlerin yapısı ve bileşimi.....	23
3.2.2. Zift çeşitleri	26
3.2.2.1. Kömür katranı zifti.....	27
3.2.2.2. Petrol zifti.....	27
3.2.2.3. Biyo-ziftler.....	28
3.2.3. Ziftlerde izotropik ve mozofaz yapı	29
3.2.4. Zift esaslı karbon fiber üretim aşamaları.....	35
3.2.4.1. Fiber çekme.....	37
3.2.4.2. Stabilizasyon	40
3.2.4.3. Karbonizasyon ve grafitizasyon	44
3.2.4.3. Yüzey modifikasyonu	48

4. PİROLİZ.....	49
4.1. Piroliz Ürünleri.....	51
4.2. Pirolizi Etkileyen Faktörler.....	51
4.2.1. Sıcaklık.....	52
4.2.2. Isıtma hızı.....	53
4.2.3. Alıkonma süresi.....	53
4.2.4. Basınç.....	53
4.2.5. Hammaddenin parçacık boyutu, şekli ve yönelimi.....	54
4.2.6. Piroliz ortamı.....	55
4.2.7. Reaktör tipi ve geometrisi.....	55
4.2.8. Katalizör kullanımı.....	56
4.3. Piroliz Yöntemleri	57
4.4. Birlikte Piroliz	58
4.5. Piroliz Kinetiği	59
4.5.1. Piroliz kinetiğini belirlemek amacıyla kullanılan yöntemler.....	59
4.5.2. Piroliz kinetiğini belirlemek amacıyla kullanılan veri analiz yöntemleri.....	61
4.5.2.1. Modelistik yöntemler	61
4.5.2.2. Modelden bağımsız yöntemler	62
4.5.3. Çalışmada piroliz kinetiğini belirlemek amacıyla kullanılan kinetik yöntemler.....	64
4.6. Biyokütlenin Pirolizi	67
4.6.1. Lignin ve ligninin pirolizi.....	71
4.6.2. Selüloz ve selülozun pirolizi.....	75
4.6.3. Hemiselüloz ve hemiselülozun pirolizi.....	78
4.7. Polimerlerin Pirolizi.....	80
4.7.1. PET ve PET'in pirolizi.....	82
4.7.2. PS ve PS'in pirolizi.....	83
4.7.3. PVC ve PVC'nin pirolizi.....	84
5. LİTERATÜR TARAMASI.....	87
5.1. Biyokütle ve Polimerlerin Pirolizi ve Birlikte Pirolizi Hakkında Yapılmış Çalışmalar	87

5.2. İzotropik ve Mezofaz Zift Üretimi Hakkında Yapılmış Çalışmalar.....	95
5.3. Karbon Fiber Üretimi Hakkında Yapılmış Çalışmalar.....	98
6. DENEYSEL YÖNTEM.....	103
6.1. Hammaddelere Uygulanan Analizler.....	104
6.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi	104
6.1.2. Biyokütlelerin nem miktarı tayini.....	104
6.1.3. Biyokütlelerin kül miktarı tayini.....	105
6.1.4. Biyokütlelerin uçucu madde miktarı tayini.....	105
6.1.5. Biyokütlelerin sabit karbon miktarı tayini.....	106
6.1.6. Biyokütlelerin ekstraktif madde miktarı tayini.....	106
6.1.7. Biyokütlelerin hemiselüloz miktarı tayini	106
6.1.8. Biyokütlelerin lignin miktarı tayini.....	107
6.1.9. Biyokütlelerin selüloz miktarı tayini.....	107
6.1.10. Biyokütlelerin XRF ile kül analizi.....	108
6.1.11. Hammaddelerin elementel analizi.....	108
6.1.12. Hammaddelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi.....	108
6.2. Hammaddelerin TGA/FT-IR/MS Sistemi ile Pirolizi ve Birlikte Pirolizi.....	109
6.3. Hammaddelerin Sabit Yataklı Reaktörde Pirolizi ve Birlikte Pirolizi.....	110
6.4. Piroliz Sıvı Ürünlerinden Zift Üretimi.....	111
6.4.1. Bromlama/dehidrobromlama yöntemi ile oligomerizasyon.....	111
6.4.2. İnce tabaka buharlaştırması.....	113
6.5. Karbon Fiber Üretimi.....	113
6.6. Ürünlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Analitiksel Yöntemler.....	114
6.6.1. Elementel analiz.....	115
6.6.2. NMR spektroskopisi.....	115
6.6.3. GC-MS analizi	117
6.6.4. TOF-MS analizi.....	118
6.6.5. Termomekanik analiz.....	119
6.6.6. Termogravimetrik analiz.....	119
6.6.7. X-ışınları difraksiyonu analizi.....	119
6.6.8. Mekanik testler.....	119

6.6.9. Taramalı elektron mikroskobu analizi.....	120
7. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR.....	121
7.1. Hammaddelerin Özellikleri.....	121
7.1.1. Biyokütlelerin ön analizi ve bileşen analizi.....	121
7.1.2. Biyokütlelerin kül analizi.....	122
7.1.3. Biyokütlelerin SEM analizi.....	124
7.1.4. Biyokütle ve polimerlerin elementel analizi.....	125
7.1.5. Pirolizlenmiş fuel oil'in elementel analizi.....	125
7.2. Hammaddelerin ve Karışımların TGA/MS/FT-IR'da Pirolizi ve Birlikte Pirolizi.....	128
7.2.1. Hammaddelerin TGA'da ısıl bozunma davranışının incelenmesi.....	128
7.2.2. Karışımların TGA'da ısıl bozunma davranışının incelenmesi.....	137
7.2.3. Piroliz ve birlikte piroliz kinetiği.....	145
7.2.4. TGA/FT-IR analizi.....	153
7.2.5. TGA/MS analizi.....	163
7.3. Hammaddelerin ve Karışımların Sabit Yataklı Reaktörde Pirolizi.....	174
7.4. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu.....	179
7.4.1. Piroliz sıvı ürünlerinin GC-MS analizi.....	179
7.4.2. Piroliz sıvı ürünlerinin ¹ H-NMR analizi.....	185
7.4.3. Piroliz sıvı ürünlerinin TOF-MS analizi.....	187
7.4.4. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analizi.....	190
7.5. Piroliz Katı Ürünlerinin Karakterizasyonu.....	191
7.5.1. Piroliz katı ürünlerinin SEM analizi.....	191
7.5.2. Piroliz katı ürünlerinin elementel analizi.....	195
7.6. Zift Üretim Sonuçları.....	196
7.7. Zift Karakterizasyonu.....	203
7.7.1. ¹³ C-NMR spektroskopisi sonuçları.....	203
7.7.2. TOF-MS analizi sonuçları.....	205
7.7.3. Elementel analiz sonuçları.....	209
7.8. Karbon Fiber Üretimi Sonuçları.....	211
7.8.1. Eriyik çekme sonuçları.....	211
7.8.2. Stabilizasyon ve karbonizasyon sonuçları.....	213

7.9. Karbon Fiberlerin Karakterizasyonu.....	217
7.9.1. Karbon fiberlerin elementel analiz sonuçları.....	217
7.9.2. Karbon fiberlerin mekanik özellikleri.....	218
7.9.3. Karbon fiberlerin SEM-EDX analizi.....	220
7.9.4. XRD analizi sonuçları.....	226
8. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	227
KAYNAKÇA.....	237
EKLER.....	256
ÖZGEÇMİŞ.....	271

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. Karbon fiberlerin kullanımında avantaj ve dezavantaj sağlayan özellikleri.....	9
Tablo 2.2. Karbon fiberlerin sınıflandırılması.....	10
Tablo 2.3. Karbon fiberlerin özelliklerine ilişkin kullanım alanları.....	12
Tablo 3.1. PAN esaslı karbon fiber üretiminin karbonizasyon aşamasında açığa çıkan gazlar ve önerilen tepkime mekanizmaları.....	22
Tablo 3.2. Ziftlerin yapısında belirlenen kimyasal bileşenler.....	25
Tablo 3.3. Karbonlu malzemelerde yapısal düzenlilik.....	30
Tablo 3.4. Eriyik çekme işlemine etki eden parametreler.....	38
Tablo 4.1. Piroliz teknolojilerinin geliştirilmesinde karşılaşılan sorunlar ve çözüm yöntemleri	50
Tablo 4.2. Katı hal kinetiğinde kullanılan en yaygın tepkime mekanizmaları.....	66
Tablo 4.3. Çalışmada kullanılan kinetik yöntemlere ait formüller.....	66
Tablo 4.4. Çalışmada kullanılan polimerler.....	81
Tablo 6.1. Zift üretim koşulları ve örnek kodları.....	112
Tablo 6.2. Ürünlerin karakterizasyonunda kullanılan yöntemler.....	115
Tablo 6.3. Katı hal ¹³ C-NMR analizinde değerlendirilen kimyasal kayma değerleri....	117
Tablo 7.1. Biyokütlelerin kısa analizi ve bileşen analizi.....	122
Tablo 7.2. Biyokütlelerin kül analizi.....	123
Tablo 7.3. Hammaddelerin elementel bileşimi.....	125
Tablo 7.4. PFO'nun kimyasal bileşimi	126
Tablo 7.5. PFO'nun elementel analizi.....	127
Tablo 7.6. Polimerlerin'in pirolizi sonucunda elde edilen TG ve dTG sonuçları.....	133
Tablo 7.7. Ceviz kabuğunu pirolizi TG ve dTG sonuçları.....	135
Tablo 7.8. Şeftali çekirdeği pirolizi TG ve dTG sonuçları.....	136
Tablo 7.9. Ceviz kabuğu+ PET birlikte pirolizi TG ve dTG sonuçları.....	138
Tablo 7.10. Ceviz kabuğu+ PS birlikte pirolizi TG ve dTG sonuçları.....	140
Tablo 7.11. Ceviz kabuğu+ PVC birlikte pirolizi TG ve dTG sonuçları.....	141
Tablo 7.12. Şeftali çekirdeği +PET birlikte pirolizi TG ve dTG sonuçları.....	142
Tablo 7.13. Şeftali çekirdeği +PS birlikte pirolizi TG ve dTG sonuçları.....	143
Tablo 7.14. Şeftali çekirdeği +PVC birlikte pirolizi TG ve dTG sonuçları.....	144

Tablo 7.15. PET pirolizi için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri.....	146
Tablo 7.16. PS pirolizi için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri.....	147
Tablo 7.17. PVC pirolizi için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri.....	147
Tablo 7.18. Ceviz kabuğu pirolizi için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri.....	149
Tablo 7.19. Ceviz kabuğu ile PET'in birlikte pirolizi için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri.....	149
Tablo 7.20. Ceviz kabuğu ile PS'in birlikte pirolizi için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri.....	149
Tablo 7.21. Ceviz kabuğu ile PVC'nin birlikte pirolizi için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri.....	150
Tablo 7.22. Şeftali çekirdeği pirolizi için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri.....	151
Tablo 7.23. Şeftali çekirdeği ile PET'in birlikte pirolizi için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri.....	152
Tablo 7.24. Şeftali çekirdeği ile PS'in birlikte pirolizi için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri.....	152
Tablo 7.25. Şeftali çekirdeği ile PVC'nin birlikte pirolizi için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri.....	152
Tablo 7.26. PET, PS ve PVC'nin pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin elementel analizi.....	190
Tablo 7.27. Ceviz kabuğunun pirolizi ve farklı polimerler ile birlikte pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin elementel analizi.....	190
Tablo 7.28. Şeftali çekirdeğinin pirolizi ve farklı polimerler ile birlikte pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin elementel analizi.....	191
Tablo 7.29. Ceviz kabuğunun pirolizi ve farklı polimerler ile birlikte pirolizi sonucunda elde edilen katı ürünlerin elementel analizi.....	195
Tablo 7.30. Şeftali çekirdeğinin pirolizi ve farklı polimerler ile birlikte pirolizi sonucunda elde edilen katı ürünlerin elementel analizi.....	196
Tablo 7.31. 210 °C yumuşama noktasına sahip ziftlerin verimleri.....	203
Tablo 7.32. Farklı oligomerizasyon koşulları kullanılarak üretilen ziflerin ¹³ C-NMR sonuçları.....	204
Tablo 7.33. Farklı katranlar ile üretilen aynı yumuşama noktasına (210 °C) sahip ziflerin ¹³ C-NMR sonuçları.....	205

Tablo 7.34. Farklı oligomerizasyon koşulları kullanılarak üretilen ziflerin elementel bileşimi.....	210
Tablo 7.35. Farklı katranlar ile üretilen aynı yumuşama noktasına (210 °C) sahip ziflerin elementel analiz sonuçları.....	210
Tablo 7.36. Farklı koşullarda sentezlenen ziftlerin fiber çekilebilme kabiliyetleri.....	211
Tablo 7.37. Karbon fiber üretiminde kullanılan ziflerin fiber çekilebilme yeteneği.....	213
Tablo 7.38. Stabilizasyon esnasında fiberlerin ortalama kütle artışı (%).....	215
Tablo 7.39. Stabilizasyon esnasında fiberlerin elementel bileşimindeki değişim.....	216
Tablo 7.40. Karbon fiberlerin elementel bileşimi.....	217

GÖRSELLER DİZİNİ

Sayfa

Görsel 2.1. Karbon fiberlerin kullanım alanları.....	12
Görsel 6.1. Çalışmada kullanılan NMR cihazları.....	116
Görsel 7.1. Ceviz kabuğu SEM görüntüsü.....	124
Görsel 7.2. Şeftali çekirdeği SEM görüntüsü.....	124
Görsel 7.3. Ceviz kabuğu piroliz katı ürünü SEM görüntüsü.....	192
Görsel 7.4. Ceviz kabuğu/PET piroliz katı ürünü SEM görüntüsü.....	192
Görsel 7.5. Ceviz kabuğu/PS piroliz katı ürünü SEM görüntüsü.....	193
Görsel 7.6. Ceviz kabuğu/PVC piroliz katı ürünü SEM görüntüsü.....	193
Görsel 7.7. Şeftali çekirdeği piroliz katı ürünü SEM görüntüsü.....	193
Görsel 7.8. Şeftali çekirdeği/PET piroliz katı ürünü SEM görüntüsü.....	194
Görsel 7.9. Şeftali çekirdeği/PS piroliz katı ürünü SEM görüntüsü.....	194
Görsel 7.10. Şeftali çekirdeği/PVCpiroliz katı ürünü SEM görüntüsü.....	194
Görsel 7.11. CEV+PFO-50-10-210 zifti kullanılarak üretilen ve stabilizasyonu yapılmış fiberin SEM-EDX analizi.....	222
Görsel 7.12. CEV+PFO-50-10-210 zifti kullanılarak üretilen ve karbonizasyonu yapılmış karbon fiberin SEM-EDX analizi.....	222
Görsel 7.13. CEV/PS+PFO-50-10-210 zifti kullanılarak üretilen ve stabilizasyonu yapılmış fiberin SEM-EDX analizi.....	223
Görsel 7.14. CEV/PS+PFO-50-10-210 zifti kullanılarak üretilen ve karbonizasyonu yapılmış karbon fiberin SEM-EDX analizi.....	223
Görsel 7.15. ŞEF+PFO-50-10-210 zifti kullanılarak üretilen ve stabilizasyonu yapılmış fiberin SEM-EDX analizi.....	224
Görsel 7.16. ŞEF+PFO-50-10-210 zifti kullanılarak üretilen ve karbonizasyonu yapılmış karbon fiberin SEM-EDX analizi.....	224
Görsel 7.17. ŞEF/PS+PFO-50-10-210 zifti kullanılarak üretilen ve stabilizasyonu yapılmış fiberin SEM-EDX analizi.....	225
Görsel 7.18. ŞEF/PS+PFO-50-10-210 zifti kullanılarak üretilen ve karbonizasyonu yapılmış karbon fiberin SEM-EDX analizi.....	225

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Karbon esaslı malzemelerin sınıflandırılması.....	6
Şekil 2.2. Karbon fiber yapısı.....	8
Şekil 3.1. Karbon fiber üretim maliyetine etki eden faktörler.....	13
Şekil 3.2. PAN ve zift esaslı karbon fiberlerin kendi aralarında ve elyaf yapıdaki farklı malzemelerle mekanik özelliklerinin karşılaştırılması.....	15
Şekil 3.3. Farklı hammaddeler kullanılarak üretilen karbon fiberlerin fiber eksenine ve kesiti boyunca yapısal değişiklikleri.....	16
Şekil 3.4. Karbon fiber üretiminde kullanılan farklı hammaddelerin karbon verimleri.....	17
Şekil 3.5. PAN'dan karbon fiber üretiminde termal oksidasyon ile stabilizasyon aşamasındaki tepkime adımları.....	19
Şekil 3.6. Karbonizasyon işlemi esnasında oksijen içeren gruplar arasında çapraz bağlanma.....	20
Şekil 3.7. Karbonizasyon sırasında moleküller arası çapraz bağlanmaya yol açan dehidrojenasyon.....	20
Şekil 3.8. Karbonizasyon sırasında halkaların çapraz bağlanarak karbon fiber oluşturması.....	21
Şekil 3.9. Biyo-ziftin temel fonksiyonel gruplara göre yapısal formülü.....	29
Şekil 3.10. Ziftlerde dairesel mezofaz yapıların oluşumu.....	31
Şekil 3.11. Mezofaz zift yapısı ((a) AR mezofaz zifti b) petrol zifti.....	32
Şekil 3.12. Mezofaz içeren moleküllerin Spider Wedge Modeli.....	33
Şekil 3.13. Grafitize edilebilir mezofazın ısı işlemi ile grafitize edilmiş karbon yapısına dönüşümü.....	34
Şekil 3.14. Grafitize edilemeyen ve grafitize edilebilen karbon yapıların şematik gösterimi.....	35
Şekil 3.15. Mezofaz ziftin fiber çekme işlemi esnasında moleküler yönelimi.....	37
Şekil 3.16. Zift esaslı karbon fiberlerin mikroyapısal farklılıkları.....	39
Şekil 3.17. Mezofaz ziftin stabilizasyonu tepkime mekanizması.....	44
Şekil 3.18. Mezofaz ziftin karbonizasyonu esnasında meydana gelen temel tepkime mekanizması.....	46

Şekil 3.19. Grafitizasyon esnasında ısıtma işlem sıcaklığına bağlı olarak (a) PAN ve (b) zift esaslı karbon fiberlerde gözlemlenen yapısal değişimler.....	48
Şekil 4.1. Eş dönüşüm yöntemlerinde E_a 'nın her bir değerinin dar bir sıcaklık aralığında geçerliliğinin şematik gösterimi.....	63
Şekil 4.2. Biyokütlenin lignoselülozik yapısı.....	68
Şekil 4.3. Biyokütle bileşenlerinin dönüşümü esnasında gerçekleşen birincil tepkime mekanizmaları.....	69
Şekil 4.4. Lignin monomerleri ve sert-odunsu ve yumuşak odunsu bitkiler için ligninin kimyasal yapısı.....	72
Şekil 4.5. Lignin pirolizi.....	74
Şekil 4.6. Selülozun kimyasal yapısı.....	75
Şekil 4.7. Selüloz pirolizi.....	77
Şekil 4.8. Ksilen pirolizi.....	79
Şekil 4.9. Polimerlerin genel bozunma mekanizmaları.....	80
Şekil 4.10. PET'in termal bozunma mekanizması.....	83
Şekil 6.1. Deneysel yöntem akış diyagramı.....	103
Şekil 6.2. TGA/FT-IR/MS analizinin şematik gösterimi.....	109
Şekil 6.3. Sabit yatak tipi piroliz deney düzeneği.....	110
Şekil 6.4. Bromlama/dehidrobromlama deney düzeneği.....	111
Şekil 6.5. İnce tabaka buharlaştırması deney düzeneği.....	113
Şekil 6.6. Fiber çekme deney düzeneği.....	114
Şekil 6.7. GC-MS sisteminin şematik gösterimi.....	118
Şekil 7.1. Çalışmada kullanılan hammaddelerin Van Krevelen Diyagramı'nda gösterimi.....	127
Şekil 7.2. PET pirolizi TG eğrileri.....	130
Şekil 7.3. PET pirolizi dTG eğrileri.....	130
Şekil 7.4. PS pirolizi TG eğrileri.....	131
Şekil 7.5. PS pirolizi dTG eğrileri.....	131
Şekil 7.6. PVC pirolizi TG eğrileri.....	132

Şekil 7.7. PVC pirolizi dTG eğrileri.....	132
Şekil 7.8. Ceviz kabuğu pirolizi TG eğrileri.....	135
Şekil 7.9. Ceviz kabuğu pirolizi dTG eğrileri	135
Şekil 7.10. Şeftali çekirdeği pirolizi TG eğrileri.....	136
Şekil 7.11. Şeftali çekirdeği pirolizi dTG eğrileri.....	136
Şekil 7.12. Ceviz kabuğu+PET birlikte pirolizi TG eğrileri.....	138
Şekil 7.13. Ceviz kabuğu+PET birlikte pirolizi dTG eğrileri.....	138
Şekil 7.14. Ceviz kabuğu+PS birlikte pirolizi TG eğrileri.....	139
Şekil 7.15. Ceviz kabuğu+PS birlikte pirolizi dTG eğrileri.....	139
Şekil 7.16. Ceviz kabuğu+PVC birlikte pirolizi TG eğrileri.....	141
Şekil 7.17. Ceviz kabuğu+PVC birlikte pirolizi dTG eğrileri.....	141
Şekil 7.18. Şeftali çekirdeği+PET birlikte pirolizi TG eğrileri.....	142
Şekil 7.19. Şeftali çekirdeği+PET birlikte pirolizi dTG eğrileri.....	142
Şekil 7.20. Şeftali çekirdeği +PS birlikte pirolizi TG eğrileri.....	143
Şekil 7.21. Şeftali çekirdeği +PS birlikte pirolizi dTG eğrileri.....	143
Şekil 7.22. Şeftali çekirdeği +PVC birlikte pirolizi TG eğrileri.....	144
Şekil 7.23. Şeftali çekirdeği +PVC birlikte pirolizi dTG eğrileri.....	144
Şekil 7.24. Polimerleri için Friedmann eş dönüşüm yöntemi ile hesaplanan aktivasyon enerjisi değişimi.....	146
Şekil 7.25. Ceviz kabuğunun pirolizi ve farklı polimerler ile birlikte pirolizi için Friedmann yöntemi ile hesaplanan aktivasyon enerjisi değişimi.....	148
Şekil 7.26. Şeftali çekirdeğinin pirolizi ve farklı polimerler ile birlikte pirolizi için Friedmann yöntemi ile hesaplanan aktivasyon enerjisi değişimi.....	151
Şekil 7.27. Polimerlerin pirolizi esnasında elde edilen 3-boyutlu FT-IR spektrumu.....	154
Şekil 7.28. PET'in pirolizinde bozunma hızının en yüksek olduğu anda elde edilen FT-IR spektrumu.....	155
Şekil 7.29. PS'in pirolizinde bozunma hızının en yüksek olduğu anda elde edilen FT-IR spektrumu.....	155

Şekil 7.30. PVC'nin pirolizinde bozunma hızının en yüksek olduğu anda elde edilen FT-IR spektrumu.....	155
Şekil 7.31. Ceviz kabuğunun pirolizi ve birlikte pirolizi esnasında elde edilen 3-boyutlu FT-IR spektrumu.....	157
Şekil 7.32. Ceviz kabuğunun pirolizinde bozunma hızının en yüksek olduğu anda elde edilen FT-IR spektrumu.....	158
Şekil 7.33. Ceviz kabuğu ile PET'in birlikte pirolizinde bozunma hızının en yüksek olduğu anda elde edilen FT-IR spektrumu.....	158
Şekil 7.34. Ceviz kabuğu ile PS'in birlikte pirolizinde bozunma hızının en yüksek olduğu anda elde edilen FT-IR spektrumu.....	159
Şekil 7.35. Ceviz kabuğu ile PVC'nin birlikte pirolizinde bozunma hızının en yüksek olduğu anda elde edilen FT-IR spektrumu.....	159
Şekil 7.36. Şeftali çekirdeğinin pirolizi ve birlikte pirolizi esnasında elde edilen 3-boyutlu FT-IR spektrumu.....	160
Şekil 7.37. Şeftali çekirdeğinin pirolizinde bozunma hızının en yüksek olduğu anda elde edilen FT-IR spektrumu.....	161
Şekil 7.38. Şeftali çekirdeği ile PET'in birlikte pirolizinde bozunma hızının en yüksek olduğu anda elde edilen FT-IR spektrumu.....	161
Şekil 7.39. Şeftali çekirdeği ile PS'in birlikte pirolizinde bozunma hızının en yüksek olduğu anda elde edilen FT-IR spektrumu.....	162
Şekil 7.40. Şeftali çekirdeği ile PVC'nin birlikte pirolizinde bozunma hızının en yüksek olduğu anda elde edilen FT-IR spektrumu.....	162
Şekil 7.41. Ceviz kabuğunun pirolizi sırasında incelenen iyonların sıcaklık ile değişim grafikleri.....	164
Şekil 7.42. Şeftali çekirdeğinin pirolizi sırasında incelenen iyonların sıcaklık ile değişim grafikleri.....	165
Şekil 7.43. PET'in pirolizi sırasında incelenen iyonların sıcaklık ile değişim grafikleri.....	166

Şekil 7.44. PS'in pirolizi sırasında incelenen iyonların sıcaklık ile değişim grafikleri.....	167
Şekil 7.45. PVC'nin pirolizi sırasında incelenen iyonların sıcaklık ile değişim grafikleri.....	168
Şekil 7.46. Ceviz kabuğu ile PET'in birlikte pirolizi sırasında incelenen iyonların sıcaklık ile değişim grafikleri.....	169
Şekil 7.47. Ceviz kabuğu ile PS'in birlikte pirolizi sırasında incelenen iyonların sıcaklık ile değişim grafikleri.....	170
Şekil 7.48. Ceviz kabuğu ile PVC'nin birlikte pirolizi sırasında incelenen iyonların sıcaklık ile değişim grafikleri.....	171
Şekil 7.49. Şeftali çekirdeği ile PET'in birlikte pirolizi sırasında incelenen iyonların sıcaklık ile değişim grafikleri.....	172
Şekil 7.50. Şeftali çekirdeği ile PS'in birlikte pirolizi sırasında incelenen iyonların sıcaklık ile değişim grafikleri.....	173
Şekil 7.51. Şeftali çekirdeği ile PVC'nin birlikte pirolizi sırasında incelenen iyonların sıcaklık ile değişim grafikleri.....	174
Şekil 7.52. Ceviz kabuğunun piroliz verimine sıcaklığın etkisi.....	175
Şekil 7.53. Şeftali çekirdeğinin piroliz verimine sıcaklığın etkisi.....	176
Şekil 7.54. Farklı polimerlerin biyokütleler ile birlikte pirolizi verimleri.....	178
Şekil 7.55. PET, PS ve PVC pirolizi ile üretilen sıvı ürünlerin GC-MS kromotogramları.....	180
Şekil 7.56. Ceviz kabuğunun pirolizi ve birlikte pirolzi sonucunda elde edilen GC-MS kromotogramları.....	183
Şekil 7.57. Şeftali çekirdeğinin pirolizi ve birlikte pirolzi sonucunda elde edilen GC-MS kromotogramları.....	184
Şekil 7.58. Hidrojen aromatikliğine piroliz sıcaklığının etkisi.....	185
Şekil 7.59. Biyokütle/polimer karışımlarının birlikte pirolizi sonucunda aromatik hidrojen içeriği.....	187

Şekil 7.60. Ceviz kabuğu piroliz katranı TOF-MS spektrumu.....	188
Şekil 7.61. Ceviz kabuğu/PS birlikte piroliz katranı TOF-MS spektrumu.....	188
Şekil 7.62. Şeftali çekirdeği pirolizi katranı TOF-MS spektrumu.....	189
Şekil 7.63. Şeftali çekirdeği/PS piroliz katranı TOF-MS spektrumu.....	189
Şekil 7.64. Oligomerizasyon verimine brom miktarının etkisi.....	197
Şekil 7.65. Oligomerizasyon verimine karışım oranının etkisi.....	198
Şekil 7.66. TLE verimine brom miktarının etkisi.....	199
Şekil 7.67. TLE verimine karışım oranının etkisi.....	199
Şekil 7.68. Ceviz kabuğu piroliz sıvı ürünü kullanılarak sentezlenen ziftlerin yumuşama noktası.....	201
Şekil 7.69. Ceviz kabuğu/ PS birlikte pirolizi sıvı ürünü kullanılarak sentezlenen ziftlerin yumuşama noktası.....	201
Şekil 7.70. Şeftali çekirdeği piroliz sıvı ürünü kullanılarak sentezlenen ziftlerin yumuşama noktası.....	202
Şekil 7.71. Şeftali çekirdeği/ PS birlikte pirolizi sıvı ürünü kullanılarak sentezlenen ziftlerin yumuşama noktası.....	202
Şekil 7.72. CEV+PFO-50-10- 210 ziftinin TOF-MS analizi sonucu elde edilen moleküler ağırlık dağılımı.....	206
Şekil 7.73. CEV/PS+PFO-50-10- 210 ziftinin TOF-MS analizi sonucu elde edilen moleküler ağırlık dağılımı.....	206
Şekil 7.74. CEV-100-10-210 ziftinin TOF-MS analizi sonucu elde edilen moleküler ağırlık dağılımı.....	207
Şekil 7.75. CEV/PS-100-10-210 ziftinin TOF-MS analizi sonucu elde edilen moleküler ağırlık dağılımı.....	207
Şekil 7.76. ŞEF-PFO-50-10-210 ziftinin TOF-MS analizi sonucu elde edilen moleküler ağırlık dağılımı.....	207
Şekil 7.77. ŞEF/PS-PFO-50-10-210 ziftinin TOF-MS analizi sonucu elde edilen moleküler ağırlık dağılımı.....	208

Şekil 7.78. ŞEF-100-10-210 ziftinin TOF-MS analizi sonucu elde edilen	
moleküler ağırlık dağılımı.....	208
Şekil 7.79. ŞEF/PS-100-10-210 ziftinin TOF-MS analizi sonucu elde edilen	
moleküler ağırlık dağılımı.....	208
Şekil 7.80. Ziftlerin TOF-MS analizi sonucunda hesaplanan ortalama moleküler	
ağırlıkları.....	209
Şekil 7.81. Fiberlerin oksidatif ortamda elde edilen TG eğrileri.....	214
Şekil 7.82. Fiberlerin oksidatif ortamda elde edilen dTG eğrileri.....	214
Şekil 7.83. Fiberlerin oksidatif ortamda elde edilen dTA eğrileri.....	215
Şekil 7.84. Üretilen karbon fiberlerin karbonizasyon verimleri.....	216
Şekil 7.85. Fiber sarma hızının ortalama fiber çapına etkisi.....	218
Şekil 7.86. Farklı biyokütle katranları ile PFO kullanılarak üretilen fiberlerin	
çekme dayanımı değerleri.....	219
Şekil 7.87. Biyokütle ve biyokütle/PS piroliz sıvı ürünü ile PFO kullanılarak üretilen	
fiberlerin çekme dayanımı değerleri.....	220
Şekil 7.88. Karbon fiberlerin XRD profilleri.....	226

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

α:	Dönüşüm oranı (dönüşüm kesri)
β:	Isıtma hızı ($^{\circ}\text{C}/\text{dk}$)
θ:	Bragg açısı ($^{\circ}$)
λ:	X-ışınının dalga boyu ($\text{CuK}\alpha$ radyasyonu için $\lambda=0,15406\text{ nm}$)
d:	Kristal düzlemler arası mesafe (nm)
dTG:	Diferansiyel termogravimetri
dTA:	Diferansiyel temel analiz
m_0:	Başlangıç ağırlığı (mg)
m_t:	Belli bir t anındaki ağırlık (mg)
m_f:	Son ağırlık (mg)
n:	Sabit sayı
t:	Zaman (dk)
A:	Ön ekponansiyel faktör ($1/\text{dk}$)
ASTM:	American Society for Testing and Materials (Amerikan Test ve Malzeme Kurumu)
C:	Sabit sayı
CEV:	Ceviz kabuğu
E_a:	Aktivasyon enerjisi (J/mol ; kJ/mol)
EDX:	Energy-dispersive X-ray spectroscopy (Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi)
FT-IR:	Fourier transform infrared spektroskopisi
FWO:	Flynn-Wall-Ozawa
GC:	Gaz kromatografisi
KAS:	Kissinger-Akahira-Sunose
L/D:	Uzunluk/çap oranı (mm/mm)
MS:	Kütle spektroskopisi
NMR:	Nükleer manyetik rezonans
PET:	Polietilen teraftalat
PFO:	Pirolizlenmiş fuel oil
PS:	Polistiren
PVC:	Polivinilklorür
TGA:	Termogravimetrik analiz

PAN:	Poliakrilonitril
ICTAC:	International Confederation Thermal Analysis and Calorimetry (Uluslararası Termal Analiz ve Kalorimetri Konfederasyonu)
R:	Gaz sabiti ($R = 8.314 \text{ J/mol K}$)
R_p:	Reaktivite (%/dk.mg)
SEM:	Scanning electron microscope (Taramalı elektron mikroskopu)
ŞEF:	Şeftali çekirdeği
T:	Sıcaklık (K)
T_f:	Piroliz bitiş sıcaklığı (°C)
T_i:	Piroliz başlangıç sıcaklığı (°C)
TLE:	Thin layer evaporation (İnce tabaka buharlaşması)
T_m:	Erime sıcaklığı (°C)
T_{mak}:	Maksimum dTG pik sıcaklığı (°C)
TMA:	Termomekanik analiz
TOF-MS:	Time of flight-mass spectrometer (Uçuş zamanlı kütle spektroskopisi)
XRD:	X-ray diffraction (X-ışını difraksiyonu)
XRF:	X-ray fluorescence (X-ışını floresansı)

1. GİRİŞ

Karbon fiber, yüksek karbon oranına sahip lif şeklinde bir malzemedir. Karbon fiberin diğer malzemelere göre en büyük üstünlüğü, düşük yoğunluğa ve yüksek mekanik özelliklere sahip olmasıdır. Bu özellikleri sayesinde, karbon fiber hem endüstriyel uygulamalarda hem de günlük hayatta yaygın olarak kullanılmaktadır.

Karbon fiber, viskoz sıvı veya yumuşayabilen katı organik hammaddeler kullanılarak üretilir. Bu amaçla uygun organik hammaddelerin fiber halinde çekilmesinin ardından oluşan filamentin oksitleyici koşullarda stabilizasyonu ve inert ortamda karbonizasyonu yapılır. Karbon fiberlerin üretim maliyeti incelendiğinde, maliyete etki eden en önemli faktörün kullanılan hammaddenin fiyatı olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle karbon fiber üretim maliyetinin düşürülmesi için sürdürülen çalışmalar, öncelikle hammadde maliyetlerinin azaltılmasını amaçlamalıdır.

Endüstriyel karbon fiber üretimi, hammadde kaynağına göre PAN (poliakrilonitril) ve zift esaslı olmak üzere iki şekilde yapılmaktadır. Yüksek mekanik dayanıma sahip olan PAN esaslı karbon fiber üretimi, karbon fiber piyasasının büyük çoğunluğunu elinde tutan ve en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Fakat, PAN esaslı karbon fiber üretiminin mevcut olan üretim teknolojileri, ürün maliyetinin azaltılmasını sağlayamaz hale getirmiştir. Bunun temel nedeni, PAN'ın petrol türevi pahalı bir polimer olması ve mevcut üretim süreçlerinin fiber çekme yeteneği olan diğer polimerlere uygulanamamasıdır. Pazar payı PAN'a kıyasla daha az olan zift esaslı karbon fiber eldesinde ise, PAN esaslı karbon fiberlere göre daha ucuz ve daha yüksek verimlerle karbon fiber üretimi mümkündür. Özellikle çok yüksek mekanik dayanım gerektirmeyen uygulamalar için üretilebilecek genel amaçlı karbon fiberlerde hammadde kaynağı olarak izotropik ziftlerin kullanımı ekonomik bakımdan umut vericidir.

Zift esaslı karbon fiber üretiminde başlıca petrol ve kömür katranı zifti kullanılmaktadır. Belirtilen ziftlere alternatif olabilecek, fiber çekilebilirliğine sahip, ucuz ve verimli zift üretim yöntemleri ise fosil kaynaklara bağımlılığı olan karbon fiber üretiminde avantaj sağlayacaktır.

Zift esaslı karbon fiber üretiminde kullanılacak hammaddelerin yüksek karbon içeriğine sahip ve aromatik hidrokarbonlarca zengin olması istenilmektedir. Bu noktada, organik atık maddelerin piroliz işleminden sonra karbon fiber üretiminde kullanılabilmesi

fikri ortaya çıkmaktadır. Çünkü, biyokütle ve polimerler gibi atık malzemelerin uygun koşullarda tek başına veya birlikte pirolizi ile elde edilebilecek sıvı ürün, doğrudan veya çeşitli iyileştirmeler yapıldıktan sonra farklı hidrokarbonları içeren petrol türevi bir karışıma dönüşebilmektedir. Yenilebilir yapısı ile tükenmez bir kaynak olan biyokütle ile katı atık yönetiminde pek çok sorun yaratan plastiklerin, atıktan enerji veya malzeme dönüşüm teknolojileri ile değerlendirilmesi hem ekonomik hem de çevresel yönden olumlu olabilecektir. Fakat biyokütle ve polimerik atıkların pirolizi ile üretilen katran, içeriğinde önemli miktarda oksijen bulunmasından dolayı zift esaslı karbon fiber üretimi için uygun değildir. Bu noktada pirolizlenmiş fuel oil (PFO) ile homojen karışımlar elde edilmesi ve fiber üretimine uygun zift sentezlenmesi ile biyokütle ve polimerik atıkların değerlendirilmesi mümkün olabilecektir. Çünkü, PFO, aromatik hidrokarbonlarca zengin, oksijen ve kül oranı düşük, karbon oranı yüksek bir rafineri yan ürünü olup, piroliz katranları ile faz ayırımı olmaksızın karışabilmektedir.

Bu çalışmanın amacı, atık olarak nitelendirilen biyokütle ve polimerler ile PFO kullanarak izotropik zift esaslı karbon fiber üretilmesi ve piroliz, zift sentezi ve karbon fiber üretim aşamalarında farklı değişkenlerin ürün özelliklerine etkisinin araştırılmasıdır. Bu amaç doğrultusunda üç ana bölüm halinde deneysel çalışmalar yapılarak elde edilen sonuçlar sunulmuştur. Çalışmanın ilk aşamasında farklı biyokütle (ceviz kabuğu, şeftali çekirdeği) ve polimer (polietilen teraftalat: PET, polistiren: PS, polivinil klorür: PVC) atıklarının özellikleri belirlenmiş ve bu atıklar TGA/MS/FT-IR sisteminde pirolizlenerek, termal bozunma davranışları ve piroliz kinetiği incelenmiştir. Piroliz işleminin, eşzamanlı paralel ve seri birçok tepkimeden oluşması ve aynı zamanda ısı ve kütle transfer mekanizmaları ve hammaddelerin özelliklerinden etkilenmesi nedeniyle hammaddelerin pirolitik davranışlarının belirlenmesi son derece önem taşımaktadır. Bu nedenle, laboratuvar ölçekli piroliz deneyleri öncesinde ön bilgi edinilmesi amacıyla eşzamanlı TGA/MS ve TGA/FT-IR analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu sayede hammaddelerin hem tek başına hem de birlikte pirolizi esnasında açığa çıkan temel uçucular ve bu uçucuların sıcaklığa bağlı olan değişimleri belirlenmiştir.

Laboratuvar çalışmasının ikinci aşamasında, bir önceki aşamada kullanılan hammaddeler ile sabit yataklı bir piroliz reaktöründe deneyler gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın

ve birlikte pirolizin ürün dağılımına etkisi belirlenmiş ve piroliz sonucu elde edilen katı ve sıvı ürünler farklı analitik yöntemler ile karakterize edilmiştir.

Çalışmanın temel hedefi olan karbon fiber üretimi ise, üçüncü aşamada yer almıştır. Bu amaçla, biyokütle pirolizinden elde edilen sıvı ürünler ile biyokütlelerin PS ile birlikte pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürünler kullanılmıştır. PFO ile üretilen katranların bromlama/dehidrobromlama tepkimesi ile oligomerizasyonu gerçekleştirilerek izotropik hibrit ziftler üretilmiştir. Hibrit zift üretiminde, PFO ile karışım oranı, katran çeşidi ve brom oranının etkileri incelenerek elde edilen ürünler karakterize edilmiştir. Ardından fiber çekme, stabilizasyon ve karbonizasyon işlemleri gerçekleştirilerek, karbon fiber üretimi tamamlanmıştır. Daha sonra karbon fiber özellikleri incelenmiştir. Çalışmanın son bölümü olan “Sonuç, Tartışma ve Öneriler” kısmında ise tüm çalışma boyunca elde edilen veriler özetlenmiş ve ileride yapılacak olan izotropik zift esaslı karbon fiber çalışmaları için çeşitli önerilerde bulunulmuştur.

2. KARBON VE KARBON ESASLI MALZEMELER

Latincede kok kömürü anlamını taşıyan *carbo* kelimesinden gelen karbon, doğada yaygın olarak bulunan ve ametal özelliklere sahip bir elementtir [1]. Canlıların temel taşı olan ve evrende bolluk bakımından altıncı sırada yer alan karbonun, Dünyada bulunan toplam kütlesi yaklaşık olarak $7,5 \times 10^{19}$ kg olarak hesaplanmıştır. Bu miktar ağırlık olarak yer kabuğunun yaklaşık % 0,2'sini oluşturmaktadır [2]. Karbon, çok yönlülük bakımından bilinen elementlerden en iyisidir. Bileşiklerin % 94'ü (4 milyondan çoğu) karbon içerir. Belirli karbon bileşikleri, canlılardaki maddenin yaklaşık % 18'ini oluşturur.

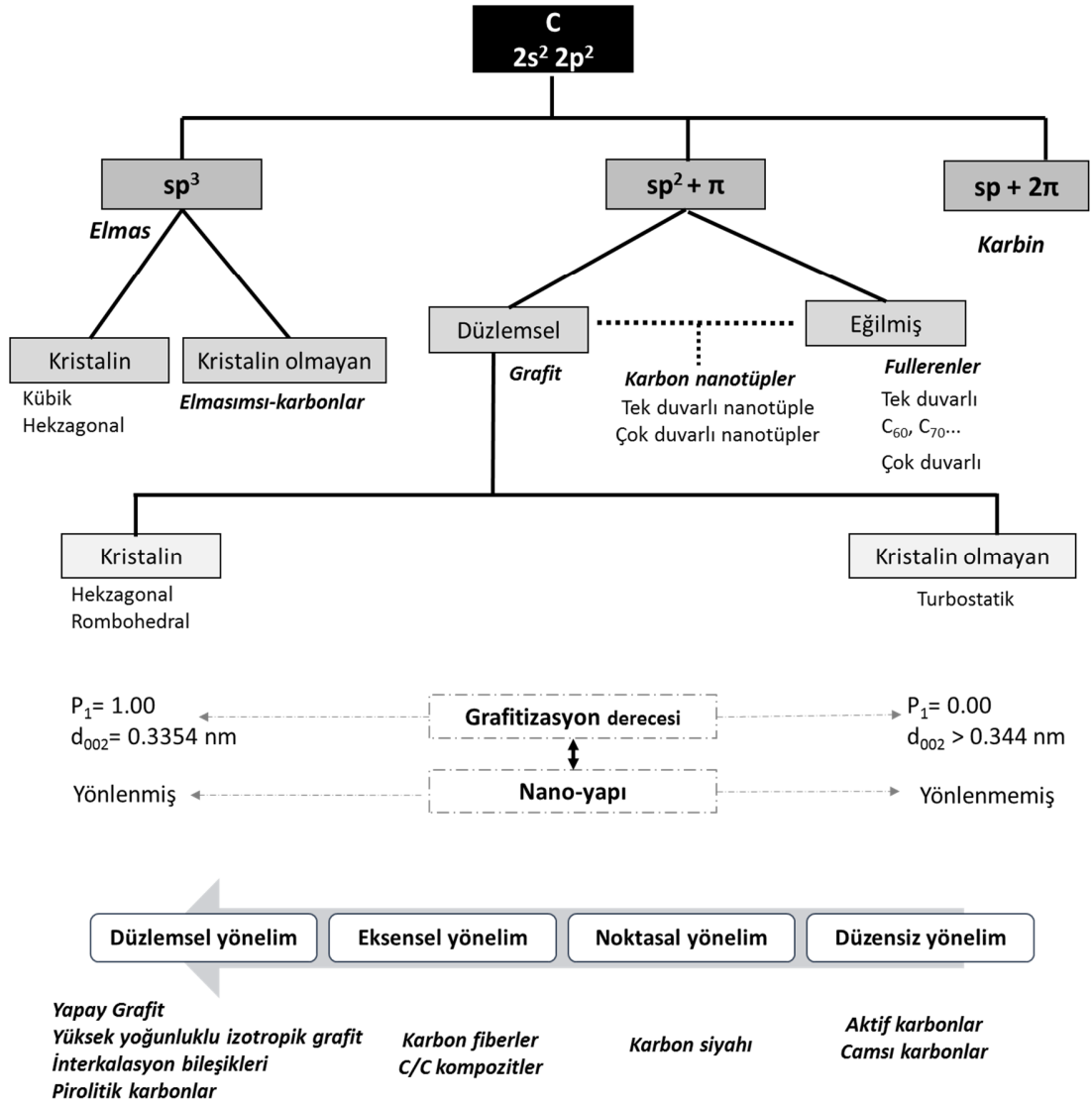
Karbon elementinin doğada en fazla bilinen üç farklı izotopu ^{12}C , ^{13}C ve ^{14}C 'tür. Karbonun en düşük enerji seviyesindeki elektron konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^2$ 'dir. Hibritleşme sonucunda karbon, sp^3 , sp^2 ve sp^1 hibrit bağlarını oluşturabilmektedir. Karbon atomu, hibrit orbitalleri oluşturabilme özelliği sayesinde, kendisi ve diğer elementler ile tekli, çiftli ve üçlü bağları yapabilme yeteneğine sahiptir. Bu nedenle karbon atomlarının oluşturduğu uzun zincirli moleküllerden oluşan sayısız kimyasal bileşik ve bu bileşiklerin çok farklı kimyasal ve fiziksel özellikleri gözlenebilmektedir [3].

Karbon atomunun çeşitli hibrit orbitaller oluşturabilme yeteneği, karbon esaslı malzemelerin Şekil 2.1'de görülebileceği gibi, farklı formlara ve özelliklere sahip olmasını sağlamıştır. Karbonun farklı allotropları kristal ve amorf yapılarda bulunabilmektedir. Karbonun belirgin, kendine özgü bir yapısı ya da biçimi olmayan allotropuna amorf karbon denir. Antrasit, bitümlü kömür, turba ve linyit bilinen amorf karbon çeşitlerindendir [4, 5]. Grafit, elmas, fulleren ve karbon nanotüpler ise kristal yapıdaki karbon allotroplarına örnek olarak verilebilir.

Kısa bir süre öncesine kadar karbonun grafit ve elmas dışında başka bir allotropu olduğu bilinmemekteydi. Ancak son yıllardaki karbon esaslı malzemelerin geliştirilmesiyle birlikte karbon biliminin önemi daha da artmıştır. Bu gelişmelerin en önemlisi 1985 yılında Kroto ve ark. [8] tarafından grafitin lazerle buharlaştırılması sonucunda fullerenin keşfidir. Bu molekülün keşfi 1996 yılında Harold Kroto, Robert Curl ve Richard Smalley'e kimya dalında Nobel ödülünü getirmiştir [9]. Fullerenlerin ardından, 1991 yılında Iijima [10] tarafından fulleren molekülünün esnetilmiş bir şekli olan ve fullerenlerden daha üstün özellikler gösteren karbon nanotüpler keşfedilmiştir [11]. Karbon nanotüplerde, karbon

atomları birbirleri ile sp^2 şeklinde bağlanarak, altıgen geometri oluşturur ve üstün fiziksel, kimyasal ve elektriksel özellikler gösterirler [12]. Karbon bilimi alanında ikinci Nobel ödülü ise, grafen üzerine yaptıkları çalışmalarından dolayı 2010 yılında Andre Geim ve Konstantin Novoselov'e verilmiştir [13]. Araştırmacılar, sentezledikleri iki boyutlu altıgen bir yapıda dizilmiş karbon formunun, üstün mekanik ve elektriksel özelliklere sahip olduğunu belirlemişlerdir [14].

Karbon esaslı malzemelerle yapılan araştırmaların ivme kazanması sonucu, bu malzemelerin üretimi ve kullanımı günden güne artmıştır. Günümüzde ise, üstün özelliklere sahip ileri teknoloji malzemelerine olan gereksinim, karbon esaslı malzemelerin daha da önem kazanmasına neden olmuştur. Bu da karbon esaslı malzemelerin alternatif üretim yöntemlerinin ve potansiyel uygulama alanlarının geliştirilmesinde dünya çapında ilgi çekmeye devam etmektedir.



Şekil 2.1. Karbon esaslı malzemelerin sınıflandırılması [7]

2.1. Karbon Fiber

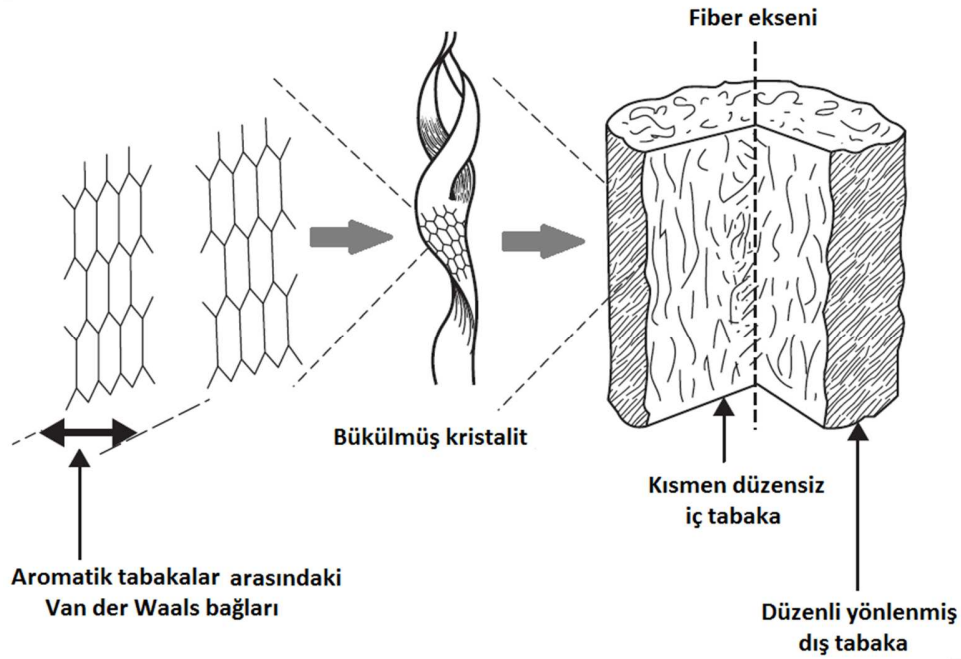
Karbon fiber, en az %92 oranında elementel karbon içeren, üstün mekanik, kimyasal, termal ve biyolojik özellikleri olan lif şeklinde bir malzemedir. Zaman zaman grafit fiber ile karbon fiber tanımı birbirinin yerine kullanılmasına rağmen, grafit fiberlerin üç boyutlu kristalin yapısı, karbon fiber ile grafit fiberleri birbirlerinden ayıran en önemli özelliktir [15].

Bilinen ilk karbon fiber, 1870 yılında Thomas Edison tarafından lambanın icadı esnasında kullanılan filamenttir. Bu filament, rayon yani selüloz esaslı olarak üretilmiştir. PAN esaslı karbon fiber üretimi ise ilk kez 1960'larda Rolls Royce ve Royal Havacılık tarafından gerçekleştirilmiştir. Böylece karbon fiberler, yapılarda güçlendirme uygulamalarında öne çıkmış ve günden güne karbon fiber üzerine yürütülen araştırmaların artmasına neden olmuştur [16-18].

2.1.1. Karbon fiberin yapısal özellikleri

Karbon fiber ile grafitin mikroyapısı birbirine çok benzemesine karşın, bu iki malzemenin arasında önemli farklılıklar da bulunmaktadır. Hem grafitte hem de karbon fiberde, atomlar hekzagonal yapıda dizilmiştir. Fakat, grafit kristalinde karbon atomları paralel tabakalar halinde ve uzun mesafeli bir dizilişe sahip olup, bu tabakalar birbirine zayıf Van der Waals bağları ile bağlıdır. Grafitte, tabakalar arası bağların kolaylıkla kırılmasıyla tabakaların birbirinin üzerinden kayması mümkün olabilmektedir. Karbon fiberlerde ise atomlar grafitte göre daha kısa mesafeli bir dizilişe sahiptirler. Karbon fiberlerde, grafitte olan paralel karbon tabakaları yerine fiber eksenine paralel iki boyutlu karbon şeritler bulunmaktadır. Bu karbon şeritlerin bazıları fiber eksenine boyunca uzanırken, bazıları da düzensiz bir şekilde yönelirler. Fiberlerin iç tabakaları ise U biçimde kıvrımlara sahiptir. Ayrıca, fiber eksenine boyunca uzanan tabakalar karmaşık bir biçimde birbirlerine bağlıdır. Karbon fiberlerin mükemmel mekanik özelliklere sahip olmasının nedeni ise, karbon şeritlerinin iç kısımlarda kıvrılması ve birbirlerine güçlü molekül içi bağlar ile bağlı olmasıdır. Bu yüzden, karbon fiberlerde karbon tabakaları, grafitte olduğu gibi birbirinin üzerinden kayamaz. Grafit ise sahip olduğu rezonans ve düzenli yapı sayesinde karbon fiberlerden daha karardır. Bu yüzden, sıcaklık yükseldikçe karbon fiberler daha kararlı grafitik yapıyı tercih ederler [18].

Şekil 1.2’de karbon fiberlerin yapısı verilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi, karbon fiberler, içiçe geçmiş turbostatik grafit şeritler ve az miktarda amorf karbondan oluşmaktadır. Şerit halindeki karbonlu grafitik yapılar çok düzenli bir şekilde sıralanmazlar ve yapılarında belli miktarda gözenek içerirler. Karbon fiber yapısı grafitik karbona (grafitik fiberlere) yaklaştıkça, grafitik şeritlerin yönelimi daha düzenli hale gelir ve eksensel modülüs artar [19].



Şekil 2.2. Karbon fiber yapısı [19]

Karbon fiberin diğer malzemelere göre en büyük üstünlüğü, düşük yoğunluğa ve yüksek mekanik özelliklere sahip olmasıdır. Bir karşılaştırma yapılacak olursa; karbon fiberler çeliğe göre gerilmeye karşı 3 kat daha sağlam olup, çelikten 4,5 kat daha hafif malzemelerdir. Karbon fiberlerin Young modülü, seçimli oryantasyonun derecesine, düzensiz bölgelerin ve grafitleşmiş kristal tabakaların oranına bağlı olarak değişir. Bu yüzden, amorf yapıdaki PAN esaslı karbon fiberlerin zift esaslılara göre Young modülü düşük, gerilme direnci yüksektir. Karbon fiberin sahip olduğu tabakalar arası boşluklu ve kıvrımlı mikroyapısı ise fiber içinde oluşabilecek çatlakların büyümesine engel olur [18].

Karbon fiber, kimyasal olarak inert bir malzeme olduğundan, birlikte kullanıldıkları malzemeler ile tepkimeye girmez. Ayrıca karbon fiber, yüksek termal ve elektriksel iletkenliğe sahiptir. Karbon fiberin termal kararlılığı, mikroyapısında varolan molekül içi bağlardan kaynaklanmaktadır. Ayrıca, çapları 5-8 m arasında değişen karbon fiber biyo-uyumlu bir malzemedir [18].

Tablo 2.1’de karbon fiberlerin kullanımda tercih edilmesini sağlayan avantajları ile bazı dezavantajları özetlenmiştir. Karbon biliminde yürütülen araştırmalarla karbon fiberlerin dezavantajlarının azaltılması hedeflenmektedir. Özellikle yapı-özellik ilişkileri, üretim koşulları ve çeşitli modifikasyon çalışmaları bu amaçla uygulanmaktadır.

Tablo 2.1. Karbon fiberlerin kullanımında avantaj ve dezavantaj sağlayan özellikleri [20]

Avantajları	Dezavantajları
✓ Düşük yoğunluk	✗ Anizotropik olması (Eksensel yönelimine karşı enine yönelimde)
✓ Yüksek gerilme modülü ve direnci	✗ Düşük gerilme/kusur oranı
✓ Düşük termal genleşme katsayısı	✗ Yüksek gerilme modülü olmasına rağmen düşük basınç dayanımı
✓ Oksijensiz ortamda 3000 °C’ye kadar termal kararlılık	✗ 400 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda bazı gazlar tarafından oksitlenerek gaz fazına (CO gibi) geçebilmesi
✓ Üstün deformasyon dayanımı	✗ Bazik ortamlarda oksitlenmenin katalizlenmesi
✓ Özellikle güçlü asitlere karşı gösterdiği kimyasal kararlılık	
✓ Biyoyumluluk	
✓ Yüksek termal iletkenlik	
✓ Düşük elektriksel direnç	
✓ Sürekli formda üretilebilmesi	

2.1.2. Karbon fiberlerin sınıflandırılması

Karbon fiberlerin sınıflandırılmasında son ürünün mekanik özellikleri kullanılabileceği gibi, üretilen hammaddenin çeşidi ve son ısı işlem sıcaklıklarına göre de karbon fiberlerin sınıflandırılması yapılabilir. Tablo 2.2’de karbon fiberlerin sınıflandırılması verilmiştir. Tabloda belirtilen karbon fiber çeşitleri ayrı gruplar olarak verilmesine karşın, birbirleriyle de ilişkilidirler. Örneğin, ultra yüksek modülü değerine sahip

karbon fiberler temelde PAN'dan üretilmesine karşın, son işlem sıcaklığı ayarlanıp, farklı mekanik sınıflarda gruplandırılan karbon fiberleri PAN'dan elde etmek de mümkündür. Diğer yandan mezofaz ziftler yüksek sıcaklıklarda grafitize edilebileceği için yüksek ısı işlem ile üretilen karbon fiberler arasına girmektedir. İzotropik ziftlerden üretilen fiberler ise genellikle orta veya düşük modülüs değerlerine sahip olmaktadır. Çok üstün mekanik dayanımı olmayan fiberlere, genel amaçlı karbon fiber ismi de verilmektedir.

Tablo 2.2. Karbon fiberlerin sınıflandırılması

Sınıflandırılma	Karbon Fiber Çeşitleri
Mekanik Özelliklerine Göre	➤ Ultra-yüksek modülüs değerine sahip (UHM) ➤ Yüksek modülüs değerine sahip (HM) ➤ Orta derecede modülüs değerine sahip (IM) ➤ Düşük modülüs değerine, yüksek gerilme direncine sahip (HT) ➤ Ultra yüksek gerilim direncine sahip (UHT)
Üretildiği Hammaddeye Göre	➤ PAN esaslı karbon fiber ➤ Zift esaslı karbon fiber ➤ Rayon esaslı karbon fiber ➤ Hidrokarbon gazlardan üretilen karbon fiber ➤ Diğerleri (Lignin esaslı, selüloz esaslı ve çeşitli polimerlerden üretilen karbon fiberler)
Son Isıl İşlem Sıcaklığına Göre	➤ Yüksek ısı işlem ile üretilmiş ($> 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$) ➤ Orta derecede ısı işlem ile üretilmiş ($\geq 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$) ➤ Düşük ısı işlem ile üretilmiş ($< 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$)

2.1.3. Karbon fiberlerin kullanım alanları

Karbon fiberler, endüstriyel uygulamalarda olduğu kadar günlük hayatta da çok geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Özellikle, yüksek mukavemet ve dayanım gerektiren uygulamalarda karbon fiberler sıklıkla kullanılmaktadır. Uzun ömürlü ve dayanıklı olan karbon fiber, hafif olması ve çeşitli malzemeler içine kolayca katılabilmesi sayesinde, günden güne artan mevcut uygulama alanlarına yenilerini eklemektedir. Görsel 2.1'de karbon fiberlerin mevcut uygulama alanlarından bazıları verilmiştir. Ağırlıklı olarak uzay ve

havacılık sektöründe, kara ve deniz taşımacılığında üretilen araçlarda kullanılan karbon fiberin, inşaat sektöründe, endüstriyel ekipmanların ve spor malzemelerinin üretiminde de kullanımı da oldukça yaygındır.

Ekonomik ve ekolojik bakımdan avantajlı olan malzeme kombinasyonları yaratmakta oldukça başarılı olan karbon fiber, üstün özellikleri sayesinde malzeme güvenilirliğinin birincil öneme sahip olduğu uygulamalarda tercih edilebilmektedir. Örneğin, polimer, metal ve seramiklere takviye elemanı olarak karbon fiber eklenmesi ile kompozitlerin dayanım özellikleri önemli ölçüde arttırılabilmektedir. Elektriksel ve termal olarak iletken olan karbon fiberlerin, takviye elemanı olarak iletken olmayan polimer matrise katılması ile üretilen kompozitin elektriksel ve termal iletkenliği de arttırılabilir. Aynı zamanda karbon fiberlerin termal genleşme katsayısı yaklaşık sıfır olduğundan içine katıldığı malzemenin termal genleşmesini düşürür. Yüksek termal iletkenlik ve genleşmenin kombinasyonundan dolayı karbon fiber esaslı polimerik matrisli kompozitlerin boyut kararlılığının gerekli olduğu elektronik, ısı uygulamaları ve uzay araçlarında kullanımı mümkündür [21]. Ayrıca, polimer, metal ve seramik kompozitlerin dışında, karbon fiberlerin başka karbon matrisi içine yerleştirilmesiyle de karbon-karbon kompozitler üretilmektedir. Karbon-karbon kompozitlerde hem takviye elemanı hem de matris karbonlu malzemelerden oluştuğundan, üretilebilecek kompozitlerin özellikleri çok geniş bir aralıkta değişebilir. Bunun temel nedeni ise, matriste kullanılacak karbon esaslı malzemenin amorf karbondan, grafit kadar çok değişik malzemeler arasından seçilebilmesidir. Sonuç olarak üretilen karbon-karbon kompozitlerde düşük yoğunluk, düşük termal iletkenlik katsayısı, yüksek korozyon direnci, 3000 °C sıcaklıklara ulaşabilen termal direnç, biyo-uyumluluk gibi üstün özellikler elde edilebilmektedir. Bu nedenle, karbon fiber içeren kompozit malzemeler ileri teknoloji ürünlerinin geliştirilmesine olanak sağlamaktadır [22]. Tablo 2.3’de karbon fiberlerin özellikleri ile bazı tercih edilen kullanım alanları ilişkilendirilerek, örnekler verilmiştir.



Görsel 2.1. Karbon fiberlerin kullanım alanları

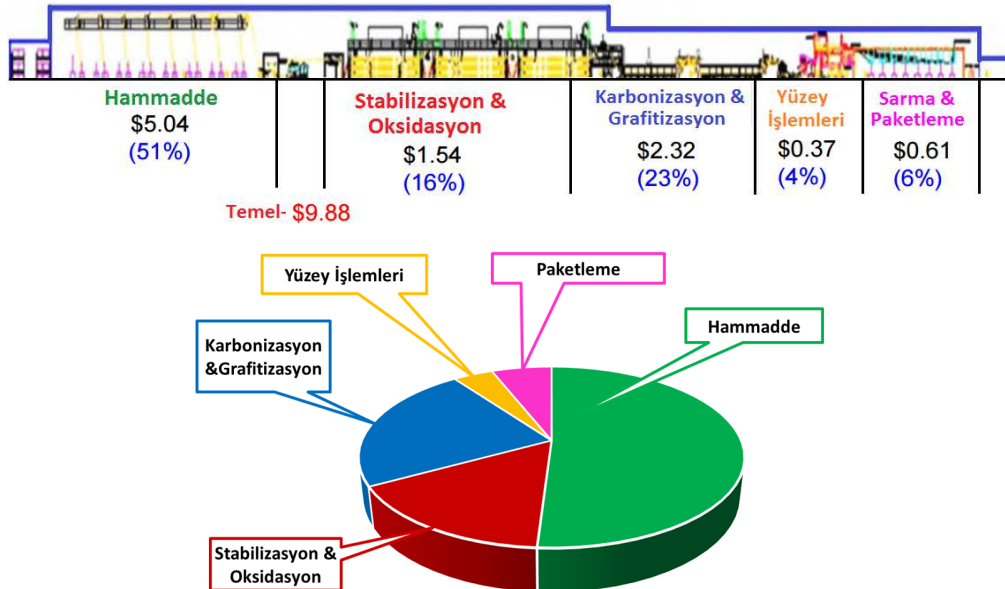
Tablo 2.3. Karbon fiberlerin özelliklerine ilişkin kullanım alanları [23]

Özellik	Uygulama Alanları
Fiziksel dayanım, düşük yoğunluk	Uzay, yol ve liman yapımlarında, spor malzemelerinde
Yüksek boyut stabilitesi, düşük termal uzama katsayısı ve düşük aşınma	Füze, uçak frenlerinde, uzay antenlerinde ve destek yapılarında, büyük teleskoplarda
İyi mukavemet	İşitsel ekipmanlar, Hi-fi ekipmanları için hoparlör, pikap kolu, robot kolu
Elektriksel iletkenlik	Otomobil, elektronik ekipmanlar için kaplamalar, koruyucu kılıf, fırçalar
X-ışınları geçirgenliği ve biyolojik kararlılık	Protez gibi tıbbi uygulamalar, X-ışını kullanan cihazlar, implantlar, tendonlar
Yorulma direnci, kendi kendini yağlama, yüksek sönüm	Tekstil makineleri
Kimyasal kararlılık, yüksek korozyon direnci,	Kimyasal endüstri, nükleer ekipmanlar, valfler, yelkenler, pompa bileşenleri
Elektromanyetik özellikler	Zincir koparan büyük jeneratörler, radyolojik ekipmanlar

3. KARBON FİBER ÜRETİMİ

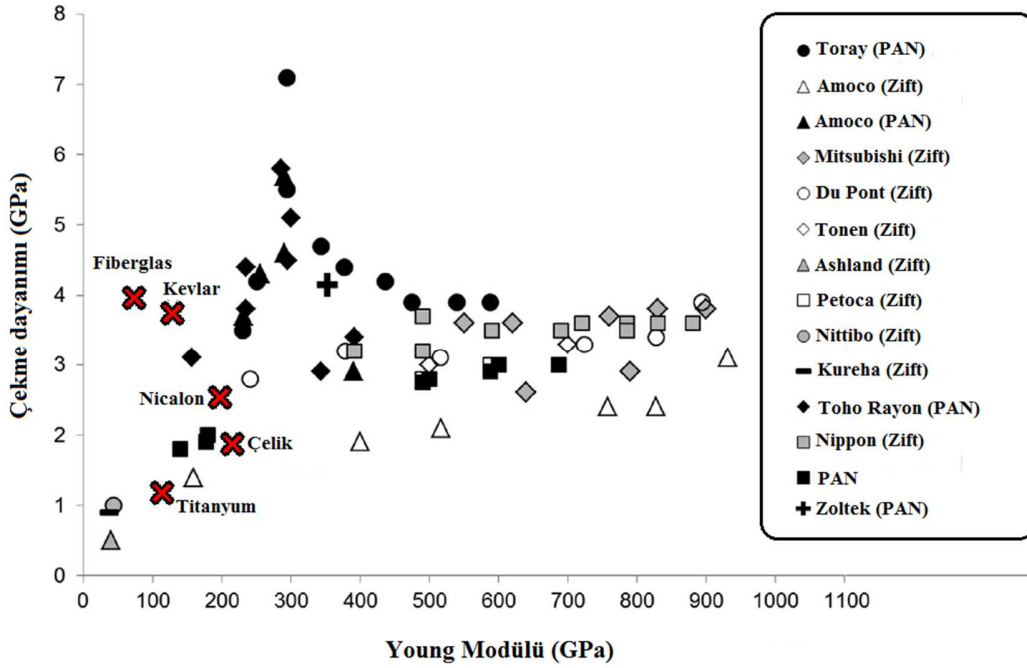
Karbonlu malzemeler arasında geniş kullanım alanına sahip olan karbon fiber, ileri teknoloji malzemeleri arasında önemli bir yere sahiptir. Karbon fiberin üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri ve fiberin kompozit yapılar içinde gösterdiği iyi özellikler karbon fiber üretim miktarını günden güne arttırmaktadır. 2014 yılında, tüm dünyada karbon fiber üretimi yaklaşık olarak 130000 ton olarak açıklanmış olup, üretim kapasitesinin en yüksek olduğu ülkeler; Amerika, Japonya ve Çin olarak açıklanmıştır [24, 25]. Günümüzde gittikçe artan karbon fiber talebini karşılayabilmek amacıyla karbon fiber üretiminin 2020 yılına kadar 185000 tona ulaşması öngörülmektedir [26].

Karbon fiber üretim maliyeti incelendiğinde ise, üretim maliyetine etki eden en önemli faktörün kullanılan hammaddenin fiyatı olduğu saptanmıştır. Şekil 3.1 incelendiğinde, kullanılan hammadde maliyetinin, üretilen karbon fiber fiyatının % 51'ini oluşturduğu ve bunu sırasıyla karbonizasyon (veya grafitizasyon), stabilizasyon, paketlenme ve yüzey işleme süreçlerinin takip ettiği görülmektedir. Bu nedenle karbon fiber üretim maliyetinin düşürülmesi amacıyla sürdürülen çalışmalar, öncelikle hammadde fiyatının düşürülmesini amaçlamaktadır.



Şekil 3.1. Karbon fiber üretim maliyetine etki eden faktörler [27]

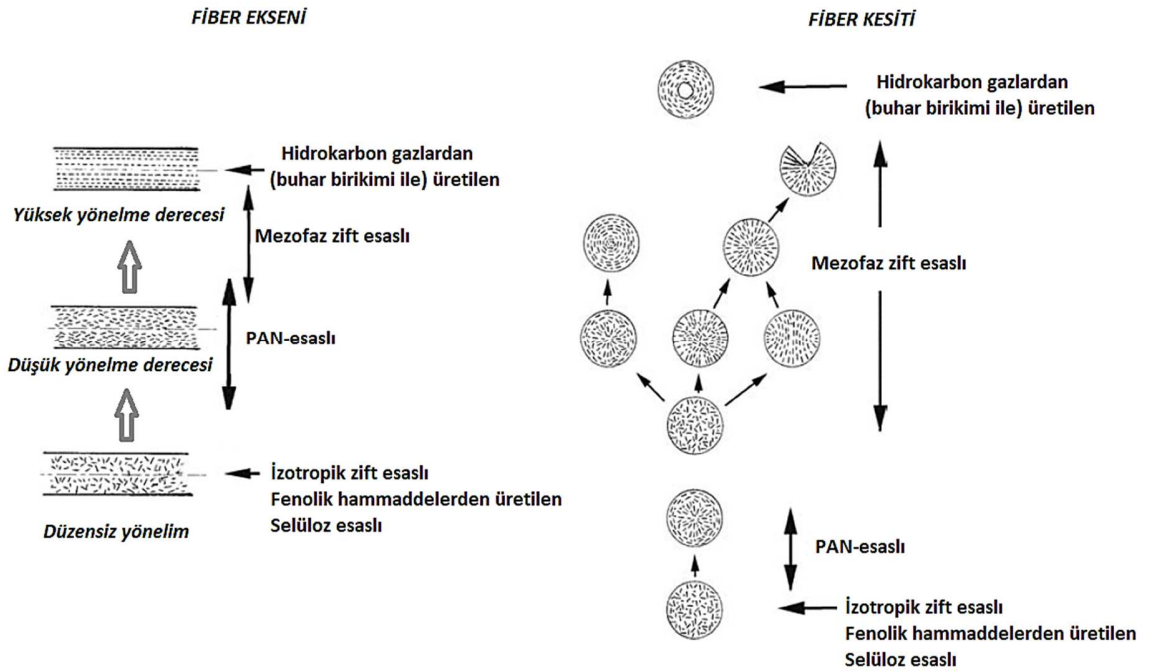
Karbon fiber, viskoz sıvı veya yumuşayabilen katı organik hammaddeler kullanılarak üretilir. Uygun organik hammaddenin fiber halinde çekilmesinin ardından, oluşan filamentin oksitleyici koşullarda stabilizasyonu ile yapıda çapraz bağlanma sağlanır. Böylece stabilizasyon aşamasının ardından gerçekleştirilen karbonizasyon sırasında yapının bozunması veya erimesi engellenir. Bu amaçla önceleri kimyasal olarak modifiye edilmiş bir selüloz olan rayonun kullanımından sonra sentetik bir polimer olan PAN karbon fiber üretmek amacıyla geliştirilmiştir. PAN esaslı karbon fiber üretiminin geliştirilmesinden birkaç yıl sonra da kömür katranı veya petrol ziftleri, karbon fiber üretiminde kullanılmaya başlanmıştır. Şekil 3.2’de günümüzde farklı firmalar tarafından üretilen karbon fiberlerin kendi aralarında ve elyaf yapısında üretilen farklı malzemelerle mekanik performansının karşılaştırılması verilmiştir. Şekilde siyah noktalarla belirtilen karbon fiber çeşitlerinin hepsi PAN esaslı olup, zift esaslı karbon fiberler gri ve beyaz şekiller ile gösterilmiştir. Şekilden görülebileceği üzere PAN esaslı karbon fiberlerin yaklaşık 7 GPa değerine ulaşan yüksek çekme dayanımları olmasına rağmen Young modülü (elastik modülü) değerleri zift esaslı fiberlerden düşüktür. Zift esaslı karbon fiberlerin elastik modülü ise yaklaşık 930 GPa değerine ulaşmasına rağmen, çekme dayanımları 3-4 GPa’ın üzerine çıkamamaktadır. Elektriksel ve termal iletkenlik özellikleri bakımından PAN ve zift esaslı karbon fiberler karşılaştırıldığında ise genellikle zift esaslı karbon fiberlerin performanslarının PAN esaslı karbon fiberlere göre daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, karbon fiberler karbon esaslı olmayan malzemelerle karşılaştırıldığında, karbon fiberlerin en iyi mekanik performansı gösterdiği de saptanmıştır. Fakat, mikrometre boyutunda ve fiber yapıdaki tüm malzemelerde olduğu gibi, yüksek çekme dayanımı ile elastik modülü değerine aynı anda ulaşabilmesinin mümkün olmadığı da şekilden görülmektedir [28].



Şekil 3.2. PAN ve zift esaslı karbon fiberlerin kendi aralarında ve elyaf yapıdaki farklı malzemelerle mekanik özelliklerinin karşılaştırılması [28]

PAN ve zift esaslı karbon fiberlerin performanslarının farklı olmasının nedeni, bazı ziftlerin grafitize edilebilmesinden kaynaklanmaktadır. Mezofaz, yani anizotropik yapıdaki ziftler, grafenik özellikler gösterirler ve sıvı kristalin fazdayken kendiliğinden bir araya gelerek yapısal olarak düzenlenirler. Böylece, fiber çekme işleminde, zift moleküllerine uygulanacak gerilim ile düzenli bir şekilde sıralanırlar. En son uygulanacak ısı işlemi ile de mezofaz zift esaslı karbon fiberler grafitik yapı oluşturup, iyi performansa ulaşabilirler. Diğer taraftan PAN, anizotropik ziftler kadar iyi olmasa da, çekme esnasında düzenli bir şekilde sıralanarak, sonrasında uygulanacak işlemler ile katmansal grafin tabakalarına dönüşebilir. PAN esaslı karbon fiber üretiminde uygulanan ısı işlemleri sırasında yapıda bulunan azot atomları uzaklaşır ve grafin tabakaları arasında güçlü kovalent bağlar oluşur. Böylece zift esaslı karbon fiberlerde olduğu gibi, grafin tabakalarının birbirinin üzerinden kayması engellenir. Tabakalar arasında oluşan kovalent bağlardan dolayı, PAN esaslı karbon fiberlerdeki grafin tabakaları, fiber eksenini boyunca uzun mesafelerde görülmez. Bu nedenle de PAN esaslı fiberlerin çekme dayanımı yüksek, elektriksel ve termal iletkenlikleri

düşüktür [28]. Şekil 3.3’de ise farklı hammaddelerden üretilen karbon fiberlerin morfolojilerindeki değişiklik hem fiber ekseni, hem de fiber kesiti boyunca verilmiştir. Şekil incelendiğinde moleküler yönelimin en iyi sağlandığı yöntemin, kontrollü bir şekilde hidrokarbon gazlarından buhar birikimi yöntemi olduğu söylenebilir. Bu yöntemden sonra, en iyi moleküler yönelim, mezofaz ziftlerin kullanılmasıyla elde edilir.

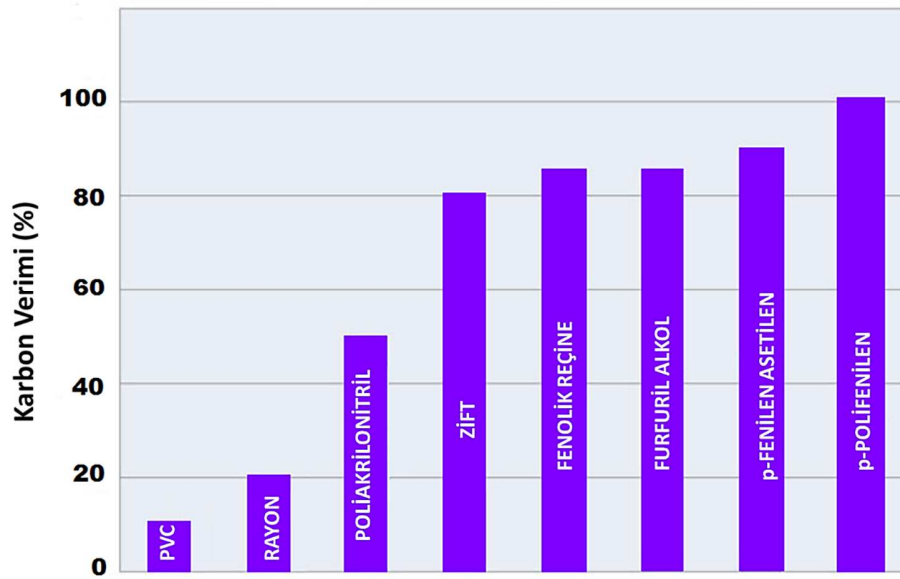


Şekil 3.3. Farklı hammaddeler kullanılarak üretilen karbon fiberlerin fiber ekseni ve kesiti boyunca yapısal değişiklikleri [29]

Karbon fiberlerin hem çekme dayanımı hem de elastik modülü veya iletkenlikleri aynı anda çok fazla yükseltilemeyeceği için, son yıllarda karbon fiber üretim çalışmaları, maliyet azaltma ve çevre dostu teknolojilerin geliştirilmesi yönündedir. Bu nedenle, ucuz ve çevre dostu hammadde arayışı ile beraber düşük veya orta fiziksel özelliklere sahip karbon fiberlere alternatif kullanım alanları yaratılması amaçlanmaktadır. Günümüzde, ticari karbon fiber üretiminin yarısından fazlası PAN’dan yapılmaktadır. Fakat PAN’ın detaylı bileşiminin ve sentezinin halen patentlerle korunması ve çözücü esaslı zor uygulanabilen süreçler gerektirmesinden dolayı PAN’a alternatif karbon fiber hammaddesi arayışları sürmektedir. Bu amaçla araştırmalar poliolefinler ve biyopolimerler gibi yapay veya doğal organik

maddelerden karbon fiber üretimi üzerine yoğunlaşmaktadır. Literatürde, polietilen, lignin, selüloz, rayon, fenolik reçineler, poliamit, polifenin, polivinil alkol, polivinil klorür, polivinil asetilen, polibenzimidazol gibi çeşitli polimerik hammaddelerden karbon fiber üretim çalışmalarına rastlanabileceği gibi, çeşitli hidrokarbon gazlarından karbon nanotüp sentezindekine benzer olarak, kimyasal buhar birikimi yöntemi ile de karbon fiber üretimi çalışmaları da vardır. [30-37] Bu araştırmalar ile, piyasada 15-25 dolar/kg fiyatlarında olan PAN esaslı karbon fiber maliyetinin 5 dolar/kg altına düşürülebilmesi amaçlanmaktadır [28].

Şekil 3.4’de karbon fiber üretiminde kullanılabilecek hammaddelerin karbon verimleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Grafik incelendiğinde, bazı fenolik reçineler ile polimerik maddelerin PAN ve ziftten daha yüksek karbon verimine sahip olduğu söylenebilir. Fakat bu hammaddelerin ticari açıdan uygulanabilirliğinin olmamasından (veya son derece sınırlı olmasından) dolayı, üretilen hammadde çeşidine göre karbon fiberler temel olarak PAN esaslı ve zift esaslı olmak üzere iki başlıkta incelenir.



Şekil 3.4. Karbon fiber üretiminde kullanılan farklı hammaddelerin karbon verimleri [30]

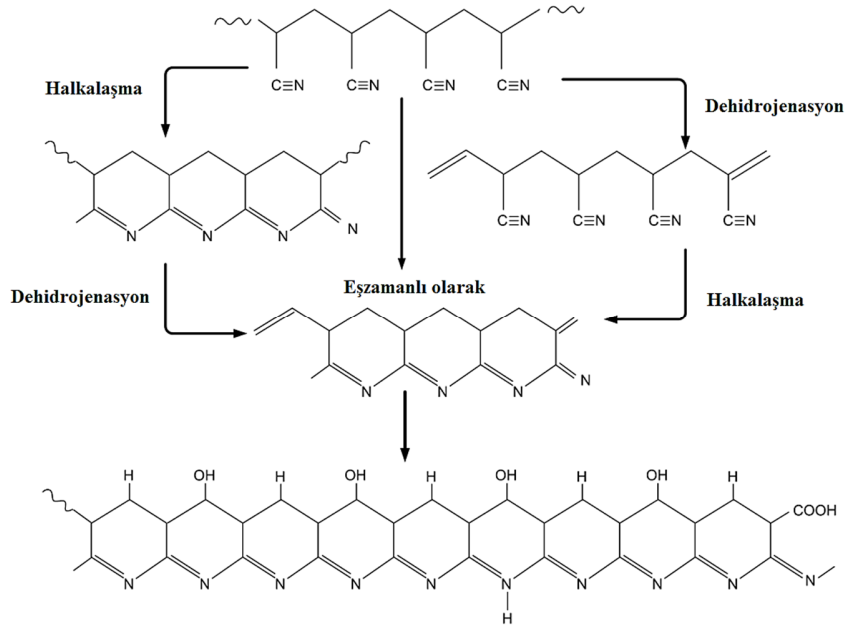
3.1. PAN Esaslı Karbon Fiber Üretimi

PAN, yapısında polar nitril gruplarını içermesinden ve yüksek erime sıcaklığına sahip olmasından dolayı, moleküller arası güçlü etkileşimleri olan bir polimerdir. Bu nedenle, PAN ısıtılınca erime sıcaklığına ulaşmadan bozunma özelliğine sahiptir [30].

PAN esaslı karbon fiber üretiminde ilk adım akrilonitril komonomerinin polimerizasyonudur. Üretimde homopolimer PAN'ın son derece hızlı oksitlenmesinden dolayı, kopolimerlerin kullanımı tercih edilir. Tercih edilen komonomerler, polimerik zincirlerin parçalanmasını, daha iyi bir moleküler yönelimin sağlanmasını, fiberin çözünürlüğünü, oksidasyonunu ve karbon verimini etkilemesi bakımından önem taşımaktadır. Bu amaçla polimerizasyonda vinil esterler, asitler, vinil amidler, vinil halidler, vinil bileşiklerin amonyum tuzları ve sülfonik asitlerin sodyum tuzları gibi çeşitli komonomerler kullanılır. Monomer ve komonomerlerin polimerizasyonu serbest radikalik tepkimeler ile başlatılıp, çözücü polimerizasyonu, yığın polimerizasyon, emülsiyon polimerizasyonu, sulu dispersiyon polimerizasyonu gibi çeşitli yöntemler ile yapılabilir [30].

Polimerizasyonun ardından fiber çekme işlemi gerçekleştirilir. Bu amaçla yapılan ıslak çekme işlemi, ticari olarak en çok tercih edilen yöntemdir. Bu yöntemin dışında eriyik çekme işlemi de PAN esaslı karbon fiber üretiminde denenmiş olmasına rağmen, uygulanabilir olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca son yıllarda araştırmacılar, elektroçekme yöntemi ile PAN esaslı karbon fiber üretimi üzerine yoğunlaşmışlardır [30, 38-42].

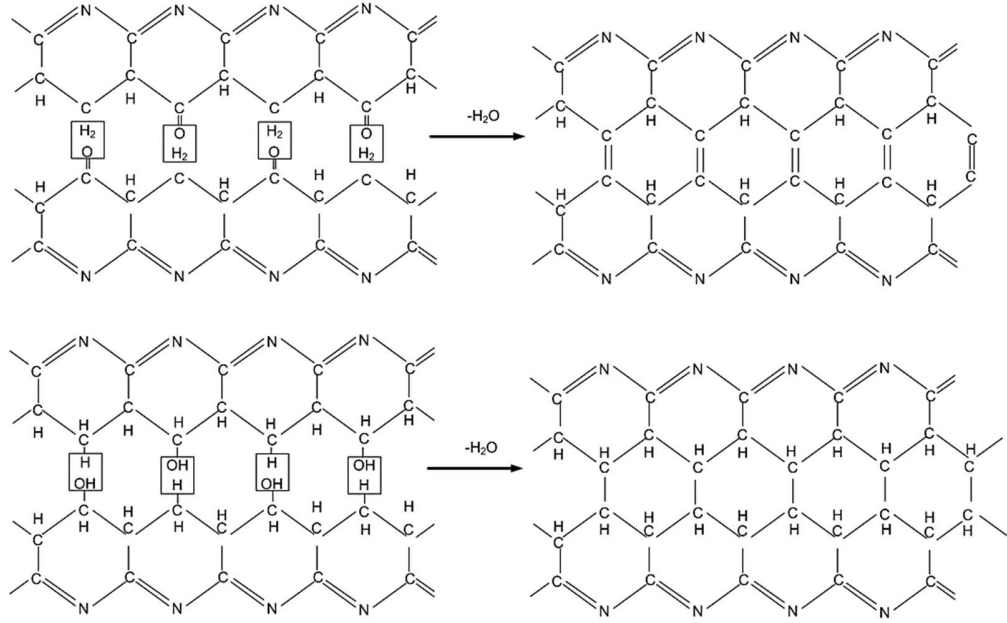
Fiber çekmenin ardından gerçekleştirilen, termal stabilizasyon işleminde fiberlerin oksidasyonu sağlanır. Bu aşama karbon fiber üretiminde önemli olup, istenilen fiber özelliklerine göre stabilizasyon aşaması optimize edilir. Stabilizasyon esnasında fiberler oksidatif ortamda 200-300 °C sıcaklıklarına ısıtılır. Bu esnada fiberlerin erimeden, şekillerinin korunması istenilir. Gerçekleştirilen termal stabilizasyon işlemi ile halkasal bir yapı oluşur. Bu işlem süresince PAN'ın halkalaşması ile birlikte dehidrojenasyonu da gerçekleşir [20, 30]. PAN esaslı karbon fiber üretiminde stabilizasyon esnasında meydana gelen tepkime mekanizmaları hâlâ tam anlamıyla bilinmemesine rağmen kabul edilen tepkime adımları Şekil 3.5'de kısaca özetlenmiştir.



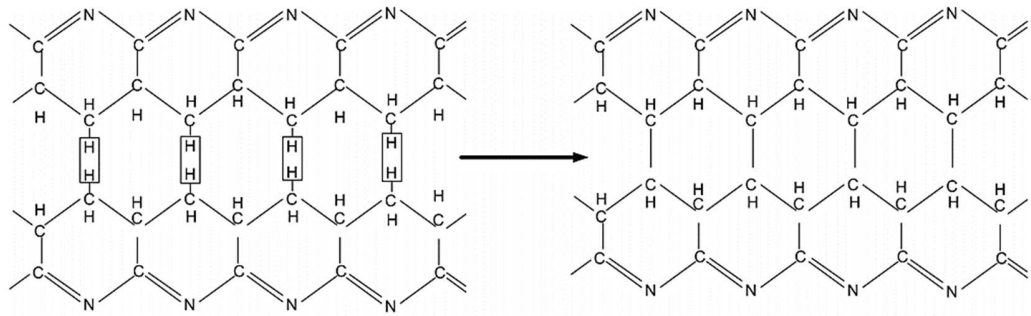
Şekil 3.5. PAN'dan karbon fiber üretiminde termal oksidasyon ile stabilizasyon aşamasındaki tepkime adımları [20]

Stabilizasyonun ardından gerçekleştirilen karbonizasyon veya grafitizasyon işlemi ile fiberler inert atmosferde daha yüksek sıcaklıklara ısıtılırlar. İşlem 1500-1800 °C arasında gerçekleştirildiğinde karbonizasyon, daha yüksek sıcaklıklarda (3000 °C'ye kadar) grafitizasyon adını alır. Fakat, sıcaklıkların 2000 °C'nin üzerine yükseltilmesi esnasında inert gaz olarak azot kullanımından kaçınılması, argon tercih edilir. Karbonizasyon esnasında olduğu düşünülen çapraz bağlanma ve dehidrojenasyon tepkimeleri ise Şekil 3.6-3.8'de belirtilmiştir [30].

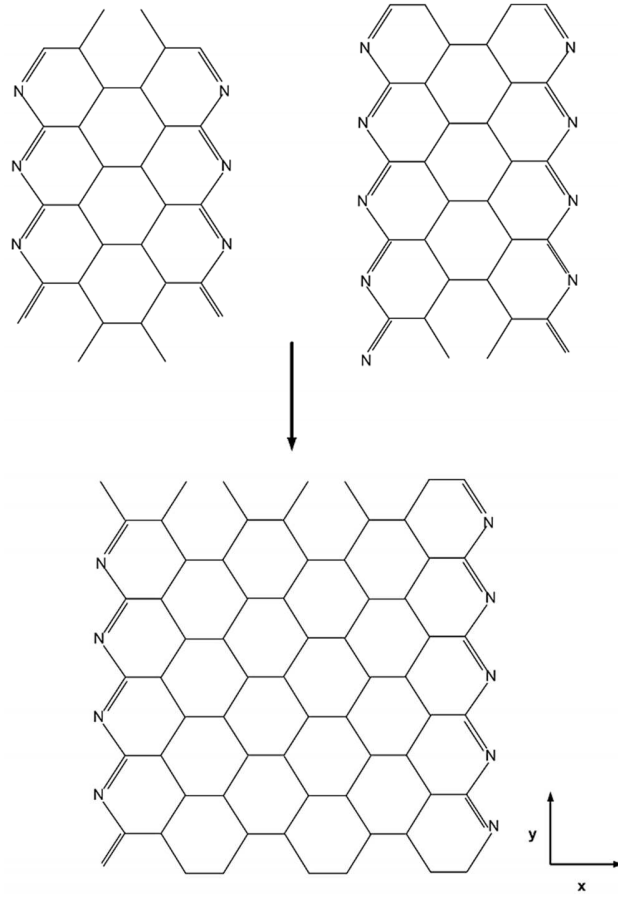
Karbonizasyon işleminde dehidrojenasyon sonucunda su açığa çıkmakta ve bu arada moleküllerarası çapraz bağlanma meydana gelmektedir. Karbonizasyonda elde edilen en son yapı sıra sıra halkalanmış moleküllerin çapraz bağlanması ile oluşur. Bu oluşan karbon fiber yapısı yanal düzlemde (x-düzleminde) grafit benzer. Stabilize edilmiş fiber yapısında %8-10 arasında oksijen atomu, keton ve hidroksil grupları bulunabilir. Bu reaktif gruplar, fazladan moleküllerarası çapraz bağlanmaya da yol açabilmektedirler. Ayrıca oksidatif stabilizasyon sırasında gerçekleşen halkalaşma, çapraz bağlanma, dehidrojenasyon sonucunda yapı büzüşüp, fiber boyutlarında azalmaya yol açar [30].



Şekil 3.6. Karbonizasyon işlemi esnasında oksijen içeren gruplar arasında çapraz bağlanma [20]



Şekil 3.7. Karbonizasyon sırasında moleküller arası çapraz bağlanmaya yol açan dehidrojenasyon [20]



Şekil 3.8. Karbonizasyon sırasında halkaların çapraz bağlanarak karbon fiber oluşturmaları [20]

PAN esaslı karbon fiber üretiminde, karbonizasyon esnasında meydana gelen tepkimeler, sıcaklık artışı ile adım adım incelendiğinde Tablo 3.1’de belirtilen gazların çıkışı tespit edilmiştir. Buna göre üretim esnasında gerçekleştiği düşünülen tepkimelerde belirtilmiştir.

Tablo 3.1. PAN esaslı karbon fiber üretiminin karbonizasyon aşamasında açığa çıkan gazlar ve önerilen tepkime mekanizmaları [30]

Sıcaklık (°C)	Gözlemler	Yorum
220	HCN açığa çıkışı ve yapıya O ₂ 'nin bağlanması	Aşamalı olarak polimer oluşumu ve polimerin oksidasyonu gerçekleşir.
260	Yapının değişmemesi. Modül artışı yoktur.	Zincir ayrılması yoktur.
300	Fazla miktarda CO ₂ ve H ₂ O açığa çıkışı. CO, HCN ve bazı nitrillerin açığa çıkması. Modül artışı yoktur.	Oksitlenmiş polimerde bulunan –COOH gruplarından CO ₂ çıkışı olur. Çapraz bağlanma olmaz.
400	CO ₂ , H ₂ O, CO, HCN ve NH ₃ ve az miktarda C ₃ hidrokarbonlarının açığa çıkması. Modül artışı vardır.	Moleküllerarasından H ₂ O çıkışı ile çapraz bağlanma gerçekleşir.
500	Artan H ₂ açığa çıkışı. NH ₃ ve HCN açığa çıkması. Modül artışı.	Dehidrojenasyon ile çapraz bağlanma gerçekleşir.
600	Azalan H ₂ açığa çıkışı. HCN ve eser miktarda N ₂ açığa çıkışı	Dehidrojenasyon ile çapraz bağlanma gerçekleşir.
700	N ₂ , HCN ve H ₂ açığa çıkışı. Modül artışı.	Dehidrojenasyon ve N ₂ çıkışı ile çapraz bağlanma gerçekleşir.
800	N ₂ ve H ₂ çıkışının artması. HCN çıkışının devam etmesi, Modül artışı	N ₂ çıkışı ile çapraz bağlanma gerçekleşir.
900	En yüksek N ₂ çıkışı gözlemlenir. H ₂ ve eser miktarda HCN çıkışı görülür. Modül artar.	N ₂ çıkışı ile çapraz bağlanma gerçekleşir.
1000	N ₂ çıkışı 800 °C'deki çıkış miktarına gelecek derecede düşer. Eser miktarda N ₂ açığa çıkar. Modül artar.	N ₂ çıkışı ile çapraz bağlanma gerçekleşir.

PAN esaslı karbon fiberlerin özelliklerini iyileştirmek için karbonizasyon sıcaklığı artırılarak grafitizasyon işlemi de zaman zaman uygulanabilmektedir. Fiberlere uygulanan grafitizasyon işlemi 3000 °C'ye varan sıcaklıklarda argon atmosferinde yapılmaktadır. Bu sıcaklıklarda karbon dışındaki tüm elementler uzaklaştırılmaktadır. Son karbonizasyon sıcaklığına bağlı olarak karbon fiberlerin yapısındaki karbon miktarı %80-99 arasında değişmektedir. Grafitizasyon işlemi sırasında ise fiber yapısında yeniden kristalizasyon meydana gelmektedir. Böylece fiberlerin anizotropi derecesi artmaktadır. Kullanılan hammaddenin yönelim derecesi ve karbon fiber üretimi sırasında çıkılan maksimum sıcaklık üretilen karbon fiberin mekanik özelliklerini etkilemektedir [23]

PAN esaslı karbon fiber üretiminden sonra fiberlerin kullanılacağı amaca yönelik olarak fiberlere çeşitli yüzey işlemleri de uygulanabilmektedir. Bu işlemlerde amaç, polimerik matris materyali ile bağlanma yüzeyini arttırmaktır. Yüzey işlemlerinde yüzey pürüzlülüğü arttırılsa da, esas amaç yüzeyde oksijenlenmiş grup miktarını yükseltmektir. Bu amaçla fiberler, yüksek sıcaklıklarda hava ve karbon dioksit gibi gazlarla muamele edilerek, nitrik asit, sülfirik asit gibi sulu çözeltilere daldırılarak veya elektrolitik olarak aşındırılabilir. Böylece, matris ile lif arasında bağ dayanımları arttırılarak, kompozitlerde interlaminar kayma dayanımı da artırılır.

3.2. Zift Esaslı Karbon Fiber Üretimi

Zift esaslı karbon fiber üretiminde elde edilen son ürün özellikleri üretim şartları ile birlikte ziftlerin yapısı ile doğrudan ilişkilidir. Ziftlerin izotropik veya anizotropik yapıda olması, bileşimi ve moleküler ağırlığı gibi bir çok faktör, elde edilen fiberlerin yapısal özelliklerini, grafitizasyon derecesini, çekilebilme yeteneğini ve yüzey kusurlarını doğrudan etkiler. Bu nedenle, zift esaslı karbon fiber üretiminde, istenilen özellikteki ziftlerin sentezi son derece önemlidir.

3.2.1. Ziftlerin yapısı ve bileşimi

Zift, organik maddelerin pirolizi sonucunda veya katranın distilasyonu sonucunda elde edilen, oda sıcaklığında katı olan ve kimyasal bileşiminde aromatik hidrokarbonların ve heterosiklik bileşiklerin yoğun olarak bulunduğu kompleks bir karışımdır. Siyah, yapışkan

ve oda sıcaklığında katı olan ziftlerin, belirli bir erime sıcaklığı olmayıp, geniş bir yumuşama noktası aralığına sahiptirler. Moleküler ağırlıklarına ve içeriğinde bulunabilen organik maddelere göre ziftlerin yumuşama noktaları 50 ile 350°C arasında değişebilmektedir [43].

Ziftler basitçe büyük aromatik merkezlere sahip yapılar olarak düşünülebilir. Bu aromatik yapılara uzun alkil zincirleri eklenmesi ile ziftler yumuşayıp, çözünebilmektedirler. Ziftlerdeki aromatik hidrojenin alifatik hidrojene oranı ise ziftin üretildiği hammaddeye göre değişmektedir. Ziftlerdeki hidrojen aromatikliği 0,3-0,9 arasında değişmektedir. Ziftlerde bulunan alifatik hidrojen ise genellikle aromatik halkaya bağlanmış alkil yan zincirleri şeklindedir. Ziftlerdeki heterosiklik bileşenlerin içeriği de ziftin yapıldığı hammaddelere göre değişebilmektedir [43, 44].

Karmaşık kimyasal yapıları nedeniyle, ziftlerin tam anlamıyla karakterizasyonunun yapılması son derece zordur ve bu amaçla birçok analitik yöntem ziftlerin karakterizasyonunda yetersiz kalmaktadır. Bunun başlıca nedeni analitik yöntemler için gerekli olan çözünürlük ve uçuculuk gibi özelliklerin, ziftlerde son derece sınırlı olmasıdır. Ziftlerin karakterizasyonunun zor olmasının yanı sıra, aynı analitik sonuçlara sahip ziftlerin bile zaman zaman farklı malzeme davranışları gösterdiği bilinmektedir. Bu nedenle ziftlerin detaylı moleküler yapılarının tam anlamıyla belirlenmesi oldukça zordur [44, 45].

Riggs ve ark. [46] ziftlerin içeriğinde doymuş hidrokarbonlar, naftalenler, polar aromatikler ve asfaltenler olmak üzere dört farklı kimyasal yapının olduğunu belirtmişlerdir. Düşük molekül ağırlığa sahip alifatik hidrokarbonlar, ziftin doymuş hidrokarbon fraksiyonunu oluştururlar. Düşük molekül ağırlıklı aromatikler ve doymuş halkalı yapılar ise ziftin naftalen kısmını oluşturmaktadırlar. Polar aromatik yapılar ise daha yüksek molekül ağırlığına sahip olup, daha heterosiklik olma eğilimindedirler.

Zander ve ark. ise [47] ziftlerin bileşimlerini inceleyerek, belli kimyasal bileşenlerin ziftlerin yapısında bulunduğunu saptamışlardır. Bu bileşenler Tablo 3.2’de verildiği gibi son derece kompleks aromatik yapılardır.

Tablo 3.2. Ziftlerin yapısında belirlenen kimyasal bileşenler [48]

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH)
Alkillenmiş polisiklik aromatik hidrokarbonlar
Siklopentan parçacıklarının olduğu polisiklik aromatik hidrokarbonlar
Kısmen hidrojenize olmuş polisiklik aromatik hidrokarbonlar
Oligo-ariller ve origo aril metanlar
Hetero sübstitüye (NH ₂ , OH) polisiklik aromatik hidrokarbonlar
Polisiklik aromatik hidrokarbonların karbonil türevleri
Polisiklik hetero-aromatik bileşenler (tiyofen, piridin gibi)

Ayrıca ziftler, aşağıda verildiği gibi değişik karışımlar şeklinde de olabilmektedirler.

Bunlar:

- tek fazlı fakat çok ince miselleri içeren kolloidal bir dispersiyon,
- az da olsa dağılmış katı maddeleri içeren iki fazlı bir madde,
- anizotropik ve izotropik fazlardan oluşan iki fazlı bir madde,
- tek bir anizotropik faz içeren bir madde (mezofaz),
- izotropik ve anizotropik fazlarla beraber dağılmış katı madde de içeren çok fazlı bir madde [48].

Ziftlerin bileşimlerindeki farklılıklar, ziftlerden elde edilen malzemelerin yapısal özelliklerinde önemli değişimlere yol açar. Ziftler, karmaşık yapılarından dolayı ötektik karışımlar gibi davranıp, camsı özellikler gösterirler. Geniş bir sıcaklık aralığında yumuşayabilen ziftler, yumuşadığında daha düşük viskoziteye sahip olurlar. Ziftler yumuşama noktasından daha yüksek sıcaklıklara ısıtıldıklarında ise bir seri fiziksel ve kimyasal değişim (örneğin yan zincirlerin ve hidrojenin yapıdan ayrılmasından dolayı gerçekleşebilecek polimerizasyon, kondenzasyon, moleküler düzenlenme vb.) göstererek, koklaşırlar [49,50].

Zift üretiminde ise üç nokta önem taşımaktadır. Bunlar: i) yüksek aromatik içeriğe sahip hammadde, ii) polimerizasyon ve iii) tepkimeye girmeyen moleküllerin tepkime ortamından ayrılmasıdır [51]. Zift sentezi esnasında meydana gelen kimyasal tepkimeler ise kondenzasyon, polimerizasyon, buharlaşma, aromatisasyon ve krakingdir. Antrasen,

naftelen gibi tek bir kimyasal bileşen kullanılarak yapılan zift sentezinde ise katalizör kullanımı ile aromatisasyon ve kondenzasyon tepkimeleri meydana gelmekte ve üretilen ziftlerde daha dar bir moleküler ağırlık dağılımı gözlemlenmektedir. Diğer yandan petrol ve kömür katranı gibi farklı kimyasal maddeleri içeren karışımlar kullanılarak üretilen ziftlerde, sentez esnasında daha karmaşık kimyasal tepkimeler meydana gelir. Fakat zift sentezi esnasında düşük moleküler ağırlığına sahip bileşenlerin termal kraking ve buharlaşma ile yapıdan ayrıldığı ve yüksek moleküler ağırlığa sahip bileşenlerin de polimerizasyona uğradığı söylenmektedir [52].

3.2.2. Zift çeşitleri

Ziftleri, sentezlendiği hammadde kaynağına göre kömür katranı zifti, petrol zifti ve sentetik ziftler olarak üç alt başlıkta toplamak mümkündür. Kömür katranı zifti ve petrol ziftine literatürde doğal ziftler de denilmektedir. Doğal ziftler petrol rafineri işlemleri ve kok üretimi sırasında bir yan ürün olarak oluşmaktadır [45]. Moleküllerin yönelimine göre ise ziftler izotropik ve anizotropik (mezofaz) ziftler olarak ikiye ayrılmaktadır.

Doğal ziftler petrol, kömür veya asfalt gibi maddelerin işlenmesi esnasında yan ürün olarak çıkmaktadır. Bu ürünlerin yüksek molekül ağırlıklarına sahip olmalarından dolayı, ziftlerden düşük moleküler ağırlıklı bileşikler elde etmek ve bu amaçla distilasyon gibi işlemleri uygulamak son derece zordur. Bunun nedeni ise, karışımların yüksek aromatikliklerden dolayı hızlı bir şekilde tepkimeye girerek kok oluşturmalarıdır. Bu yüzden zift üretiminde kullanılan petrol yan ürünleri rafineri işlemlerinde sorunlara yol açmaktadır. Belirtilen nedenlerden ötürü petrol ve kömür katranı ziftleri, karbon fiber gibi karbon esaslı malzemelerin üretiminde kullanılabilen ucuz bir atık bir malzeme olarak değerlendirilebilmektedir [45].

İlk kez PVC'den sentezlenen zift gibi metilnaftalen, fenantren, antresen, piren gibi aromatik hidrokarbonlardan da zift sentezlemek mümkündür. Bu çeşit ziftlere genel olarak sentetik ziftler denilmektedir. Başka bir şekilde ifade etmek gerekirse, petrol zifti ve kömür katranı zifti doğal ziftler olarak adlandırılırken, bu iki çeşit ziftin dışındaki tüm ziftler, sentetik ziftler olarak bilinmektedir. Sentetik ziftler yapılarında bir çok kimyasal maddeyi içeren,

ağırlıklı olarak polisiklik aromatik hidrokarbonlardan oluşan yüksek moleküler ağırlığa sahip karışımlardır [45].

3.2.2.1. Kömür katranı zifti

Kömür katranı zifti, metalürjik kok üretimi gibi işlemler sonucunda oluşur. Petrol ziftinden farklı olarak kömür katranı zifti yapısında dağılmış partiküler maddeleri içerebilmektedir. Bu maddeler de erimeyen bir yapı oluşturarak, kinolinde çözünmeyen fraksiyona ve yüksek sıcaklıkta sıvı kristallere dönüşebilecek mezofaz kürecikler oluştururlar. Yüksek miktarda kinolinde çözünmeyen madde miktarına sahip kömür katranı ziftinin yüksek sıcaklıklarda işlenmesi durumunda ise kok oluşumu gözlenir. Bu nedenle fiber çekme ve ardından gerçekleştirilecek stabilizasyon, karbonizasyon gibi ısı işlemler esnasında kömür katranı ziftinden elde edilen filamentler kolayca kırılabilir. Kömür katranı zifti elementel olarak, karbon, hidrojen ve az miktarda oksijen ve azottan oluşmaktadır. Azot, heterosiklik halkalarda ve sübstitiye nitril grubunda bulunurken, oksijen fenolik veya heterosiklik halkalarda bulunabilir. Sülfür atomları ise nadiren beş halkalı gruplarda gözlenir [45].

3.2.2.2. Petrol zifti

Petrol zifti, petrol rafinasyonundaki süreçler sırasında oluşabilmektedir. Katalitik kraking dip ürünü, nafta veya petrol yağlarının buhar kraking ile üretimi esnasında açığa çıkan yan ürünler ve ham petrol distilasyonu esnasında oluşan kalıntı, petrol ziftinin elde edilebileceği kaynakları arasında gösterilebilir. Bu kaynaklardan alınan ürünlere, ısı işlem, vakum, buharla sıyırma ve oksidasyon gibi işlemlerin uygulanması ile petrol zifti üretilebilir [53-55].

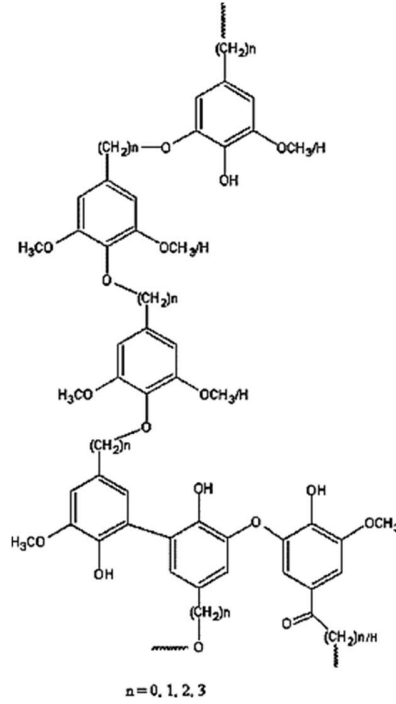
Petrol ziftinin bileşimi, hem başlangıç maddesine hem de düşük molekül ağırlıklı bileşenlerin uzaklaştırılması için kullanılan yöntemle göre değişebilmektedir. Genellikle petrolden elde edilen ziftler, kömür katranı ziftine oranla daha az aromatik içeriğe sahiptir. Ayrıca, petrol ziftinin yapısında bulunan alkil zincirler nedeniyle kömür katranı ziftine oranla yapısında daha fazla hidrojen barındırır. Kömür katranı ziftinin benzen ve kinolinde çözünmeyen madde miktarı petrol ziftine göre daha yüksektir. Petrol ziftinin düşük kinolinde

çözünmeyen fraksiyonuna sahip olması, ısıt işlemler sonucunda oluşabilecek katı madde miktarını azaltmaktadır [55-57].

3.2.2.3. *Biyo-ziftler*

Biyo-ziftler, biyokütleden üretilen, birbirine içten bağlantılı fenolik halkalardan oluşan bir yapıdır. Bu ziftlerin, kompleks organik yapısı nedeniyle moleküler seviyede fraksiyonlanması ve buna bağlı olarak tam bir yapı formülü ile ifade edilmesi mümkün değildir [58]. Örneğin, okalıptüs katranından elde edilen ziftin yapısını inceleyen araştırmacılar, yapıdaki ligninin bozunması sonucunda açığa çıkan bileşiklerin ağırlıklı olarak guaiacols (2-metoksifenol) ve syringols (2,6-di metoksifenol) gibi fenolik yapılar olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca, yapıdaki selüloz ve hemiselülozun bozunması sonucunda asetik asit, bütilakton ve siklik ketonların da biyo-ziftin yapısında olduğunu tespit edilmiştir. Ayrıca, benzoik asit türevlerinin de biyo-ziftlerde bulunduğunu saptamışlardır [59, 60].

Biyo-ziftin temel fonksiyonel gruplarına bağlı olarak oluşturulan yapı formülü Şekil 3.9'da verilmiştir. Düşük aromatik içeriği, yüksek O/C oranı ve geniş molekül ağırlık dağılımı, biyo-ziftin yapısını fosil ziftlerden tamamen farklı kılmaktadır. Bu nedenle biyo-ziftten mezofaz bir yapı oluşturmak mümkün değildir. Fosil ziftlerin aksine sahip olduğu alifatik hidrokarbonca zengin oksijenli yapılar ve düşük aromatiklik biyo-zifti daha reaktif yapmaktadır. Biyo-zift yapı olarak lignine benzer kimyasal gruplar içerir. Ancak lignin termoset bir özellik gösterirken, biyo-zift termoplastik bir özellik gösterir. Isıtılan biyo-ziftlerde termal polimerizasyon reaksiyonları ile C-O bağları kopar, bunun sonucunda alifatik yan zincirler ve heteroatomlar yapıdan uzaklaşarak serbest hale gelirler ve tekrar ziftteki aromatik halkalarla birleşerek daha ağır aromatik hidrokarbonlara dönüşürler [61]. Biyo-zift, yüksek oksijen içeriği (yaklaşık %24) ve düşük aromatik oranına (yaklaşık %57) sahiptir ve yapıdaki oksijen, molekül yapısındaki metoksi ve hidroksi (fenolik) gruplarından kaynaklanmaktadır. Bu oligomer yapının, aseton dışındaki organik çözücüler içindeki çözünürlüğü düşüktür. Biyo-ziftlerin 350°C'ye kadar varan sıcaklıklara kadar kararlı bir halde bulunabileceği de bilinmektedir [62].



Şekil 3.9. Biyo-ziftin temel fonksiyonel gruplara göre yapısal formülü [58]

3.2.3. Ziftlerde izotropik ve mezofaz yapı

Mezofaz terimi Yunanca değişebilen faz anlamına gelmektedir. Mezomorfik hal içinde, belirli bir sıcaklık, basınç ve derişimin üzerinde meydana gelen faza mezofaz denilmektedir [55]. Mezomorfik molekülerin düzen derecesi, katı kristallerdeki mükemmel üç boyutlu düzen ile düzensiz yapılarıdaki (izotropik sıvılar, gazlar ve amorf katılar) hal arasındadır.

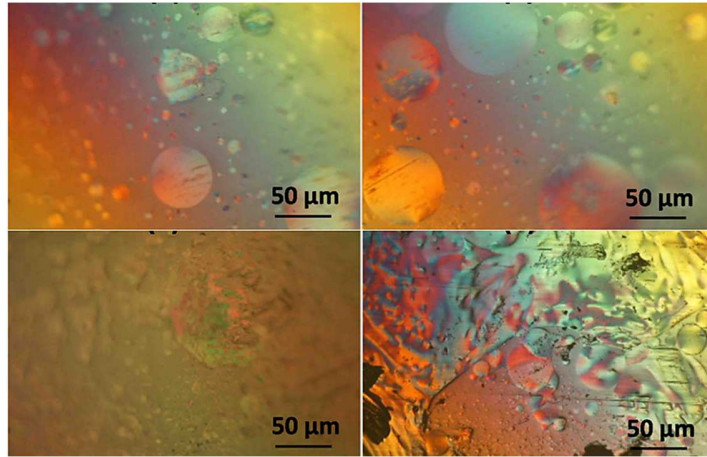
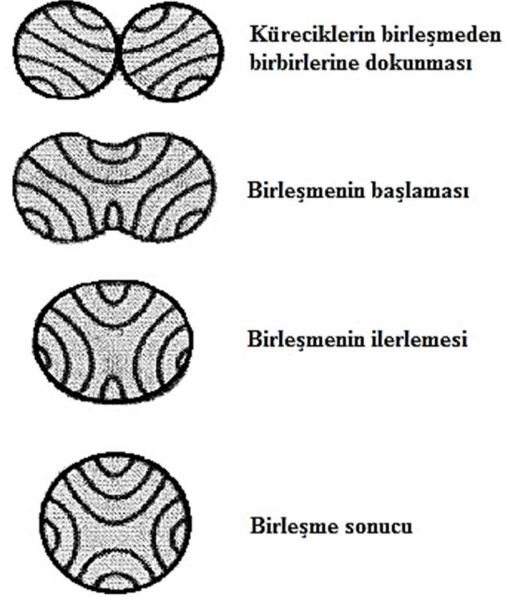
Karbonlu malzemelerdeki grafitik, mezofaz ve izotropik yapılar, üretilen malzemelerin düzenliliğini etkilemektedir. Tablo 3.3’de tüm karbonlu malzemelerde geçerli olabilecek yapısal düzenlilik değişimi görülmektedir. Yüksek mezofaz içeriğine sahip olan ziftler grafitize olabilmesi nedeniyle yüksek termal iletkenliğe sahip karbonlu malzemelerin üretimi için tercih edilir. Çünkü, mezofaz ziftten üretilen karbonlu malzemenin yapısı grafit yapısına benzemektedir [49-51, 54]. Diğer yandan, ziftlerin yapısı, izotropik bir yapıya doğru gittikçe üretilen karbonlu malzemelerin düzenlilik derecesi azalmaktadır.

Tablo 3.3. Karbonlu malzemelerde yapısal düzenlilik

Yapı çeşidi	Tabakalar arası uzaklık (Angstrom)	Düzenlilik derecesi
Grafitik	3,35	Çok düzenli ↑↓ Az düzenli
Mezofaz (Turbostatik)	3,354-3,44	
İzotropik	3,5	

Mezofaz zift, ilk olarak 1965 yılında Brooks ve Taylor tarafından keşfedilmiştir. Mezofaz terimi, ziftin katılaşmadan önceki durumunda oluşan küreler ve mozaikler yüzünden kullanılmıştır. Anizotropik mezofaz ısı çözülmeden sonra belirli aromatik hidrokarbonlara dönüşebilmektedir. Mezofaz zift oldukça düzenli, yüksek molekül ağırlığına sahip olan anizotropik sıvı-kristal sistemi olup, küresel bir formdadır. Mezofaz ziftlerin üretiminde, polimerizasyon esnasında, zift molekülleri kümelenerek küresel yapıları oluştururlar. Polimerizasyon devam ettikçe nematik, yani hiçbir yerleşim düzenine sahip olmayan fakat aynı istikamette yönelmeye meyilli moleküller tarafından karakterize edilen sıvı kristalin bir faz meydana gelir. Genellikle ziftlerin, koka dönüşümü de, mezofaz zift denilen ara bir sıvı kristalin oluşumundan sonra gerçekleşir [43, 46, 48-50, 54, 63].

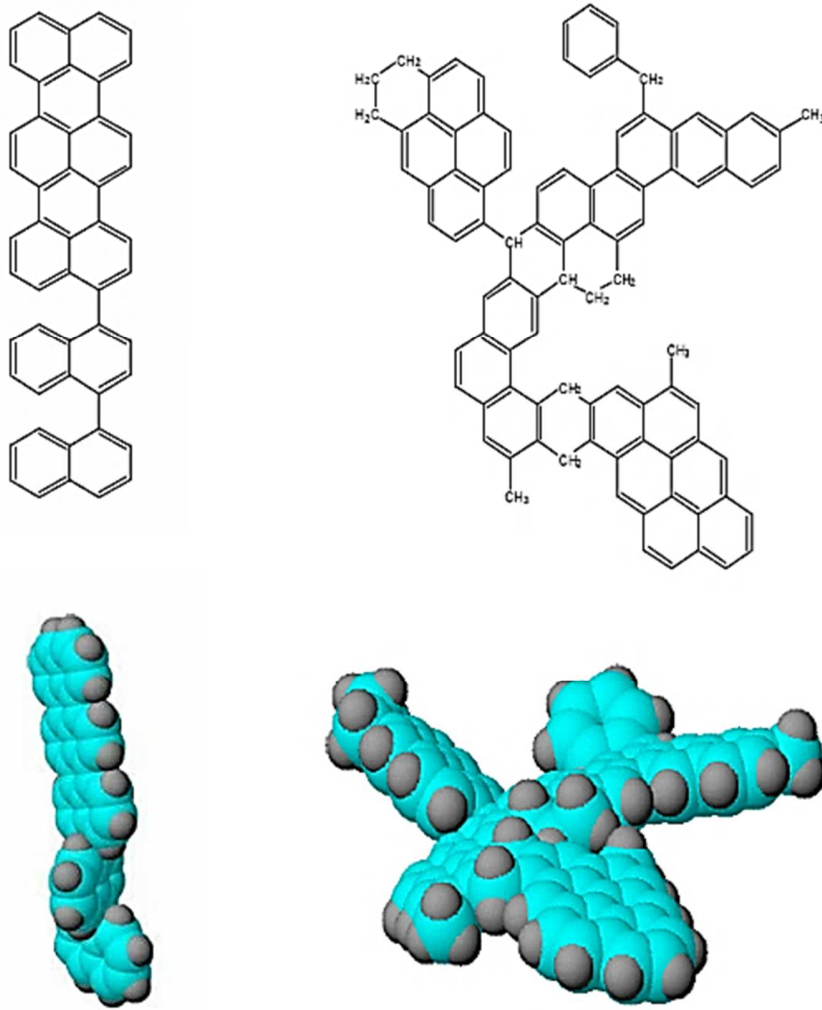
Brooks ve Taylor tarafından kömür katranı ziftinin ısıtılması esnasında polarize ışık mikroskobu altında anizotropik kürecikler ve yığın mezofaz gözlemlendiğinde, bu malzemenin nematik sıvı kristal yapıda olduğu ve aromatik oligomerlerden oluştuğu belirlenmiştir. Ayrıca, gözlemlenen aromatik düzlemlerin neredeyse paralel bir şekilde kümelenildiği de vurgulanmıştır. Bu ısıtılarak yapılan mikroskopik inceleme aslında karbonizasyon esnasında mezofaz oluşumuna göstermektedir. Bu nedenle, fenomenolojik olarak anizotropik kokun mezofaz küreciklerin çekirdekleşme, büyüme ve birleşme sonucunda yığın mezofaz yapıyı oluşturarak meydana geldiği sonucuna varılmıştır [64]. Şekil 3.10'da mezofaz oluşumu şematik olarak özetlenmiştir. Şekil 3.11'de ise Mitsubishi tarafından üretilen %100 anizotropik yapıda olan mezofaz zift yapısı ile izotropik zift yapısı ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



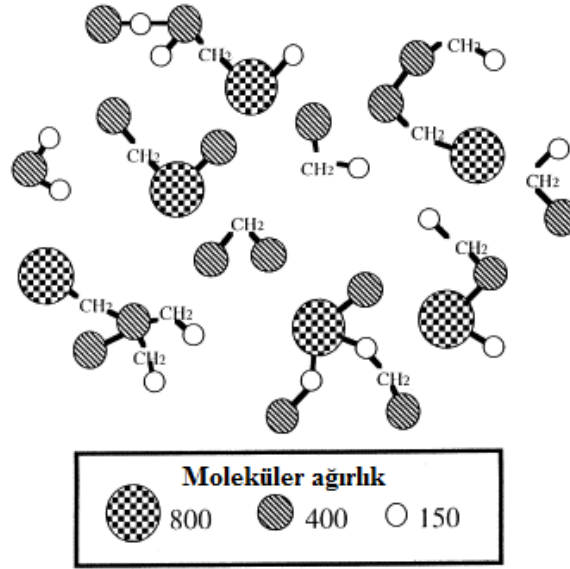
Şekil 3.10. Ziftlerde dairesel mezofaz yapıların oluşumu [45, 65]

Mezofaz küreciklerinin ilk kimyasal analizi ise karbonize edilmiş ziftlerin kinolinde çözünmeyen fraksiyonu için yapılmıştır. Elde edilen bu mezofaz küreciklerin yapısal analizlerinin yürütülmesi için hidrojenasyon veya alkilleme gibi işlemler yapılmıştır. Sonuç olarak mezofaz ziftler için öngörülen kimyasal yapının Şekil 3.12'deki gibi olduğu açıklanmış ve bu yapıya Spider Wedge modeli denilmiştir. Bu modele göre mezofaz ziftlerdeki 0,6-1,5 nm çapındaki aromatik birimler birbirine fenil-fenil veya metilen bağları ile bağlanarak 400-4000 arasında moleküler ağırlığa sahip yapılar oluşturmaktadır. Ziftlerde

bulunan bu grupların, ziftlerin çözünürlüğünü ve erime özelliklerini etkilemesinden dolayı yapıda bir miktar olması istenilmektedir. Mezofaz bileşenlerin geniş bir moleküler ağırlık dağılımına sahip olması da sıvı kristal yapısı için son derece önemlidir. Çünkü, büyük moleküller arasında bulunan küçük moleküller, $\pi-\pi$ etkileşimlerinde bulunarak, moleküllerin sıralı bir şekilde yığılmasını sağlar. Ayrıca mezofaz ziftin eriyebilir olması da yapıda bulunan bu küçük moleküller sayesinde sağlanır [66].



Şekil 3.11. Mezofaz zift yapısı ((a) AR mezofaz zifti b) petrol zifti



Şekil 3.12. Mezofaz içeren moleküllerin Spider Wedge Modeli [66]

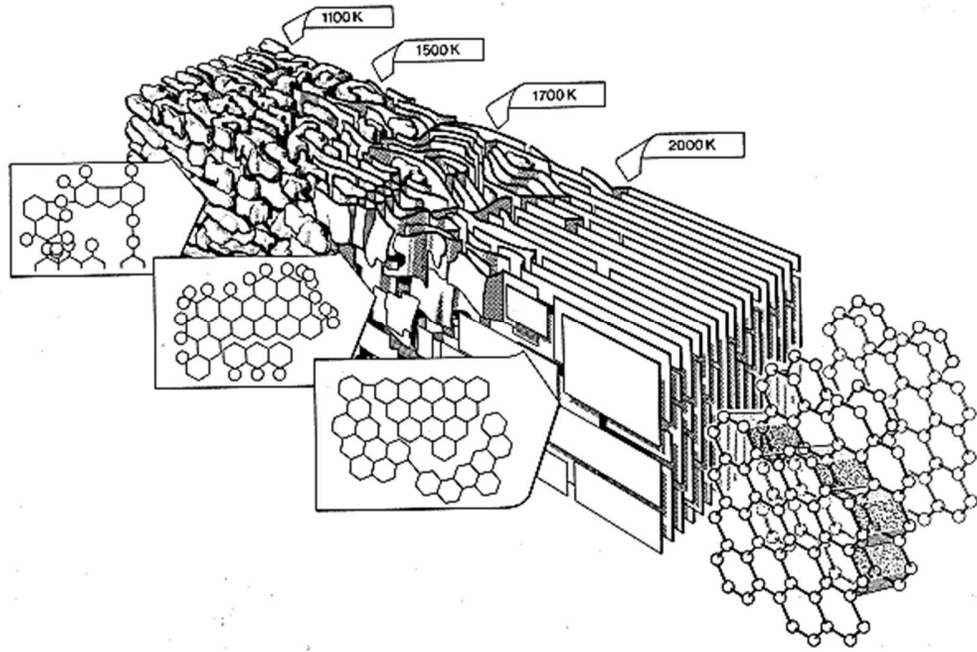
Mezofaz zift, izotropik ziftlerin termal polimerizasyonu veya naftalen, antrasen gibi monomerlerden sentezlenerek üretilmektedir. En çok bilinen ve kolaylıkla işlenebilen mezofaz zift naftalenin polimerizasyonu ile üretilir ve bu tepkimeler bir Lewis asidi olan BF_3 ile katalizlenir. Ayrıca, piroliz, çözücü ekstraksiyonu gibi yöntemler ile de izotropik ziftlerin mezofaz ziftler dönüşümü mümkündür. Mezofaz ziftlerin özellikleri, sentezlendikleri hammaddelerin yapısına, hammaddelere uygulanan ön işlemlere ve sentez sonrasında uygulanabilecek hidrojenasyon, alkilleme ve mezogen olmayan fraksiyonların yapıdan ayrılması gibi çeşitli modifikasyonlara bağlıdır [64, 66].

Mezofaz ziftler, içeriğini oluşturan aromatik bileşenlerin aynı veya farklı yapıda olmasına göre dört grupta incelenir. Bunlar:

1. Homo-oligomerik mezofaz zift,
2. Ko-oligomerik mezofaz zift,
3. Mezofaz zift karışımları,
4. İzotropik-mezofaz zift karışımlarıdır [66].

Şekil 3.13’de ise mezofaz ziftin grafitizasyonu esnasında meydana gelen yapısal değişimler verilmiştir. Düşük sıcaklıklarda, yapıda bulunan farklı şekil ve boyutlardaki mezogen moleküllerinin kümелendiği fakat aslında bu kümelenmenin paralel bir biçimde

oluştugu gör÷lmektedir. Kademeli olarak sıcaklığın artırılması ile mezogenler, grafen tabakasının yapısına benzer bir şekilde daha az yapısal kusurları içeren bir şekle dönüşür. Bu yapısal düzenlenme ise grafen tabakası içindeki tek atom hareketi ile gerçekleşir. 1400 °C'den 2000 °C'ye kadar ısıtılan grafitik yapıda ise kayda değer miktarda katlanma ve bükülmeler vardır. En yüksek grafitizasyon sıcaklıklarına (3200 °C) ulaşıldığında ise yapı polikristalin grafitte ulaşır. Fakat yapıda bulunan düzlemsel kusurlar uygulanan ısı işlem ile tamamen mükemmelleştirilip, düzeltilemez [66, 67].

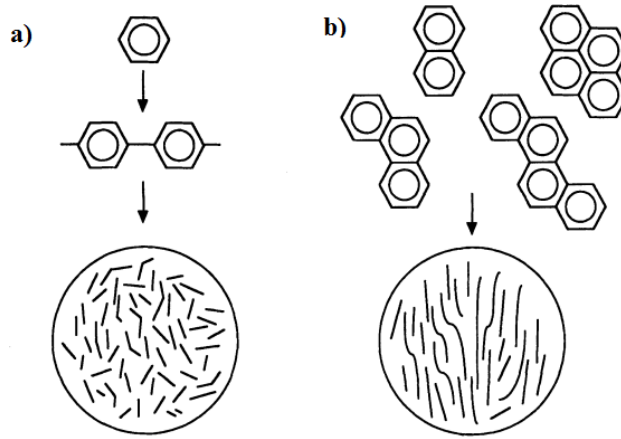


Şekil 3.13. Grafitize edilebilir mezofazın ısı işlem ile grafitize edilmiş karbon yapısına dönüşümü [67]

İzotropik ziftin hazırlanması ise mezofaz ziftler kadar zor olmayıp, daha ucuz bir işlemdir. Fakat izotropik ziftler, moleküler yönelim bakımından mezofaz ziftler gibi üniform özellikler göstermedikleri için, izotropik ziftten elde edilen karbonlu malzemelerin grafitizasyonu yapılamamaktadır. Fakat, maliyetinin düşük olması nedeniyle çok yüksek fiziksel dayanıklılık gerektirmeyen uygulamalarda izotropik ziftler tercih edilmektedir. Bu nedenle izotropik zift özelliklerinin de geliştirilmesi karbon fiber gibi karbon esaslı malzemelerin üretimi açısından son derece önemlidir.

3.2.4. Zift esaslı karbon fiber üretim aşamaları

Karbon fiber üretiminde hem mezofaz hem de izotropik yapıdaki ziftler kullanılabilir. Ziftin mezofaz veya izotropik yapıda olması ise fiberin radyal yöndeki yapısının farklılaşmasına neden olmaktadır. Radyal yöndeki yapıda gözlemlenecek değişimler ise üretilen karbon fiberin gerilme direnci ile basınç dayanımı gibi fiziksel özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir. Bu nedenle düşük dayanıma sahip karbon fiberler izotropik ziftlerden elde edilirken, yüksek dayanıma sahip fiberlerin üretimi için grafitize edilebilen mezofaz ziftlerin kullanımı gerekmektedir. Grafitize edilemeyen izotropik ve grafitize edilebilen karbon yapılarının şematik gösterimi, Şekil 3.14’de verilmiştir.



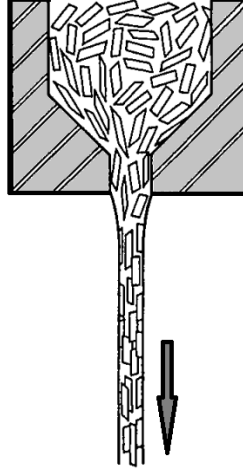
Şekil 3.14. Grafitize edilemeyen ve grafitize edilebilen karbon yapıların şematik gösterimi [68]

Karbon fiber üretiminde kullanılacak mezofaz ve izotropik ziftlerin, fiber çekme işleminde kararlı yapıda olması ve bu işlem esnasında kabarcık oluşumuna ve kopmaya neden olmaması istenilir. Diğer yandan, kullanılan ziftlerin stabilizasyon aşamasında oksijenle tepkimeye girebilecek kadar reaktif olması da gerekmektedir. Bu nedenle eriyik çekme işleminde, uygulanacak sıcaklığın ziftin yapısının bozulmasını engelleyecek ölçüde düşük olması istenirken, camsı geçiş sıcaklığının ise stabilizasyon esnasında fiber yapısının erimesini engelleyecek derecede yüksek olması gerekmektedir. Belirtilen nedenlerden dolayı, sadece belirli ziftler eriyik çekme ve stabilizasyon koşullarını aynı anda sağlayabilirler ve karbon fiber üretiminde kullanılabilirler [44].

Karbon fiber üretimine uygun olan ziftlerin aşağıda belirtilen koşulları aynı anda sağlaması gerekmektedir:

1. Ziftler, içinde çözünmeden kalan katı partikül maddeleri içermemelidir. Bu durum, fiber çekme işlemi esnasında işlemi olumsuz yönde etkiler ve üretilen fiberlerin mekanik özelliklerinin kötüleşmesine neden olur.
2. Ziftler, fiber çekme esnasında polimerizasyona uğramamalıdır. Eğer fiber çekme esnasında ziftin polimerizasyonu gerçekleşirse, ziftin viskozitesi değişir ve yapıdan gaz çıkışı gözlemlenir. Bu durumda fiber yapısında boşluklar oluşarak kusurlara neden olur.
3. Mezofaz içeriğine sahip ziftlerde, fiber çekme esnasında mezofaz moleküllerinin düzenli bir şekilde sıralanması sağlanmalıdır.
4. Ziftlerin yumuşama noktası ve camsı geçiş sıcaklığı yeterince yüksek olmalıdır. Böylece, stabilizasyon hızlı bir şekilde gerçekleştirilebilir.
5. Fiber çekiminin ardından gerçekleştirilecek stabilizasyon aşaması için, ziftlerin yeterince reaktif olması gerekmektedir. Fakat aynı zamanda stabilizasyonda uygulanan yüksek sıcaklıklarda fiberlerin erimemesi de gerekir [69, 70].

İzotropik ziftlerden üretilen karbon fiberler düşük gerilme direnci ve Young modülüne sahiptirler. Bunun temel nedeni, izotropik zift esaslı karbon fiberlerin moleküler yöneliminin düzensiz olmasıdır. Mezofaz ziftler ise fiber çekme işleminde düzlemsel bir şekilde kümelenerek, Şekil 3.15’de görüleceği gibi, kayma deformasyonu yönünde yönelirler. Böylece fiber eksenine boyunca düzenli bir yapı elde edilir ve sonradan uygulanacak karbonizasyon ve grafitizasyon işlemleri ile çok iyi mekanik özellikler kazanırlar.



Şekil 3.15. Mezofaz ziftin fiber çekme işlemi esnasında moleküler yönelimi [71]

Günümüzde izotropik zift kullanılarak da karbon fiber üretimi yapılmaktadır. Fakat izotropik ziftlerden üretilen karbon fiberler, çok iyi mekanik dayanım gerektirmeyen alanlarda kullanılırlar [72].

Hem mezofaz hem de izotropik ziftlerden karbon fiber üretimde uygulanan işlemler ise temelde aynıdır. Bunlar fiber çekme (eriyik çekme), stabilizasyon, karbonizasyon (veya grafitizasyon) ile yüzey modifikasyonu işlemleridir.

3.2.4.1. Fiber çekme

Karbon fiber üretiminde en önemli aşamalardan biri eriyik çekme ya da fiber çekme işlemidir. Bu işlemde zift yumuşama noktasına göre bir ekstruder içinde ısıtılarak, basınç yardımı ile belli boyuttaki bir kapiler delikten geçirilir. Ardından eriyik halde kapilerden akan fiber soğutulur, belirli hızlarla bir bobine sarılır.

Fiber çekme işlemi süresince ekstruder vidaları arasında katı besleme, eritme ve pompalama olmak üzere 3 farklı bölge oluşur. Giriş kısmında, katı zift eriyik kısmına taşınır ve bu bölgede zift ısıtılırken viskozitesi de değişir. Ardından pompalama kısmı eriyik maddeyi kalıp çıkışına doğru iter. Bu kısımda bulunan filtre ile katı safsızlık yaratabilecek maddeler de eriyik içinden ayrılır. Son olarak, eriyik spiner kısmından çıkar. Eriyik madde, yani sıvı kristalin yapı, spinerin küçük kapiler açıklığından akarken yapısal olarak düzenlenmeye başlar. Soğutma kısmından çıkan fiberin ise bu bölgede moleküler yönelimi

artar. Bunun temel nedeni, aromatik ve katmansal moleküllerin fiber eksenine boyunca yönlendirilerek çekilmesidir [45].

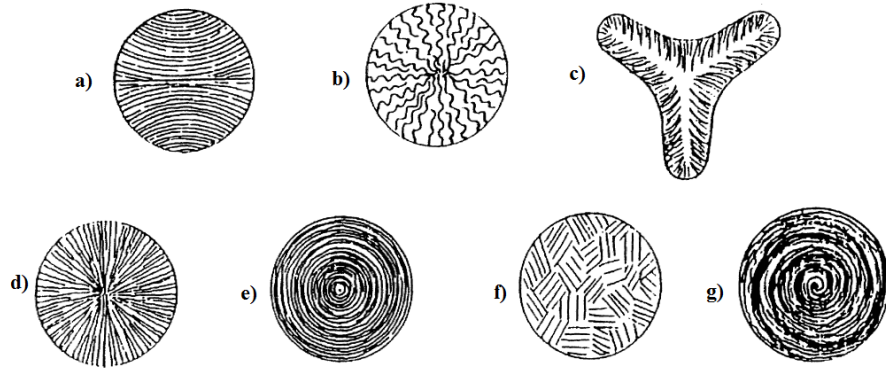
Eriyik çekme işleminde fiber oluşumunu, boyutunu ve yapısını belirleyen birçok değişken parametre mevcuttur. Ziabicki [73] bu değişken parametreleri üç gruba ayırmıştır. Bunlar:

1. Birincil veya bağımsız değişkenler: Oluşan fiberin yapısını ve özelliklerini doğrudan belirlerler.
2. İkincil değişkenler: Birincil değişkenler ile ilişkili olup, çekme koşullarını belirlemek açısından önem taşırlar.
3. Sonuç olarak ortaya çıkan değişkenler: Çekme kinetiğinin temel yasaları ile bağımsız değişkenler tarafından belirlenirler [74]. Bunlar Tablo 3.4’de özetlenmiştir.

Tablo 3.4. Eriyik çekme işlemine etki eden parametreler [74]

<u>Birincil parametreler</u>
Hammaddenin yapısı
Ekstrüzyon sıcaklığı
Spiner kanalının boyutları (çap ve uzunluk)
Çekme hattındaki filament sayısı
Çıkış hızı
Çekme uzunluğu
Fiber sarma hızı
Soğutma koşulları (Soğutucu ortam, soğutucu sıcaklığı ve akış hızı)
<u>İkincil parametreler</u>
Ortalama ekstrüzyon hızı
Tek filamentin eşdeğer çapı
Filamentin deneye cinsinden uzunluğu
Deformasyon oranı veya eriyik/ çekme oranı
<u>Sonuç olarak ortaya çıkan parametreler</u>
Filament sarma kısmında oluşan çekme kuvveti
Filament sarma kısmında oluşan çekme gerilimi
Filament sıcaklığı
Filament yapısı (filamentlerin yönelimi, kristalin yapısı, morfolojisi)

Eriyik çekme işleminin ardından üretilen zift esaslı karbon fiberlerin yapısı farklı mikroyapılarda da olabilmektedir (Şekil 3.16). Sıvı kristalin hammaddenin farklı çekme koşullarında işlenmesi temelde mikroyapıların farklılaşmasına neden olmaktadır. Ticari olarak üretilen karbon fiberlerde radyal, düz tabakalı veya düzensiz yapılara raslanırken, bu üç farklı mikroyapı aynı anda da gözlemlenebilmektedir.



Şekil 3.16. Zift esaslı karbon fiberlerin mikroyapısal farklılıkları [45]

(a= düz tabakalı, b= radyal kıvrılmış, c= çizgisel merkezli, d= radyal, e=soğanımsı yapı, f= düzensiz yapı, g= yarı soğanımsı yapı)

Literatürde bulunan bazı çalışmalar ise eriyik çekme koşullarının, üretilen karbon fiberlerin yapısına etkilerini incelemiştir. Hamata ve ark. [75] çekme esnasında moleküllerin istenilen yönelimin, zift viskozitesinin düşük olduğu zaman elde edilebildiğini vurgulamıştır. Eriyik çekme işleminde moleküllerin istenilen yöneline geçerek sıvı kristal yapıları oluşturması beklenmektedir. Oluşacak fiberin mikroyapısı ve kesit şekli, hem ziftin viskoelastik özellikleri hem de fiber çekme işlemindeki parametrelerden (spinner şekli ve boyutu, çekme sıcaklığı ve hızı gibi) etkilenebileceği Yoon ve ark. [76] tarafından saptanmıştır.

Eriyik çekme sıcaklığının çok düşük olması durumunda, ziftin tamamen erimesi sağlanamayacağından, zift spinnerden dışarı çıkamaz. Diğer yandan, sıcaklığın gerekenden çok yüksek olması da malzemenin fiber şeklinde değil de damla damla akmasına neden olur. Bu nedenle doğru sıcaklığın belirlenmesi yüzey kusurları olmayan karbon fiber üretimi için son derece önemlidir [77].

Belli bir sürede, belli bir spinner boyutunda fiber çekme sürecinden çıkan örnek miktarı uygulanan basınca bağlıdır. Oluşan fiberlerin çapı ise azot basıncı ve fiber sarma hızı ile değişmektedir. Eğer sarma hızı çok düşük olursa, filament oluşumu için gereken gerilim sağlanamayacağından, ziftin spinerden damlayarak akması gözlenir. Diğer yandan, fiber sarma hızı çok hızlı olursa da, işlem esnasında sarılan fiberlerde kırıklar oluşabilir.

Spiner delik boyutu ise hem fiber çapını hem de uygulanması gereken basıncı belirleyen bir parametredir. Sarma hızı sabit kalmak koşuluyla, spiner boyutu artarsa, ziftin alınabilmesi için gereken basınç da azalacaktır [77].

3.2.4.2. Stabilizasyon

Karbon fiber üretiminde stabilizasyon aşaması, üretilecek fiberin şeklinin ve yapısının değişmemesini sağlayacak koşullarda gerçekleştirilmelidir. Ayrıca, karbon fiber üretimindeki en yavaş adımın stabilizasyon olmasından dolayı, üretilen fiberlerin maliyeti de stabilizasyon koşullarından büyük ölçüde etkilenir. Bu nedenle, optimum koşullarda çalışılarak fiberlerin stabilize edilmesi gerekmektedir.

Stabilizasyon tepkimelerinin, ziftlerin yapısında bulunan alifatik grupları daha çok etkilediği ve oksijen içeren farklı fonksiyonel grupları yapıya katıldığı bilinmektedir. Yapıya oksijen difüzyonunun gerçekleştiği ve oksidatif tepkimelerin meydana geldiği stabilizasyon sırasında, stabilizasyon derecesi ve hızı, üretilen karbon fiberlerin mekanik dayanımını doğrudan etkilemektedir [63].

Stabilizasyon işlemi esnasında termoplastik yapıda olan fiberler, termoset bir yapıya dönüşür. Bu esnada fiber yapısının yumuşamadan önce bozunabileceği yeterince büyük camsı geçiş sıcaklığına sahip olması sağlanır. Bazı durumlarda, ziftlerin camsı geçiş sıcaklığını arttırmak ve yapıdan düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin ayrılmasını sağlamak için çözücü ekstraksiyonu veya süperkritik çözücü ekstraksiyonu gibi işlemler de fiber çekme öncesinde uygulanabilir. Stabilizasyon işlemine etki eden temel faktörler, ziftin yapısı, stabilizasyon esnasında uygulanan sıcaklık, ısıtma hızı, kullanılan gaz ve stabilizasyon süresi olarak sıralanabilir [44].

Stabilizasyon esnasında fiberin yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması, ziftin yapısında bulunan oksijen içeren aromatik grupların bozunmasına neden olur. Bu da, stabilizasyon

esnasında oksijenasyon, oksidatif dehidrojenasyon ve yanma gibi kimyasal tepkimelerin gerçekleşmesindendir. Zift yapısında bulunan oksijen içeren grupların bozunması esnasında da fiber yapısında istenmeyen kusurlar meydana gelebilir [63, 66].

Stabilizasyon esnasında hızlı ısıtma hızlarının uygulanması da gerçekleşen oksidasyon işleminin daha hızlı olmasına ve dolayısıyla yapıda kusurların oluşmasına neden olur. Bundan dolayı, fiber yapısının bozunmasını en aza indirebilecek şekilde stabilizasyon gerçekleştirilmeli ve en uygun stabilizasyon koşulları sağlanmalıdır [63, 66].

Karbon fiberlerin stabilizasyonunun gerekenden az yapılması durumunda fiber şekli deformasyona uğrayıp, oksidasyon tepkimeleri hızlanır. Böylece, karbonizasyon sonrasında oksijenli fonksiyonel gruplarının bozunmasına neden olur. Karbon fiberlerin iç ve dış yüzeylerinde oluşabilecek yapısal kusurlar da bu bozunmadan dolayı gözlemlenir. Stabilizasyon işleminin gereğinden fazla yapılması ise moleküllerinin boyutlarının gereğinden fazla büyümesine neden olur ve düzenli sıralanmasını engeller. Sonuç olarak, yetersiz stabilizasyondakine benzer olarak, gereğinden fazla stabilizasyonu yapılan fiberlerin de mekanik özellikleri kötüleşir [63,66, 78].

Stabilizasyon esnasında göz önünde bulundurulması gereken diğer faktörler ise fiber eksenini boyunca gerçekleşen oksijen difüzyonu, gerçekleşen tepkime hızları ve zift yapısında bulunan reaktif bölgelerdir. Oksijen difüzyonunun değişmesi durumunda, fiber çapı boyunca yapıya oksijen giriş gradyanının da değişmesine neden olarak, kütle transfer hızını etkilenir. Stabilizasyon sıcaklığı, ısıtma hızı, süresi, fiber çapı ve oksitleyici gaz akış hızı bu aşamada oksijen difüzyonunu etkileyen temel parametreler olarak sıralanabilir. Yüksek sıcaklık ve kısa stabilizasyon süreleri, oksijen alım hızının artmasına neden olur. Stabilizasyon sıcaklığına kadar ısıtmanın hızlı bir şekilde uygulanması durumunda ise fiber yüzeyinden merkeze doğru daha yüksek bir sıcaklık gradyanı oluşur. Bu nedenle, stabilizasyon esnasında düşük ısıtma hızlarının uygulanması fiber eksenini boyunca gerçekleşecek oksijen dağılımının daha homojen olması için önemlidir. Karbon fiberlerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla da, stabilizasyon esnasında mümkün olduğunca homojen bir oksijen dağılımının elde edilmesi istenilmektedir. Belirtilen kütle ve ısı transferi mekanizmaları ile gerçekleşecek tepkimeler beraberce göz önünde bulundurulduğunda, stabilizasyon sırasında yeterli oksijenin fiber yapısına homojen bir şekilde dağılmasını sağlayacak bir hız ile yapılması gerekir [79-81].

Zift esaslı karbon fiber üretiminde, ziftlerin elementel oksijen içeriği de stabilizasyon aşaması için büyük önem taşımaktadır. Karbon fiber üretiminde kullanılacak mezofaz veya izotropik ziftlerin elementel oksijen içeriğinin her zaman düşük olması istenilmektedir. Çünkü yüksek oksijen içeren ziftler kullanılması durumunda, zift içine oksijen difüzyonu azalır, karbonizasyon verimi azalır ve elde edilen karbon fiberin fiziksel özellikleri kötüleşir [63].

Yoon ve ark. (1994) mezofaz zift esaslı karbon fiber üretiminde stabilizasyon aşamalarının optimizasyonunu inceledikleri çalışmalarında, farklı ısıtma hızlarında beş farklı zift kullanarak, oksidatif stabilizasyon gerçekleştirmişlerdir. Stabilizasyon aşamasını TGA ve DSC analizleri ile gözlemleyerek, stabilizasyon tepkimeleri esnasında en az beş ekzotermik aşama olduğunu saptamışlardır. Gerçekleşen bu aşamaların, üçünde fiberlerin kütlelerinde artış gözlemlenirken, iki aşamada ise fiberlerin kütle kaybının gerçekleştiği vurgulanmıştır. Kütlenin artmasına neden olan tepkimeler aşağıda belirtilmiştir. Bu tepkimelerin;

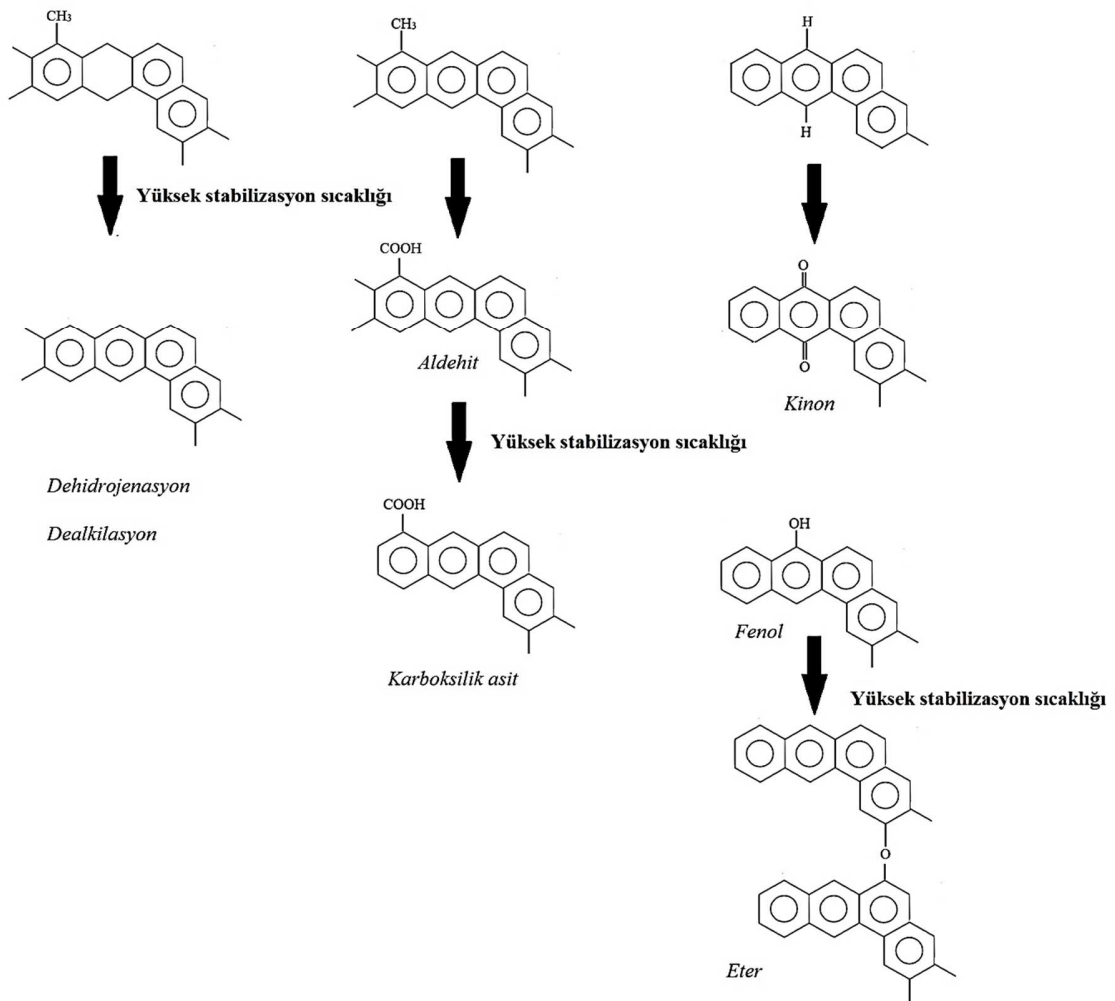
1. Alkil veya naftenik grupların oksidasyonu ile aldehit, keton ve karboksil gruplarının oluşumu,
2. Alkil eter gruplarının oluşumuna neden olan oksidatif çapraz bağlanma tepkimeleri ve
3. Aromatik hidrojenlerin fenolik veya aril eter bağlarının oluşumuna neden olan oksidasyon tepkimeleri olduğu saptanmıştır [82].

Stabilizasyon esnasında kütle kaybına neden olan tepkimelerin ise alkil oksijen fonksiyonel grupların oksidatif bozunması sonucunda CO₂ oluşumu ve aromatik halkaların oksidatif bozunması (veya yanması) olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada ayrıca düşük ısıtma hızlarında gerçekleştirilen stabilizasyon işleminin üretilen karbon fiberlerin fiziksel özelliklerini iyileştireceği sonucuna varılmıştır. Hızlı ısıtma hızlarının, fiber özelliklerini üç farklı nedenden dolayı kötü yönde etkilediği belirtilmiştir. Bunlar:

1. Yüksek ısıtma hızlarında stabilizasyon tamamlanmadan fiber formunun bozulması,
2. Fiber çapı boyunca yüksek sıcaklık gradyanlarının oluşarak, gereğinden fazla oksidasyona neden olması,
3. Aşırı derecede gerçekleşen oksidasyon ve bozunma tepkimeleri sonucunda fiber yüzeyinde daha fazla kusur oluşmasıdır [82].

Sonuç olarak, zift esaslı karbon fiber üretiminin stabilizasyon aşamasında düşük ısıtma hızlarının uygulanması, çekilen fiberlerin kütlesinin daha fazla artmasına neden olacaktır. Daha az gerçekleşecek oksidatif bozunma tepkimeleri de üretilecek fiberin kusurlarını azaltacak ve fiziksel özelliklerini iyileştirecektir. Stabilizasyon esnasında yapıda oluşacak tüm oksijenli fonksiyonel grupların, daha sonra gerçekleştirilecek karbonizasyon aşamasında bozunacak olmasına rağmen, karbonizasyonda stabilizasyona göre daha az bir kütle kaybı olur. Bunun nedeni de stabilizasyon aşamasındaki oksidatif koşullar nedeniyle yapıda yanma tepkimelerinin başlamasıdır [82].

Yanagida ve ark. (1993) ise C₉ alkil benzenlerinden üretilen petrol esaslı ziftten çekilen fiberlerin oksidasyon reaktivitesini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda, mezofaz ziftin stabilizasyon esnasındaki gerçekleşen tepkimeleri belirlemişlerdir. Belirlenen tepkime mekanizmaları Şekil 3.17’de gösterilmiştir. Buna göre, ziftte aromatik yapıya bağlı C-H grupları stabilizasyon esnasında hızlıca yapıdan uzaklaşmaktadır. Metil grubunun ayrılmasının ardından da aldehitler oluşmakta ve sonrasında gerçekleşen oksidasyon sonucunda karboksilik gruplara dönüşmektedir. Belirtilen tepkime mekanizmaları sıcaklığa bağlı olup, düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen stabilizasyon sonucunda, fiberin bünyesine oksijen alma hızı yavaş olmasına rağmen, yapısına alınan oksijen miktarı daha fazla olmaktadır. Kinon oluşumu da stabilizasyonun ilk aşamalarında meydana gelmektedir. Artan sıcaklıkla oksidasyon devam ettikçe, metil gruplarının aldehit ve karboksilik asitleri oluşturması, ester ve eter oluşumu, dehidrojenatif bağlanma ve metil gruplarının dealkilizasyonu gerçekleşmektedir. Ayrıca, yapıda bulunan bazı polar gruplar da hidrojen bağları gibi moleküler arası bağları oluşturarak oksidasyon esnasında yumuşama noktasının artmasına neden olurlar. Gerçekleşen son tepkimeler de yapıdaki hidrojen miktarının azalmasına yol açar ve moleküllerin boyutları artar [83].



Şekil 3.17. Mezofaz ziftin stabilizasyonu tepkime mekanizması [83]

3.2.4.3. Karbonizasyon ve grafitizasyon

Stabilizasyon sonrasında fiberlerin içerdiği karbon miktarını arttırmak amacıyla inert atmosferde ısıtılması işlemine karbonizasyon adı verilmektedir. 1000 veya 1100 °C'ye kadar sıcaklıklarda yapılan işlemde, sıcaklığının artırılması ile karbon yapısı daha düzenli bir hale gelerek grafitize olabilir. nedenle 3000 °C'ye kadar yüksek sıcaklıklara yapılan karbonizasyon işlemleri grafitizasyon olarak adlandırılır [44].

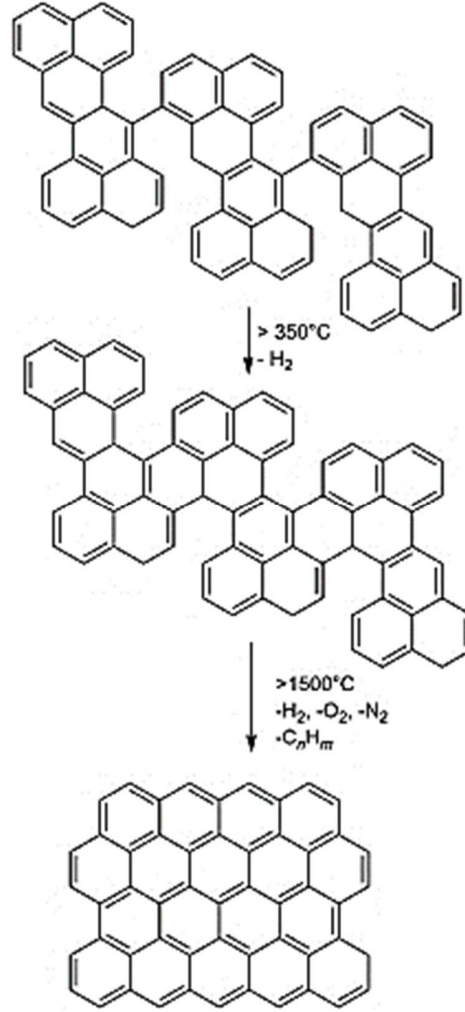
Karbonizasyonu yapılan fiberlerin yeterli derecede stabilizasyonu sağlanabilmiş ise, karbonizasyon esnasında uygulanan ısıtma hızından son ürün özellikleri daha az etkilenir. Buna rağmen, karbonizasyon esnasında ani sıcaklık artışlarının hassas bir şekilde kontrol

edilmesi de gerekmektedir. Özellikle, 400-750 °C sıcaklıkları arasında yapıdan su buharı, karbon dioksit, karbon monoksit ve metan gibi bileşikler ayrıldığı için, fiber yapısı bozularak, yüzey kusurlarının oluşmasına yol açabilir [84].

Karbonizasyon, temelde aromatik moleküllerin büyümesi ve bu moleküllerin polimerizasyonu olarak ifade edilebilir. İşlemin ilk aşamalarında, öncelikle aromatik olmayan yapılar aromatik yapılara dönüşür. Karbonizasyon mekanizması son derece karmaşık olmasına rağmen gerçekleşen başlıca tepkimeler beş ana grupta toplanır. Bunlar:

1. Aromatik C-C ve C-H bağlarının ayrılarak serbest radikalleri oluşturmaları,
2. Moleküler düzenlenme tepkimeleri,
3. Termal polimerizasyon,
4. Aromatik kondenzasyon,
5. Zincir yapısına bağlı yan grupların ve hidrojenin yapıdan ayrılmasıdır [84].

Belirtilen tepkimeler gerçekleşirken, hidrojen, karbondioksit, karbon monoksit, metan ve su buharı gibi uçucular yapıdan uzaklaşarak, yapıdaki elementel karbon miktarını arttırmaları. Sonuç olarak, %92'nin üzerinde karbon içeren, fiber yapısı elde edilir. Ayrıca, karbonizasyon esnasında 300-500 °C sıcaklıkları arasında hidroksil, karbonil ve doymuş hidrokarbonların yapıdan ayrıldığı belirlenirken; 500-800 °C sıcaklıkları arasında hidrojenin açığa çıktığı ve aromatik kondenzasyonun meydana geldiği de saptanmıştır. Karbonizasyon esnasında 800 °C'den sonra gerçekleştirilen ısıtma sonucunda ise fiberlerin kütlelerinde kayda değer bir değişiklik gözlenmez [84-87]. Şekil 3.18'de mezofaz ziftin karbonizasyonu esnasında meydana gelen temel tepkime mekanizması verilmiştir. 350 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yapıdan hidrojen ayrılması sonucunda yapıda kovalent bağlar oluşurken, 1500 °C'nin üzerindeki sıcaklıkta hidrojene ek olarak; azot, oksijen, alkan/alkil parçaları ziftten ayrılır [88]. Kullanılan ziftin yapısına bağlı olarak, karbonizasyon verimi % 60 ile 85 arasında değişebilmektedir. Karbonizasyon işlemi sonrasında soğutulan fiberler çok az miktarda büzülerek daha sıkı bir yapı oluştururlar [84].



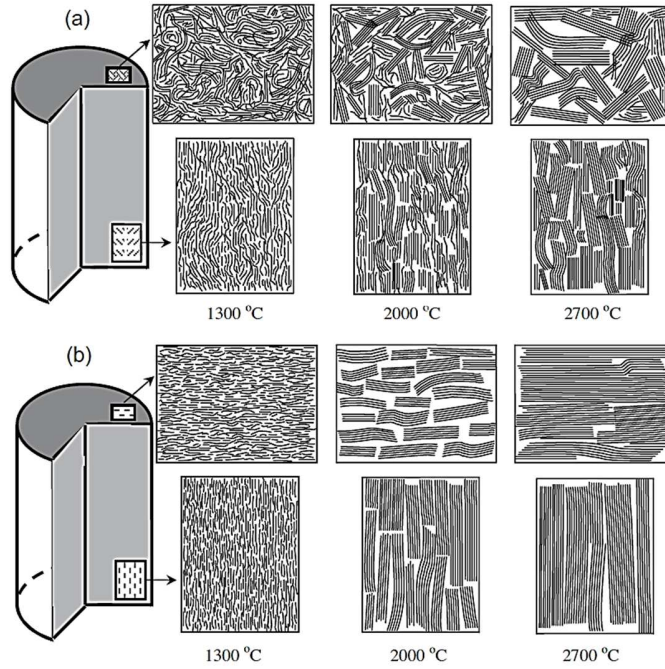
Şekil 3.18. Mezofaz ziftin karbonizasyonu esnasında meydana gelen temel tepkime mekanizması [88]

Grafitizasyon işleminde ise grafitik tabakalar, 3 boyutlu bir düzenlenme ile kristalin grafit yapısına ulaşır. Fakat grafitizasyon işlemi sadece mezofaz ziftten elde edilen karbon fiberlere uygulanabilmektedir. Isıl işlem sıcaklığının artırılması ile grafitizasyon derecesi arttırılır ve böylece fiberlerin mekanik özellikleri iyileştirilir. Fakat, grafitizasyon işlemi esnasında ziftlerin içerebileceği azot, sülfür gibi bileşiklerin yapıdan ayrılması ile grafitik yapıda bozulmalar da gerçekleşebilir. Grafitizasyon esnasında fiberlere uygulanabilecek maksimum sıcaklık, karbonun buhar basıncı ve kullanılan grafitizasyon fırınlarının uzun dönemde işletilebilirliği göz önünde tutularak yaklaşık 3100°C 'dir [44].

PAN ve mezofaz zift esaslı karbon fiber üretiminde, grafitizasyon sıcaklığının etkisinin karşılaştırmalı Qin ve ark. (2012) tarafından incelenmiştir. Bu çalışmada, 1300°C

ile 2700 °C arasında ısıtılma tabi tutulan PAN ve zift esaslı fiberlerin yapıları XRD, SEM, TEM teknikleri ile incelenmiş ve fiberlerin mekanik özellikleri ile elementel bileşimlerini karşılaştırılmıştır. Çalışma sonuçlarından elde edilen veriler yardımı ile karbon fiber kesiti ve fiber boyunca gözlemlenen değişimler Şekil 3.19’da verilmiştir. Hem PAN hem de mezofaz ziftten üretilen fiberlerin Young modülü; ısıtılma sıcaklığı artırılması, kristalit yapılarının büyümesi ve moleküler yönelimin artması sonucunda yükselmiştir. Fakat ısıtılma sıcaklığı arttıkça, PAN esaslı fiberlerin çekme dayanımı azalırken, mezofaz zift esaslı fiberlerinki artmıştır. Bunun nedeninin de, PAN esaslı fiberlerde, karbon şeritlerin karmaşık yapıda bulunması ve tabakasal düzlemler arasındaki kovalent bağların çapraz bağlanması olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, karbon harici elementlerin yapıdan ayrılması, kristalit tabakaların bükülmesi ve yerlerinin düzensiz şekilde bozulması ile yapıda mikroboşluklar şeklinde kusurların olduğu vurgulanmıştır. Bu nedenlerden dolayı, ısıtılma sıcaklığının artırılmasının, PAN esaslı karbon fiberlerde çekme dayanımını azattığı belirtilmiştir [89].

Mezofaz zift esaslı fiberlerde ise grafitizasyon esnasında sıcaklık artışının kristalit boyutlarındaki değişim ile tabakasal düzlemler arasındaki kayma geriliminin arttırdığı tespit edilmiştir. Ayrıca sıcaklığın artırılmasıyla, düzlemlerin fiber eksenine boyunca yönelim derecesinin de arttığı ve mikrogözenekliliğin azaldığı belirlenmiştir. Bu nedenle, PAN esaslı fiberlere göre, mezofaz ziftten üretilen fiberin grafitizasyonu sırasında daha az çapraz bağ oluşumu ile daha az karmaşık bir yapı olduğu saptanmıştır [89].



Şekil 3.19. Grafitleşme esnasında ısıtma sıcaklığına bağlı olarak (a) PAN ve (b) zift esaslı karbon fiberlerde gözlemlenen yapısal değişimler [89]

3.2.4.4. Yüzey modifikasyonu

Zift esaslı fiber üretiminde, üretilen fiberlerin kompozit yapılar içinde entegrasyonunun başarılı bir şekilde sağlanması ve yapının aşınmasının engellenmesi için fiberlerin yüzeyleri çeşitli yöntemlerle modifiye edilir. Karbon fiberler, dış tarafında bulunan grafitik tabakadan dolayı, yüzey enerjisini kendiliğinden en aza indirebilecek bir yapıya sahiptirler. Uygulanan ısıtma işlemleri ise yüzey kusurlarını azaltarak, reaktif olmayan grafitik yüzeyini daha da düzenli yapar. Sonuç olarak, üretilen fiberlerin ıslanabilirliği az olur ve bu düz yüzeylerde kimyasal bağların kurulması son derece zorlaşır. Belirli uygulamalar için fiber yüzeyi özel oksidatif işlemler ile pürüzlü hale getirilip, kompozit yapılarda fazların birbirine daha iyi tutunması sağlanır. Ayrıca, fiber yüzeyinde çeşitli fonksiyonel gruplar oluşturularak da kimyasal bağ kurma yeteneği elde edilir. Karboksilik, kinolik, fenolik, hidroksilik gibi çeşitli yüzey fonksiyonel grupların fiber yüzeyinde oluşturulması ile fabrikasyon esnasında karbon fiberlerin ıslanabilirlik özellikleri iyileştirilebilir. Ayrıca oksijen içeren fonksiyonel grupların oluşturulabilmesi için de karbon fiberler, nitrik asit ile işleme sokulur veya fiberlere anodik oksidasyonu uygulanabilir [44].

4. PİROLİZ

Piroliz işlemi, hammaddenin inert atmosferde katı, sıvı ve gaz ürünler elde etmek amacıyla bozundurulması işlemi olarak tanımlanmaktadır. Bu bozunma esnasında hammaddelerin yapısında bağ kopmaları gerçekleşir ve oldukça reaktif radikaller oluşur. Bu radikaller kararlı hale geçmek için bir seri tepkimeye girerek gaz, sıvı ve katı ürünlere dönüşürler [90].

Piroliz esnasında dehidrasyon, depolimerizasyon, izomerizasyon, aromatisasyon, dekarboksilasyon ve charlaşma gibi pek çok seri ve paralel tepkime meydana gelir. Ancak piroliz mekanizması hakkında en çok kabul gören kurama göre yapının bozunması ile ilk aşamada birincil uçucular oluşur. Bu uçucuların özellikleri ise uygulanan ısıtma hızına göre değişiklik gösterir. Daha sonra bu birincil uçucular, yüksek sıcaklıkta ikincil tepkimelerin oluşması için yeterli sürede bekletilirse katrana ve gaz ürünlere dönüşürler. Katran ve gaz ürünlerin özellikleri ise sıcaklığın ve zamanın fonksiyonudur. Örneğin, biyokütle veya diğer atıklara 500 °C’de piroliz işlemi uygulandığında, bu sıcaklıkta atomlar arasındaki bağlar titreşerek gelişigüzel yerleşirler. Bu şekilde oluşan ürünler oda sıcaklığına veya daha düşük sıcaklıklara soğutulduğunda gaz ürün (karbon atomu sayısı <4), sıvı ürün (karbon atom sayısı <20) ve katı ürün (uzun karbon zincirleri) olmak üzere üç fazda toplanabilir. Ayrıca, piroliz işlemi sonucunda bazı kimyasallar ile su da oluşabilir [90,91].

Piroliz işlemi, farklı organik atıklardan katı, sıvı ve gaz yakıt ve kimyasalların üretiminde birçok bakımdan avantajlı bir termokimyasal yöntemdir. Fakat endüstriyel boyutta piroliz teknolojilerinin geliştirilmesinin önünde birçok sorun bulunmaktadır. Tablo 4.1’de bu sorunlar ile sorunların çözümü için uygulanabilecek öneriler özetlenmiştir. Bu amaçla, piroliz ürünleri ve verimine etki eden faktörlerin beraberce incelenerek, sürecin dikkatli bir şekilde optimize edilmesi gerekmektedir.

Tablo 4.1. *Piroliz teknolojilerinin geliştirilmesinde karşılaşılan sorunlar ve çözüm yöntemleri [92]*

	Sorunlar	Çözümler
Hammadde temini	• Hammadde seçimi ve karakterizasyonu	✓ Hammadde özelliklerini geliştirmek ve hammadde ile ürün özellikleri arasındaki ilişkiyi açıklamak
	• Isı transfer hızları ve ısı transfer alanı	✓ Tasarım yöntemleri ve modelleme ile araştırmalar yapmak
Reaktör ve tepkimeler	• Lignoselülozik yapının bozunması • İkincil tepkimeler	✓ Birincil ve ikincil tepkimelerin belirlenmesi ✓ Reaktör tasarımı ve optimizasyonu ✓ Süreç geliştirilmesi ve optimizasyonu
Ürün kalitesi ve verimi	• Kararlılık • Verim	✓ Süreç parametreleri, uygulanacak yöntem ve hammadde özellikleri ile son ürünün kararlılığı arasındaki ilişkilerin belirlenmesi ✓ Süreç geliştirilmesi ✓ Süreç kontrolünün sağlanması ✓ İstenilen ürün veriminin optimizasyonu
Ölçek büyütmek	• Tasarım ve optimizasyon	✓ Laboratuvar ölçekte elde edilen sonuçların pilot ölçekte uygulanması ✓ Modelleme çalışmaları ✓ Piroliz ile diğer termokimyasal prosesler arasındaki ilişkilerin belirlenmesi

4.1. Piroliz Ürünleri

Piroliz işleminde elde edilen ürünler birincil ve ikincil ürünler olmak üzere ikiye ayrılır. Pirolizden elde edilen birincil ürünler, doğrudan doğruya kullanılabilceği gibi bu ürünlere ek kimyasal işlemler uygulanmasıyla ikincil ürünlere de dönüştürülebilir. İkincil ürünlere örnek olarak; birincil ürünlerden elde edilen hidrokarbon yakıtlar, hidrojen ve amonyak gibi kimyasal maddeler verilebilir. Piroliz sonucunda elde edilen ürünler, fazlarına göre ise katı, sıvı ve gaz ürün olarak üç grupta incelenir.

Piroliz işlemi sonucunda üretilen katı ürün tek başına yakıt olarak kullanılabilceği gibi sıvı ürün ve/veya su ile karıştırılarak da kullanılabilir. Kül içeriklerinin fosil katı yakıtlara göre düşük olması ve yakıldıklarında atmosfere ek CO₂ gibi zararlı gazların salınımının olmaması piroliz katı ürünlerin avantajları arasındadır. Katı ürünlerin bir başka kullanım yolu da karbon içeriklerinin yüksekliği nedeniyle doğrudan veya bir aktifleşme basamağının ardından aktif karbon olarak değerlendirilmesidir [93].

Pirolizden elde edilen gaz ürün kompleks ısı parçalanma süreçlerinden elde edilen doymuş ve doymamış hidrokarbon karışımları ile H₂, CO₂, H₂O'dan oluşur. Elde edilen gaz ürün; güç santrallerinde, ısıtma işlemlerinde ve beslemenin kurutulmasında kullanılabilir. Gaz bileşimi; besleme bileşimi, su içeriği, reaksiyon sıcaklığı ve piroliz ürünlerinin yükseltgenme derecesi gibi birçok faktörden etkilenir. Elde edilen gaz ürünler, uygulanan süreç ve beslemeye bağlı olarak düşük ısı değeri (4-8 MJ/m³) veya orta ısı değeri (15-22 MJ/m³) yakıt gazları olup, bir biyorafineri ünitesinde yakıt olarak kullanılmaya yeterlidir [90, 93-95].

Sıvı ürün (katran) ise; koyu kahverengi renkli, viskozitesi yüksek, oksijenli bileşikler içeren organik bir sıvıdır. Piroliz sonucunda üretilen katran yapısında polisiklik hidrokarbonlar, fenoller, yağ asitleri gibi karmaşık yapıda organik kimyasallar bulunur [93].

4.2. Pirolizi Etkileyen Faktörler

Farklı organik atıkların piroliz mekanizmasını etkileyen değişik faktörler vardır. Bunların bazıları işletme koşullarına bağlı iken bazıları pirolizi yapılan hammaddenin özelliklerine bağlıdır.

Sıcaklık, ısıtma hızı, basınç, ortamda bulunan sürükleyici gaz, reaktör geometrisi, alıkonma süresi ve katalizör kullanımı pirolizi etkileyen parametreler olarak sıralanır. Bunların yanısıra hammaddenin parçacık boyutu, nem içeriği, organik yapısı, inorganik içeriği, gözenekliliği, sabit karbon oranı, elementel bileşimi gibi özellikleri de piroliz verimini ve ürün özelliklerini etkilemektedir.

4.2.1. Sıcaklık

Piroliz sıcaklığı uçucu maddenin miktar ve bileşimini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Piroliz sıcaklığının çok düşük olması durumunda pirolitik bozunma tamamlanamadığı için katı üründe piroliz tepkimelerine girmeyen hammadde de kalacaktır. Diğer yandan, yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen piroliz işlemlerinde ise katı ürün verimi azalacaktır. Bunun temel nedeni yüksek sıcaklıklarda katı maddeden daha fazla uçucu maddenin uzaklaşmasıdır. Yüksek sıcaklıklarda üretilen katı ürünlerin elementel karbon içerikleri de daha fazladır. Optimum sıvı ürün verimi işletme koşullarına bağlı olarak değişmekte olup genellikle birçok hammadde için 400-550 °C arasında elde edilir. Bu sıcaklıktan sonra katı ürün verimi ile sıvı ürün verimi azalırken, gaz ürün verimi artar. Bu sıcaklık aralığının üstünde gerçekleşen ikincil tepkimeler buhar fazdaki bozunmaların daha baskın bir şekilde meydana gelmesine neden olur ve sıvı ürün verimini azaltırlar. Genellikle 500 °C sıcaklıkta gaz ürün verimleri, sıvı ürün verimlerinden daha düşük iken, bu sıcaklıktan sonra gaz ürün verimi hızlı bir şekilde artar. Piroliz sıvı ürününün özellikleri, kalorifik değer ve hidrojen/oksijen oranı açısından değerlendirildiğinde, en iyi sonuç maksimum sıvı ürün verimine ulaşılan sıcaklık olan 500 °C civarında elde edilir. 400 ile 550 °C sıcaklık aralığında biyokütle pirolizinden elde edilen su miktarı toplam sıvı ürün miktarının %30 ile %35'i kadardır ve ikincil kriting tepkimeleri oluşacak suyun miktarını arttırır. Su miktarındaki artış ise piroliz sıvı ürününün ısı değeri azalmasına neden olur. Ayrıca 450 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda oluşan gaz ürünlerin ısı değeri, gaz karışımındaki CO ve CH₄ 'ün miktarının CO₂'ye oranla daha fazla olmasından dolayı artmaktadır [96, 97].

4.2.2. Isıtma hızı

Isıtma hızı, birincil uçucuların hızlı bir şekilde yüksek sıcaklıklara gelmesine ve soğutulmasına neden olduğundan dolayı ikincil tepkimelerin oluşumunu en aza indirir. Bu nedenle ısıtma hızının düşük olması durumunda sıvı ürün verimi azalır ve sıvı ürün özellikleri kötüleşir. Yavaş ısıtma hızları uygulandığında ise daha yüksek katı ürün verimi elde edilir [98].

Pirolizin yavaş veya hızlı olduğuna; varılacak son piroliz sıcaklığına karakteristik tepkime süresinden daha çabuk veya daha az bir sürede varılıp, varılmayacağına göre karar verilmektedir. Herhangi bir tepkimenin karakteristik tepkime süresi (t_R), karakteristik ısıtma süresi (t_H) ile karşılaştırıldığında, karakteristik ısıtma süresinin daha büyük olması durumunda ($t_H > t_R$) gerçekleşen tepkimenin yavaş olduğu söylenebilir. Tam tersi durumda ise ($t_H < t_R$) gerçekleşen tepkimenin hızlı olduğu belirtilir. Ayrıca pirolizde ısıtma hızlarına göre piroliz çeşitlerinin sınıflandırılması yapılır. Bu sınıflandırmaya göre piroliz çeşitleri; yavaş piroliz, hızlı piroliz ve flash piroliz olarak üçe ayrılır [99].

4.2.3. Alıkonma süresi

Piroliz esnasında oluşan uçucuların alıkonma süresi, reaktöre gönderilen gaz akış hızına bağlıdır. Çünkü akış hızı oluşan birincil buharlar ile katının temas etme süresini etkileyerek ikincil tepkimeleri etkiler. Çok uzun alıkonma süreleri uygulandığında, birincil piroliz buharları, kriting ile gazlara ve polimerizasyon ile katı ürüne dönüşür. Bu nedenle elde edilen sıvı ürün verimi azalır [96].

4.2.4. Basınç

Pirolizin gerçekleştiği reaktör içinde basıncın arttırılması, oluşan uçucuların daha az özgül hacime sahip olmalarına ve piroliz esnasında daha yüksek partikül içi alıkonma sürelerine neden olur. Bu nedenle pirolitik bozunma basınç ile artar. Uçucuların kısmi basıncı (yani konsantrasyonu) basıncın arttırılması durumunda artacağından için pirolitik bozunma hızı da basınç arttıkça ile yükselir. Ayrıca, basıncın arttırılması, katı ürün veriminin ve katı ürünlerin karbon oranlarının artmasına da neden olur. Piroliz esnasında daha düşük

basınçların uygulanması durumunda ise katran ve hafif yağların verimleri daha yüksek olmaktadır [96, 99].

4.2.5. Hammaddenin parçacık boyutu, şekli ve yönelimi

Hammaddenin parçacık boyutu, şekli ve yönelimi piroliz işlemi esnasındaki ısı ve kütle transferine etki eden önemli parametrelerdendir. Bu nedenle piroliz öncesinde hammaddeye uygulanan öğütme ve eleme gibi ön işlemlerle parçacık boyutu homojen hale getirilebilir. Parçacık boyutunun büyük olması durumunda ısı gradyanları ve uçucuların alıkonma süreleri daha yüksek olacağı için ikincil tepkimelerin oluşması için daha fazla süre oluşur. 527 °C sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda, parçacık boyutunun arttırılması, oluşacak ikincil tepkimeler nedeniyle sıvı ürün veriminin azalmasına ve gaz ürün veriminin artmasına neden olur. Ayrıca, küçük parçacık boyutlarındaki hammaddelere yavaş ısıtma hızları uygulanarak gerçekleştirilen piroliz işlemlerinde, hammaddenin içerdiği nem, temel piroliz tepkimelerinin başlamasından önce uzaklaşır. Böylece, küçük parçacık boyutlarında hammadde kullanıldığında, hammaddenin nem miktarı, temel piroliz reaksiyonlarını etkilemez. Fakat, büyük parçaların pirolizi söz konusu olduğunda yüzeyde bulunan nem ilk etapta uzaklaşmasına rağmen iç bölgelerde kalan nem piroliz tepkimeleri ile birlikte uzaklaşarak katı yüzeyinde kırılmalara yol açabilmektedir [93,96].

Parçacık şeklinin pirolize etkisini inceleyen bir çalışma ise Park ve ark. (2010) tarafından yapılmıştır. Küresel parçacıkların, düz ve silindirik parçacıklar ile piroliz davranışı karşılaştırıldığında küresel olanların daha az katı ürün verimi ve dönüşüm süresine sahip olduğunu belirlemişlerdir. Diğer yandan Lu ve ark. (2010) küresel parçacıkların en az yüzey/hacim oranına sahip olmasından dolayı diğer parçacık şekillerine göre daha az ısı ve kütle transferine ve daha fazla dönüşüm oranına neden olduğunu saptamışlardır. Ayrıca, hammaddenin parçacık çapının küçük (< 0.2 mm) olması durumunda tepkime hızının daha baskın olarak gerçekleşmesinden dolayı farklı parçacık şekillerinin piroliz dönüşümüne önemli etkisi olmayacağı tespit edilmiştir [7, 100,101].

Parçacıkların yönelimi pirolizi etkileyen ve hammaddenin özelliklere bağlı olan bir başka değişkendir. Biyokütle gibi pirolizlenecek hammaddelerinin anizotropik yapıda

olması, parçacıkların farklı doğrultularda geçirgenlik ve ısı iletkenlik gibi özelliklerinin farklı olmasına etki eder ve bu da oluşan tepkimeleri ve ürün verimlerini etkileyebilir [96].

4.2.6. Piroliz ortamı

Pirolizin gerçekleştiği ortam, ürün dağılımı ve yapısını etkileyen bir değişkendir. Piroliz, N₂ ve He gibi inert gazlar kullanılarak gerçekleştirilebileceği gibi hidrojen ve su buharının olduğu ortamlarda da yapılabilmektedir. Sürükleyici gaz, piroliz sırasında meydana gelen piroliz buharlarını, hızlı bir şekilde ısı parçalanma, polimerleşme ve yoğunlaşma gibi ikincil reaksiyonlara girmeden uzaklaştırmakta ve sıvı ürün veriminde artış sağlamaktadır [99].

Pirolizin hidrojen atmosferinde yapılması (hidropiroliz) durumunda; hidrojen, birincil uçucularla ve bozunan organik maddeyle katı üründen daha hızla reaksiyona girerek, uçucu madde miktarını arttırmakta ve ortamdaki serbest radikalleri kararlı hale getirerek, ikincil reaksiyonların oluşumunu engellemektedir. Su buharı ortamında yapılan pirolizde ise; su buharının hidrojen bağlarını kırarak, polimerleşmeyi engellediği bilinmektedir. Böylece, su buharı ortamında yapılan pirolizde uçucu maddelerin desorpsiyonunu hızlandırarak, sıvı ürün miktarında artış sağlanır. Verim artışının yanı sıra, su buharı ortamında yapılan piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürün dağılımı, polar yapıdan alifatik ve daha az nötral aromatik yapıya kaymaktadır [99].

4.2.7. Reaktör tipi ve geometrisi

Piroliz işlemlerinde farklı tür ve boyutlarda reaktör kullanılabilmektedir. Fakat, reaktör seçiminde göz önünde bulundurulması gereken en önemli parametre, bozunma esnasında hammaddeye doğru gerçekleşecek ısı transferini sağlayacak uygun ortamın tasarımıdır. Bazı durumlarda, hammaddenin doğrudan sıcak yüzey ile teması sağlanabilir. Bu durumda taşıyıcı gaz gerekli değildir, ama reaktörden hammaddeye ısı transferi esnasında çok fazla ısı kayıpları olabileceğinden bu tarz reaktörler çalıştırılırken, işletmede sorunlar gerçekleşebilir [96].

Vakum ortamında gerçekleştirilecek piroliz işlemlerinde, ısı doğrudan hammaddeye transfer edilir. Bu işlemde, düşük alıkonma süreleri ve daha yüksek parçacık boyutları

kullanılır. Fakat, vakum ortamında yapılan pirolizde ısı ve kütle transfer hızları daha düşük olacağı için daha büyük boyutta ekipmanların tasarlanması gerekir [96].

Sirküle edilen akışkan yataklı reaktörler kullanılarak ısı kaynağı olarak akışkanlaştırılmış bir ortamdan yararlanılır. Böylece ısı transferinde iletim ve taşınım mekanizmaları beraberce gerçekleşir. Fakat, akışkanlaştırılmış sistemler kullanılırken, yüksek sıvı verimlerinin elde edilebilmesi için düşük parçacık boyutlarında hammaddelerin kullanılması gerekmektedir. Ayrıca, akışkan yatakta piroliz işleminin, eşit olmayan parçacık alıkonma sürelerine neden olması, katı maddenin ve kısmen tepkimeye girmeyen hammaddenin geri dönüşümünün gerekmesi, piroliz sıvı ürününü katı üründen ayırmak için fazladan işlem gerektirmesi, kül oluşumu ve sıvı ürün kayıpları gibi bazı olumsuz yönleri vardır. Kabarcıklı akışkan yataklı reaktörlerde ise hammaddeye ısı transferi sirküle edilen akışkan reaktördeki benzer bir şekilde gerçekleştirilir. Bu reaktörlerin kullanılmasıyla, piroliz sıvısının kalitesinin artırılması ve istenilen bileşiklerin miktarının sıvı ürün içindeki miktarının artırılması mümkündür [96].

4.2.8. Katalizör kullanımı

İşletme koşullarına bağlı olarak, katalitik pirolizde kullanılan katalizörler, kraking tepkimelerine neden olarak, piroliz ürünlerinin iyileştirilmesinde kullanılabilirler. Katalizör kullanımı ile, birincil piroliz buharları katalizörler üzerinde parçalanarak, sıvı ve gaz ürünlere dönüşür. Özellikle zeolit esaslı katalizörlerin kullanımı ile piroliz sıvı ürünlerinin içerdiği oksijenli bileşiklerin miktarı azaltılabilmekte ve sıvı ürünün kalorifik değeri arttırılabilmektedir [96].

Piroliz işleminde farklı katalizörler kullanılarak, piroliz mekanizması aşağıdaki gibi dört farklı biçimde değiştirilebilir:

1. Bileşenlerin bozunma sıcaklıkları uygun katalizör kullanımı ile düşürülebilir.
2. Katalizörler tepkimenin mekanizmasına etki edebilir. Ayrıca, katalizör kullanımı ile sıvı ürünün stabilizasyonu için gerekli olan hammaddenin polimerizasyonunu azaltılabılır.
3. Katalizör kullanımı ile dekarboksilasyon, dekarbonizasyon ve dehidrasyon tepkimeleri ile daha fazla CO, CO₂ ve H₂O açığa çıkabilir.

4. Asidik katalizörlerin kullanımı ile gerçekleşebilecek dehidrasyon tepkimeleri sonucunda kok oluşumu artabilir [96].

4.3. Piroliz Yöntemleri

Piroliz işleminde, uygulanan yönteme göre ürün verimi ve bileşimi oldukça değişmektedir. Bu amaçla hedeflenen ürüne yönelik işletme koşulları ayarlanmalıdır. Piroliz, uygulanan ısıtma hızına göre yavaş, hızlı ve flash piroliz olmak üzere 3'e ayrılır.

Yavaş pirolizde ısıtma hızları 0.1 ile 1 °C/s arasında tutularak, sıvı ve gaz üründen daha fazla katı ürün elde edilmesi amaçlanır. Buhar alıkonma süreleri ise 5 ile 30 dk arasındadır. Yavaş pirolizde, uygulanan piroliz sıcaklığı ise genellikle 300 ile 700 °C aralığındadır. Yavaş ısıtma hızları ve yüksek alıkonma süreleri sayesinde oluşan buharlar, ikincil tepkimelerin tamamlanabilmesi için yeterli koşulları sağlar. Sonuç olarak, yavaş piroliz uygulanarak katı ürün verimi önemli ölçüde artırılır [98,102].

Hızlı pirolizde 10 °C/s ile 200 °C/s arasında değişebilen ısıtma hızları uygulanarak sıvı ürün verimi artırılır. Hızlı pirolizde % 60 ile %75 arasında sıvı ürün elde edilirken, katı ürün ve gaz ürün verimleri sırasıyla %15-25 ve %10-20 arasındadır. Hızlı pirolizdeki amaç, termal kraking tepkimelerinin olabileceği sıcaklığa hammaddenin hızlı bir şekilde ısıtılarak getirilmesi ve katı ürün oluşumunu sağlayan tepkimelerin süresini en aza indirilmesidir. Hızlı piroliz saniyelerle ölçülen çok kısa sürelerde gerçekleştiği için kinetik, ısı transferi ve kütle transferi ile faz geçişi, ürün dağılımlarına önemli ölçüde etki eder. Hızlı pirolizde uygulanan piroliz sıcaklığı ise 600 ile 1000 °C arasındadır [98,102].

Flash piroliz ise hızlı pirolizin geliştirilmiş bir şekli olup, bu işlemde 1000 °C/s'lere ulaşan çok yüksek ısıtma hızları ve 800 ile 1000 °C arasındaki sıcaklıklar kullanılır. Bu koşullarda yüksek sıvı ürün verimleri elde etmek için, yavaş ve hızlı pirolizde kullanılan hammaddenin parçacık boyutundan daha küçük parçacık boyutları kullanılır. Flash pirolizin endüstriyel ölçekte kullanılabilirliğini zorlaştıran en büyük sorun ise giren hammaddenin çok kısa sürelerde ve yüksek ısıtma hızlarında reaktör içinde tutabilmektir. Ayrıca elde edilen katranın kararlılığı, katı ürün miktarı ve kül oranı ile çok fazla etkilenir. Katranın içinde bulunabilecek katı ürün, sıvı ürünün polimerizasyonunu katalizleyeyip, viskozitesinin artmasına neden olabilir [98,102].

Piroliz çeşitlerinin sınıflandırılmasında genellikle ısıtma hızı kullanılmasına rağmen, ortam basıncı ve ortamda bulunan gazın çeşidine göre de vakum pirolizi, su buharı pirolizi ve hidropiroliz gibi çeşitli sınıflandırmalar da yapılmaktadır.

4.4. Birlikte Piroliz

Piroliz işlemine tabi tutulabilen maddeler, belirli oranlarda birbirleri ile karıştırılarak da piroliz işlemi yapılabilmektedir. Bu şekilde farklı hammadde kaynaklarının birleştirilerek piroliz yapılmasına birlikte piroliz (eş piroliz, ortak piroliz veya ko-piroliz) denilmektedir. Birlikte piroliz işlemlerinde farklı hammadde kaynaklarının değerlendirilerek, piroliz ürünlerin arasındaki etkileşimler ile hedeflenen ürün veriminin yükseltilmesi sağlanabilir.

Birlikte piroliz işlemlerinde kullanılan hammaddelerin birbirleri üzerindeki etkisi sinerjik etki olarak tanımlanmaktadır. Sinerjik etki yaygın kullanımda, iki farklı bileşenin bir süreç üzerindeki etkisinin, bileşenlerin tek başlarına yaptıkları toplam etkiden fazla olması anlamını taşımaktadır. Birlikte piroliz işleminde sinerjik etki ise kullanılan farklı hammaddelerin ürün bileşimi ve ürün veriminin, bu maddelerin yalnız başına kullanıldıkları zaman elde edilenden farklı olması demektir. Bir birlikte piroliz işleminde sinerjik etki sadece ürün verimi ya da ürün bileşimi üzerinde görülebileceği gibi her ikisi üzerinde de görülebilmektedir. Piroliz koşullarına ve karıştırılan hammaddelerin türü ve karışım oranları, birlikte piroliz işlemindeki sinerjik etkinin derecesini belirleyen önemli faktörlerdir. Birlikte piroliz işleminde negatif veya pozitif sinerjik etkiden söz etmek mümkündür [103-105].

Birlikte pirolizde sinerjik etkinin olmadığı veya göz ardı edilebilecek kadar az olması durumu olsa bile, iki farklı kaynağın aynı anda değerlendirilebilmesine olanak sağlamasından dolayı birlikte piroliz son derece avantajlı bir yöntem olarak bilinmektedir. Bu kapsamda biyokütle, kömür, bitümlü şist, endüstriyel ve tarımsal atıklar, plastikler gibi hammaddelerin, farklı karışım oranları ve kombinasyonları ile birlikte pirolizde kullanılabilmesi mümkündür [103-105]. Ayrıca, ayrı iki farklı hammadde kullanılarak yapılan piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin sonradan karıştırılarak ürün özelliklerinin iyileştirilmesinin amaçlandığı durumlarda, çoğu zaman homojen bir karışım elde edilemez. Örneğin biyokütle pirolizinden elde edilen katran ile atık lastiklerin pirolizinden elde edilen katran karıştırıldığında, biyokütleden elde edilen ürünün polar yapıda olmasından dolayı faz

ayırımının gözlemlenir ve kararsız bir bileşik elde edilir. Fakat birlikte piroliz esnasında üretilen sıvı ürünlerde faz ayırımı gözlenmeden, ürün kalitesinin geliştirilmesi mümkündür. Bunun nedeni, iki hammadde arasında piroliz esnasında gerçekleşen radikalik etkileşimlerdir [106].

Biyokütle kaynakları ile atık polimerlerin birlikte pirolizinde ise hem enerji geri kazanımı hem de çevre kirliliğini azaltmak mümkündür. Biyokütle ve polimerlerin birlikte pirolizi esnasında tepkime ortamında bulunan katı ürün, piroliz ortamına radikal vermektedir. Bu nedenle, polimerlerin ısı olarak parçalanmasından kaynaklanan poliolefin fragmanları doyurarak, hafif sıvı ürünlerin verimini yükseltebilir. Örneğin, polietilen ve polipropilen gibi poliolefinik polimerler, yaklaşık olarak %14 oranında hidrojen içermekte olup, biyokütle ile birlikte pirolize tabi tutulduklarında ortamda hidrojen verici gibi davranmaktadırlar. Bu yüzden, biyokütle-polimer pirolizinde biyokütlenin tek başına pirolizine oranla genel olarak daha yüksek sıvı ürün ile daha düşük katı ve gaz ürün oluşumu gözlemlenir. Burada elde edilen sıvı ürünlerin bileşimi de pirolizi yapılan polimerin ve biyokütlenin çeşidine bağlı olup; karışım içindeki bağlı oranları ile ilişkilidir [107].

4.5. Piroliz Kinetiği

Piroliz işlemi, kinetik açıdan katı hal heterojen tepkime kinetiği sınıfında incelenmektedir. Pirolizi yapılan katı malzemeler, sıcaklık etkisiyle bozunurken üç farklı faz içeren ürünlere dönüşmekte ve bu işlemler sırasında da eş zamanlı birçok paralel ve seri tepkimeler gerçekleşmektedir. Bu nedenle biyokütle ve plastikler gibi karmaşık yapıdaki bileşenlerin piroliz kinetiğinin aydınlatılması son derece zordur. Ancak bazı matematiksel varsayımlar sonucunda yapılan modellemeler ile kinetik analiz yapılabilmekte ve kinetik parametreler yaklaşık olarak hesaplanabilmektedir.

4.5.1. Piroliz kinetiğini belirlemek amacıyla kullanılan yöntemler

Piroliz kinetiğini belirlemek amacıyla uygulanan kinetik yöntemler, yürütülen deneylerde sıcaklığının değişip değişmemesine göre, izotermal ve dinamik yöntemler olarak iki şekilde sınıflandırılır. İzotermal yöntemde sabit bir sıcaklıkta tepkimelerin gerçekleşmesi sağlanırken dinamik yöntemde sabit bir veya birden fazla ısıtma hızı kullanılarak örneklerin

sıcaklık artışı ile gösterdiği değişimler izlenir. İzotermal yöntemler zamana bağlı veriler ile daha kolay bir hesaplama yapılmasına olanak sağlarken, dinamik yöntemde sıcaklık ve zamanın madde miktarına etkileri birlikte incelenir.

İzotermal yöntemlerde, incelenen örnek hızlı bir şekilde belli bir sıcaklığa getirilir ve meydana gelen değişim, zamanın fonksiyonu olarak kaydedilir. İzotermal yöntemlerde bozunma ile gerçekleşebilecek sıcaklık değişimleri, kinetik ölçümlerde hata ve belirsizliklere neden olabilir [108]. ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry- Uluslararası Termal Analiz ve Kalorimetri Konfederasyonu) tarafından izotermal şekilde yürütülen kinetik deneylerin en büyük olumsuz yönünün, bu yöntemlerin geçerli olduğu sıcaklık aralıklarının son derece sınırlı olmasından kaynaklandığı söylenmiştir. Ayrıca izotermal yöntemlerde düşük sıcaklıklarda, belli bir zaman aralığında dönüşüm tamamlanamazken, yüksek sıcaklıklarda ise izotermal bölgeye ulaşılmadan örneğin önemli bir miktarının tepkimeye girdiği vurgulanmıştır. Kısacası $t=0$ anında çok hızlı gerçekleşen tepkimelerin kinetik analizinin izotermal yöntemler ile yapılması çok zordur. Deneysel olarak da izotermal yöntemler çok pratik yöntemler olmayıp, hatalara yol açabilmektedir [109].

Dinamik yöntemlerde ise termal analiz cihazlarında belli bir ısıtma programı uygulanan örnekler kütlesini zamanla kaydederler. Dinamik yöntemler, izotermal yöntemlere göre birçok bakımdan avantajlıdır ve aşağıda belirtilen nedenlerden dolayı kinetik analizde tercih edilir:

1. Dinamik yöntemler kullanması için yapılacak deneylerin yapılması ve sonuçlarının yorumlanması izotermal yöntemle göre daha kolaydır,
2. Dinamik yöntemlerde incelenecek tepkimeler daha geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleştirilebilir,
3. Dinamik yöntemleri kullanarak tek bir deney ile birden fazla tepkimenin meydana geldiği aşamaları tespit etmek mümkündür,
4. Dinamik yöntem ile yapılan deneyler sonucunda elde edilen verilere birçok yöntem uygulanabilir [110].

Ayrıca doğruluğu henüz tam olarak kesinleşmemesine rağmen, bir dinamik deney sonucunda elde edilen eğriler yardımı ile izotermal hız parametrelerinin de tahmin edilmesi de mümkün görülmektedir [110].

4.5.2. Piroliz kinetini belirlemek amacıyla kullanılan veri analiz yöntemleri

Piroliz kinetiğinde deneysel olarak elde edilen verileri analiz ederken modelistik yöntemler veya modelden bağımsız yöntemler kullanılmaktadır. Kinetik analizin model içermesi ise analizden önce bir seri tepkimenin varsayımının yapılarak, hız ifadelerinin türetilmesi ve elde edilen sonuçların, gerçekte elde edilen veriler ile karşılaştırılması şeklinde olmaktadır. Fakat bu yöntemde tepkime mekanizmasının baştan tahmin edilmesinin gerekliliği karmaşık tepkimeler için çok zordur. Ayrıca modelistik yöntemler ile yapılan birçok çalışmanın kendi arasında tutarsız sonuçlar vermesi de mümkündür. Modelistik yöntemlerin doğruluğu, önerilen tepkime mekanizmasının kesin olmadığı durumlarda şüphe yaratmaktadır. Bu nedenle model içermeyen yaklaşımlara yapılan kinetik analizlerle, karmaşalar ortadan kaldırılarak çoğu zaman modelistik yöntemlere göre daha tutarlı sonuçlar elde edilir.

Kinetik hesaplamalardaki yöntemler genel hız denkleminin çözülme şekline göre diferansiyel, integral veya yaklaşım yöntemleri olarak da sınıflandırılabilir. İntegral yöntemler, tek bir izotermal olmayan TGA eğrisinin, çok sayıda birbiriyle izotermal eğrilerin bileşimine eşdeğer olduğu varsayımı ile yapılır. Fakat integral yöntemlerde kullanılan bu varsayım aslında doğru değildir. Ayrıca tek bir integral TGA eğrisi ile kinetik parametrelerin bulunması da yanlış sonuçlara yol açabilmektedir. Fakat farklı varsayımlar ile yapılarak türetilen birçok integral, diferansiyel ve yaklaşım yöntemleri kinetik analizde yaklaşık olarak kinetik parametrelerin hesaplanması amacıyla sıklıkla kullanılmaktadır.

4.5.2.1. Modelistik yöntemler

Literatürde biyokütle pirolizi hakkında birçok kinetik modelleme vardır. Bu modellerde pirolizi yapılan hammaddenin bileşiminin etkisi ile birlikte ikincil tepkimelerin varlığı gibi etmenler model oluşturmada kullanılmaktadır.

Biyokütle pirolizini elde etmek için kullanılan modeller üç ana başlıkta toplanabilir:

- Tek aşamalı modeller
- Çok aşamalı modeller
- Yarı-global (semi-global) modeller

Bu modellerde tepkimelerin eşzamanlı (birbiriyle yarışan ve bağımsız yollardan oluşan), ardışık (seri halinde) veya bu ikisinin bir arada yürüdüğü varsayımı yapılır [111].

Tek aşamalı modellerde pirolizin bir aşamada gerçekleşen birinci dereceden bir tepkime olduğu düşünülür. Çok aşamalı modellerde ise piroliz ürünlerinin birbirleri ile olan etkileşimleri düşünülerek bir modelleme yapılır. Yarı-global modelde ise pirolizin iki aşamada gerçekleşen bir tepkime şeklinde yürüdüğü ve birincil ve ikincil tepkimeler sonucunda piroliz ürünlerinin oluştuğu düşünülür.

4.5.2.2. Modelden bağımsız yöntemler

Modelden bağımsız yöntemlerde herhangi bir tepkime mekanizması önerilmeksizin kinetik analiz yapılabilmekte ve kinetik parametreler hesaplanabilmektedir. Bu yöntemlerin temelinde, dönüşüm oranı ile aktivasyon enerjisi arasında bir bağlantı kurulur. Yani, tepkime hızının belli bir dönüşüm oranında sadece sıcaklığın bir fonksiyonu olduğu varsayımı yapılır. Modelden bağımsız yöntemler biyokütle ve polimerik malzemelerin pirolizi gibi karmaşık tepkime mekanizmaları ile ifade edilen tepkimelerin kinetik analizi için son derece kullanışlıdır.

Modelden bağımsız yöntemler ile eş-dönüşüm yöntemleri çoğunlukla birbirlerinin yerine kullanılmasına rağmen, tüm modelden bağımsız yöntemlerin aynı zamanda eş-dönüşümlü olmadığı bilinmektedir [111].

Eş-dönüşüm modelleri, gerçekleşen tepkimeler esnasında aktivasyon enerjisinin belli bir dönüşüm aralığı boyunca sabit kaldığı varsayımına dayanır. Yani, eş-dönüşüm modellerinde, aktivasyon enerjisi sabit değildir ama belli bir dönüşüm derecesinde (α) aktivasyon enerjisinin sabit olduğu kabul edilir. Böylece tepkime hızının sıcaklığa bağlı fonksiyonu belirlenir. Eş dönüşüm yöntemlerinin türetilmesi aşağıda belirtilen ve tek aşamalı bir tepkimeyi ifade eden kinetik denklemin ifadesi ile başlamaktadır:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (4.1)$$

Burada α olarak gösterilen bağıl kütle kaybıdır (veya dönüşüm kesri, dönüşüm derecesidir) ve $f(\alpha)$ fonksiyonunun, α ve hız sabiti k ile ilişkili olduğu bilinmektedir. Burada $d\alpha/dt$ tepkimenin dönüşüm hızı, $k(T)$ ise T sıcaklığındaki hız sabiti ve $f(\alpha)$ tepkime modelini ifade etmektedir. Ayrıca Arrhenius eşitliği de kullanılarak denklem (4.1) aşağıdaki gibi de ifade edilebilmektedir:

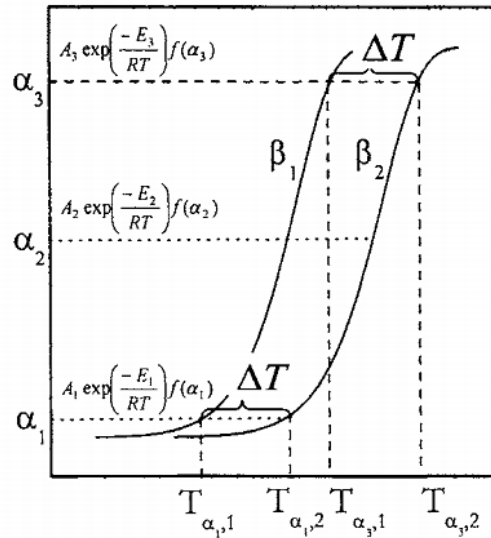
$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4.2)$$

Eş dönüşüm yönteminde tepkime hızı sabit bir dönüşüm derecesinde sadece sıcaklığın fonksiyonu olduğundan,

$$\left[\frac{d \ln(d\alpha / dt)}{dT^{-1}} \right]_{\alpha} = - \frac{E_a}{R} \quad (4.3)$$

eşitliği yazılır.

Eş dönüşüm yöntemlerinde, tek aşamada gerçekleşen tek tepkime varsayımı yapıldığından dolayı, bu varsayımın sadece belli bir sıcaklık aralığında ve belli bir dönüşüm derecesinde geçerliliği vardır (Şekil 4.1) [112]. Bu nedenle, çok dar olan bu aralığın belli yöntemlerle tüm işlemin kinetiğini ifade edebilecek bir hale getirilmesinde belli matematiksel yaklaşımlar kullanılır.



Şekil 4.1. Eş dönüşüm yöntemlerinde E_a 'nın her bir değerinin dar bir sıcaklık aralığında geçerliliğinin şematik gösterimi [112].

4.5.3. Çalışmada piroliz kinetiğini belirlemek amacıyla kullanılan kinetik yöntemler

Piroliz kinetiğini belirlemek amacı ile kullanılan tüm yöntemler temelde Arrhenius ifadesine dayanmaktadır. Bir reaktantın ısıtılması sonucunda tüketilme oranı, Eşitlik (4.1)'de belirtildiği gibi sıcaklık (T) ve dönüşüm derecesine (α) bağlıdır. Dönüşüm derecesi ise örneğin belli bir zamandaki ağırlığı (m_t), ilk ağırlığı (m_o) ve son ağırlığı (m_f) kullanılarak şu şekilde hesaplanabilmektedir:

$$\alpha = \frac{m_o - m_t}{m_o - m_f} \quad (4.4)$$

Tepkime hız sabiti, Arrhenius denkleminde [A: ön eksponansiyel faktör (1/dk), E: aktivasyon enerjisi (J/mol) ve R: gaz sabiti (R = 8.314 J/mol K) olmak üzere] şu şekilde yazılır:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.5)$$

Dinamik olarak sabit ısıtma hızında (β ; °C/dk) gerçekleştirilen deneylerde sıcaklık zamanla doğrusal olarak değişir:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (4.6)$$

(4.5) ve (4.6) denklemlerin birleştirilmesi ile,

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4.7)$$

denklemin elde edilir. Belirtilen denklemin farklı düzenlemeleri ile diferansiyeli alınarak hesaplamalar yapılabileceği gibi, bir başka seçenek olarak her iki tarafın integrali alınarak da kinetik hesaplamalar gerçekleştirilebilir. Bu şekilde yapılan kinetik analize integral yöntemler denilir. Eşitliğin düzenlenip, iki tarafının da integralinin alınması ile

$$\int_0^1 \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (4.8)$$

denklemin elde edilir. Burada E_a/RT yerine x değişkeni koyulup, integral limitleri değiştirilirse aşağıdaki eşitlik türetilir,

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{\beta R} \int_x^\infty \frac{\exp(-x)}{x^2} dx \quad (4.9)$$

Denklemdaki $g(\alpha)$, tepkime modelinin integral formu olarak tanımlanır.

$$g(\alpha) = \int_0^1 \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad (4.10)$$

(4.10) denklemini yeniden düzenlenirse,

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{\beta R} p(x) \quad (4.11)$$

eşitliği elde edilir. Buradaki $p(x)$ ise eksponansiyel integral veya sıcaklık integrali olarak adlandırılır ve aşağıdaki şekilde gösterilir:

$$p(x) = \int_x^\infty \frac{\exp(-x)}{x^2} dx \quad (4.12)$$

Sıcaklık integrali, $p(x)$ 'in, analitik olarak çözümü yoktur. Ancak, bazı matematiksel yaklaşımlar kullanılarak bu integralin çözümüne yaklaşılr. Birçok kinetik hesaplama bu integral yöntemlere dayanır ve bu nedenle sıcaklık integralinin çözülmesini gerektirir. Katı hal kinetiğinde kullanılan en yaygın tepkime mekanizmaları Tablo 4.2'de belirtilmiştir.

Modelden bağımsız, eş dönüşümlü yöntemlerde $f(\alpha)$ varsayımı yapılmaksızın, yani herhangi bir tepkime modeli belirlemeksizin kinetik parametrelerin hesaplanması mümkündür. Böyle yöntemlerde, farklı ısıtma hızlarında bir seri deneyler yapılarak, sıcaklık integrali farklı yaklaşımlar kullanılarak çözümlenir. Böylece farklı dönüşüm oranlarında model varsayımı yapılmaksızın aktivasyon enerjisi hesaplanabilir.

Sunulan tez çalışmasında piroliz kinetiğini belirlemek ve sonuçları karşılaştırmak amacıyla farklı modele bağlı ve modelden bağımsız kinetik yöntemler kullanılmıştır. Kullanılan bu yöntemlerin doğrusal denklemleri Tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Katı hal kinetiğinde kullanılan en yaygın tepkime mekanizmaları [111].

Tepkime modeli	$f(\alpha) = (1/k) (d\alpha/dt)$	$g(\alpha) = kt$
Tepkime derecesi		
Sıfırıncı derece	$(1-\alpha)^n$	A
Birinci derece	$(1-\alpha)^n$	$-\ln(1-\alpha)$
n. derece	$(1-\alpha)^n$	$(n-1)^{-1} (1-\alpha)^{(1-n)}$
Çekirdeklenme		
Üssel yasa	$n(\alpha)^{(1-1/n)} ; n=2/3, 1, 2, 3, 4$	$\alpha^n ; n=3/2, 1, 1/2, 1/3, 1, 4$
Ekponansiyel yasa	$\ln \alpha$	α
Avrami-Erofeev (AE)	$n(1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{(1-1/n)} ; n=1, 2, 3, 4$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n} ; n=1, 2, 3, 4$
Prout-Tompkins	$\alpha (1-\alpha)$	$\ln[\alpha (1-\alpha)^{-1}] + C^a$
Difüzyon		
1-Boyutlu	$1/2\alpha$	α^2
2-Boyutlu	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha) \ln(1-\alpha) + \alpha$
3-Boyutlu (Jander)	$3/2 (1-\alpha)^{2/3} [1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
3-Boyutlu (Ginstling-Broushstein)	$[3/2 (1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	$1-2/3 \alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
Daralan geometri		
Daralan alan	$(1-\alpha)^{(1-1/n)} ; n=2$	$1-(1-\alpha)^{1/n} ; n=2$
Daralan hacim	$(1-\alpha)^{(1-1/n)} ; n=3$	$1-(1-\alpha)^{1/n} ; n=2$

Tablo 4.3. Çalışmada kullanılan kinetik yöntemlere ait formüller

Kinetik Yöntem	Doğrusallaştırılmış Denklem	Kaynak
Friedman	$\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln A + \ln f(\alpha) - \frac{E_a}{RT}$	[113]
Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{RT}$	[114]
Flynn-Wall-Ozawa (FWO)	$\ln \beta = \ln \frac{AE_a}{Rg(\alpha)} - 5.331 - 1.052 \frac{E_a}{RT}$	[115]
Starink	$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.8}}\right) = C_s - 1.0037 \frac{E_a}{RT}$	[116, 117]

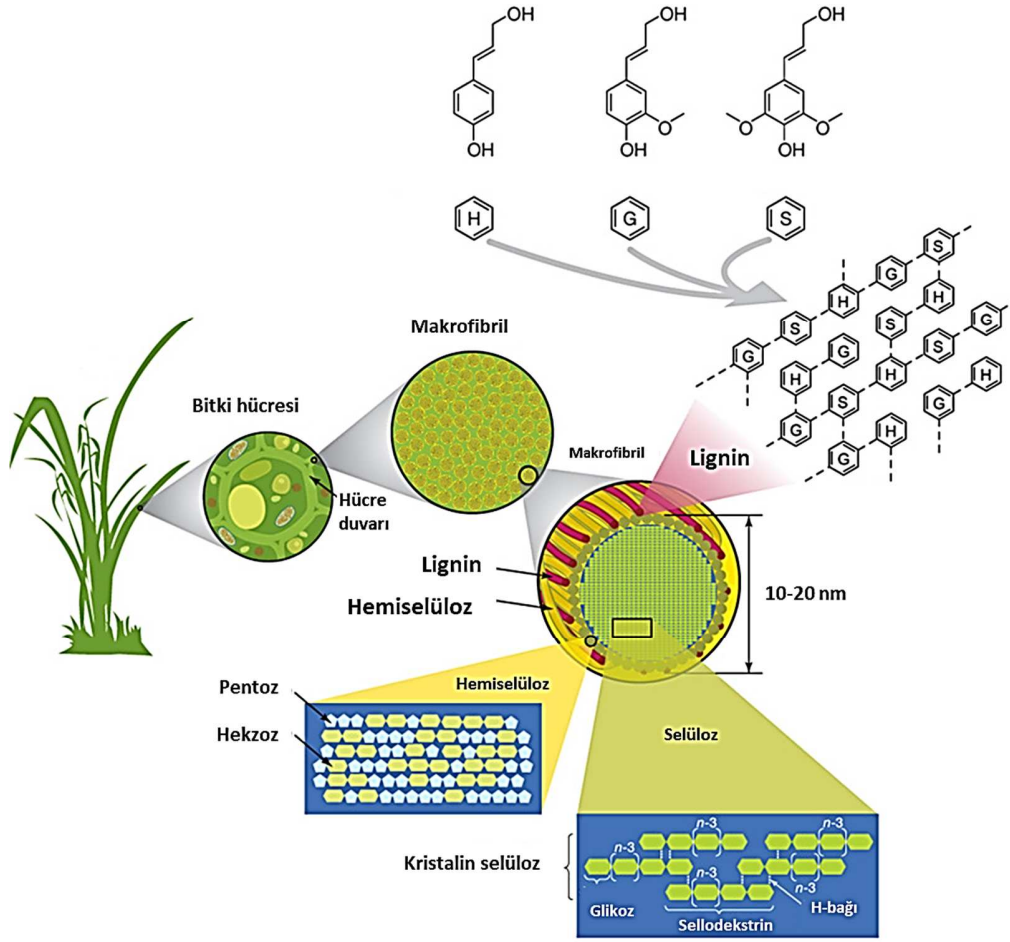
4. 6. Biyokütlenin Pirolizi

Yüksek molekül ağırlıklı karbonhidrat yapısındaki polimerler ve oligomerler ile lignin biyokütleyi oluşturan temel bileşenlerdir. Ayrıca, su, düşük molekül ağırlıklı organik ekstraktifler ve inorganikler de biyokütlerde ağırlıkça % 4-10 arasında değişen oranlarda bulunur. Kısaca biyokütleyi oluşturan bileşenler; selüloz (%40-50), hemiselüloz (%20-30), lignin (%20-25), organik ekstraktifler (%5-10) ve inorganik maddelerdir (%1-5) olarak sıralanabilir [118,119].

Biyokütle içeriğindeki nem üç farklı formda olabilir. Bunlar bağlı nem, serbest nem ve su buharıdır. Ekstraktifler ise biyokütlenin farklı çözücüler ile işleme tabi tutulması sonucunda yapıdan ayrılan bileşikler olup, biyokütlenin renk, koku, tat ve çürüme direnci gibi özelliklerini etki ederler [120].

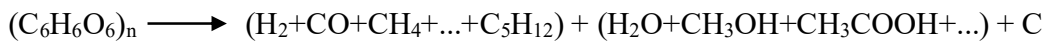
Biyokütle yapısında bulunan inorganik bileşikler ise organik bileşiklere oranla çok az miktardadır. İnorganik yapıda en çok bulunan elementler; Ca, K, Si, Mg, Al, S, Fe, P, Cl, Na, Mn ve Ti olarak sıralanabilir. Biyokütle külündeki inorganik elementler, fosfat, karbonat, silikat, klorür, sülfat, oksihidroksit, nitrit veya hidroksitler gibi moleküler halde bulunabilir [120].

Şekil 4.2’de bir biyokütlenin lignoselülozik yapısı verilmiştir. Şekilden görüleceği gibi biyokütlenin yapısında lignin ve hemiselüloz mikrofibrilleri, kristalin selüloz tarafından çevrelenmiş bir şekilde bulunur. Selüloz ağsı bir yapıda olan ve biyokütlerde mikrofibriller halinde olan bir biyopolimerdir. Hemiselüloz ise heterojen ve amorf bir yapıda olan dallanmış bir moleküldür. Hemiselüloz, her bir selüloz mikrofibrilinin yüzeyüne kovalent olmayan bağlarla sıkıca bağlanmış bir şekilde bulunur. Lignin ise büyük ve çapraz bağlı, amorf polimerik yapı olup, hemiseloz moleküllerine kovalent bağlarla bağlıdır [121-124].



Şekil 4.2. Biyokütlenin lignoselülozik yapısı [121]

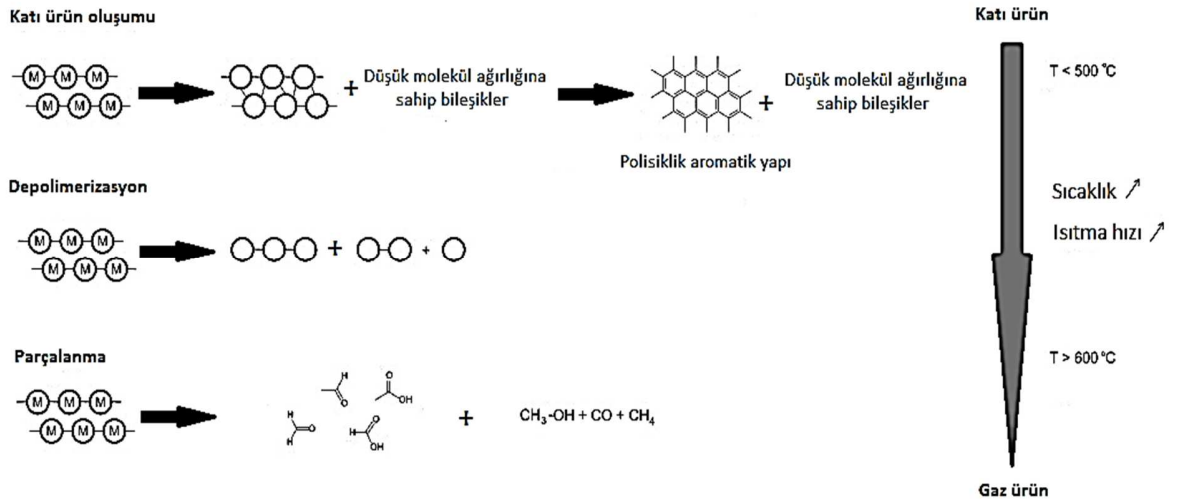
Biyokütlenin pirolizi esnasında lignoselülozik yapıyı oluşturan biyopolimerlerin arasındaki kimyasal bağların ayrılması sonucunda uçucu bileşikler oluşur ve geride kalan yapının yeniden düzenlenmesini sağlayan tepkimeler gerçekleşir. Bu tepkimeler, birincil tepkimeler olarak bilinir. Ardından oluşan kararsız yapıdaki uçucu bileşiklerin yeniden tepkimeye girmesi sonucunda ikincil tepkimeler gerçekleşir [125]. Biyokütlenin pirolizi aşağıda belirtilen formül ile kabaca ifade edilebilir:



Burada tepkimenin ürünlerindeki ilk terim piroliz gaz ürününü, ikinci terimi ise sıvı ürününü ifade ederken, son terim karbonca zengin katı ürünü belirtmektedir.

Biyokütlenin bozunması esnasında gerçekleşen birincil dönüşüm mekanizmalarının belirli ortak özellikleri vardır. Şekil 4.3’de görülebileceği gibi yapıdan ayrılan kimyasal bağların ayrışma biçimine göre birincil tepkimelerin 3 temel aşamayı içerdiği

belirtilmektedir. Bu aşamalar; katı ürün oluşumu, depolimerizasyon ve parçalanma tepkimeleri şeklindedir. Katı ürün oluşumu (charlaşma) tepkimeleri sonucunda biyokütle, aromatik polisiklik yapıya sahip katıya dönüşür. Bu aşama, molekül içi ve moleküler arası düzenlenme tepkimeleri sonucunda meydana gelir ve yüksek ağırlıklı yapıya sahip ve termal olarak kararlı katı ürün oluşur. Katı ürün oluşumu esnasında, benzen halkalarının meydana gelmesi ve bu halkalı yapıların birleşerek polisiklik bir aromatik halkaya dönüşümü gerçekleşir. Bu aşamada su ve yoğunlaşmayan düşük moleküler ağırlığa sahip bileşenler açığa çıkar. Depolimerizasyon ise polimer zincirini oluşturan monomerlerin arasındaki bağların kırılmasıdır. Her bir bağ kopmasının ardından, iki yeni zincir sonunda stabilizasyon tepkimeleri gerçekleşir. Depolimerizasyon sonucunda polimerik zincirin depolimerizasyon derecesi azalır. Depolimerizasyon sonucundan açığa çıkan ve ortam sıcaklığında yoğunlaşabilen moleküller ise genellikle piroliz sıvı ürünü içerisinde monomer, dimer veya trimerler olarak bulunur. Parçalanma tepkimeleri ise polimerik yapıdaki kovalent bağların ayrılması ve monomer birimlerin parçalanması şeklinde meydana gelir. Açığa çıkan bileşenler, düşük moleküler ağırlıklı gazlar ve küçük zincirli organik bileşiklerdir. [125].



Şekil 4.3. Biyokütle bileşenlerinin dönüşümü esnasında gerçekleşen birincil tepkime mekanizmaları (M: monomer) [125].

Birincil tepkimeler sonucu oluşan uçucu bileşikler tepkime sıcaklığında ve reaktör koşullarında kararsız ise; kraking veya rekondensasyon (rekombinasyon veya

rekondenzasyon) gibi ikincil tepkimelere girebilirler. Kramik tepkimeleri, düşük moleköl ağırlıklı uçucu bileşenlerin oluşumuna neden olduğu için çoğu zaman birincil parçalanma tepkimeleri sonucunda oluşan ürünlere benzer ürünler çıkmasına neden olur. Bu yüzden, düşük moleköl ağırlığa sahip bileşenlerin hangi tepkimeler sonucunda oluştuğunu tespit etmek mümkün değildir. Rekondenzasyon tepkimelerinde ise uçucu bileşenler birleşerek daha yüksek moleköl ağırlığına sahip ürünlere dönüşür. Oluşan bu ürünler bazen sıvı ürünün yapısına katılabilir. Rekombinasyon tepkimelerinin katı polimerik yapının gözenekleri içinde olması ile ikincil katı ürünler oluşabilir. Gaz fazında ise, PAH'ların bulunması rekombinasyon tepkimelerinin gerçekleştiğini göstermektedir. Biyokütle pirolizi esnasında gerçekleşen ikincil tepkimeler, katı ürün üzerinde veya reaktör içinde bulunabilecek katalizörler ile katalizlenebilir [125].

Düşük ısıtma hızlarında ($< 10\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$), moleküller arasındaki zayıf bağlar koptuğunda, daha kararlı bir matris oluşumu sağlanır ve uçucu bileşenlerin açığa çıkma miktarı azalır. Çok yüksek ısıtma hızlarında ($> 100\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$) ise çok fazla eşzamanlı bağ kırılımı gerçekleşir ve yapının yeniden düzenlenmesini içeren tepkimelerden önce, uçucu bileşenler meydana gelir. Depolimerizasyon tepkimeleri 250 ile $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında gerçekleşirken, parçalanma tepkimeleri bu sıcaklık aralığında çok yoğun olarak gözlemlenmez. Bu nedenle, biyokütle pirolizinde optimum sıvı ürün verimi 450 ile $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında elde edilir. Reaktör sıcaklığının $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklara yükseltilmesi sonucunda ise çok daha fazla parçalanma tepkimeleri gerçekleşerek gaz ürün veriminin artmasına sebep olur. İkincil kramik tepkimeleri ise $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşir. Sıcaklığın $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerine çıkarılması ile rekombinasyon tepkimeleri gerçekleşerek, PAH'ların oluşumuna neden olur. İkincil tepkimeler, oluşan uçucu bileşenlerin reaktör içindeki alıkonma sürelerinin yükselmesi durumunda artmaktadır [125].

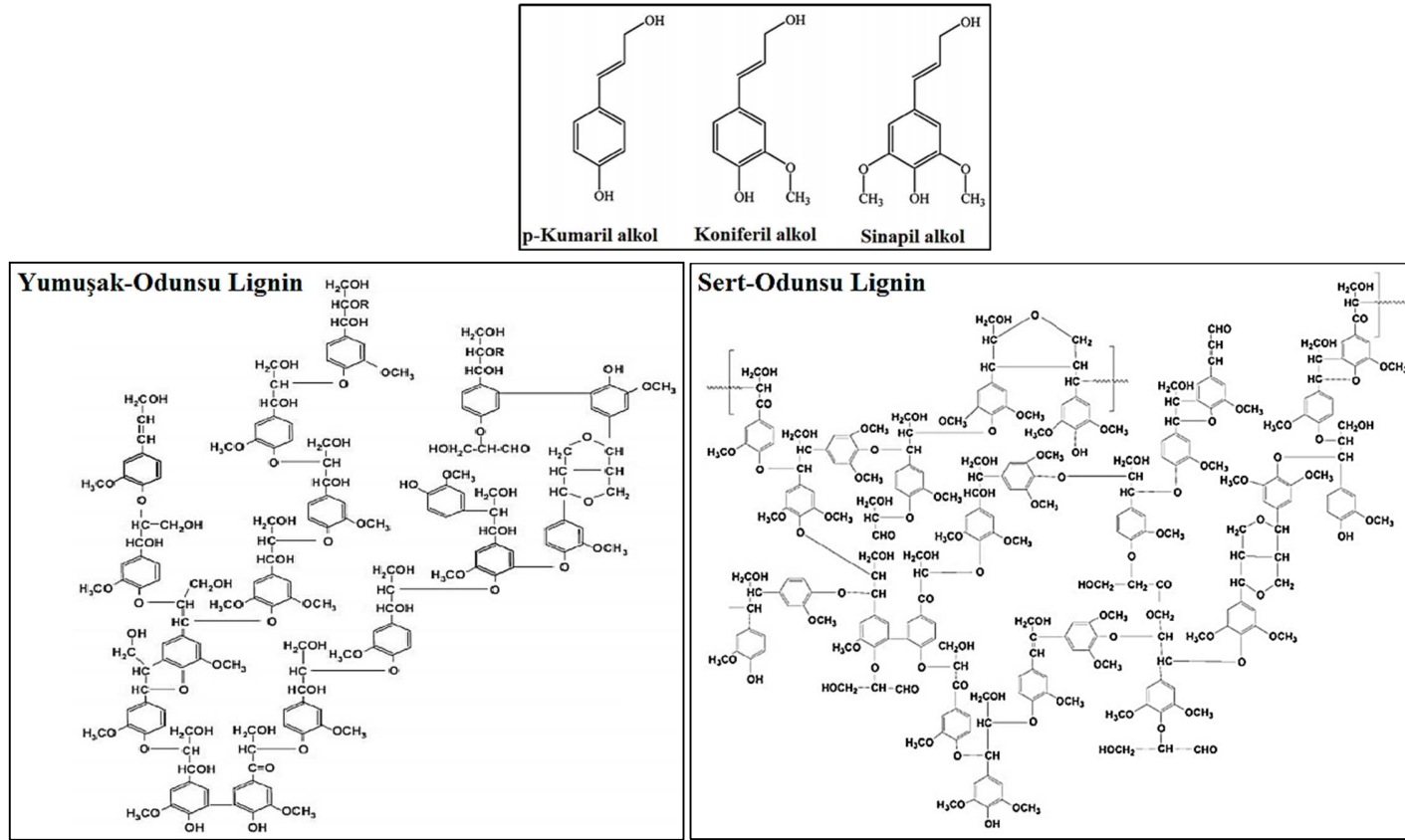
Biyokütlenin pirolizi incelenirken, lignoselülozik yapıyı oluşturan lignin, selüloz ve hemiselülozun pirolizlerinin ayrı ayrı incelenmesi, ürün dağılımı ve meydana gelen etkileşimlerin yorumlanabilmesi, alt başlıklar halinde verilmiştir.

4.6.1. Lignin ve ligninin pirolizi

Lignin çok dallı yapıya sahip, amorf ve yüksek molekül ağırlıklı fenolik bir bileşiktir. Bu aromatik biyopolimerin hücre çeperindeki esas görevi selüloz liflerini bir arada tutmaktır. Biyokütlenin en az reaktif olan bileşeninin lignin olduğu bilinmektedir [126]. Lignin, bitkisel yapılarda yaklaşık %25-35 oranında bulunur. Hücre duvarlarına sağlamlık veren; etkiye, sıkışmaya ve büzölmeye karşı çok iyi direnç sağlayan lignin, odunsu hücreler arasında sağlam bir yüzey görevi görmektedir [127,128]. Elementel analize göre ligninin kapalı formülü $(C_{10}H_{11}O_2)_n$ olarak verilmektedir [129].

Lignin 3 farklı fenilpropen biriminden oluşur. Bunlar Şekil 4.4’de göröleceğı üzere, p-hidroksifenil (H), guaicyl (G) ve syringyl (S)’dir. Belirtilen lignin monomerleri ise sırasıyla p-kumaril alkol, koniferil alkol ve sinapil alkoldür. Ligninin yapısını oluşturan monomer birimler değışik lignoselülozik yapılarda farklıdır. Alkil zincirinin para pozisyonunda hidroksil grubu bulunduran bu momomer birimlerinde, aromatik halkanın metoksilenme derecesi de değışebilmektedir. Lignin yapısındaki momomer birimleri farklı eter veya karbon-karbon bağları ile bağlıdır. Ayrıca ligninin yapısında bulunan alkil zincirlerine bağlı alkoller, karbonil ve karboksilik asit içeren fonksiyonel grupları da bulundurabilir [125].

Lignin pirolizi esnasında elde edilen termogram ile açığa çıkan kimyasal yapılar Şekil 4.5’de görölmektedir. Ligninin ana dönüşüm tepkimeleri 200 °C’den 450 °C’ye kadar olan geniş bir aralıkta gerçekleşirken, tepkimelerin 360 ile 400 °C arasında en hızlı biçimde meydana geldiğı bilinmektedir. Bu sıcaklıklarda propil zincirlerinin, monomer birimleri arasındaki bağların ve aromatik halkaya bağlı metoksi gruplarının kararsız yapıda olmasından dolayı tepkimeler gerçekleşerek, uçucu bileşikler açığa çıkar. Bu birincil uçucuların oluşumunun ardından da polisiklik aromatik katı ürünün yeniden yapılanmasını sağlayan tepkimeler meydana gelir. Bu aşamada açığa çıkan uçucu bileşikler, genellikle düşük molekül ağırlığa sahip, yoğunlaşmayan gazlardır [125].



Şekil 4.4. Lignin monomerleri ve sert-odunsu ve yumuşak-odunsu bitkiler için ligninin kimyasal yapısı

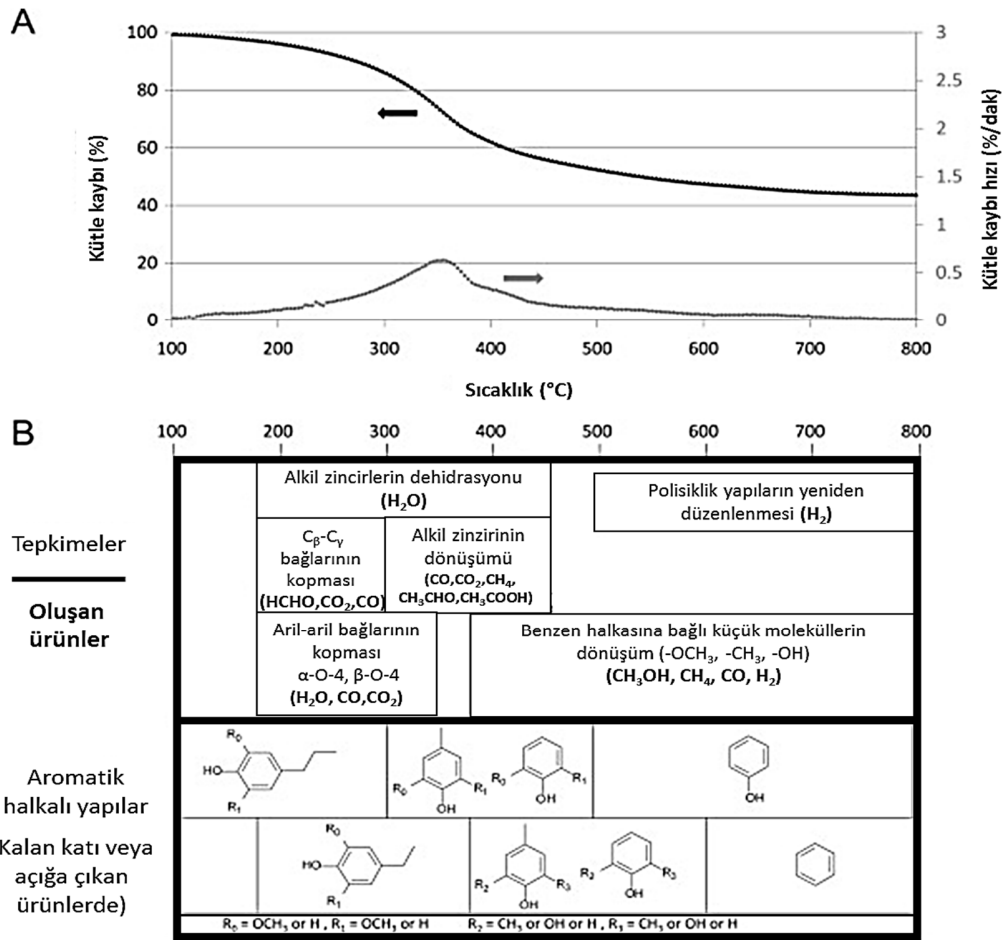
İnert atmosferde benzen halkaları son derece kararlı olduğu için biyokütle pirolizi sonucunda oluşacak katı ürünün yapısında bulunan aromatik halkalı yapılar, temelde ligninin yapısındaki aromatikliklerden gelmektedir. Lignin esas olarak katı ürün oluşumunda görev alır. Bu nedenle lignin pirolizinde selüloza göre daha fazla katı ürün ve daha az sıvı ürün elde edilir. Soltés ve Elder [130], yaptıkları çalışmada ligninin pirolizi sonucunda %51-66 katı ürün, %14-15 sıvı ürün, %13-28 pirolignoz asit ve %12 gaz ürünlerin olduğu ürün bileşimini saptamışlardır. Lignin pirolizi sıvı ürünün üç grupta sınıflandırılabilmesi belirlenmiştir. Bu gruplar, büyük oligomer molekülleri (pirolitik lignin), monomerik fenolik bileşikler ve metanol, asetik asit gibi hafif bileşiklerdir. Oluşan gaz ürünler ise başlıca metan, etan ve karbonmonoksitten oluşur [130-133].

Lignin pirolizi esnasında oluşan termokimyasal dönüşümler iki farklı sıcaklık aralığında incelenir. Öncelikle 150 °C ile 420 °C sıcaklıkları arasında alkil zincirlerinin dönüşüm tepkimeleri ve lignini oluşturan birimler arasındaki bazı bağların ayrılması gerçekleşir. Ardından 380 ile 800 °C arasında aromatik halkalara bağlı kısa gruplarının dönüşümü ve katı ürün oluşumu (charlaşma) gerçekleşir [125].

Lignin dönüşümünün ilk sıcaklık aralığında (150-420 °C), öncelikle 180 °C civarında propil zincirinin dönüşüm tepkimeleri başlar. Zincirdeki hidroksil grupların dehidrasyon tepkimelerinde yer aldığı düşünülmektedir. Ayrıca düşük sıcaklıklarda farklı pozisyonları karbon fonksiyonel gruplarının, monomer zincirleri arasındaki bağların, alkil zincirleri arasındaki eter bağlarının kopması ile CO, CO₂ ve H₂O gibi bileşiklerin de yapıdan ayrıldığı belirlenmiştir. Bunlarla beraber, monomer birimlerin arasındaki bağların kopması sonucunda monomer veya oligomer halindeki fenolik yapılar açığa çıkar. 300 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise yapıdaki C-C ve alkil zincirleri arasındaki bağların çoğu kararsız yapıda olup, piroliz tepkimelerinde rol alırlar. Böylece katı ürün içindeki alifatik gruplar azalır. Yapıdan ayrılan küçük zincirli moleküllerden dolayı karbon atomu sayısı 1 ile 3 arasında olan metan, asetaldehit ve asetik asit gibi küçük moleküller oluşur [125].

Lignin bozunmasının ikinci aşamasında (380-800 °C) ise sıcaklığın 380 °C'ye ulaşması ile öncelikle hidroksil gruplarının orto pozisyonundaki metoksi grupları reaktif hale gelmektedir. Metoksi gruplarının yerini -OH, -CH₃ veya -H gruplarının alması ile farklı parçalanma tepkimelerin meydana geldiği düşünülmektedir. 400 °C'de metoksi gruplarının

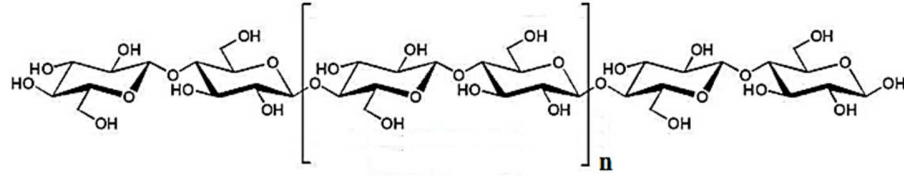
parçalanması ile önemli miktarda metanol oluşurken 430 °C’de parçalananan metoksi grupları, CH₄’ın açığa çıkmasına neden olur. Bu iki parçalanma tepkimeleri sonucunda ise yeni –H veya –OH süstitiye grupları oluşabilir. Ardından gerçekleşen tepkimeler ile lignin pirolizi sonucunda benzen halkalarına bağlı gruplar ile CH₄, CH₃OH, H₂O ve H₂ gibi küçük moleküllu bileşikler yapıdan ayrılır [125].



Şekil 4.5. Lignin pirolizi (A: 2 °C/dk ısıtma hızı ile elde edilen TG ve dTG eğrileri; B: Meydana gelen ana tepkimeler ve açığa çıkan yapılar) [125]

4.6.2. Selüloz ve Selülozun Pirolozi

Lignoselülozik biyokütlenin ana bileşenlerinden biri olan selüloz, bitkilerin hücre yapısında bulunarak, yapılarının sert ve kuvvetli olmasını sağlar. Selüloz, uzun zincirli doğal polimerlerden oluşan doymuş bir lineer polisakkarittir ve $(C_6H_{10}O_5)_n$ formülü ile simgelenir (Şekil 4.6). Ayrıca kimyasal yapısı en az karmaşık olan biyokütle bileşenidir. [55].



Şekil 4.6. Selülozun kimyasal yapısı

Selülozun moleküler polimerizasyon derecesi 5000'e kadar ulaşabilmektedir. Selüloz matris içindeki moleküllerarası sık hidrojen bağları, moleküllerin benzer şekilde yönelmesine neden olarak, selüloz mikrofiberlerin oluşumunu sağlar. Moleküler yapılanma derecesine göre selüloz kristalin veya amorf fazlardan oluşur. Amorf yapıda olan selüloz, kristalin fazdan daha aktiftir. Bu nedenle selülozun termal bozunma mekanizması tam olarak açıklanamamaktadır [134,135].

Selüloz pirolizi esnasında elde edilebilecek termogram ve gerçekleşen tepkimeler sonucunda açığa çıkan bileşenler Şekil 4.7'de verilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi selülozun ana dönüşüm tepkimeleri 300 ile 390 °C sıcaklıkları arasında gerçekleşirken, en yüksek bozunma hızı genellikle 330 ile 370 °C arasında gözlemlenir. Bu aşamada, açığa çıkan bileşenler genellikle yoğunlaşabilen organik bileşikleridir. 400 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise, geriye kalan katı ürünün aromatikliği artmaktadır [125].

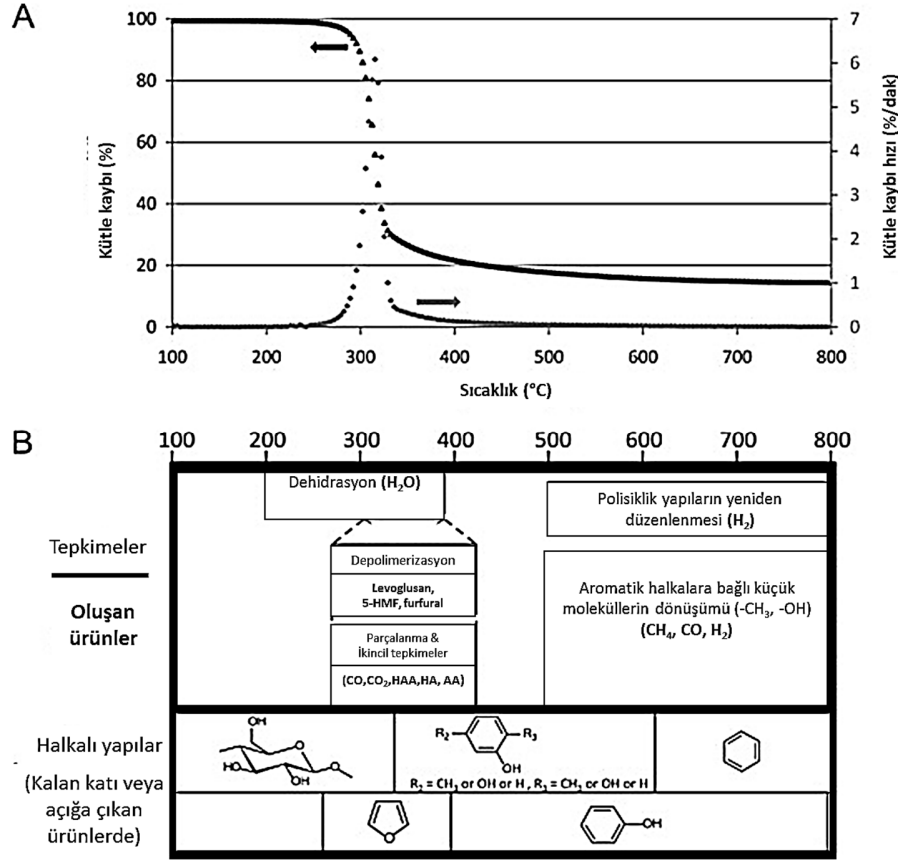
Selüloz pirolizi esnasında meydana gelen termokimyasal tepkimeleri 3 farklı sıcaklık aralığında incelemek mümkündür. Bunlardan ilki, 150 ile 300 °C arasında gerçekleşen aktif selüloz veya anhidroselüloz oluşumudur. Buradaki aktif selüloz terimi selülozun kısmi depolimerizasyonu sonucunda oluşan ara ürün iken; anhidroselüloz, dehidrasyon tepkimeleri sonucunda oluşan ara ürünü ifade etmektedir. Dehidrasyon tepkimeleri 300 °C öncesinde gerçekleşen kütle kaybına neden olmaktadır. Dehidrasyon esnasında yapıdan H_2O ayrılırken, nadiren CO , CO_2 ve bazı organik bileşiklerin de açığa çıktığı tespit edilmiştir. Gerçekleşen

dehidrasyon tepkimelerinin katı ürün verimi ile de büyük ölçüde ilişkili olduğu kabul edilmektedir. Dehidrasyon tepkimeleri moleküler arası (iki zincir arasında) veya molekül içi olabilirken, moleküler arası dehidrasyon ile daha fazla kovalent bağ oluşumu ve daha yüksek termal kararlılık gözlemlenir. Ayrıca, molekülerarası dehidrasyon C=C çift bağlarının oluşumunu artırır, sonrasında katı ürünün yapısında bulunacak benzen halkalarının oluşumuna neden olur [125].

Düşük ısıtma hızlarında gerçekleştirilen piroliz işleminde yüksek katı ürün verimini elde edilmesi bilinen genel bir sonuçtur. Selüloz pirolizinde, düşük ısıtma hızı ile depolimerizasyon tepkimeleri öncesinde dehidrasyon tepkimeleri gerçekleşerek, selüloz yapısının daha stabil bir hale dönüşmesine neden olur. Yüksek ısıtma hızlarında ise, depolimerizasyon tepkimeleri çok hızlı gerçekleşerek, hemen uçucu bileşiklere dönüşür. Aynı zamanda, 270 ile 300 °C arasında selülozun kristallliği de azalarak, yüksek sıcaklıklarda daha reaktif olmasına neden olur [125].

Selüloz pirolizinde gerçekleşen dönüşümlerin ikinci sıcaklık aralığının (300 ile 390 °C) başında glikosidik bağları çok reaktif olur ve aynı anda birçok tepkime birden meydana gelerek selülozun depolimerizasyonunu gerçekleştirir. Selüloz depolimerizasyonu çok hızlı bir şekilde gerçekleşerek, %80'den daha fazla yoğunlaşabilen organik bileşenlerin oluşumuna neden olur. Selüloz depolimerizasyonu sonucunda yüksek miktarda anhidro-oligosakkaritler ve anhidro-sakkaritler meydana gelir. Özellikle yüksek miktarlarda levoglukosan ($C_6H_{10}O_5$) ve levoglukosenen ($C_6H_6O_3$) açığa çıkar. Bununla birlikte 5-hidroksimetilfurfural, 5-metilfurfural, furfural alkol, H_2O , CO , CO_2 , asetaldehid gibi bileşikler de depolimerizasyon esnasında oluşur [125].

Selülozun amorf fazı, kristalin fazına göre termal olarak daha az kararlılığa sahiptir. Bu nedenle, selülozun kristalinitesi azaldıkça, termokimyasal dönüşümün başlangıç noktası da daha düşük sıcaklıklara kayar. Fakat, kristalinitesi yüksek olan selülozun maksimum bozunma hızı, amorf olanlara göre daha yüksektir. Selüloz reaktivitesine neden olan bu kristalin ve amorf fazların farkı, ürün verimlerine de etki etmektedir. Kristalin selüloz fazının yüksek depolimerizasyon hızları anhidro-şekerlerin yüksek verimle elde edilmesini sağlarken, düşük depolimerizasyon hızlarında dehidrasyon tepkimelerine ve furanlar gibi halkalı yapılarının oluşumuna neden olur [135-138].



Şekil 4.7. Selüloz pirolizi (A: 2 °C/dk ısıtma hızı ile elde edilen TG ve dTG eğrileri; B: Meydana gelen ana tepkimeler ve açığa çıkan yapılar; HA: hidroksiasetaldehit, HA: hidroksiaseton; AA: asetaldehit) [125]

Selülozun pirolitik dönüşümünün en son aşaması olan katı ürün oluşumu (charlaşma) prosesi 380 ile 800 °C arasında gerçekleşir. Sıcaklığın 270'den 400 °C'ye artırılması esnasında katı ürününün yapısı çok fazla değişir. Piren halkalarının dönüşüm tepkimeleri 320 °C civarında tamamlanır. Furan halkalarının miktarı 350 °C'ye kadar artıp, sıcaklığın daha da artırılması ile azalmaya başlar. Katı ürün yapısındaki benzen halkaları yaklaşık 300 °C civarında oluşmaya başlar ve 400 °C civarında yapıda en fazla bulunan bileşikler haline gelir. Katı ürünün yapısındaki benzen halkaları, yapıda kalan alifatik gruplar, hidroksil ve eter grupları gibi oksijen içeren fonksiyonel gruplara bağlıdır. 400 ile 600 °C arasında alifatik gruplar sıcaklık arttıkça yapıdan ayrılır. Bu arada, 500 ile 600 °C arasında katı üründe metil grupları azalır ve demetilasyon prosesi ile metan açığa çıkar. Ayrıca, 500 ile 800 °C arasında CO ve H_2 açığa çıkar [125].

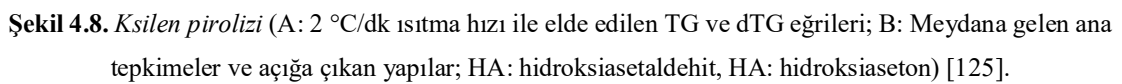
4.6.3. Hemiselüloz ve hemiselülozun pirolizi

Hemiselüloz ($C_5H_8O_4$)_n, bitki hücrelerinde duvar yapısını selüloz ve pektinlerle birlikte oluşturan polisakkarittir. Hemiselülozun yapısını çok değişik monomerik şekerler oluşturmaktadır. Hemiselüloz, glukoz, galaktoz, arabinoz, ksilen gibi farklı mono sakkaritlerden oluşur ve selülozdan daha düşük molekül ağırlığına sahiptir [55].

Önceleri hemiselülozun selülozun oluşumunda gözlenen bir ara ürün olduğu düşünülse de, günümüzde hemiselülozun selülozdan farklı biyosentez aşamaları geçirerek oluştuğu anlaşılmıştır. Hemiselülozun polimerik yapısı, selüloza göre oldukça amorf ve düzensiz (dallanmış) olmasından dolayı tepkimelere karşı daha duyarlıdır. Hemiselülozlar, ligninde bulunan fonksiyonel gruplara kovalent bağlarla bağlı olup, selüloza hidrojen bağları ile bağlıdır. Hemiselülozların tamamı ya ksilen ya da glukomannan olarak biyokütlelerin yapısında bulunurlar [139, 140].

Farklı hemiselüloz çeşitleri olmasına rağmen, genel olarak hemiselüloz pirolizinin 200-350 °C sıcaklıkları arasında gerçekleştiği bilinmektedir. Yapılan bir çok çalışmada hemiselüloz pirolizi, ksilen üzerinden incelenmiştir. Glukomannan ve ksilen pirolizi sırasında elde edilen eğriler karşılaştırıldığında ise benzer termal davranışlar gösterdikleri fakat 20-30 °C kadar bir sıcaklık kaymasının gözlemlendiği belirlenmiştir. Şekil 4.8’de verilen termogravimetrik analiz sonuçları incelendiğinde ksilen pirolizinin maksimum kütle kaybının yaklaşık 310 °C’de gerçekleştiği ve bunun öncesinde daha küçük bir dTG piki verdiği görülmektedir. Gözlemlenen en yüksek pik, ana zincirin depolimerizasyonuna aittir. Ksilenin 150-240 °C arasında dehidrasyona uğradığı ve ana zincire bağlı bazı fonksiyonel gruplar kararsız hale geçerek, polimerik zincirden ayrıldığı bilinmektedir. Bu ilk dönüşümlerin gerçekleştiği sıcaklık aralığı glukomannan için 150-270 °C arasındadır. Dehidrasyonun ardından gerçekleşen depolimerizasyon prosesi ile monomer birimler arasındaki bağlar koparak, hızlı bir bozunma gerçekleşir. Depolimerizasyon işlemi ksilen için 240-320 °C arasında gerçekleşirken, glukomannan pirolizinde bu sıcaklık aralığı 270-350 °C arasındadır. Depolimerizasyon sonucunda levoglukosan, levomannosan ve levogalaktosan gibi farklı bileşenler oluşarak piroliz sıvı ürününün içeriğini oluşturur. Depolimerizasyon işlemi esnasında farklı fonksiyonel gruplar ve birçok kararsız ara ürün oluşumu gözlenir. Bu moleküller dehidrasyon, parçalanma tepkimeleri sonrasında ikincil tepkimeler meydana

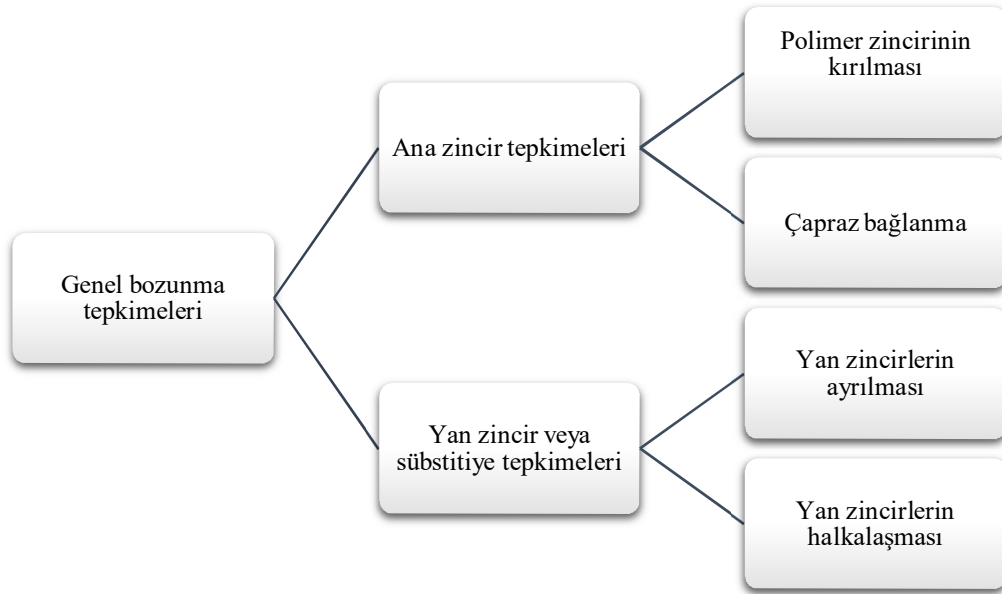
Dehidrasyon ve depolimerizasyon proseslerinin ardından gerçekleşen charlaşma (katı ürün oluşumu) prosesi, hemiselüloz bozunmasının son adımını oluşturur. Bu adım için belirlenen sıcaklık aralıkları ise ksilen için 320-800 °C arasında iken, glukomannan için 350-800 °C arasındadır. Bu aşamada sıcaklığın 300 °C'nin üzerine çıkması ile katı ürünün aromatikliği artar. Yaklaşık 550 °C civarında metil sübstitüe grupların demetilasyonu ile açığa çıkan CH₄ en yüksek seviyeye ulaşır. 500 °C'nin üzerinde oksijen içeren sübstitüe grupların yapıdan ayrılmasından dolayı CO açığa çıkar. Aynı zamanda dehidrojenasyon ve gazlaşma tepkimelerinin sonucunda 480 ile 800 arasında H₂ gazı açığa çıkar [125].



4.7. Polimerlerin Pirolizi

Çok sayıda, birbirini tekrar eden monomer birimlerinin bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı bileşiklere polimer adı verilmektedir. Polimerik atıklardan elde edilebilecek enerjinin yaklaşık %5'i kadar miktardaki enerji, endotermik kraking işlemi için gereklidir. Bu nedenle polimerlerin pirolizi sonucunda çok büyük bir enerji geri kazanımı sağlanabilir [141]. Özellikle ömrünü tamamlayan plastiklerden yüksek enerji eldesi ve çeşitli kimyasalların geri kazanımı için piroliz son derece uygun bir yöntemdir.

Genel olarak polimerlerin pirolizi sırasında polimerin yapısında bağ kopmaları veya zincir kırılmaları meydana gelir ve çok sayıda oldukça reaktif radikaller oluşur. Bu radikaller ise kararlı hale geçmek için bir seri tepkimeye girerek piroliz ürünlerini oluşturur. Polimerlerin bozunması esnasında oluşan genel tepkime mekanizmaları Şekil 4.9'da özetlenmiştir. Bu tepkimeleri gerçekleştiren atomların ana polimer zincirinde veya yan zincirde olmasına göre tepkimeler iki ana grupta incelenebilir. Ayrıca bazı polimerlerin bozunması belirtilen mekanizmaların biri ile gerçekleşebilirken, bazılarında belirtilen dört mekanizmanın değişik kombinasyonları gerçekleşebilmektedir [142].

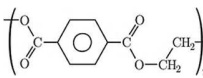
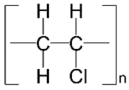
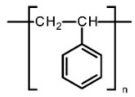


Şekil 4.9. Polimerlerin genel bozunma mekanizmaları [142]

Termoplastiklerde en yaygın olarak görülen mekanizma ana polimer zincirinin kırılmasıdır. Bu zincir ayrılmaları zincir sonunda olabileceği gibi zincirdeki herhangi bir bölgede de gözlemlenebilir. Zincir sonundaki ayrışmalar monomerlerin oluşmasına yol açarken, diğer ayrışmalar monomer veya oligomerlerin açığa çıkmasına neden olur. Ana zincirde gerçekleşebilecek çapraz bağlanma ise genellikle sübstitiye grupların ayrılması sonucunda oluşup, iki komşu polimer zinciri arasında bağ oluşumunu içerir. Yan zincirlerde veya yan gruplarda olan tepkimeler ise yan grupların ayrılması ya da halkalaşması şeklinde gerçekleşir. Yan grupların ayrılmasında, grubu ana zincire bağlayan kimyasal bağlar kopar ve bazen bu gruplar diğer ayrılan gruplar ile tepkimeye girer. Ayrılan gruplar genellikle küçük uçucu moleküllerdir. Halkalaşma tepkimelerinde ise iki komşu yan grup bağ kurarak halka yapısı oluştururlar [142].

Sunulan tez çalışmasında iki farklı aromatik halka içeren polimer (PS ve PET) ve piroliz sonucunda aromatik hidrokarbonlarca zengin sıvı ürün eldesine olanak sağlayan bir polimer (PVC) kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan polimerlerin özellikleri Tablo 4.4’de özetlenmiş ve piroliz esnasındaki davranışları alt başlıklar halinde sunulmuştur.

Tablo 4.4. Çalışmada kullanılan polimerler [143]

	Tekrar birimi	Dönüşüm kodu	Camsı geçiş sıcaklığı (T _g) (°C)	Erime sıcaklığı (T _m) (°C)	Bozunma sıcaklığı (°C)
PET			70 ~ 80	250 ~ 260	425 ~ 440
PVC			80 ~ 85	75 ~ 212	287 ~ 500
PS			90 ~ 105	230	276 ~ 364

4.7.1. PET ve PET pirolizi

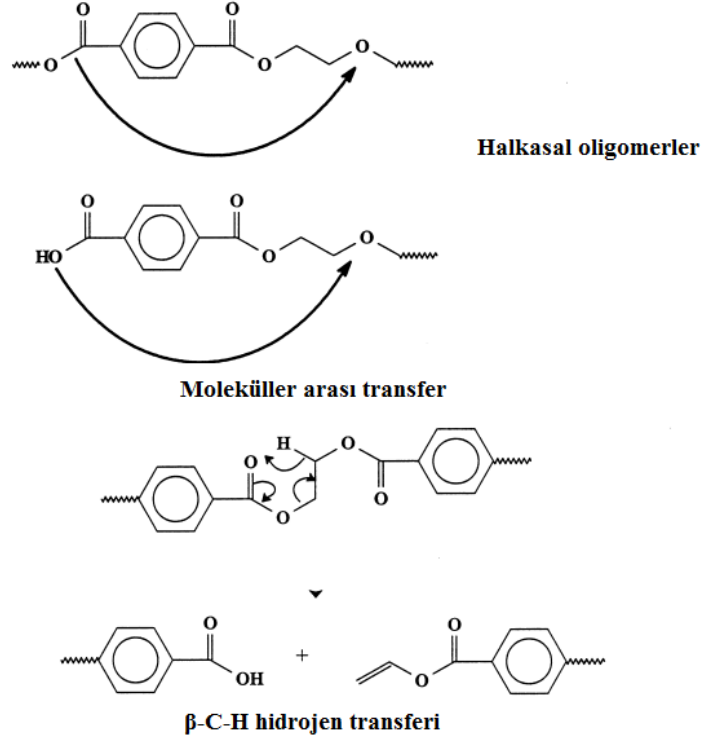
Polietilen tereftalat (PET), tereftalik asit veya dimetiltereftalat ile etilen glikolden elde edilen bir kondenzasyon polimerizasyonu polimeridir. Polimer türü olarak kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilen bir poliester olarak tanımlanmaktadır. Buna göre birimler arası bağlantı ester bağları şeklinde ifade edilmektedir. Termoplastik bir malzeme olan PET, ısı işlenmesinin bağı olarak amorf (şeffaf) ve yarı kristal (opak ve beyaz) yapıda bulunabilir. PET, zayıf asitlere, bazlara ve çoğu çözücülere karşı son derece dayanıklıdır. Ayrıca sağlamlık, sertlik, parlaklık ve yüksek darbe dayanımı gibi özelliklere sahiptir. Bu nedenlerden dolayı, su, meşrubat, yağ, şampuan, deterjan, sıvı sabun, süt ve süt ürünlerinin ambalajlanmasında kullanılmaktadır [144-149].

PET'in termal bozunması, alkil-oksijen bağının ayrılması ile başlar. Pirolizin genel mekanizması polimer zincirindeki ester bağlarının rasgele bölünmesiyle vinil esterler ve karboksilik asitlerin oluşumuna dayanmaktadır. Termal bozunmanın ikinci aşamasında ise dekarboksilasyon gerçekleşir. Meydana gelen yan reaksiyonlarla 700 °C'de karbondioksit, karbon monoksit, etilen, benzen, asetaldehit, benzoik asit gibi ürünler oluşur. Sıcaklığın 900 °C'ye yükseltilmesiyle piroliz ortamındaki ara ürünlerin sayısı azalır ve karbondioksit ve karbon monoksit açığa çıkar. Daha düşük sıcaklıklarda ise (400-500 °C) karbon monoksit ve karbondioksit ile birlikte p-sübstütiye aromatik esterler, benzen, toluen, stiren, etil benzen gibi ürünler oluşur. PET'in termal bozunma süresince ortaya çıkan gazların genellikle asit ve anhidrit gruplarını içerdiği bilinmektedir. Ayrıca yürütülen bazı çalışmalar PET'in halkasal yapıları veya açık zincirli oligomerleri veya karboksilik gruplara sahip bileşikler oluşturarak bozunduğunu göstermiştir [142, 145, 149, 150].

Holland ve Hay [151], PET'in termal olarak bozunma mekanizmasının halkasal olimerlerin oluşumuna sebep olan moleküller arası transfer ve β -C-H hidrojen transferi olarak iki ana bozunma adımından oluştuğunu belirtmiştir (Şekil 4.10).

Dimitrov ve ark. [152] tarafından yapılan çalışmada ise saf PET ile geri dönüşümü yapılmış PET ve kontamine olmuş PET'in termal bozunması karşılaştırmalı olarak Py-GC/MS, EGA/MS ve TGA/MS ile incelenmiştir. PET'in termal bozunması esnasında oluşan ana ürünlerin karbon dioksit, asetaldehit, benzoik asit ve 4-(viniloksikarbonil) benzoik asit

olduğu belirlenmiştir. Ayrıca kontaminasyon ile geridönüşüm işlemlerinin de PET'in bozunması sonucunda oluşan ürünlerin bileşimine etki ettiği saptanmıştır.



Şekil 4.10. PET'in termal bozunma mekanizması [151]

4.7.2. PS ve PS pirolizi

Çok yönlü kullanılabilen PS, oldukça sert, kırılkan, asit, alkali ve tuzlara karşı üstün direnci olan bir polimerdir. İstenilen sertlikte olması, işleme kolaylığı, boyutlarını koruyabilmesi, yüzey parlaklığı, kuru boyamaya uygunluğu nedeniyle PS, oyuncak, fırça, mutfak eşyaları, kasetler vb. malzemelerin imalatında kullanılmaktadır [153-155].

PS, petrol ürünü olan sıvı stirenin polimerizasyonu ile elde edilmektedir. PS'in termal bozunması sırasında 302 °C civarında yapıdaki zayıf bağların ayrılmasından dolayı polimerin moleküler ağırlığını azaltan tepkimeler meydana gelir. Fakat bu sıcaklığın üzerinde, termal bozunma sonucu dimer, trimer ve tetramer gibi yapıların miktarı azalarak, monomerler oluşur. Bu nedenle termal bozunma esnasında çok yavaş bir kütle kaybının ardından ani bir kütle kaybı gözlemlenir. PS bozunma mekanizmasının son zincirden başladığı ve

depolymerizasyon, moleküller arası hidrojen transferi ile devam ettiği ve çift moleküler sonlanma tepkimeleri ile sona erdiği düşünülmektedir. Bozunma esnasında moleküler kütlede meydana gelen değişimin, temelde moleküler arası transfer tepkimelerinden oluştuğu şeklinde yorumlar bulunmaktadır [142].

PS pirolizi hakkında Faravelli ve ark. [156] tarafından yapılan çalışma, termal bozunmanın karbon-karbon bağı açılması ile başladığı ve oluşan serbest radikaller ile tepkimelerin devam ettiğini göstermektedir. Ayrıca benzen, toluen, etilbenzen, stiren, ve hafif hidrokarbonların piroliz sonucunda açığa çıktıklarını belirtip, piroliz kinetiği ve mekanizması hakkında modellemeler yapmışlardır. Çalışma sonucunda, PS'in pirolizi sonucunda oluşabilecek aromatik bileşenlerin dağılımları tespit edilmiştir.

4.7.3. PVC ve PVC pirolizi

Oldukça geniş kullanım alanı olan PVC, mekanik olarak kuvvetli olması ve hava koşullarına olan dayanımı sebebiyle ideal bir yapı malzemesidir. Yapı sektöründe yoğun olarak kullanılan PVC, yüksek performansı ve ucuz maliyeti nedeniyle otomobil sektöründe de sıkça kullanılmaktadır. Pencere profili, kanalizasyon ve su boruları, medikal ürünler, yer kaplamaları, paketleme, kredi kartları, suni deri ve kaplama kumaşlarda da PVC kullanılmaktadır.

PVC pirolizi ile ilgili olarak, bozunma esnasında 200 °C üstündeki sıcaklıklarda HCl açığa çıktığı ve polimer zincirinin kırılarak parçaların halkalaşp, küçük aromatik bileşikler oluşturduğu bilinmektedir. Bu küçük aromatik yapıların bir araya gelmesiyle de daha büyük aromatikler oluşarak sıvı kristalin bir yapı elde edilir [157]. PVC'nin termal bozunmaya başladığı sıcaklık birçok polimerinkinden düşüktür. Bunun nedeni ise polimer zincirinde ısıyla değişen yapıların bulunmasıdır. PVC'nin termal olarak kararlı olmamasının nedeni hakkındaki genel görüş ise iç alilik (allylic) ve üçüncül klorür parçalarının termal kararlılığı etkilemesidir [158].

PVC'nin termal bozunması esnasında 227 ve 277 °C sıcaklıkları arasında zincirden ayrılma tepkimeleri sonucunda HCl açığa çıkar. 427 ile 477 °C arasında gerçekleşen karbonizasyon esnasında ise hidrojen gazı oluşur ve ardından halkalaşma tepkimeleri meydana gelir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise zincirler arasındaki çapraz bağlanma ile

tamamen karbonize olmuş bir kalıntı oluşur. Bozunma esnasındaki dehidroklorinasyon hızı ise PVC'nin moleküler ağırlığına, kristalligine, ortamda oksijen olup olmamasına ve yapıda bulunan stabilize edicilerin cinsi ve miktarına bağlıdır. PVC'nin bozunması esnasında aromatik bileşiklerin oluşumunu açıklayabilmek ise bir çok araştırmacı tarafından tartışılan bir konudur. Son zamanlarda yürütülen çalışmalar, PVC pirolizi esnasında aromatiklerin oluşumunun, çapraz bağlanma ve dehidroklorinasyon sonucu oluşan polien parçalarının açığa çıkması ve moleküllerarası bozunmanın aynı anda gerçekleşmesiyle olduğunu göstermektedir. Daha önceden yürütülen çalışmalarda ise bu aromatikleşmenin Diels-Alder halkalaşma tepkimeleri ile olduğu önerilmekteydi. Fakat sonradan Diels-Alder mekanizmasının PVC'nin pirolizinde gerçekleşen aromatikleşmeyi açıklamada geçerli olmadığı anlaşılmıştır. Dolayısıyla, PVC'nin bozunması sonucunda oluşan aromatik hidrokarbonların, moleküller arasında gerçekleşen farklı bir mekanizma olduğu düşünülmektedir [142].

PVC bozunma mekanizmasını açıklayabilmek için literatürde geliştirilen farklı modeller bulunmaktadır. Marcilla ve Beltran [159] tarafından yürütülen çalışmada PVC'nin bozunmasının üç ardışık adımdan oluştuğu belirtilmiştir. Bunlar: PVC'nin ara ürünlere ve HCl'ye dönüşümü, ara ürünlerin polien zinciri ve uçuculara dönüşümü ve polienin toluen ve diğer aromatik bileşenler ile katı ürüne dönüşümü olarak sıralanabilir. Fakat, Sanchez-Jimenez ve ark. [160] PVC'nin dehidroklorinasyonu aşamasının iki farklı klor grubunda olduğunu söyleyerek, bu grupların farklı kinetik modeller ile uyumlu olduğunu belirlemişlerdir. Bunlardan ilki düşük sıcaklıklarda baskın olan çekirdekleşme ve büyüme modeli ile gerçekleşirken, diğeri yüksek sıcaklıklarda düfüzyon kontrolü ile olmaktadır. Jordan ve ark. [161] ise üç bölge yerine, PVC'nin bozunmasının dört bölgede gerçekleştiğini belirterek bozunma mekanizmasını incelemiştir. Bu çalışmaya göre dehidroklorinasyon sonucu oluşan PVC ara ürünü, dehidroklorinasyonun son aşamasının ardından, düzensiz zincir ayrılması ve tekrar birleşme, halkalaşma/aromatikleşme tepkimeleri ve kok oluşumu aşamalarını geçirmektedir. Gui ve ark. [162] ise bozunma esnasında oluşan uçucuların kendi aralarında ikincil tepkimeleri en aza indirgeyecek bir reaktör tasarımı kullanarak, PVC'nin pirolizinde katranının oluşumunu dört aşamalı bir mekanizma ile açıklamıştır. Bu çalışmaya göre ilk aşamada gerçekleşen deklorinasyon tepkimeleri, molekül içi halkalaşma ile birlikte olmaktadır. Ardından da sırasıyla aromatik zincirden, üç halkalı ve iki halkalı grupların

ayrılması gerçekleşmektedir [162]. Ayrıca bozunma esnasında ortamda bulunan HCl ile PVC'nin otokatalitik bir bozunma ile tepkimeye girdiğini de belirten çalışmalar bulunmaktadır [163-164]. Zhao ve ark. [165] ise PVC pirolizindeki temel mekanizmayı açıklayabilmek için oluşan katı ürünün özelliklerini incelemişlerdir. Bu amaçla özel bir reaktör kullanarak, oluşan birincil uçucular ile pirolizlenen PVC arasındaki etkileşimleri en aza indirmişlerdir. PVC'nin pirolizinin 200 °C kadar düşük sıcaklıklarda PVC'nin yüzeyinde gerçekleşen deklorinasyon ile başladığını fakat önemli miktarda deklorinasyon tepkimesinin 300 °C civarında gerçekleşerek, konjuge polien yapılarının oluşumuna neden olduğunu bu çalışma sonucunda belirlemişlerdir. Ayrıca, halkalaşma/aromatikleşme tepkimelerinin deklorinasyon prosesinin ilk evrelerinden itibaren olduğunu ve deklorinasyonun bitmeden önce hidrokarbon gazlarının çıkışının başladığını tespit etmişlerdir. Çalışmalarında, pirolitik bozunmanın ilk aşamalarında açığa çıkan hidrokarbon gazlarının moleküler arası halkalaşma/aromatikleşme tepkimeleri sonucunda olduğu sonucuna varılmıştır. Fakat bozunma esnasında yapıdan bu hidrokarbon çıkışının kütle kaybına etkisinin 450 °C'nin altındaki sıcaklıklarda çok az olduğu belirtilerek bozunma esnasındaki kütle kaybının temel nedeninin dehidroklorinasyon olduğu vurgulanmıştır.

5. LİTERATÜR TARAMASI

Sunulan literatür taraması, yürütülen tez çalışması ile ilişkili olarak üç alt başlıkta toplanmıştır. Bu amaçla, literatür taramasının ilk bölümünde, biyokütle ve polimerlerin TGA/MS/FT-IR sistemi ve laboratuvar ölçekli reaktörlerde pirolizi ve birlikte pirolizi çalışmalarından örnekler verilmiştir. Böylece modele bağlı ve modelden bağımsız kinetik analiz ve eşzamanlı gaz analizi çalışmaları sunulmuştur. Ayrıca biyokütle ve polimerlerin etkileşimlerini ve sinerjik etkilerini inceleyebilmek için farklı koşullarda ve değişik reaktörlerde pirolizini ve ürün verimi ile karakterizasyonlarını da içeren çalışmalar da verilmiştir.

Ardından, fosil kaynaklardan, biyokütleden ve polimerlerden farklı yöntemlerle üretilen mezofaz ve izotropik zift çalışmaları verilmiştir. Böylece zift özellikleri, mezofaz oluşumu ve zift üretimine etki eden parametreler incelenmiştir.

Literatür taramasının son aşamasında ise zift esaslı karbon fiber üretiminden örnekler verilerek, fiber özellikleri ile ziftlerin özellikleri arasında ilişki kurulması ve üretimi etkileyen parametrelerin incelenmesi açıklanmıştır. Sunulan çalışmalarda özellikle petrol ve kömür ziftleri ile polimerik ziftler ve biyozift gibi farklı hammaddelerden üretilen karbon fiber çalışmaları verilerek, zift özellikleri ile fiber yapılarının ilişkisi incelenmiştir.

5.1. Biyokütle ve Polimerlerin Pirolizi ve Birlikte Pirolizi Hakkında Yapılmış Çalışmalar

Sanchez-Silva ve ark. (2012) köknar ağacı, okaliptüs ağacı ve çam ağacı kabuğu ile bir tür deniz alginin (*Nannochloropsis gaditana*) pirolizini TGA-MS sistemi ile incelemiştir. Lignoselülozik biyokütlelerin termal bozunmaları 4 bölgeye ayrılarak ilk bölgenin yapıdaki suyun uzaklaşması ile ilgili olduğu diğer üç bölgenin ise selüloz, hemiselüloz ve ligninin bozunmalarıyla ilişkili olduğu belirlenmiştir. Lignoselülozik yapıdaki biyokütlelerin farklı bozunma hızlarının, bu biyokütlelerin uçucu madde ve selüloz bileşimlerindeki farklılıklarından kaynaklandığı saptanmıştır. Mikroalgin pirolizinin ise diğer biyokütlelerinkinden çok farklı olduğunun belirlendiği çalışmada, algin pirolizinin üç aşamalı bir bozunma adımından oluştuğu gözlemlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda açığa çıkan ana gaz bileşenlerin CO₂, hafif hidrokarbonlar, H₂O ve H₂ olduğu belirlenirken ve bu

bileşenlerinde piroliz sırasında oluşan ikincil tepkimeler ile ilişkili olduğu vurgulanmıştır. Piroliz kinetiğinin çok basamaklı model kullanılarak incelendiği çalışmada önerilen modelin başarılı bir şekilde belirtilen örneklerin pirolitik davranışlarını ifade edebildiği belirtilmiştir [166].

Singh ve ark. (2012) atık biyokütle, lastik, plastik ve atıklardan elde edilmiş yakıtların pirolizini TGA ile incelemişlerdir. TGA'nın hem MS hem de FT-IR bağlantısının yapılması ile eşzamanlı çalıştırılan cihazda farklı spektroskopik yöntemlerin karşılaştırması yapılmıştır. Aktivasyon enerjilerinin farklı sıcaklık aralıklarında dağılımı ile 1. dereceden tepkimelerin olduğunun varsayıldığı bir model ile kinetik parametreler hesaplanmıştır. Diferansiyel TGA verilerinden hesaplanan aktivasyon enerjileri de birinci dereceden tepkime mekanizmaları, TGA-MS ve TGA-FTIR ile uyumlu sonuçlar vermiştir. Ayrıca TGA-MS ve TGA-FTIR ile elde edilen nicel sonuçlar atık malzemelerin pirolizi sırasında ortaya çıkan uçucu gaz bileşenlerinin miktarları doğrulamıştır [167].

Shen ve ark. (2013) tarafından yapılan çalışmada farklı oranlarda oksijen bulunan atmosferlerde yürütülen TGA-MS deneyleri ile lignin bozunması incelenerek, piroliz, oksidatif gazlaştırma, oksijence zenginleştirilmiş yanma ve CO₂ ile gazlaştırma gibi farklı termokimyasal işlemler, kendi aralarında karşılaştırılmıştır. He atmosferinde yürütülen deneylerde sadece tek aşamalı bir bozunma olduğu belirlenirken, oksijen ve CO₂ gazlarının bulunduğu ortamda yapılan deneylerde bozunma esnasında ikinci bir aşama daha gözlemlenmiştir. Gözlemlenen bu ikinci aşamanın ise charın oksidasyonu ile ilgili olduğu vurgulanmıştır. Farklı atmosferlerde yapılan piroliz sonucunda hesaplanan aktivasyon enerjisi değerlerinin termal bozunmanın ilk aşamasında çok fazla değişmediği belirlenmiştir. CO₂ atmosferinde gerçekleşen char oksidasyonunun, O₂ atmosferinde gerçekleşene göre daha yüksek sıcaklıklar gerektirdiği ise hesaplanan aktivasyon enerjisi değerinin daha yüksek olmasından anlaşılmıştır. Ayrıca, termal bozunma tepkimelerinin gerçekleştiği ortamdan bağımsız olarak, açığa çıkan CO ve CO₂ miktarlarının sıcaklığa göre değişiminin, dTG eğrileri ile uyumlu olduğu saptanmıştır [168].

Pasangulapati ve ark. (2012) tarafından yapılan çalışmada, biyokütle bileşenlerinin, ısıl bozunma davranışlarına ve açığa çıkan uçucuların miktarına etkisini incelemek amacıyla değişik miktarda selüloz, hemiselüloz ve lignin içeren 4 farklı biyokütle örneği kullanılmıştır.

Elde edilen kütle kaybı profilleri ve hesaplanan kinetik parametrelerinin farklı biyoküteller için çok farklı olmasına rağmen, biyokütle bileşiminin açığa çıkan uçucuların miktarını önemli ölçüde etkilediği belirlenmiştir. Yüksek oranda selüloz ve hemiselüloz içeren biyokütle örneklerinde fazla miktarda CO ve CO₂ açığa çıktığı belirlenirken, lignin oranı yüksek biyokütlerde açığa çıkan CH₄ miktarının daha fazla olduğu saptanmıştır [169].

Jiang ve ark. (2012) tarafından yapılan çalışmada bir çeşit bambunun (*Phyllostachys pubescens*) pirolizini incelemek amacı ile TG-FTIR bütünleşik sistemi ile XRD tekniği kullanılmıştır. TG eğrileri bambunun üç aşamada bozunduğunu göstermiştir. TG-FTIR analizi sonucunda açığa çıkan gazların ana H₂O, CH₄, CO₂, NH₃ ile asit ve aldehitler olduğu bulunmuştur. XRD analizi sonucunda 273 K'den 583 K'e kadar olan sıcaklık artışı ile kristal aralığı ve kristal indeksinin arttığı ve selülozun bozunmasıyla, amorf yapıdan kristalin yapıya doğru bir geçiş olduğu belirlenmiştir. Ayrıca gerçekleşen tepkimelerin aktivasyon enerjileri iki farklı model ile (Flynn–Wall–Ozawa ve Coats–Redfern) ile belirlenmiş ve bu modellerin kendi aralarında karşılaştırmaları yapılmıştır [170].

Ma ve ark. (2015) palm çekirdeği kabuğunun pirolizini TGA/FT-IR cihazı ile gerçekleştirerek termal bozunmanın kinetik analizi ve açığa çıkan gazların analizini yapmışlardır. Isıl bozunma esnasında dTG eğrilerinde iki belirgin pik gözlemlenmiş ve kütle kaybının hemiselüloz ve selülozun bozunması ile ilişkili olduğunu belirtmişlerdir. Piroliz işleminin aktivasyon enerjisini hesaplanmasında ise FWO ve KAS olmak üzere iki farklı yöntem kullanılmıştır. Eşzamanlı FT-IR analizi ile piroliz esnasında ortaya çıkan bileşenlerin CO₂, aldehitler, ketonlar, organik asitler, alkanlar ve fenoller olduğu tespit edilmiştir [171].

Moreno ve Font (2015) mobilya üretimi esnasında açığa çıkan ahşap tozunun pirolizini inceledikleri çalışmalarında dinamik ve izotermal kinetik çalışmalarını yürütmüşlerdir. Pirolizin, üç ana biyokütle bileşeninin (selüloz, hemiselüloz ve lignin) bağımsız tepkimeler ile bozunması ile gerçekleştiği yaklaşımını kullanarak, kinetik modelleme yapılabileceğini belirtilmişlerdir. Açığa çıkan gazların analizini gerçekleştirmek için TGA/MS ve TGA/FT-IR yöntemleri kullanılmış ve gazların çıkış miktarı en yüksek 360 °C civarında gözlemlenmiştir. CO₂ oluşumunun ise bu sıcaklıktan sonra da ısıtma boyunca devam ettiği belirlenmiş ve bunun da lignin bozunmasından kaynaklandığı vurgulanmıştır [172].

Worasuwannarak ve ark. (2007) pirinç samanı, pirinç kabuğu ve mısır koçanı olmak üzere üç farklı biyokütle örneğinin pirolizini TGA/MS yöntemi ile incelemişlerdir. Yürütülen çalışmada, seçilen biyokütlelerin elementel bileşimleri neredeyse aynı olmasına rağmen piroliz esnasında elde edilen gözlemlenen kütle kaybı ve gaz oluşum hızlarının farklı oldukları gözlemlenmiştir. Tüm örneklerde pirolizde oluşan ana bileşenin H₂O olduğu gözlemlenirken, gaz oluşum hızlarının farklı olmasının sebebinin ise biyokütlelerin içerdiği selüloz, hemiselüloz ve lignin oranlarının farklı olmasından kaynaklandığı belirlenmiştir. Ayrıca selüloz ve lignin bileşenleri arasında önemli ölçüde etkileşimlerin de olduğu belirtilmiştir. Gaz oluşum profilleri ve katı ürünün FT-IR analizleri incelendiğinde, lignin ve selülüzün pirolizi esnasında oluşan çapraz bağlanma tepkimelerinin sonucunda H₂O ve ester gruplarının oluşarak katran verimini azalttığı tespit edilmiştir [173].

Lopez-Velazquez ve ark. (2013) eşzamanlı TGA/FT-IR analizini kullanarak azot ortamında portakal atıklarının pirolizini incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlar piroliz esnasında çok sayıda paralel tepkimelerin eşzamanlı yürüdüğünü göstermiştir. Bu tepkimelerin ise üç aşamayı içerdiği vurgulanmıştır. Bu aşamalardan ilkinin 120 °C'nin altındaki sıcaklıklarda gerçekleşen dehidrasyon işlemi olduğu belirtilmiştir. İkinci olarak 125-450 °C arasında lignoselülozik yapının bozunması ile gerçekleşen kraking tepkimelerinin olduğu saptanmış ve bu aşamada açığa çıkan gazların miktarının en yüksek seviyeye ulaştığı gözlemlenmiştir. Son olarak gerçekleşen aşamada ise 450 °C'nin üzerindeki ligninin bozunması gözlemlenmiştir. Piroliz esnasında 50'den 600 °C'ye kadar açığa çıkan bileşenlerin yoğun olarak H₂O, CO₂, CO olduğu ve bunlarla beraber karboksilik asit, aldehytler, ketonlar, alkoller, fenolik bileşikler, alifatik bileşikler, doymamış aromatik bileşiklerin de oluştuğu gözlemlenmiştir. Piroliz kinetiği ise iki farklı modelden bağımsız yöntem (Friedman ve KAS) kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen aktivasyon enerjisinin dönüşüm oranı ile ilişkisi incelenerek, gerçekleşen piroliz mekanizmasının çok aşamalı tepkimelerden oluştuğu anlaşılmıştır [174].

Liu ve ark. (2008) tarafından yürütülen çalışmada, ligninin piroliz mekanizmasını incelemek amacı ile farklı biyokütle örneklerinden lignin ekstraksiyonu yapılmış ve ardından TGA/FT-IR ile bu ligninlerin pirolizi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, köknar ve huş ağacından alınan biyokütle örnekleri piroliz deneylerinde kullanılmıştır. Deneyler sonucunda, odunsu yapılardan elde edilen ligninin ardışık üç aşama ile bozunduğu

belirlenmiştir. Bu aşamaların; yapıda bulunan suyun buharlaşması, birincil uçucuların oluşması ve son olarak küçük moleküllü gazların yapıdan ayrılması olduğu belirtilmiştir. Piroliz sonucu oluşan temel uçucu bileşenin fenolik bileşikler olduğu tespit edilirken, bunların yanında alkoller, aldehytler, asitler gibi bileşiklerin de açığa çıktığı gözlemlenmiştir. Gazlardan en çok miktarda açığa çıkan bileşiklerin ise CO, CO₂ ve CH₄ olduğu belirtilmiştir [175].

Fu ve ark. (2010) üç farklı tarımsal atık (mısır sapı, pirinç samanı ve pamuk samanı) kullanarak yürüttükleri çalışmalarında TGA ile birlikte FT-IR bağlanmış bir sabit yataklı reaktör kullanarak, belirtilen biyokütlelerin piroliz özelliklerini belirlemişlerdir. Sonuç olarak, pirinç samanının en yüksek termal reaktiviteye sahip olduğu ve bunu sırasıyla pamuk samanı ve pirinç samanının izlediği belirlenmiştir. Tarımsal atıkların pirolizinin, yapıdaki nemin uzaklaşması, birincil uçucuların oluşması ve küçük moleküler yapıdaki gazların oluşması şeklinde birbirini izleyen üç adımdan meydana geldiği belirtilmiştir. Ana piroliz tepkimeleri esnasında ise CO₂, CO, metan, etan, etilen, fromaldehit, formik asit ve aseton gibi gazların oluştuğu tespit edilmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise CO₂, CO ve metan gibi küçük moleküllere sahip gazların çıkışının devam ettiği gözlemlenmiştir [176].

Liu ve ark. (2011) hemiselüloz, selüloz ve lignin ile belli oranlarda karışımlar hazırlayarak sentetik biyokütle örneklerinin pirolizini TGA/FT-IR ile çalışmışlardır. Çalışma sonucunda selüloz, hemiselüloz ve lignin arasında bazı etkileşimler olduğu belirlenmiştir. Özellikle 327 °C'nin altındaki sıcaklıklarda ligninin hemiselüloza olan etkisi ile 327 °C'nin üzerinde ise hemiselülozun selüloza olan etkileri açık bir şekilde gözlemlenmiştir. Yapıda ligninin olmasının, 2-furaldehit ve C=O bağı içeren aldehit, keton gibi bazı bileşik gruplarının verimini azalttığı belirlenmiştir. Yapıda hemiselüloz bulunması ise levoglukosan verimini azaltıp, hidroksiasetaldehit oluşumunu arttırmıştır [177].

Wang ve ark. (2011) farklı oranlarda hemiselüloz, selüloz ve lignin karışımları hazırlayarak bunların pirolizini hem TGA/FT-IR ile hem de sabit yataklı bir reaktörde gerçekleştirmişlerdir. Ardından elde edilen ürünleri, ürün dağılımı ve bileşimi bakımından değerlendirmişlerdir. Bu amaçla sıvı ürün bileşimini GC-MS ile belirlemişlerdir. TGA sonuçlarına göre levoglukosanın termal bozunmasının geniş bir sıcaklıkta olduğu belirlenirken, selüloz pirolizi esnasında hemiselüloz ve lignin ile etkileşimlerin olduğu anlaşılmıştır. Selüloz ve ligninin 350 ile 500 °C arasında etkileşimleri ile 2-furfural ve asetik

asit oluşumunun arttığı belirlenmiştir. Diğer yandan selüloz ile hemiselüloz etkileşimlerinin fenol ve 2,6-dimetoksi oluşumunu arttırdığı tespit edilmiştir. Biyokütle bileşenlerinin piroliz esnasında tek başına bozunmadığı ve bileşenlerin bütünleşik etkileri olduğu anlaşılmıştır [178].

Oyedun ve ark. (2014) polistiren (PS) ve yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) kullanarak bu polimerler ile üç farklı biyokütlenin (bambu, meyve kabuğu ve talaş) karışımlarını hazırlayarak piroliz gerçekleştirmişlerdir. Polimerlerin bozunmasının tek aşamalı olarak gerçekleştiği, fakat biyokütle ile hazırlanan karışımlarının iki aşamada gerçekleşen tepkimeler ile bozunduğu gözlemlenmiştir. Plastikler ile biyokütlelerin birlikte pirolizi, bu maddelerin ayrı ayrı pirolizlerinin birleşimi ile kıyaslandığında ürün özelliklerinde farklılıklar olduğu ve bu farklılıkların moleküler arası etkileşimlerden kaynaklandığı saptanmıştır. Ayrıca plastiklerin karışımlardaki oranının artması ile ilk bozunma aşamasının aktivasyon enerjisinin azaldığı ve ikinci aşamanınkinin ise arttığı belirlenmiştir. Sonuçlar, plastik-biyokütle karışımlarının farklı reaktivitelere sahip olduğunu ve HDPE ile hazırlanan karışımların bozunması için gereken enerjinin, PS ile hazırlanan karışımlara göre daha yüksek olduğunu göstermiştir [179].

Wu ve ark. (2014) polietilen, polistiren ve PVC'nin birlikte pirolizini TGA/FT-IR sistemi ile incelemişlerdir. Belirtilen polimerlerin termal kararlılığın PVC, PS ve PE olacak şekilde bir sıralamayla arttığı belirlenmiştir. PE pirolizinin PS varlığında hızlandığı, fakat PVC ile yavaşladığı tespit edilirken, FT-IR sonuçları polimerlerin birlikte pirolizi sırasında serbest radikallerin birleşerek kararlı bileşikler oluşturabileceğini göstermiştir. Ayrıca PE pirolizi esnasında, düzensiz zincir ayrışmalarının olduğu gözlemlenmiştir. PS pirolizinde ise gerçekleşen ana tepkimenin PS'in depolimerizasyonunu olduğu ve stiren monomerinin açığa çıktığı belirlenmiştir. PVC pirolizinde ise aromatik bileşiklerin oluşumu gözlenmiştir. PVC'nin deklorinasyonunun, konjuge polyenenin yapısının değişmesi ve halkalaşmasının gerçekleştiği ve PVC pirolizi esnasında dioksin oluşturduğu belirlenmiştir. PE'in PVC veya PS ile karıştırılması ile yapılan piroliz deneyleri sonucunda ise oluşan ürünlerde yeni doymamış hidrokarbon gruplarının görülmüş ve alkinlerin oluşumunun engellendiği tespit edilmiştir. PVC'nin PS ve PE ile birlikte pirolizi esnasında ise, sadece PVC pirolizlendiğinde gözlemlenen metil ve metilen gruplarının, birlikte piroliz esnasında elde edilen spektrumda görülmediği vurgulanmıştır [180].

Shadangi ve Mohanty (2015) PS atıkları ile iki farklı biyokütle çekirdeğinin (Karanja ve Niger) birlikte pirolizini incelemişlerdir. Çalışmada PS ile birlikte piroliz yapılmasının amacının, elde edilen sentetik yakıtın kalorifik değeri, viskozitesi gibi özelliklerinin iyileştirilmesi olduğu vurgulanmıştır. Bu amaçla biyokütle örnekleri ile PS farklı oranlarda karıştırılarak kullanılmıştır. Biyokütle/PS oranının artırılması ile elde edilen sıvı ürünün viskozitesinin azaldığı ve ısı değeri arttığı belirlenmiştir. Sonuç olarak biyokütlenin pirolizinin, PS varlığında gerçekleştirilmesinin sıvı ürün kalitesine önemli ölçüde etki ettiği vurgulanmıştır [181].

Zevehoven ve ark (2012) PVC ile bir çeşit çam atığı ve düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) kullanarak, bu maddelerin birlikte pirolizini gerçekleştirmişlerdir. 250 ile 400 °C arasında yürüttükleri deneylerinde düşük oranda klorür içeren veya klorür içermeyen yakıt elde etmeyi amaçlamışlardır. Sonuçlar, saf PVC ile PVC/biyokütle ve PVC/LDPE karışımlarının pirolizleri sonucunda, PVC'nin deklorinasyonunun tamamen gerçekleştiği sıcaklıklarda, tepkime ortamında biyokütle veya LDPE bulunmasıyla, hidrokarbon gazlarının miktarını azaldığı belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan PVC'nin yapısında önemli miktarda plastikleştirici madde içerdiği ve yaklaşık 350 °C piroliz sıcaklığında yapıdan HCl'nin ayrılması ile klorür içermeyen katı ürün elde edilebileceği tespit edilmiştir. Son olarak farklı PVC çeşitlerinde bulunabilecek plastikleştirici maddelerin dehidroklorinasyonun gerçekleştiği sıcaklıkları düşürebileceği vurgulanarak, bunun PVC katı atıkların işlenmesinde önemli faydalarının olduğu belirtilmiştir [182].

Sharypov ve ark. (2002) ve Marin ve ark. (2002) odunsu biyokütle ile sentetik polimer karışımlarının termal bozunma davranışlarını incelemişlerdir. Bu amaçla, kayın ve çam ağacı biyokütleleri ile selüloz, hidrolitik lignin, orta yoğunluklu polietilen, izotaktik ve ataktik polipropilen hammadde olarak seçilmiştir. Tepkime koşulları, biyokütle ve polimer özelliklerinin, sıvı ve gaz verimleri ile dönüşüm derecesine etkileri belirlenmiştir. TGA sonucunda, biyokütlenin çalışılan poliolefinlerden daha düşük sıcaklıkta bozunduğu tespit edilmiştir. Her bir biyokütle/plastik karışımını için, karışımın bileşenlerden daha farklı bir bozunma profili sergilediği gözlemlenmiştir. Birlikte piroliz sonucunda ise daha fazla hafif distilat fraksiyonu ile benzende çözünen fraksiyon elde edilmiştir. Biyokütle/plastik karışımları için maksimum sıvı veriminin elde edildiği optimum sıcaklık 400 °C olarak bulunmuştur. Ayrıca üretilen sıvı ürünlerin distilasyon ve ekstraksiyon gibi farklı

yöntemlerle fraksiyonları alınarak ve GC/MS ile içerikleri belirlenmiştir. Birlikte piroliz sonucunda elde edilen ürün özellikleri ve dağılımına hammaddelerin özelliklerinin önemli etkilerinin olduğu belirlenmiştir. Polimerlerin de pirolizi sonucunda sadece olefinik, parafinik ve aromatik (benzen, toluen ve ksilen) bileşenlerin bulunduğu ve polimerlerin yapısının, sıvı ürün bileşimine önemli bir şekilde etki ettiği beirlenmiştir. Biyokütle ile polimerlerin birlikte pirolizi esnasında oluşan katının, radikal alıcı olarak davrandığı ve polimer zincirlerinin ayrılmasının da hafif hidrokarbonların oluşumuna sebep olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak piroliz sıvı ürün bileşiminin pirolizde kullanılan polimerin özellikleri ile ilişkili olduğu ve karışımdaki biyokütle oranına bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir [183, 184].

Czegeny ve ark. (2015) Py–GC/MS ve TGA/MS yöntemleri ile PVC, biyokütle ve ikisinin karışımlarını yavaş ve hızlı ısıtma hızlarında inceleyerek, termal bozunma esnasında biyokütle ile PVC arasında olan etkileşimleri açıklamayı amaçlamışlardır. Bu amaçla deneylerinde sert odunsu ve yumuşak odunsu bitkiler (kayın ve çam) ile onlardan elde edilen lignin ve iki çeşit selüloz örneğini kullanmışlardır. Tek başına pirolizlenen biyopolimerik yapılar ile PVC ile birlikte pirolizlenen örneklerin gaz ve sıvı ürünleri karşılaştırıldığında PVC ile yapılan piroliz sonucunda daha fazla reaktif bileşen açığa çıktığı belirlenmiştir. Diğer yandan PVC ile birlikte piroliz sonucunda daha fazla klorometan oluştuğu, fakat selüloz ile yapılan karışımlarda krorlu bileşiklerin eser miktarda açığa çıktığı gözlemlenmiştir. Bu sebeple, ligninde bulunan fenolik halkalara bağlı metoksi grupların klorometan oluşumuna neden olduğu ve bu tepkimelerin PVC'nin bozunması sonucu açığa çıkan HCl'nin miktarını azalttığı belirtilmiştir [185].

Ko ve ark. (2014) PET ve bir çeşit findığı kabuğunun birlikte pirolizini inceledikleri çalışmalarında termogravimetrik analiz, ¹³C-katı hal NMR spektroskopisi kullanmışlardır. Farklı karışım oranları ve ısıtma hızları kullanarak yürüttükleri çalışmalarında Freeman-Carroll yöntemi ile piroliz kinetiğini incemiş ve sonuçlar kimyasal analizler ile desteklenmiştir. Sonuçlar, PET ve biyokütle arasında sinerjik etki olduğunu göstermiştir. Biyokütle pirolizinde oluşan birincil ürünler ile PET bozunması sonucunda açığa çıkan bileşenler arasında ikincil tepkimeler gerçekleştiği ve bu sinerjik etkinin karışımdaki biyokütle miktarı ve ısıtma hızı ile değiştiği gözlemlenmiştir. Kinetik analiz ile karışımı oluşturan maddelerin piroliz mekanizmasından farklı oldularak birlikte pirolizin meydana

geldiği anlaşılmıştır. NMR sonuçları ise, biyokütlenin, PET'nin bozunmasını katalizlediği, çapraz bağlanma tepkimeleri ile polisiklik aromatik hidrokarbon oluşumuna sebep olduğu ve karbon verimini arttırdığı saptanmıştır [186].

Rutkowski ve Kubacki (2006) yürütmüş oldukları çalışmada selüloza, PS ekleyerek 500 °C sıcaklıkta gerçekleştirmiş oldukları piroliz sonuçlarını, saf selüloz ve saf PS pirolizi ile karşılaştırmışlardır. Ayrıca birlikte pirolize karışım oranının etkisi de incelenmiştir. Sonuç olarak, selüloz ve PS karışımının pirolizi esnasında, bileşenlerin arasında sinerjik etki olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca PS sıvı ürün veriminin yüksek olduğu ve selüloza PS eklenmesi durumunda da sıvı ürün veriminin kayda değer miktarda arttığı vurgulanmıştır. Aynı zamanda, PS'in elde edilen sıvı ürünün özelliklerini iyileştirdiği saptanmıştır [187].

5.2. İzotropik ve Mezofaz Zift Üretimi Hakkında Yapılmış Çalışmalar

Cheng ve ark. (2008) kömür katranı ziftinin toluende çözünen fraksiyonuna atık PS ekleyerek zift özelliklerine PS'in etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla değişik miktarlarda PS ekleyerek ürettikleri ziftlerin karbonizasyonunu gerçekleştirmiş, yapıda olan değişimleri polarize ışıık mikroskopu, viskozimetre, FT-IR spektroskopisi, ¹H-NMR ve XRD yöntemleri ile incelemişlerdir. PS katkısı ile mezofaz içeriğinin arttığı ve ziftlerin akış özelliklerinin değiştii belirlenmiştir. Ayrıca PS katkısı ile ziftte bulunan alkil gruplarının miktarının da arttığı tespit edilmiştir [188].

Cheng ve ark. (2015) düşük maliyetli mezofaz zift üretmek için petrol ziftine atık polietilen katılmasını ve polietilenin karbonizasyona etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla polietilen karıştırılarak elde edilen ziftleri polarize ışıık mikroskopu, yumuşama noktası, FT-IR spektroskopisi ve TGA gibi yöntemler ile karakterize etmişlerdir. Sonuçlar, zifte ağırlıkça %1-2 oranında polietilen eklenmesinin bile, ziftlerin karbonizasyon verimini arttırdığı ve özelliklerini geliştirdiği vurgulanmıştır. Karbonizasyon sıcaklığı 420 °C'nin üzerine çıktığında ise ziftin tamamen mezofaz yapıda olduğu belirlenmiştir. Atık polietilen ile birlikte petrol ziftlerinin birlikte karbonizasyonu ile çok fazla naftenik yapıların ve metilen bağlarının oluştuğu ve böylece ziftlerin özelliklerini iyileştirdiği sonucuna varılmıştır [189].

Genceli ve ark., (2002) kayısı çekirdeğinin buhar atmosferinde 700°C'da pirolizi sonucunda elde ettikleri katrandan, karbon fiber ve benzeri karbonlu malzeme üretiminde

kullanılabilecek zift eldesini araştırmışlardır. Üretilen ziftlerin elementel, FT-IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR analizleri yapılmış ve yumuşama noktaları ile toplam karbon içerikleri belirlenmiştir. Yapılan çalışmada ayrıca asit ile modifiye edilen ve petrol zifti ile karıştırılan ziftlerin fiziksel ve kimyasal yapılarında meydana gelen değişimlerde gözlemlenmiştir. Ziftlerin 210-320°C aralığında değişen ısı işlem ile modifikasyonları sonucunda polikondenzasyon ve polimerizasyonlarının gerçekleştiği tespit edilmiş, hafif bileşenlerin yapıdan ayrılması ve kimyasal dönüşümler ile aromatik içeriklerinin arttığı belirlenmiştir. Elde edilen ziftlerin yumuşama noktası ise 50-130°C aralığında değiştiği saptanmıştır. Sonuç olarak, biyokütleden elde edilen katranının asitle modifiye edilip petrol ziftiyle karıştırılması yapılmış ve elde edilen ziftin, ileri karbon malzemelerin üretiminde kullanılabileceği saptanmıştır [190].

Machnikowski ve ark. (2002) kömür katranı ziftine farklı polimerler katkıları ile ziftlerin modifikasyonlarını gerçekleştirerek, mezofaz oluşumuna, koklaşma değerine ve karbonizasyon verimine polimer katkısının etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla polivinil klorür, polistiren, bütadien-stiren kopolimeri, polipropilen, polietilen teraftalat, doymamış polyester, doğal selüloz, polietilen glikol ve kumaron-inden reçinesi kullanmışlardır. Belirtilen polimerlerin %10 oranında kömür katranı ziftine karıştırılmasının ardından 450 °C’de ısı işlem gerçekleştirmişlerdir. Her bir polimerin zift yapısına etkileri polarize ışık mikroskopu ile tayin edilmiş ve yumuşama noktaları belirlenmiştir. Polimer katkısı ile kömür katranı ziftinin koklaşma değerleri önemli oranlarda düşerken, karbonizasyon verimlerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Mezofaz oluşumunu ise en çok arttıran polimerin polistiren olduğu belirlenmiştir. Polivinil klorür katkısının ise ziftlerde heterojen bir yapıya neden olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, polietilen glikol ve doymamış polyester reçinesi katkılarının mezofaz oluşumunu engellediği de belirlenmiştir. Polimer katkısı ile zift yapılarında gözlemlenen değişimlerin, polimerlerin bozunması sonucunda hidrojen verici bir rol oynaması ve böylece ziftteki aromatik kondenzasyon tepkimelerini başlatması şeklinde açıklanmıştır. Ayrıca polistiren ve polietilen teraftalat gibi aromatik halka içeren polimerler yapılarının yeniden düzenlenmesi ile mesogenik moleküllere dönüştüğü şeklinde yorumlanmıştır. Fakat, polimer katkılarından kaynaklı kısımlar ve onların kendi aralarında birleşmesi ve zift ile etkileşimlerinin yapıda partiküler maddelerin oluşumuna da sebep olduğu belirtilmiştir [191].

Coutinho ve ark. (2000) okaliptüs ağacının yavaş pirolizi sonucunda elde ettikleri katranın, 260°C sıcaklık ve 250 mbar vakum basıncı altında distilasyonunu gerçekleştirerek biyo-zift üretmişlerdir. Elde ettikleri biyozifti, piroliz sonucunda oluşan katı ürünle karıştırarak karbon elektrot üretiminde kullanmışlardır. Çalışmanın asıl amacı elektrot üretimi olduğu için biyoziftin karakterizasyonu üzerine detaylı çalışmalar yapmamışlardır. Sonuç olarak ürettikleri ziftin yumuşama noktasının 119°C'ye ulaştığı belirlenmiştir [192].

Rocha ve ark. (2002) okaliptüs ağacının 400-500°C civarında azot ortamında yavaş pirolizi sonucunda elde ettikleri katrandan vakum distilasyonu ile biyo-zift üretmişlerdir. Vakum distilasyonu işlemini 250-270°C sıcaklık ve 1000-500 mbar basınç aralığında gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri biyoziftlerin özelliklerini yumuşama noktası, yoğunluk, kül miktarı, toluende çözünmeyen madde ve elementel analiz teknikleriyle belirlemişlerdir. Ürettikleri biyo-ziftlerin yumuşama noktalarının 56-108°C aralığında değiştiğini belirtmişlerdir. En yüksek yumuşama noktası 108°C olan biyo-zifti 270°C sıcaklık ve 1000 mbar vakum basıncı koşullarında elde etmişlerdir. Ürettikleri biyo-ziftlerin karbon elektrot yapımında kullanılabilecek özellikte olduğu sonucuna varmışlardır [193].

Prauchner ve ark. (2001) okaliptüs ağacının yavaş pirolizi ile elde ettikleri katrandan zift üretmişlerdir. Piroliz sonucunda üretilen katrana 8 saat boyunca 180°C'da ve 40-50 mbar basıncında vakum distilasyonu uygulanarak zift üretimi gerçekleştirilmiştir. Yumuşama noktası, elementel analiz, termogravimetrik analiz, asetonda çözünmeyen madde gibi tekniklerle elde ettikleri biyoziftlerin karakterizasyonlarını gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonucunda zift üretimi verimin %33-50 arasında olduğunu belirtmişlerdir. Elde edilen biyo-ziftlerin yumuşama noktalarının ise 76 ile 100°C aralığında olduğu bulunmuştur [194].

Prauchner ve ark. (2005) okaliptüs ağacını kullandıkları bir başka çalışmalarında, biyokütlenin yavaş pirolizinden elde edilen katrana 8 saat boyunca 180°C'da ve 40-50 mbar basıncında vakum distilasyonu uygulayarak biyo-zift üretmişlerdir. Ardından üretilen ziftlerin 400-2300°C sıcaklık aralığında karbonizasyonunu yapılımıştır. Elde ettikleri karbonize ürünleri FT-IR, XRD, BET yüzey alanı, karbon verimi ve yumuşama noktası yöntemleri ile karakterize ederek, ürünlerin özelliklerini belirlemişlerdir. Sonuç olarak biyo-ziftlerin yüksek sıcaklıklarda karbonize olabileceğini ancak 2100°C'in üzerinde malzemenin grafitize olarak yüzey alanının ve gözenekliliğin çok fazla azaldığını sağlamışlardır [195].

Prauchner ve ark. (2004) okaliptüs ağacı katranından elde ettikleri biyo-ziftin özelliklerini geliştirmek amacıyla hava üfleme yöntemi uyguladıkları çalışmalarında ürettikleri biyo-zifti 100-250°C aralığında 2-8 saat süre boyunca ısıtılma tabi tutmuşlardır. Böylece, önceki çalışmalarında yumuşama noktası değerini hava üfleme işlemi ile 134°C'ye ulaşmıştır. Son durumda elde ettikleri özellikleri iyileştirilmiş biyo-ziftlerin karbon fiber üretiminde kullanılabileceğini belirtmişlerdir [196].

Araújo ve ark. (2005) okaliptüs ağacının yavaş pirolizi ile elde edilen katrandan biyo-zift üretmişlerdir. Bu amaçla, piroliz sonucu üretilen katranın 200°C sıcaklıkta ve 40 mbar vakum basıncında distilasyonunu yapmışlardır. Elde ettikleri biyoziftin karakterizasyonunu ise yoğunluk, elementel analiz, termogravimetrik analiz ve SEM gibi tekniklerle gerçekleştirmişlerdir. Sonuç olarak üretilen ziftin 100-120°C yumuşama noktası aralığına sahip olduğunu belirlenmiştir [197].

5.3. Karbon Fiber Üretimi Hakkında Yapılmış Çalışmalar

Choi ve Yang (2001) naftadan etilenin üretilmesi esnasında yan ürün olarak ortaya çıkan pirolizlenmiş fuel oil (PFO) kullanarak karbon fiber ürettikleri çalışmalarında, ziftin brom ile halojenasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Bu yöntemde, azot akışı altında brom ile PFO arasında gerçekleşen tepkimeler sonucunda PFO'nun yumuşama noktası 40 °C'den 265 °C 'ye kadar yükseltilebilmiştir. % 43 verim ile elde edilen ziftin, bromlama sonucunda aromatikliğinin ve moleküler boyutunun arttığı ve optik izotropikliğinin ve moleküler hareket kabiliyetinin azaldığı belirlenmiştir. Sentezlenen zift, fiber çekme işleminde kullanılmış ve ardından üretilen fiberlerin stabilizasyonu ve karbonizasyonu yapılmıştır. Elde edilen karbon fiberler SEM, XRD, polarize ışık mikroskopu ile karakterizasyonundan sonra, fiberlerin çekme direnci ve elektriksel iletkenlikleri belirlenmiştir. Sonuç olarak PFO'in brom ile oligomerizasyonu ve ardından azot üfleme işlemi ile, karbon fiber üretimi için uygun yumuşama noktasına sahip ziftlerin elde edilebileceği belirlenmiştir. Elde edilen fiberlerin çekme direnci 500 ile 800 Mpa arasında bulunurken, elektriksel iletkenliklerinin elektrot malzemesi olarak kullanımına uygun olduğu tespit edilmiştir [198].

Prauchner ve ark. (2005), biyokütle kaynakları kullanılarak üretilen zift ile karbon fiber sentezini araştırmışlardır. Bu amaçla okaliptusun 500 °C'de yavaş piroliz

gerçekleştirilerek elde edilen katran, vakum distilasyonunun ardından dört aşamalı bir işleme tabi tutularak karbon fiber üretilmiştir. Ziftin hazırlanması, eriyik çekme, stabilizasyon ve karbonizasyon aşamalarının ardından 27 µm çapına sahip homojen fiberler üretilmiştir. Üretilen fiberlerin fiziksel özelliklerine kıyasla elektriksel özelliklerinin iyi olduğu vurgulanarak, biyokütleden ucuz bir şekilde üretilebilen fiberlerin gelecekte potansiyel uygulama alanlarının olabileceği belirtilmiştir [199].

Kim ve ark. (2013) 2-metilnaftelen kullanarak bromlama/dehidrobromlama tepkimeleri ile tetrahidrofuranda %100 çözünebilen ve yüksek yumuşama noktasına sahip izotropik zift üretmişlerdir. Ürettikleri ziftlerden karbon fiber üretimini hem elektro lif çekme (elektrospinning) yöntemi ile hem de eriyik çekme yöntemi ile incelemişlerdir. Bu amaçla öncelikle bromlama/debromlama tepkimelerini farklı sıcaklık ve ısıtma sürelerinde gerçekleştirerek, belirtilen parametrelerin zift özelliklerine etkisini belirlemişlerdir. İki aşamalı bromlama işleminin ilk aşamasında 30 °C sıcaklıkta brom atomunun 2-metil naftelen yapısına bağlanıp, 1-bromo-2-metil naftelen oluşturduğu tespit edilmiştir. Ardından 180 °C’de gerçekleştirilen bromlama ile yapının 2-bromo-2-metil naftelene dönüştüğü saptanmıştır. Bromlama sonucunda naftelenler arasında oluşan metilen köprülerinin ise dehidrobromlama işlemi sonrasında ise metilen çapraz bağlarını oluşturduğu belirlenmiştir. Tepkime sonrasında hazırlanan ziftlerin hekzanda çözünen fraksiyonu alınarak, ziftlerde bulunabilecek düşük molekül ağırlığa sahip bileşenler yapıdan uzaklaştırılmıştır. Üretilen ziftlerin yumuşama noktalarının 200 °C’nin üzerinde olduğu belirlenerek, homojen yapıda karbon fiber üretiminde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır [200].

Kim ve ark. (2015) sert odunsu lignin ve pirolizlenmiş fuel oil (PFO) kullanarak karbon fiber ürettikleri çalışmalarında, her iki hammaddeyi çözebilme yeteneği olan tetrahidrofuran ile karışımlar hazırlamışlardır. Elde edilen karışımların yumuşama noktalarının 260 ile 280 °C arasında değiştiği belirlenmiştir Elde edilen karışımın 280 °C’de iyi fiber çekilebilme özelliklerine sahip olduğu belirlenirken PFO’nun plastikleştirici özelliklerinin, eriyik çekme işlemi esnasında lignine akışkanlık kazandırdığı vurgulanmıştır. Ayrıca, elde edilen fiberlerin iç yapısının, karışımın içeriğinde bulunan ligninden dolayı amorf yapıda olduğu belirtilmiştir [201].

Kim ve ark. (2016) nafta kraking ünitesi atığı ile kömür katranının kinolinde çözünmeyen fraksiyonundan bir karışım hazırlayıp, bromlama ve dehidrobromlama

tepkimelerini uygulayarak zift sentezlemişlerdir. Bu tepkimelerle, polikondense aromatik bileşiklerin düzlemsel zincir oluşumunu sağlayarak izotropik yapıda ziftlerin üretimi yapılmıştır. Ziftlerin karakterizasyonun ardından, eriyik çekme, stabilizasyon ve karbonizasyon işlemleri ile karbon fiber üretilmiştir. Sonuç olarak, üretilen fiberlerin fiziksel özelliklerinin, izotropik zift esaslı karbon fiberlere göre son derece iyi olduğu tespit edilmiştir. [202].

Ma ve Zhao (2010) biyokütle olarak köknar ağacı kullanarak, biyokütlenin fenol ile, fosforik asit varlığında sıvılaştırmasını gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen sıvı ürüne hekzametilentetramin katkısı ile eriyik çekmede kullanılabilecek karışım hazırlanmıştır. Ardından gerçekleştirilen eriyik çekme ve karbonizasyon işlemleri sonrasında ürettikleri karbon fiberlerin karbonizasyonunu yapmışlardır. 2 saat süre ile farklı karbonizasyon sıcaklıklarında (800-1100 °C) ürettikleri karbon fiberlerin veriminin sıcaklıkla azaldığını, fakat çekme dayanımı ve Young modülünün sıcaklıkla arttığını belirlemişlerdir. Ayrıca grafitizasyon derecesinin de karbonizasyon sıcaklığındaki artış ile arttığı tespit edilmiştir [203].

Ma ve Zhao (2011) köknar ağacının (*Cunninghamia lanceolata*) sıvılaştırılmasının ardından karbon fiber ürettikleri bir diğer çalışmada, formaldehit-hidroklorik asit çözeltisinin ve karbonizasyon sıcaklığının etkisini incelemişlerdir. 600 ile 1000 °C arasında farklı sıcaklıklarda karbonizasyonu gerçekleştirilen fiberlerin mikroyapısal özellikleri incelenmiştir. Sonuç olarak, karbonizasyon sıcaklığının değiştirilmesi ile biyokütlenin sıvılaştırması ile elde edilen fiberlerin özelliklerinin iyileştirilebileceği vurgulanmıştır [204].

Liu ve Zhao (2012) çeşit ahşap tozunu (*Cunninghamia lanceolata*) fosforik asit katalizörü varlığında, fenol ile sıvılaştırarak karbon fiber üretiminde kullanmışlardır. Sıvılaştırmanın ardından elde edilen karışıma hekzametilentetramin ekleyerek eriyik çekmede kullanılacak çözeltiyi hazırlamışlardır. 160 °C’de gerçekleştirilen eriyik çekme işleminin ardından fiberleri formaldehid/hidroklorik asit çözeltisi ile işleme tabi tutup, karbonizasyon ve buhar aktivasyonu işlemlerini gerçekleştirmişlerdir. Üretilen aktif karbon fiberleri farklı yöntemlerle karakterize etmişlerdir. Aktivasyon sıcaklığı ve süresinin mikroyapıya etkileri incelendiğinde, bu parametrelerin artırılması ile grafitizasyon derecesi ve kristal yapının kalınlığının arttığı belirlenmiştir. Fakat değişik koşullarda üretilen fiberlerin hiçbirinin grafitik yapıya ulaşmadığı belirtilmiştir. Ayrıca aktivasyon süresi ve

sıcaklığının arttırılması ile elementel karbon ve oksijen içeren fonksiyonel gruplara bağlı karbon oranının arttığı saptanmıştır [205].

Shang ve ark. (2015) köknar ağacından (*Cunninghamia lanceolata*) elde edilen biyokütlenin sıvılaştırılması sonucunda elde ettikleri ürün ile karbon fiber üretmişlerdir. Yürütülen çalışmada karbon fiberlerin termoset özelliklerine ve çekme dayanımına ısı işlem süresi ve sıcaklığının etkilerini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda uygulanan ısı işlem sıcaklığı ve süresinin arttırılması ile fiberlerin mekanik özelliğinin iyileştiği belirlenmiştir. Bu sonucun da ziftteki metilen bağlarının artması ve çapraz bağlanma derecesinin artması ile ilgili olduğu açıklanmıştır [206].

Huang ve ark. (2015) biyokütlenin sıvılaştırılmasının ardından aktif karbon ürettikleri çalışmalarında fiberlerin KOH ile aktive etmişlerdir. Bu amaçla ahşap tozunun (*Cunninghamia lanceolata*) fenol ile polimerizasyonu yapılmış ve eriyik çekme işlemi ile fiber formuna dönüştürülmüştür. Ardından karbonizasyon ve aktivasyon gerçekleştirilerek, fiberlerin yapısal değişimlerinin FT-IR spektroskopisi ve XDR ile incelenmiştir. Ayrıca TG-MS analizi yardımıyla da tepkime mekanizmaları aydınlatılmıştır. Sonuç olarak, karbonizasyon esnasında metilenin yer değiştirme ve ayrılma tepkimeleri, metilenin oksidasyonu, hidroksi radikali ile fenolik hidroksil oluşumu ve birincil halkalaşma tepkimelerinin gerçekleştiği belirlenmiştir. Fiberin KOH ile aktivasyonu esnasında ise KOH ile karbon arasındaki tepkimelerin 530 °C’de başladığı ve potasyum içeren bileşiklerin oluşarak ve bu bileşiklerin aktivasyon tepkimelerinde rol oynadığı bulunmuştur. Ayrıca, aktivasyon esnasında sıcaklığın artması ile polisiklik yapıyı oluşturan tepkimelerin olduğu ve grafit benzer bir mikrokristalin yapı meydana geldiği ifade edilmiştir [207].

Qiao ve ark. (2005), odun katranı ve bambu katranı kullanarak karbon fiber ürettikleri çalışmalarında, öncelikle bu katranların detaylı bir kimyasal analizini gerçekleştirmişlerdir. Sonuçlar, biyokütle katranlarının yüksek miktarda oksijen içerdiğini ve bu oksijenlerin de genellikle tek, çift veya üç halkalı aromatik bileşikler ile fenolik bileşiklerin yapısında bulunduğunu belirlemişlerdir. Ardından elde edilen katranların formaldehit ile polimerizasyonunu gerçekleştirilmiş ve %70 verim ile bir tür polimerik reçine elde etmişlerdir. Katranların polimerizasyonu sonucunda, ortalama moleküler ağırlıkları artmış ve yumuşama noktaları fiber elde etmeye elverişli hale gelmiştir. Reçinenin eriyik çekme,

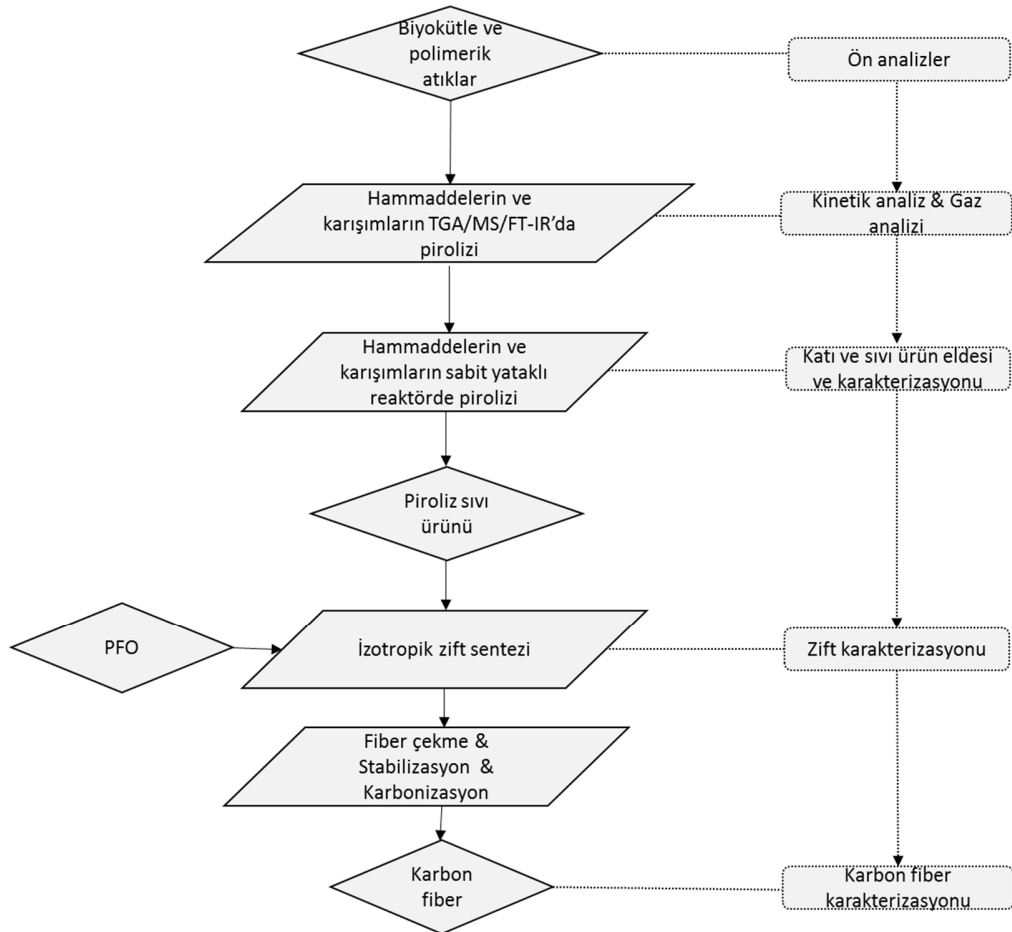
stabilizasyon ve karbonizasyon işlemleri sonucunda karbon fiber üretilmiş ve fiberlerin aktivasyonları yapılarak aktif karbon fiber üretimi de incelenmiştir [208].

Yang ve ark. (2017) etilen kraking dip ürünü ve biyokütle katranı kullanarak birlikte karbonizasyon ve bromlama/dehidrobromlama olmak üzere iki farklı yöntemle izotropik zift esaslı karbon fiber üretmişlerdir. Çalışma sonucunda, petrol rafinasyonu esansında elde edilen etilen dip ürünü ile biyokütle katranının faz ayrımını en aza indirgeyebilecek şekilde karışabildiği ve karbon fiber üretimine uygun izotropik zift elde edilebildiği vurgulanmıştır. Zift üretiminde uygulanan iki yöntem karşılaştırıldığında ise hammaddelerin uygun koşullarda brom ile tepkimeye sokulmasının fiber çekilebilme kabiliyeti ve fiberlerin mekanik özellikleri üzerinde olumlu etkileri olduğu sonucuna varılmıştır [209].

6. DENEYSEL YÖNTEM

Bu bölümde, tez çalışması süresince uygulanan deneysel işlemler başlıklar halinde kısaca anlatılmaktadır. Çalışmada; hammaddelerin hazırlanması, ön analizi ve ürün karakterizasyonları dışında 4 temel deneysel aşama bulunmaktadır. Bunlar: TGA/FT-IR/MS sisteminde gerçekleştirilen termoanalitik çalışmalar, sabit yataklı reaktörde piroliz sıvı ve katı ürünün eldesi, zift ve karbon fiber üretimidir.

Belirtilen deneysel yöntem aşamaları kısaca Şekil 6.1’de özetlenmiştir. Şekilde görülen zift sentezi ve sonraki aşamalar, Japonya’da bulunan Kyushu Üniversitesi Malzeme Kimyası ve Mühendisliği Enstitüsü ile TÜBİTAK 2214-A Programı kapsamında yapılan işbirliği doğrultusunda sürdürülmüştür.



Şekil 6.1. Deneysel yöntem akış diyagramı

6.1. Hammaddelere Uygulanan Analizler

Bu bölümde hammaddelere uygulanan deneysel işlemler kısaca anlatılacaktır. Çalışmada kullanılan biyokütle örnekleri laboratuvarında kuru ve gölge ortamda kurumaya bırakıldıktan sonra değirmende öğütülerek depolanmıştır. Polimer örnekler ise biyokütlelerden farklı olarak kurutma aşaması olmaksızın kriyojenik olarak öğütülerek, depolanmıştır.

6.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi

Hammaddeler, Retsch–Vibra SK-1 tip değirmende öğütüldükten sonra, Retsch–Vibra AS 200 basic ASTM elek setinde yedi farklı parçacık boyutu elde etmek üzere elenmiştir.

Termoanalitik ölçümlerde kinetik çalışmalar yapabilmek ve kütle transferi etkilerini en aza indirgeyebilmek için hammaddelerin 112 ile 224 µm parçacık boyutları kullanılırken, hammaddelere uygulanan analizlerde 425 µm elek çapından geçen ancak 250 µm elek çapının üzerinde kalan parçacık boyutu kullanılmıştır. Sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilen deneylerde ise ortalama 1.25 mm parçacık boyutu kullanılmıştır.

6.1.2. Biyokütlelerin nem miktar tayini

Biyokütle örneklerinin nem tayinini belirlemek amacıyla hazırlanan örnekten, saat camının üzerine, % 0,2 duyarlılıkta bir miktar alınarak, 103±2°C'a ayarlanmış etüvde bekletilmiş ve iki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar 2 saat daha bu sıcaklıkta tutulmuştur. Nem miktarı, örneğin ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır [210].

$$\text{Nem miktarı (\%)} = \frac{g_1 - g_2}{g_1} \times 100 \quad (6.1)$$

Eşitlikte;

g_1 = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_2 = Etüvde kurutulduktan sonraki örnek ağırlığı, (g)

6.1.3. Biyokütlelerin kül miktarı tayini

Biyokütle örneklerinden ~ 2,0 g tartılır ve sabit tartıma getirilmiş krozeye konulur, üzeri örtülerek tekrar tartılır. Daha sonra örnek, sıcaklığı 100–105°C'ye ayarlanmış bir etüvde kurutulur. Bir saat sonra etüvden çıkartılan krozenin kapağı kapatılarak, desikatörde soğutulur ve tartılır. Bu işleme iki tartım arasındaki fark, 0,1 mg oluncaya kadar devam edilir ve etüvdeki kuru örnek ağırlığı bulunur. Kroze içindeki hammadde, krozenin kapağı açık olarak tüm karbon giderilinceye kadar sıcaklığı 580°C–600°C arasında ayarlanmış fırında yakılır. Isıtma işlemi, yavaş olmalı ve yakılan örneğin alev almaması gerekir. Yakma işleminden sonra fırından çıkartılan krozenin, kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğuması sağlanır ve tartılır. Bu işlem, yarım saat ara ile iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar tekrarlanır. Kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır [211].

$$\text{Kül miktarı (\%)} = \frac{g_1}{g_2} \times 100 \quad (6.2)$$

Eşitlikte;

g_1 = Kül ağırlığı, (g)

g_2 = Fırındaki kuru örneğin ağırlığı,

6.1.4. Biyokütlelerin uçucu madde miktarı tayini

Sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş biyokütleden 0,1 mg duyarlılıkta ~1,0 g tartılır. Kroze kapağı ile örtülerek 950°C±20°C'deki fırına konulur. Örneğin yanmamasına dikkat edilmelidir. Kroze fırında tam olarak 7 dk bekletildikten sonra, fırından çıkarılarak desikatörde soğutulur ve tartılır. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanır [212].

$$\text{Uçucu madde miktarı (\%)} = \left(\frac{g_1 - g_2}{g_1} - M \right) \times 100 \quad (6.3)$$

Eşitlikte;

g_1 = Kullanılan örneğin ağırlığı, (g)

g_2 = Isıtmadan sonraki örneğin ağırlığı, (g)

M = Kullanılan örneğin nem oranı

6.1.5. Biyokütlelerin sabit karbon miktarı tayini

Biyokütlelerin sabit karbon miktarı, yüzde nem, kül ve uçucu madde toplamının yüzden çıkarılması ile belirlenir. Ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır [213].

$$\text{Sabit Karbon miktarı (\%)} = 100 - (\% \text{ Nem} + \% \text{ Kül} + \% \text{ Uçucu madde}) \quad (6.4)$$

6.1.6. Biyokütlelerin ekstraktif madde miktarı tayini

Nem içeriği belirlenmiş olan biyokütle örnekleri toluen/etanol (427 mL/1000 mL) karışımıyla sabit sıcaklıkta 6-8 saat boyunca özütlenir. Özütlenmiş katı havada kurutulduktan sonra, 105-110°C sıcaklığındaki bir etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutulur, daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulur ve tartılır. Ekstraktiflerin miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır [214].

$$\text{Ekstraktif miktarı (\%)} = \frac{g_0 - g_1}{g_0} \times 100 \quad (6.5)$$

Eşitlikte;

g_0 = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_1 = Özütleme işleminden sonraki kuru örnek ağırlığı, (g)

6.1.7. Biyokütlelerin hemiselüloz miktarı tayini

Ekstraktifleri belirlenmiş g_1 gram örnek bir balona konulur, üzerine 150 mL NaOH çözeltisi (20 g/L) ilave edilir ve balonun üzerine bir geri soğutucu takılarak 3,5 saat kaynatılır. Kaynatma işleminden sonra çözelti süzülür ve çökelek, içerisinde hiç Na^+ iyonu kalmayınca kadar saf su ile yıkanır. Örnek açık havada kurutulduktan sonra, kurutma işlemine 105-110°C olan bir etüvde sabit tartıma gelinceye kadar devam edilir. Daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulur ve tartılır. Hemiselüloz miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır [99].

$$\text{Hemiselüloz miktarı (\%)} = \frac{g_1 - g_2}{g_0} \times 100 \quad (6.6)$$

Eşitlikte;

g_0 = Ekstraktif miktar tayinindeki örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_1 = Özütleme işleminden sonraki kuru örnek ağırlığı, (g)

g_2 = Son kurutma işleminden sonraki örnek ağırlığı, (g)'dir.

6.1.8. Biyokütlelerin lignin miktarı tayini

Ekstraktifleri belirlenmiş olan örnekten 1,0 g alınır ve küçük bir behere koyulur. Örnek sabit tartıma gelinceye kadar 105-110 °C olan bir etüvde kurutulur. Daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulur ve tartılır. Kuru örnek üzerine 15 mL soğuk %72'lik H₂SO₄ çözeltisi yavaşça eklenir en az 1 dk süreyle karıştırılır. Ardından manyetik karıştırıcıda 2 saat daha karıştırılır. Örnek bir behere veya erlene alınır, üzerine 560 mL saf su eklenerek seyreltilir ve 4 saat boyunca kaynatılır. Çözelti süzülür. Çökelek, içerisinde sülfat iyonu kalmayınca kadar saf suyla yıkanır. Örnek sabit tartıma gelinceye kadar 100-105°C etüvde kurutulur. Daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulur ve tartılır [215]. Lignin miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır

$$\text{Lignin miktarı (\%)} = \frac{g_4}{g_3} \times 100 \quad (6.7)$$

Eşitlikte;

g_3 = İlk kurutmadan sonraki örnek ağırlığı, (g)

g_4 = Son kurutmadan sonraki örnek ağırlığı, (g)

6.1.9. Biyokütlelerin selüloz miktarı tayini

Genel olarak selüloz, hemiselüloz, lignin, ekstraktif madde ve inorganik maddelerden oluşan biyokütlenin selüloz miktarı ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır.

$$\text{Selüloz miktarı (\%)} = 100 - (\% \text{Ekstraktif madde} + \% \text{Hemiselüloz} + \% \text{Lignin} + \% \text{Kül}) \quad (6.8)$$

Toplam holoselüloz miktarı ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır.

$$\text{Holoselüloz miktarı (\%)} = \% \text{Selüloz} + \% \text{Hemiselüloz} \quad (6.9)$$

6.1.10. Biyokütlelerin XRF ile kül analizi

Biyokütlelerin kapsül içine alınarak 600°C’de yakılmasının ardından elde edilen külün inorganik bileşikleri ve bu bileşiklerin miktarını belirlemek amacı ile XRF (X-ışınları floresans) analizi Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü’nde bulunan Rigaku ZSX Primus cihazı ile yapılmıştır. XRF analizinin temeli, maddelerin x-ışınları ile uyarılmasıyla yüksek enerji girişine yakın yörüngelerdeki elektronlarının, daha yüksek enerji düzeyine çıkmasıdır. Bu şekilde uyarılan elektronlar ilk enerji düzeylerine döndüklerinde kazanmış oldukları fazla enerjiyi dalga boyu 0,1-50 Å olan X-ışınları şeklinde geri verirler. Bu ikincil X-ışınları yayımına floresans adı verilir. Elementlerin verdiği bu ışımların dalga boyu her element için farklı olup, ışımanın dalga boyunun saptanmasıyla elementin cinsi ve saptanan bu ışının yoğunluğunun ölçülmesiyle elementin miktarı tespit edilebilmektedir.

6.1.11. Hammaddelerin elementel analizi

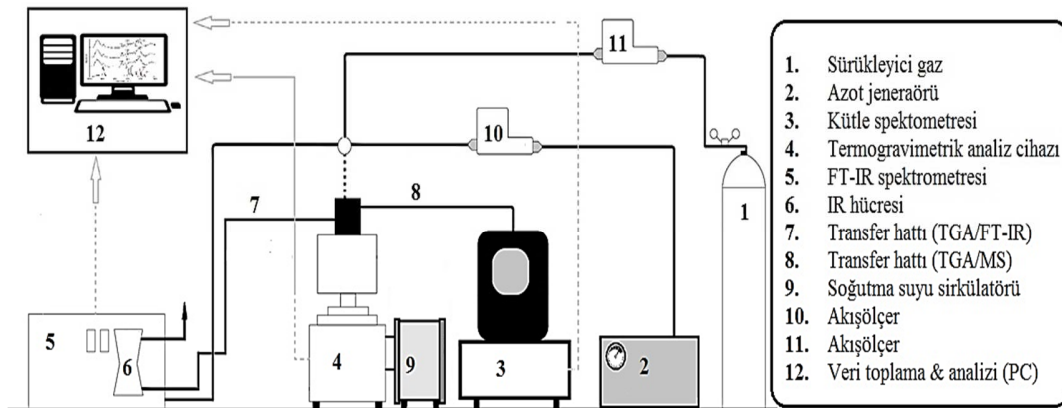
Biyokütle ve polimer hammaddelerin içerdiği karbon, hidrojen, azot ve oksijen miktarları Anadolu Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nde bulunan ve ASTM D5373 standardına [216] göre ölçüm yapabilen LECO CHN628 elementel analiz cihazı ile belirlenmiştir.

6.1.12. Hammaddelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Hammaddelerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla, taramalı elektron mikroskobu ile ikincil elektron görüntüleri alınarak morfolojileri incelenmiştir. Örneklerin SEM mikrografları Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarları’nda bulunan Zeiss Supra 50 VP mikroskobu ile alınmıştır. Görüntüler alınmadan önce örnekler karbon bant ile tutucuların üzerine yerleştirilmiş ve Agar marka kaplama cihazında altın ve paladyum ile kaplanmıştır.

6.2. Hammaddelerin TGA/FT-IR/MS Sistemi ile Pirolyzi ve Birlikte Pirolyzi

Hammaddelerin ve karışımların TGA/FT-IR/MS sistemi ile pirolizi, Anadolu Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarında bulunan TGA (Seteram Labsys Evo) cihazı ile FT-IR spektrometresi (Thermoscientific iz 10) ve kütle spektrometresi (Pfeiffer Omni Star) cihazlarının gaz iletim hatlarının birleştirilmesi ile yapılmıştır. (Şekil 6.2). Hazırlanan örneklerin TGA'da 1000 °C'ye kadar ısıtılması sonucunda elde edilen veriler yardımıyla piroliz esnasında termal bozunma davranışları incelenmiştir. Bu amaçla $10 \pm 0,5$ mg örnekler alumina krozede tartılarak 20 ml/dk azot akış hızında farklı ısıtma hızları kullanılarak ısıtılmıştır. Birlikte pirolizde hazırlanan karışımlar ağırlıkça %50 oranında olup, hammaddeler ile aynı şekilde bozundurulması gerçekleştirilmiştir. TGA/FT-IR ve TGA/MS sistemlerinde TGA cihazında açığa çıkan gazların yoğunlaşmaması için iletim hatları deney süresince ısıtılmıştır. Piroliz ürünlerinin hızlı bir şekilde FT-IR ölçüm hücresine gönderilmesi ile oluşabilecek ikincil tepkimeler en aza indirgenmeye çalışılmıştır. İnfrared spektrometresinin interferometre ve gaz hücresine azot gazı gönderilerek ölçümlerin atmosfer koşullarından etkilenmemesi sağlanmıştır. Deneyler süresince FT-IR spektrumu orta infrared bölgesinde (400 ile 4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında) kaydedilmiş ve fonksiyonel grupların değişimini gösteren üç boyutlu grafikler elde edilmiştir. TGA/MS sisteminden faydalanarak deney esnasında oluşan gazların kütle/yük (m/z) oranlarının değişimleri kaydedilmiştir.



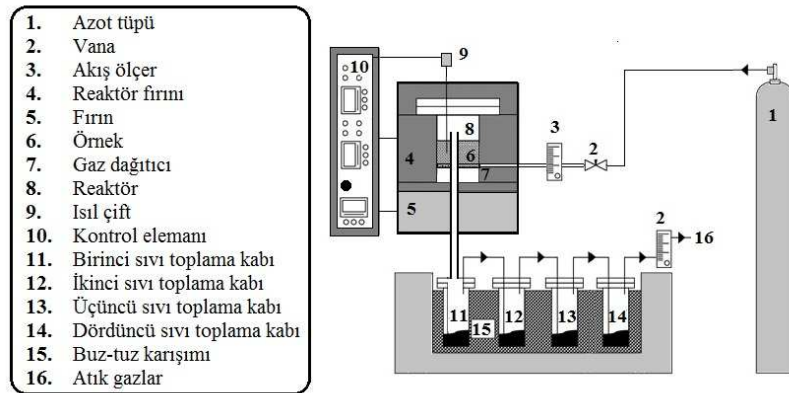
Şekil 6.2. TGA/FT-IR/MS analizinin şematik gösterimi

6.3. Hammaddelerin Sabit Yataklı Reaktörde Pirolizi ve Birlikte Pirolizi

Hammaddelerin pirolizi Anadolu Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarında bulunan MSE marka sabit yataklı piroliz reaktöründe gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.3). Reaktör, paslanmaz çelikten yapılmış olup, etrafında iki yana açılabilir, asbest ile izole edilmiş fırın bulunmaktadır.

Deneylerde pirolizlenecek hammadde tartılarak reaktörün içine yerleştirilmiştir. Birlikte piroliz için ise ağırlıkça %50 polimer ve % 50 biyokütle içeren karışımlar hazırlanmıştır. Deney süresince reaktör sıcaklığı fırının üst tarafından reaktörün içine yerleştirilen ısıl-çift ile denetlenmiştir. Piroliz süresince reaktöre 100 cm³/dk akış hızında azot gazı gönderilmiş, kontrol panelinden istenen sıcaklık ve ısıtma hızı (10°C/dk) ayarlanarak deneyler sürdürülmüştür. Deneylerin sonunda reaktör soğumaya bırakılmış ve ürünler ayrılmıştır.

Piroliz işlemi sonunda, sıvı toplama tuzaklarında birikmiş olan sıvı ürün-su karışımı, diklorometan (DCM) çözücüsü ile yıkanarak alınmış ve oluşan su miktarı belirlenmiştir. Sıvı ürün ise, Na₂SO₄'den geçirilip susuzlaştırıldıktan sonra döner buharlaştırıcıda çözücünden uzaklaştırılmış ve verimi hesaplanmıştır. Reaktörde kalan katı ürün, doğrudan tartılarak verimi saptanmıştır. Gaz ürün verimi ise toplam kütle denkliliğinden faydalanarak belirlenmiştir. Tüm hesaplamalar kuru külsüz baz (kkb) üzerinden yapılmıştır. Piroliz işlemi sonucunda sabit yataklı reaktörde elde edilen sıvı ve katı ürünler, karakterizasyonları yapılmak üzere ayrılmıştır.



Şekil 6.3. Sabit yatak tipi piroliz deney düzeneği

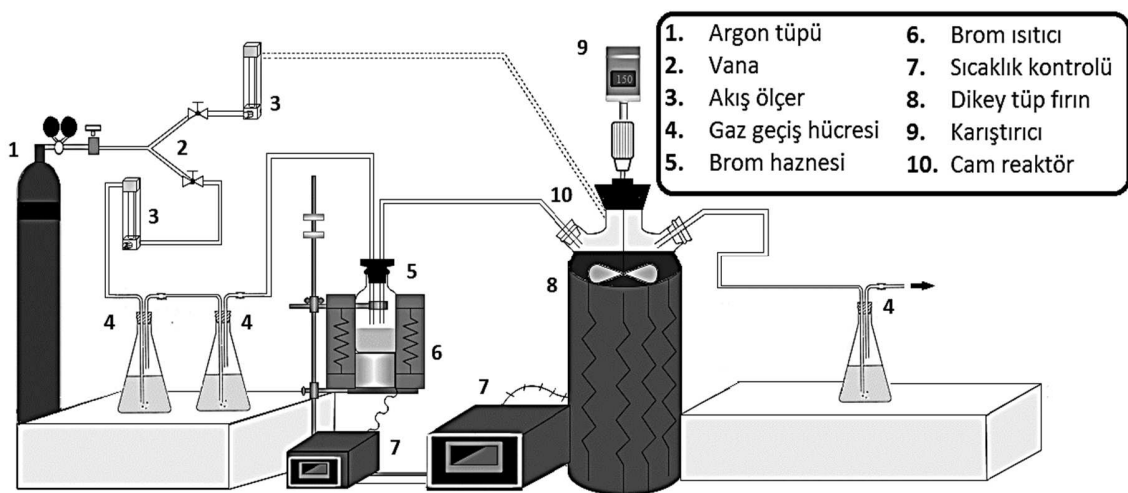
6.4. Piroliz Sıvı Ürünlerinden Zift Üretimi

Zift üretim aşamasında ceviz kabuğu ve şeftali çekirdeği pirolizinde en yüksek sıvı ürün verimin elde edildiği koşullarda üretilen katranlar ile bu biyokütlelerin polistiren ile birlikte pirolizi sonucu elde edilen katranlar kullanılmıştır. Karbon fiber üretimine elverişli ziftlerin üretilmesi, zift veriminin artırılması ve katranların özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla, katranlara Hanwha Chemical'dan temin edilen PFO (pirolizlenmiş fuel oil) karıştırılarak bromlama/dehidrobromlama yapılmıştır. Ardından gerçekleştirilen ince tabaka buharlaştırması (TLE) işlemi sonucunda zift sentezi tamamlanmıştır.

6.4.1. Bromlama/dehidrobromlama yöntemi ile oligomerizasyon

Karbon fiber üretiminde kullanılacak ara ziftlerin üretimi için, sabit yataklı rektörde üretilen katranlar ile PFO kullanılmıştır. Bu amaçla hazırlanan karışımların oligomerizasyonu için bromlama/dehidrobromlama tepkimesinden yararlanılmıştır.

Oligomerizasyon öncesinde PFO hekzan ile özütlenerek, hekzanda çözünen bileşikler PFO'dan ayrılmıştır. Bromlama/dehidrobromlama işleminde kullanılan deney düzeneği Şekil 6.4'de verilmiştir. 300 ml'lik cam reaktörde gerçekleştirilen deneylerde kullanılan karışım oranları, brom miktarları ve katranlar Tablo 6.1'de özetlenmiş ve deney koşullarına göre ara zift kodları oluşturulmuştur.

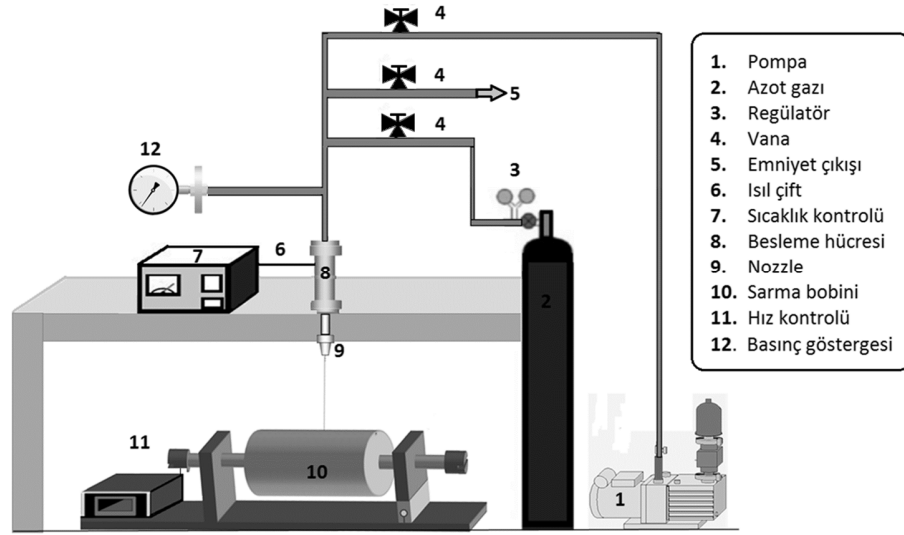


Şekil 6.4. Bromlama/dehidrobromlama deney düzeneği

Tablo 6.1. Zift üretim koşulları ve örnek kodları

Katranın üretildiği hammadde	Katran Kodu	Karışım oranı (Katran/Toplam)	Brom oranı	Ara zift kodu
Ceviz kabuğu	CEV	50	10	CEV+PFO-50-10
Şeftali çekirdeği	ŞEF	50	10	ŞEF+PFO-50-10
Ceviz kabuğu+ PS	CEV/PS	50	10	CEV/PS+PFO-50-10
Şeftali çekirdeği+ PS	ŞEF/PS	50	10	ŞEF/PS+PFO-50-10
Ceviz kabuğu	CEV	50	5	CEV+PFO-50-5
Şeftali çekirdeği	ŞEF	50	5	ŞEF+PFO-50-5
Ceviz kabuğu+ PS	CEV/PS	50	5	CEV/PS+PFO-50-5
Şeftali çekirdeği+ PS	ŞEF/PS	50	5	ŞEF/PS+PFO-50-5
Ceviz kabuğu	CEV	30	10	CEV+PFO-30-10
Şeftali çekirdeği	ŞEF	30	10	ŞEF+PFO-30-10
Ceviz kabuğu+ PS	CEV/PS	30	10	CEV/PS+PFO-30-10
Şeftali çekirdeği+ PS	ŞEF/PS	30	10	ŞEF/PS+PFO-30-10
Ceviz kabuğu	CEV	70	10	CEV+PFO-70-10
Şeftali çekirdeği	ŞEF	70	10	ŞEF+PFO-70-10
Ceviz kabuğu+ PS	CEV/PS	70	10	CEV/PS+PFO-70-10
Şeftali çekirdeği+ PS	ŞEF/PS	70	10	ŞEF/PS+PFO-70-10
Ceviz kabuğu	CEV	50	20	CEV+PFO-50-20
Şeftali çekirdeği	ŞEF	50	20	ŞEF+PFO-50-20
Ceviz kabuğu+ PS	CEV/PS	50	20	CEV/PS+PFO-50-20
Şeftali çekirdeği+ PS	ŞEF/PS	50	20	ŞEF/PS+PFO-50-20
Ceviz kabuğu	CEV	100	10	CEV-100-10
Şeftali çekirdeği	ŞEF	100	10	ŞEF-100-10
Ceviz kabuğu+ PS	CEV/PS	100	10	CEV/PS-100-10
Şeftali çekirdeği+ PS	ŞEF/PS	100	10	ŞEF/PS-100-10

işleme tabi tutulan ziftler $L/D=0.2/0.4$ olan spinner kullanılarak filament haline getirilmiştir. Fiber çekme esnasında ekstrüzon hızı 50 mg/dk olacak şekilde ayarlanmış ve 400, 600, 800 ve 1000 rpm hızlarında olmak üzere dört farklı sarma hızı kullanılmıştır.



Şekil 6.6. Fiber çekme deney düzeneği

Karbon fiberlerin stabilizasyonu ve karbonizasyonu $200 \text{ cm}^3/\text{dk}$ akış hızında hava ve argon kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Stabilizasyon 270°C sıcaklık, $1^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ve 30 dakika ile 1 saat bekleme süreleri kullanılarak yapılmıştır. Fiberlerin karbonizasyonunda ise, 950°C , $3^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ve 1 saat bekleme süreleri sabit tutulmuştur.

6.6. Ürünlerin Karakterizasyonu ve Kullanılan Analitiksel Yöntemler

Bu bölümde piroliz ürünleri, izotropik zift ve karbon fiber karakterizasyonda kullanılan yöntemler özetlenecektir. Bazı analitiksel yöntemlerin farklı deneysel aşamalarda tekrar kullanılması sebebiyle karışıklıktan Tablo 6.2’de ürünlerin karakterizasyonunda kullanılan yöntemler sıralanarak, uygulanan yöntemler alt başlık halinde sunulmuştur.

Tablo 6.2. Ürünlerin karakterizasyonunda kullanılan yöntemler

Piroliz sıvı ürün	Elementel analiz
	GC-MS
	¹ H-NMR
	TOF-MS
Piroliz katı ürün	Elementel analiz
	SEM
Zift	Elementel analiz
	TOF-MS
	TMA
	XRD
	¹³ C-NMR
Karbon fiber	SEM-EDX
	Elementel analiz
	TGA
	Mekanik test
	XRD

6.6.1. Elementel analiz

Piroliz sıvı ve katı ürünler, üretilen ziftler ve karbon fiberlerin elementel bileşimi, hammaddelerin elementel bileşiminin belirlenmesinde olduğu gibi Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan LECO CHN628 elementel analiz cihazı ile belirlenmiştir.

6.6.2. NMR spektroskopisi

NMR spektroskopisi, manyetik alan içinde tutulan ve spini olan bir çekirdeğin uygun frekans değerinde bir radyo dalgası fotonu ile yapıda bulunan çekirdek ve elektronların, belirli frekanslarda rezonansa gelmesi temeline dayanmaktadır. Çalışmada kullanılan NMR cihazları Görsel 6.1'de görülmektedir.

Piroliz sıvı ürünün yapısında bulunan hidrojenlerin ve bunların birbirlerine göre konumlarının belirlenmesi amacıyla uygulanan ¹H-NMR spektrumları Anadolu Üniversitesi

BİBAM’da bulunan Bruker Ultrashields 500 Plus model NMR cihazı ile alınarak kimyasal bileşimi incelenmiştir. CDCl_3 içinde çözünen katranların analizi referans madde olarak TMS kullanılarak yapılmıştır.



Görsel 6.1. Çalışmada kullanılan NMR cihazları

Üretilen ziflerin katı hal ^{13}C -NMR analizleri ise Kyushu Üniversitesi Malzeme Kimyası ve Mühendisliği Enstitüsü’nde bulunan JEOL ECA 400 cihazı ile referans madde olarak hekzametil benzen kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Sıvı ürünlerin ^1H -NMR analizi sonucunda elde edilen spektrumlardaki piklerin integrasyonu sonucunda 9-6 ppm kimyasal kayma aralığında aromatik hidrojen oranı yüzde olarak belirlenmiştir. Üretilen ziflerin katı hal ^{13}C -NMR analizinde ise değerlendirilen aralıklar ile bu aralıkların kimyasal kayma değerleri ise Tablo 6.3’de verilmiştir. ^1H -NMR analizine benzer olarak elde edilen piklerin belirli kimyasal kayma değerleri arasında integrasyonu yapılmış ve aromatiklik faktörü, $f_a\text{C}$, hesaplanmıştır.

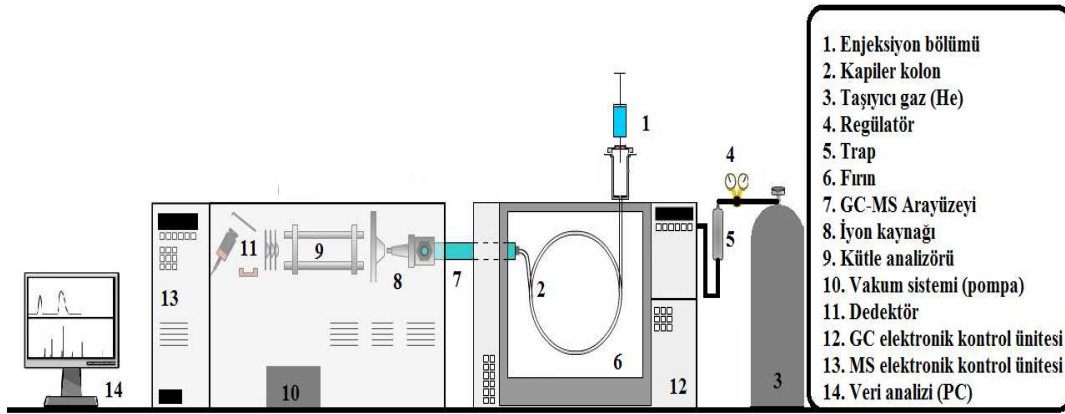
Tablo 6.3. Katı hal ^{13}C -NMR analizinde değerlendirilen kimyasal kayma değerleri [217]

Yapıdaki karbon	Semboller	Açıklama	Kimyasal kayma(ppm)
Aromatik (C_{ar})	C _{ar1,2}	Katakondense aromatik karbonlar, heteroatomik veya atomik sübstityeleri olan aromatik karbonlar	160-132.5
		Alifatik zincirlere bağlanmış aromatik karbonlar	132.5-129.5
	C _{ar3}	Perikondense aromatik karbonlar	129-115
	CH _{ar}	Protonlanmış aromatik karbonlar	115-108
Alifatik (C_{al})	C _{α2}	Bağlı/hidroaromatik yapılı karbonlar (metilen karbonları iki aromatik halkanın α pozisyonunda)	49.3-34
	CH ₂	Metilen karbonların tamamı (C _{α2} 'den farklı olan CH ₂)	34-23
	CH ₃	Metil karbonlar	23-17
f_aC	Karbon aromatiklik faktörü=C _{ar} /ΣC		

6.6.3. GC-MS analizi

GC-MS sistemi çok bileşenli karışımlarda, gaz fazında bulunan ya da gazlaştırılabilen örneklerin bileşimlerinin tayin edilmesini sağlar. Bu işlem, gaz kromatografisinde karışımda bulunan maddelerin birbirinden ayrılmasının ardından iyonlaştırılarak kütle spektrometresinde bulunan dedektör yardımıyla bileşenlerin kütle kromatogramlarının izlenmesi prensibine dayanır. Böylece, her bir bileşenin alıkonma zamanı elde edilerek kromatogramda gözlenen her pikin kütle spektrumu da eşzamanlı belirlenebilir. Şekil 6.7’de bir GC-MS sisteminin şematik gösterimi verilmiştir.

Piroliz sıvı ürünlerinin analizi, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan HP 6890 Gaz Kromatografisi (GC) - 5973 Kütle Spektroskopisi (MS) ile HP 5 model kolon kullanılarak yapılmıştır. Diklorometan ile seyreltilen örneklerin analizi sonucunda elde edilen piklerin tanınmasında cihazın kütüphanesinden yararlanılmıştır.



Şekil 6.7. GC-MS sisteminin şematik gösterimi

6.6.4. TOF-MS analizi

TOF-MS (Uçuş zamanlı kütle spektroskopisi) örnek çözeltisi içeren plakaya lazer ışını uygulanarak bileşenlerin iyonlaşmasının ardından iyonların belli bir voltaj ile elektriksel alanda hızlandırılması ve kütle dedektörü ile tespit edilmesi prensibine dayanmaktadır. Böylece iyonlaştırılan bileşenlerin dedektöre ulaşma süresi ile kütlelerinin belirlenmesi ve moleküler boyut dağılımının saptanması mümkündür.

Sıvı ürünlerin ve ziftlerin moleküler boyut dağılımını belirlemek amacıyla, TOF-MS analizleri Kyushu Üniversitesi Malzeme Kimyası ve Mühendisliği Enstitüsü'nde bulunan JEOL-JMS-S3000 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. İşlem öncesinde tetrahidrofuran ile örnekler seyreltilmiş ve örnek hücresi hazırlanmıştır. Spiral modda gerçekleştirilen ölçümlerde örneklere uygun olarak farklı lazer yoğunluğu ve gecikme süreleri kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir. Moleküler kütle aralığı 20 ile 1000 m/z olarak yapılan analizlerde 100 lazer vuruşu kullanılarak spektrumlar elde edilmiş ve bu spektrumlar yardımıyla ziftlerin ortalama molekül ağırlıkları hesaplanmıştır.

6.6.5. Termomekanik analiz (TMA)

Ziftlerin yumuşama noktası plaka yöntemi ile eşzamanlı olarak Kyushu Üniversitesi Malzeme Kimyası ve Mühendisliği Enstitüsü'nde bulunan termomekanik analiz cihazı (Hitachi TMA SS6300) kullanılarak belirlenmiştir. Toz haline getirilen zift örneği işlem öncesinde plaka yöntemi ile öngörülen yumuşama noktası sıcaklığına kadar azot ortamında ısıtılmış, ardından TMA cihazının ısıtma modülüne yerleştirilmiştir. Uygun program seçilerek, ısıtılan örneğin yumuşama noktası elde edilen termogramlar ile belirlenmiştir.

6.6.6. Termogravimetrik analiz (TGA)

Eriyik çekme ile fiber haline getirilen ziftlerin stabilizasyonu sırasındaki davranışını inceleyebilmek amacıyla oksidatif ortamda termogravimetrik analiz yapılmıştır. Bu amaçla Kyushu Üniversitesi Malzeme Kimyası ve Mühendisliği Enstitüsü'nde bulunan TGA cihazı (SII, Exstar TG/DTA6000) ile örnekler oda sıcaklığından 400 °C'ye 1 °C/dk ısıtma hızı ile ısıtılmıştır. Deney esnasında 50 cm³/dk hava akışı kullanılmıştır.

6.6.7. X-Işınları Difraksiyonu (XRD) Analizi

X-ışınları difraksiyon (kırınım) yöntemi, maddelerin atom ve moleküllerinin elektromagnetik ışınla etkileşerek, dizilimleri hakkında bilgi veren bir yöntemdir. Numune üzerine gönderilen x-ışınları Bragg kanununa göre ($\sin\theta=n\lambda/2d$) farklı açılarda malzemedeki düzlemler tarafından kırınıma uğratılır. Bu yöntemle elde edilen desenler her bir faz için parmak izi niteliğinde olup, malzeme içerisinde bulunan fazların tanımlanmasında kullanılır. Üretilen karbon fiberlerin XRD analizi Kyushu Üniversitesi Malzeme Kimyası ve Mühendisliği Enstitüsü'nde bulunan Rigaku, RINT-Ultima-III cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

6.6.8. Mekanik Testler

Üretilen karbon fiberlerin mekanik özelliklerini belirlemek amacıyla fiberlere çekme testi uygulanmıştır. Bu analiz öncesinde örnekler teker teker ayrılarak belirli bir uzunluğa getirilmiştir. Ardından fiberlerin çapları lazer ışını kullanılarak (M550A, Anritsu) belirlenmiştir. Parça çekme aletinin (Tensilon UTM-II-20, Oirentec) iki çenesi arasına yerleştirilen fiberler, uygulanan kuvvetle çekilmiştir. Deneylerde 2.4 mm/dk sabit çekme hızı

uygulanmıştır. Çekme sırasında, anlık olarak gerinim (stress)-gerilim (strain) grafiği parça çekme ile eşzamanlı bir şekilde kaydedilerek grafikler elde edilmiştir. Fiberlerin çekme gerilimi ve modülü ASTM standardına (ASTM C1557-14) uygun olarak hesaplanmıştır [218]. Yapılan ölçümlerde en az 10 adet örneğin ortalaması alınmış ve standart sapmaları hesaplanmıştır.

6.6.9. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Üretilen fiberlerin ve piroliz katı ürünlerin mikroyapılarının incelenmesi amacı ile hammaddelere benzer olarak taramalı elektron mikroskobu (Zeiss, Supra 50 VP) analizi yapılmıştır. İkincil elektron görüntüleri alınan örneklerin yüzey morfolojileri incelenmiştir. Görüntüler alınmadan önce örnekler karbon bant ile tutucuların üzerine yerleştirilmiş ve Agar marka kaplama cihazında altın ve paladyum ile kaplanmıştır. Karbon fiberlerin, stabilizasyon ve karbonizasyon sonrasında EDX analizleri de yapılarak içerdikleri elementler belirlenmiştir.

7. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu bölümde ilk olarak piroliz, zift ve karbon fiber üretimi öncesinde kullanılan hammaddelerin kısa analizi, bileşen analizi ve elementel analizleri ile termoanalitik yöntemlerle (TGA/MS/FT-IR) yapılan piroliz ve birlikte piroliz sonuçları verilmiştir. Bu aşamada piroliz ve birlikte piroliz için farklı kinetik yöntemlerle aktivasyon enerjisi hesaplanmış ve pirolitik bozunma esnasında açığa çıkan gazların analizleri eşzamanlı FT-IR ve MS spektrumları ile verilmiştir.

Daha sonra, piroliz reaktöründe yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar ile katı ve sıvı ürünlerin karakterizasyon sonuçları şekil ve tablolar halinde gösterilmiştir. Ardından, zift esaslı karbon fiber üretimi gerçekleştirilerek, zift sentezi, fiber çekme, stabilizasyon ve karbonizasyon aşamalarına ait sonuçlar verilmiştir. Son olarak da elde edilen karbon fiberlerin mekanik özellikleri, elementel bileşimi, yüzey morfolojisi ve kristalografik yapısı hakkında bilgi verilmiştir.

7.1. Hammaddelerin Özellikleri

Hammadde olarak kullanılan biyokütlelerin ön analizi, bileşen analizi, elementel analizi ve kül analizi yapıp, SEM ile yüzey morfolojisi incelenirken, polimerler ve PFO'nun elementel bileşimi tespit edilmiştir.

7.1.1. Biyokütlelerin ön analizi ve bileşen analizi

Biyokütle olarak kullanılan ceviz kabuğu ve şeftali çekirdeğinin ön ve bileşen analiz sonuçları Tablo 7.1'de verilmiştir. Seçilen biyokütlelerin yüksek uçucu madde içeriğinin yanı sıra düşük kül miktarlarına sahip olmaları, piroliz işlemi için uygun hammaddeler olduklarını göstermektedir. Ayrıca, yapılarıdaki ana bileşen her iki hammadde için de lignin olarak belirlenmiş olup, bu bileşeni sırasıyla selüloz ve hemiselüloz izlemiştir. Ceviz kabuğunda % 36.89 oranında lignin bulunduğu belirlenirken, bu oran şeftali çekirdeği için % 39.26 olarak bulunmuştur.

Tablo 7.1. *Biyokütlelerin kısa analizi ve bileşen analizi*

	Ceviz kabuğu	Şeftali çekirdeği
Ön Analiz (%)		
Nem	6.98	6.88
Kül	0.58	0.86
Uçucu	76.45	72.42
Sabit karbon*	15.99	19.84
Bileşen Analizi (%)		
Hemiselüloz	26.20	25.10
Lignin	36.89	39.26
Ekstraktif	4.14	5.28
Selüloz*	32.19	29.50

*Farktan hesaplanmıştır.

7.1.2. Biyokütlelerin Kül Analizi

Biyokütleye ısıtıl işlem uygulandığında, biyokütleye bulunan inorganik bileşenler biyokütlenin piroliz amaçlı kullanımı sırasında bir takım sorunlara neden olmaktadır. Bu yüzden kullanılan biyokütlelerin organik bileşimi yanında küllerinin inorganik içeriğinin de belirlenmesi önemlidir. Genel olarak biyokütle külünü oluşturan elementler alkali metaller (potasyum, sodyum gibi), alkali toprak metalleri (kalsiyum, magnezyum gibi), silisyum, klor ve kükürttür [93]. Biyokütlenin yapısında bulunan inorganik maddeler, biyokütlenin organik matrisine karboksilik ve/veya fenolik gruplar ile bağlı olabileceği gibi matris içinde bulunabilecek tuzlar içinde de olabilir. Ayrıca külün içeriğinde bulunan kalsiyum, potasyum, magnezyum ve sodyum bileşikler, piroliz işleminde katalitik olarak aktiftirler. Bu nedenle külün içeriğinde bulunan bazı inorganik maddelerin piroliz sırasında kraking tepkimelerini katalizlediği ve buhar fazda gerçekleşen bazı termoliz tepkimelerini etkilediği bilinmektedir. Sonuç olarak, biyokütleye bulunan kül ve külün inorganik içeriği piroliz ürünlerinin dağılımını ve özelliklerini değiştirebilmektedir [219].

Çalışmada kullanılan ceviz kabuğu ve şeftali çekirdeklerinin inorganik bileşenlerini ve bunların ağırlıkça yüzdesini belirlemek için X-Işınları Floresans (XRF) analizlerinden yararlanılmıştır. Analiz öncesinde biyokütlelerin 600 °C’de yakılması sonucunda elde edilen

küllerin XRF sonuçları Tablo 7.2.'de verilmiştir. Tablodan görüleceği üzere, kullanılan biyokütlelerin inorganik bileşimine yüksek oranda katkısı olan bileşenlerin K_2O ve CaO olduğu gözlemlenmiştir.

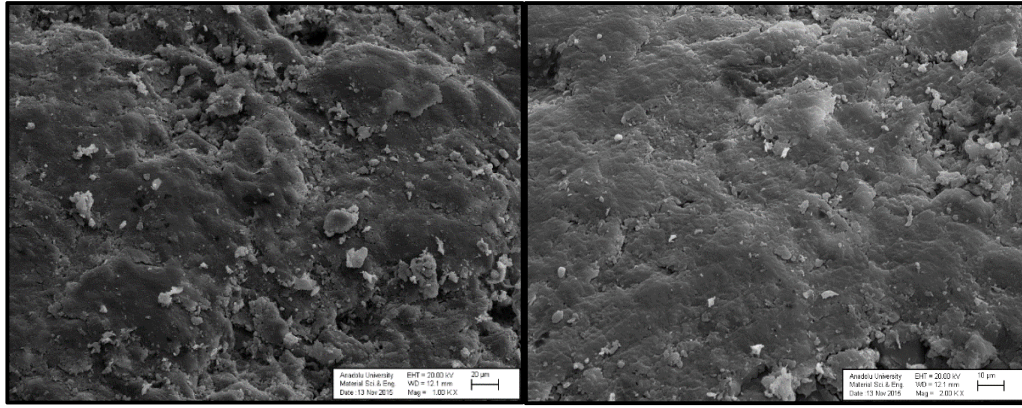
Tablo 7.2. *Biyokütlelerin kül analizi*

Bileşik	Ceviz kabuğu	Şeftali çekirdeği
Na_2O	1.830	1.604
MgO	4.240	11.872
SiO_2	1.092	2.322
Al_2O_3	-	0.513
P_2O_5	4.886	13.562
CaO	39.254	18.757
MnO	0.084	0.301
Fe_2O_3	0.759	7.020
K_2O	43.681	40.516
SO_3	3.512	3.062
CuO	-	0.274
ZnO	-	0.114
SrO	0.172	-
BaO	0.364	-
Cl	0.126	-
Cr_2O_3	-	0.083

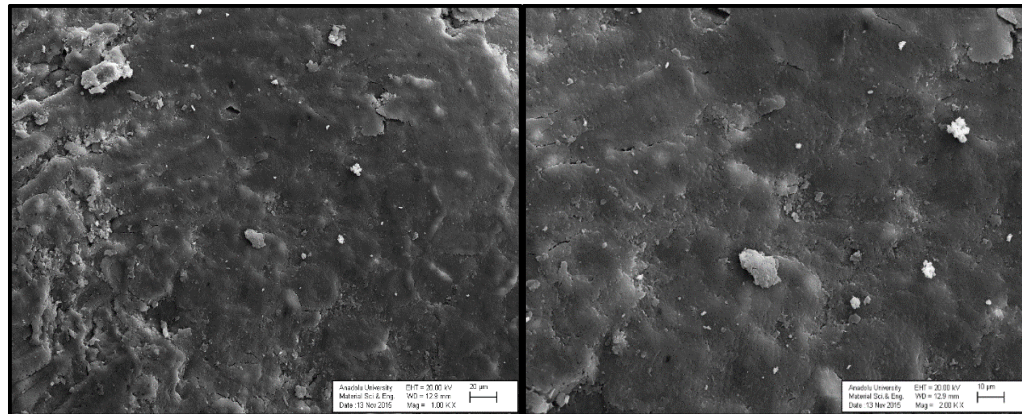
7.1.3. Biyokütelerin SEM analizi

Isıl bozunma sonucu biyokütelerin yüzeylerindeki değişimleri ve birlikte pirolizde farklı polimerlerin katı yüzey üzerindeki etkilerini saptayabilmek amacıyla, biyokütelerin SEM analizleri gerçekleştirilmiş ve yüzey morfolojileri incelenmiştir. Ceviz kabuğu ve şeftali çekirdeğine ait SEM görüntüleri Görsel 7.1 ve Şekil 7.2’de verilmiştir.

İki biyokütlenin farklı büyütme değerlerindeki (1000x ve 2000x) ikincil elektron görüntüleri incelendiğinde, biyokütelerin yüzeylerinin düzensiz, yer yer katmanlı ve heterojen bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca, düzensiz yapıda olmasına rağmen bütünleşik biyokütle yapısının farklı kesit alanında incelenmesi sonucunda gözenekli bir yapıya rastlanmamıştır.



Görsel 7.1. Ceviz kabuğu SEM görüntüsü



Görsel 7.2. Şeftali çekirdeği SEM görüntüsü

7.1.4. Biyokütle ve polimerlerin elementel analizi

Biyokütle ve polimerik atıkların elementel analiz sonuçları Tablo 7.3’de verilmiş olup, biyokütleler için üst ısı değerleri Dulong formülü ile hesaplanarak karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, biyokütle örneklerinden şeftali çekirdeğinin, ceviz kabuğuna göre daha yüksek karbon ve daha düşük oksijen içerdiğini ve dolayısıyla daha düşük H/C oranına sahip olduğunu göstermektedir. Polimer örnekleri arasında en yüksek karbon oranına PS’in (%90.34) sahip olduğu saptanmış, PS’i sırasıyla PET (% 61.62) ve PVC’nin (% 47.97) izlediği görülmüştür.

Hammaddelerin ısı değerleri karşılaştırıldığında ise en yüksek ısı değere PS’in (43.57 MJ/kg) sahip olduğu belirlenmiştir.

Tablo 7.3. Hammaddelerin elementel bileşimi

	Ceviz kabuğu	Şeftali çekirdeği	PET	PS	PVC
C (%)	47.52	49.28	61.62	90.34	47.97
H (%)	6.71	6.65	4.73	9.06	5.28
N (%)	0.21	0.34	0.26	0.29	0.38
O* (%)	45.56	43.73	33.38	0.31	-
H/C	1.683	1.609	0.914	1.196	1.311
O/C	0.720	0.666	0.407	0.003	-
Isıl değer (MJ/kg) **	17.536	18.379	21.639	43.576	-

*Farktan hesaplanmıştır.

** Dulong denklemi ile hesaplanmıştır.

7.1.5. Pirolizlenmiş fuel oil (PFO)’in elementel analizi

Zift sentezi aşamasında kullanılan PFO’nun kimyasal bileşimi hakkında hammaddeyi temin eden petrol rafinerisi tarafından bilgilendirme yapılmış olup, PFO’nun içeriği Tablo 7.4’de özetlenmiştir. Sonuçlar PFO’nun bileşimine etki eden temel bileşiklerin asfaltenler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve diaromatiklerin olduğunu göstermektedir. Ayrıca PFO’nun içerisinde bulunan bileşenlerin miktarlarının, rafinerinin işletme koşullarına göre belli aralıklarda değişebileceği de belirtilmiştir.

Tablo 7.4. PFO'nun kimyasal bileşimi

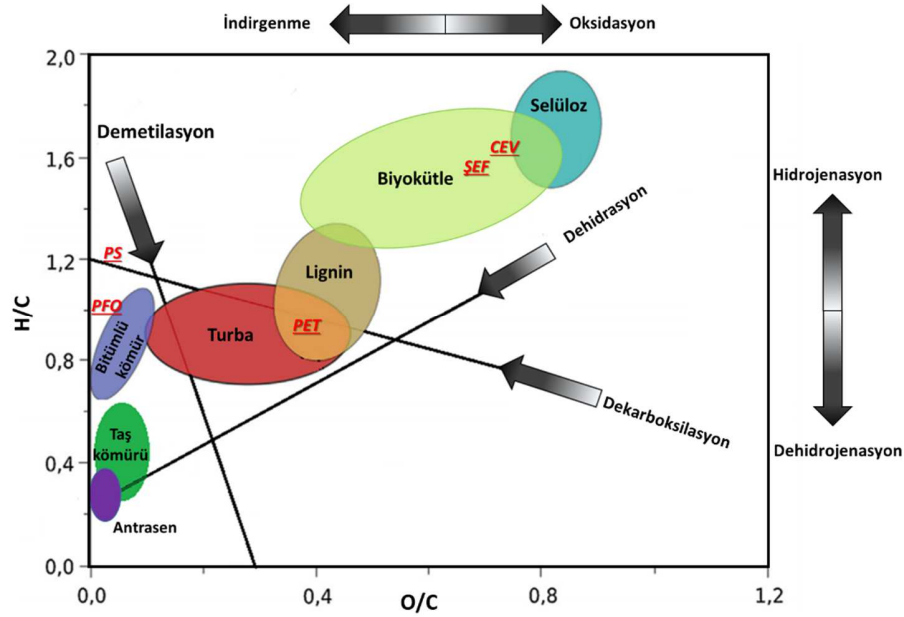
Bileşen	%
Asfaltenler	20-30
Polisiklik aromatik hidrokarbonlar	15-25
Diaromatikler	10-20
Naftelen	5-15
İnden	2-10
Disiklopentadien	1-10
Benzen	0.1-5
Andekan	1-2
Stiren	0.1-2
1,1 bifenil	0.1-1
Toluen	<0.1-1
Etilbenzen	<0.1-1
İsopren	<0.1-1
n-dekan	<0.1-1
Ksilenler	<0.1-1

PFO'nun elementel bileşiminin, biyokütle ve polimerlerin pirolizi ve birlikte pirolizi sonucu üretilen katranlar ile karşılaştırılabilmesi için elementel analiz yapılmış ve sonuçlar Tablo 7.5'de verilmiştir. Elementel karbon oranı % 91.2 olarak tespit edilen PFO'nun sahip olduğu yüksek karbon içeriği, PFO'nun zift esaslı karbonlu malzemelerin üretiminde kullanılabilecek, uygun bir ürün olduğunu göstermektedir. Ayrıca PFO, yüksek ısı değeri sayesinde işletme içerisinde yakıt gazı olarak kullanılmaktadır. PFO'nun karbon içeriği düşük olan biyokütle piroliz sıvı ürünleri ile karıştırılarak kullanılması, zift esaslı karbon fiber üretiminde hammadde temini açısından uygun bir yöntem olabilecektir.

Tablo 7.5. PFO'nun elementel bileşimi

C (%)	91.20
H (%)	7.54
N (%)	0.14
O (%)	1.12
H/C	0.985
O/C	0.009
Üst ısı değeri (MJ/kg)	41.519

Çalışmada kullanılan polimer ve biyokütle örnekleri ile PFO'nun elementel analizi sonucunda Van Krevelen diyagramındaki yerleri Şekil 7.1'de gösterilmiştir. Bu diyagram hammaddelerin elementel bileşiminin ve ısı değeriyle geleneksel yakıtlar ile karşılaştırılabilmesini sağlamaktadır. Yakıtların aromatik yapı içeriğinin göstergesi olarak bilinen Van Krevelen diyagramında O/C molar oranı yüksek ve H/C molar oranı düşük olan örneklerin yüksek oranda poliaromatik yapıları ve oksijen taşıyan aromatik grupları içerdiği bilinmektedir [220]. Kullanılan hammaddelerden ise en düşük H/C oranına PET sahip iken en yüksek H/C oranına ceviz kabuğunun sahip olduğu görülmektedir. PVC'nin yapısında önemli miktarda klor atomu olmasından dolayı şekilde gösterilmemiş ve ısı değeri hesaplanmamıştır.



Şekil 7.1. Çalışmada kullanılan hammaddelerin Van Krevelen Diyagramı'nda gösterimi

7.2. Hammaddelerin ve Karışımların TGA/MS/FT-IR’da Pirolizi ve Birlikte Pirolizi

Piroliz deneylerinde kullanılan ceviz kabuğu ve şeftali çekirdeğinin hem tek başlarına hem de PET, PS ve PVC ile % 50 oranında karışımları hazırlanarak TGA/MS/FT-IR cihazında gerçekleştirilen deney sonuçları alt başlıklar halinde verilmiştir.

7.2.1. Hammaddelerin TGA’da ısı bozunma davranışının incelenmesi

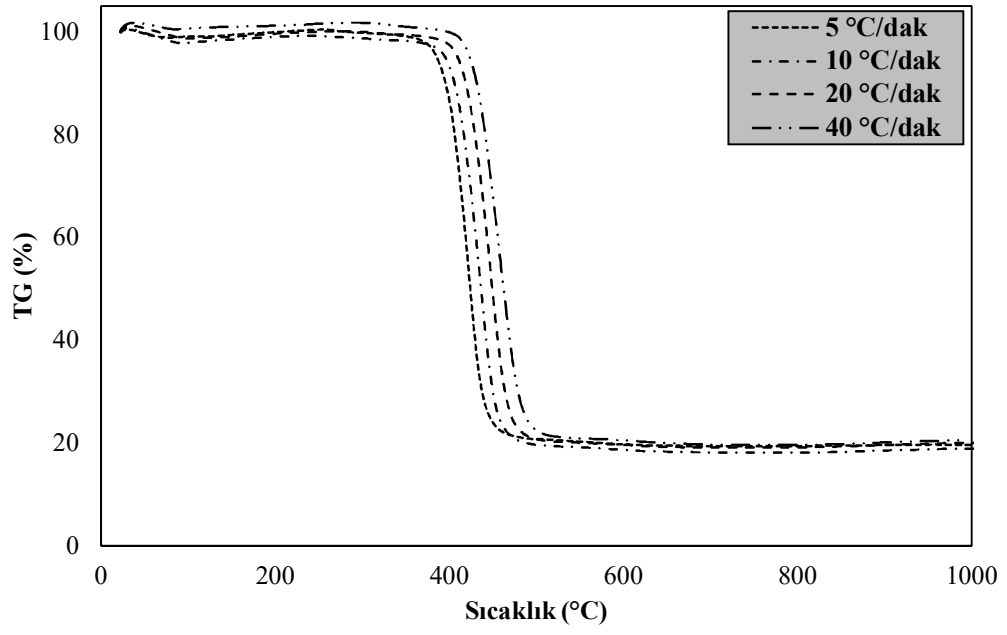
Plastiklerin termogravimetrik analizi sonucunda 5 ile 40 °C/dk arasında değişen ısıtma hızları kullanılarak elde edilen TG ve dTG eğrileri Şekil 7.2-7.7’de verilmiştir. Ayrıca ana piroliz tepkimelerinin gerçekleştiği sıcaklık aralığı, pirolizin başlangıç (T_i) ve bitiş (T_f) sıcaklığı ile hammaddelerin bozunma sırasındaki reaktivitesi (R_p) de Tablo 7.6’da özetlenmiştir.

Genel olarak tüm analiz sonuçlarında ısıtma hızındaki artış ile termogramların daha yüksek sıcaklıklara kaydığı belirlenmiştir. Termal analizde, artan ısıtma hızı ile maksimum kütle kaybı hızının daha yüksek sıcaklıklara kayması durumunun, ısı ve kütle transfer etkileri sonucunda olduğu bilinmektedir. Genel kabul görmüş teoriye göre ısı iletkenliği kötü olan malzemeler ısıtıldığında, parçacığın kesit alanı boyunca bir ısı gradyanı oluşur. Düşük ısıtma hızları uygulandığı zaman, parçacığın iç kısmının dış kısmı ile aynı sıcaklığa gelebilmesi için, yüksek ısıtma hızlarındakine göre daha fazla ısı transfer süresi olacaktır. Fakat yüksek ısıtma hızlarında, ısı transferi için yeterli süre olmayacağından, parçacıkların kesit alanı boyunca önemli miktarda sıcaklık gradyanı oluşacaktır. Bu sıcaklık gradyanı da ısı transfer hızına etki edecektir. Bunun yanı sıra, ısıtma hızının arttırılması, matris içindeki kütle ve ısı transfer dirençlerini de aşır, daha yüksek dönüşüm oranına ulaşılmasına neden olacaktır [221, 222].

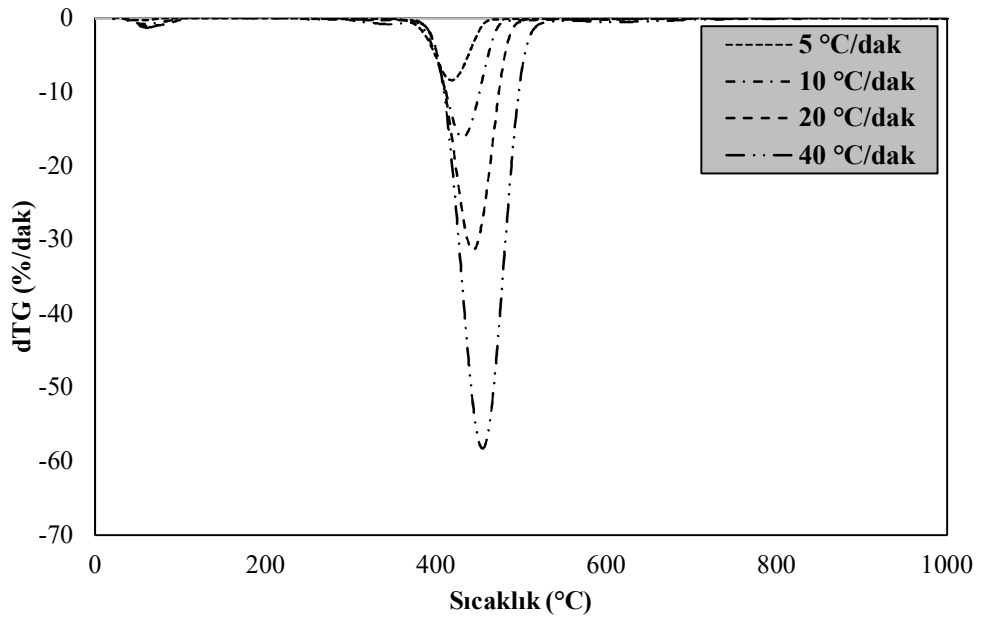
Polimerlerin bozunmaları TG ve dTG eğrileri yardımı ile incelendiğinde PET ve PS’in tek aşamada bozunurken, PVC’nin sıcaklık artışı ile birlikte kademeli pirolitik bozunma işleminden geçtiği gözlemlenmektedir. Termogramlardan görüldüğü üzere PS’in pirolizi PET pirolizi ile benzer özellikler göstermesine rağmen, PET’in bozunması daha düşük sıcaklıklarda başlayıp, daha düşük sıcaklıklarda sona ermektedir.

İncelenen polimerler arasında PVC, ilk bozunmaya başlamakla berebari en geniş bozunma aralığına sahip olan polimerdir. dTG pik sıcaklıkları karşılaştırıldığında ise en yüksek kütle kaybı hızının gözlemlendiği sıcaklık PVC için 270-320 °C aralığında iken, dTG pik noktaları PET ve PS için daha yüksek sıcaklıklarda elde edilmiştir.

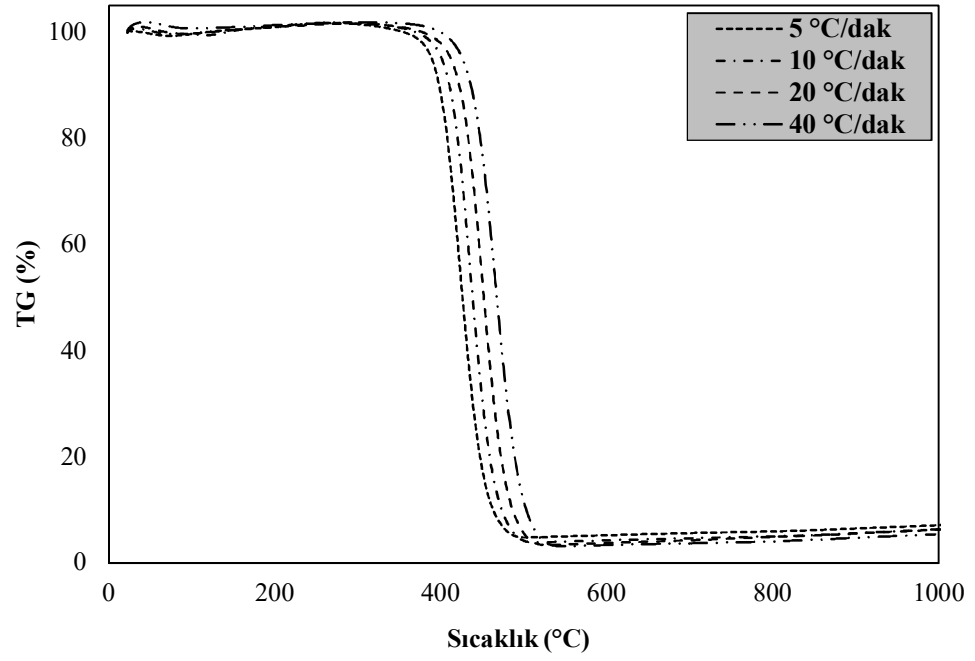
Farklı ısıtma hızlarında polimerlerin reaktiviteleri karşılaştırıldığında ise, bu değerlerin her üç polimer için de ısıtma hızıyla arttığı ve polimerin çeşidine göre farklılık gösterdiği belirlenmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda piroliz sırasında en reaktif polimerin polistiren olduğu söylenebilir. Genel olarak polimerlerin bozunmaya başladığı sıcaklıktan sonra artan sıcaklık etkisiyle, yapıda meydana gelen ağırlık kayıpları da artmıştır. Yaklaşık olarak sıcaklık 450-500 °C'ye ulaştığında, polimerlerin yapısı bozunmuş ve bu sıcaklıklardan daha yüksek sıcaklıklarda herhangi bir ağırlık kaybı saptanmamıştır. En yüksek ağırlık kaybı PS'de gözlemlenirken, bunu sırasıyla PVC ve PET izlemiştir.



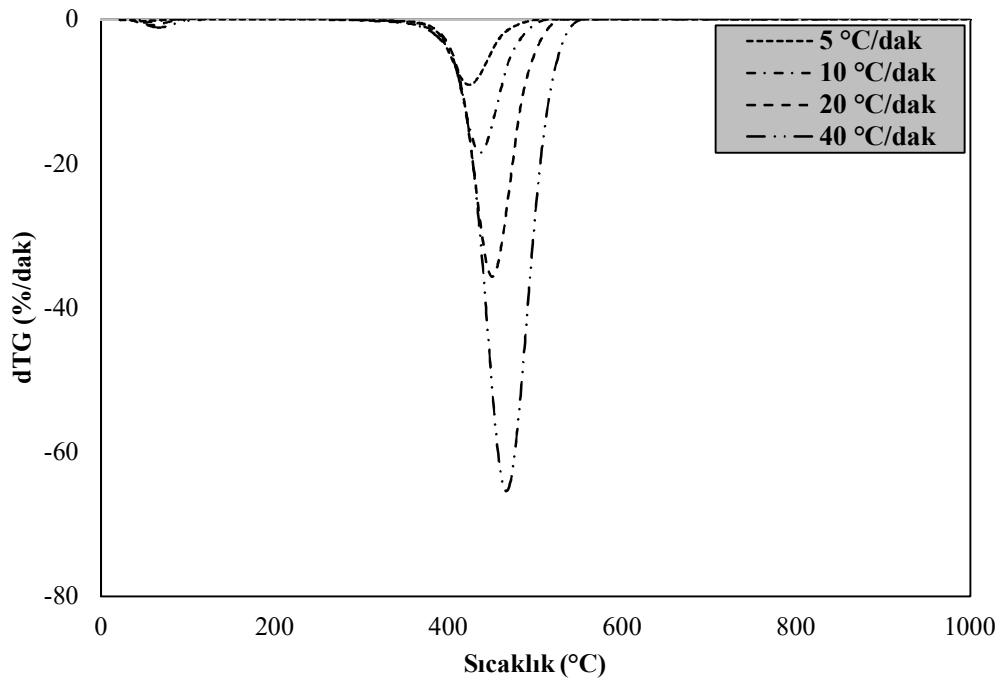
Şekil 7.2. PET pirolizi TG eğrileri



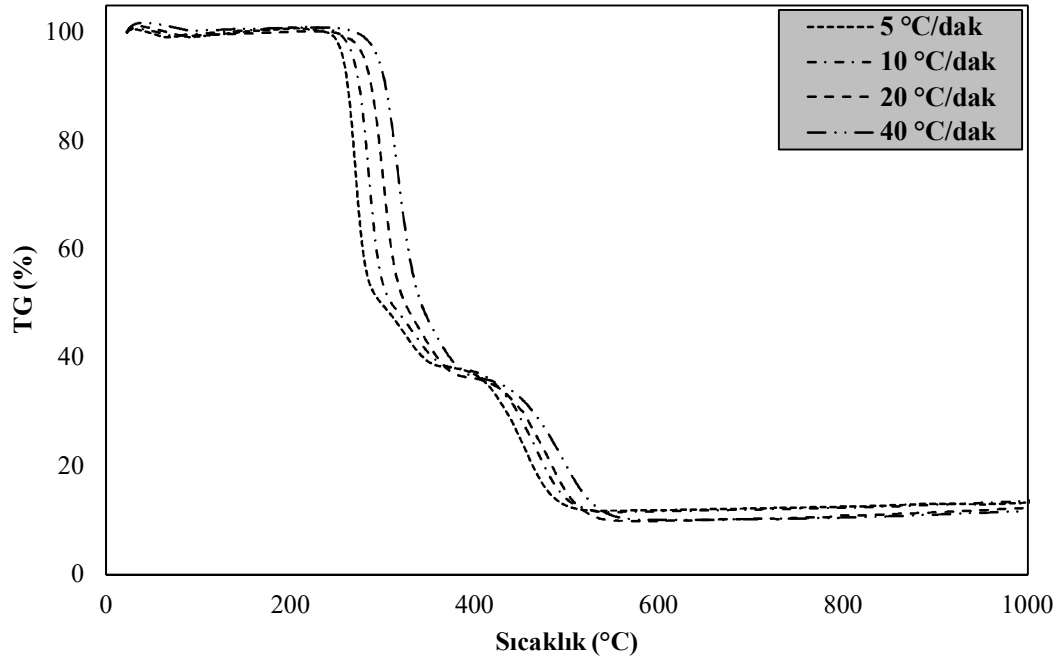
Şekil 7.3. PET pirolizi dTG eğrileri



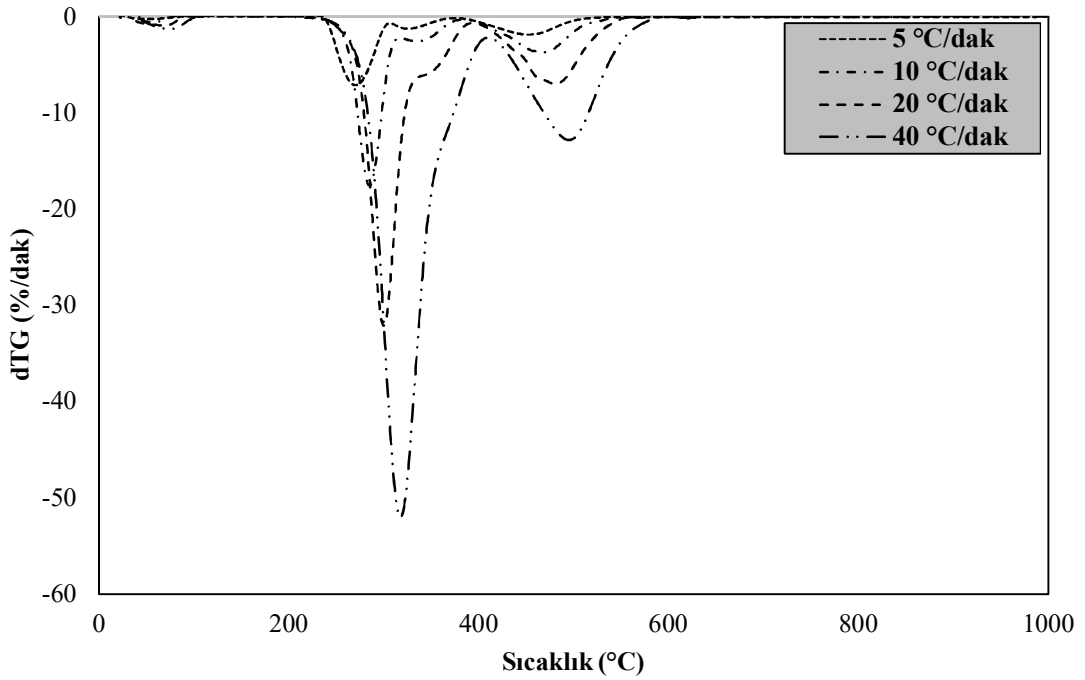
Şekil 7.4. PS pirolizi TG eğrileri



Şekil 7.5. PS pirolizi dTG eğrileri



Şekil 7.6. PVC pirolizi TG eğrileri



Şekil 7.7. PVC pirolizi dTG eğrileri

Tablo 7.6. *Polimerlerin pirolizi TG ve dTG sonuçları*

	Isıtma Hızı (°C/dk)	T _i (°C)	dTG _{mak}	T _f (°C)	R _p (%/dk.mg)
PET	5	360.2	418.5	460.1	0.804
	10	369.0	431.0	480.2	1.574
	20	374.5	443.5	495.1	3.007
	40	378.6	454.8	520.9	5.495
PS	5	368.3	422.5	492.5	1.533
	10	371.9	436.5	506.1	3.465
	20	373.1	448.6	524.4	6.370
	40	375.6	466.5	546.4	12.728
PVC	5	234.9	270.2	514.9	0.662
	10	235.9	285.6	534.2	1.626
	20	237.1	300.1	548.5	3.030
	40	240.0	318.3	578.2	4.812

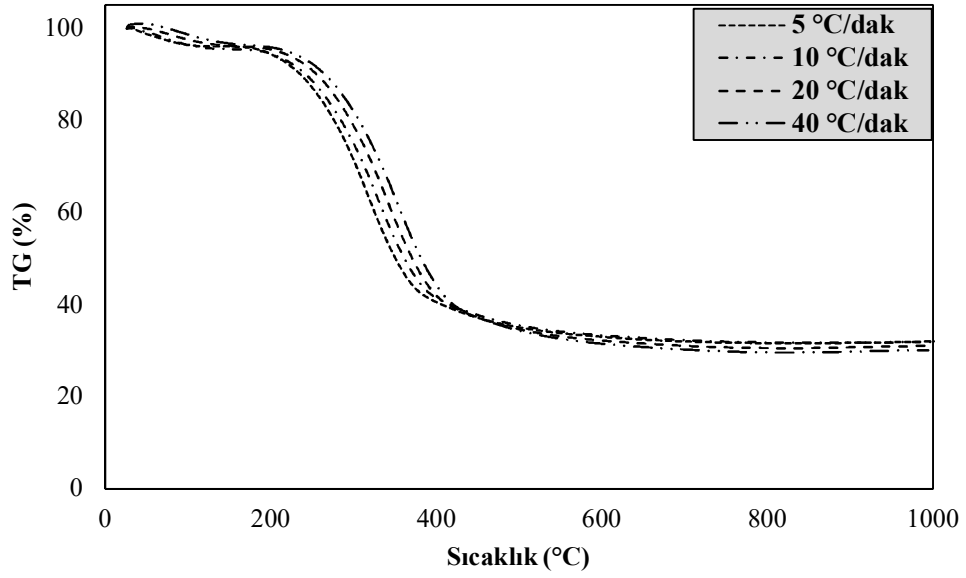
Biyokütlelerin ısıl bozunma davranışlarını belirleyebilmek için TG ve dTG eğrileri Şekil 7.8-7.11’de verilmiştir. Polimerlerdekine benzer olarak ısıtma hızındaki artış, TG ve dTG eğrilerini daha yüksek sıcaklıklara kaydırmıştır.

Ceviz kabuğu ve şeftali çekirdeğinin pirolizi incelendiğinde, iki biyokütlenin bozunmasının birbirine benzer şekilde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu benzerlik biyokütlenin lignoselülozik yapısından meydana gelmektedir.

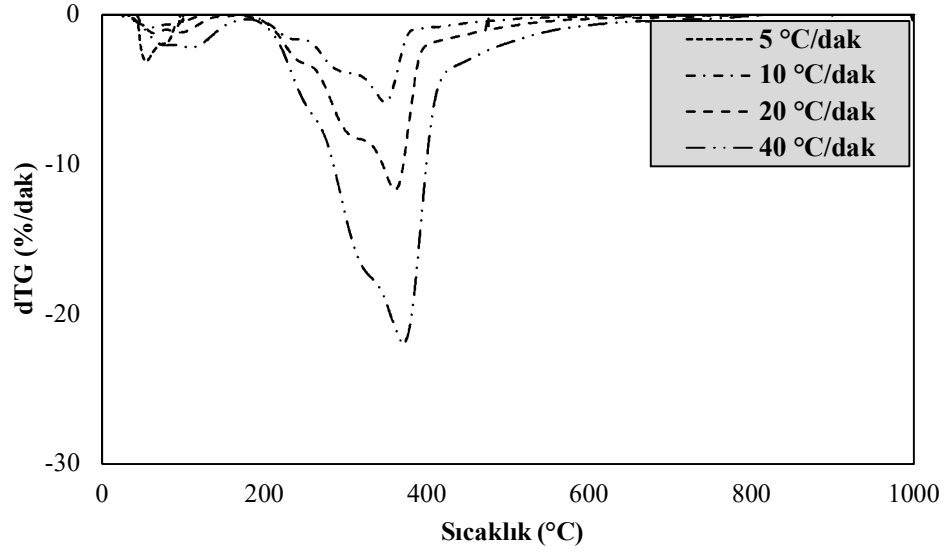
Her iki biyokütle yapısında baskın olarak bulunan bileşiğin, lignin olduğu ve bunu sırasıyla selüloz ve hemiselülozun izlediği göz önünde bulundurarak termogramlar yorumlanacaktır. Daha önce de vurgulandığı gibi ligninin ana piroliz tepkimeleri 200 °C’den 450 °C’ye kadar olan geniş bir aralıkta gerçekleşmekte olup, bu ısıl bozunmanın en hızlı 360-400 °C arasında meydana geldiği bilinmektedir. Selülozun ana dönüşüm tepkimeleri 300-390 °C sıcaklıkları arasında gerçekleşirken, en yüksek bozunma hızı genellikle 330-370 °C arasında gözlemlenir. Biyokütlenin diğer bir yapıtaşı olan hemiselülozun ise 200 ile 350 °C sıcaklıkları arasında pirolizinin gerçekleştiği bilinmektedir [125]. Bu nedenle, lignoselülozik biyokütlelerin, piroliz esnasında selüloz, hemiselüloz ve ligninin bozunma aralıklarını yansıttıkları belirlenmiştir.

Biyokütlelerin oda sıcaklığından 1000 °C sıcaklığa kadar ısıtılması sırasında gözlemlenen ilk kütle kaybı hammaddelerde bulunan nemin giderilmesi sonucunda oluşur. Kabul edilen genel görüşe göre nemin uzaklaşması yaklaşık 80 ile 150 °C arasında

gerçekleşmektedir. Termogramlarda en büyük kütle kaybının gözlemlendiği ikinci bölge ise aktif piroliz bölgesi olarak adlandırılmaktadır. Bu aralık, ceviz kabuğu için yaklaşık 185-470 °C arasında iken, şeftali çekirdeği için 180-480 °C arasındadır. Aktif piroliz bölgesinde biyokütlelerin her ikisinin de nem kaybından bağımsız olarak kütlelerinin % 50'den fazlasını kaybettiği saptanmıştır. Kütle kaybının yaşandığı son bölge ise aktif piroliz bölgesinden sonra gözlemlenen pasif piroliz bölgesidir. Bu bölgede giderek kütle kaybı azalarak bozunma devam etmektedir. Fakat kütle kaybında kayda değer bir değişiklik gözlemlenmemektedir. Kütle kaybının neredeyse sabit bir hal almasının ardından lignoselülozik yapıdan geriye sadece karbonca zengin katı ürün (char) ve kül kalmaktadır.



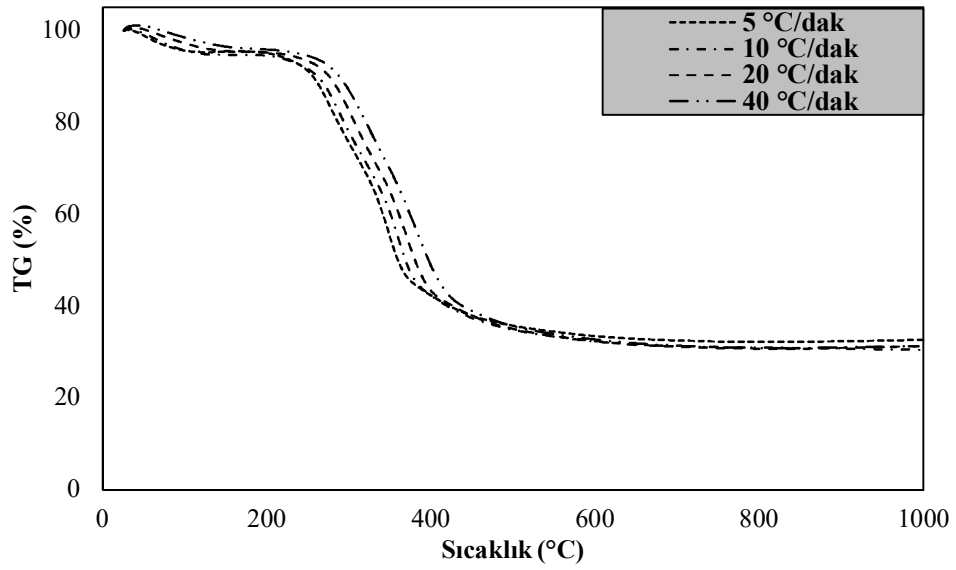
Şekil 7.8. Ceviz kabuğu pirolizi TG eğrileri



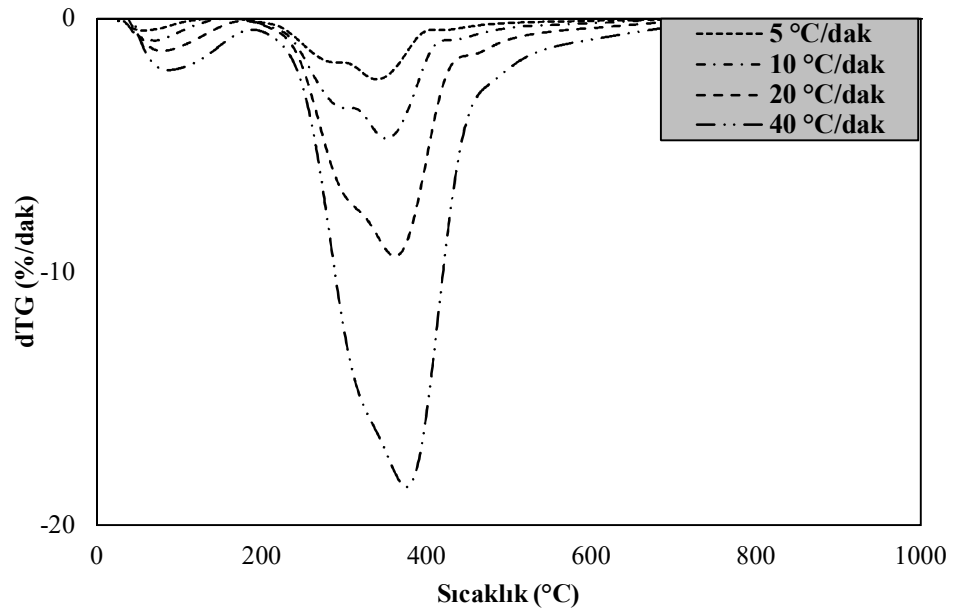
Şekil 7.9. Ceviz kabuğu pirolizi dTG eğrileri

Tablo 7.7. Ceviz kabuğu pirolizi TG ve dTG sonuçları

Isıtma Hızı (°C/dk)	T _i (°C)	dTG _{mak}	T _r (°C)	R _p (%/dk.mg)
5	183.9	317.2	393.9	0.217
10	184.8	327.4	433.7	0.387
20	186.6	338.6	451.8	0.769
40	188.0	353.1	471.2	1.759



Şekil 7.10. Şeftali çekirdeği pirolizi TG eğrileri



Şekil 7.11. Şeftali çekirdeği pirolizi dTG eğrileri

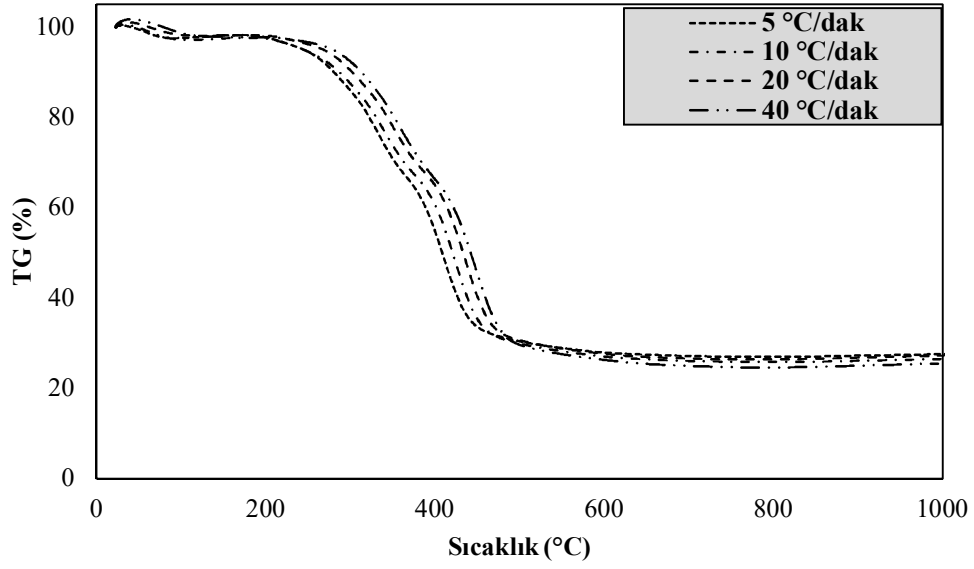
Tablo 7.8. Şeftali çekirdeği pirolizi TG ve dTG sonuçları

Isıtma Hızı (°C/dk)	T _i (°C)	dTG _{mak}	T _f (°C)	R _p (%/dk.mg)
5	181.4	332.2	401.6	0.185
10	182.1	347.2	417.5	0.374
20	201.9	359.4	441.1	0.758
40	202.4	369.2	481.3	1.489

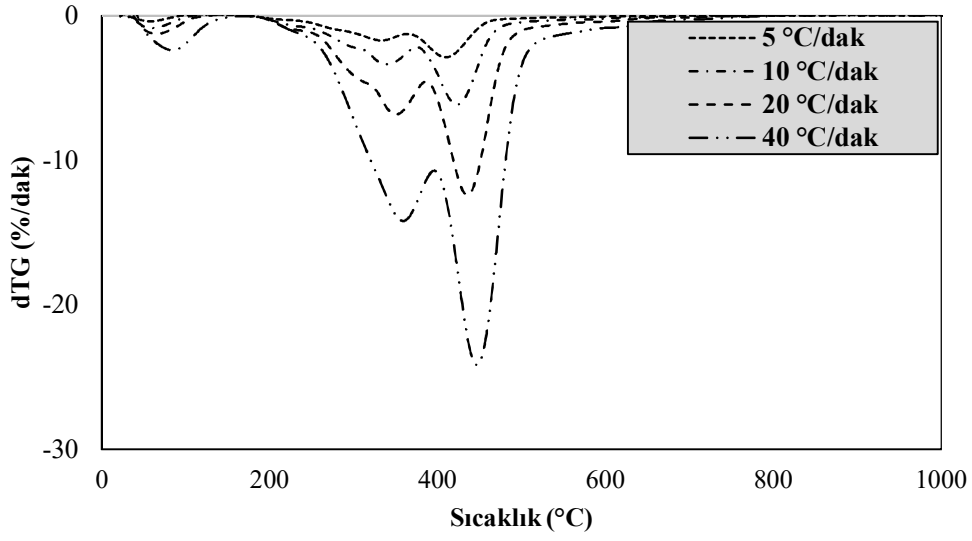
7.2.2. Karışımların TGA’da bozunma davranışlarının incelenmesi

Ceviz kabuğu ve şeftali çekirdeğinin PET, PS ve PVC ile ağırlıkça 1:1 oranında karıştırılması sonucunda elde edilen TG ve dTG eğrileri Şekil 7.12-7.23’de verilmiştir. Ayrıca termogramlardan alınan sonuçlar sayısal olarak Tablo 7.9-7.14’de özetlenmiştir. Genel olarak, birlikte piroliz sırasında hem biyokütlelerin hem de polimerlerin karakteristik bozunmalarının piroliz sürecini etkilediği ve karışımı oluşturan bileşenlere ait mekanizmaların ısı bozunma sırasında birlikte yürüdüğü belirlenmiştir.

Ceviz kabuğu ile PET’in ağırlıkça 1:1 oranında karıştırılıp, ısı bozunma davranışı izlendiği zaman elde edilen TG ve dTG eğrilerinden, ana piroliz tepkimelerinin yaklaşık 188-525 °C arasında gerçekleştiği ve bu aralığın ısıtma hızına bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Ceviz kabuğuna PET karıştırılması sonucunda, pirolizin başladığı sıcaklıkta çok az bir değişim gözlenirken, pirolizin sona erdiği sıcaklık daha yüksek değerlere kaymıştır. Aynı zamanda tüm sıcaklık aralığı boyunca farklı ısıtma hızları uygulansa bile elde edilen reaktivite değerleri, biyokütleye PET eklenmesi ile artmış ve piroliz mekanizması değişmiştir.



Şekil 7.12. Ceviz kabuğu+PET birlikte pirolizi TG eğrileri

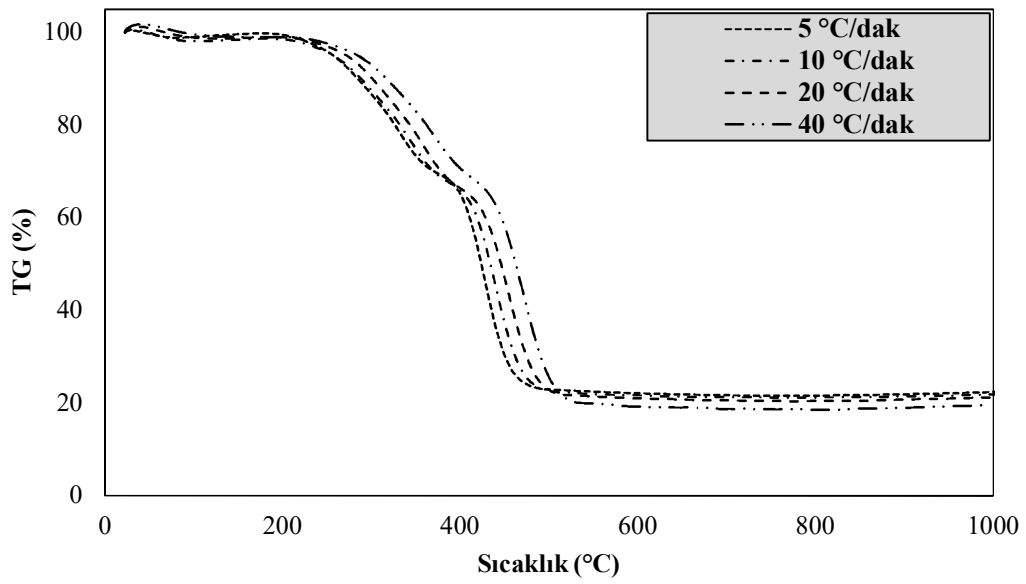


Şekil 7.13. Ceviz kabuğu+PET birlikte pirolizi dTG eğrileri

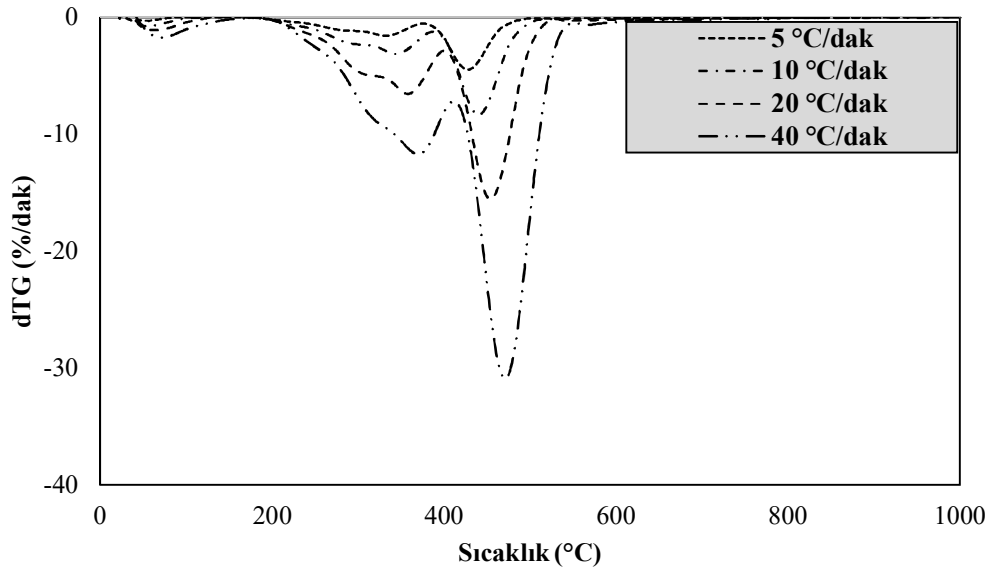
Tablo 7.9. Ceviz kabuğu +PET birlikte pirolizi TG ve dTG sonuçları

Isıtma Hızı (°C/dk)	T _i (°C)	dTG _{mak}	T _f (°C)	R _p (%/dk.mg)
5	188.4	409.8	463.4	0.279
10	189.1	422.8	481.9	0.598
20	189.7	435.7	500.8	1.192
40	190.3	446.5	526.0	2.180

Ceviz kabuğu ile PS'in birlikte pirolizi sırasında farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG ve dTG eğrileri sonuçları Şekil 7.14-7.15'de ve Tablo 7.10'da verilmiştir. Buna göre ısıtma hızı arttıkça aktif piroliz bölgesinin sağa doğru kaydığı, ısıl bozunma reaktivitesinin PS varlığında arttığı belirlenmiştir. Birlikte pirolizin başlayış ve bitiş noktaları, biyokütle pirolizi ile karşılaştırıldığında daha yüksek sıcaklıklara kaymış ve PS eklenmesi ile pirolitik bozunmanın mekanizması değişmiştir.



Şekil 7.14. Ceviz kabuğu+PS birlikte pirolizi TG eğrileri



Şekil 7.15. Ceviz kabuğu+PS birlikte pirolizi dTG eğrileri

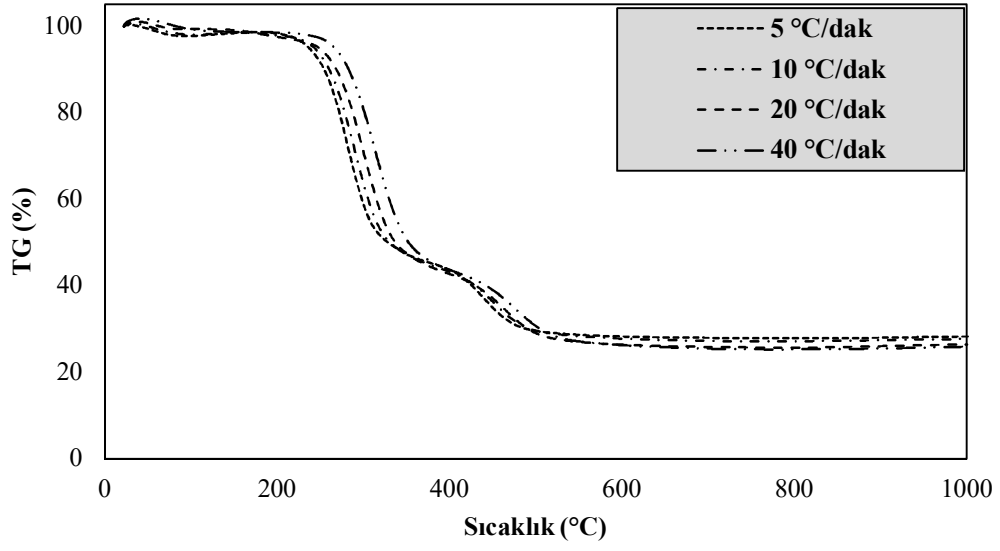
Tablo 7.10. *Ceviz kabuğu +PS birlikte pirolizi TG ve dTG sonuçları*

Isıtma Hızı (°C/dk)	T _i (°C)	dTG _{mak}	T _f (°C)	R _p (%/dk.mg)
5	205.9	427.0	492.1	0.419
10	206.3	439.5	511.0	0.789
20	206.8	453.9	524.7	1.466
40	207.9	471.1	548.2	2.673

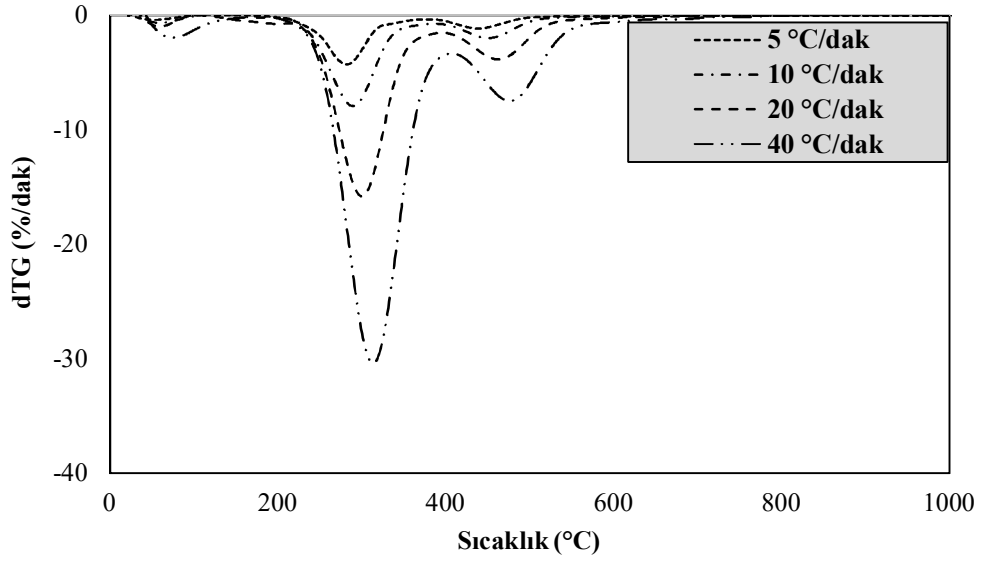
Ceviz kabuğu ile PVC'nin birlikte pirolizi sonucunda elde edilen veriler Şekil 7.16-7.17 ve Tablo 7.11'de verilmiştir. Sonuçlar, PVC'nin biyokütleyle eklenmesi ile PET ve PS örneklerinde olduğu gibi ısıl bozunma mekanizmasının değiştiğini göstermektedir. Ayrıca, piroliz başlangıç ve bitiş sıcaklıkları da PVC eklenmesi sonucunda değişmiş olup, biyokütle pirolizine göre karışımın reaktivitesinin arttığı belirlenmiştir.

Çalışmada kullanılan bir başka biyokütle örneği olan şeftali çekirdeğinin, PET ile birlikte pirolizi sırasında elde edilen TG ve dTG eğrileri Şekil 7.18-7.19 ve Tablo 7.12'de verilmiştir. Eğriler incelendiğinde, şeftali çekirdeğine PET eklendiğinde pirolitik bozunmanın geciktiği, yani pirolizin daha yüksek sıcaklıklarda başladığı görülebilmektedir. Ayrıca biyokütlenin reaktivitesinin arttığı ve aşamalı bozunma mekanizmasına sahip olduğu belirlenmiştir.

Şeftali çekirdeği ile PS'in birlikte pirolizi hakkında bilgi edinebilmek için karışımların termal eğrileri ve elde edilen karakteristik sıcaklıklar Şekil 7.20-7.21 ve Tablo 7.13'de verilmiştir. Biyokütleyle PS katılması ile ısıl bozunma davranışı değişmiş, aktif piroliz bölgesinin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları daha yüksek sıcaklıklara kaymış ve biyokütle pirolizine oranla karışımın reaktivitesi artmıştır.



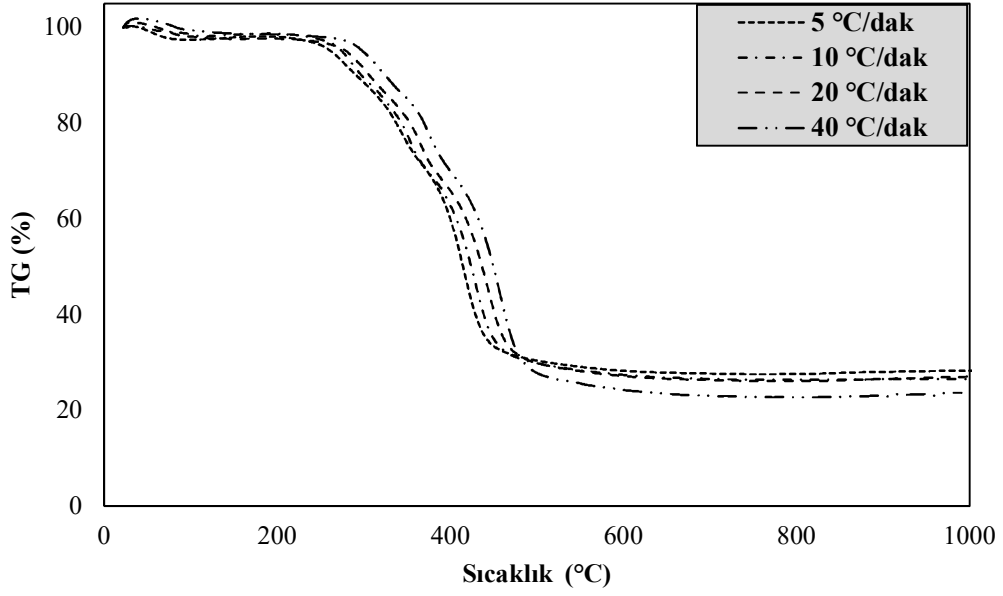
Şekil 7.16. Ceviz kabuğu+PVC birlikte pirolizi TG eğrileri



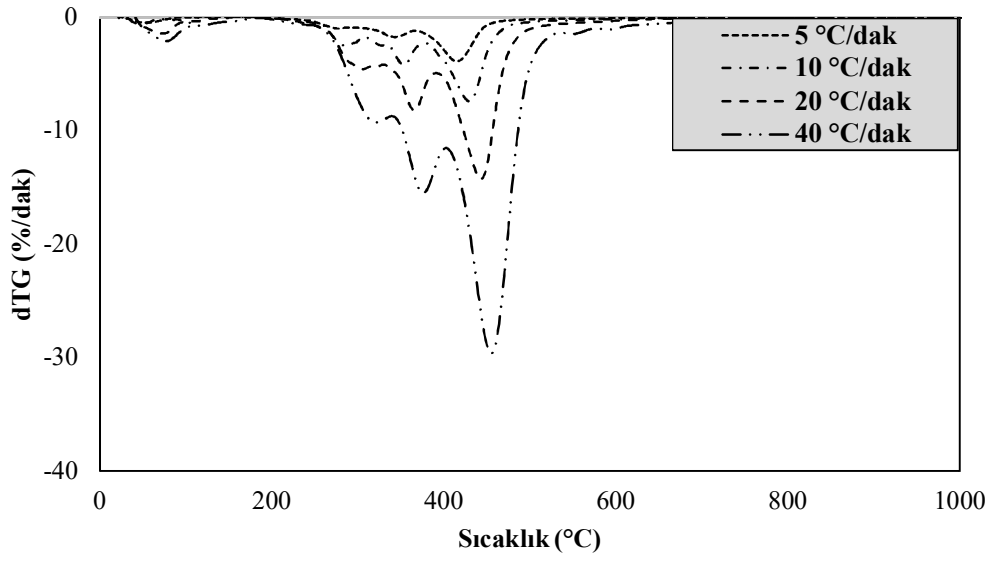
Şekil 7.17. Ceviz kabuğu+PVC birlikte pirolizi dTG eğrileri

Tablo 7.11. Ceviz kabuğu +PVC birlikte pirolizi TG ve dTG sonuçları

Isıtma Hızı (°C/dk)	T _i (°C)	dTG _{mak}	T _r (°C)	R _p (%/dk.mg)
5	212.6	282.9	500.5	0.407
10	214.1	289.7	507.9	0.778
20	214.6	300.9	515.8	1.560
40	216.3	313.7	543.0	2.671



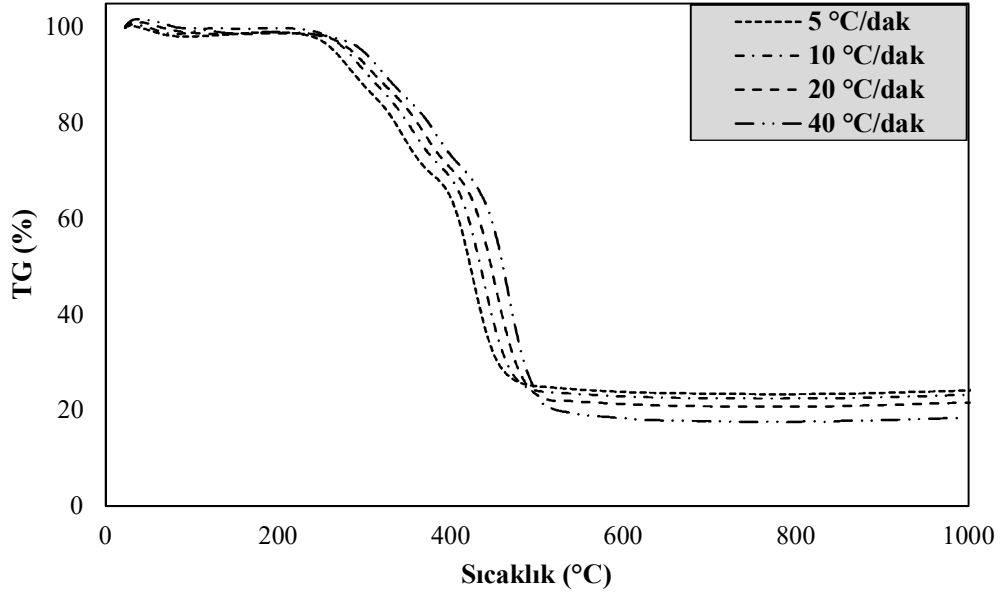
Şekil 7.18. Şeftali çekirdeği+PET birlikte pirolizi TG eğrileri



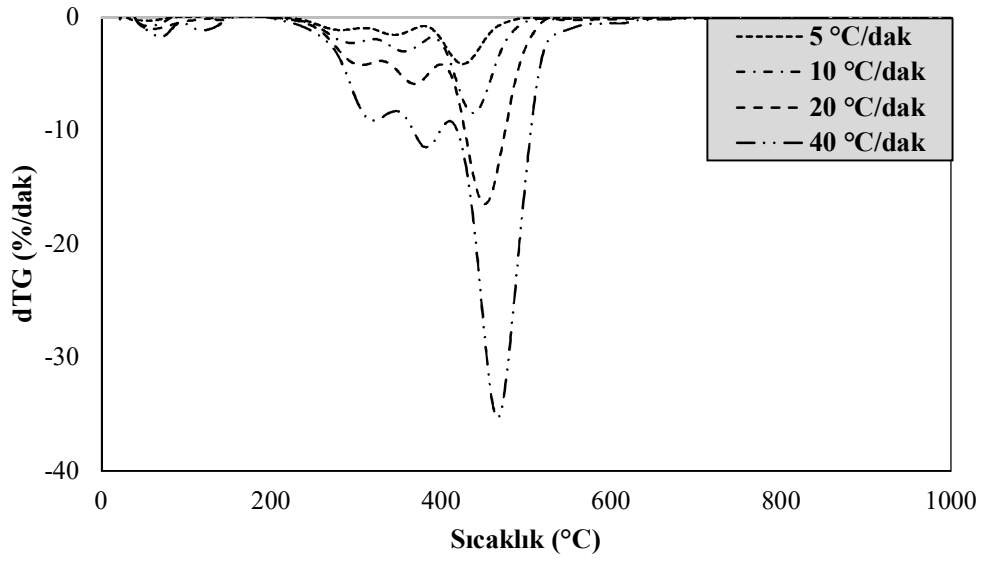
Şekil 7.19. Şeftali çekirdeği+PET birlikte pirolizi dTG eğrileri

Tablo 7.12. Şeftali çekirdeği+PET birlikte pirolizi TG ve dTG sonuçları

Isıtma Hızı (°C/dk)	T _i (°C)	dTG _{mak}	T _r (°C)	R _p (%/dk.mg)
5	229.0	415.2	454.5	0.377
10	233.5	429.0	473.7	0.537
20	241.7	442.6	491.1	1.414
40	244.9	455.1	523.8	2.930



Şekil 7.20. Şeftali çekirdeği+PS birlikte pirolizi TG eğrileri

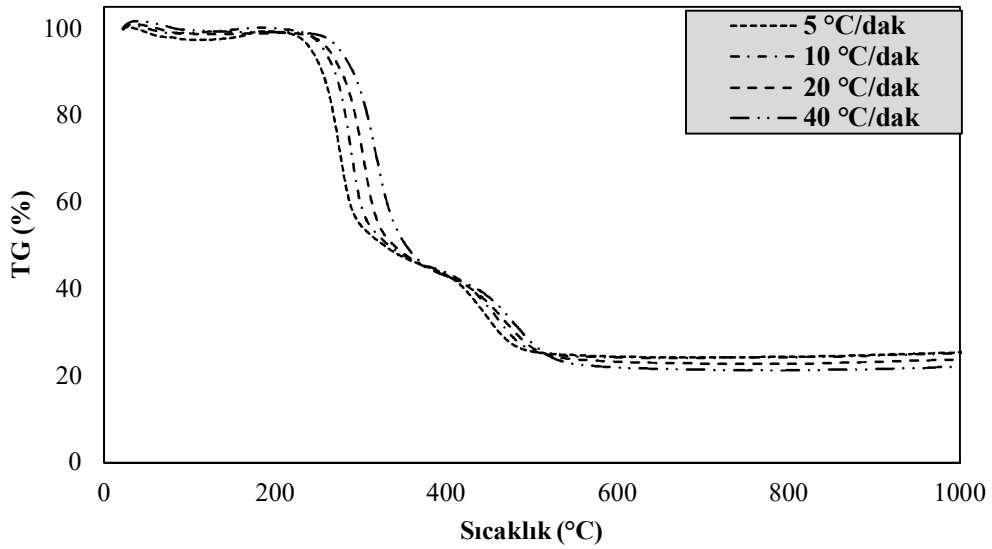


Şekil 7.21. Şeftali çekirdeği+PS birlikte pirolizi dTG eğrileri

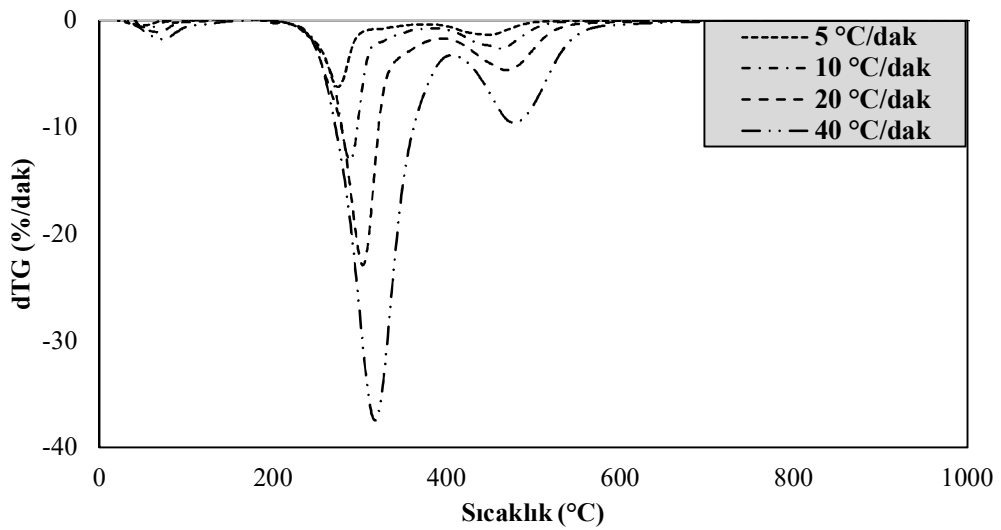
Tablo 7.13. Şeftali çekirdeği+PS birlikte pirolizi TG ve dTG sonuçları

Isıtma Hızı (°C/dk)	T _i (°C)	dTG _{mak}	T _f (°C)	R _p (%/dk.mg)
5	232.8	426.0	488.2	0.398
10	233.2	437.9	502.5	0.819
20	240.6	450.7	513.0	1.591
40	241.5	466.1	518.6	3.111

Son olarak şeftali çekirdeği ile PVC'nin birlikte pirolizi sırasında meydana gelen ağırlık kayıpları TG ve dTG eğrileri ile Şekil 7.22-7.23 ve Tablo 7.14'de verilmiştir. Çalışılan biyokütle/polimer karışımları arasında en yüksek reaktivite değeri 3.566 %/dk.mg olarak şeftali çekirdeği ile PVC'nin birlikte bozundurulması sonucunda elde edilmiştir. Diğer biyokütle/polimer karışımlarındakine benzer olarak, PVC'nin termal bozunma esnasında reaktiviteyi arttırdığı saptanmıştır. Piroliz tepkimelerinin başlangıç ve bitiş noktalarını biyokütle pirolizine göre PVC eklenmesi daha yüksek sıcaklıklara kaydırmıştır.



Şekil 7.22. Şeftali çekirdeği+PVC birlikte pirolizi TG eğrileri



Şekil 7.23. Şeftali çekirdeği+PVC birlikte pirolizi dTG eğrileri

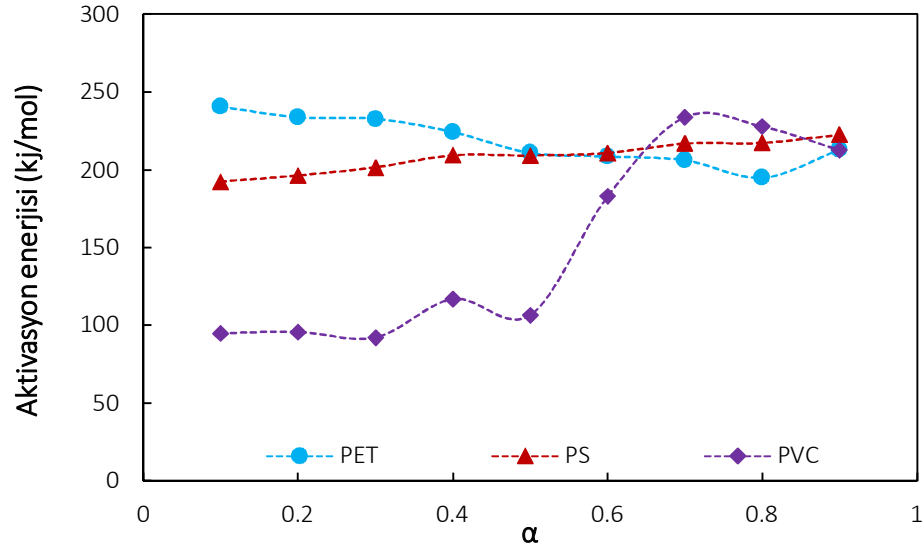
Tablo 7.14. *Şeftali çekirdeği+PVC birlikte pirolizi TG ve dTG sonuçları*

Isıtma Hızı (°C/dk)	T _i (°C)	dTG _{mak}	T _f (°C)	R _p (%/dk.mg)
5	209.9	275.1	502.0	0.590
10	211.5	289.0	518.1	1.222
20	211.8	303.0	526.9	2.151
40	212.7	317.4	540.0	3.566

7.2.3 Piroliz ve birlikte piroliz kinetiği

Sürdürülen çalışma kapsamında, öncelikle saf polimerlerin TG ve dTG verilerinin farklı kinetik modeller kullanılarak analiz edilmesi sonucunda, dönüşüm kesri (α) ile piroliz aktivasyon enerjisinin değişimi belirlenmiştir.

Şekil 7.24, PET, PS ve PVC'nin bozunması sırasında elde edilen kütle kaybı verilerinin Friedman eş-dönüşüm yöntemi kullanılarak yapılan kinetik analiz sonucunda elde edilmiştir. Buna göre, incelenen polimerlerden PVC, dönüşümün ilk aşamalarında en düşük aktivasyon enerjisine sahiptir. Fakat sıcaklığın artması ile ısıl bozunma derecesi arttıkça α -E_a eğrisi değişime uğramış ve bu değişim diğer polimerlere oranla nicel olarak daha büyük olmuştur. Bu sonuç, PVC'nin bozunmasının PET ve PS'e göre daha karmaşık tepkime mekanizmalarını içerdiğini göstermektedir. Kullanılan polimerlerin ortalama aktivasyon enerjileri karşılaştırıldığında ise en düşük aktivasyon enerjisinin PVC pirolizi sırasında elde edildiği, bunu sırasıyla PS ve PET'in izlediği görülmüştür. Ayrıca, aktivasyon enerjisinin her üç polimer için de dönüşüm kesri boyunca sabit kalmadığı fakat, PET ve PS için aktivasyon enerjisinin değişiminin tüm sıcaklık aralığı boyunca çok fazla değişmediği belirlenmiştir. PVC pirolizi sırasında dönüşüm kesrinin artışı ile aktivasyon enerjisinde gözlemlenen büyük değişimler ise, pirolizin birden çok tepkime mekanizması ile yürüdüğünü göstermektedir.



Şekil 7.24. Polimerler için Friedmann eş dönüşüm yöntemi ile hesaplanan aktivasyon enerjisi değişimi

Friedmann eş-dönüşüm yöntemi ile hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri, daha sonra tüm polimerler için KAS, FWO ve Starink yöntemleri ile hesaplanmış ve sonuçlar karşılaştırmalı olarak Tablo 7.15, 7.16 ve 7.17’de verilmiştir. Sonuçlar, aktivasyon enerjilerinin değişim profilinin her dört model için de tutarlı olduğunu ve uygulanan model ile deneysel verilerin uyumlu olduğunu göstermektedir.

Tablo 7.15. PET pirolizi için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri

	Friedman		KAS		FWO		Starink	
(α)	<u>E_a</u> (kJ/mol)	<u>R²</u>	<u>E_a</u> (kJ/mol)	<u>R²</u>	<u>E_a</u> (kJ/mol)	<u>R²</u>	<u>E_a</u> (kJ/mol)	<u>R²</u>
0.1	240.7	0.9978	228.9	0.9979	228.4	0.9981	229.1	0.9994
0.2	233.9	0.9945	234.8	0.9984	234.1	0.9985	235.0	0.9985
0.3	232.9	0.9969	235.6	0.9988	235.0	0.9989	235.9	0.9994
0.4	224.4	0.9980	236.9	0.9991	236.4	0.9992	237.2	0.9988
0.5	211.0	0.9993	230.7	0.9983	230.5	0.9984	231.0	0.9967
0.6	208.7	0.9958	225.3	0.9970	225.4	0.9973	225.6	0.9965
0.7	206.3	0.9997	221.5	0.9988	221.9	0.9989	221.8	0.9982
0.8	195.0	0.9977	211.3	0.9985	212.3	0.9987	211.7	0.9999
0.9	213.1	0.9960	213.1	0.9986	214.2	0.9987	213.6	0.9997
Ort.	218.4		226.4		226.5		226.8	

Tablo 7.16. *PS pirolizi için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri*

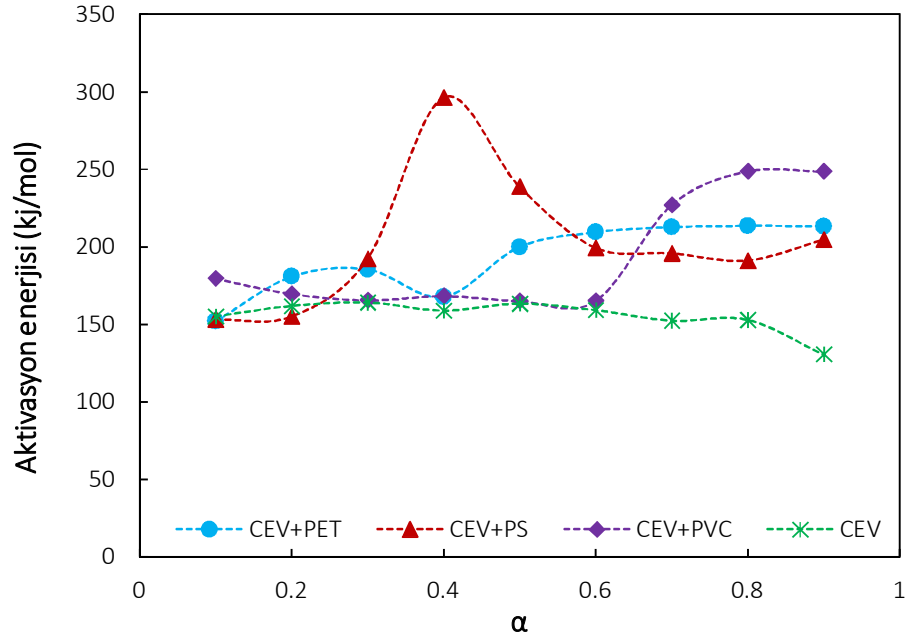
	Friedman		KAS		FWO		Starink	
(α)	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
0.1	192.5	0.9999	220.3	0.9987	227.4	0.9988	220.6	0.9987
0.2	196.4	0.9981	205.3	0.9996	206.2	0.9996	205.7	0.9996
0.3	201.7	0.9937	203.1	0.9995	204.3	0.9995	203.5	0.9995
0.4	209.4	0.9978	207.3	0.9993	208.3	0.9994	207.7	0.9993
0.5	209.3	0.9940	205.0	0.9976	206.3	0.9979	205.5	0.9977
0.6	210.9	0.9956	205.9	0.9986	207.2	0.9987	206.4	0.9986
0.7	217.0	0.9950	209.4	0.9971	210.6	0.9975	209.9	0.9972
0.8	217.4	0.9986	210.8	0.9970	212.0	0.9974	211.2	0.9971
0.9	222.7	0.9964	213.4	0.9973	214.7	0.9976	213.9	0.9973
Ort.	208.6		209.0		210.8		209.4	

Tablo 7.17. *PVC pirolizi hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri*

	Friedman		KAS		FWO		Starink	
(α)	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
0.1	94.8	0.9961	125.9	0.9997	128.4	0.9997	126.3	0.9997
0.2	95.7	0.9995	114.4	0.9988	117.7	0.9990	114.9	0.9988
0.3	92.1	0.9999	109.4	0.9996	113.0	0.9997	110.0	0.9996
0.4	116.9	0.9986	105.8	0.9998	109.6	0.9998	106.3	0.9998
0.5	106.5	0.9942	104.1	0.9996	108.2	0.9997	104.7	0.9997
0.6	183.0	0.9992	144.6	0.9950	147.0	0.9957	145.0	0.9951
0.7	234.1	0.9920	263.7	0.9969	260.9	0.9971	263.8	0.9969
0.8	227.9	0.9769	240.5	0.9991	240.1	0.9991	240.8	0.9991
0.9	212.8	0.9986	223.5	0.9990	224.4	0.9991	224.0	0.9999
Ort.	151.5		159.1		161.0		159.5	

Ceviz kabuğunun tek başına pirolizi ile PET, PS ve PVC ile birlikte pirolizine ait Friedman kinetik modeli ile hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri Şekil 7.25’de verilmiştir. Biyokütlenin aktivasyon enerjisinin dönüşüm oranı boyunca sabit kalmaması, biyokütlenin lignoselülozik yapısını oluşturan her bir biyopolimerik yapının kendine has bozunma özelliğinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca hesaplanan sonuçlar biyokütlenin tek başına pirolizinin ortalama aktivasyon enerjisinin, karışımlarla elde edilen aktivasyon enerjisinden daha düşük olduğunu göstermektedir. Başka bir deyişle, biyokütlenin pirolitik bozunma tepkimelerinin gerçekleşmesi için gereken enerji, kullanılan polimerlerinkinden daha düşüktür. Böylece, polimerlerin biyokütle ile karıştırılmasıyla aktivasyon enerjisinin düşürülmesi sağlanabilmektedir. Bunun yanı sıra, farklı polimerlerin biyokütle ile karıştırılmasından birlikte pirolizin mekanizması da farklı şekillerde etkilenmektedir.

Birlikte pirolizde ortalama aktivasyon enerjisini en çok arttıran polimerin PS olduğu belirlenirken, bunu sırasıyla PVC ve PET'in izlediği saptanmıştır. Birlikte piroliz sırasında biyokütle ve polimerlerin karışıma katkısı ayrı ayrı değerlendirildiğinde, biyokütle-polimer karışımları arasında radikalik etkileşimlerin olduğu ve bu etkileşimler sonucunda da tepkime mekanizmalarının değiştiği görülmüştür. Ayrıca PET ve PS'in ceviz kabuğu ile piroliz işleminin ilk aşamalarında aktivasyon enerjisi değerlerini düşürdüğü belirlenmiştir. Friedmann kinetik modeli kullanılarak yapılan hesaplamaların doğruluğunu belirlemek ve sonuçları karşılaştırmak için farklı kinetik modellerle yapılan hesaplamalar Tablo 7.18-7.21'de verilmiştir.



Şekil 7.25. Ceviz kabuğunun pirolizi ve farklı polimerler ile birlikte pirolizi için Friedmann yöntemi ile hesaplanan hesaplanan aktivasyon enerjisi değişimi

Tablo 7.18. Ceviz kabuğu pirolizi için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri

	Friedman		KAS		FWO		Starink	
<u>(α)</u>	<u>E_a</u> <u>(kJ/mol)</u>	<u>R^2</u>	<u>E_a</u> <u>(kJ/mol)</u>	<u>R^2</u>	<u>E_a</u> <u>(kJ/mol)</u>	<u>R^2</u>	<u>E_a</u> <u>(kJ/mol)</u>	<u>R^2</u>
0.1	155.1	0.9987	153.1	0.9998	153.8	0.9988	153.4	0.9998
0.2	161.8	0.9996	156.6	0.9982	157.5	0.9983	156.9	0.9982
0.3	164.0	0.9991	160.9	0.9993	162.0	0.9993	161.3	0.9993
0.4	158.8	0.9963	158.7	0.9989	160.1	0.9990	159.1	0.9989
0.5	163.3	0.9953	160.8	0.9965	162.4	0.9968	161.2	0.9965
0.6	159.1	0.9917	163.0	0.9969	164.6	0.9972	163.4	0.9970
0.7	152.3	0.9929	158.2	0.9975	160.3	0.9977	158.7	0.9975
0.8	152.9	0.9859	158.2	0.9955	159.7	0.9960	158.7	0.9956
0.9	130.6	0.9630	149.1	0.9900	152.2	0.9912	149.7	0.9901
Ort.	155.3		157.6		159.2		158.0	

Tablo 7.19. Ceviz kabuğu ile PET'in birlikte pirolizi için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri

	Friedman		KAS		FWO		Starink	
<u>(α)</u>	<u>E_a</u> <u>(kJ/mol)</u>	<u>R^2</u>	<u>E_a</u> <u>(kJ/mol)</u>	<u>R^2</u>	<u>E_a</u> <u>(kJ/mol)</u>	<u>R^2</u>	<u>E_a</u> <u>(kJ/mol)</u>	<u>R^2</u>
0.1	151.9	0.9998	138.2	0.9947	140.3	0.9954	138.6	0.9948
0.2	180.8	0.9983	162.5	0.9999	163.9	0.9999	162.9	0.9999
0.3	185.5	0.9966	180.0	0.9978	180.8	0.9980	180.4	0.9978
0.4	167.7	0.9931	179.2	0.9985	180.4	0.9986	179.6	0.9985
0.5	199.9	0.9963	180.3	0.9898	181.9	0.9909	180.8	0.9899
0.6	209.4	0.9969	196.1	0.9924	197.2	0.9932	196.5	0.9925
0.7	212.6	0.9992	205.6	0.9965	206.5	0.9968	206.0	0.9965
0.8	213.5	0.9991	210.5	0.9982	211.3	0.9983	210.9	0.9982
0.9	213.1	0.9985	215.3	0.9987	216.1	0.9988	215.7	0.9988
Ort.	192.7		185.3		186.5		185.7	

Tablo 7.20. Ceviz kabuğu ile PS'in birlikte pirolizi için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri

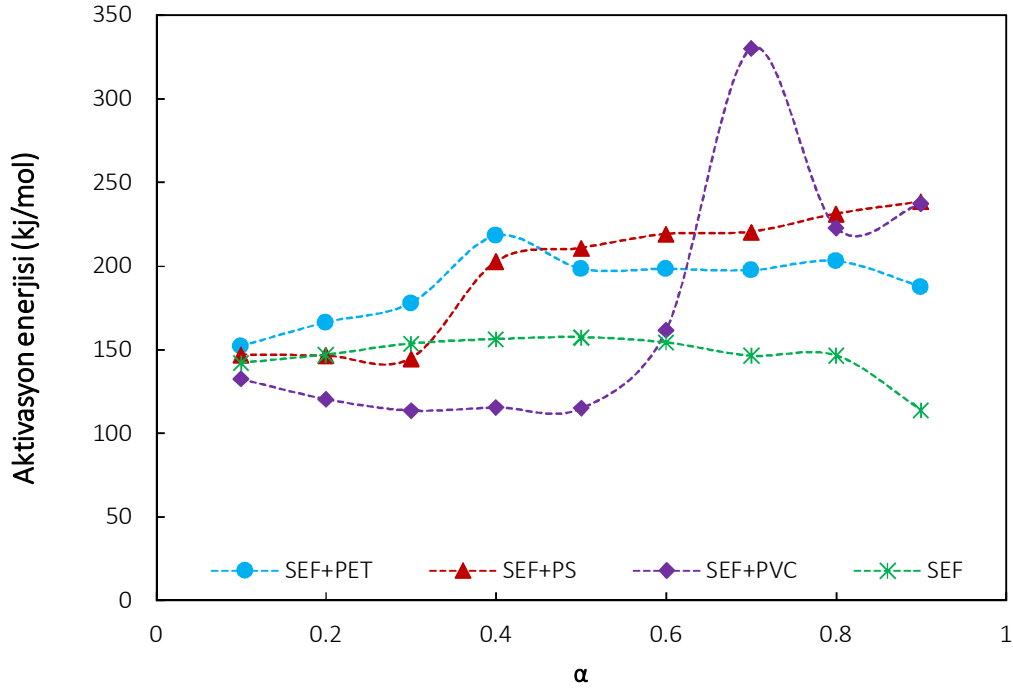
	Friedman		KAS		FWO		Starink	
<u>(α)</u>	<u>E_a</u> <u>(kJ/mol)</u>	<u>R^2</u>	<u>E_a</u> <u>(kJ/mol)</u>	<u>R^2</u>	<u>E_a</u> <u>(kJ/mol)</u>	<u>R^2</u>	<u>E_a</u> <u>(kJ/mol)</u>	<u>R^2</u>
0.1	153.2	0.9756	153.5	0.9857	154.9	0.9874	153.9	0.9858
0.2	155.1	0.9725	154.6	0.9616	156.5	0.9662	155.0	0.9621
0.3	192.2	0.9791	190.9	0.9959	191.4	0.9964	191.3	0.9960
0.4	296.3	0.9639	241.1	0.9630	239.7	0.9661	241.3	0.9633
0.5	238.7	0.9900	254.8	0.9922	253.2	0.9929	255.0	0.9923
0.6	199.4	0.9968	206.1	0.9880	207.2	0.9893	206.6	0.9881
0.7	195.9	0.9945	203.6	0.9891	204.9	0.9903	204.0	0.9892
0.8	191.2	0.9937	196.5	0.9926	198.4	0.9935	197.0	0.9927
0.9	204.6	0.9947	200.5	0.9923	202.4	0.9933	201.0	0.9924
Ort.	202.9		200.2		201.0		200.6	

Tablo 7.21. Ceviz kabuğu ile PVC'nin birlikte pirolizi için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri

	Friedman		KAS		FWO		Starink	
(α)	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
0.1	179.6	0.9829	173.2	0.9848	173.2	0.9863	173.5	0.9850
0.2	169.7	0.9838	166.1	0.9845	166.7	0.9870	166.4	0.9856
0.3	165.6	0.9889	170.0	0.9910	170.5	0.9920	170.3	0.9911
0.4	168.4	0.9837	170.1	0.9846	170.7	0.9862	170.4	0.9848
0.5	165.1	0.9767	168.3	0.9848	169.2	0.9865	168.7	0.9850
0.6	165.1	0.9786	163.0	0.9851	164.3	0.9869	163.4	0.9853
0.7	227.1	0.9742	190.6	0.9864	190.9	0.9878	190.9	0.9866
0.8	248.9	0.9855	263.3	0.9996	261.2	0.9996	263.5	0.9996
0.9	248.7	0.9854	258.9	0.9800	257.7	0.9818	259.1	0.9802
Ort.	193.1		191.5		191.6		191.8	

Birlikte piroliz işleminde kullanılan polimerlerin farklı biyokütle örneği üzerinde etkisini inceleyebilmek amacıyla, şeftali çekirdeği ile PET, PS ve PVC'nin pirolitik bozunması sırasında elde edilen veriler kinetik hesaplamalarda kullanılmış ve Friedman modeliyle elde edilen sonuçlar Şekil 7.26'da verilmiştir. Kullanılan her üç polimer örneğinin de, ceviz kabuğunda olduğu gibi ortalama aktivasyon enerjisini yükselttiği belirlenmiştir. Fakat, bozunmanın ilk aşamasında sadece PVC'nin birlikte piroliz aktivasyon enerjisini düşürdüğü tespit edilmiştir. Birlikte pirolize ait aktivasyon enerjisi değerlerinin dönüşüm kesri boyunca sabit kalmaması veya belirli bir yol izlememesi ise aynı anda birçok seri ve/veya paralel tepkimeleri içeren karmaşık tepkime mekanizmalarına işaret etmektedir. Yine ceviz kabuğundakine benzer olarak, şeftali çekirdeği ile birlikte piroliz sırasında biyokütle ve polimerlerin ayrı ayrı aktivasyon enerjisi-dönüşüm kesri değişimleri değerlendirilmiştir. Aktivasyon enerjisi-dönüşüm kesri grafiğindeki farklı şekilde gözlemlenen dalgalanmalar, biyokütle-polimer karışımları arasında radikalik etkileşimlerin meydana geldiğini, bu etkileşimlerin her bir biyokütle/polimer çiftine özgü olduğunu göstermektedir.

Şeftali çekirdeğinin tek başına ve farklı polimerlerle birlikte pirolizi sırasında aktivasyon enerjisinin dönüşüm kesri ile değişimi uygulanan farklı modeller ile hesaplanmış ve sonuçlar karşılaştırmalı olarak Tablo 7.22-7.25'de verilmiştir. Elde edilen sonuçların kendi aralarında tutarlı olduğu görülmüş olup, yüksek regresyon katsayıları uygulanan kinetik modellerin pirolizi ifade etmek için uygun yöntemler olduğu göstermektedir.



Şekil 7.26. Şeftali çekirdeğinin pirolizi ve farklı polimerler ile birlikte pirolizi için Friedmann yöntemi ile hesaplanan hesaplanan aktivasyon enerjisi değişimi

Tablo 7.22. Şeftali çekirdeği pirolizi için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri

α	Friedman		KAS		FWO		Starink	
	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
0.1	142.2	0.9975	139.7	0.9954	141.3	0.9960	140.1	0.9955
0.2	147.1	0.9998	144.3	0.9988	146.1	0.9989	144.7	0.9988
0.3	153.7	0.9992	148.8	0.9989	150.6	0.9991	149.2	0.9989
0.4	156.4	0.9972	152.2	0.9984	154.1	0.9986	152.7	0.9984
0.5	157.5	0.9962	155.2	0.9975	157.2	0.9978	155.6	0.9975
0.6	154.3	0.9873	153.9	0.9940	156.2	0.9948	154.4	0.9941
0.7	146.4	0.9921	149.1	0.9929	151.9	0.9939	149.6	0.9930
0.8	146.5	0.9809	149.1	0.9899	152.1	0.9913	149.7	0.9900
0.9	113.9	0.9633	137.9	0.9857	141.7	0.9879	138.5	0.9859
Ort.	146.4		147.8		150.1		148.3	

Tablo 7.23. Şeftali çekirdeği ile PET'in birlikte pirolizi için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri

	Friedman		KAS		FWO		Starink	
(α)	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
0.1	152.2	0.9672	140.9	0.9868	143.0	0.9886	141.3	0.9870
0.2	166.4	0.9832	167.5	0.9929	168.9	0.9938	167.9	0.9930
0.3	178.0	0.9762	163.4	0.9878	165.3	0.9893	163.9	0.9880
0.4	218.3	0.9648	212.4	0.9771	212.2	0.9793	212.7	0.9774
0.5	198.5	0.9789	191.5	0.9426	192.8	0.9487	191.9	0.9433
0.6	198.4	0.9999	197.9	0.9799	199.2	0.9821	198.3	0.9801
0.7	197.6	0.9993	198.0	0.9927	199.4	0.9936	198.5	0.9928
0.8	203.1	0.9993	200.7	0.9970	202.1	0.9973	201.2	0.9970
0.9	187.7	0.9960	197.8	0.9966	199.5	0.9970	198.3	0.9966
Ort.	188.9		185.6		186.9		186.0	

Tablo 7.24. Şeftali çekirdeği ile PS'in birlikte pirolizi için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri

	Friedman		KAS		FWO		Starink	
(α)	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
0.1	147.1	0.9928	149.1	0.9987	150.8	0.9988	149.5	0.9987
0.2	146.4	0.9971	145.7	0.9959	148.2	0.9964	146.2	0.9959
0.3	144.8	0.9973	146.6	0.9995	149.5	0.9996	147.1	0.9995
0.4	202.7	0.9995	151.9	0.9959	155.1	0.9964	152.5	0.9959
0.5	210.8	0.9979	193.3	0.9974	194.8	0.9977	193.8	0.9974
0.6	219.1	0.9999	201.8	0.9984	203.1	0.9989	202.3	0.9984
0.7	220.5	0.9996	204.8	0.9981	206.1	0.9983	205.2	0.9981
0.8	231.3	0.9976	214.2	0.9998	215.2	0.9998	214.6	0.9998
0.9	238.6	0.9986	223.8	0.9993	224.5	0.9993	224.2	0.9993
Ort.	195.7		181.2		183.0		181.7	

Tablo 7.25. Şeftali çekirdeği ile PVC'nin birlikte pirolizi için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri

	Friedman		KAS		FWO		Starink	
(α)	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
0.1	132.6	0.9895	139.8	0.9937	141.5	0.9945	140.2	0.9938
0.2	120.6	0.9999	128.6	0.9976	131.0	0.9979	129.0	0.9976
0.3	113.8	0.9959	123.1	0.9992	125.9	0.9993	123.5	0.9992
0.4	115.6	0.9834	124.2	0.9975	127.1	0.9979	124.7	0.9975
0.5	115.1	0.9632	118.2	0.9959	121.5	0.9966	118.7	0.9960
0.6	161.9	0.9504	126.0	0.9785	129.2	0.9817	126.5	0.9788
0.7	330.4	0.9937	260.3	0.9921	257.4	0.9927	260.4	0.9922
0.8	223.0	0.9987	257.4	0.9951	255.9	0.9956	257.6	0.9952
0.9	237.4	0.9984	258.4	0.9941	257.4	0.9946	258.7	0.9942
Ort.	172.3		170.7		171.9		171.1	

7.2.4. TGA/FT-IR analizi

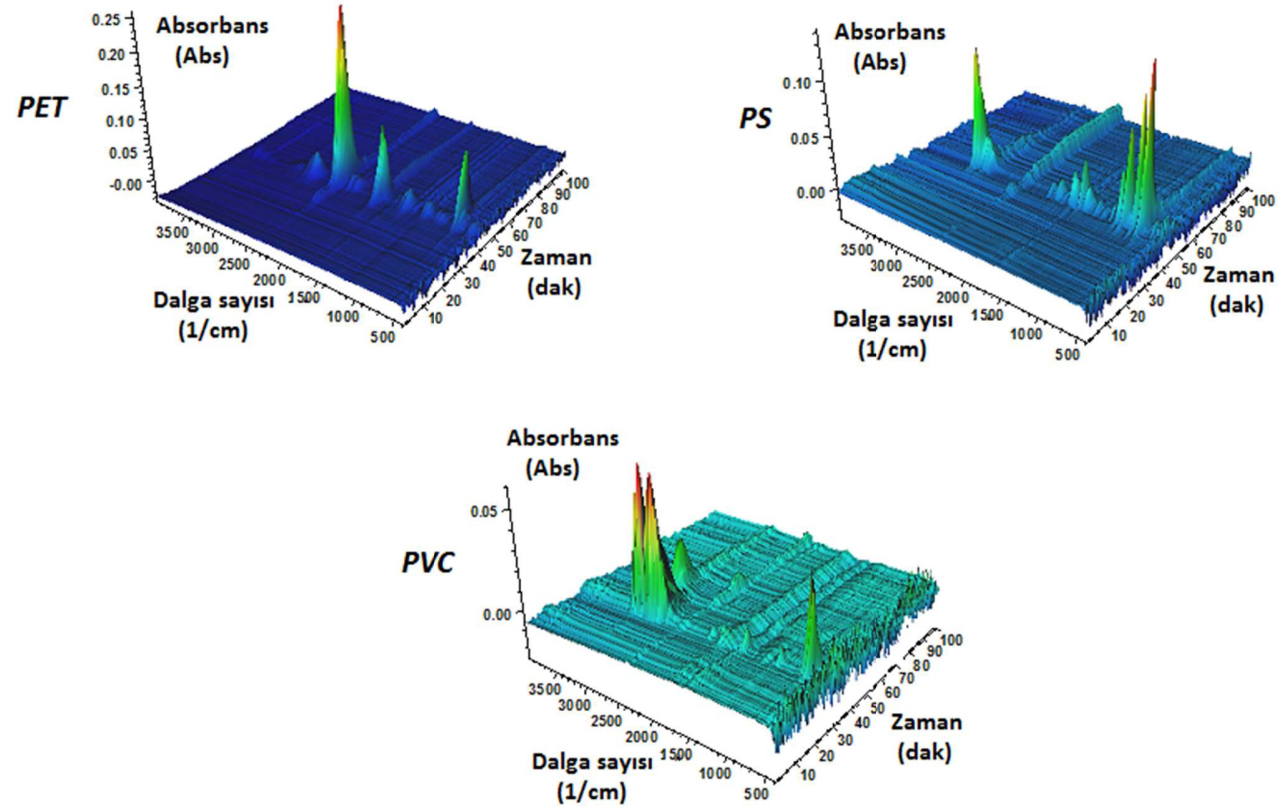
Biyokütle ve polimerlerin hem tek başına hem de birlikte pirolizi sırasında açığa çıkan gazların eşzamanlı analizini yapabilmek için 3 boyutlu FT-IR spektrumları alınmıştır. Şekil 7.27’de polimerlerin tek başına pirolizinde elde edilen uçucu bileşenlerin sonuçlarını içermektedir.

PET’in pirolizi sırasında spektrumda elde edilen piklerin şiddeti göz önünde bulundurulduğunda, karbondioksitin yoğun bir biçimde oluştuğu gözlemlenmektedir. Karbon dioksit salınımı $2260-2400\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu arasında gözlemlenen karbonil ($\text{C}=\text{O}$) grubunun asimetrik gerilim bandından anlaşılmaktadır. Ayrıca, $1750-1500\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen aromatik $\text{C}=\text{C}$ pikleri de görülmektedir.

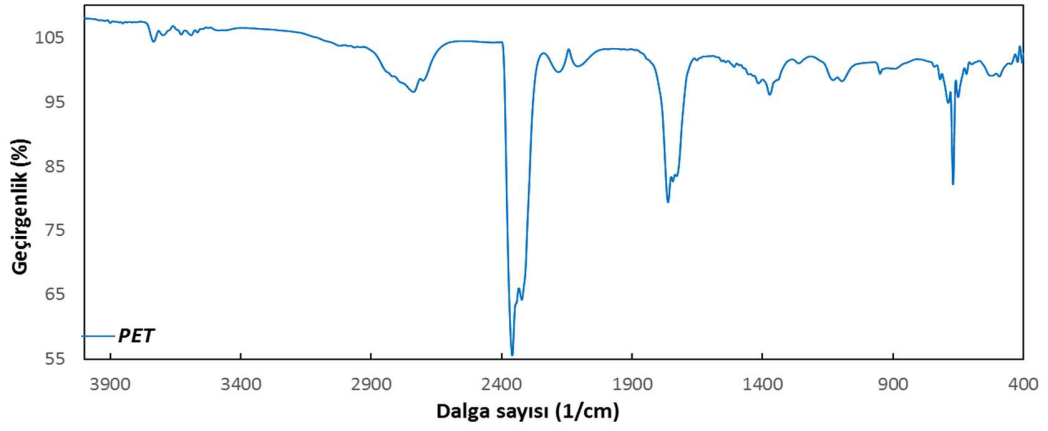
PS’in pirolizi sırasında $3100-3020\text{ cm}^{-1}$ arasında aromatik titreşim bandı halkaya bağlı C-H gerilimine aittir. $1500-1000\text{ cm}^{-1}$ arasında ise mononükleer aromatik hidrokarbonlara ait pikler görülmektedir. Ayrıca $3100-3000\text{ cm}^{-1}$ arasında $=\text{C}-\text{H}$ ve $1700-1600\text{ cm}^{-1}$ arasında ise $\text{C}=\text{C}$ bantları görülmektedir.

İncelenen polimerlerin sonuncusu olan PVC’nin pirolizi esnasında ise baskın olarak hidroklorik asit (HCl) açığa çıktığı gözlenmektedir. Bunu spektrumda 2880 cm^{-1} civarında gözlenen asimetrik H-Cl gerilim bandı da doğrulamaktadır. Genellikle PVC’nin bozunmasının deklorinasyon sonucunda HCl çıkışı ile başladığı ve konjuge çift bağ oluşumunun sağlandığı kabul edilmektedir. Ardından piroliz devam ettikçe kriting tepkimeleri sonucunda düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonlar açığa çıkmakta olup, konjuge polien yapılar meydana gelmektedir. Yapıdan HCl ’nin ayrılması ile oluşan konjuge polien yapılar, daha sonra halkalaşma ve aromatikleşme tepkimelerine girmektedir [225].

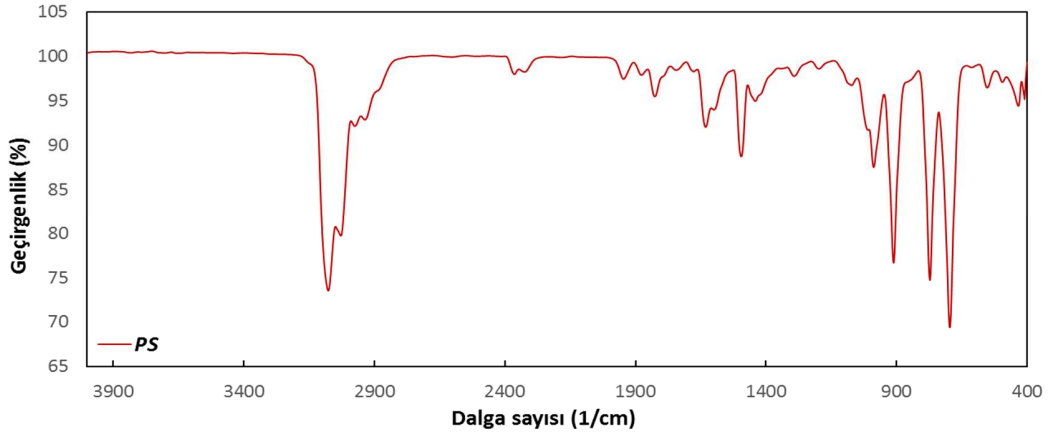
Polimerlerin bozunma hızının en yüksek olduğu sıcaklıkta alınan anlık FT-IR spektrumları Şekil 7.28-7.30’da verilmiştir. En yüksek ısıtma hızında açığa çıkan gazlar yukarıda belirtilen sonuçları destekler niteliktedir.



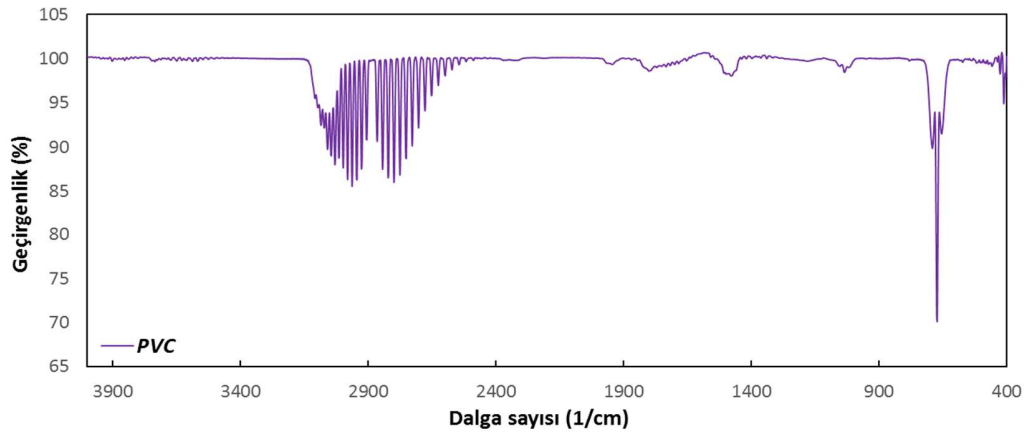
Şekil 7.27. Polimerlerin pirolizi sırasında elde edilen 3-boyutlu FT-IR spektrumları



Şekil 7.28. PET pirolizinde bozunma hızının en yüksek olduğu sıcaklıkta elde edilen FT-IR spektrumu ($\beta=10$ °C/dk, $T=431$ °C)

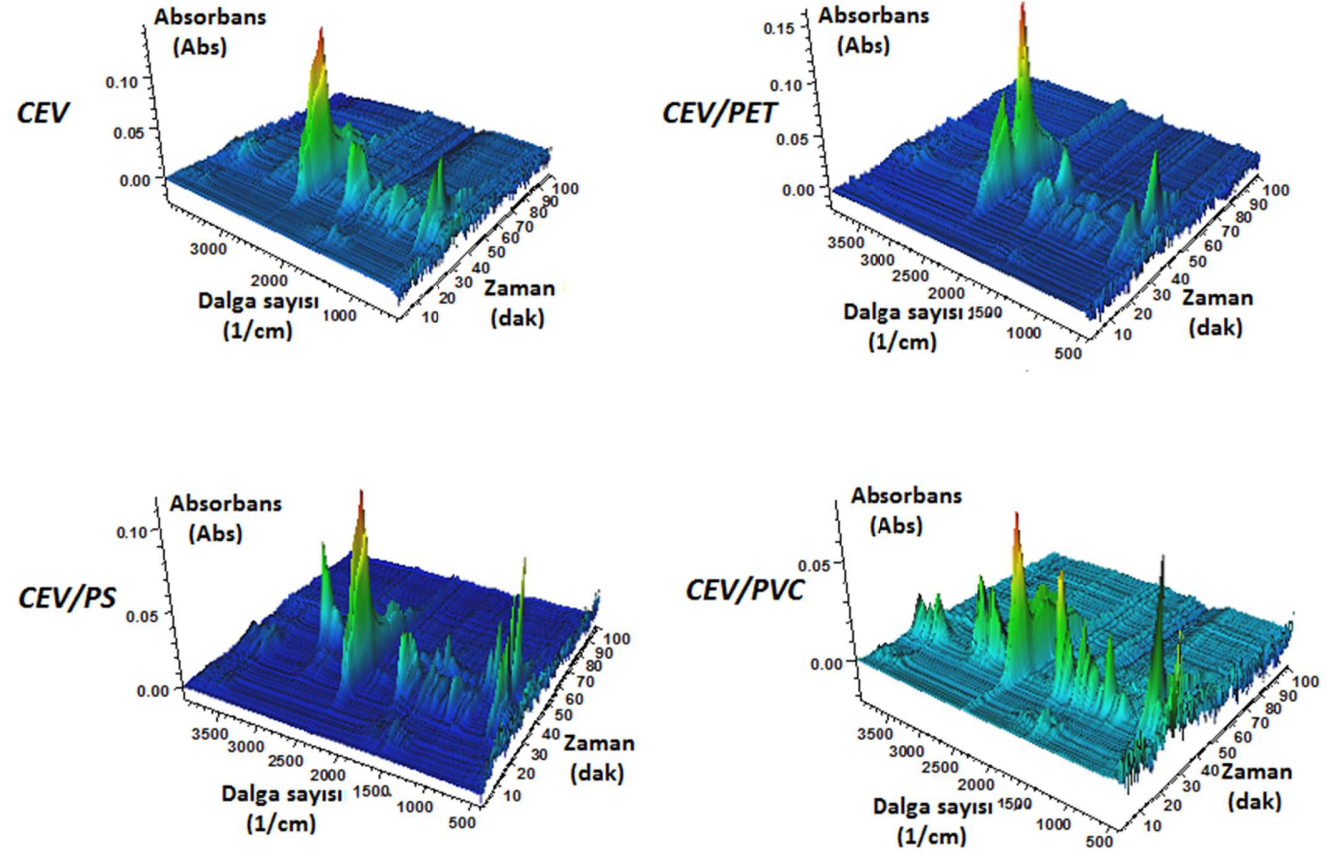


Şekil 7.29. PS'in pirolizinde bozunma hızının en yüksek olduğu sıcaklıkta elde edilen FT-IR spektrumu ($\beta=10$ °C/dk, $T=436$ °C)

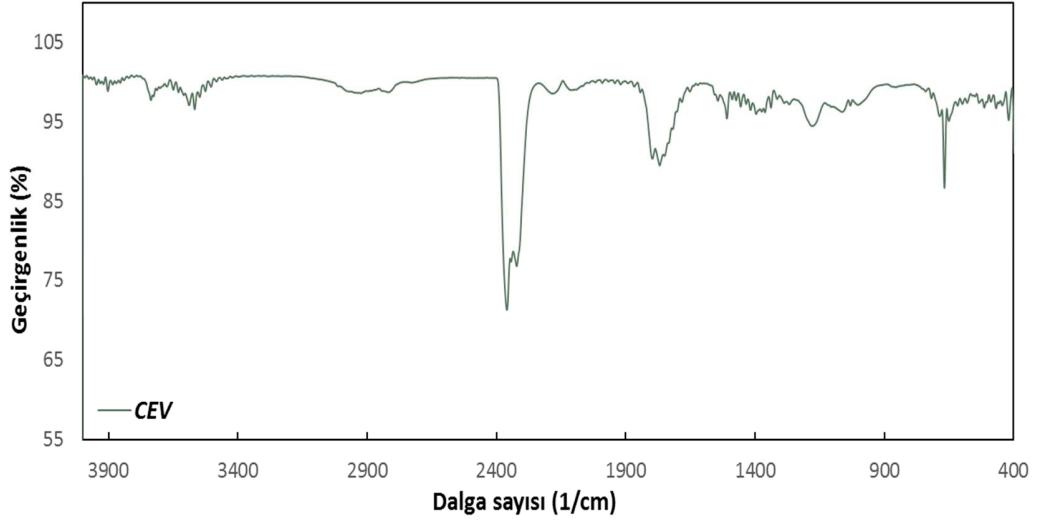


Şekil 7.30. PVC pirolizinde bozunma hızının en yüksek olduğu sıcaklıkta elde edilen FT-IR spektrumu ($\beta=10$ °C/dk, $T=286$ °C)

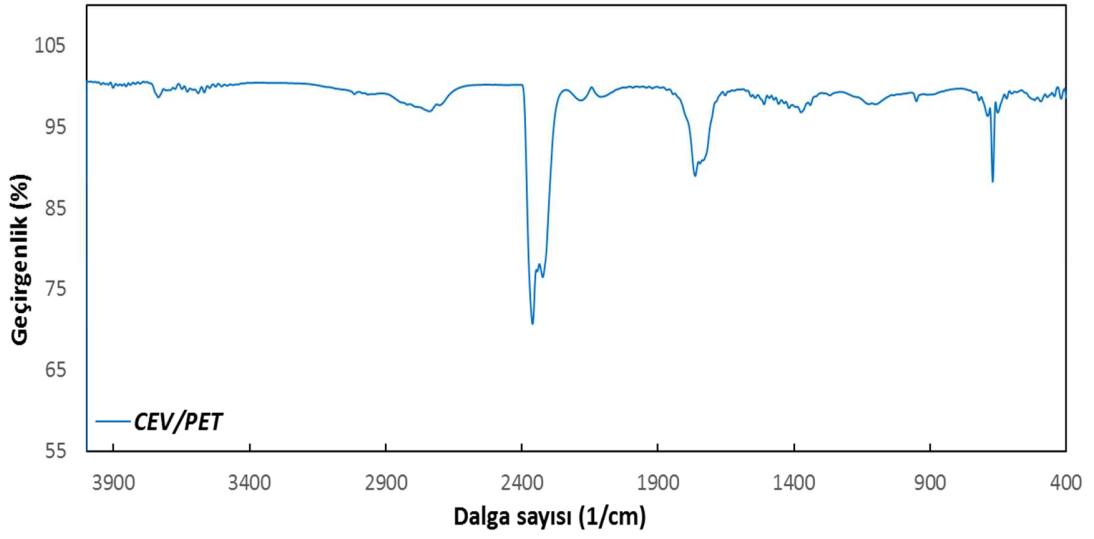
Ceviz kabuğunun ve şeftali çekirdeğinin tek başına ve PET, PS ve PVC ile birlikte pirolizi sırasında açığa çıkan gazların 3 boyutlu FT-IR spektrumları Şekil 7.33’de verilmiştir. Ceviz kabuğunun ve şeftali çekirdeğinin pirolizi ve birlikte pirolizi sırasında 3500-3000 cm^{-1} aralığında gözlemlenen O-H bandı, biyokütlenin yapısındaki nemden ve piroliz tepkimeleri sırasında gerçekleşen dehidrasyon tepkimeleri sonucunda oluşan sudan kaynaklanmaktadır. 2250-2400 cm^{-1} dalga boyu aralığında gözlenen C=O titreşim bandı, pirolitik bozunma sırasında karbon dioksit açığa çıktığına işaret etmektedir. Aynı zamanda 2000-2250 cm^{-1} dalga boyu aralığında gözlemlenen C-O titreşim bandı bozunma sırasında karbon monoksit oluştuğunu da belirtmekte olup, karbon dioksite oranla son derece az açığa çıktığını göstermektedir. 1720-1700 cm^{-1} arasında gözlenen titreşim bandı piroliz esnasında açığa çıkan keton C=O gruplarının varlığını belirtirken, 1740-1720 cm^{-1} arasındaki bantlar aldehit, 1750-1740 cm^{-1} ise ester C=O gruplarına aittir. Birlikte pirolizde ise, hem ceviz kabuğunun bozunması, hem de PET, PS ve PVC’nin bozunması sırasında gözlemlenen karakteristik pikler birlikte gözlemlenmiştir. Aynı zamanda, polimerlerin eklenmesi ile açığa çıkan gazların sıcaklığa bağlı değişim profilleri de değişmiştir. Bu sonuçlar, polimerlerin biyokütleyle eklenmesi durumunda tepkime mekanizmalarının değiştiği şeklinde yorumlanabilir. Fakat, 3 boyutlu spetrumda birbiriyle çakışan veya üstüste gelen pikler olması nedeniyle bozunmayı tam anlamıyla ifade edebilmek mümkün olmamaktadır. Bu nedenle en yüksek bozunma hızının olduğu (yani en yüksek dTG pikinin elde edildiği) sıcaklıklarda anlık FT-IR spektrumları alınmış olup, ceviz kabuğunun ve şeftali çekirdeğinin pirolizi ve birlikte pirolizi için sonuçlar Şekil 7.32-7.35 ve 7.37-7.40’da verilmiştir. Anlık FT-IR sepktumları da incelendiğinde, en baskın olarak gözlenen pikin karbon dioksite ait olduğu görülmektedir. Bu nedenle, ana piroliz tepkimeleri sonucu karbonil (C=O) fonksiyonel gruplarının lignoselülozik yapıdan ayrıldığı belirlenmiştir. Ayrıca, anlık FT-IR spektrumları, birlikte piroliz sırasında hem polimerlerin hem de biyokütle örneklerinin bozunmasında açığa çıkan gazların karakteristik piklerini yansıtmaktadır.



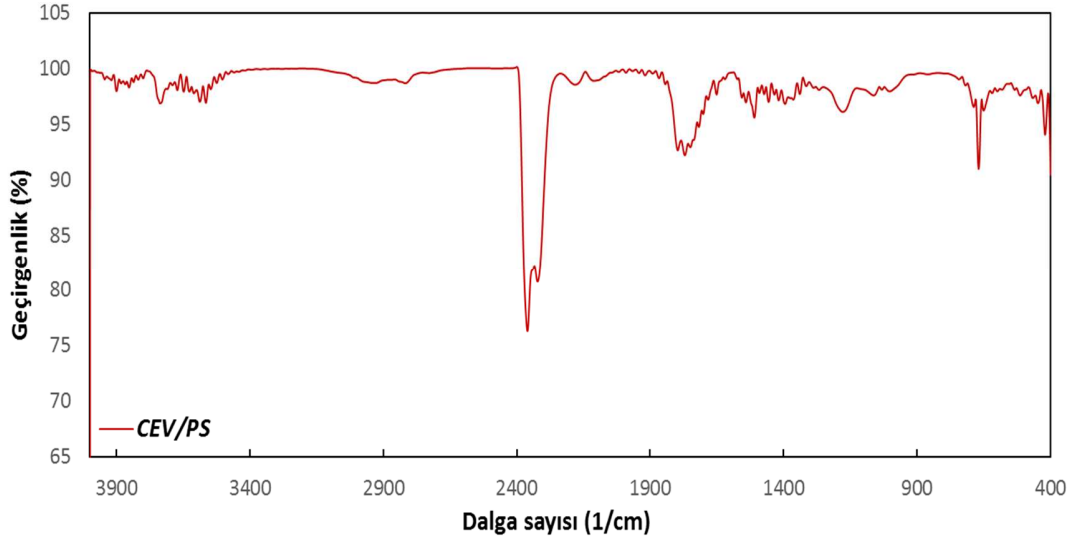
Şekil 7.31. Ceviz kabuğunun pirolizi ve birlikte pirolizi sırasında elde edilen 3-boyutlu FT-IR spektrumları



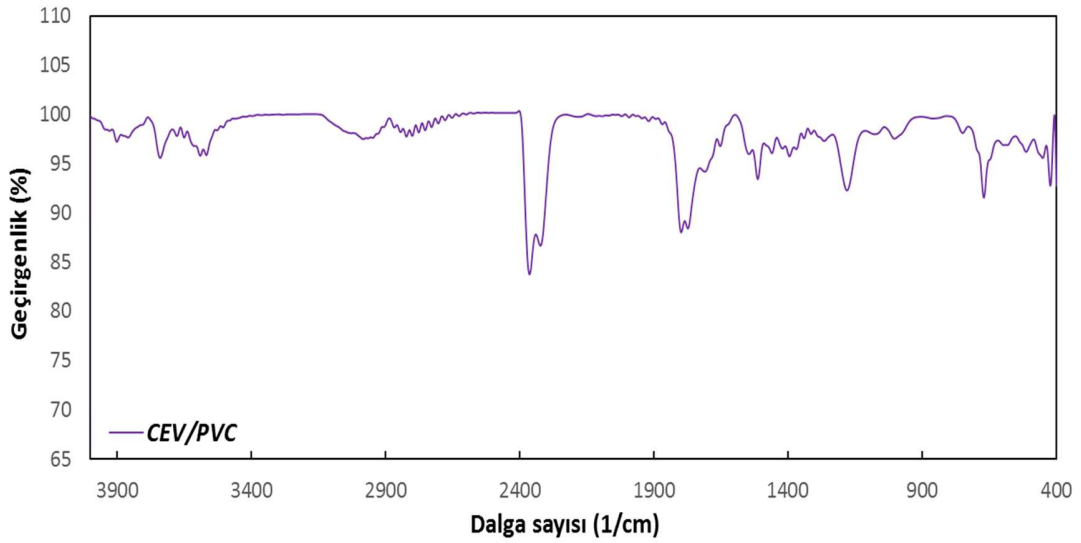
Şekil 7.32. Ceviz kabuğunun pirolizinde bozunma hızının en yüksek olduğu en yüksek olduğu sıcaklıkta elde edilen FT-IR spektrumu ($\beta=10$ °C/dk, $T=327$ °C)



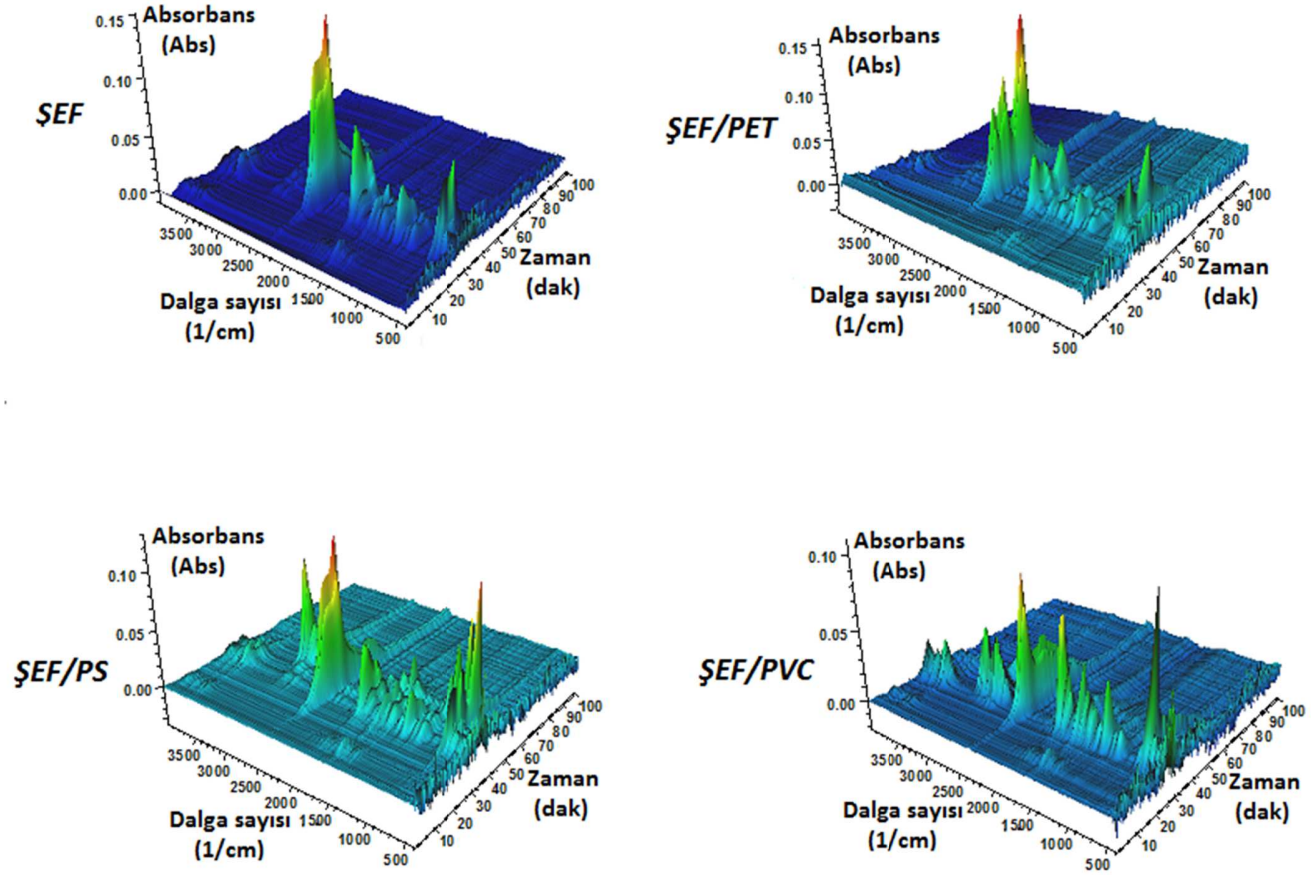
Şekil 7.33. Ceviz kabuğu ile PET'in birlikte pirolizinde bozunma hızının en yüksek olduğu sıcaklıkta elde edilen FT-IR spektrumu ($\beta=10$ °C/dk, $T=423$ °C)



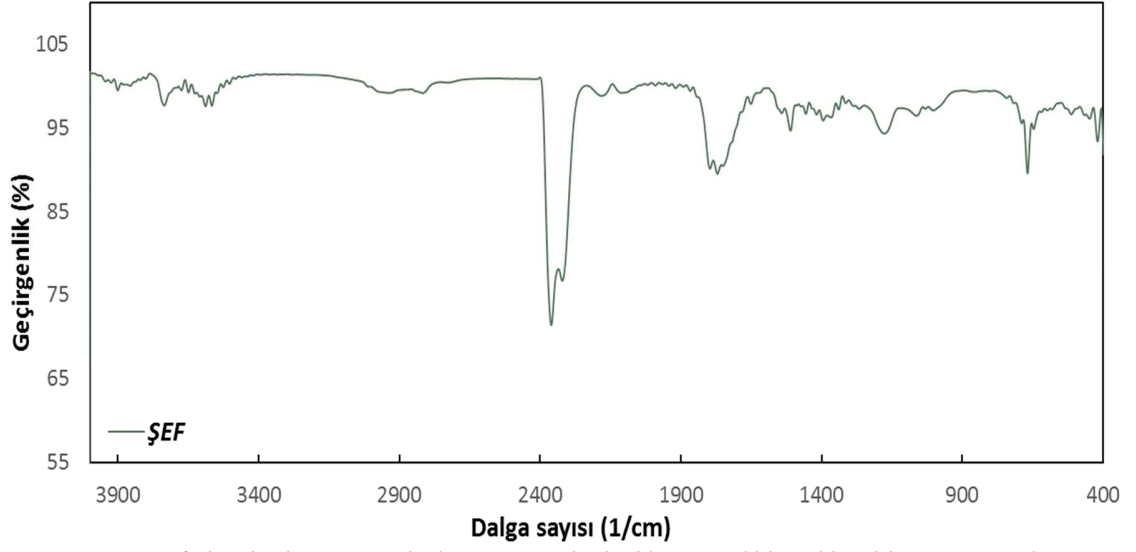
Şekil 7.34. Ceviz kabuğu ile PS'in birlikte pirolizinde bozunma hızının en yüksek olduğu sıcaklıkta elde edilen FT-IR spektrumu ($\beta=10$ °C/dk, $T=440$ °C)



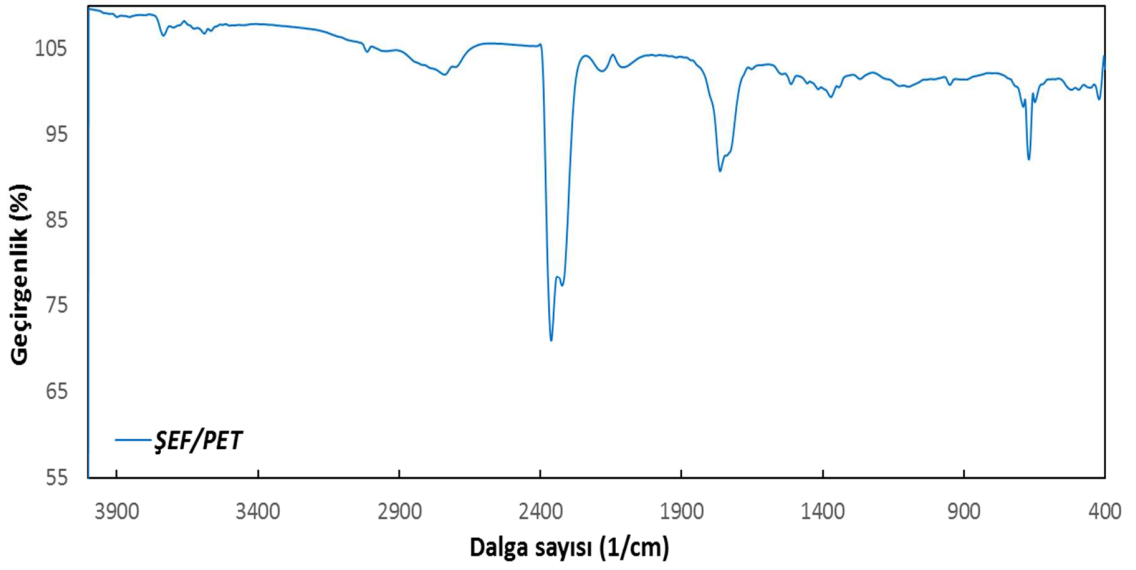
Şekil 7.35. Ceviz kabuğu ile PVC'nin birlikte pirolizinde bozunma hızının en yüksek olduğu sıcaklıkta elde edilen FT-IR spektrumu ($\beta=10$ °C/dk, $T=290$ °C)



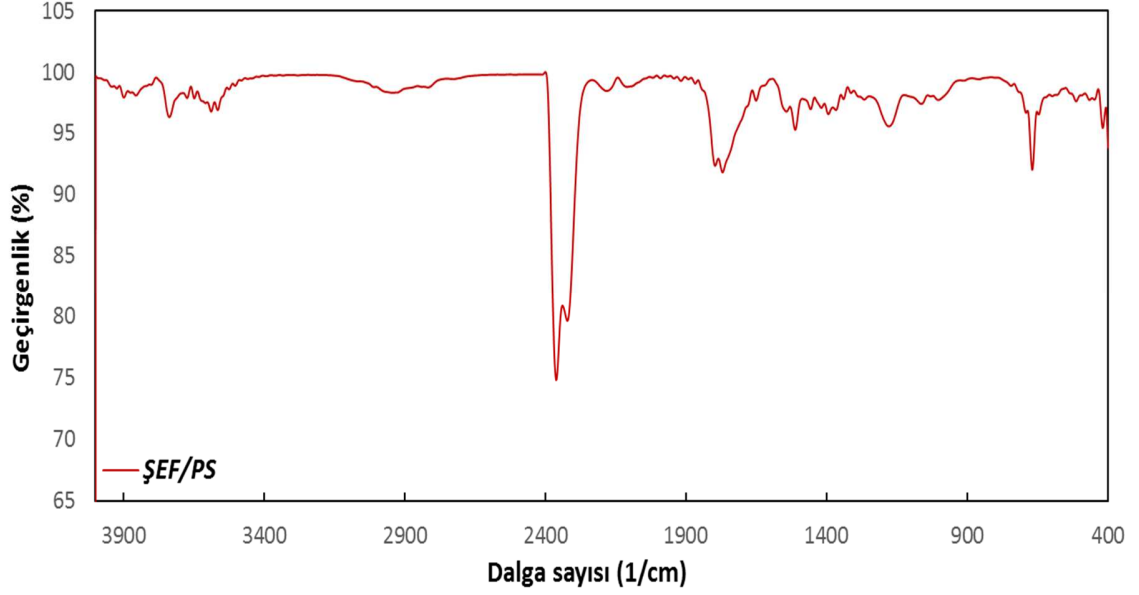
Şekil 7.36. Şeftali çekirdeğinin pirolizi ve birlikte pirolizi sırasında elde edilen 3-boyutlu FT-IR spektrumları



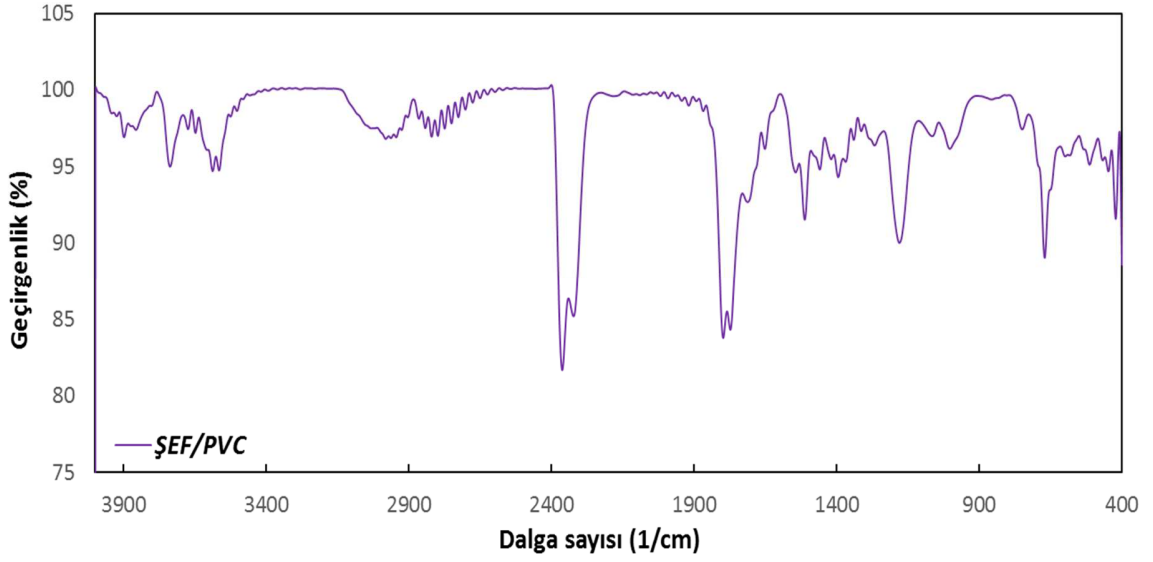
Şekil 7.37. Şeftali çekirdeğinin piroliz hızının en yüksek olduğu sıcaklıkta elde edilen FT-IR spektrumu ($\beta=10$ °C/dk, $T=342$ °C)



Şekil 7.38. Şeftali çekirdeği ile PET'in birlikte pirolizinde bozunma hızının en yüksek olduğu sıcaklıkta elde edilen FT-IR spektrumu ($\beta=10$ °C/dk, $T=429$ °C)



Şekil 7.39. Şeftali çekirdeği ile PS'in birlikte pirolizinde bozunma hızının en yüksek olduğu sıcaklıkta elde edilen FT-IR spektrumu ($\beta=10$ °C/dk, $T=438$ °C)



Şekil 7.40. Şeftali çekirdeği ile PVC'nin birlikte pirolizinde bozunma hızının en yüksek olduğu sıcaklıkta elde edilen FT-IR spektrumu ($\beta=10$ °C/dk, $T=289$ °C)

7.2.5. TGA/MS analizi

Piroliz ve birlikte piroliz sırasında açığa çıkan gazların analizini gerçekleştirebilmek ve elde edilen sonuçları eşzamanlı olarak TGA/FT-IR ile birlikte yorumlayabilmek için TGA/MS cihazı ile açığa çıkan gazlar belirlenmiştir. Ayrıca izlenen bileşiklerin sıcaklığa bağlı profilleri elde edilmiştir. Bu amaçla NIST (National Institute of Standards and Technology) kütüphanesinden ve MS cihazının kütüphanesinden faydalanarak hedef kütle/yük (m/z) oranları tespit edilmiştir.

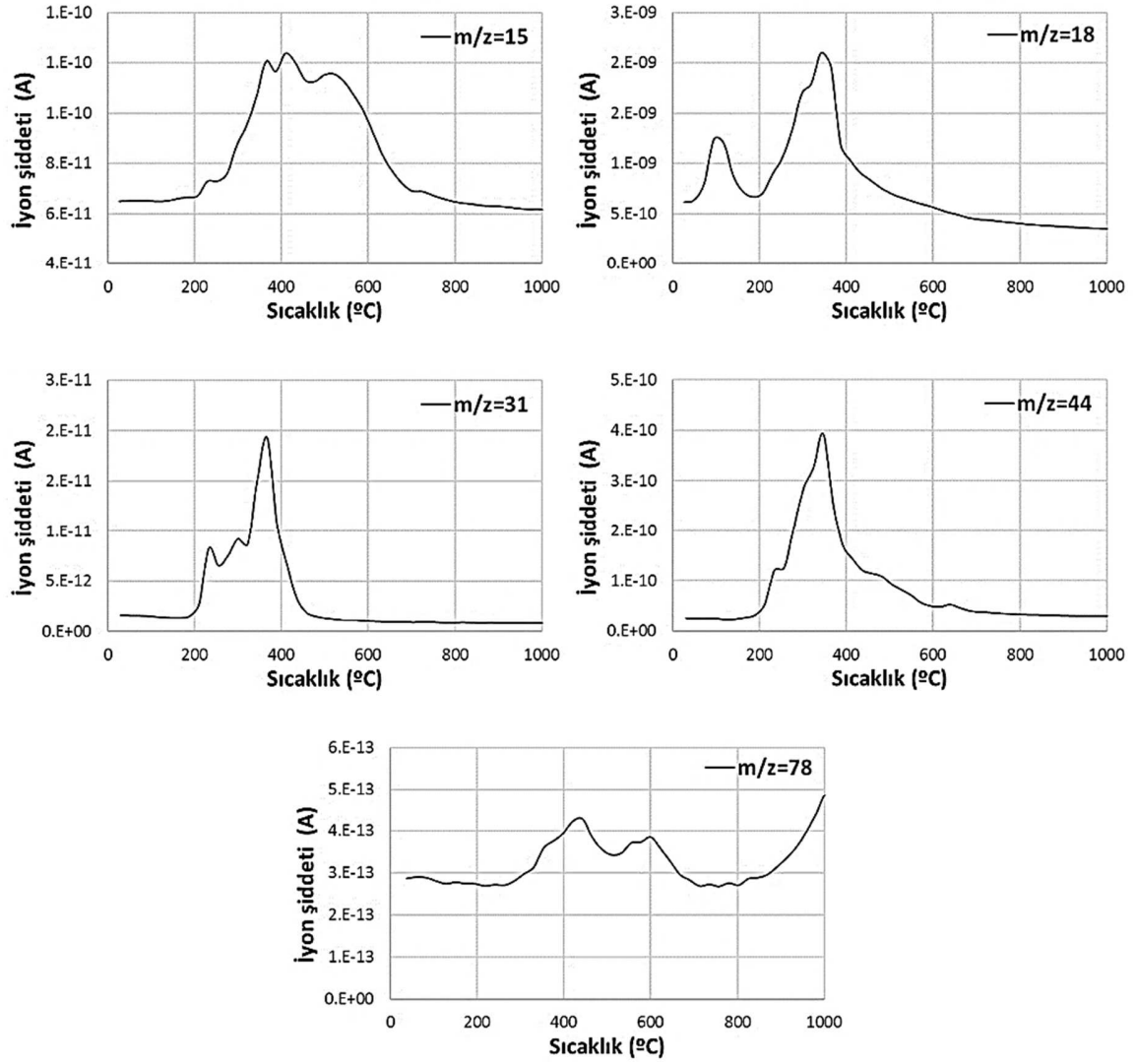
Ceviz kabuğu ve şeftali çekirdeği için metil ($-CH_3$; $m/z=15$), su (H_2O ; $m/z=18$), metoksi, (CH_3O ; $m/z=31$), karbon dioksit (CO_2 ; $m/z=44$) ve benzen (C_6H_6 ; $m/z=78$) bileşenleri izlenmiştir.

PET'in pirolitik bozunması sırasında karbondioksit, benzen ve metil'e ek olarak asetaldehit (C_2H_4O ; $m/z=29$) izlenirken; PS için stiren (C_8H_8 ; $m/z=104$), PVC için de hidroklorik asit (HCl ; $m/z=36$) değişimi kaydedilmiştir.

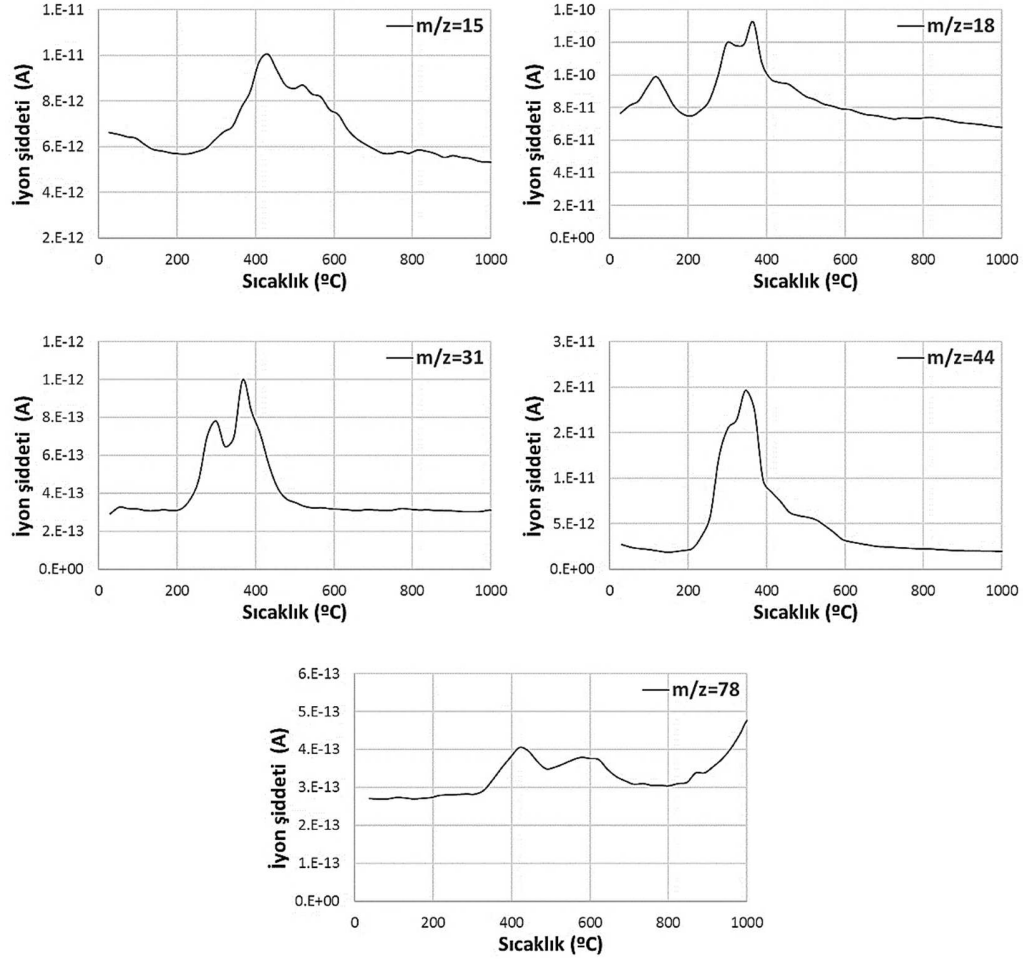
PET ile birlikte piroliz için biyokütleden izlenen bileşiklere ek olarak asetaldehit değişimi belirlenirken, PS ve PVC ile birlikte pirolizde sırasıyla, stiren ve hidroklorik asitin sıcaklığa göre değişimleri izlenmiştir.

Ceviz kabuğunun ve şeftali çekirdeğinin pirolizi sırasında kaydedilen iyonlara ait eğriler Şekil 7.41-7.42'de verilmiştir. Yapıdan suyun uzaklaşması hem biyokütledeki nemin uzaklaşması, hem de hidroksil gruplarının ayrıldığı moleküllerarası kondenzasyon tepkimelerinin bir sonucudur. Elde edilen eğrilerden biyokütleden suyun uzaklaşmasının incelendiği sıcaklık aralıkları göz önünde bulundurulduğunda; öncelikle biyokütlelerdeki bağlı suyun uzaklaştığı, sonrasında sıcaklıktaki artış ile aktif piroliz bölgesinde suyun olduğu tepkimelerin meydana geldiği belirlenmiştir. Ceviz kabuğunun ve şeftali çekirdeğinin pirolizi sırasında karbon dioksit açığa çıkması ise, dekarboksilasyon tepkimeleri sonucunda karboksil, karbonil ve eter gruplarından ayrılma tepkimelerini içermektedir. Metil grubu ise meydana gelen demetilasyon tepkimeleri sonucunda metan oluşumunu belirtmektedir. Pirolitik bozunma sırasında lignoselülozik yapıdan zincir ayrışmaları, fonksiyonel grupların ayrılması veya kraking tepkimeleri sonucunda metoksi ve benzen açığa çıkmaktadır. Elde edilen eğrilerin sıcaklıkla değişimi incelendiğinde, aktif piroliz bölgelerinin birbirlerine çok yakın olmasına rağmen farklı mekanizmaların meydana geldiği

söylenbilir. Özellikle metil, metoksi ve karbondioksitin oluşum profillerinin biyokütlenin çeşidi ve dolayısıyla organik ve inorganik bileşiminden etkilendiği görülmektedir. Ayrıca her iki biyokütle örneğinde aktif piroliz bölgesinden sonraki sıcaklıklarda da benzen az miktarda çıkışının devam ettiği belirlenmiştir.

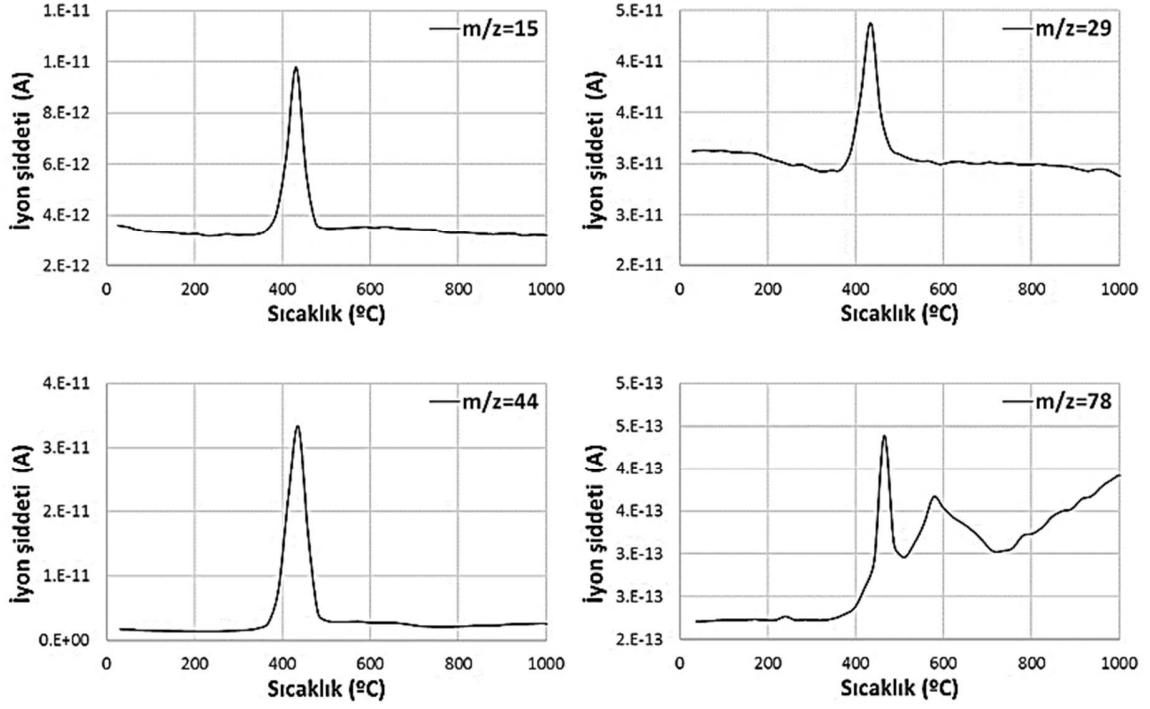


Şekil 7.41. Ceviz kabuğunun pirolizi sırasında incelenen iyonların sıcaklık ile değişim grafikleri



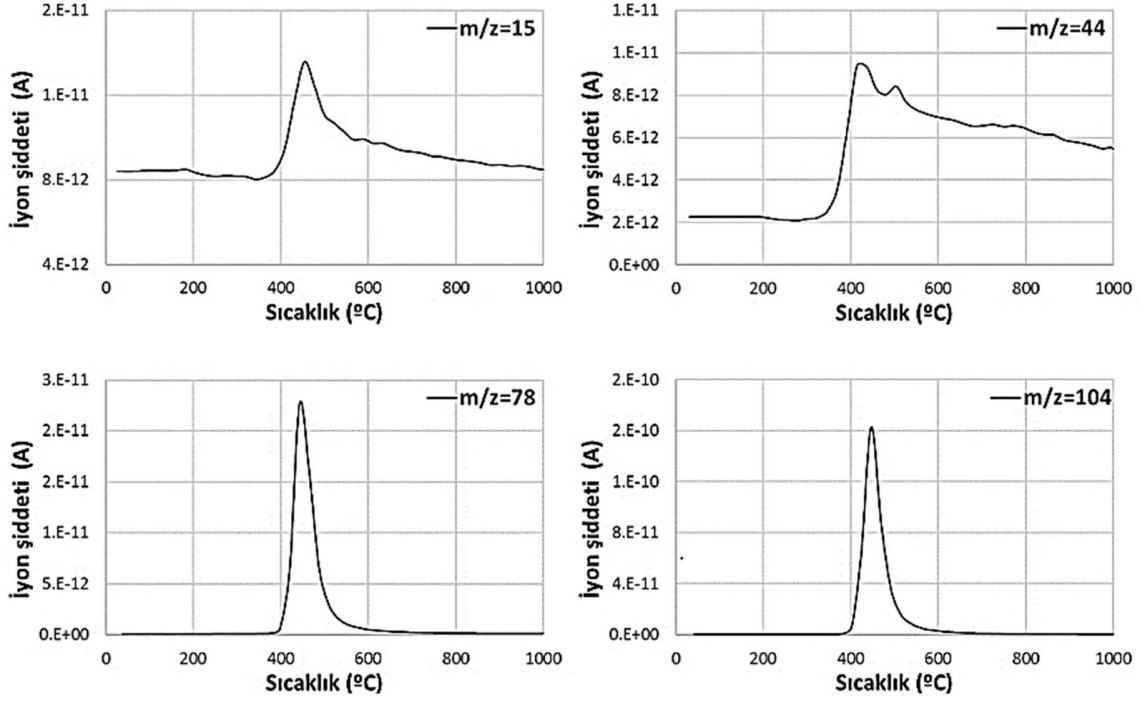
Şekil 7.42. Şeftali çekirdeğinin pirolizi sırasında incelenen iyonların sıcaklık ile değişim grafikleri

PET'in termal bozunması sırasında incelenen bileşenlerin sıcaklığa bağlı değişimleri Şekil 7.43'de verilmiştir. Buna göre bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık aralığında metil, karbon dioksit ve asetaldehit çıkışı aynı anda gerçekleşmektedir. Fakat benzen molekülünün yapıdan ayrılması, hem aktif piroliz bölgesi boyunca, hem de sonraki sıcaklık aralığında devam etmektedir. Ayrıca benzen moleküllerinin çıkışı incelenen diğer bileşenlerden daha yüksek sıcaklıkta başlamaktadır. Elde edilen sonuç, PET'in pirolitik bozunmasında metil, karbonil gibi grupların ardından aromatik benzen halkasının yapıdan ayrıldığını göstermektedir.



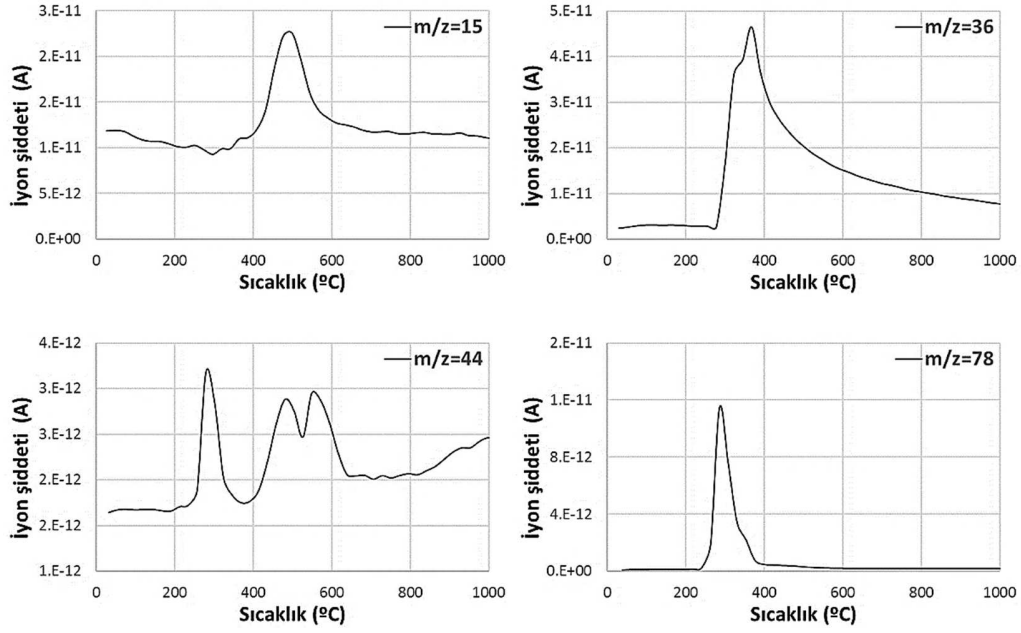
Şekil 7.43. PET'in pirolizi sırasında incelenen iyonların sıcaklık ile değişim grafikleri

PS pirolizi sonucunda elde edilen eğriler (Şekil 7.44) incelendiğinde ise karbon dioksit salınımının, metil, benzen ve stiren gruplarından daha önce gerçekleştiği ve ardından meydana gelen kraking ile bu yapıların polimer zincirinden koptukları belirlenmiştir. Ayrıca karbon dioksit çıkışının aktif piroliz bölgesi bittikten sonra da, ikincil bir mekanizma ile açığa çıkmaya devam ettiği saptanmıştır.



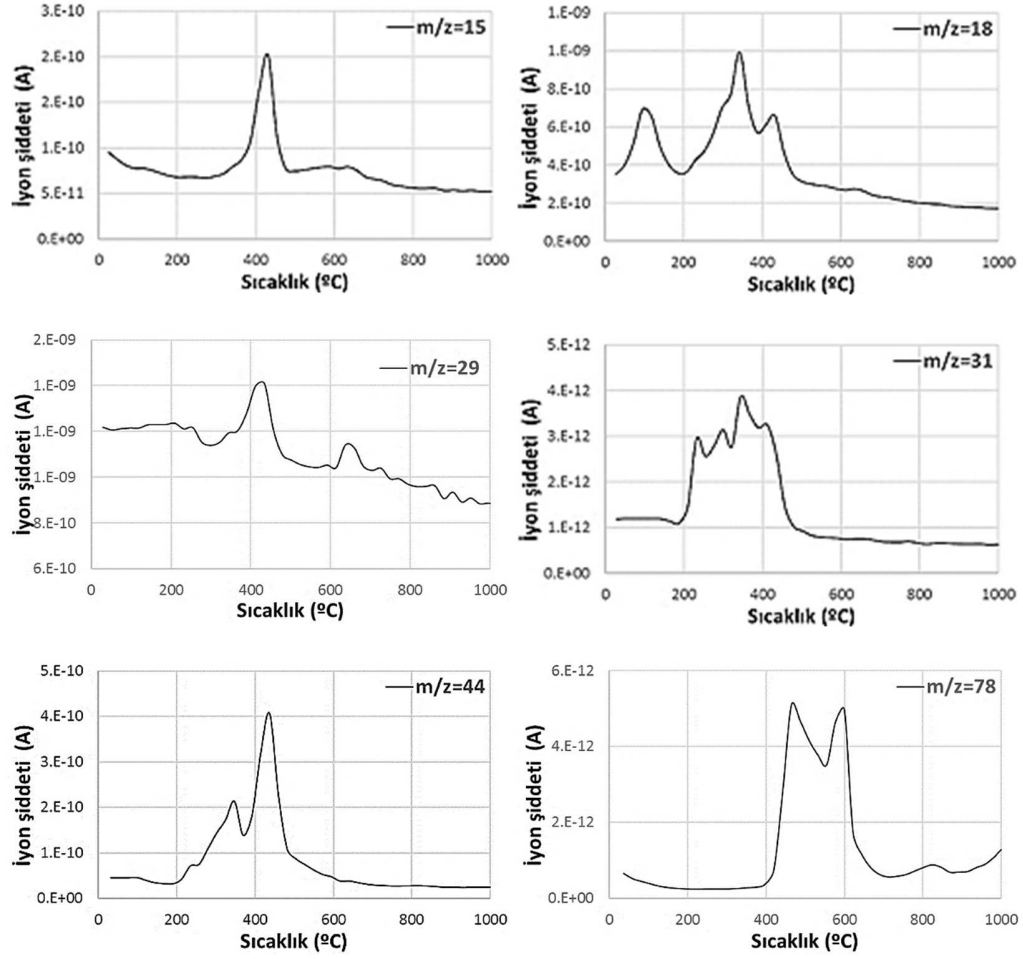
Şekil 7.44. PS'in pirolizi sırasında incelenen iyonların sıcaklık ile değişim grafikleri

PVC'nin pirolitik bozunması sırasında açığa çıkan metil, karbon dioksit hidroklorik asit ve benzenin sıcaklığa bağlı değişimleri Şekil 7.45'de verilmiştir. Sonuçlar, karbon dioksitin hem deklorinasyon aşamasında, hem de halkalaşma tepkimeleri sırasında açığa çıktığını göstermektedir. Ayrıca, halkalaşma tepkimelerinin gerçekleştiği yüksek sıcaklıktaki karbon dioksit çıkışının iki aşamada gerçekleştiği ve hidroklorik asit çıkışının aktif piroliz bölgesinden sonraki sıcaklıklarda da azalarak devam ettiği görülmektedir.



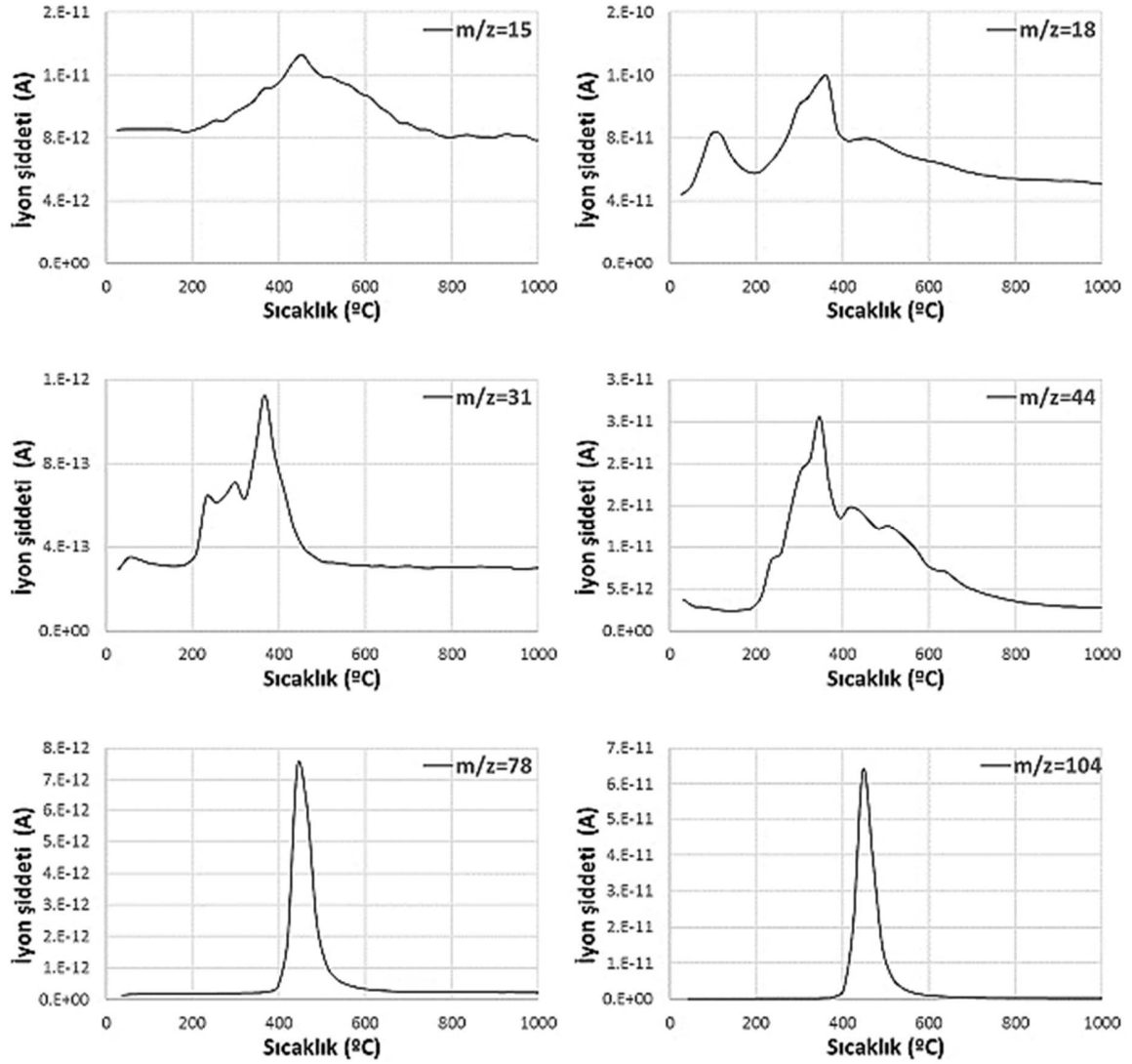
Şekil 7.45. PVC'nin pirolizi sırasında incelenen iyonların sıcaklık ile değişim grafikleri

Ceviz kabuğu ile PET'in birlikte pirolizi sırasında metil, su, asetaldehit, metoksi, karbon dioksit ve benzene ait sıcaklık profilleri Şekil 7.46'da verilmiştir. Elde edilen eğriler, PET ile ceviz kabuğu arasındaki etkileşimleri göstermektedir. Özellikle su, asetaldehit ve metoksi gruplarının açığa çıkma profillerinde görülen pik yarılımları, biyokütleyle PET eklenmesi ile birlikte meydana gelen radikalik etkileşimler ve lignoselülozik biyokütlenin bozunma mekanizmasının değişmesinden kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda bileşenlerin açığa çıkmasının başlangıç ve bitiş noktalarının farklı sıcaklık bölgelerine kayması da, eklenen PET'in bir sonucu olarak karşımıza çıkmaktadır.



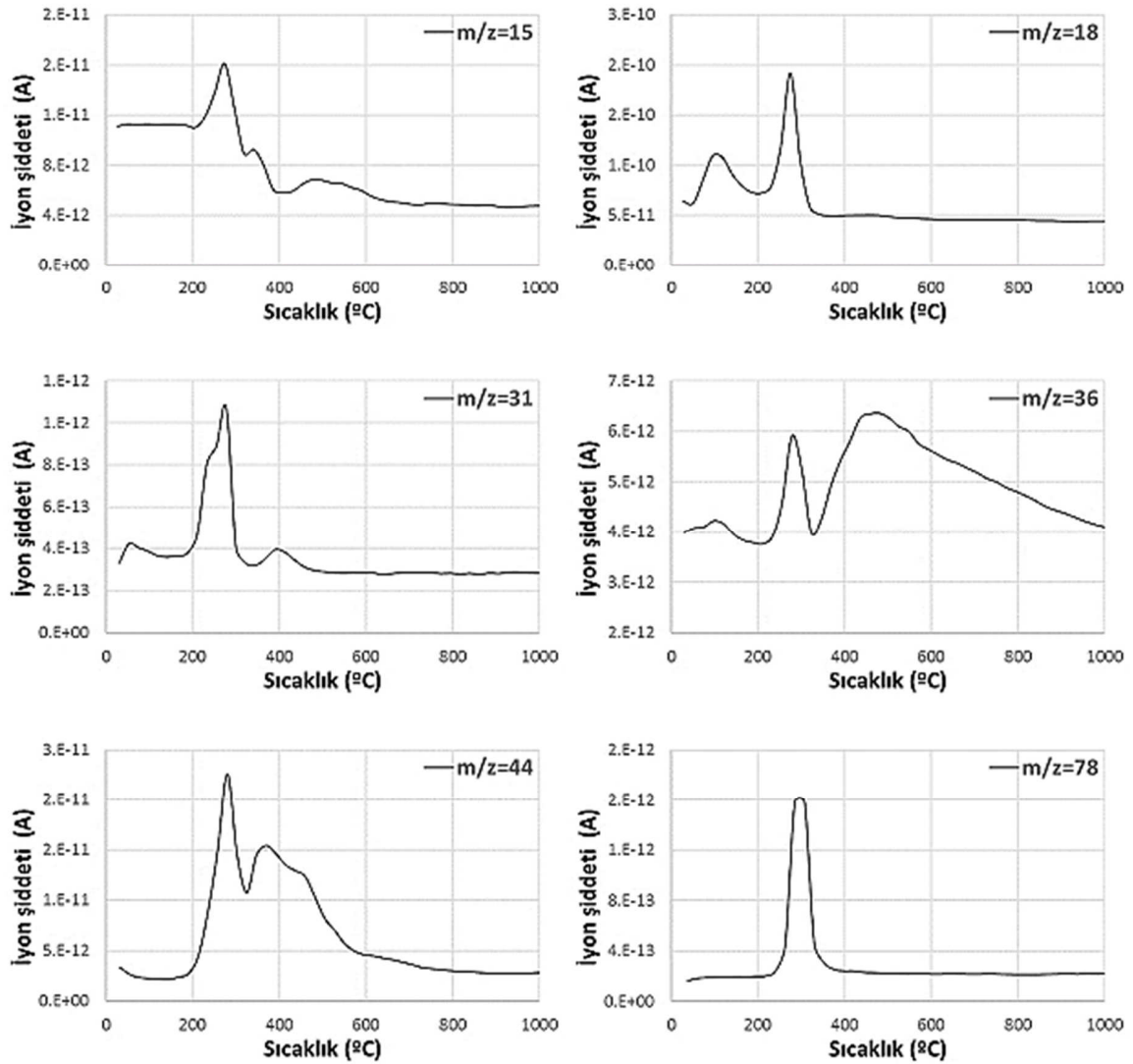
Şekil 7.46. Ceviz kabuğu ile PET'in birlikte pirolizi sırasında incelenen iyonların sıcaklık ile değişim grafikleri

Ceviz kabuğunun PS ile birlikte pirolizi sırasında elde edilen eğriler (Şekil 7.47) değerlendirildiğinde, PET ile birlikte pirolizine benzer olarak metil, metoksi ve karbondioksit salınımının kayda değer bir şekilde değiştiği gözlenmektedir. Fakat benzen ve stiren açığa çıkması, saf PS bozunmasına benzer bir biçimde gerçekleşmiştir.



Şekil 7.47. Ceviz kabuğu ile PS'in birlikte pirolizi sırasında incelenen iyonların sıcaklık ile değişim grafikleri

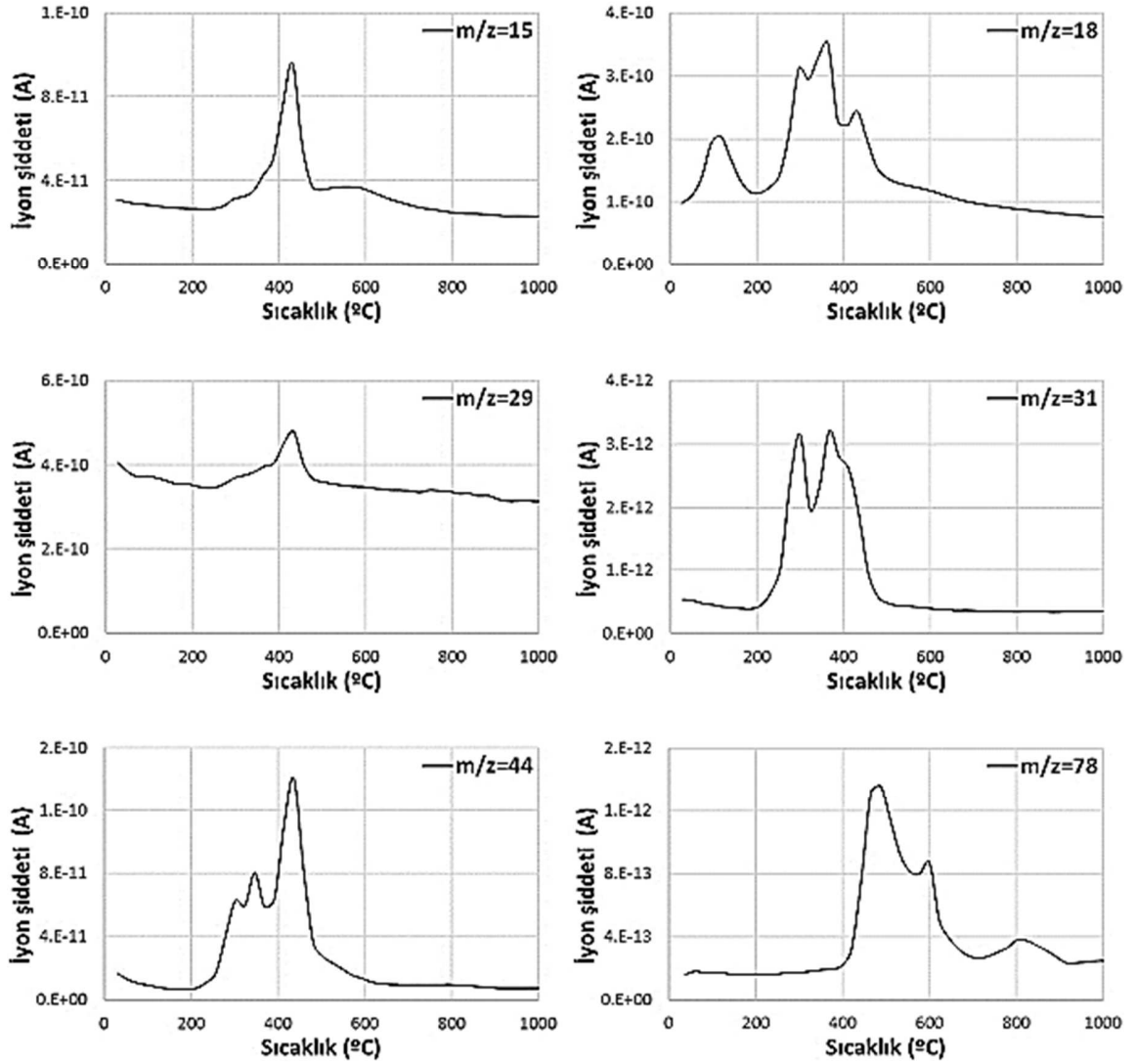
Ceviz kabuğu ile PVC'nin birlikte pirolizi Şekil 7.48 aracılığıyla incelendiğinde ise, HCl'nin saf PVC bozunması ile benzer sıcaklık aralıklarında açığa çıktığı görülmektedir. Fakat metil, karbonil ve metoksi gruplarının yapıdan ayrılmasının radikalik etkileşimlere bağlı olduğu gözlenmiştir.



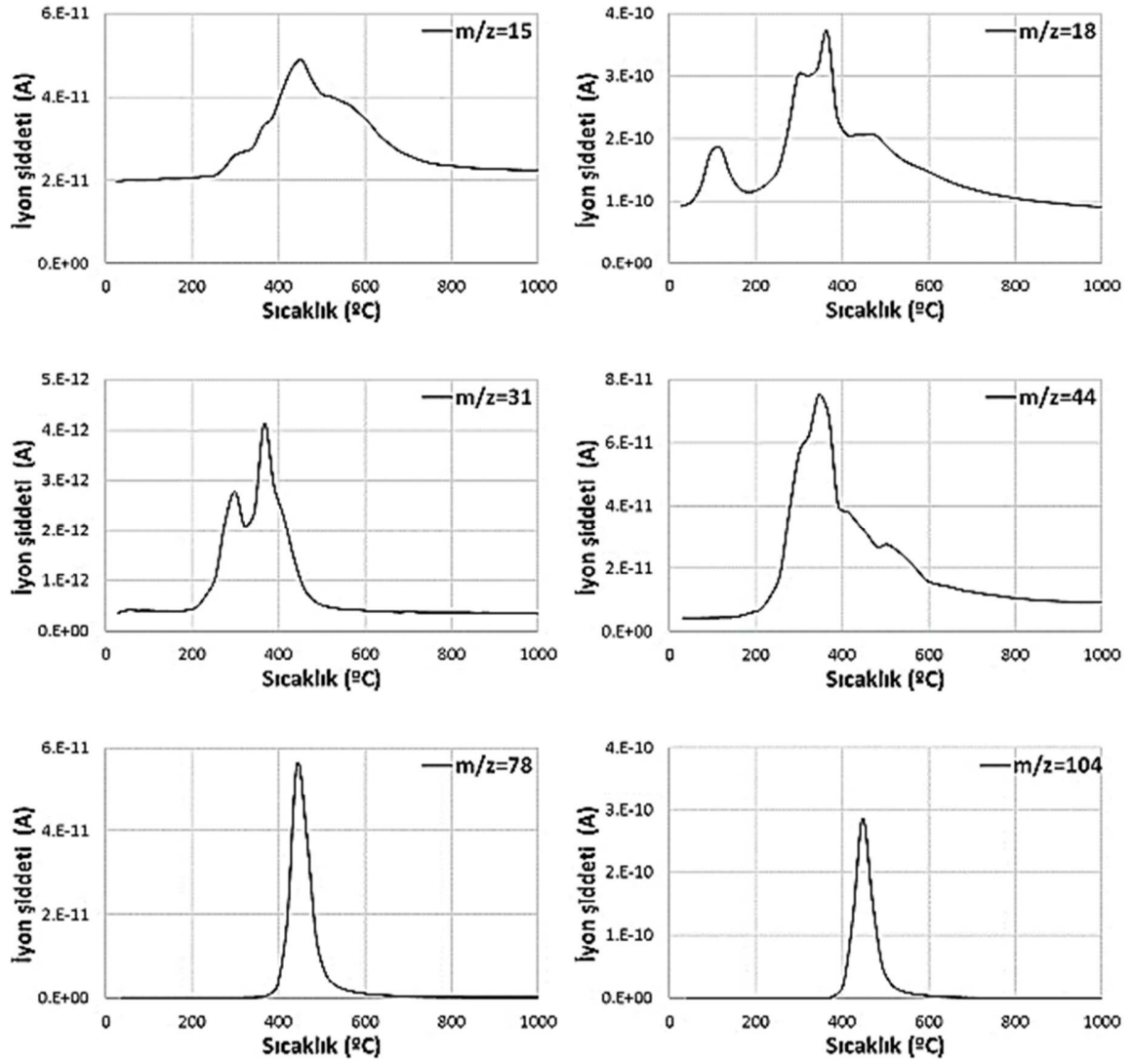
Şekil 7.48. Ceviz kabuğu ile PVC'nin birlikte pirolizi sırasında incelenen iyonların sıcaklık ile değişim grafikleri

Biyokütle olarak ceviz kabuğu yerine şeftali çekirdeği kullanılarak yürütülen birlikte piroliz çalışmalarında elde edilen TGA/MS sonuçları Şekil 7.49-7.51'de verilmiştir. Şeftali çekirdeği ile PET ve ceviz kabuğu ile PET'in birlikte pirolizinden elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında (Şekil 7.49), su, metoksi, asetaldehid, karbon dioksit salınım basamaklarında biyokütle çeşidi farklılaştırıldıkça önemli değişimler olduğu gözle çarpılmaktadır. Aynı sonuç, PS ile birlikte piroliz esnasında (Şekil 7.50) metoksi grubunun salınım profillerinin, ceviz kabuğu ve şeftali çekirdeği için farklı olarak elde edilmesinden

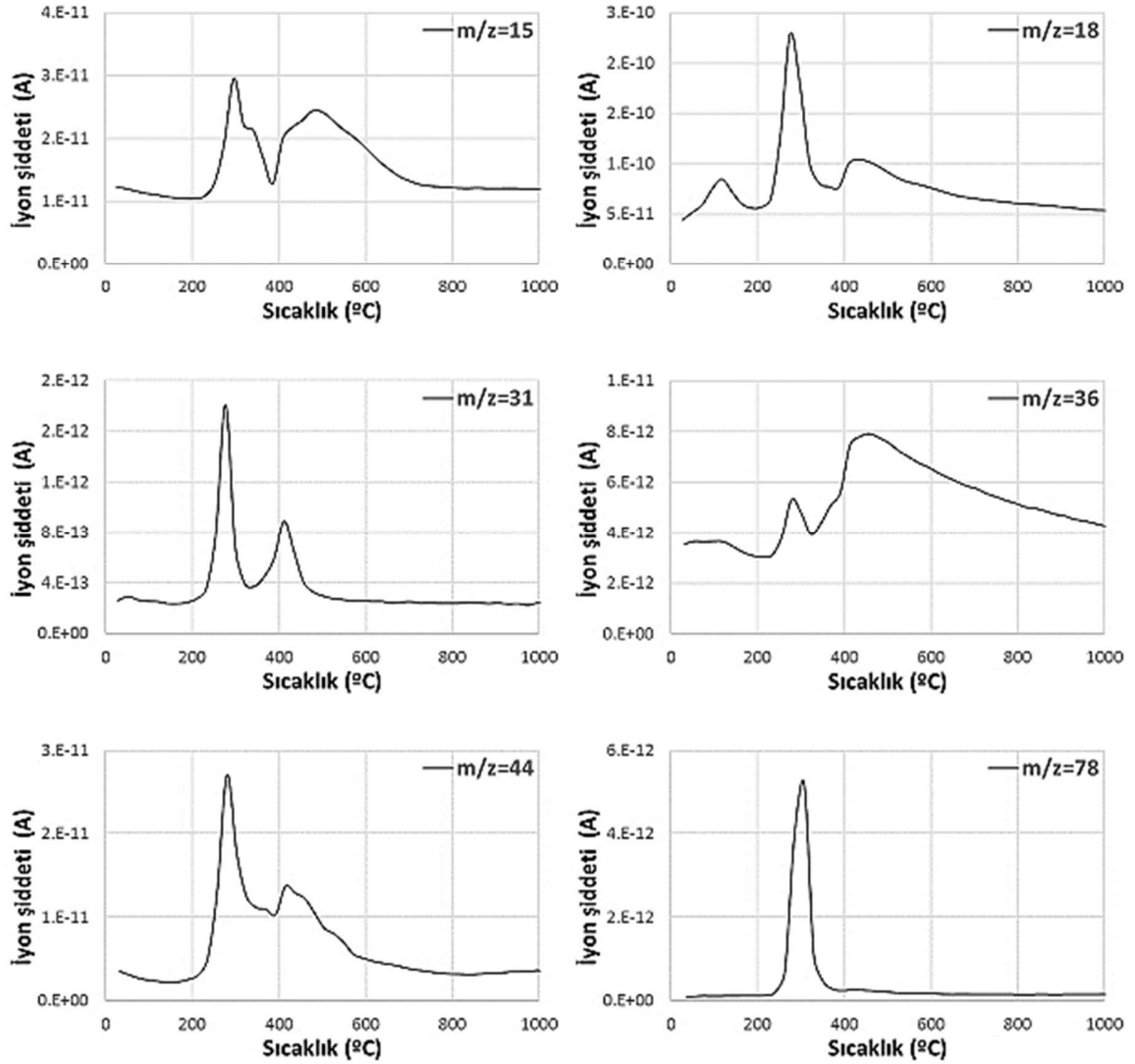
de anlaşılmaktadır. PVC ile birlikte piroliz sonuçları değerlendirildiğinde (Şekil 7.51) ise, hidroksil gruplarının ayrılması sonucunda açığa çıkan suyun ceviz kabuğu ve şeftali çekirdeği için farklı biçimde gerçekleştiği görülmektedir. Bu sonuç aynı polimerin farklı biyokütle örnekleri ile etkileşiminin tamamen farklı şekilde yorumlanması gerektiğini ve her biyokütle örneğinin kendine özgü pirolitik bozunma mekanizması olduğunu göstermektedir.



Şekil 7.49. Şeftali çekirdeği ile PET'in birlikte pirolizi sırasında incelenen iyonların sıcaklık ile değişim grafikleri



Şekil 7.50. Şeftali çekirdeği ile PS'in birlikte pirolizi sırasında incelenen iyonların sıcaklık ile değişim grafikleri

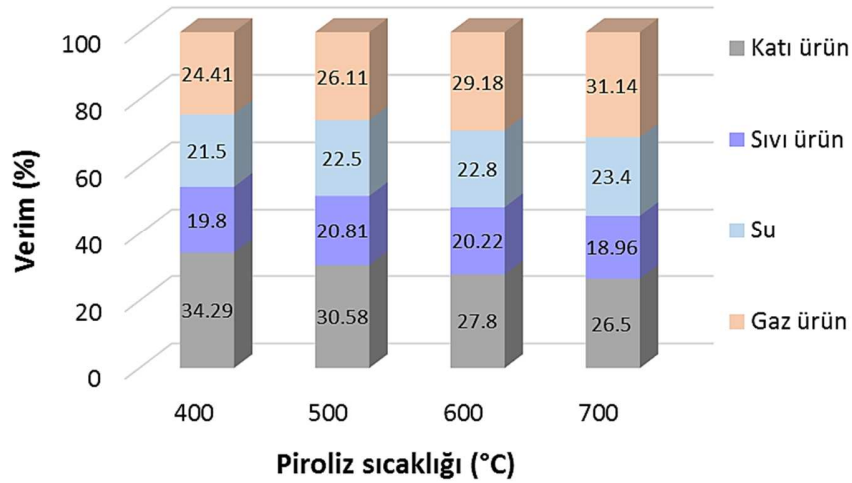


Şekil 7.51. Şeftali çekirdeği ile PVC'nin birlikte pirolizi sırasında incelenen iyonların sıcaklık ile değişim grafikleri

7.3. Hammaddelerin ve Karışımların Sabit Yataklı Reaktörde Pirolizi

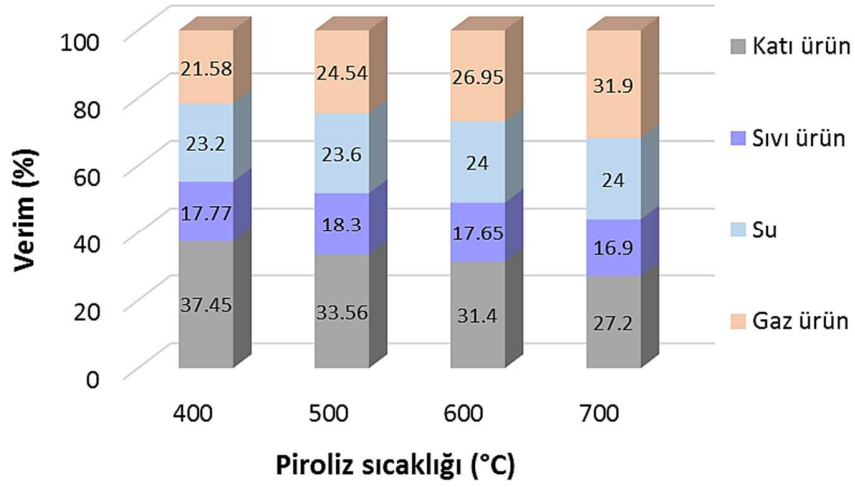
Piroliz ve birlikte piroliz deneylerinde, sıcaklığın ve farklı polimerlerin etkisini gözlemlemek amacıyla sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilen deneyler iki aşamalı olarak sürdürülmüştür. Öncelikle ceviz kabuğu ve şeftali çekirdeğinin yavaş pirolizinde, sıcaklığın etkisini gözlemlemek amacı ile 400, 500, 600 ve 700 °C'de 100 cm³/dk azot akışı altında ve 10 °C/dk ısıtma hızında deneyler yapılarak, sıcaklığın ve farklı biyokütlelerin ürün dağılımına etkisi belirlenmiştir. Sonuçlar kuru ve külsüz bazda hesaplanmış olup, Şekil 7.52'de verilmiştir.

Piroliz sıcaklığının ceviz kabuğunun piroliz verimine etkisi incelendiğinde, sıcaklığın 400 °C’den 500 °C’ye arttırılması ile sıvı ürün veriminin % 19.80’den % 20.81’e yükseldiği görülmüştür. Fakat bu sıcaklıktan sonra sıcaklığın daha da arttırılması sıvı ürün veriminin önce % 20.22’ye ve sonrasında % 18.96’ya düşmesine neden olmuştur. Katı ürün veriminin ise piroliz sıcaklığının 400 °C’den 700 °C’ye arttırılması ile % 34.29’dan % 26.50’ye düştüğü gözlemlenmiştir. Piroliz esnasında oluşan su ise sıcaklığın artması ile çok az bir artış gösterirken, gaz ürün verimi sıcaklıkla artmıştır.



Şekil 7.52. Ceviz kabuğunun piroliz verimine sıcaklığın etkisi

Çalışmada kullanılan bir diğer biyokütle olan şeftali çekirdeğinin pirolizinde, sıcaklığın ürün dağılımına olan etkisi Şekil 7.53’de verilmiştir. Şeftali çekirdeğinin pirolizinde de, ceviz kabuğuna benzer olarak en yüksek sıvı ürün verimi 500 °C’de elde edilmiştir. 500 °C’de % 18.30 olarak elde edilen sıvı ürün verimi, sıcaklığın arttırılması ile önce % 17.65’e daha sonra da % 16.9’a düşmüştür. 500 °C sıcaklıkta katı ve gaz ürün verimleri sırasıyla % 33.56 ve % 24.54 olarak elde edilmiştir. Şeftali çekirdeğinin pirolizi esnasında oluşan su miktarı incelendiğinde ise, piroliz sıcaklığı ile kayda değer bir artış gözlemlenmemiş olup, su fraksiyonunun verimi 400 ile 700 °C sıcaklıkları arasında % 23.20 ile % 24.00 aralığında bulunmuştur.



Şekil 7.53. Şeftali çekirdeğinin piroliz verimine sıcaklığın etkisi

Ayrıca, her iki biyokütle örneği için de piroliz sıcaklığındaki artış ile gaz ürün verimleri artmış ve katı ürün verimleri düşmüştür. İncelenen sıcaklık aralığında ceviz kabuğunun gaz ürün verimindeki artış % 6.73 olarak bulunurken, bu değer şeftali çekirdeği için % 10.32 olarak elde edilmiştir.

Sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilen deneylerin ikinci aşamasında 500 °C piroliz sıcaklığı sabit tutularak, 100 cm³/dk azot akışı altında ve 10 °C/dk ısıtma hızında birlikte piroliz deneyleri yapılmıştır. Saf PET, PS ve PVC'nin pirolizi ile ağırlıkça 1:1 oranında PET, PS ve PVC ile biyokütlelerin karışımları hazırlanarak yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 7.54'de verilmiştir.

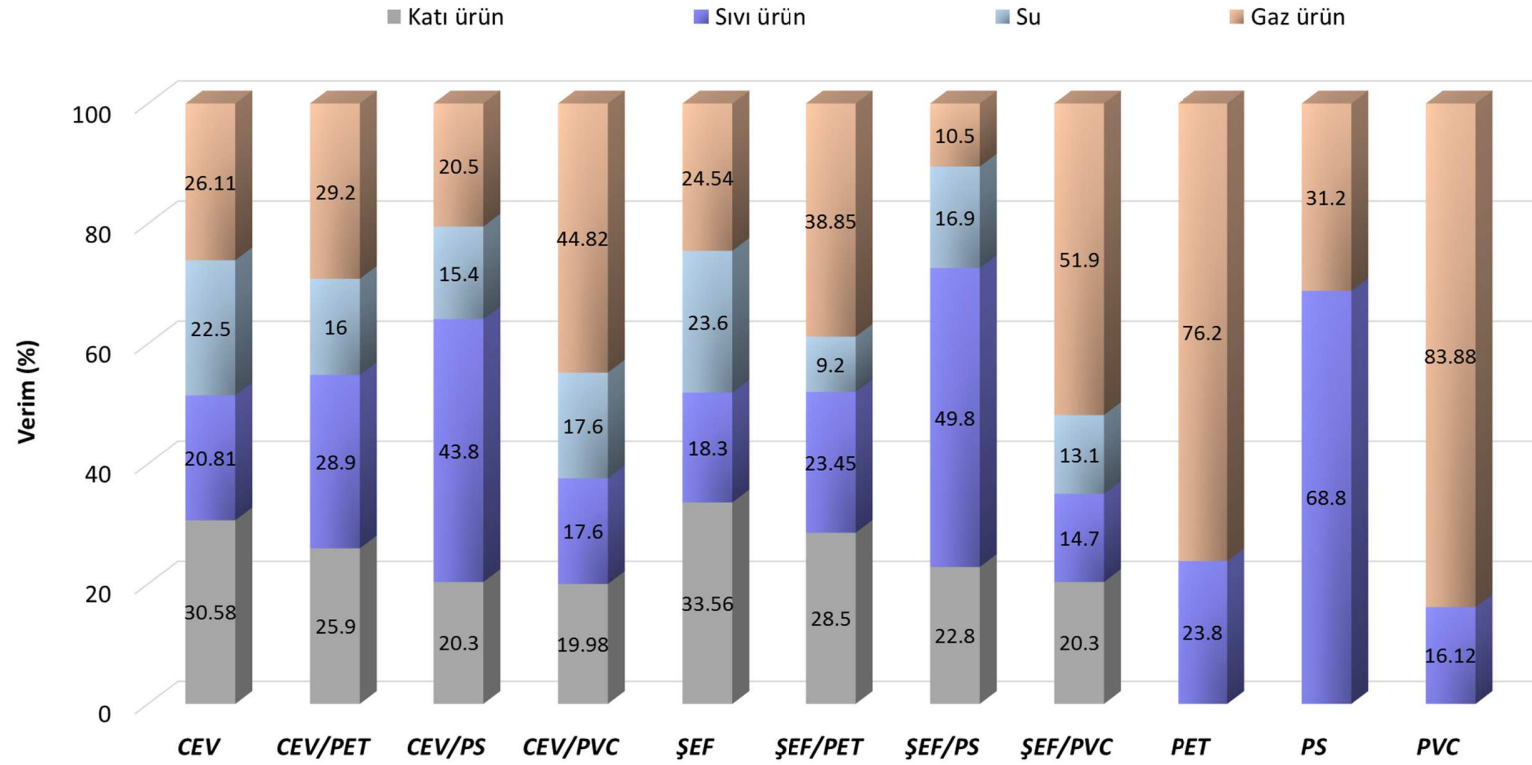
PET'in 500 °C'deki pirolizi incelendiğinde sıvı ve gaz ürün verimlerinin sırasıyla % 76.20 ve % 23.80 olduğu belirlenmiştir. PS'in tek başına pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürün verimi % 68.80 olarak bulunurken, piroliz deneylerinde en yüksek sıvı ürün verimine ulaşmıştır. Aynı koşullarda, PS'in gaz ürün veriminin ise % 31.20 olduğu tespit edilmiştir. Diğer yandan PVC'in pirolizinden elde edilen sıvı ve gaz ürün verimlerinin sırasıyla % 16.12 ve %83.88 olduğu belirlenmiştir. Polimer örnekleri kendi aralarında karşılaştırıldığında ise en yüksek gaz fraksiyonunun PVC, en yüksek sıvı fraksiyonunun ise PS pirolizi ile elde edilebileceği görülmektedir.

Birlikte piroliz sonuçları değerlendirildiğinde ise polimerlerin biyokütlelere eklenmesi sonucunda ürün veriminin önemli miktarda etkilendiği görülmektedir. Şekil

7.56’da verilen değerler incelendiğinde, genel olarak PS ve PET’in sıvı ürün verimine katkı sağladığı, PVC’nin ise biyokütleyle karıştırılması ile gaz ürün verimlerinin arttığı söylenebilir. Sıvı ürün verimine en fazla katkısı olan polimerin ise PS olduğu gözlemlenmiştir. Ceviz kabuğuna PS eklenmesi ile aynı sıcaklıkta elde edilen sıvı ürün veriminde % 22.99 artış olduğu belirlenirken bu değerin şeftali çekirdeği pirolizi için % 31.50 olduğu bulunmuştur.

Polimerden ortama verilen hidrojen atomunun miktarı, piroliz ürün dağılımını belirleyen en önemli değişkenlerden biridir. Aynı zamanda birlikte piroliz sırasında gerçekleşen dönüşüm miktarı ve son ürün verimleri biyokütlelerin yapısından ayrılan radikallerin cinsi ve miktarına da bağlıdır. Bu nedenle aynı sıcaklıklarda piroliz verimlerinde gözlemlenen farklılıklar polimerin ve biyokütlenin cinsi ve oluşan radikalik etkileşimlerden kaynaklanmaktadır.

Birlikte piroliz sırasında plastik atıkların ve biyokütlelerin birbirlerinden etkilemediği varsayıldığında ise biyokütle ile polimerler arasında sinerjik etkilerin olduğu ve bu sinerjik etkilerin derecesinin polimer çeşidi ve biyokütle çeşidine bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. Biyokütleler ile PET, PS ve PVC’nin birlikte pirolizi sonucu sıvı ürün verimlerinde gözlemlenen sinerji derecesi % 0.87 ile % 6.59 arasında bulunmuştur. Piroliz sonucu elde edilen sıvı ürün verimleri, karışım bileşenlerinin birbirini etkileyerek pirolizlendiğini göstermektedir.



Şekil 7.54. Farklı polimerlerin biyokütleler ile birlikte pirolizi verimleri

7.4. Piroliz Sıvı Ürünlerinin Karakterizasyonu

Piroliz ve birlikte piroliz sıvı ürünlerinin karakterizasyonu amacıyla değişik analitiksel yöntemler uygulanmış ve elde edilen sonuçlar uygulanan analiz yöntemine göre alt başlıklar halinde karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

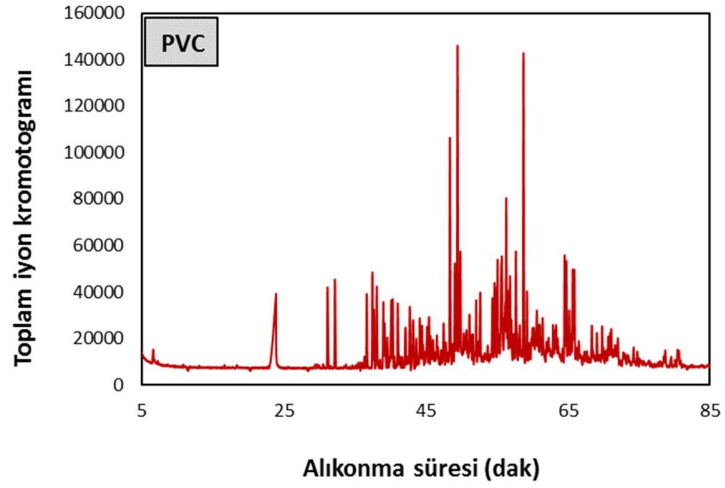
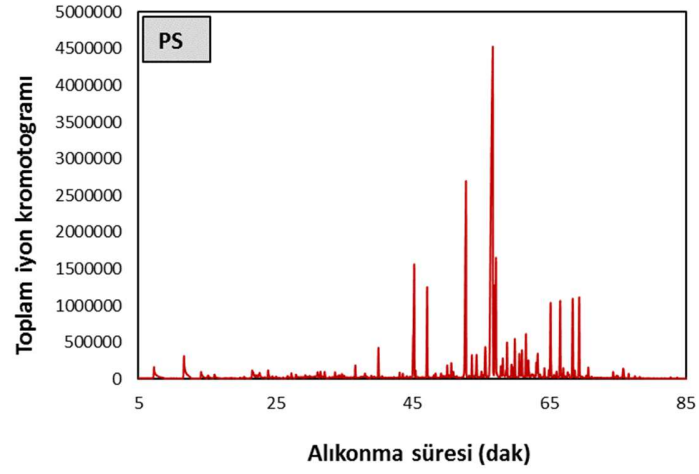
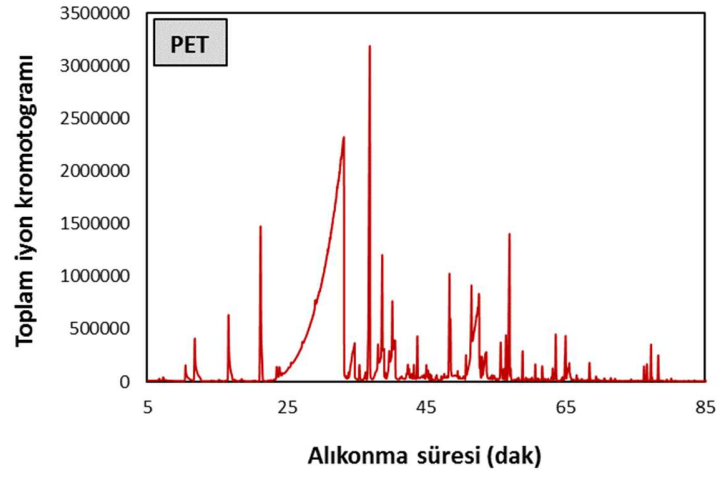
7.4.1. Piroliz sıvı ürünlerinin GC-MS analizi

Piroliz sıvı ürünlerinin bileşimini belirleyebilmek amacıyla alınan GC-MS spektrumları Şekil 7.55-7.57’de verilmiştir. Ayrıca karışımda bulunan bileşiklerin, alıkonma süreleri ve yüzde olarak miktarları Ek 1-11’de detaylı bir biçimde verilmiştir.

PET pirolizi sonucunda üretilen sıvı ürün bileşimine ait GC-MS kromatogramı (Şekil 7.55) incelendiğinde 24.37’nci dakikada gözlemlenen pikin, miktar olarak en fazla olduğu (% 63.72) ve bu pikin benzenkarboksilik asit’e ait olduğu tespit edilmiştir. Bu bileşiğin dışında, benzoik asit ve benzoik asitin türevleri olan bileşikler dikkat çekmektedir. Benzoik asit haricinde az miktarda da olsa naftelen türevleri ve antrasen gibi çok halkalı aromatik bileşiklere de rastlanılmıştır.

PS’in pirolizi sonrasında elde edilen katran incelendiğinde, 34.78 alıkonma süresinde açığa çıkan benzen,6-heptenil bileşiğinin miktarının en fazla (%34.78) olduğu görülmüştür. Pirolitik parçalanma sonucunda sıvı ürün içinde bulunan benzen, naftelen ve fenantren türevleri ile PS’in depolimerizasyonu sonucunda açığa çıkan stiren momoner yapılar dikkat çekmektedir.

Çalışmada incelenen bir diğer polimerik atık olan PVC’nin pirolizi sonucunda ise üretilen katran içinde en yoğun olarak bulunan bileşiğin fenantren, 1-metil (%7.16) olduğu belirlenmiş, bunun ardından en fazla antresen (%7.11) tespit edilmiştir. PVC katranının içeriğinde de çok sayıda benzen, naftelen, antresen ve floren türevleri gibi pek çok bileşiğe rastlanmıştır.



Şekil 7.55. PET, PS ve PVC pirolizi ile üretilen sıvı ürünlerin GC-MS kromotogramları

Ceviz kabuğunun pirolizi ve PET, PS ve PVC ile birlikte pirolizi sonucunda elde edilen GC-MS kromatogramları Şekil 7.56'da verilmiştir. Ceviz kabuğunun tek başına pirolizi sonucunda üretilen katranın, fenolik bileşikler, benzen türevleri, aldehitler, asitler gibi çeşitli ürün gruplarını içerdiği belirlenmiştir. Karışımda en yoğun bulunan bileşik ise 2, 6-dimetoksi fenol (%18.30) olmuştur. Bu bileşiğin ardından ceviz kabuğundan üretilen katranda en fazla bulunan bileşiğin 4-hidroksi-3-metoksi benzoik asit (% 15.15) olduğu tespit edilmiştir.

Şeftali çekirdeğinin pirolizi sonucunda üretilen sıvı ürünün de, ceviz kabuğundan elde edilene benzer bileşiklerden oluştuğu tespit edilmiştir. Ceviz kabuğu pirolizi sıvı ürünündeki fenolik bileşenlerin karışımdaki oranları, şeftali çekirdeğinden üretilen katranda da dikkat çekmektedir. Şeftali çekirdeği pirolizi sıvı ürününde en yüksek oranda bulunan bileşik 2-metoksi-4 metil fenol (% 11.61) olurken; bunu 3, hidroksi-4 metoksi benzoik asit (% 10.04) izlemiştir.

Ceviz kabuğunun PET ile birlikte pirolizi sonucu üretilen sıvı ürünün kromatogramı değerlendirildiğinde, her iki malzemenin ayrı ayrı bozunması sonucu açığa çıkan bileşenleri, birlikte piroliz sonucu üretilen katranın da bulundurduğu gözlemlenmiştir. Fakat ayrı ayrı hammaddelerin pirolizlendiğinde elde edilen katranlarda bulunmayan 1,4-benzendikarboksilik asit, dimetil ester oluşumu birlikte piroliz esnasında meydana gelmiştir. Ayrıca karışımda en fazla bulunan bileşenin PET'in bozunması sonucunda açığa çıkan benzen karboksilik asit (% 51.53) olduğu tespit edilmiştir.

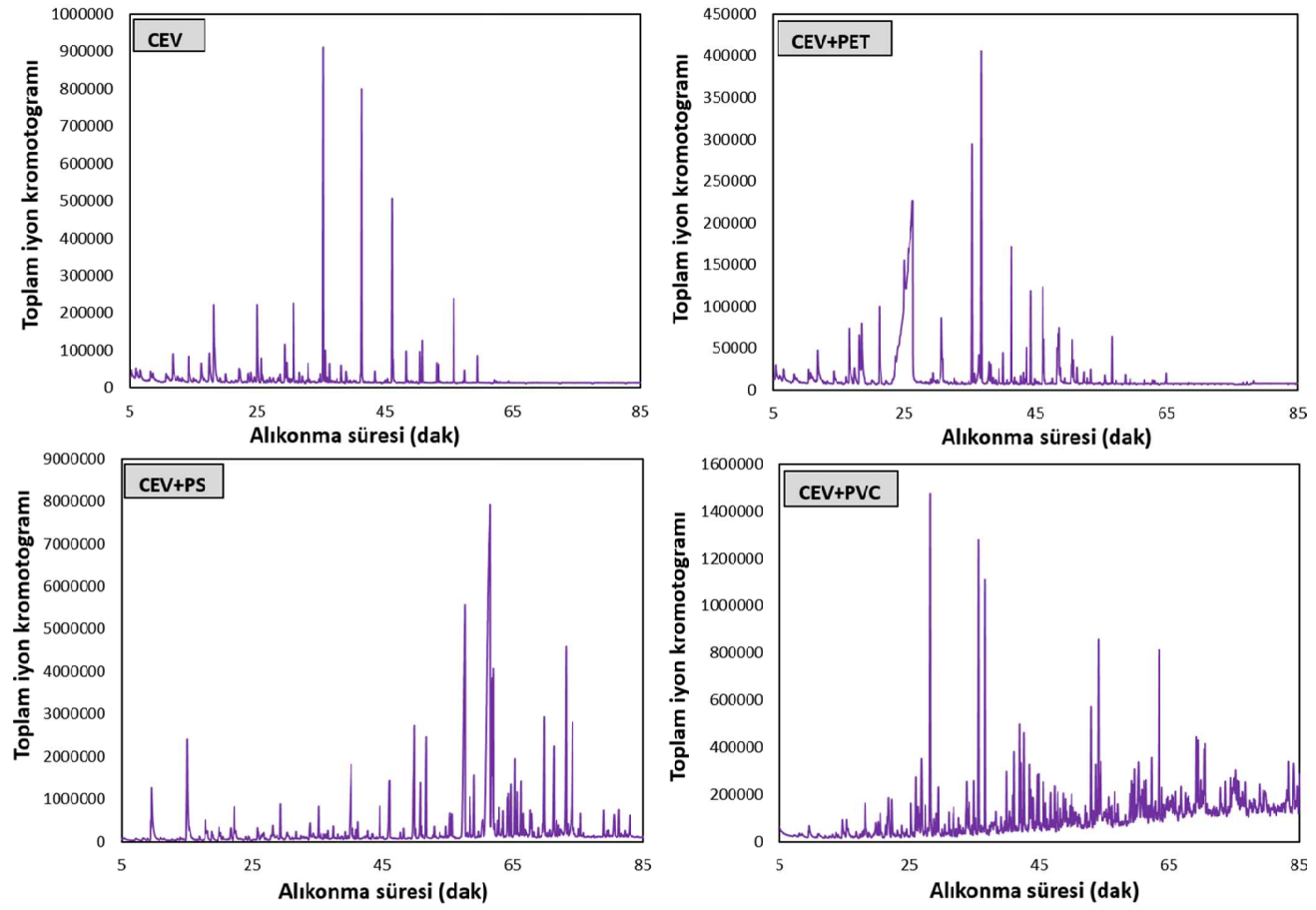
Şeftali çekirdeği ile PET'in birlikte pirolizi sonucu elde edilen GC-MS spektrumu incelendiğinde, diğer biyokütle örneğinde olduğu gibi karışımda en fazla bulunan bileşenin benzen karboksilik asit (% 43.95) olduğu görülmüştür. Bozunda, iki karışımın ayrı ayrı pirolizi sırasında gözlemlenmeyen bileşiklerin de katranda bulunduğu saptanmıştır. Bu bileşikler, benzoik asit, metil esteri; 1,4-benzen dikarboksilik asit, dimetil ester; benzoik asit, 4 asetil-, metil ester; benzoik asit, 4-hidroksi, 2-6- dimetil-, metil ester; 1,4-benzendikarboksilik asit, metil ester; etil 4-asetilbenzoat; 1-3-dioksalan, 2-fenil-2-(fenilmetil) ve fenantren olarak sıralanabilir.

Ceviz kabuğu ile PS karışımının birlikte pirolizi sonucunda üretilen sıvı ürünün GC-MS spektrumu incelendiğinde, hammaddelerin ayrı ayrı pirolizlerinden elde edilen sıvı ürünlerde tespit edilmeyen bir çok yeni bileşenin oluştuğu belirlenmiştir. Bu sonuç, piroliz

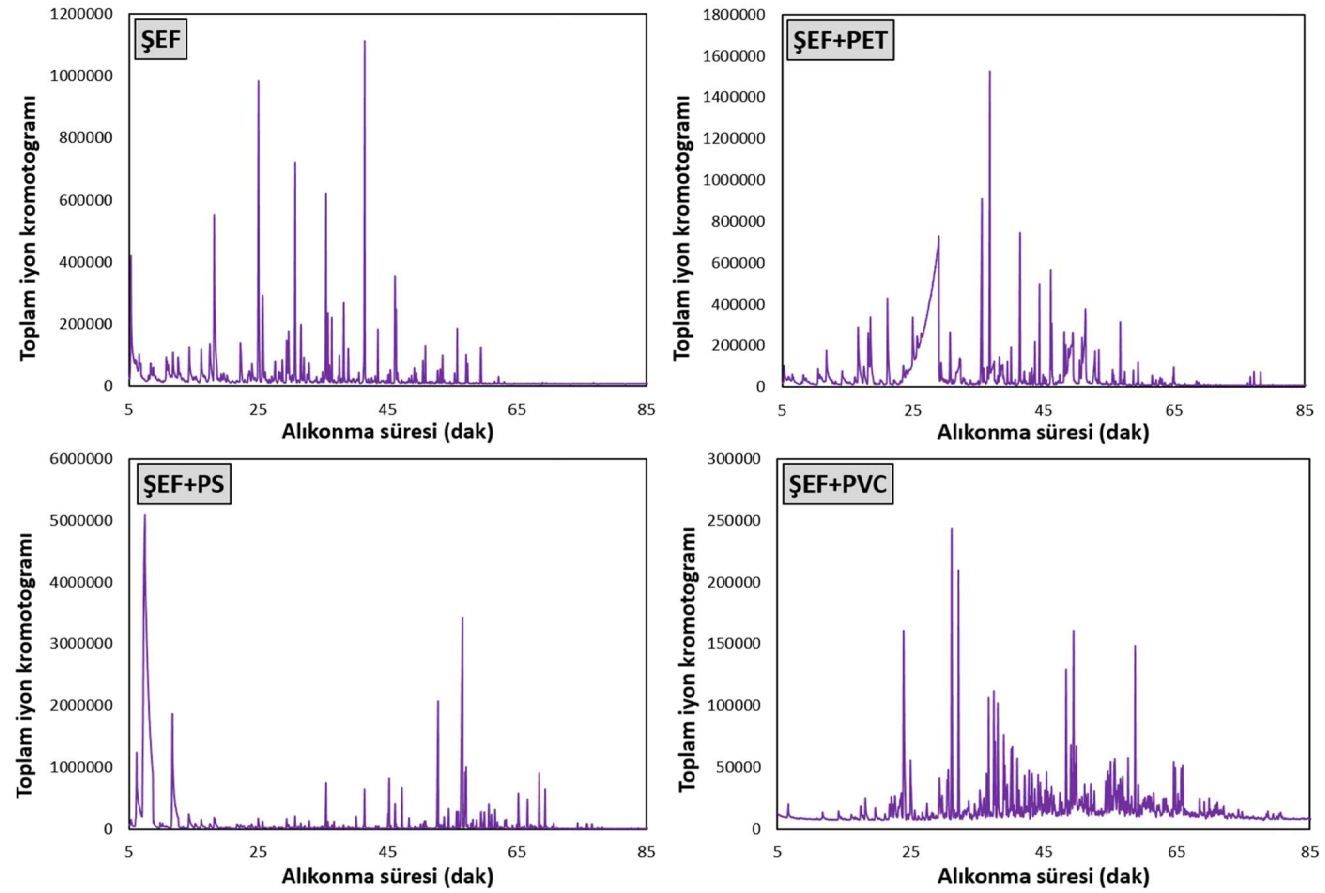
sırasında PS yapısından ayrılan ve lignoselülozik biyokütlenin bozunması ile açığa çıkan radikallerin etkileşimleri sonucunda elde edilmiştir. Ayrıca karışımda en yoğun olarak bulunan bileşiğin benzen, (fenoksimetil) (% 19.50) olduğu belirlenmiştir. Şeftali çekirdeği ile PS pirolizi sonucunda da benzer etkileşimler gözlenmiştir. Şeftali çekirdeği ile PS birlikte pirolizi ile üretilen katranda en fazla bulunan bileşiğin stiren (% 50.45) olduğu bunun da PS'in depolimerizasyonu sonucunda açığa çıktığı belirlenmiştir.

Ceviz kabuğu ile PVC'nin pirolizi sonucunda elde edilen sıvı üründe en yoğun olarak bulunan bileşiğin naftelen (% 6.03) ve naftelen-2-metil (% 4.47) olduğu belirlenirken, şeftali çekirdeği ile PVC pirolizlendiğinde naftelen, 1-metil (% 6.79) ve naftelen (% 6.22) olduğu gözlemlenmiştir. PVC'nin biyokütleyle eklenmesi sonucunda meydana gelen halkalaşma tepkimeleri sonucunda aromatik bileşenlerin ve alkil-aromatik bileşenlerin açığa çıktığı tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, biyokütle ile polimerlerin birlikte pirolizi esnasında oluşan radikalik etkileşimler ve biyokütle özellikleri, bozunma esnasında oluşan sıvı ürün bileşimine etki etmektedir. Ayrıca, PET, PS ve PVC ile birlikte piroliz sonucunda polimerlerin tek başlarına bozunması sonucunda oluşan bileşenler de karışıma katkıda bulunmaktadır. Biyokütleler ile PET, PS ve PVC arasında termal bozunma esnasında oluşan radikalik etkileşimler sonucunda sinerjik etki olduğu da GC-MS sonuçlarından görülebilmektedir.



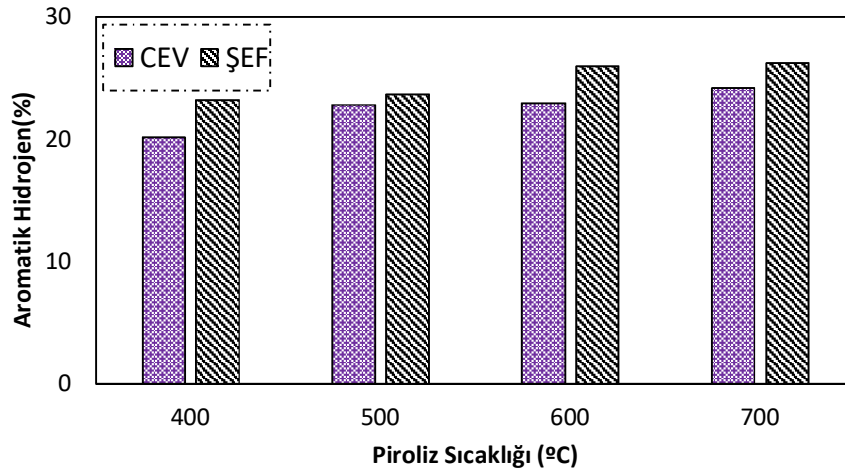
Şekil 7.56. Ceviz kabuğunun pirolizi ve birlikte pirolzi sonucunda elde edilen GC-MS kromotogramları



Şekil 7.57. Şeftali çekirdeğinin pirolizi ve birlikte pirolizi sonucunda elde edilen GC-MS kromotogramları

7.4.2. Piroliz sıvı ürünlerinin ^1H -NMR analizi

Ceviz kabuğu ve şeftali çekirdeğinin azot ortamında, farklı sıcaklıklarda pirolizi yapılarak elde edilen sıvı ürünlerin ^1H -NMR analizi gerçekleştirilmiştir. Analizler sonucunda elde edilen spektrumların integrasyonu ile, yapıdaki hidrojen aromatikliği hesaplanmış ve sonuçlar Şekil 7.58’de verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere her iki biyokütlenin de pirolizlendiği sıcaklığın artması ile hidrojen aromatikliği artış göstermiştir. Ceviz kabuğu katranı için en yüksek hidrojen aromatikliği 700 °C piroliz sıcaklığında % 24.21 olarak elde edilirken, bu değer şeftali çekirdeği için % 26.20 olarak bulunmuştur. En yüksek sıvı ürün veriminin elde edildiği 500 °C’de ise ceviz ve şeftali çekirdeğinin pirolizi ile üretilen katranların hidrojen aromatikliğinin sırasıyla %22.79 ve %23.70 olduğu belirlenmiştir.



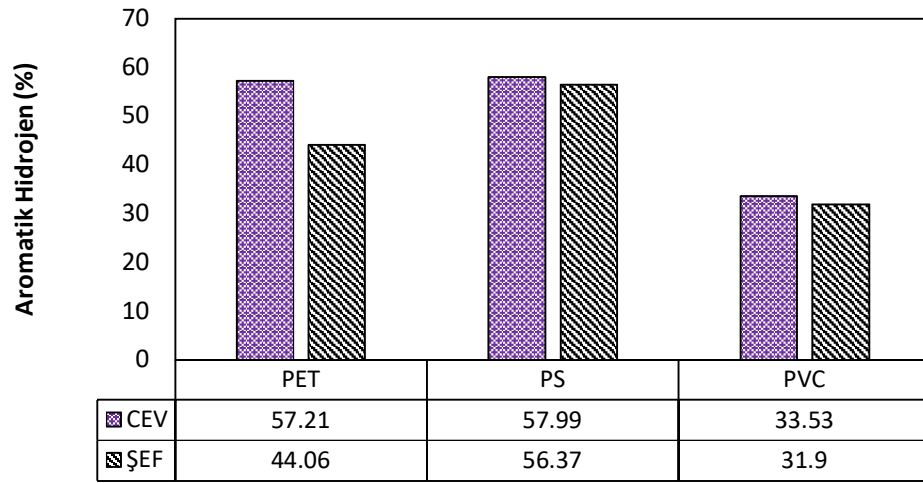
Şekil 7.58. Hidrojen aromatikliğine piroliz sıcaklığının etkisi

Sıcaklık artışı ile piroliz katranının aromatikliğinin artması şeklindeki benzer sonuçlara literatürde de rastlanmıştır. Williams ve Beşler [223] çam ağacının yavaş pirolizini 300 ile 720 °C arasında gerçekleştirdikleri çalışmalarında, piroliz sonucu oluşan sıvı, gaz ve katı ürün bileşimine sıcaklığın etkisini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda sıvı ürün karakterizasyonu ile monoaromatik, poliaromatik ve süstitüye aromatik bileşiklerinin sıcaklık artışı ile arttığını tespit etmişlerdir. Monosiklik ve polisiklik aromatik bileşenlerin Diels-Alder tepkimesi ile oluştuğunu açıklayarak, piroliz katranının geçirdiği ikincil ve üçüncül termal kraking reaksiyonları ve halkalaşma ile aromatik bileşenlerin oluştuğu şeklinde yorumlanmıştır. Alkanlardan alkenlerin oluşumuna neden olan tepkimelerin

ardından gerçekleşen Diels-Alder tepkimelerinin tek halkalı aromatik bileşenleri oluşturduğu ve oluşan tek halkalı aromatik bileşenlerin de yeniden tepkimelere girerek polisiklik aromatik hidrokarbonlara dönüştüğü vurgulanmıştır. Gerçekleşen bu tepkimelerin ise yüksek piroliz sıcaklıkları ve uzun alıkonma süreleri kullanılması ile arttığı belirtilmiştir.

Predel ve Kaminsky [224] tarafında yürütülen ve kolza tohumunun akışkan yataklı reaktörde pirolizinin gerçekleştiği çalışmada ise 500 °C ile 700 °C arasında çalışılmış ve sıvı ürün özellikleri incelenmiştir. 700 °C de yapılan deneylerde katran bileşiminde aromatik bileşenlerin fazlalığı vurgulanarak, kondense aromatik ve tek halkadan daha fazla halkalı aromatiklerin sadece 700 °C’de gerçekleştirilen piroliz işleminde kayda değer bir miktarda oluştuğu vurgulanmıştır.

500 °C sıcaklıkta biyokütle pirolizi ve PET, PS ve PVC ile biyokütelerin birlikte pirolizi sonucunda üretilen katranların ¹H-NMR spektrumları yardımı ile hidrojen aromatikliği hesaplanmış ve sonuçlar Şekil 7.59’da verilmiştir. Ceviz kabuğunun ve şeftali çekirdeğinin PS ile birlikte pirolizi sonucunda üretilen katranların hidrojen aromatiklikleri % 57.99 ve % 56.37 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, kullanılan polimerler arasında aromatikliği arttırmada en etkili polimerik atığın PS olduğu belirlenmiştir. Kullanılan PET ve PVC atıkları da, sıvı ürünlerin aromatik içeriklerine önemli bir oranda etki etmiş ve hidrojen aromatikliklerini arttırmıştır. Birlikte piroliz esansında kullanılan polimerlerin aromatikliğe önemli miktarda etki etmesinin nedeni ise PET ve PS’in bünyesinde aromatik halka bulunduran polimerler olması olması ve PVC’nin halkalaşma tepkimelerine sebep olarak bozunması şeklinde açıklanabilir.



Şekil 7.59. Biyokütle/polimer karışımlarının birlikte pirolizi sonucunda aromatik hidrojen içeriği

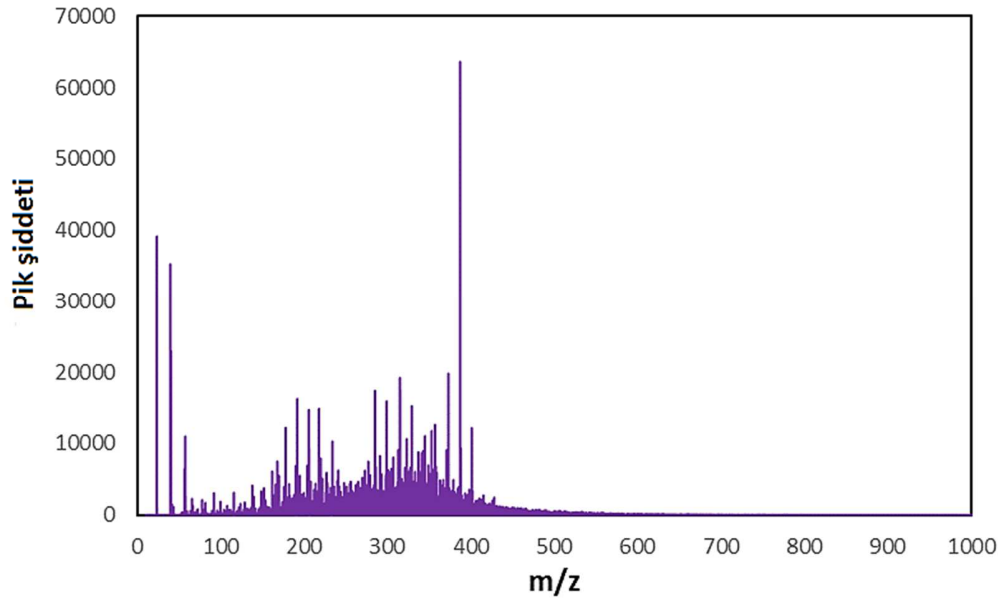
7.4.3. Piroliz sıvı ürünlerinin TOF-MS analizi

Ceviz kabuklarının ve şeftali çekirdeklerinin pirolizi ve PS ile birlikte pirolizi sonucunda elde edilen piroliz sıvı ürününün içerdiği moleküllerin dağılımını belirleyebilmek için TOF-MS analizi gerçekleştirilmiş ve analiz sonucunda elde edilen spektrumlar Şekil 7.60-7.63’de verilmiştir. Ayrıca analiz sonucunda elde edilen veriler ile karışımın ortalama moleküler ağırlığı hesaplanmış, farklı biyokütle kullanılmasının ve PS ile birlikte piroliz gerçekleştirmesinin etkisi incelenmiştir.

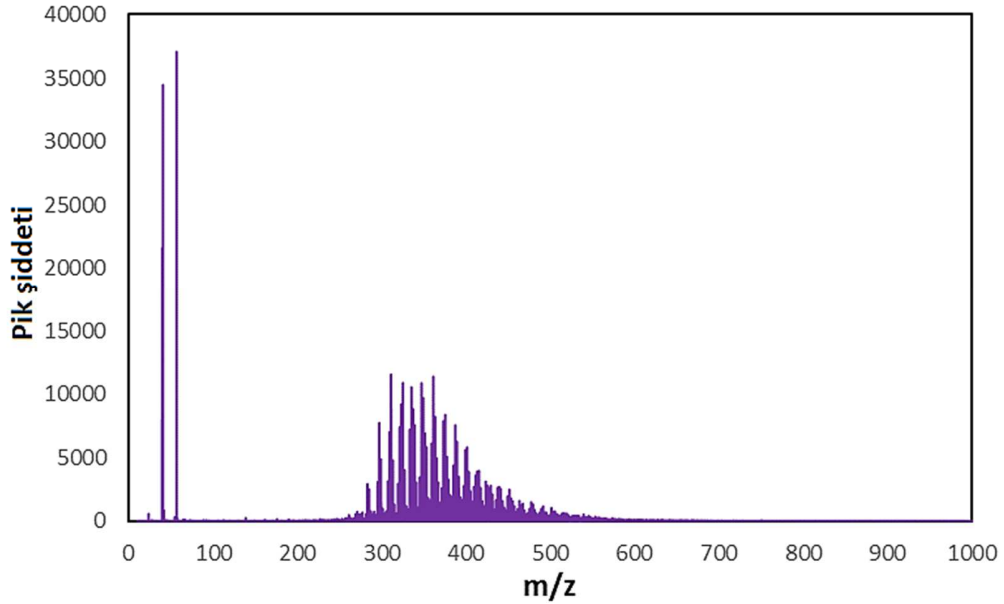
Ceviz kabuğundan üretilen katranın TOF-MS spektumunda görülen yaygın pikler, katranın içeriğinde bulunan bileşiklerin moleküler ağırlıklarının geniş bir aralıkta değiştiğini göstermektedir. Ceviz kabuğunun ortalama molekül ağırlığı 304 (m/z) olarak elde edilirken, şeftali çekirdeğinden üretilen kartanın ortama moleküler ağırlığının 282 (m/z) olduğu TOF-MS analizi sonucunda belirlenmiştir.

PS ile biyokütlelerin birlikte pirolizi sonucunda üretilen katranların TOF-MS spektrumları karşılaştırıldığında ise; üretilen kartanların içerdiği bileşenlerin moleküler ağırlıklarının daha dar bir aralıkta değiştiği gözlemlenmiştir. Ayrıca PS katkısı ile ortalama moleküler ağırlıklarda artış olduğu tespit edilmiştir. PS ile ceviz kabuğunun birlikte pirolizi sonucunda üretilen katranın ortalama molekül ağırlığı 368 (m/z) olarak elde edilirken, şeftali çekirdeği/PS için bu değerin 346 (m/z) olduğu bulunmuştur.

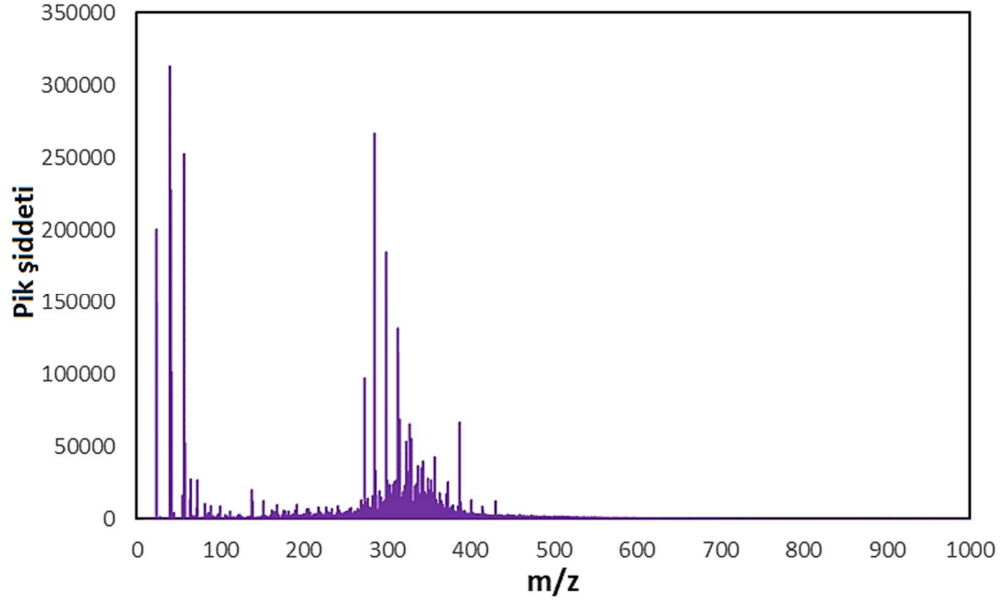
Spektrumlar dikkatlice incelenip, PS ile birlikte piroliz sonucunda elde edilen katranlar ile biyokütlenin tek başına pirolizi sonucu üretilen katranlar karşılaştırıldığında ise, PS katkısı ile düşük moleküler ağırlıklı bileşiklere ait piklerin de kaybolduğu görülmektedir.



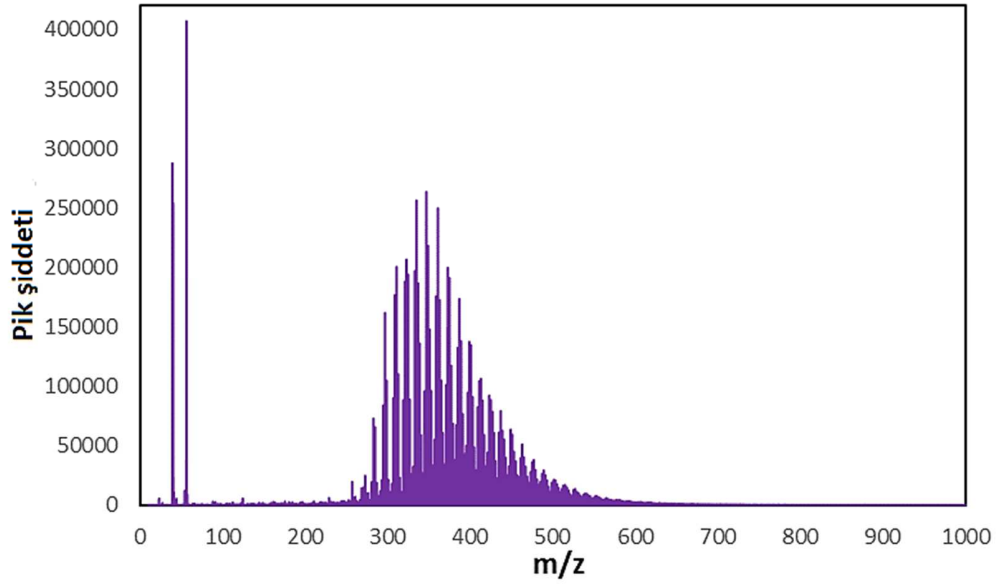
Şekil 7.60. Ceviz kabuğu piroliz katranı TOF-MS spektrumu



Şekil 7.61. Ceviz kabuğu/PS birlikte piroliz katranı TOF-MS spektrumu



Şekil 7.62. Şeftali çekirdeği piroliz katranı TOF-MS spektrumu



Şekil 7.63. Şeftali çekirdeği/PS birlikte piroliz katranı TOF-MS spektrumu

7.4.4. Piroliz sıvı ürünlerinin elementel analizi

Piroliz sıvı ürünlerinin elementel bileşimini ve ısıl değerlerini belirlemek amacıyla yapılan elementel analiz sonuçları Tablo 7.26-7.28’de verilmiştir.

Tablo 7.26, PET, PS ve PVC’nin pirolizi sonucunda üretilen sıvı ürünlerin elementel bileşimini ve üst ısıl değerini göstermektedir. Buna göre, en yüksek elementel karbon ile en düşük oksijen oranı, PVC’nin pirolizi sonucunda üretilen sıvı üründe saptanmıştır.

Tablo 7.27’den görüleceği gibi, ceviz kabuğunun pirolizi sonucunda üretilen sıvı ürünün elementel karbon miktarı %63.104 bulunurken, PET, PS ve PVC ile yapılan birlikte piroliz sonrasında bu değer %64.698, 72.519 ve 87.964 olarak elde edilmiştir. Ceviz kabuğuna piroliz sırasında polimerlerin eklenmesi ile üretilen katranların ısıl değerleri attırılmış, oksijen oranları ve H/C oranları düşürülmüştür.

Ceviz kabuğu pirolizindekine benzer bir şekilde, şeftali çekirdeğinin pirolizi sonucunda üretilen sıvı ürünün PET; PS ve PVC katılması ile elementel karbon içeriği arttırılıp, oksijen içeriğinin ve H/C oranının azaldığı Tablo 7.28’de görülmektedir. Piroliz sıvı ürünlerinin ısıl değerini en çok arttıran polimerin ise PVC olduğu belirlenmiştir.

Tablo 7.26. PET, PS ve PVC’nin pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin elementel analizi

	PET	PS	PVC
C (%)	71.474	73.986	92.137
H %)	6.092	7.475	7.181
N (%)	0.827	0.803	0.339
O (%)	21.607	17.736	0.343
H/C	1.016	1.204	0.929
O/C	0.227	0.180	0.003
Üst ısıl değer (MJ/kg)	29.065	32.608	41.459

Tablo 7.27. Ceviz kabuğunun pirolizi ve farklı polimerler ile birlikte pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin elementel analizi

	CEV	CEV+PET	CEV+PS	CEV+PVC
C (%)	63.104	64.698	72.519	87.964
H %)	6.908	5.913	7.305	7.941
N (%)	0.571	0.175	0.423	0.198
O (%)	29.417	29.215	19.753	3.888
H/C	1.304	1.089	1.200	1.077
O/C	0.350	0.339	0.204	0.033
Üst ısıl değer (MJ/kg)	24.380	25.143	31.503	40.517

Tablo7.28. Şeftali çekirdeğinin pirolizi ve farklı polimerler ile birlikte pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin elementel analizi

	ŞEF	ŞEF+PET	ŞEF+PS	ŞEF+PVC
C (%)	62.004	65.012	70.585	85.474
H %)	6.390	5.563	7.212	7.629
N (%)	1.009	0.428	0.668	0.200
O (%)	30.597	28.997	21.536	6.696
H/C	1.228	1.020	1.217	1.064
O/C	0.370	0.335	0.229	0.058
Üst ısı değeri (MJ/kg)	24.671	24.784	30.393	38.708

7.5. Piroliz Katı Ürünlerinin Karakterizasyonu

500 °C sıcaklıkta biyokütlelerin ve biyokütle/polimer karışımlarının pirolizi sonucunda elde edilen katı ürünlerin SEM analizleri ve elementel analizleri gerçekleştirilerek, farklı polimerlerin katı ürün özelliklerine etkileri incelenmiştir. SEM analizi ve elementel analiz sonuçları alt başlıklar halinde verilmiştir.

7.5.1. Piroliz katı ürünlerinin SEM analizi

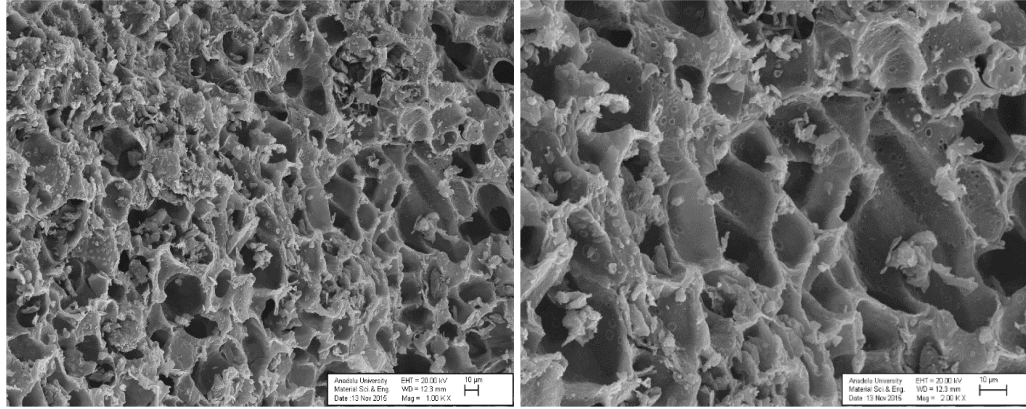
Taramalı elektron mikroskobu ile yapılan analiz aracılığıyla piroliz sonrasında katı ürünlerin morfolojileri incelenip, hammaddelerin görüntüleri ile karşılaştırılarak piroliz sonucunda organik matristeki değişimler belirlenmiştir. Ayrıca, piroliz esnasında biyokütleyle farklı polimerler karıştırılarak ısı bozunma gerçekleştiğinde, katı ürün özelliklerinin nasıl değiştiği incelenmiştir. SEM analizinden elde edilen sonuçlar Görsel 7.3-7.10'da verilmiştir.

Piroliz katı ürünlerinin SEM görüntüleri, hammaddelerin SEM görüntüleriyle karşılaştırıldığında; lignoselülozik yapıda yüksek sıcaklığın etkisiyle belirgin bir şekilde gözenek oluşumunun gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bunun nedeni, piroliz işleminde hammaddelerin sıcaklık etkisiyle bozunurken yapılarında bulunan uçucuların uzaklaşmasıdır.

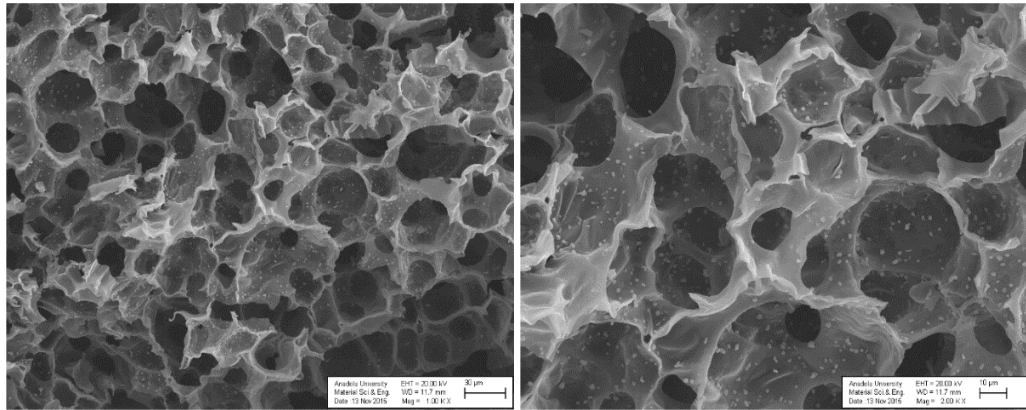
Ceviz kabuğu ve şeftali kabuğunun PET ile birlikte pirolizi sonucu elde edilen katı ürünlerin SEM görüntüleri incelendiğinde, piroliz esnasında PET'in bozunması sonucunda oluşan uçucu ürünlerin çıkışından dolayı katı ürünün gözenekliliğini arttırıcı bir etkisi olduğu belirlenmiştir.

PS ile birlikte piroliz sonucunda üretilen katı ürünlerde ise tamamen farklı bir yüzey yapısı gözlemlenmiş, katı ürün yapısı ufalanarak, süngerimsi bir yapıya dönüşmüştür.

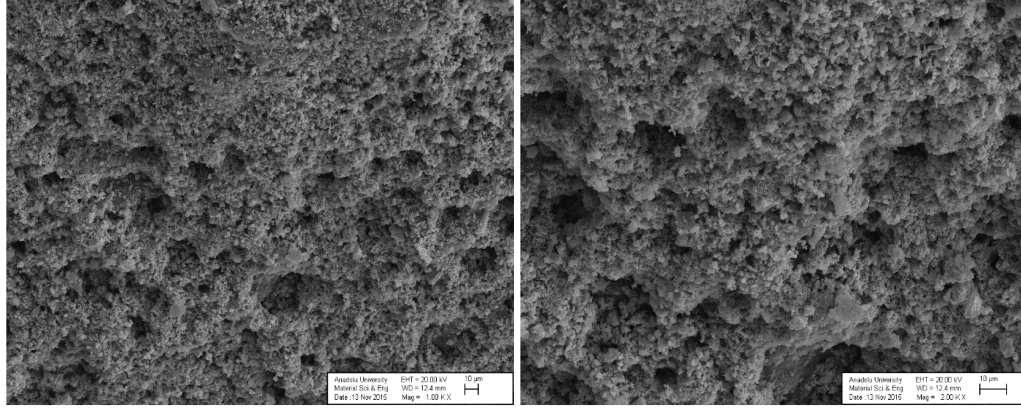
PVC ile yapılan birlikte piroliz sonucunda, yüzeyde çok az gözenek oluşumu gözlemlenmiş, bu gözeneklerin de yüzeysel kırılmalar şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca PVC'nin piroliz esnasında eriyerek, biyokütle yüzeyini kaplamasına benzer bir davranış gösterdiği gözlemlenmiştir. PVC'nin bu etkisi ile gözenek oluşumunu zorlaştırmaktadır. Gözenek oluşumunun azalmasının yanında yer yer mikro çatlaklar içinde çöküntülerin olduğu da PVC ile birlikte piroliz sonucunda belirlenmiştir.



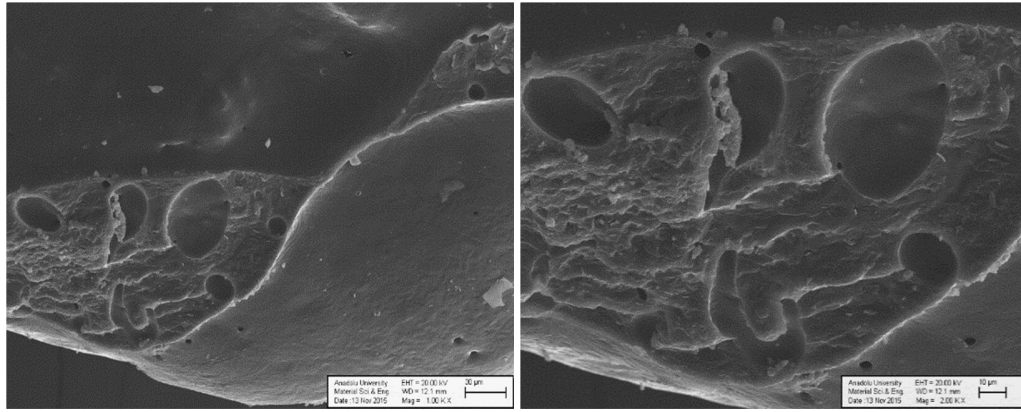
Görsel 7.3. Ceviz kabuğu piroliz katı ürünü SEM görüntüsü



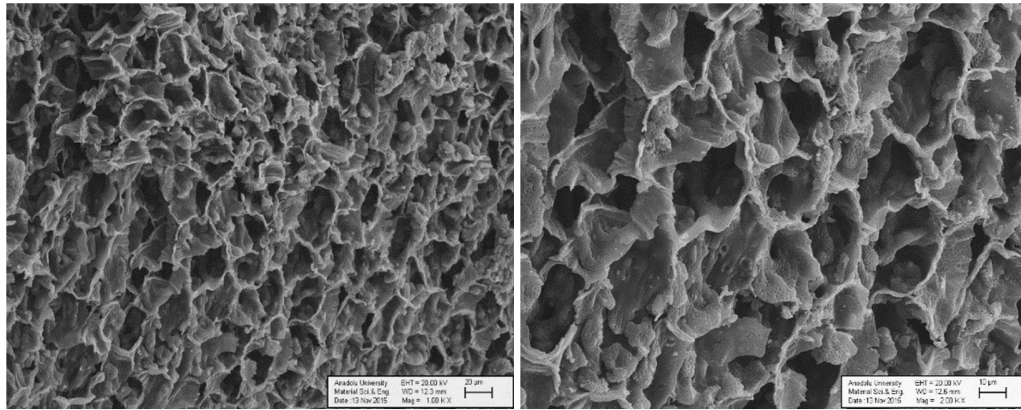
Görsel 7.4. Ceviz kabuğu/PET birlikte piroliz katı ürünü SEM görüntüsü



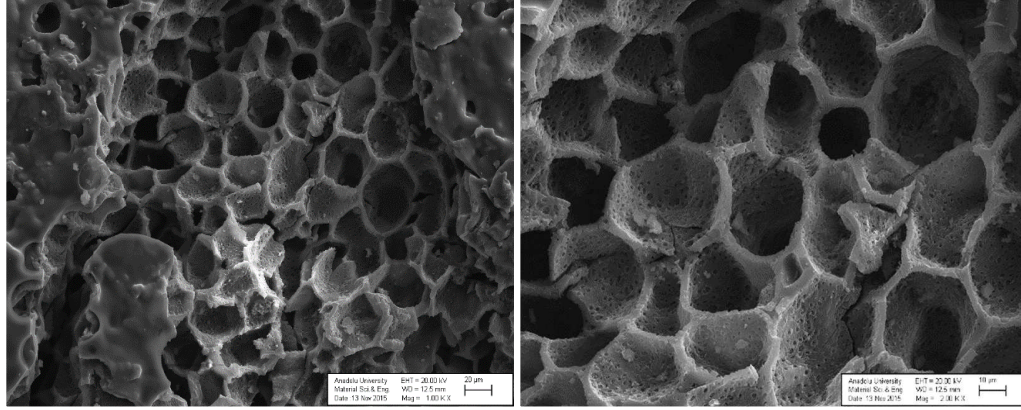
Görsel 7.5. Ceviz kabuğu/PS birlikte piroliz katı ürünü SEM görüntüsü



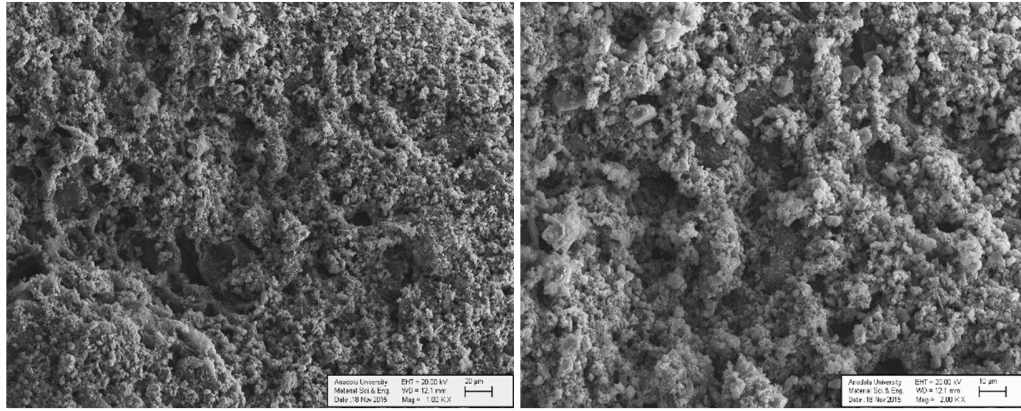
Görsel 7.6. Ceviz kabuğu/PVC birlikte piroliz katı ürünü SEM görüntüsü



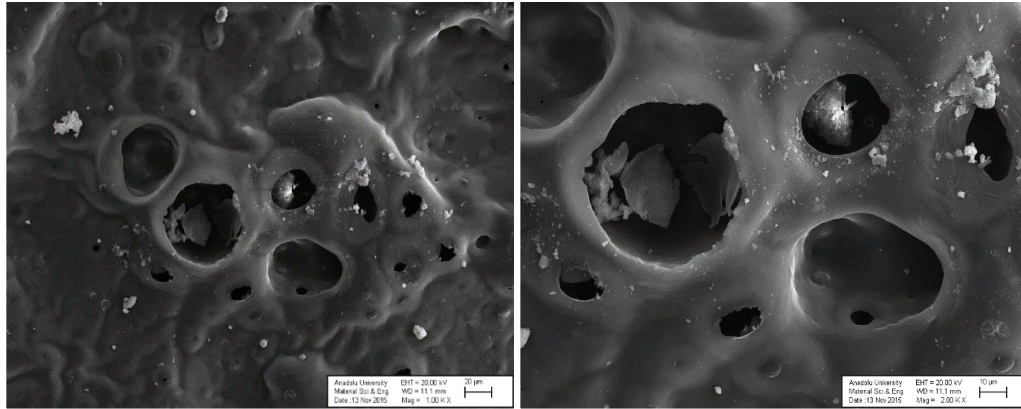
Görsel 7.7. Şeftali çekirdeği piroliz katı ürünü SEM görüntüsü



Görsel 7.8. Şeftali çekirdeği/PET birlikte piroliz katı ürünü SEM görüntüsü



Görsel 7.9. Şeftali çekirdeği/PS birlikte piroliz katı ürünü SEM görüntüsü



Görsel 7.10. Şeftali çekirdeği/PVC birlikte piroliz katı ürünü SEM görüntüsü

7.5.2. Piroliz katı ürünlerinin elementel analizi

Piroliz ve birlikte piroliz sonucu üretilen katı ürünlerin elementel bileşimi belirlenmiş ve sonuçlar biyokütle türüne göre Tablo 7.29 ve Tablo 7.30’da verilmiştir.

Ceviz kabuğunun tek başına pirolizi sonucu üretilen katı ürünün elementel karbon miktarı piroliz sonrasında artarak yaklaşık % 76’ya ulaşırken, PS eklenmesi ile karbon içeriğinde çok az bir düşüş gözlemlenmiştir. Diğer yandan ceviz kabuğuna PET ve PVC eklenmesi ile üretilen katı ürünün karbon oranı sırasıyla % 84 ve %83’e ulaşmıştır.

Şeftali çekirdeğinin pirolizi sonucunda üretilen katı ürün ise piroliz esnasında karbon oranı %81’e çıkmıştır. PS ile birlikte piroliz sonucunda üretilen katı ürünün karbon miktarı diğerlerine oranla en düşük olarak % 70 civarında gözlemlenmiştir. Diğer yandan PET ve PVC eklenmesi sonucunda katı ürünlerin elementel karbon miktarları %85 civarında elde edilmiştir.

Katı ürünlerin H/C oranları karşılaştırıldığında ise en düşük H/C oranı şeftali çekirdeği ile PVC’nin birlikte pirolizi ile üretilen katı üründe 0.490 olarak elde edilmiştir. En yüksek H/C oranı ise ceviz kabuğunun pirolizi ile üretilen katı üründe 0.693 olarak gözlemlenmiştir.

Piroliz ve birlikte piroliz sonucunda üretilen katı ürünlerin ısı değerlerinin yaklaşık 23-32 MJ/kg arasında olduğu hesaplanmıştır. Piroliz ortamına PS eklenmesi ile katı ürünlerin ısı değerlerinde azalma gözlenirken, PET ve PVC ile yapılan birlikte piroliz sonucunda üretilen katı ürünlerin ısı değerleri artmıştır.

Tablo 7.29. Ceviz kabuğunun pirolizi ve farklı polimerler ile birlikte pirolizi sonucunda elde edilen katı ürünlerin elementel analizi

	CEV	CEV+PET	CEV+PS	CEV+PVC
C (%)	76.408	84.656	76.319	83.631
H (%)	4.442	3.695	3.395	3.594
N (%)	0.436	0.608	0.480	0.536
O (%)	18.714	11.041	19.805	12.239
H/C	0.693	0.520	0.530	0.512
O/C	0.184	0.098	0.195	0.109
Üst ısı değeri (MJ/kg)	28.874	31.970	27.136	31.262

Tablo 7.30. Şeftali çekirdeğinin pirolizi ve farklı polimerler ile birlikte pirolizi sonucunda elde edilen katı ürünlerin elementel analizi

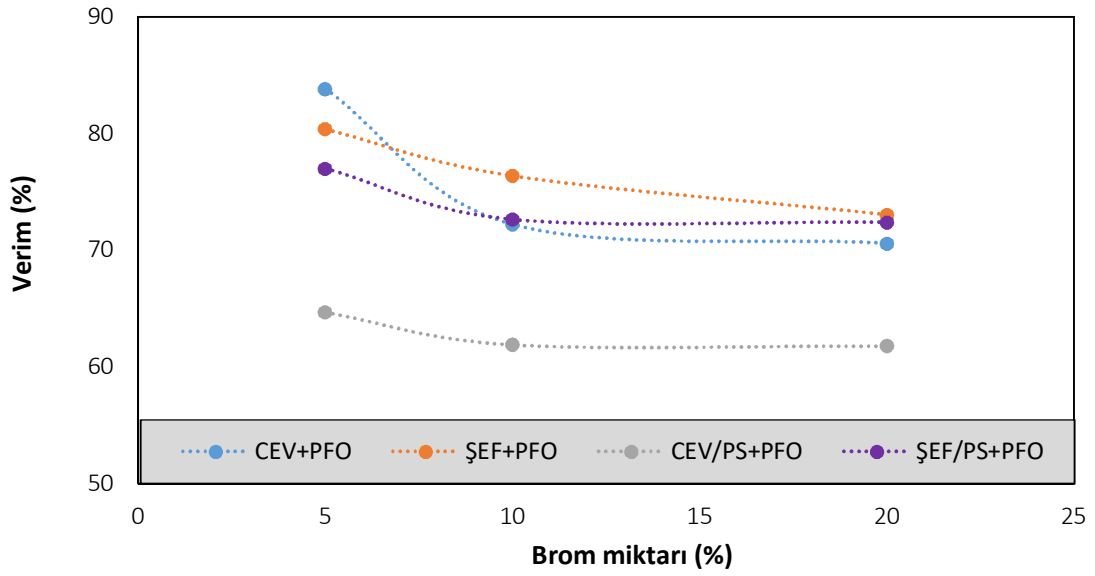
	ŞEF	ŞEF+PET	ŞEF+PS	ŞEF+PVC
C (%)	81.553	85.333	70.560	85.464
H %)	3.668	3.781	3.220	3.514
N (%)	0.568	0.526	0.549	0.511
O (%)	14.210	10.359	25.670	10.510
H/C	0.536	0.528	0.543	0.490
O/C	0.131	0.092	0.273	0.092
Üst ısı değeri (MJ/kg)	30.310	32.445	23.879	32.078

7.6. Zift Üretim Sonuçları

Biyokütle (şeftali çekirdeği ve ceviz kabuğu) pirolizinden elde edilen katranlar ile biyokütle/PS birlikte pirolizi sonucunda üretilen katranlar kullanılarak farklı koşullarda izotropik zift elde edilmiştir. Zift üretimi bromlama/dehidrobromlama yöntemi ile gerçekleştirilen oligomerizasyon tepkimesi ve ince tabaka buharlaştırması (TLE) olmak üzere iki aşamada yapılmıştır.

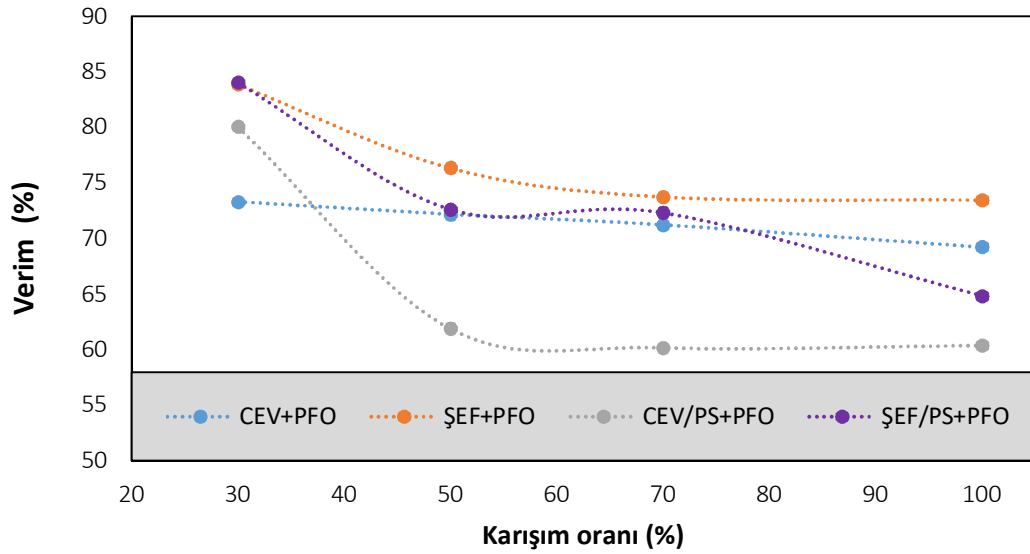
PFO ile farklı karışım oranları ve farklı brom oranları kullanılarak gerçekleştirilen oligomerizasyon tepkimesinin sonuçları Şekil 7.64 ve Şekil 7.65’de verilmiştir. Tepkime esnasında brom miktarı artması ile üretilen ara zift veriminin her bir katran için azaldığı gözlemlenmiştir. Ceviz kabuğu ve şeftali çekirdeğinden üretilen katranlarda brom oranının ağırlıkça %5’den % 20’ye çıkarılması durumunda, ara zift verimlerindeki azalma sırasıyla %38.7 ile %32.9 olarak gözlemlenmiştir. Diğer yandan PS ile gerçekleştirilen birlikte piroliz sonucunda üretilen katranlar kullanıldığında verimdeki azalma oranı daha az olmuştur.

Farklı katranların ara zift verimleri karşılaştırıldığında ise en yüksek verimin ceviz kabuğu katranı ile PFO karışımı ile (% 5 brom oranı kullanılması durumunda) %83.8 olarak elde edildiği gözlemlenmiştir. Ara zift verimi en düşük olan katranın ceviz kabuğu/PS pirolizi ile üretilen katran olduğu belirlenmiş ve bu katranın oligomerizasyon veriminin % 64.6 ile % 61.7 arasında değiştiği tespit edilmiştir.



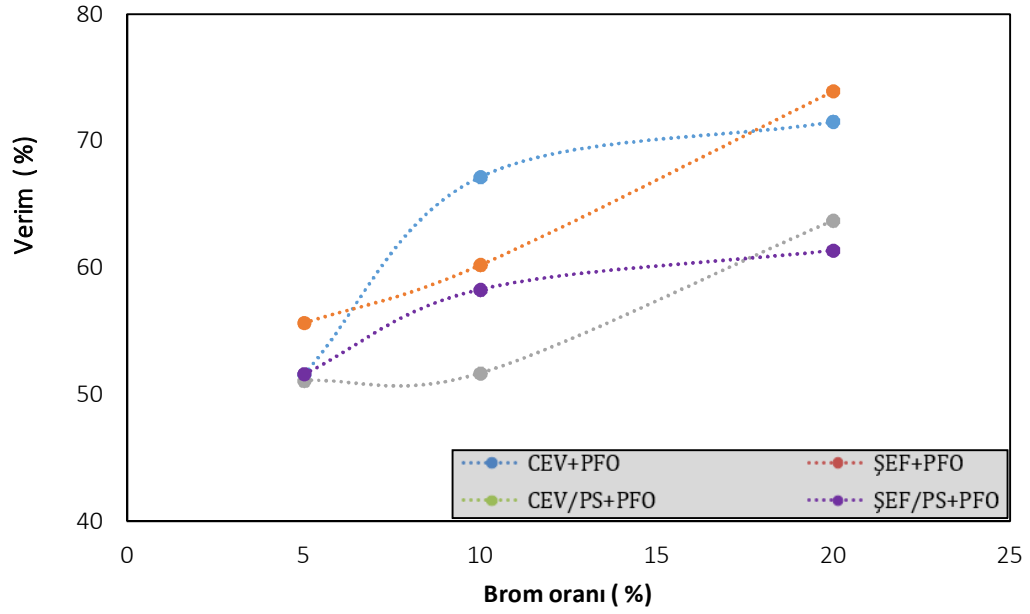
Şekil 7.64. Oligomerizasyon verimine brom miktarının etkisi (PFO karışım oranı= % 50)

Brom oranı ağırlıkça % 10 olarak sabit tutulup, katran/PFO oligomerizasyonuna karışım oranının etkisi incelendiğinde ise, karışımdaki PFO miktarının artmasının ara zift verimini önemli ölçüde arttırdığı belirlenmiştir. PFO kullanılmaksızın yapılan deneyler sonucunda ise en yüksek ara zift verimi şeftali çekirdeği pirolizi ile üretilen katranda % 73.5 olarak belirlenmiş, bunu sırasıyla ceviz kabuğu/PS katranı izlemiştir. PS'in piroliz sıvı ürün verimini önemli ölçüde arttırmasına karşılık, zift verimini azaltıcı bir etkisi olmuştur.

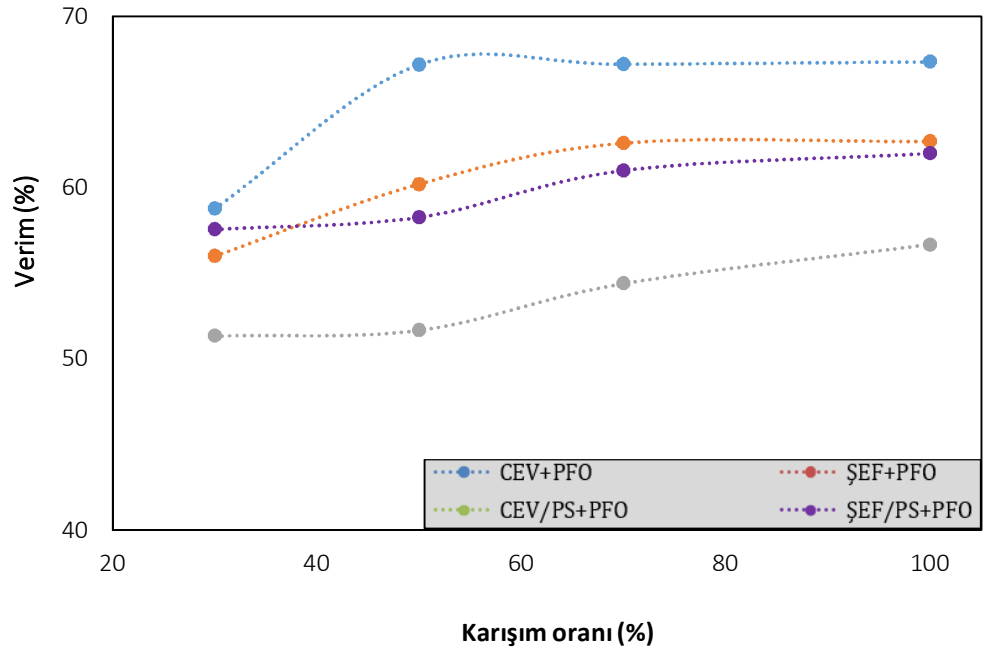


Şekil 7.65. Oligomerizasyon verimine karışım oranının etkisi (Brom oranı= % 10)

Bromlama/dehidrobromlamanın ardından vakum ile ısıtıl işlem gerçekleştirilerek yapılan ince tabaka buharlaşması (TLE) sonucunda üretilen tüm ara ziftlere aynı koşullar uygulandığında (300 °C, 30 dk, 10 hPa) elde edilen TLE verimleri Şekil 7.66 ve 7.67’de verilmiştir. Oligomerizasyon sonucunda yüksek verim elde edilen örneklerin içindeki düşük moleküler ağırlıklı bileşenlerin TLE ile uzaklaştırılması sonucunda kütledeki değişim daha fazla olarak gözlemlenmiş ve bundan dolayı daha düşük TLE verimi elde edilmiştir. Oligomerizasyon sonuçlarındakine benzer olarak brom oranı ve karışım oranı TLE verimini önemli ölçüde etkilemiştir. Tepkimede kullanılan brom oranının artması ve karışımındaki PFO miktarının azalması ile TLE veriminin de arttığı belirlenmiştir.



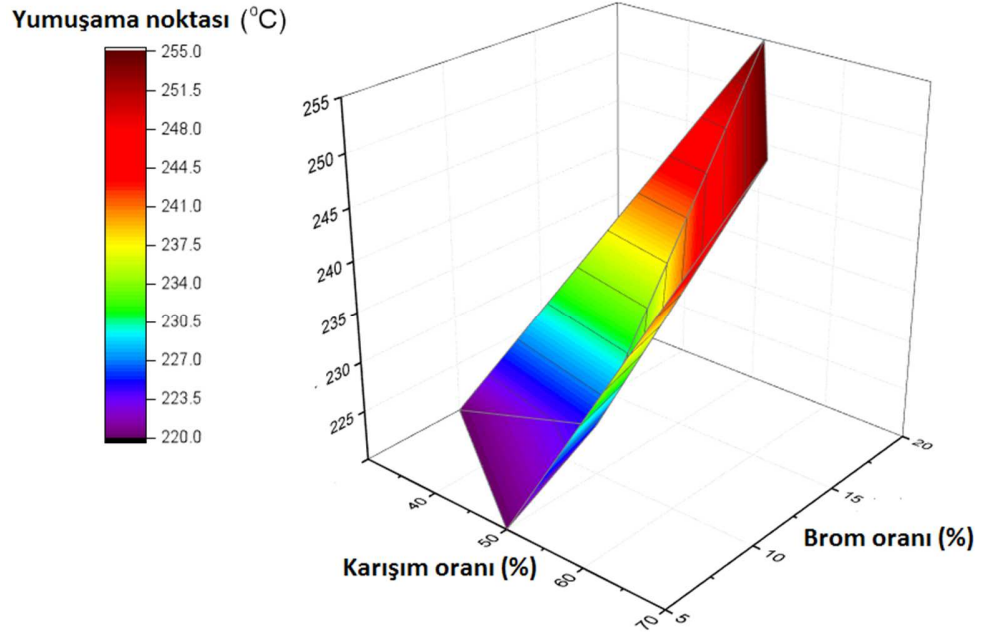
Şekil 7.66. TLE verimine brom miktarının etkisi (PFO karışım oranı= % 50)



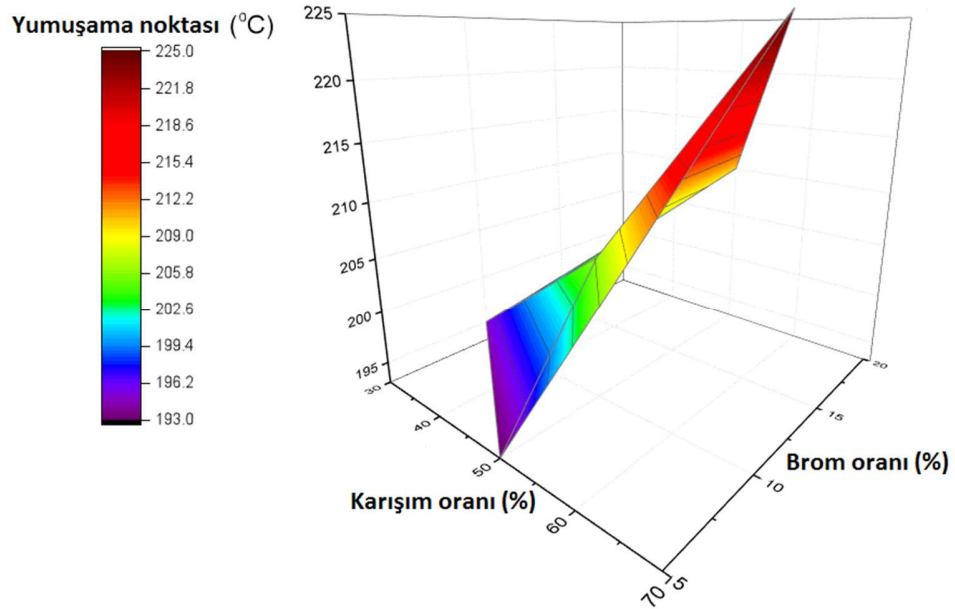
Şekil 7.67. TLE verimine karışım oranının etkisi (Brom oranı= % 10)

Farklı brom oranı, karışım oranı ve katranlardan üretilen ara ziftlerin 10 hPa basınç, 300 °C sıcaklıkta ve 30 dakika bekleme süresi sabit tutularak ince tabaka buharlaştırması yapılması durumunda elde edilen ziftlerin yumuşama noktaları TMA kullanılarak belirlenmiş ve sonuçlar Şekil 7.68-7.71’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar oligomerizasyon işleminde brom oranının % 5’den %20’ye artırılması ile elde edilen ziftlerin yumuşama noktasının arttığını göstermektedir. Aynı zamanda karışımdaki PFO oranının azalması yani biyokütle veya biyokütle/polimer pirolizinden elde edilen katranın miktarının artması ile yumuşama noktasının arttığı belirlenmiştir.

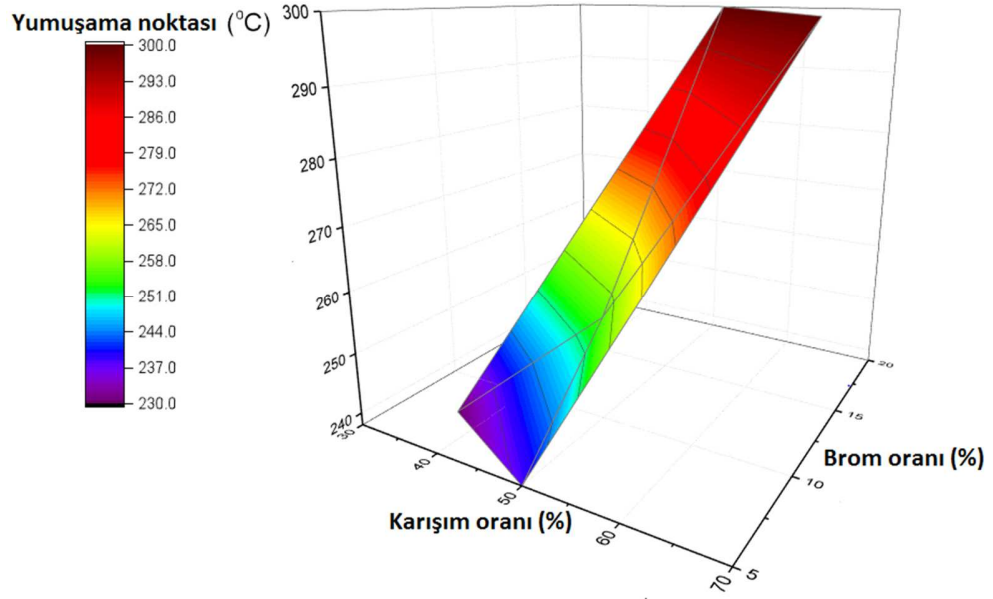
PS ile birlikte üretilen katranlar kullanıldığında ise, oligomerizasyon işlemi ile daha düşük yumuşama noktalarına sahip ziftler üretildiği belirlenmiştir. Şeftali çekirdeğinden %20 brom oranı ve % 50 PFO ile karışım oranı ile üretilen zift (ŞEF+PFO-50-20) ile %10 brom oranı ve % 70 karışım oranı ile üretilen ziftin (ŞEF+PFO-70-10) yumuşama noktalarının çok fazla yükseldiği ve heterojen bir şekilde eridiği saptanmıştır. PFO katılmaksızın sadece biyokütle ve biyokütle/PS pirolizsıvı ürünleri ile üretilen ziftlerde de benzer heterojen erime davranışı gözlemlendiği için, uygun yumuşama noktasına sahip, eriyebilir zift sentezinde PFO katılmasının karbon fiber üretimi için uygun olduğu belirlenmiştir.



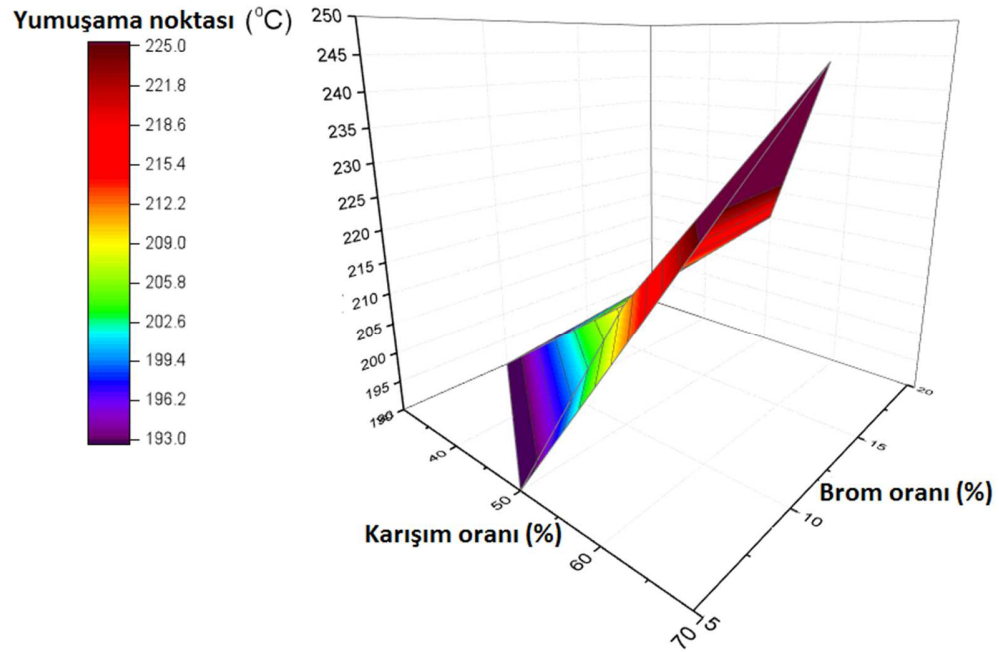
Şekil 7.68. Ceviz kabuğu piroliz sıvı ürünü kullanılarak sentezlenen ziftlerin yumuşama noktası



Şekil 7.69. Ceviz kabuğu/ PS birlikte piroliz sıvı ürünü kullanılarak sentezlenen ziftlerin yumuşama noktası



Şekil 7.70. Şeftali çekirdeği piroliz sıvı ürünü kullanılarak sentezlenen ziftlerin yumuşama noktası



Şekil 7.71. Şeftali çekirdeği/PS birlikte piroliz sıvı ürünü kullanılarak sentezlenen ziftlerin yumuşama noktası

Çalışmanın ikinci aşamasında farklı katranlardan aynı yumuşama noktasına (210 °C) sahip ziftler, TLE koşulları değiştirilerek üretilmiş ve bu ziftlerin oligomerizasyon verimi, TLE verimi ve zift verimi Tablo 7.31’de özetlenmiştir.

Tablo 7.31. 210 °C yumuşama noktasına sahip ziftlerin verimleri

Zift	Oligomerizasyon verimi (%)	TLE verimi (%)	Zift verimi (%)
CEV+PFO-50-10-210	72.14	69.18	49.91
ŞEF+PFO-50-10-210	76.34	70.17	53.57
CEV/PS+PFO-50-10-210	61.87	49.94	30.90
ŞEV/PS+PFO-50-10-210	72.61	58.29	42.32
CEV-100-10-210	69.22	77.16	53.41
ŞEF-100-10-210	73.46	81.14	59.61
CEV/PS-100-10-210	60.36	64.27	38.79
ŞEF/PS-100-10-210	64.83	79.24	51.37

7.7. Zift Karakterizasyonu

Bromlama/dehidrobromlama tepkimesi ile ara zift üretiminin gerçekleştirilmesinin ve ardından ince tabaka buharlaştırması ile düşük moleküler ağırlıklı bileşiklerin tepkime ortamından ayrılması sonucunda zift üretimi tamamlanmış ve karakterizasyon aşamasına geçilmiştir. Bu amaçla kullanılan çeşitli analitiksel yöntemler sonucu elde edilen sonuçlar alt başlıklar halinde verilmiştir.

7.7.1. ¹³C-NMR spektroskopisi sonuçları

Farklı brom oranı, PFO ile karışım miktarı ve değişik katranlar kullanılarak üretilen ziftlerden, eriyebilme özelliğine sahip ve yumuşama noktası 300 °C’nin altında olanlarının yapı tayininde kullanılmak üzere katı hal ¹³C-NMR spektrumları alınmış ve integrasyon ile hesaplanan sonuçlar Tablo 7.32’de verilmiştir. Tablolarda aromatik ve alifatik bileşenler alt gruplara ayrılarak incelenmiş, ayrıca aromatiklik faktörü, f_aC ile perikondense aromatiklerin katakondense aromatiklerine oranını ifade eden C_{ar3}/C_{ar2} sayıları hesaplanmıştır.

Zift aromatikliği, üretilcek karbon fiberlerin mekanik özelliklerini etkileyen bir faktördür ve daha yüksek aromatik bileşene sahip hammaddelerden üretilen ziftlerin karbonizasyon verimlerinin de daha yüksek olması beklenilmektedir. Brom oranının

aromatikliğe etkisi incelendiğinde, oligomerizasyon sırasında brom miktarının artması ile aromatikliğin arttığı saptanmıştır.

Biyokütle ile PFO'nun birlikte oligomerizasyonu ile üretilen ziftlerde ise katakondense aromatik karbonlar, heteroatomik karbonlar veya atomik sübstitiyeleri olan aromatik karbonların toplam oranının (C_{ar2}) tüm aromatik karbonlardan daha fazla olduğu görülmektedir.

Tablo 7.32. Farklı oligomerizasyon koşulları kullanılarak üretilen ziftlerin ^{13}C -NMR sonuçları

Zift	C_{ar}				C_{al}			C_{ar3}/C_{ar2}	f_aC
	$C_{ar1,2}$		$C_{ar1,3}$		C_{a2}	CH_2	CH_3		
	C_{ar2}	C_{ar}^s	C_{ar3}	CH_{ar}					
CEV+PFO-50-10	34.19	7.47	30.22	9.82	6.93	6.31	5.06	0.884	0.817
ŞEF+PFO-50-10	37.11	7.92	30.56	8.73	7.05	4.77	3.85	0.823	0.843
CEV/PS+PFO-50-10	34.11	8.34	32.18	8.21	5.36	6.76	5.04	0.943	0.828
ŞEF/PS+PFO-50-10	30.21	7.59	33.45	10.92	7.34	5.75	4.74	1.107	0.822
CEV+PFO-50-5	32.79	7.16	30.38	9.03	8.92	6.92	4.79	0.926	0.794
ŞEF+PFO-50-5	37.00	7.31	30.34	9.40	6.53	5.85	3.57	0.820	0.840
CEV/PS+PFO-50-5	27.10	6.98	32.77	10.76	10.09	7.52	4.78	1.209	0.776
ŞEF/PS+PFO-50-5	33.98	8.45	31.00	8.26	7.52	6.11	4.68	0.912	0.817
CEV+PFO-30-10	37.38	7.78	28.77	7.48	8.14	6.23	4.12	0.770	0.815
ŞEF+PFO-30-10	35.41	8.03	29.89	8.62	7.84	5.86	4.34	0.844	0.820
CEV/PS+PFO-30-10	36.37	8.05	30.58	7.70	7.14	6.10	4.07	0.841	0.827
ŞEF/PS+PFO-30-10	36.08	8.64	29.93	7.59	7.03	5.60	5.14	0.830	0.822
CEV+PFO-70-10	40.46	7.75	26.29	7.50	6.05	6.66	5.30	0.650	0.820
CEV/PS+PFO-70-10	37.98	8.67	29.99	7.29	5.42	6.11	4.55	0.790	0.839
ŞEF/PS+PFO-70-10	34.09	8.83	31.48	9.00	6.68	5.76	4.16	0.923	0.834
CEV+PFO-50-20	39.18	8.25	29.33	7.65	5.42	6.03	4.13	0.749	0.844
CEV/PS+PFO-50-20	35.20	8.73	31.76	8.39	5.49	5.97	4.45	0.902	0.841
ŞEF/PS+PFO-50-20	36.36	9.01	30.41	8.18	6.19	5.57	4.10	0.836	0.840

Farklı piroliz katranları ile PFO olmaksızın ve PFO katkısı ile üretilen ziftlerin yapı tayini hakkında bilgi sahibi olabilmek için yapılan ^{13}C -NMR sonuçları Tablo 7.33'de verilmiştir.

PS katılarak üretilen katranlardan sentezlenen ziftler ile sadece biyokütle pirolizi katranlarından sentezlenenler arasında bir karşılaştırma yapılırsa; PS katkısının alifatik zincirlere bağlanmış aromatik karbonlarının miktarında (C_{ar}^s) artma eğilimine neden olduğu görülmektedir.

PFO katkısı incelendiğinde ise, hem piroliz hem de PS ile birlikte piroliz sonucu üretilen katranlara PFO eklenmesi ile toplam aromatikliğin azaldığı gözlemlenmiştir.

Böylece PFO eklenmesinin, zift sentezi aşamasında aromatik kondenzasyon tepkimelerini yavaşlattığı söylenebilir. Bunun yanısıra, PFO katkısı ile metilen karbonlarının iki aromatik halkanın α pozisyonuna geçme miktarı ($C_{\alpha 2}$) da artmıştır.

PFO katılmaksızın sentezlenen ziftlerde, piroliz esnasında polistiren eklenmesi ile $C_{\alpha 2}$ 'den farklı metilen karbonların tamamı (CH_2) artarken, PFO katılarak sentezlenen ziftlerde polistiren ile üretilen katranların kullanılması durumunda tam tersi etki gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak, piroliz sonucu üretilen katranların özellikleri ve zift sentezi esnasında PFO kullanılması ile elde edilen aynı yumuşama noktasına sahip ziftlerin özellikleri önemli ölçüde değişmektedir.

Tablo 7.33. Farklı katranlar ile üretilen aynı yumuşama noktasına (210 °C) sahip ziftlerin ^{13}C -NMR sonuçları

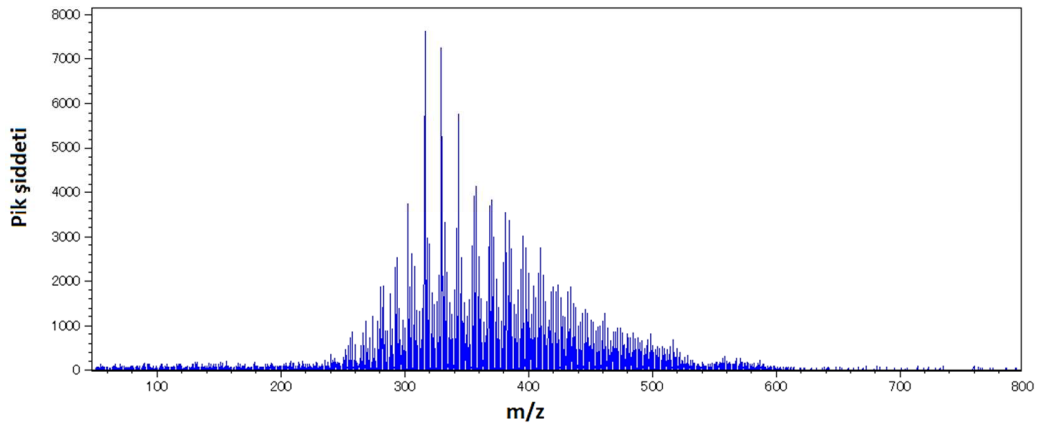
Zift	C_{ar}				C_{al}			C_{ar3}/C_{ar2}	f_aC
	$C_{ar1,2}$		$C_{ar1,3}$		C_{a2}	CH_2	CH_3		
	C_{ar2}	C_{ar}^s	C_{ar3}	CH_{ar}					
CEV-100-10-210	35.86	6.86	30.07	12.86	3.26	6.38	4.70	0.838	0.856
ŞEF-100-10-210	37.03	7.36	30.99	11.69	3.48	5.10	4.34	0.837	0.870
CEV/PS-100-10-210	27.45	9.38	36.07	11.08	2.07	7.98	5.97	1.314	0.839
ŞEF/PS-100-10-210	32.32	8.65	32.72	9.19	4.14	7.94	5.04	1.012	0.829
CEV+PFO-50-10-210	34.20	7.76	30.35	9.40	6.72	6.31	5.26	0.887	0.817
ŞEF+PFO-50-10-210	37.78	7.60	29.09	8.27	7.01	6.07	4.17	0.770	0.827
CEV/PS+PFO-50-10-210	35.78	8.53	31.27	7.68	6.77	5.81	4.16	0.874	0.832
ŞEF/PS+PFO-50-10-210	30.21	7.59	33.45	10.92	7.34	5.75	4.74	1.107	0.822

7.7.2. TOF-MS analizi sonuçları

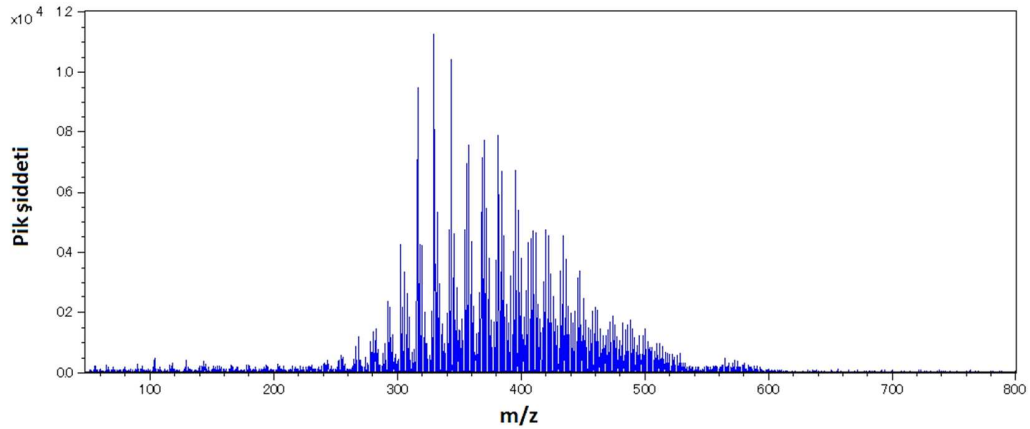
Bromlama/dehidrobromlama yöntemi ile oligomerizasyonun ardından yapılan ince tabaka buharlaşması sonucunda elde edilen aynı yumuşama noktasına sahip ziftlerin TOF-MS moleküler boyut dağılımları Şekil 7.72-7.79'da verilmiştir.

PFO katılmaksızın sadece piroliz sıvı ürünleri kullanılarak üretilen ziftlerde, piroliz aşamasında biyokütle PS katılması ile sentezlenen ziftlerin ortalama molekül ağırlık değerlerinde yaklaşık % 10'luk bir artış olduğu gözlemlenmiştir. PFO katkısı ile sentezlenen hibrit ziftlerde ise benzer şekilde biyokütle/PS birlikte pirolizinden üretilen katranlar ile sentezlenen ziftlerin moleküler ağırlıkları, sadece biyokütleden üretilen ziftlere göre daha yüksek olarak elde edilmiştir.

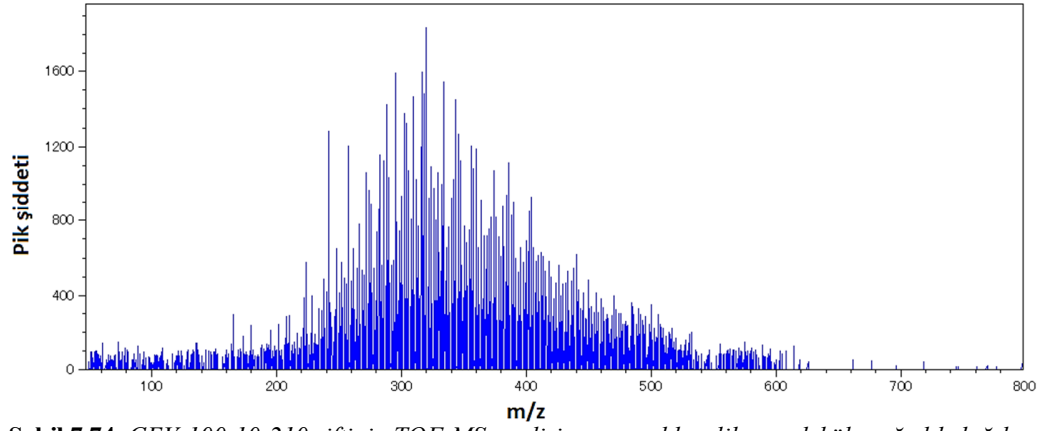
Molekül ağırlık histogramları dikkatlice incelendiğinde, PFO katılarak sentezlenen zifterin daha dar bir moleküler ağırlık dağılımına sahip olduğu gözlenmiştir. Daha dar moleküler ağırlığına sahip ziftler ve tek modlu moleküler ağırlığına sahip ziftler ise daha homojen ve daha az faz ayırımı gözlenen ziftlerdir. Tüm ziftlerin TOF-MS analizi sonucunda hesaplanan ortalama molekül ağırlıkları da Şekil 7.80’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



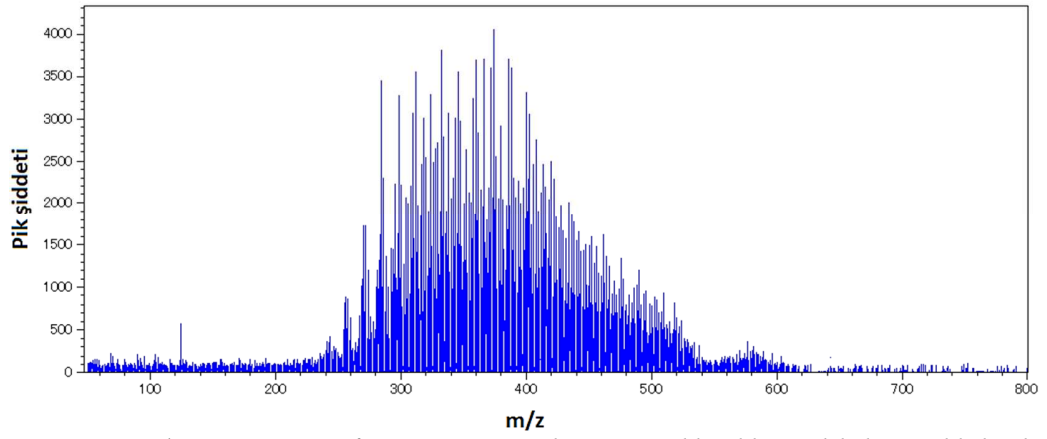
Şekil 7.72. CEV+PFO-50-10- 210 ziftinin TOF-MS analizi sonucu elde edilen moleküler ağırlık dağılımı



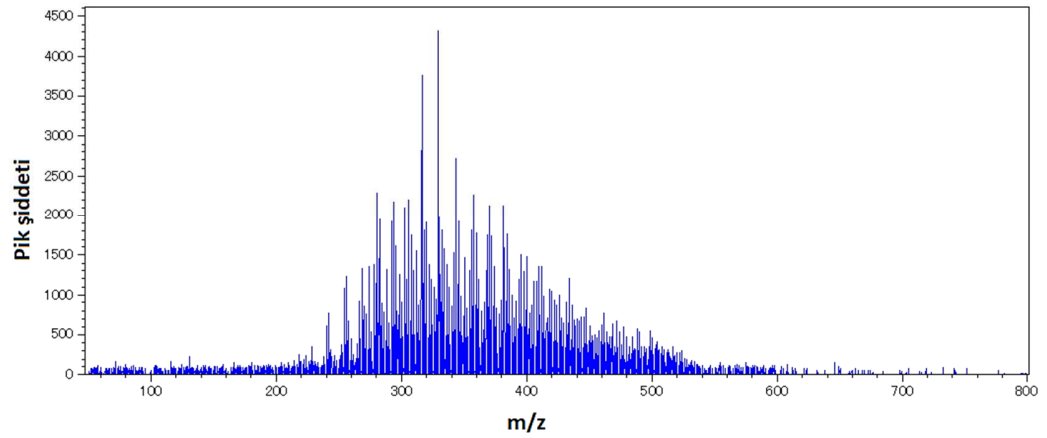
Şekil 7.73. CEV/PS+PFO-50-10- 210 ziftinin TOF-MS analizi sonucu elde edilen moleküler ağırlık dağılımı



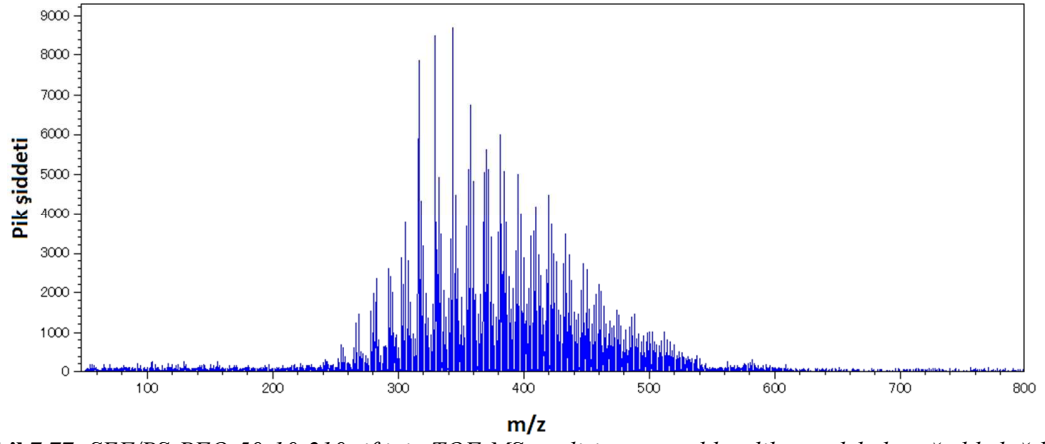
Şekil 7.74. CEV-100-10-210 ziftinin TOF-MS analizi sonucu elde edilen moleküler ağırlık dağılımı



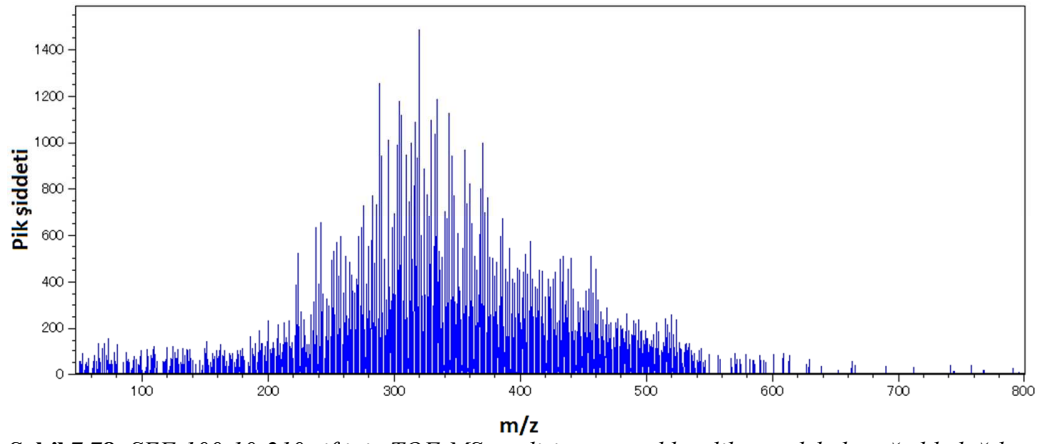
Şekil 7.75. CEV/PS-100-10-210 ziftinin TOF-MS analizi sonucu elde edilen moleküler ağırlık dağılımı



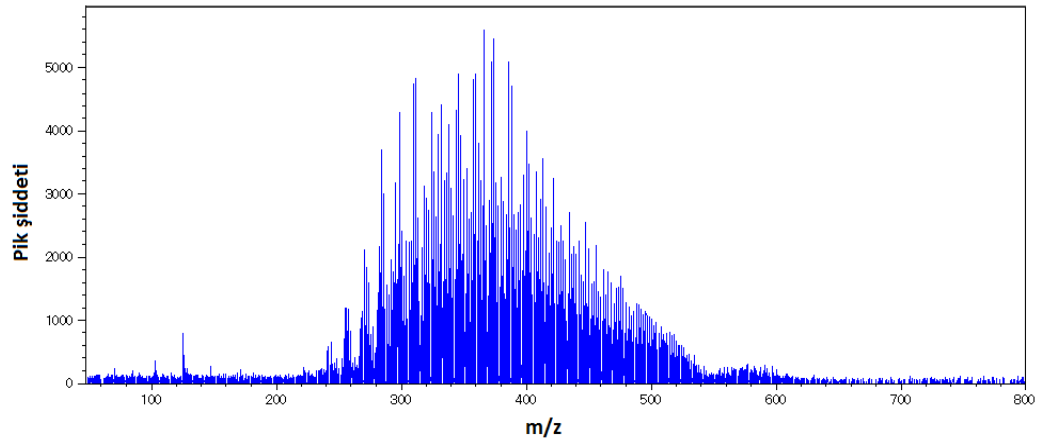
Şekil 7.76. ŞEF-PFO-50-10-210 ziftinin TOF-MS analizi sonucu elde edilen moleküler ağırlık dağılımı



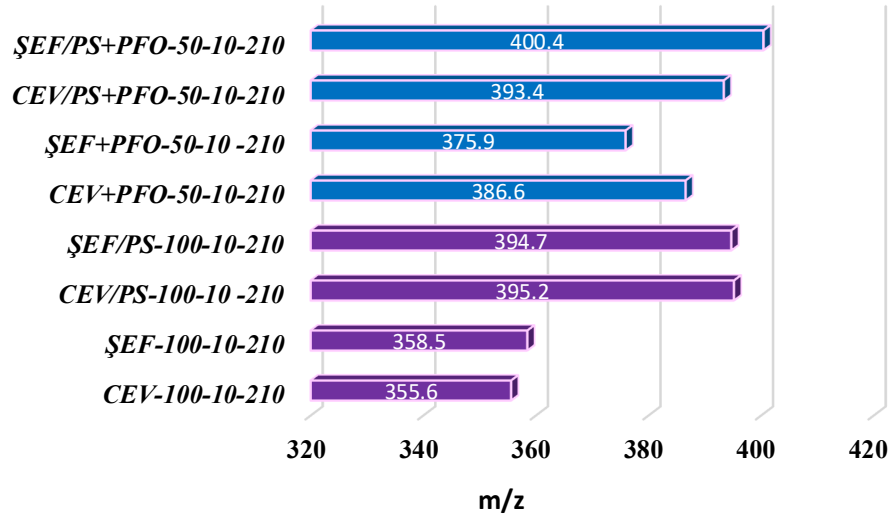
Şekil 7.77. ŞEF/PS-PFO-50-10-210 ziftinin TOF-MS analizi sonucu elde edilen moleküler ağırlık dağılımı



Şekil 7.78. ŞEF-100-10-210 ziftinin TOF-MS analizi sonucu elde edilen moleküler ağırlık dağılımı



Şekil 7.79. ŞEF/PS-100-10-210 ziftinin TOF-MS analizi sonucu elde edilen moleküler ağırlık dağılımı



Şekil 7.80. Ziftlerin TOF-MS analizi sonucunda hesaplanan ortalama moleküler ağırlıkları

7.7.3. Elementel analiz sonuçları

Farklı oligomerizasyon koşullarında üretilen ziftlerin elementel karbon, hidrojen ve azot miktarları, elementel analiz cihazı ile belirlenmiş ve aradaki farktan oksijen miktarı hesaplanmıştır. Ziftlerin elementel bileşimi ve H/C ile O/C oranları Tablo 7.34’de verilmiştir.

Analiz sonuçları dikkatlice incelendiğinde PFO katılmaksın üretilen ziftlerin karbon oranlarının, PFO ile üretilenlere göre azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca biyokütle pirolizi ve biyokütle/PS birlikte pirolizi ile üretilen ziftlerde % 7.34 ile %18.89 arasında değişen yüksek oksijen miktarları dikkat çekmektedir. Bu nedenle PFO katılmaksızın üretilen ziftler en yüksek O/C oranına sahiptir.

PS ile biyokütlenin birlikte pirolizi sonucunda üretilen katranlar kullanılarak sentezlenen ziftler ile, aynı koşullarda sadece biyokütlenin pirolizi ile üretilen katranların kullanılarak sentezlenen ziftler karşılaştırıldığında ise PS varlığının ziftlerin elementel karbon oranını arttırdığı belirlenmiştir.

Tablo 7.34. Farklı oligomerizasyon koşulları kullanılarak üretilen ziftlerin elementel bileşimi

Zift	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	H/C	O/C
<i>CEV+PFO-50-10</i>	85.55	6.84	0.22	7.39	0.953	0.065
<i>ŞEF+PFO-50-10</i>	85.32	6.63	0.23	7.82	0.926	0.069
<i>CEV/PS+PFO-50-10</i>	91.23	7.13	0.31	1.33	0.931	0.011
<i>ŞEV/PS+PFO-50-10</i>	88.76	6.92	0.37	3.96	0.928	0.033
<i>CEV+PFO-50-5</i>	86.54	7.01	0.32	6.13	0.965	0.053
<i>ŞEF+PFO-50-5</i>	85.54	6.69	0.26	7.51	0.932	0.066
<i>CEV/PS+PFO-50-5</i>	88.64	7.20	0.42	3.74	0.968	0.032
<i>ŞEF/PS+PFO-50-5</i>	88.24	7.08	0.33	4.35	0.956	0.037
<i>CEV+PFO-30-10</i>	88.90	7.15	0.20	3.75	0.958	0.032
<i>ŞEF+PFO-30-10</i>	88.33	7.03	0.16	4.48	0.948	0.038
<i>CEV/PS+PFO-30-10</i>	91.78	7.25	0.22	0.75	0.941	0.006
<i>ŞEF/PS+PFO-30-10</i>	90.92	7.22	0.21	1.65	0.946	0.014
<i>CEV+PFO-70-10</i>	83.31	6.65	0.26	9.78	0.951	0.088
<i>ŞEF+PFO-70-10</i>	82.45	6.42	0.53	10.60	0.928	0.096
<i>CEV/PS+PFO-70-10</i>	89.52	6.99	0.60	2.89	0.931	0.024
<i>ŞEF/PS+PFO-70-10</i>	87.34	6.85	0.49	5.32	0.934	0.046
<i>CEV+PFO-50-20</i>	86.32	6.43	0.24	7.01	0.888	0.061
<i>ŞEF+PFO-50-20</i>	85.72	6.33	0.23	7.72	0.880	0.068
<i>CEV/PS+PFO-50-20</i>	90.21	6.79	0.37	2.63	0.897	0.022
<i>ŞEV/PS+PFO-50-20</i>	89.26	6.81	0.33	3.60	0.909	0.030
<i>CEV-100-10</i>	76.96	5.89	0.40	16.75	0.912	0.163
<i>ŞEF-100-10</i>	75.37	5.71	0.42	18.50	0.903	0.184
<i>CEV/PS-100</i>	81.48	6.49	1.03	11.00	0.949	0.101
<i>ŞEF/PS-100</i>	80.98	5.94	0.73	12.35	0.874	0.114

Farklı hammaddeler kullanılarak elde edilen aynı yumuşama noktasına sahip ziftlerin elementel analiz sonuçları ise Tablo 7.35’de özetlenmiştir. Tablo 7.34’dekine benzer bir şekilde PFO katkısı ve PS ile birlikte piroliz katranı kullanılması durumunda ziftlerde bulunan elementel karbon miktarında artış gözlemlenmiştir.

Tablo 7.35. Farklı katranlar ile üretilen aynı yumuşama noktasına (210 °C) sahip ziftlerin elementel analiz sonuçları

Zift	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	H/C	O/C
<i>CEV+PFO-50-10-210</i>	85.79	6.88	0.29	7.04	0.956	0.062
<i>ŞEF+PFO-50-10-210</i>	85.79	6.64	0.31	7.26	0.922	0.064
<i>CEV/PS+PFO-50-10-210</i>	89.92	6.82	0.36	2.90	0.904	0.024
<i>ŞEV/PS+PFO-50-10-210</i>	88.70	7.07	0.40	3.83	0.950	0.032
<i>CEV-100-10-210</i>	75.17	5.61	0.33	18.89	0.889	0.189
<i>ŞEF-100-10-210</i>	75.97	5.65	0.46	17.92	0.886	0.177
<i>CEV/PS-100-10-210</i>	85.21	6.43	1.02	7.34	0.899	0.065
<i>ŞEF/PS-100-10-210</i>	83.84	6.34	0.71	9.11	0.901	0.082

7.8. Karbon Fiber Üretim Sonuçları

Zift esaslı karbon fiber üretimi zift sentezi, fiber çekme, stabilizasyon ve karbonizasyon aşamalarından oluşmaktadır. Bir önceki bölümde sonuçları sunulan ziftlerin bu bölümde fiber çekme, stabilizasyon ve karbonizasyon sonuçları alt başlıklar halinde sunulacaktır.

7.8.1. Eriyik çekme sonuçları

Farklı katranlar, brom oranı ve PFO ile karışım oranı kullanılarak, aynı vakum basıncı, sıcaklığı ve işlem süresinde (10 hPa, 300 °C, 30 dk) üretilen izotropik ziftlerin fiber çekilebilme yetenekleri Tablo 7.36’da verilmiştir.

Tablo 7.36. Farklı koşullarda sentezlenen ziftlerin fiber çekilebilme yeteneği

Zift	Yumuşama noktası (°C)	Fiber çekilebilme kabiliyeti	Fiber kırılma sayısı			
			400 rpm	600 rpm	800 rpm	1000 rpm
CEV+PFO-50-10	225	✓	1	3	3	8
ŞEF+PFO-50-10	255	X	-	-	-	-
CEV/PS+PFO-50-10	206	✓	0	0	0	0
ŞEV/PS+PFO-50-10	210	✓	0	0	2	3
CEV+PFO-50-5	220	✓	0	2	4	6
ŞEF+PFO-50-5	238	✓	0	2	5	7
CEV/PS+PFO-50-5	193	✓	0	0	0	0
ŞEF/PS+PFO-50-5	200	✓	0	0	1	2
CEV+PFO-30-10	220	✓	0	2	5	8
ŞEF+PFO-30-10	230	✓	0	2	6	8
CEV/PS+PFO-30-10	195	✓	0	0	0	0
ŞEF/PS+PFO-30-10	192	✓	0	0	1	2
CEV+PFO-70-10	255	X	-	-	-	-
ŞEF+PFO-70-10	>300	X	-	-	-	-
CEV/PS+PFO-70-10	225	✓	0	0	1	2
ŞEF/PS+PFO-70-10	245	X	-	-	-	-
CEV+PFO-50-20	255	X	-	-	-	-
ŞEF+PFO-50-20	>300	X	-	-	-	-
CEV/PS+PFO-50-20	210	✓	0	0	0	0
ŞEV/PS+PFO-50-20	215	✓	0	3	7	>10
CEV-100-10	>300	X	-	-	-	-
ŞEF-100-10	>300	X	-	-	-	-
CEV/PS-100	>300	X	-	-	-	-
ŞEF/PS-100	>300	X	-	-	-	-

Yüksek fiber sarma hızlarında bile fiberlerin kırılma sayısının az olması, üretilen ziflerin karbon fiber üretiminde uygulanabilirliğini gösteren bir parametredir. Buna göre PS ile biyokütlenin birlikte pirolizi sonucu üretilen ziflerin, yumuşama noktasındaki azalma sonucunda eriyik çekme esnasında kopmaların azaldığı söylenebilir. Ayrıca yumuşama noktasının arttırılmasının karbon fiberlerin mekanik özelliklerini olumlu yönde etkilediği bilinmesine rağmen, biyokütle esaslı ziftlerin yumuşama noktasının belli bir noktadan sonra daha da arttırılmasının fiber çekilebilme yeteneğini azattığı saptanmıştır. Başka bir deyişle, oligomerizasyon aşamasında düşük brom oranlarının kullanılması ve karışımındaki PFO'nun arttırılması, fiber çekme işleminde kırılma sayısını azaltmaktadır. Fiber çekilebilme yeteneği olmayan ziftlerde ise, ısıtma işlemi esnasında katı parçacıkların oluşarak spinerin tıkanması ve ziftlerin bozunarak kabarcık oluşturması gözlenerek, bu ziftlerin karbon fiber üretiminde kullanılamayacağı belirlenmiştir.

Fiberlerin kopma sayıları göz önünde bulundurulduğunda ise çekme esnasında en az kopmanın ziftlerin yumuşama noktalarının 210 °C'nin altında olduğu durumlarda olduğu gözlemlenmiştir. Bu amaçla, dört farklı kaynaktan PFO ile %50 karışım oranı ve %10 brom oranı kullanarak üretilen ara ziftlerin yumuşama noktası 210 °C olacak şekilde ayarlanmış ve bu ziftler karbon fiber üretiminde kullanılmıştır. Aynı yumuşama noktasına sahip ziftlerin fiber çekilebilme yetenekleri Tablo 7.37'de verilmiştir.

Aynı yumuşama noktasına sahip ziftlerin eriyik çekme esnasında davranışları değerlendirildiğinde, işlem esnasında ziftlerin bozunması, kabarcık oluşumu veya katı parçacık oluşumu olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca en iyi fiber çekilebilme yeteneğinin polistiren ile biyokütlenin birlikte pirolizi ile üretilen ziftler kullanılarak elde edilebileceği saptanmıştır. Sunulan çalışmanın devamında ise bu dört farklı ziftin stabilizasyonu ve karbonizasyonu gerçekleştirilmiş ve böylece üretilen karbon fiberlerin özellikleri yumuşama noktasından bağımsız olarak karşılaştırılmıştır.

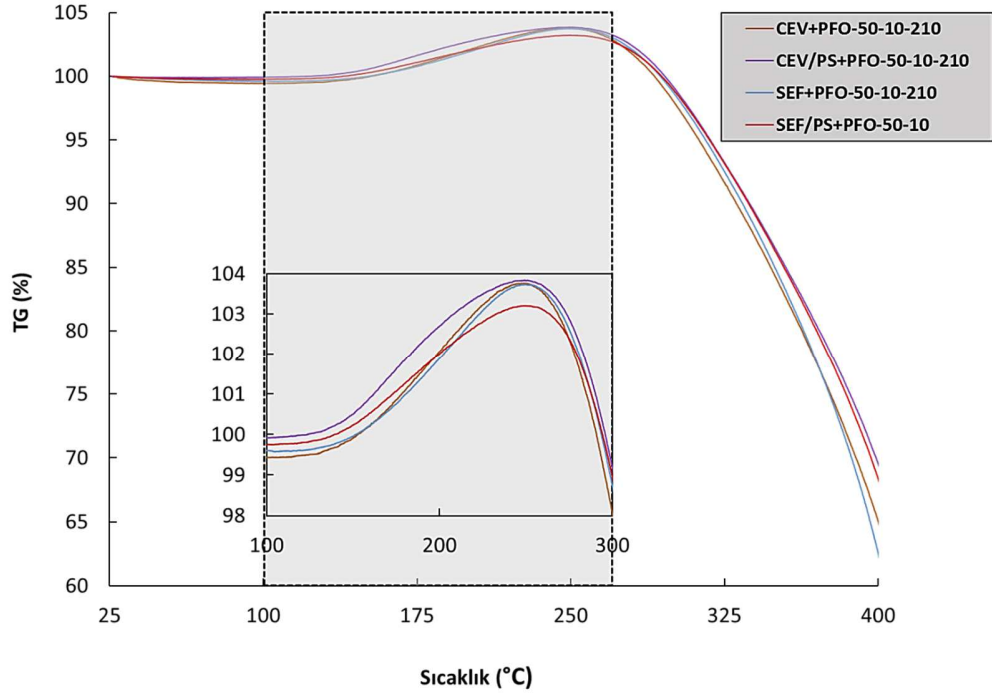
Tablo 7.37. Karbon fiber üretiminde kullanılan ziftlerin fiber çekilebilme yeteneği

Zift	Fiber çekilebilme yeteneği	Fiber kırılma sayısı			
		400 rpm	600 rpm	800 rpm	1000 rpm
CEV+PFO-50-10-210	✓	0	1	4	7
ŞEF+PFO-50-10-210	✓	0	3	5	8
CEV/PS+PFO-50-10-210	✓	0	0	2	5
ŞEV/PS+PFO-50-10-210	✓	0	0	2	3

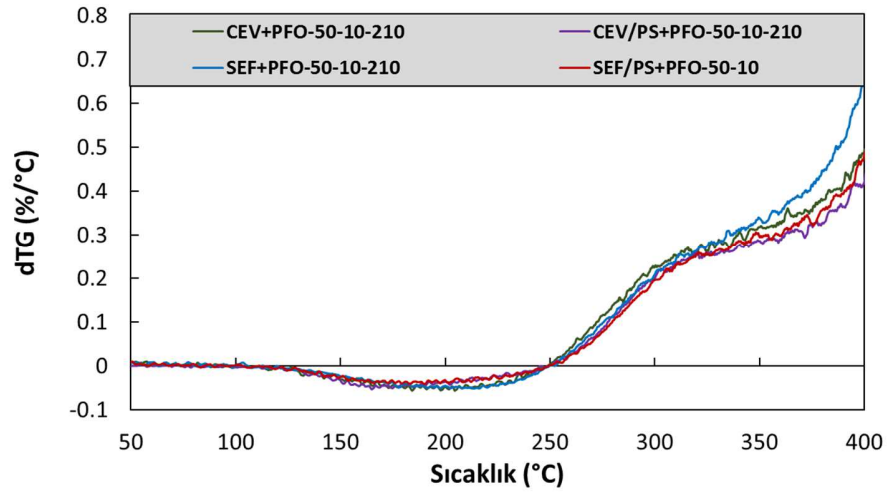
7.8.2. Stabilizasyon ve karbonizasyon sonuçları

Stabilizasyon öncesinde oksidatif davranışlarını gözlemleyebilmek amacıyla çekilen fiberlerin TGA analizi yapılmış ve sonuçlar Şekil 7.81-7.83’de verilmiştir. Termogramlar incelendiğinde fiberlerin yapısının yaklaşık 110 °C’ye kadar değişmediği görülmektedir. Yaklaşık olarak 120 °C’de başlayan kütle artışı 200 °C’de dolaylarında maksimum hıza ulaşmaktadır. dTG ve dTA eğrilerinin pik noktaları, incelenen her dört zift için de yaklaşık aynı sıcaklık aralığına gelmesine rağmen, fiberlerin kütle artışlarının farklılık gösterdiği belirlenmiştir. Bu sonuç, fiberlerin içine oksijen difüzyon hızlarının ve ziftlerin oksidatif reaktivitesinin farklı olduğunu göstermektedir.

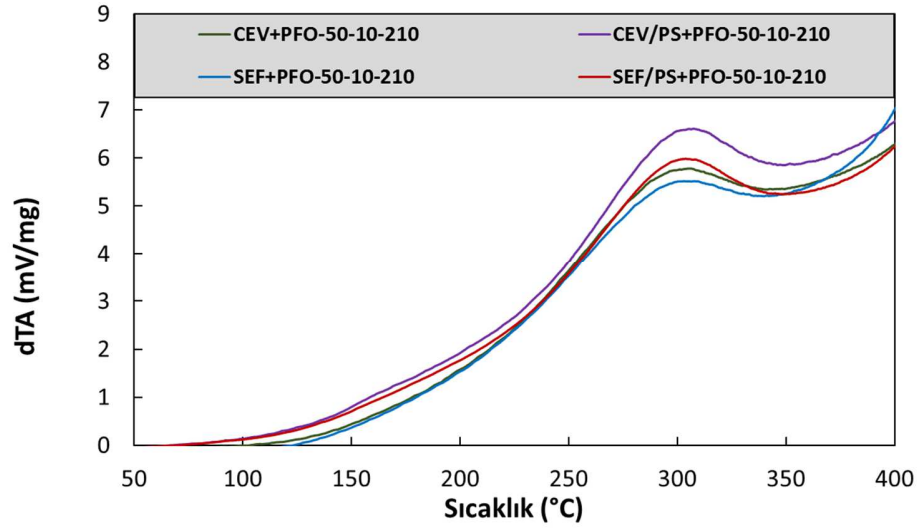
Fiberlerin yaklaşık 250 °C’nin üzerindeki sıcaklıklara ısıtılması sonucunda ise hızlı bir şekilde kütle kaybı gözlenmektedir. Bu amaçla fiberlerin stabilizasyonun 270 °C sıcaklıkta yapılması uygun bulunmuştur.



Şekil 7.81. Fiberlerin oksidatif ortamda elde edilen TG eğrileri



Şekil 7.82. Fiberlerin oksidatif ortamda elde edilen dTG eğrileri



Şekil 7.83. Fiberlerin oksidatif ortamda elde edilen dTA eğrileri

Fiberlerin yığın halde tüp fırında stabilizasyonu sonucunda elde edilen ortalama kütle artışı değerleri ise Tablo 7.38’de verilmiştir. Tabloda sunulan kütle artış değerleri, dört farklı sarma hızında elde edilen fiberlerin stabilizasyondaki kütle artışı miktarlarının ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Stabilizasyon süresinin 30 dakikadan 60 dakikaya çıkarılması durumunda ise fiberlere kütle transferi artmış ve yapıya daha fazla oksijen girmiştir. Karbonizasyon için ise 60 dakika süreyle stabilizasyonu yapılmış fiberler seçilerek, çalışmanın devamı sürdürülmüştür.

Tablo 7.38. Stabilizasyon esnasında fiberlerin ortalama kütle artışı (%)

Stabilizasyon süresi (dk)		30	60
Zift	CEV+PFO-50-10-210	3.43	3.68
	SEF+PFO-50-10-210	3.53	3.93
	CEV/PS+PFO-50-10-210	4.58	4.75
	SEF/PS+PFO-50-10-210	3.38	3.88

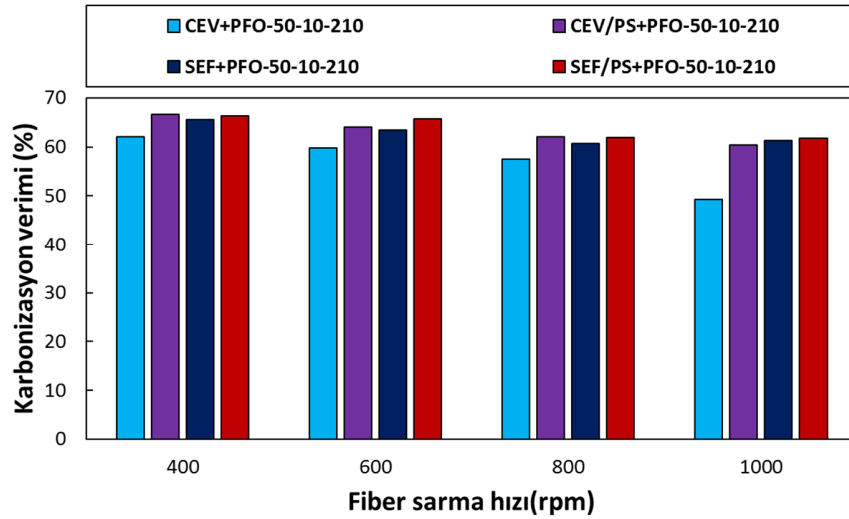
Stabilizasyonu yapılan fiberlerin elementel oksijen içeriğindeki değişimi saptamak amacıyla yapılan elementel analiz sonuçları Tablo 7.39’da verilmiştir. Sonuçlar, kütlece oksijen değişiminin %18.56 ile % 20.81 arasında olduğunu göstermektedir. Ayrıca, polistiren

ile birlikte pirolizin, stabilizasyon esnasında fiberlere oksijen katılma miktarını arttırdığı belirlenmiştir.

Tablo 7.39. Stabilizasyon esnasında fiberlerin elementel bileşimindeki değişim

	Stabilizasyon öncesi (%)				Stabilizasyon sonrası (%)				ΔO (%)
	C	H	N	O	C	H	N	O	
CEV+PFO-50-10-210	87.55	4.38	1.02	7.05	72.37	1.01	1.01	25.61	18.56
ŞEF+PFO-50-10-210	86.96	5.83	0.49	6.72	70.58	1.26	1.19	26.97	20.25
CEV/PS+PFO-50-10-210	90.40	2.58	1.42	5.60	70.88	1.28	1.95	25.89	20.29
ŞEF/PS+PFO-50-10-210	89.33	5.79	0.87	4.01	73.31	0.72	1.15	28.82	20.81

Fiberlerin stabilizasyonunun ardından 950 °C’de gerçekleştirilen karbonizasyon aşaması ile karbon fiber üretim aşamaları tamamlanmıştır. Sentezlenen dört farklı ziftin karbonizasyon veriminin, fiber sarma hızına bağlı olarak değişimini gösteren grafik Şekil 7.84’de verilmiştir. Sonuçlar fiber sarma hızı arttıkça karbonizasyon veriminin azaldığını göstermektedir.



Şekil 7.84. Üretilen karbon fiberlerin karbonizasyon verimleri

7.9. Karbon Fiberlerin Karakterizasyonu

Farklı piroliz sıvı ürünleri kullanılarak aynı yumuşama noktasına sahip ziftlerin aynı koşullarda stabilizasyonu ve karbonizasyonunun yapılmasının sonucunda elde edilen karbon fiberler, elementel analiz, SEM-EDX analizi, XRD analizi ile karakterize edilmiştir. Ayrıca çekme testi sonucunda üretilen fiberlerin çekme dayanımı ve elastik modülü (Young modülü) değerleri tespit edilmiştir. Karbon fiberlerin karakterizasyon sonuçları uygulanan analiz şekline göre alt başlıklar halinde verilmiş ve sonuçlar birbiriyle karşılaştırılmıştır.

7.9.1. Karbon fiberlerin elementel analiz sonuçları

Fiber çekme, stabilizasyon ve karbonizasyon sonucunda üretilen fiberlerin, elementel karbon miktarındaki değişimi gözlemleyebilmek amacıyla fiberlere elementel analiz uygulanmış olup, sonuçlar Tablo 7.40'da verilmiştir.

Analiz sonuçları en yüksek elementel karbon oranına şeftali çekirdeğinin pirolizi ile üretilen katranın, PFO ile birlikte kullanılması durumunda ulaşıldığını göstermektedir. Üretilen tüm fiberlerin elementel karbon oranı %89'dan yüksek olarak elde edilmiştir. Polistiren ile birlikte piroliz sonucu elde edilen katranların kullanılmasıyla fiberlerin karbon içeriğinin düştüğü belirlenmiştir.

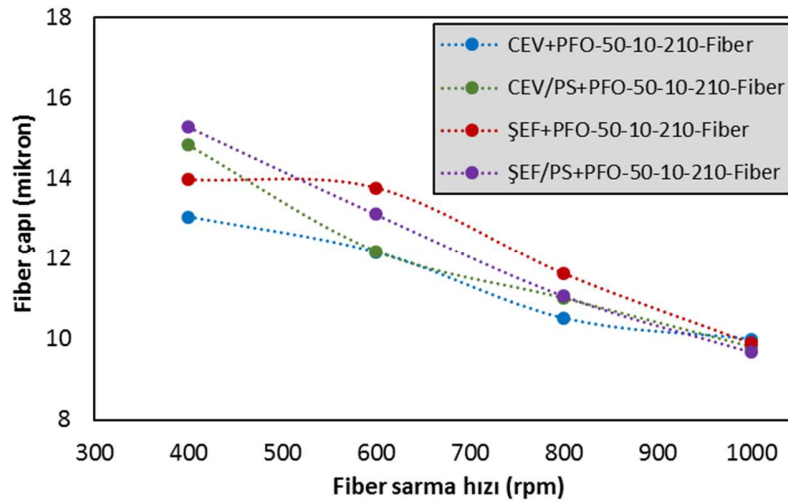
Fiberlerin H/C oranı karşılaştırıldığında ise, en düşük orana ceviz kabuğunun pirolizi ile üretilen katranın kullanılması durumunda ulaşılabileceği görülmektedir. Aynı zamanda polistiren ile birlikte piroliz sonucu üretilen katranların karbon fiber üretiminde kullanılması durumunda H/C oranının arttığı belirlenmiştir.

Tablo 7.40. Karbon fiberlerin elementel bileşimi

	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	H/C	O/C
CEV+PFO-50-10-210	91.21	0.13	0.75	7.91	0.017	0.065
ŞEF+PFO-50-10-210	92.29	0.23	0.83	6.65	0.030	0.054
CEV/PS+PFO-50-10-210	91.24	0.44	1.24	7.08	0.057	0.058
ŞEF/PS+PFO-50-10-210	89.74	0.58	0.89	8.86	0.077	0.074

7.9.2. Karbon fiberlerin mekanik özellikleri

Karbon fiberlerin mekanik özellikleri, çekme dayanımı ve elastik modülü hesaplanmadan önce, her grup fiberden alınan örneklerin fiber çapları lazer dedektör ile belirlenmiş ve fiber sarma hızının fiber çapına etkisi incelenmiştir. Üretilen fiberlerin ortalama çapının, fiber sarma hızı ile değişimi Şekil 7.85’de verilmiştir. Sonuçlar, fiber sarma hızı arttıkça fiberlerin çaplarının azaldığını göstermektedir. Ayrıca 20 μm çapındaki spinerden eriyik çekme esnasında elde edilen fiberlerin çaplarının karbonizasyon sonucunda küçüldüğü de belirlenmiştir. 10 μm çapında veya daha küçük fiberlerin üretilmesi için 800 rpm’den daha yüksek fiber sarma hızlarının uygulanması gerekmektedir.



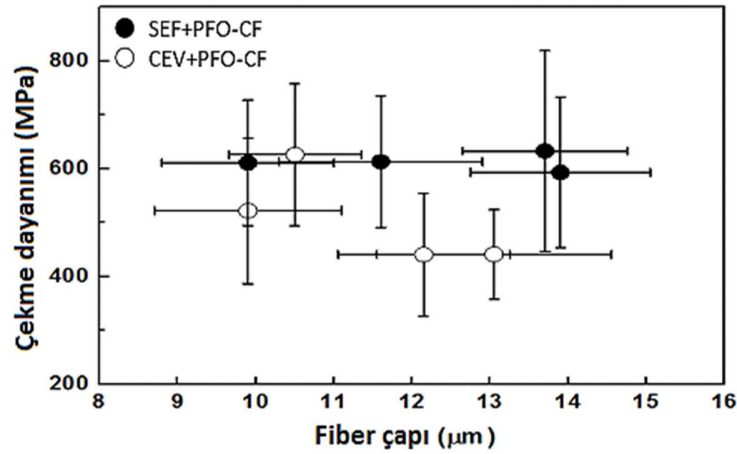
Şekil 7.85. Fiber sarma hızının ortalama fiber çapına etkisi

Üretilen karbon fiberlerin çaplarının belirlenmesinin ardından çekme dayanımı testleri uygulanmış ve hesaplanan değerler Şekil 7.86 ve Şekil 7.87’de verilmiştir. Şeftali çekirdeği ile PFO karışımı kullanılarak üretilen karbon fiberin en yüksek ortalama çekme dayanımı 635 Mpa olarak hesaplanırken, ceviz kabuğundan elde edilen katran ile üretilen karbon fiberin dayanımı 624 Mpa olarak bulunmuştur. Genellikle ideal fiberler için fiber çapındaki azalmanın çekme dayanımında artmaya neden olduğu bilinmektedir. Fakat fiber çapının azalması ile fiber yüzeyinde oluşan kusurların artması nedeniyle fiberlerin çekme dayanımlarının azaldığı durumlar da olabilmektedir.

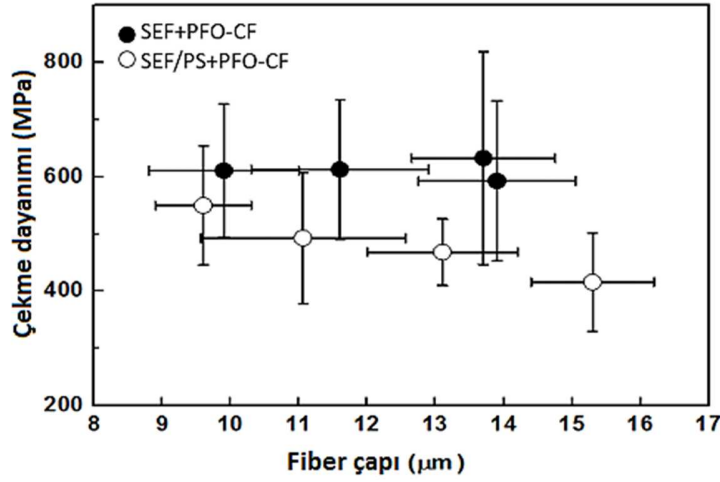
İki farklı biyokütle katranından, aynı yumuşama noktasına sahip ziftler kullanılarak üretilen karbon fiberlerin mekanik özellikleri karşılaştırıldığında ise şeftali çekirdeği pirolizi sonucunda elde edilen katran ile üretilen fiberlerin daha yüksek mekanik dayanıma sahip olduğu belirlenmiştir. Bu fiberlerin en yüksek elastik modülünün 67 Gpa'a ulaştığı tespit edilmiştir. Ceviz kabuğundan üretilen karbon fiberlerde ise en yüksek elastik modülü değeri 48 Gpa olarak bulunmuştur.

Katran üretimi sırasında PS katkısının son karbon fiber özelliklerine etkisi incelendiğinde fiberlerin çekme dayanımının önemli miktarda azaldığı saptanmıştır. Ceviz kabuğu/PS birlikte pirolizi sonucu üretilen katran kullanılarak üretilen fiberlerin çekme dayanımı 150 Mpa'nın altında olarak bulunmuş ve karbon fiber üretimi için kullanılamayacağı belirlenmiştir. Şeftali çekirdeği/PS birlikte pirolizi sonucunda üretilen katran kullanılarak elde edilen en yüksek elastik modülünün ise 54 Gpa olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, çok yüksek mekanik dayanım gerektirmeyen karbon fiber uygulamaları için biyokütle pirolizi ile üretilen katranlara, PFO katılarak fiber çekilebilme özelliği kazandırılması ve genel amaçlı karbon fiber üretilmesi hammadde sürekliliği ve maliyet düşürme açısından avantajlıdır. Ayrıca her bir fiber için stabilizasyon ve karbonizasyon süreçlerinin de optimizasyonunu ile üretilebilecek karbon fiberlerin çekme dayanımının daha da artırılması mümkün olabilecektir.



Şekil 7.86. Farklı biyokütlele katranları ile PFO kullanılarak üretilen fiberlerin çekme dayanımı değerleri



Şekil 7.87. Biyokütle ve biyokütle/PS piroliz sıvı ürünü ile PFO kullanılarak üretilen fiberlerin çekme dayanımı değerleri

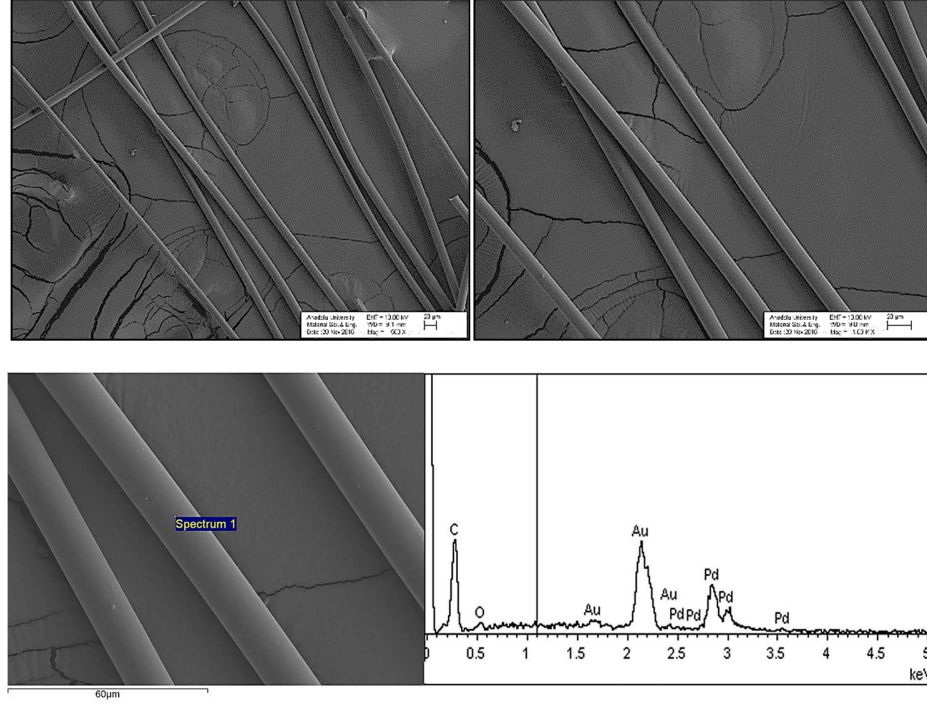
7.9.3. Karbon fiberlerin SEM-EDX analizi

Farklı katranlar kullanılarak aynı yumuşama noktasına sahip ziftlerden üretilen fiberlerin stabilizasyon ve karbonizasyon sonrasındaki morfolojilerini ve kimyasal bileşimini incelemek amacıyla SEM-EDX analizi yapılmış ve sonuçlar Görsel 7.11-7.18’de verilmiştir. SEM görüntülerinde fiberlerin stabilizasyonunun başarılı bir şekilde yapılarak termoset yapıya dönüştüğü ve gerçekleştirilen ikinci ısıl işlem (karbonizasyon) sonrasında fiber yapısının bozulmadığı gözlemlenmiştir.

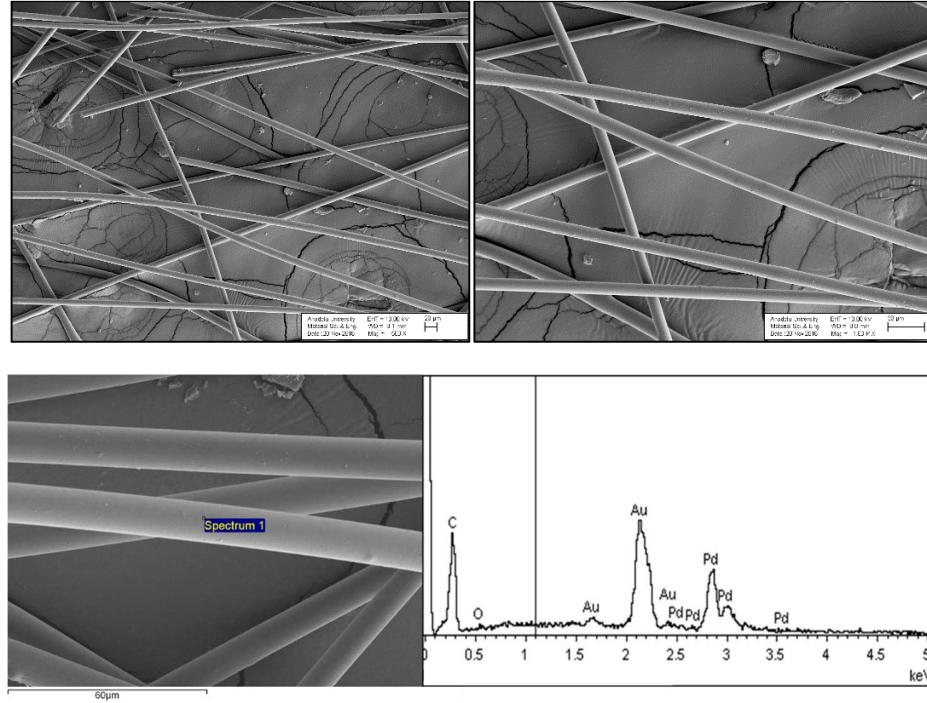
SEM görüntüleri PS ile birlikte piroliz sonucu üretilen fiberlerde karbonizasyon sonrasında incelendiğinde kümelenme, yapışma ve faz ayrımı eğilimi olduğu tespit edilmiştir. PS ile piroliz sonucu üretilen katranlar kullanılarak üretilen fiberlerin karbonizasyon sırasında kümelenmesi sonucu mekanik özelliklerinin kötüleşmiştir. Özellikle, ceviz kabuğu/PS birlikte piroliz katranı kullanılarak elde edilen karbon fiberlerde, karbonizasyon sonrasında yapıdaki kırılmalar ve faz ayrımı daha belirgin olarak gözlemlenmektedir. Bu nedenle, PS katılmaksızın üretilen biyokütle piroliz sıvı ürününün karbon fiber üretiminde kullanımı mekanik özellikler bakımından daha uygundur.

Stabilizasyon sonrasında gerçekleştirilen karbonizasyon işlemi ile fiber çaplarında azalma meydana gelmesine ve yer yer yüzey kusurları oluşmasına rağmen üretilen dört farklı fiberin şekilleri korunmuştur. SEM görüntülerinin yanısıra yapılan EDX analizi ile fiber yüzeylerinden alınan örnek kesitte noktasal kimyasal analiz gerçekleştirilmiştir.

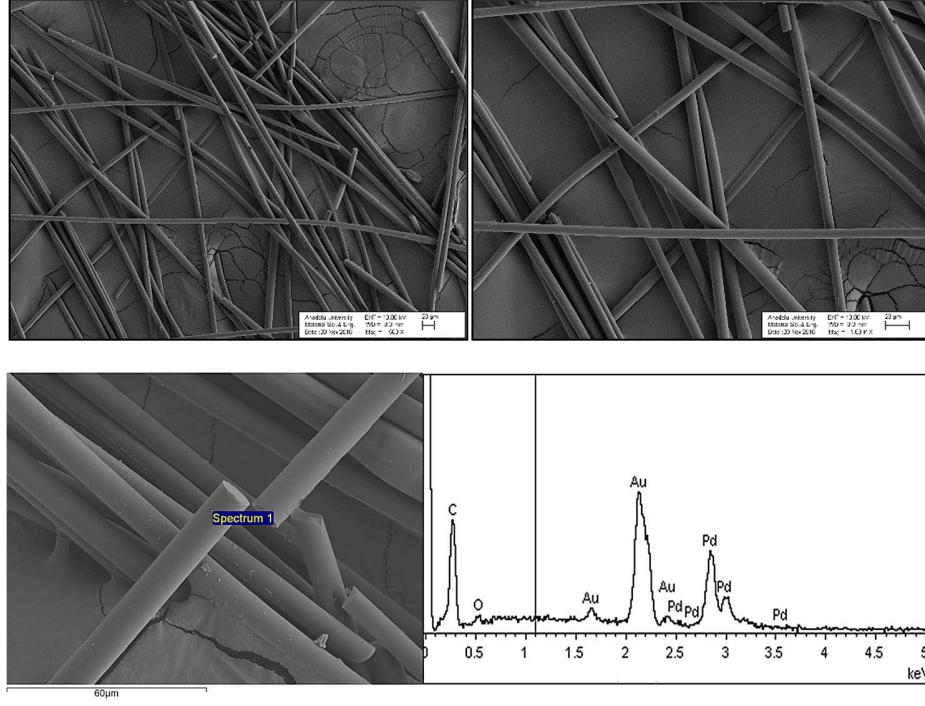
Stabilizasyonu ve karbonizasyonu yapılmış fiberlerin EDX spektrumunda gözlemlenen altın ve palladyum pikleri analiz öncesinde çözünürlüğü arttırmak için yapılan kaplamadan kaynaklanmakta olup, fiberlerin elementel bileşiminin neredeyse tamamının karbondan oluştuğu anlaşılmaktadır. Stabilizasyonu gerçekleştirilmiş fakat karbonizasyonu yapılmamış fiberlerde ise oksijen difüzyonu ve oksidatif tepkimelerden dolayı ağırlıkça % 9.09 ile % 18.16 arasında elementel oksijen saptanmıştır.



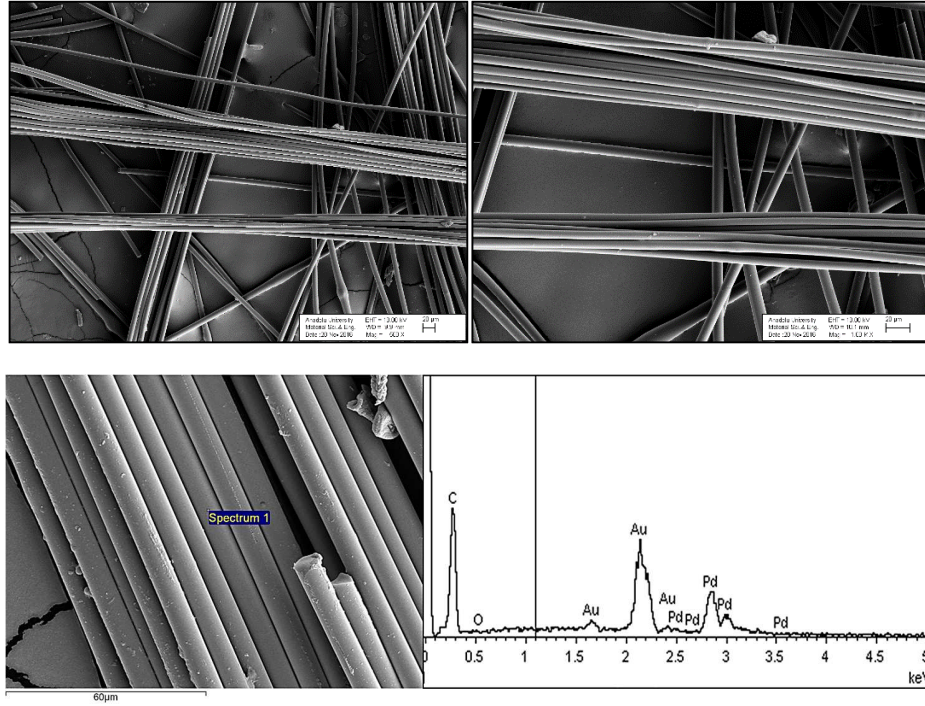
Görsel 7.11. *CEV+PFO-50-10-210* zifti kullanılarak üretilen ve stabilizasyonu yapılmış fiberin SEM-EDX analizi



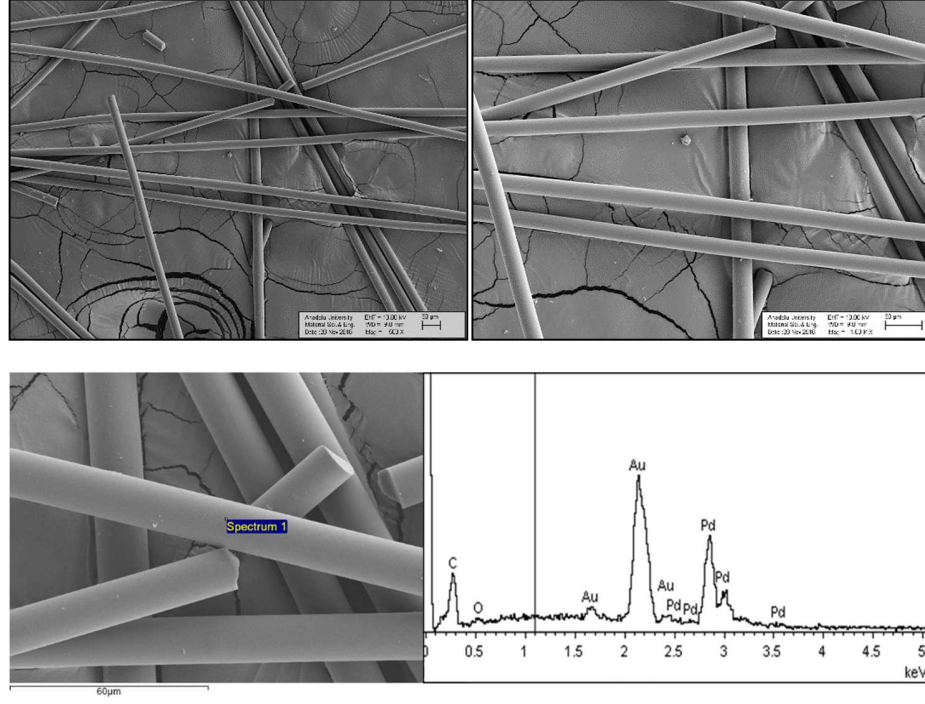
Görsel 7.12. *CEV+PFO-50-10-210* zifti kullanılarak üretilen ve karbonizasyonu yapılmış karbon fiberin SEM-EDX analizi



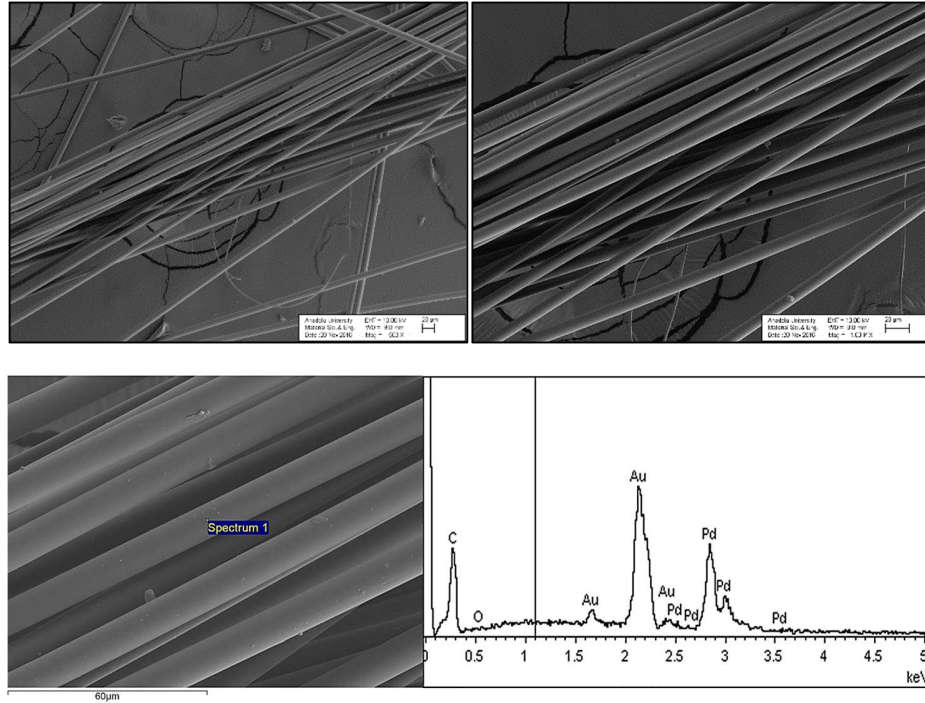
Görsel 7.13. *CEV/PS+PFO-50-10-210* zifti kullanılarak üretilen ve stabilizasyonu yapılmış fiberin SEM-EDX analizi



Görsel 7.14. *CEV/PS+PFO-50-10-210* zifti kullanılarak üretilen ve karbonizasyonu yapılmış karbon fiberin SEM-EDX analizi



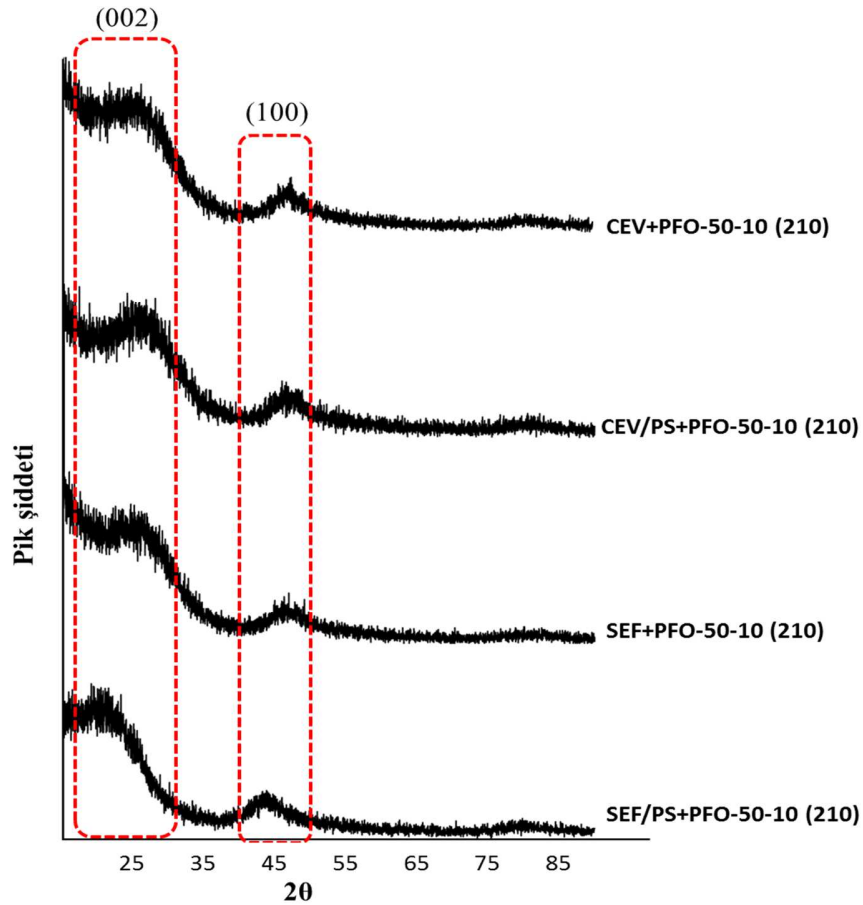
Görsel 7.17. *ŞEF/PS+PFO-50-10-210* zifti kullanılarak üretilen ve stabilizasyonu yapılmış fiberin SEM-EDX analizi



Görsel 7.18. *ŞEF/PS+PFO-50-10-210* zifti kullanılarak üretilen ve karbonizasyonu yapılmış karbon fiberin SEM-EDX analizi

7.9.4. XRD analizi sonuçları

Üretilen karbon fiberlerin kristalografik yapısı hakkında bilgi edinmek amacıyla XRD analizi yapılmış ve analiz sonuçları Şekil 88’de verilmiştir. Kırınım desenleri incelendiğinde, karbon fiberlerin amorf bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Şekilde 23° ve 43° 2θ değerlerinde gözlemlenen pikler, düzensiz olarak yığılmış grafitik tabakaların (002) ve (100) pikleri olup, grafitik olmayan karbonlu malzemeler veya oldukça düzensiz grafitik karbon esaslı malzemelerde gözlemlenen karakteristik piklerdir. Üretilen ziftlerin izotropik yapıda olmasından dolayı grafitize edilememesi nedeni ile kristalin yapı yerine amorf bir yapı elde edilmiştir.



Şekil 7.88. Karbon fiberlerin XRD profilleri

8. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, biyokütle (ceviz kabuğu ve şeftali çekirdeği) ile plastik atıkların (PET, PS ve PVC) piroliz yöntemi ile ikincil ve üçüncül ürünlere dönüşümü incelenmiştir. Bu amaçla çalışma farklı aşamalara ayrılarak, sonuçlar yorumlanmıştır.

Sunulan çalışmanın ilk aşamasında seçilen biyokütlelerin ve polimerlerin ön analizleri yapılarak özellikleri saptanmış, ardından TGA/MS/FT-IR sisteminde pirolizleri ve birlikte pirolizleri gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada elde edilen sonuçlar şu şekilde sıralanabilir:

- TGA cihazında pirolizi gerçekleştirilen tüm biyokütle ve polimer örneklerinin 4 farklı ısıtma hızında yapılan deneylerinde, ısıtma hızı arttıkça hem TG hem de dTG eğrilerinin daha yüksek sıcaklıklara kaydığı görülmüştür. Bunun nedeni yüksek ısıtma hızlarında parçacığın kesit alanı boyunca daha büyük bir ısı gradyanı oluşması ve bu gradyanın da pirolitik bozunma esnasında ısı ve kütle transferine etki etmesidir.
- Biyokütle ve polimerik atıkların yapısal farklılıkları nedeniyle elde edilen bozunma eğrilerinin farklı davranışlar gösterdiği belirlenmiştir.
- TGA sonucunda ceviz kabuğu ve şeftali çekirdeğinin pirolitik bozunmasının benzer şekilde gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu benzerlik biyokütlenin lignoselülozik yapısından kaynaklanmaktadır. Biyokütlelerin TG eğrileri incelendiğinde her iki örnekte de yaklaşık 50 °C ile 150 °C arasında içerdikleri nemin uzaklaşması sonucu yaklaşık % 6 oranında kütle kayıpları olmuştur. Bu aşamadan sonra aktif piroliz bölgesi gözlemlenmiştir
- Ceviz kabuğu ve şeftali çekirdeğinin aktif piroliz bölgeleri dTG eğrileri ile belirlenip, bu aralıkların her iki biyokütle için de selüloz, hemiselüloz ve ligninin ısıl bozunma davranışlarını yansıttığı saptanmıştır. Aktif piroliz bölgesinde biyokütlelerden her ikisi de nem kaybından bağımsız olarak kütlelerinin % 50'den fazlasını kaybetmiştir. Aktif piroliz bölgesinin ardından gözlemlenen pasif piroliz bölgesinde ise kütle kaybı yavaşlayarak, neredeyse sabit bir hal almıştır.

- Pirolitik davranışları incelenen PET ve PS'nin bozunması esnasında dTG eğrilerinde tek bir keskin pik gözlemlenmiştir. Bu nedenle bu iki polimerin pirolizinin tek aşamada gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. PET'in ısı bozunmasının ısıtma hızına göre 360-521 °C sıcaklık aralığında gerçekleştiği belirlenirken, PS'in ısı bozunmasının gerçekleştiği sıcaklık aralığının 368-546 °C olduğu gözlemlenmiştir. PVC'nin, PET ve PS'den farklı olarak aşamalı bir ısı bozunma geçirdiği saptanmıştır. Ayrıca, PVC pirolizinin gerçekleştiği sıcaklık aralığının, PET ve PS'inkine göre daha geniş olduğu (235-578 °C) belirlenmiştir.
- Polimerik atıkların termal bozunmasının gerçekleştiği aktif piroliz bölgesinden sonra daha yüksek sıcaklıklarda kayda değer bir ağırlık kaybı gözlemlenmemiştir. Polimerlerin reaktiviteleri karşılaştırıldığında PS'in en reaktif polimer olduğu saptanmıştır.
- Polimerik atıklar ile biyokütle örneklerinin termal bozunma davranışları karşılaştırıldığında ise, ısıtma işlemi boyunca toplam kütle kaybının polimerlere oranla biyokütlelerde daha az olduğu belirlenmiştir.
- Biyokütle/polimer karışımlarının bozunma eğrileri incelendiğinde, birlikte piroliz esnasında hem lignoselülozik biyokütlelere hem de polimerlere ait mekanizmanın aynı anda yürüdüğü tespit edilmiştir. Polimerlerin biyokütlelerle karıştırılması ile her karışımın karakteristik sıcaklıkları değişmiştir.
- Biyokütle/polimer karışımlarının pirolizinde biyokütle pirolizine göre pirolizin başladığı sıcaklıklar değişmiş, reaktiviteler biyokütle pirolizine göre artmış ve piroliz mekanizmaları değişmiştir.
- TGA cihazında piroliz ve birlikte pirolizi gerçekleştirilen örneklerin pirolitik tepkimelerine ait kinetik analizleri karşılaştırmalı olarak dört farklı kinetik model ile (Friedmann, KAS, FWO ve Starink) yapılmış ve ilgili aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.
- Ceviz kabuğu ve şeftali çekirdeğinin pirolizi sırasında aktivasyon enerjisinin dönüşüm kesrine göre değişimi incelendiğinde lignoselülozik biyokütlelerin

bozunmasının birden fazla seri ve paralel tepkimeleri içeren kompleks bir mekanizma ile yürüdüğü belirlenmiştir.

- PET'in pirolitik bozunması esnasında hesaplanan aktivasyon enerjisi değerlerinin uygulanan kinetik modele bağlı olarak 195-241 kJ/mol arasında değiştiği tespit edilmiştir.
- PS'in pirolizine ait aktivasyon enerjisi değerlerinin uygulanan kinetik modele bağlı olarak 192-227 kJ/mol arasında olduğu hesaplanmıştır.
- PVC'nin aktivasyon enerjisi değerlerinin uygulanan kinetik modele bağlı olarak 92-264 kJ/mol arasında değiştiği gözlemlenmiştir.
- Kinetik analizde uygulanan Friedmann, KAS, FWO ve Starink yöntemlerinin TGA'dan elde edilen verilerle uyumlu olduğu hesaplanan korelasyon katsayıları ile belirlenmiştir.
- Polimerlerin piroliz yöntemi ile ürünlere dönüşümünde biyokütle katılarak birlikte piroliz gerçekleştirilmesiyle ortalama aktivasyon enerjilerinin düşürülebileceği belirlenmiştir.
- Piroliz ve birlikte piroliz sonucunda hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri dönüşüm kesri boyunca, hammaddelerinkinden farklı şekilde dalgalanmalara neden olmuştur. Bu da, biyokütle-polimer karışımları arasında radikalik etkileşimlerin meydana geldiğini göstermektedir. Ayrıca meydana gelen bu etkileşimlerin her bir biyokütle/polimer çiftine özgü olduğu saptanmıştır.
- TGA/FT-IR analizinde PET'in pirolizi esnasında yoğun olarak karbon dioksit ve aromatiklerin çıkışı tespit edilirken , PVC'nin pirolizinde HCl oluşumu saptanmıştır. PS pirolizi esnasında ise depolimerizasyon sonucu aromatik hidrokarbonların açığa çıktığı tespit edilmiştir.
- Biyokütlelerin TGA/FT-IR analizi sonucunda, su, karbon dioksit, karbon monoksit gibi gazlar ile hafif hidrokarbonların açığa çıktığı saptanmıştır. Biyokütlelerin ana piroliz tepkimelerinin karbonil (C=O) fonksiyonel gruplarının yoğun biçimde lignoselülozik yapıdan ayrılmasıyla beraber yürüdüğü gözlemlenmiştir.

- TGA/MS analizinde biyokütle örnekleri için metil, su, metoksi, karbondioksit ve benzen bileşenlerinin sıcaklığa bağlı olarak oluşumu izlenmiştir. PET'in pirolitik bozunması esnasında karbondioksit, benzen ve metile ek olarak asetaldehitin açığa çıkma profili kaydedilirken; PS için stiren, PVC için de hidroklorik asit değişimi izlenmiştir. Birlikte piroliz işlemlerinde ise biyokütle/PET için biyoküttele izlenen bileşiklere ek olarak asetaldehit değişimi belirlenirken; biyokütle/PS ve biyokütle/PVC ile birlikte pirolizlerinde ise sırasıyla, stiren ve hidroklorik asidin sıcaklığa göre değişimleri saptanmıştır. Sonuçlar; biyokütteleler ile polimerler arasında radikalik etkileşimler olduğunu, aynı polimerin farklı biyokütle örnekleri ile etkileşimlerinin farklı şekilde yorumlanması gerektiğini göstermektedir. Ayrıca, yapıları benzer olmasına karşın her bir biyokütle örneğinin, kendine özgü pirolitik bozunma mekanizması olduğu saptanmıştır.

Tez çalışmasının ikinci aşamasında biyokütle ve polimerlerin pirolizi, laboratuvar ölçekli sabit yataklı piroliz reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Öncelikle tek başlarına pirolizi gerçekleştirilen hammaddelerin ürün dağılımına sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Ardından sabit sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylerde % 50 biyokütle/polimer karışımları kullanılarak, plastiklerin ürün verimi ve bileşenlerine etkileri değerlendirilmiştir. Bu amaçla, deneyler sonunda oluşan sıvı ve katı ürünlerin karakterizasyonu yapılmıştır. Sıvı ürünlerin GC-MS, ¹H-NMR, elementel analiz, TOF-MS analizleri yapılmış ve ürün özellikleri kendi aralarında karşılaştırılmıştır. Katı ürününlerin analizi için ise elementel analiz ve SEM analizi gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada belirlenen sonuçlar aşağıda belirtilmiştir:

- Piroliz sıcaklığının ceviz kabuğunun piroliz verimine etkisi incelendiğinde, sıcaklığın 400 °C'den 500 °C'ye arttırılması ile sıvı ürün verimi % 19.80'den % 20.81'e yükseldiği görülmüştür. Fakat bu sıcaklıktan sonra sıcaklığın daha da arttırılması sıvı ürün veriminin önce % 20.22'ye ve en son olarak da % 18.96'ya düşmesine neden olmuştur. Katı ürün veriminin ise piroliz sıcaklığının 400 °C'den 700 °C'ye arttırılması ile % 34.29'dan % 26.50'ye düştüğü gözlemlenmiştir. Piroliz esnasında oluşan su ise sıcaklığın artması ile az bir artış gösterirken, gaz ürün verimi sıcaklıkla artmıştır.

- Şeftali çekirdeğinin pirolizinde, en yüksek sıvı ürün verimi 500 °C’de % 18.30 olarak elde edilmiştir. Sıcaklığın artırılması ile sıvı ürün veriminin önce % 17.65’e daha sonra da % 16.9’a düştüğü belirlenmiştir. 500 °C sıcaklıkta katı ve gaz ürün verimleri sırasıyla % 33.56 ve % 24.54 olarak elde edilmiştir. Şeftali çekirdeğinin pirolizi esnasında oluşan su miktarı incelendiğinde ise, piroliz sıcaklığı ile kayda değer bir artış gözlemlenmemiş olup, su fraksiyonunun verimi 400 ile 700 °C sıcaklıkları arasında % 23.20 ile % 24.00 aralığında bulunmuştur.
- Biyokütleler için piroliz sıcaklığındaki artış ile piroliz sonucunda elde edilen gaz ürün verimlerinde artış gözlemlenmiş ve katı ürün verimleri düşmüştür.
- PET’in 500 °C’deki pirolizi incelendiğinde sıvı ve gaz ürün verimlerinin sırasıyla % 76.20 ve % 23.80 olduğu belirlenmiştir. PS’in tek başına pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürün verimi % 68.80 olarak bulunurken, piroliz deneylerinde en yüksek sıvı ürün verimine ulaşılmıştır. Aynı koşullarda, PS’in gaz ürün veriminin ise % 31.20 olduğu tespit edilmiştir. Diğer yandan PVC’in pirolizinden elde edilen sıvı ve gaz ürün verimlerinin sırasıyla % 16.12 ve %83.88 olduğu belirlenmiştir. Polimer örnekleri kendi aralarında karşılaştırıldığında ise en yüksek gaz fraksiyonunun PVC, en yüksek sıvı fraksiyonunun ise PS pirolizi ile elde edilebileceği görülmektedir
- Biyokütle/polimer birlikte pirolizinde genel olarak PS ve PET’in sıvı ürün verimine katkı sağladığı, PVC’nin ise biyokütleye karıştırılması ile gaz ürün verimlerini arttığı belirlenmiştir. Biyokütlelerin pirolizi sırasında PET, PS ve PVC’nin karıştırılarak birlikte piroliz gerçekleştirilmesi, üretilen sıvı ürünlerin verimlerini önemli ölçüde etkilemiştir. Sıvı ürün verimine en fazla katkısı olan polimerin PS olduğu saptanmıştır.
- Biyokütlenin PET, PS ve PVC ile karıştırılması sonucunda sıvı ürünlerin aromatikliğinin arttığı belirlenmiştir. PET, PS ve PVC’nin piroliz sıvı ürününün aromatikliğine etki miktarları değerlendirildiğinde ise, PS’in diğer polimerler arasında öne çıktığı görülmüştür.

- Birlikte piroliz sırasında biyokütle ile polimerler arasında sinerjik etkilerin olduğu ve bu sinerjik etkilerin derecesinin polimer çeşidi ve biyokütle çeşidine bağlı olduğu sonucuna varılmıştır.
- Piroliz sıvı ürünlerinin karakterizasyonu gerçekleştirildiğinde, birlikte piroliz sonucu katranın yapısında farklı bileşiklerin olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç biyokütller ile polimerler arasında oluşan radikalik etkileşimler sonucu gözlemlenen sinerjik etkiyi doğrulamıştır.
- Piroliz sonucu elde edilen katı ürünler incelendiğinde ise, biyokütle pirolizi sonucunda yapıdaki bozunmadan kaynaklanan gözenek oluşumu gözlemlenmiştir. Biyokütleye farklı polimerler eklenmesi ile katı ürünlerin morfolojileri kayda değer bir değişim göstermiştir. Biyokütle/PET birlikte pirolizi sonucunda elde edilen katı ürünlerin gözenekliliği artarken, PVC'nin gözenek oluşumunu zorlaştırdığı ve PS'in yapıda ufalanmalara neden olduğu gözlemlenmiştir.
- Elementel analiz sonucuna göre biyokütllere farklı polimerler eklenmesi ile katı ve sıvı ürünlerin bileşimlerinin farklılaştığı saptanmıştır. Piroliz esnasında biyokütleye PET, PS ve PVC katılması ile elde edilen sıvı ürünlerin elementel karbon içeriği arttırılıp, oksijen içeriğinin ve H/C oranının azaltıldığı belirlenmiştir.

Çalışmanın üçüncü aşamasında elde edilen sıvı ürün verimleri ve sıvı ürünün aromatikliği göz önünde bulundurularak dört farklı katran seçilmiş, ve bu katranlar kullanılarak zift esaslı karbon fiber üretimi incelenmiştir. Bu amaçla, biyokütllerin hem tek başına hem de PS ile birlikte pirolizi sonucunda üretilen katranlardan zift üretimi ve elde edilen ziftlerden de karbon fiber üretimi gerçekleştirilmiştir. Zift üretiminin ilk aşamasında bromlama/dehidrobromlama ile kullanılan katranlar tepkimeye sokulmuş, ardından vakum altında ısıtılma işlemi ile ince tabaka buharlaşması (TLE) gerçekleştirilmiştir. Ziftlerin eriyik çekme yöntemi ile fiber formuna dönüşümü, stabilizasyon ve karbonizasyonu sonucunda ise karbon fiberler elde edilerek, fiberlerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. İzotropik zift ve karbon fiber üretimini kapsayan çalışmalar ile elde edilen sonuçlar ise şu şekilde sıralanmaktadır:

- Oligomerizasyon aşamasında kullanılan her katran için tepkime esnasında kullanılan brom miktarı arttıkça ara zift verimlerinin azaldığı belirlenmiştir.
- Brom oranı ağırlıkça % 10 olarak sabit tutulup, katran/PFO oligomerizasyonuna karışım oranının etkisi incelendiğinde ise, karışımdaki PFO miktarının artmasının ara zift verimini önemli ölçüde arttırdığı belirlenmiştir. PFO kullanılmaksızın yapılan deneyler sonucunda ise en yüksek ara zift verimi şeftali çekirdeği pirolizi ile üretilen katranda % 73.5 olarak belirlenmiş, bunu ceviz kabuğu/PS katranı izlemiştir. PS'in piroliz sıvı ürün verimini önemli ölçüde arttırmasına karşılık, zift verimini azaltıcı bir etkisi olmuştur.
- Farklı brom miktarı, karışım oranı ve piroliz sıvı ürünleri kullanılarak aynı koşullarda (10 hPa basınç, 300 °C sıcaklıkta ve 30 dakika) TLE işlemi gerçekleştirilerek, elde edilen ziftlerin yumuşama noktasına oligomerizasyon değişkenlerinin etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar oligomerizasyon işleminde brom oranının % 5'den %20'ye arttırılması ile elde edilen ziftlerin yumuşama noktasının arttığını göstermektedir. Aynı zamanda karışımdaki PFO oranının azalması yani biyokütle veya biyokütle/polimer pirolizinden elde edilen katranın karışımdaki miktarının artması ile yumuşama noktasının yükseldiği belirlenmiştir.
- PS ile birlikte üretilen katranların kullanılmasının ise oligomerizasyon işleminin daha düşük yumuşama noktalarına sahip ziftler üretilmesine neden olduğu belirlenmiştir.
- PFO katılmaksızın sadece biyokütle ve biyokütle/PS piroliz katranları ile üretilen ziftlerde heterojen erime davranışı veya kok oluşumu gözlemlendiği için, karbon fiber üretimine uygun zift sentezinde PFO ile hibrit zift üretilmesinin avantajlı bir yöntem olduğu belirlenmiştir. Ayrıca üretilen ziftler fiber çekme işleminde denenmiş; ziftlerin yumuşama noktasının belli bir noktadan sonra arttırılmasının, fiber çekilebilme yeteneğini olumsuz yönde etkilediği saptanmıştır.

- Üretilen ziftlerin TOF-MS, elementel analiz, ^{13}C -NMR yöntemleri ile karakterizasyonu yapıldığında, PFO ile hibrit zift üretmenin, daha dar moleküler boyut dağılımı elde edilmesi, elementel oksijen içeriğinin düşürülmesi ve aromatikliğin artırılması gibi avantajlar sağlandığı belirlenmiştir.
- Karbon fiber üretiminde kullanılmak üzere piroliz sonucu üretilen farklı katranların etkisini ve PFO'nun eklenmesinin etkisini belirlemek amacıyla aynı yumuşama noktasına (210 °C) sahip zift üretilerek, son ürün özellikleri karşılaştırılmıştır. Böylece karbon fiberin mekanik özellikleri, ziftlerin yumuşama noktasında farklılıklar olmaksızın değerlendirilebilmiştir.
- Eriyik çekme işlemi sonrasında karbon fiberlere uygulanan TGA sonucunda fiberlerin stabilizasyonu sırasında oksijen difüzyon davranışları tahmin edilerek stabilizasyonun gerçekleştirileceği sıcaklık 270 °C olarak seçilmiştir. Bu sıcaklıkta stabilizasyon süresinin 30 dakikadan 60 dakikaya yükseltilmesi ile fiberlere oksijen difüzyonu atmıştır. Ayrıca her bir fiberin stabilizasyon veriminin ve stabilizasyon sonrasında yapıdaki oksijen miktarı değişiminin farklı olduğu belirlenmiştir. Fiberlerin kütlece oksijen değişiminin % 18.56 ile % 20.81 arasında olduğunu ve polistiren ile birlikte pirolizin, stabilizasyon esnasında fiberlere oksijen difüzyonunu arttırdığı tespit edilmiştir.
- Fiberlerin stabilizasyon ile termoset yapıya dönüştürülmesinin ardından, karbonizasyon işlemiyle karbon oranı artırılmış ve karbon fiber üretimi tamamlanmıştır. Farklı fiber sarma hızlarında üretilen fiberlerin karbonizasyon verimleri karşılaştırıldığında, fiber sarma hızı arttıkça karbonizasyon veriminin azaldığı saptanmıştır. Aynı zamanda polistiren ile biyokütlelerin birlikte pirolizi ile üretilen katranlar kullanılarak karbonizasyon veriminin arttırılabileceği belirlenmiştir.
- En yüksek karbon içeriğine sahip karbon fiberin şeftali çekirdeğinden elde edilen katran ve PFO karışımının kullanılmasıyla ulaşılmıştır. Ayrıca, üretilen tüm fiberlerin elementel karbon oranının %89'dan yüksek olduğu ve PS ile

birlikte piroliz sonucu elde edilen katranların kullanılması durumunda fiberlerin karbon oranının düştüğü tespit edilmiştir.

- Karbon fiberlerin ortalama çapları incelendiğinde, fiber sarma hızı arttıkça, fiberlerin çaplarının azaldığını belirlenmiştir. Ayrıca karbonizasyon sonucunda fiber çaplarının küçüldüğü gözlemlenmiştir. 10 µm çapında veya daha küçük fiberlerin üretilebilmesi için 800 rpm'den daha yüksek fiber sarma hızlarının uygulanması gerektiği saptanmıştır.
- Biyokütle katranları ile PFO'nun kullanılmasıyla üretilen fiberlerin çekme dayanımı ile elastik modülü değerleri karşılaştırıldığında, seftali çekirdeğinden elde edilen katran ile üretilen fiberin daha iyi mekanik özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, aynı yumuşama noktalarına sahip olan farklı biyokütle katranlarının, son ürün özelliklerini önemli biçimde değiştirebileceğini göstermektedir.
- Biyokütle/PS pirolizi sonucunda üretilen katranların karbon fiber üretiminde kullanılması ise fiberlerin çekilebilme özelliklerine, stabilizasyon ve karbonizasyon esnasındaki davranışlarına olumlu etki yapmasına rağmen, üretilen fiberlerin son ürün özelliklerini kötüleştirdiği belirlenmiştir. Bir başka deyişle PS ile birlikte piroliz sonucunda üretilen katranların kullanımı, fiberlerin mekanik dayanımlarını önemli ölçüde düşürmüştür.
- Karbon fiberlerin stabilizasyonunun başarılı bir şekilde yapılarak, şekilleri bozulmadan termoset yapıya dönüştüğü ve gerçekleştirilen karbonizasyon sonrasında karbon oranının arttığı belirlenmiştir. Fakat, polistiren ile birlikte piroliz sonucu üretilen katranların kullanıldığı fiberlerde karbonizasyon sonrasında kümelenme, yapışma ve faz ayırımı eğilimi olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, biyokütle ve polimerik atıkların pirolizi sonucunda üretilen sıvı ürünlerin, PFO ile birlikte izotropik zift üretiminde kullanımının mümkün olabileceği saptanmıştır. Üretilen karbon fiberlerin çok yüksek mekanik dayanım gerektirmeyen uygulamalarda, seramik, polimer ve karbon kompozit yapılarda kullanılması uygun görülmektedir. Fiberlerin daha yüksek mekanik özelliklere sahip olabilmesi için, her bir

fiberin stabilizasyon ve karbonizasyon işlemleri ve yöntemleri değiştirilerek, kullanılan ziftlere göre bu süreçlerin optimizasyonun yapılmasının daha uygun olacağı düşünülmektedir. Ayrıca, piroliz yöntemleri ve birlikte piroliz sürecinde polimer oranı ve çeşidi gibi farklı parametreler test edilerek, farklı ziftlerin sentezi ve bu ziftlerden fiberlerin üretimi de potansiyel araştırma konuları arasında yer almaktadır. Böylece, atık biyokütle ve polimerlerin değerlendirilmesi ile genel amaçlı karbon fiber maliyetleri düşürülebilecek ve atıkların katma değeri yüksek ürünlere dönüşümü ile çevresel yönden avantaj sağlanması mümkün olabilecektir.

KAYNAKÇA

- [1] Shi, D., Guo, Z., Bedford, N. (2014). *Nanomaterials and devices*, Elsevier Science, Tsinghua University Press.
- [2] Marsh, H., Rodriguez-Reinoso, F., (2000). *Science of carbon materials*, Alicante, Universidad de Alicante Press.
- [3] Burchell, T.D. (1999). *Carbon materials for advanced technologies*, The Netherlands, Pergamon Press, Elsevier Science.
- [4] Bhushan B. (2004). *Handbook of Nanotechnology*. New York: Springer.
- [5] Marsh H. ve Rodríguez-Reinoso (2006). *Activated Carbon*, Great Britanian., Elsevier Science.
- [6] Krueger, A. (2010). *Carbon materials and nanotechnology*. John Wiley & Sons.
- [7] Inagaki, M., Kang, F., Toyoda, M., & Konno, H. (2013). *Advanced materials science and engineering of carbon*. Butterworth-Heinemann.
- [8] Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F. ve Smalley, R.E.(1985). C-60 – Buckminsterfullerene. *Nature*, 318, 162-163.
- [9] Hermanson, G.T. (2008). *Bioconjugate Techniques*, Elsevier Science Ltd. Academic Press, USA.
- [10] Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354, 56-58.
- [11] Kır, S. (2009). Growth and electrical characterization of high purity carbon nanotubes, Yüksek Lisans Tezi, İzmir, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [12] Harris, P.J.F. (1999). *Carbon nanotubes and related structures, New materials for the twenty-first century*, Cambridge University Press, Cambridge-UK.
- [13] Geim, A. K., ve Novoselov. (2007). Nobel Prize for graphene. *Nat. Mater.*, 6, 183-192.
- [14] Dresselhaus, M. S. ve Araujo, P. T. (2010). Perspectives on the 2010 Nobel Prize in physics for graphene. *ACS nano*, 4(11), 6297-6302.
- [15] <https://goldbook.iupac.org/P04677.html> (Erişim tarihi 10.10.2016)
- [16] Salvador, M., Sandoval, M. (2013). UV-Assisted Stabilization of Polyacrylonitrile-Based Carbon Fiber Precursors. Doktora Tezi, South Carolina: Clemson University.

- [17] Somiya, S. (2013). *Handbook of advanced ceramics: materials, applications, processing, and properties*. Academic Press.
- [18] Hull, D. ve Clyne, T. W. (1996). *An Introduction to Composite Materials*; Cambridge: Cambridge University Press.
- [19] Smallman, R. E. ve Ngan, A. H. W. (2011). *Physical metallurgy and advanced materials*. Butterworth-Heinemann.
- [20] Chung, D.D. (1994). *Carbon Fiber Composites*, Reed-Elsevier.
- [21] Dokur, M. M. (2009). Karbon Fiber Esaslı Polimerik Matrisli Kompozitlerin Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul:İTÜ.
- [22] Shan, C., Wang, X., Yang, X., & Lyu, X. (2015). Prediction of cutting forces in ball-end milling of 2.5 DC/C composites. *Chin J Aeronaut.*, 29 (3), 824–830.
- [23] Yaman , N., Öktem, T., Seventekin, N. (2007) Karbon liflerinin özellikleri ve kullanım olanakları, *Tekstil ve Konfeksiyon*, 2, 90-95.
- [24] [http://www.mrmarketresearch.com/global-and-china-carbon-fiber industry-report-2014-2017-market-report.html](http://www.mrmarketresearch.com/global-and-china-carbon-fiber-industry-report-2014-2017-market-report.html) (Erişim tarihi 15.02.2016).
- [25] <http://www.statista.com/statistics/380549/leading-countries-by-carbon-fiber-production-capacity/> (Erişim tarihi: 20.09.2016)
- [26] Roberts, T. (2011). *The Carbon Fiber Industry worldwide 2011-2020*. Materials Technology Publications, Watford
- [27] Warren, C. D. (2011). *Low cost carbon fiber overview*. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- [28] Zhang, J., Terrones, M., Park, C. R., Mukherjee, R., Monthieux, M., Koratkar, N., . Kim, Y. S., Hurt, R., Frackowiak, E., Enoki, T., Chen, Y., Chen, Y., ve Bianco. A. (2016). Carbon science in 2016: Status, challenges and perspectives. *Carbon*, 98 (70), 708-732.
- [29] Béguin, F., & Frackowiak, E. (2009). *Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems*. CRC Press.
- [30] Park, S. J., (2015) *Carbon Fibers*, Springer Series in Materials Science.
- [31] Oya, A. ve Kasahara, N. (2000). Preparation of thin carbon fibers from phenol–formaldehyde polymer micro-beads dispersed in polyethylene matrix. *Carbon*, 38(8), 1141-1144.

- [32] Hulicova, D., ve Oya, A. (2003). The polymer blend technique as a method for designing fine carbon materials. *Carbon*, 41(7), 1443-1450.
- [33] Imel, A., Naskar, A. K. ve Dadmun, M. (2016). *Understanding the Impact of Polyethylene Oxide on the Assembly of Lignin in Solution Towards Improved Carbon Fiber Production*. ACS Applied Materials & Interfaces.
- [34] Nar, M., Rizvi, H. R., Dixon, R. A., Chen, F., Kovalcik, A. ve D'Souza, N. (2016). Superior plant based carbon fibers from electrospun poly-(caffeyl alcohol) lignin. *Carbon*, 103, 372-383.
- [35] Mavinkurve, A., Visser, S., & Pennings, A. J. (1995). An initial evaluation of poly (vinylacetylene) as a carbon fiber precursor. *Carbon*, 33(6), 757-761.
- [36] Guo, Z., Liu, Z., Ye, L., Ge, K., & Zhao, T. (2015). The production of lignin-phenol-formaldehyde resin derived carbon fibers stabilized by BN preceramic polymer. *Mater. Lett.*, 142, 49-51.
- [37] Bayat, N., Rezaei, M., & Meshkani, F. (2016). Hydrogen and carbon nanofibers synthesis by methane decomposition over Ni–Pd/Al₂O₃ catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy*, 41(12), 5494-5503.
- [38] Inagaki, M., Yang, Y., & Kang, F. (2012). Carbon nanofibers prepared via electrospinning. *Adv. Mater.*, 24(19), 2547-2566.
- [39] Arshad, S. N., Naraghi, M., & Chasiotis, I. (2011). Strong carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile. *Carbon*, 49(5), 1710-1719.
- [40] Musiol, P., Szatkowski, P., Gubernat, M., Weselucha-Birczynska, A., & Blazewicz, S. (2016). Comparative study of the structure and microstructure of PAN-based nano and micro carbon fibers. *Ceram. Int.*, 42 (10), 11603–11610.
- [41] Nataraj, S. K., Yang, K. S., & Aminabhavi, T. M. (2012). Polyacrylonitrile-based nanofibers—A state-of-the-art review. *Prog. Polym. Sci.*, 37(3), 487-513.
- [42] Liu, J., Yue, Z., & Fong, H. (2009). Continuous nanoscale carbon fibers with superior mechanical strength. *Small*, 5(5), 536-542.

- [43] Somiya, S. (2013). *Handbook of Advanced Ceramics Materials, Applications, Processing, and Properties*, 2. Baskı, Elsevier.
- [44] Kelly, A., & Zweben, C. (2000). Comprehensive composite materials volumel, Fiber reinforcement and general theory of composite.
- [45] Figueiredo, J.L., Bernardo, C., Baker, R.T.K., Hüttinger, K.J. (1990). *Carbon Fiber Filaments and Composites*, Springer.
- [46] Riggs, D. M., Shford, A. J., Lewis, R. W. (1982). *Graphite fibers and composites, Handbook of Composites*, Van nostrand Reinhold Co., New York.
- [47] Zander, M. (1987). On the composition of pitches. *Fuel*, 66, 1527-1531.
- [48] Almugherhıy, A.A. (1998). Preperation and Characterization of Göynük Oil Shale Derived Pitch Precursors For Production of Carbon Matarials, Doktora Tezi, İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [49] El-Akrami, H.A. (1998). Preparation and Characterization of Avgamasya Asphaltite and Raman-Dinçer Crude Oil Derived Pitches For Production of Stabilized Fiber. Doktora Tezi, İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [50] Gül, A. (2005). Mesophase Pitch Derived Graphitic Carbon Foam. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [51] Özel, M.Z., Bartle, K. D. (2002). Production of mesophase pitch from coal tar and petroleum pitches using supercritical fluid extraction. *Turk. J. Chem.*, 26, 417-424.
- [52] Kim, J. G., Kim, J. H., Song, B. J., Lee, C. W. ve Im, J. S. (2016). Synthesis and its characterization of pitch from pyrolyzed fuel oil (PFO). *J. Ind. Eng. Chem.*, 36, 293-297.
- [53] Okyay, F. (2009). Petrol Ziftlerinin Pirolizinde Oluşan Karbon Yapıların Gelişimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul: Sabancı Üniversitesi.
- [54] Ekşilioğlu, A. (2004). Effect Of Temperature, Solvent Type and Additives On The Properties of Mesophase Pitch Based Carbon Foam. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [55] Kılıç, M. (2015) Biyokütle esaslı karbon köpük üretimi ve karakterizasyonu. Doktora Tezi, Eskişehir. Anadolu Üniversitesi.
- [56] Mittal, V. (2011). *High Performance Polymers and Engineering Plastics*. John Wiley& Sons.

- [57] Hearle, J. W.S (2001)., *High performance fibers*, Elsevier.
- [58] Araujo, R.C.S., Pasa, V.M.D, Melo, B.N. (2005). Effects of biopitch on the properties of flexible polyurethane foams. *Eur. Polym. J.*, 41, 1420-1428.
- [59] Bridgwater, A. V.. (2013). *Advances in thermochemical biomass conversion*. Springer Science & Business Media.
- [60] Pimenta, A.S., Vital, B.R., Bayona, J.M., Alzaga, R. (1998). Characterisation of polycyclic aromatic hydrocarbons in liquid products from pyrolysis of Eucalyptus grandis by supercritical fluid extraction and GC/MS determination. *Fuel*, 77 (11), 1133-1139.
- [61] Prauchner, M.J., Pasa, V.M.D., Otani, S., Otani, C. (2005). Biopitch-based general purpose carbon fibers: Processing and properties. *Carbon*, 43, 591-597.
- [62] Bridgwater, A. (2008). *Progress in thermochemical biomass conversion*. John Wiley & Sons.
- [63] Kim B.J. (2014). Study of Isotropic Pitch Based Carbon Fiber for Automotive Body. Doktora Tezi, Fukuoka:Kyuhu University.
- [64] Mochida, I., Shimizu, K., Korai, Y., Sakai, Y. ve Fujiyama, S. (1990). Mesophase pitch derived from isotropic anthracene pitch produced catalytically with HF/BF₃. *B. Chem. Soc. Jpn.*, 63(10), 2945-2950.
- [65] Kumar, S. ve Srivastava, M. (2015). Mesophase formation behavior in petroleum residues. *Carbon Lett.*, 16(3), 171-182.
- [66] Mochida, I., Korai, Y., Ku, C. H., Watanabe, F. ve Sakai, Y. (2000). Chemistry of synthesis, structure, preparation and application of aromatic-derived mesophase pitch. *Carbon*, 38(2), 305-328.
- [67] Marsh, H., Martínez-Escandell, M. ve Rodríguez-Reinoso, F. (1999). Semicokes from pitch pyrolysis: mechanisms and kinetics. *Carbon*, 37(3), 363-390.
- [68] Brostow, W. (Ed.). (2013). Mechanical and thermophysical properties of polymer liquid crystals (Vol. 3). Springer Science & Business Media.
- [69] Fitzgerald, R. L. (2000) Novel Applications of Carbon Fiber for Hot Mix Asphalt Reinforcement and Carbon-Carbon Pre-forms, Yüksek Lisans Tezi, Michigan, Michigan Technological University.

- [70] Peebles, L. H. (1995). *Carbon Fibers: Formation, Structure, and Properties*. CRC Press: Boca Raton.
- [71] <http://www.nssmc.com/en/tech/report/nsc/index.html/> (Erişim tarihi: 20.02.2016)
- [72] Buckley, J. D., & Edie, D. D. (1993). Carbon-carbon materials and composites (Vol. 1254). William Andrew.
- [73] Ziabicki, A. (1967). Principles of melt spinning. *Man-made Fibers: Science & Technology*, 1, 169.
- [74] Gupta, V. B. ve Kothari, V. K. (1997). *Manufactured fibre technology*. Springer Science & Business Media.
- [75] Hamada, T., Furuyama, M., Sajiki, Y., Tomioka, T. ve Endo, M. (1990). Preferred orientation of pitch precursor fibers. *J. Mater. Res.*, 5(06), 1271-1280.
- [76] Yoon, S. H., Korai, Y. ve Mochida, I. (1993). Spinning characteristics of mesophase pitches derived from naphthalene and methylnaphthalene with HF/BF 3. *Carbon*, 31(6), 849-856.
- [77] Díez, N., Álvarez, P., Santamaría, R., Blanco, C., Menéndez, R. ve Granda, M. (2012). Optimisation of the melt-spinning of anthracene oil-based pitch for isotropic carbon fibre preparation. *Fuel Process. Technol.*, 93(1), 99-104.
- [78] Matsumoto, T. ve Mochida, I. (1992). A structural study on oxidative stabilization of mesophase pitch fibers derived from coaltar. *Carbon*, 30(7), 1041-1046.
- [79] Mochida, I., Toshima, H., Korai, Y. ve Hino, T. (1989). Oxygen distribution in the mesophase pitch fibre after oxidative stabilization. *J. Mater. Sci.*, 24(2), 389-394.
- [80] Mochida, I., Toshima, H., Korai, Y. ve Matsumoto, T. (1989). Control of molecular orientations in mesophase pitch-based carbon fibre by blending PVC pitch. *J. Mater. Sci.*, 24(1), 57-62.
- [81] Matsumoto, T. ve Mochida, I. (1993). Oxygen distribution in oxidatively stabilized mesophase pitch fiber. *Carbon*, 31(1), 143-147.
- [82] Yoon, S. H., Korai, Y. ve Mochida, I. (1994). Assessment and optimization of the stabilization process of mesophase pitch fibers by thermal analyses. *Carbon*, 32(2), 281-287.

- [83] Yanagida, K., Sasaki, T., Tate, K., Sakanishi, A., Korai, Y. ve Mochida, I. (1993). Oxidation reactivity of mesophase pitch derived from C9 alkylbenzenes. *Carbon*, 31(4), 577-582.
- [84] Tekinalp, H. (2011). Pitch Based Carbon Fibers: The Effect of Precursor Composition on Pore Structure. Doktora Tezi, South Carolina: Clemson University.
- [85] Edie, D. D. (1998). The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers. *Carbon*, 36(4), 345.
- [86] Yang, C. Q., Simms, J. R. (1993). Infrared spectroscopy studies of the petroleum pitch carbon fiber –I. The raw materials, the stabilization, and carbonization processes. *Carbon*, 31(3), 451.
- [87] Wu, X. X., Gallego, N. C., Contescu, C. I., Tekinalp, H. L. (2008). Bhat, V. V.; Baker, S.B.; Thies, M.C.; Edie D. D. The Effect of Processing Conditions on Microstructure of Pd- Containing Activated Carbon Fibers. *Carbon*, 46 (1), 54.
- [88] Frank, E., Steudle, L. M., Ingildeev, D., Spörl, J. M. ve Buchmeiser, M. R. (2014). Carbon fibers: precursor systems, processing, structure, and properties. *Ange. Chem. Int. Edit.*, 53(21), 5262-5298.
- [89] Qin, X., Lu, Y., Xiao, H., Wen, Y. ve Yu, T. (2012). A comparison of the effect of graphitization on microstructures and properties of polyacrylonitrile and mesophase pitch-based carbon fibers. *Carbon*, 50(12), 4459-4469.
- [90] Bridgewater, A.V., Bridge, S.A. (1991). A review of pyrolysis and pyrolysis technologies, A.V., Bridgewater ve G.Grassi (Eds.), Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation (s.11-92), Londra: Elsevier Applied Science.
- [91] Kan, T., Strezov, V. ve Evans, T. J. (2016). Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 57, 1126-1140.
- [92] Díaz, C. D. G. (2016). Understanding Biomass Pyrolysis Kinetics: Improved Modeling Based on Comprehensive Thermokinetic Analysis, Doktora Tezi, Barcelona: Politècnica de Catalunya.
- [93] Apaydın, E. (2007). Farklı biyokütlelere değişik ısı işlemler uygulanması ve elde edilen ürün özelliklerinin belirlenmesi, Doktora Tezi, Eskişehir, Anadolu Üniversitesi.

- [94] Kar, T. (2012) Kestane kupulasının hızlı pirolizi ve sıvı ürünlerin karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Trabzob, Karadeniz Teknik Üniversitesi.
- [95] Gonzales, J.F., Ramiro, A., Gonzales-Garcia, C.M., Ganan, J., Encinar, J.M., Sabio, E. ve Rubiales, J. (2005), Pyrolysis of almond shells. Energy applications of fractions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 3003-3012.
- [96] Sharma, A., Pareek, V. ve Zhang, D. (2015). Biomass pyrolysis—A review of modelling, process parameters and catalytic studies. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 50, 1081-1096.
- [97] Luo, Z., Wang, S., Liao, Y., Zhou, J., Gu, Y., & Cen, K. (2004). Research on biomass fast pyrolysis for liquid fuel. *Biomass Bioenerg.*, 26(5), 455-462.
- [98] Tripathi, M., Sahu, J. N. ve Ganesan, P. (2016). Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 55, 467-481.
- [99] Uzun, B.B. (2005) Pirinanın iki kademeli pirolizi ve ürünlerinin karakterizasyonu, Doktora Tezi, Eskişehir, Anadolu Üniversitesi.
- [100] Park, W. C., Atreya, A. ve Baum, H. R. (2010). Experimental and theoretical investigation of heat and mass transfer processes during wood pyrolysis. *Combust. Flame*, 157(3), 481-494.
- [101] Lu, H., Ip, E., Scott, J., Foster, P., Vickers, M. ve Baxter, L. L. (2010). Effects of particle shape and size on devolatilization of biomass particle. *Fuel*, 89(5), 1156-1168.
- [102] Bahng, M. K., Mukarakate, C., Robichaud, D. J. ve Nimlos, M. R. (2009). Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing: A review. *Anal. Chim. Acta*, 651(2), 117-138.
- [103] Atacan, S. E: (2014) Kütahya-Seyitömer bitümlü şeylinin ve plastik atıkların birlikte pirolizi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, Gazi Üniversitesi.
- [104] Kılıçkalkan, S. (2012) Alçak yoğunluk polietilen plastik atıklar ile önışlemli linyitlerin eş-pirolizi, 2012, Yüksek Lisans, Ankara Üniversitesi.
- [105] Özen, F. (2014) Kömür ve atık pamuk yağının birlikte pirolizi ile elde edilen sıvı yakıtın dizel motorlarda kullanılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, Batman: Batman Üniversitesi.

- [106] Abnisa, F. ve Daud, W. M. A. W. (2014). A review on co-pyrolysis of biomass: an optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil. *Energ. Convers. Manage.*, 87, 71-85.
- [107] Önal, E: (2007). Farklı biyokütlelerin ve bunların sentetik polimerlerle birlikte pirolizi, elde edilen ürün özelliklerinin belirlenmesi, Doktora Tezi, Eskişehir: Anadolu Üniversitesi.
- [108] Kim, S., Kim, Y.C. (2005). Using isothermal kinetic results to estimate the kinetic triplet of the pyrolysis of high density polyethylene, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 73(1), 117–121.
- [109] Vyazovkin, S., Burnham, A. K., Criadoc, J.M., Pérez-Maqueda, L.A., Popescu, C., Sbirrazzuoli, N. (2011). ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochim. Acta*, 520 (1–2), 1–19.
- [110] Hatakeyama, T., Quinn, F. X (1999). Thermal analysis Fundamentals and Applications to polymer science, 2. Baskı, Wiley Interscience.
- [111] White, J. E., Catallo, W. J., Legendre, B.L. (2011). Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 91 (1), 1–33.
- [112] Gallagher, P. K., Brown, M. E. ve Kemp, R. B. (1999). Handbook of thermal analysis and calorimetry. Elsevier.
- [113] Friedman H., (1999). Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry: Application to a phenolic plastic. *J. Polym. Sci. Part C*, 6, 183-195.
- [114] Akahira, T. ve Sunose T. (1971). Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials. Res Rep Chiba Inst Technol (Sci Technol), 16, 22-31.
- [115] Ozawa T. A. (1965) New Method of Analysing Thermogravimetric Data. *Bull Chem Soc Jpn*, 38 (11): 1881-1886.
- [116] Starink, M.J. (2003). The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. *Thermochim. Acta*, 404, 163–176.

- [117] Starink, M. J. (2007). Activation energy determination for linear heating experiments: deviations due to neglecting the low temperature end of the temperature integral. *J. Mater. Sci.*, 42(2), 483-489.
- [118] Mohan, D., Pittman, J., Charles, U., Steele, P.H. (2006). Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: A Critical Review. *Energ. Fuel.*, 20, 848–889.
- [119] Kanmaz G. (2011). Biyokütlenin Katalitik Pirolyzi. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir: Anadolu Üniversitesi.
- [120] Anca-Couce, A. (2016). Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis. *Prog. Energ. Combust.*, 53, 41-79.
- [121] Potters, G., Van Goethem, D. ve Schutte, F. (2010). Promising biofuel resources: lignocellulose and algae. *Nat. Educ.*, 3(9), 14.
- [122] Hon, D. N. S., & Shiraishi, N. (2000). Wood and cellulosic chemistry, CRC Press.
- [123] Karamanlioğlu, M. (2008). Xylan-Based Biodegradable and Wheat Gluten-Based Antimicrobial Film Production. Yüksek Lisans Tezi, Ankara: ODTÜ.
- [124] McKendry, P. (2002). Energy Production from Biomass (Part 1): Overview of Biomass, *Bioresour. Technol.*, 83, 37-46.
- [125] Collard, F. X. ve Blin, J. (2014). A review on pyrolysis of biomass constituents: mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 38, 594-608.
- [126] Kirk, R. E., & Othmer, D. F. (1980). *Encyclopedia of Chemical Technology.*, New York, John Wiley and Sons Inc.,
- [127] Güneş, G. ve Gürboy, B. (2006) Türkiye’de biyomedikal yayınlarda asitsiz kağıt kullanımı ve karşılaştırılması, *Bilgi dünyası*, 3, 100-111.
- [128] Şahin, T. (2005). Ağaç malzemenin termal bozunma ürünleri *Orman Mühendisliği*, 42,10-12.
- [129] Türe, E. (2000). Elektrik enerjisi depolamanın önemi ve yeni gelişmeler, *Ulusal Enerji Verimliliği Kongresinde sunulan bildiri*, Ankara.
- [130] Soltes, E. ve Elder, T. (1981). *Pyrolysis in organic chemicals from biomass*. Goldstein, I. S. (eds.), CRC Press, Florida.
- [131] Rahman A. N. E., Akmal, M. A. ve Prasad, K. B. S. (2001). Pyrolysis of solid wastes. *J. Sci Ind. Res. India*, 60, 52-59.

- [132] Zhu, X. F., & Lu, Q. (2010). *Production of chemicals from selective fast pyrolysis of biomass*. INTECH Open Access Publisher.
- [133] Sinha, S., Jhalani, A., Ravi, M. R., & Ray, A. (2000). Modelling of pyrolysis in wood: a review. *SESI Journal*, 10(1), 41-62.
- [134] Shen, D. K., & Gu, S. (2009). The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products. *Bioresource Technol.*, 100(24), 6496-6504.
- [135] Fengel, D., & Wegener, G. (1984). *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Walter de Gruyter.
- [136] Wang, Z., McDonald, A. G., Westerhof, R. J., Kersten, S. R., Cuba-Torres, C. M., Ha, S., Pecha B. ve Garcia-Perez, M. (2013). Effect of cellulose crystallinity on the formation of a liquid intermediate and on product distribution during pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, 100, 56-66.
- [137] Zhang, J., Luo, J., Tong, D., Zhu, L., Dong, L. ve Hu, C. (2010). The dependence of pyrolysis behavior on the crystal state of cellulose. *Carbohydr. Polym.*, 79(1), 164-169.
- [138] Kim, U. J., Eom, S. H., & Wada, M. (2010). Thermal decomposition of native cellulose: influence on crystallite size. *Polym. Degrad. Stabil.*, 95(5), 778-781.
- [139] Cheng, J. (Ed.). (2009). *Biomass to renewable energy processes*. CRC press.
- [140] Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L.K, Vassileva, G., Morgan, T. (2012). An overview of the organic and inorganic phasecomposition of biomass, *Fuel*, 94, 1-33.
- [141] Brems, A., Baeyens, J., Vandecasteele, C. ve Dewil, R. (2011). Polymeric cracking of waste polyethylene terephthalate to chemicals and energy, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 61(7), 721-731.
- [142] DiNenno, P. J. (2008). *SFPE handbook of fire protection engineering*. SFPE.
- [143] Hurley, M. J., Gottuk, D. T., Hall Jr, J. R., Harada, K., Kuligowski, E. D., Puchovsky, M., ve Wieczorek, C. J.(2015). *SFPE handbook of fire protection engineering*, Springer.
- [144] Güneş, H. H. (2012). Polistirenin Çift Fonksiyonlaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Konya: Selçuk Üniversitesi.
- [145] Torlakoğlu, A. (2008). Atık PET'den Üretilen Kısa Yağlı Alkid Reçinelerinin Amino Reçineleri ile Modifikasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul: İstanbul Üniversitesi.

- [146] Özdilek, C. (2011). Katkılı PET ve PVC Atıklarının Seçimli Olarak Ayrılmasına Yönelik Yüzey Özelliklerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [147] Anabal, F. Y. (2012). PET (Polietilen Tereftalat) Atıkların Endüstride Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara: Gazi Üniversitesi.
- [148] Acar, I. (2003). Polietilen Teraftalat (PET)'nin Biyolojik Bozunabilen Ara Ürünlere Modifikasyonu. Doktora Tezi, İstanbul: İstanbul Üniversitesi.
- [149] Eltaş, K. (2004). Atık PET'in Glikolizi ile Elde Edilen Oligomerlerin Alkid Reçinesi Üretiminde Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul: İstanbul Üniversitesi.
- [150] Montaudo, G., Puglisi, C., ve Samperi, F. (1993). Primary thermal degradation mechanisms of PET and PBT. *Polym. Degrad. Stab.*, 42 (1), 13-28.
- [151] Holland, B. J., ve Hay, J. N. (2002). The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy. *Polym.*, 43(6), 1835-1847.
- [152] Dimitrov, N., Krehula, L. K., Siročić, A. P., ve Hrnjak-Murđić, Z. (2013). Analysis of recycled PET bottles products by pyrolysis-gas chromatography. *Polym. Degrad. Stab.*, 98(5), 972-979.
- [153] Yılmaz, D. (2012). Polistirenin Akışkan Yatak Reaktörde Katalitik Pirolyzi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara: Ankara Üniversitesi.
- [154] Kavuştu, S. (2013). Polistiren ve Poliolefin Plastik Atıkların Eş-Pirolyzi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara: Ankara Üniversitesi.
- [155] Çepelioğullar, Ö. (2011). Farklı Biyokütle-Plastik Atık Karışımlarının Termogravimetrik Analiz Yöntemi ile Birlikte Pirolyzi ve Elde Edilen Ürünlerin Karakterizasyonu. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi.
- [156] Favarelli, T., Pinciroli, M., Pisano, F., Bozzano, G., Dente, M. ve Ranzi, E. (2001). Thermal degradation of polystyrene. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 60, 103-121.
- [157] Jenkins, G. M., & Kawamura, K. (1976). Polymeric carbons--carbon fibre, glass and char. Cambridge University Press.
- [158] Yu, J., Sun, L., Ma, C., Qiao, Y., ve Yao, H. (2016). Thermal degradation of PVC: A review. *Waste Manage.*, 48, 300-314.

- [159] Marcilla, A., ve Beltran, M. (1995). Thermogravimetric kinetic study of poly (vinyl chloride) pyrolysis. *Polym. Degrad. Stab.*, 48(2), 219-229.
- [160] Sánchez-Jiménez, P. E., Perejón, A., Criado, J. M., Diánez, M. J. ve Pérez-Maqueda, L. A. (2010). Kinetic model for thermal dehydrochlorination of poly (vinyl chloride). *Polym.*, 51(17), 3998-4007.
- [161] Jordan, K. J., Suib, S. L., ve Koberstein, J. T. (2001). Determination of the degradation mechanism from the kinetic parameters of dehydrochlorinated poly (vinyl chloride) decomposition. *J. Phys. Chem. B.*, 105 (16), 3174-3181.
- [162] Gui, B., Qiao, Y., Wan, D., Liu, S., Han, Z., Yao, H., ve Xu, M. (2013). Nascent tar formation during polyvinylchloride (PVC) pyrolysis. *P. Combust. Inst.*, 34 (2), 2321-2329.
- [163] Starnes, W. H. (2002). Structural and mechanistic aspects of the thermal degradation of poly (vinyl chloride). *Prog. Polym. Sci.*, 27(10), 2133-2170.
- [164] Starnes, W. H., ve Ge, X. (2004). Mechanism of autocatalysis in the thermal dehydrochlorination of poly (vinyl chloride). *Macromolecules*, 37 (2), 352-359.
- [165] Zhou, J., Gui, B., Qiao, Y., Zhang, J., Wang, W., Yao, H., ve Xu, M. (2016). Understanding the pyrolysis mechanism of polyvinylchloride (PVC) by characterizing the chars produced in a wire-mesh reactor. *Fuel*, 166, 526-532.
- [166] Sanchez-Silva, L., López-González, D., Villaseñor, J., Sánchez, P. And Valverde, J. L. (2012). Thermogravimetric–mass spectrometric analysis of lignocellulosic and marine biomass pyrolysis. *Bioresource Technol.*, 109, 163-172.
- [167] Singh, S., Wu, C. and Williams, P. T. (2012). Pyrolysis of waste materials using TGA-MS and TGA-FTIR as complementary characterisation techniques. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 94, 99-107.
- [168] Shen, D., Hu, J., Xiao, R., Zhang, H., Li, S. and Gu, S. (2013). Online evolved gas analysis by Thermogravimetric-Mass Spectroscopy for thermal decomposition of biomass and its components under different atmospheres: Part I. Lignin. *Bioresource Technol.*, 130, 449-456.

- [169] Pasangulapati, V., Ramachandriya, K. D., Kumar, A., Wilkins, M. R., Jones, C. L. and Huhnke, R. L. (2012). Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass. *Bioresource Technol.*, 114, 663-669.
- [170] Jiang, Z., Liu, Z., Fei, B., Cai, Z. and Yu, Y. (2012). The pyrolysis characteristics of moso bamboo. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 94, 48-52.
- [171] Ma, Z., Chen, D., Gu, J., Bao, B. and Zhang, Q. (2015). Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA–FTIR and model-free integral methods. *Energ. Convers. Manage.*, 89, 251-259.
- [172] Moreno, A. I. and Font, R. (2015). Pyrolysis of furniture wood waste: Decomposition and gases evolved. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 113, 464-473.
- [173] Worasuwannarak, N., Sonobe, T. and Tanthapanichakoon, W. (2007). Pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk, and corncob by TG-MS technique. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 78(2), 265-271.
- [174] Lopez-Velazquez, M. A., Santes, V., Balmaseda, J. and Torres-Garcia, E. (2013). Pyrolysis of orange waste: a thermo-kinetic study. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 99, 170-177.
- [175] Liu, Q., Wang, S., Zheng, Y., Luo, Z. and Cen, K. (2008). Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG–FTIR analysis. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 82(1), 170-177.
- [176] Fu, P., Hu, S., Xiang, J., Li, P., Huang, D., Jiang, L., Zhang, A. and Zhang, J. (2010). FTIR study of pyrolysis products evolving from typical agricultural residues. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 88(2), 117-123.
- [177] Liu, Q., Zhong, Z., Wang, S. and Luo, Z. (2011). Interactions of biomass components during pyrolysis: A TG-FTIR study. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 90(2), 213-218.
- [178] Wang, S., Guo, X., Wang, K. and Luo, Z. (2011). Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 91(1), 183-189.
- [179] Oyedun, A. O., Tee, C. Z., Hanson, S. and Hui, C. W. (2014). Thermogravimetric analysis of the pyrolysis characteristics and kinetics of plastics and biomass blends. *Fuel Process. Technol.*, 128, 471-481.

- [180] Wu, J., Chen, T., Luo, X., Han, D., Wang, Z. and Wu, J. (2014). TG/FTIR analysis on co-pyrolysis behavior of PE, PVC and PS. *Waste Manage.*, 34(3), 676-682.
- [181] Shadangi, K. P. and Mohanty, K. (2015). Co-pyrolysis of Karanja and Niger seeds with waste polystyrene to produce liquid fuel. *Fuel*, 153, 492-498.
- [182] Zevenhoven, R., Axelsen, E. P. and Hupa, M. (2002). Pyrolysis of waste-derived fuel mixtures containing PVC. *Fuel*, 81(4), 507-510.
- [183] Sharypov, V. I., Marin, N., Beregovtsova, N. G., Baryshnikov, S. V., Kuznetsov, B. N., Cebolla, V. L. and Weber, J. V. (2002). Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymer mixtures. Part I: influence of experimental conditions on the evolution of solids, liquids and gases. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 64(1), 15-28.
- [184] Marin, N., Collura, S., Sharypov, V. I., Beregovtsova, N. G., Baryshnikov, S. V., Kutnetzov, B. N., Cebolla, V. and Weber, A. J. (2002). Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymers mixtures. Part II: characterisation of the liquid phases. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 65(1), 41-55.
- [185] Czégény, Z., Jakab, E., Bozi, J. and Blazsó, M. (2015). Pyrolysis of wood–PVC mixtures. Formation of chloromethane from lignocellulosic materials in the presence of PVC. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 113, 123-132.
- [186] Ko, K. H., Rawal, A. and Sahajwalla, V. (2014). Analysis of thermal degradation kinetics and carbon structure changes of co-pyrolysis between macadamia nut shell and PET using thermogravimetric analysis and ¹³C solid state nuclear magnetic resonance. *Energ. Convers. Manage.*, 86, 154-164.
- [187] Rutkowski, P., & Kubacki, A. (2006). Influence of polystyrene addition to cellulose on chemical structure and properties of bio-oil obtained during pyrolysis. *Energ. Convers. Manage.*, 47(6), 716-731.
- [188] Cheng, X., Zha, Q., Li, X. and Yang, X. (2008). Modified characteristics of mesophase pitch prepared from coal tar pitch by adding waste polystyrene. *Fuel Process. Technol.*, 89(12), 1436-1441.
- [189] Cheng, Y., Yang, L., Luo, T., Fang, C., Su, J. and Hui, J. (2015). Preparation and Characterization of Mesophase Pitch via Co-Carbonization of Waste Polyethylene/Petroleum Pitch. *J. Mater. Sci. Technol.*, 31(8), 857-863.

- [190] Genceli, E., Apak, E., Razvigorova, M., Petrov, N., Minkova, V. and Ekinici, E. (2002). Preparation, modification, and characterization of pitches from apricot stones. *Fuel Process. Technol.*, 75(2), 97-107.
- [191] Machnikowski, J., Machnikowska, H., Brzozowska, T. and Zieliński, J. (2002). Mesophase development in coal-tar pitch modified with various polymers. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 65(2), 147-160.
- [192] Coutinho, A. R., Rocha, J. D. and Luengo, C. A. (2000). Preparing and characterizing biocarbon electrodes. *Fuel Process. Technol.*, 67(2), 93-102.
- [193] Rocha, J. D., Coutinho, A. R. and Luengo, C. A. (2002). Biopitch produced from eucalyptus wood pyrolysis liquids as a renewable binder for carbon electrode manufacture. *Braz. J. Chem. Eng.*, 19(2), 127-132.
- [194] Prauchner, M. J., Pasa, V. M., Otani, C. and Otani, S. (2001). Characterization and thermal polymerization of Eucalyptus tar pitches. *Energ. Fuel.*, 15(2), 449-454.
- [195] Prauchner, M. J., Pasa, V. M., Molhallem, N. D., Otani, C., Otani, S. and Pardini, L. C. (2005). Structural evolution of Eucalyptus tar pitch-based carbons during carbonization. *Biomass Bioenerg.*, 28(1), 53-61.
- [196] Prauchner, M. J., Pasa, V., Otani, C., Otani, S. and de Menezes, S. (2004). Eucalyptus tar pitch pretreatment for carbon material processing. *J. Appl. Polym. Sci.*, 91(3), 1604-1611.
- [197] Araújo, R. C. S., Pasa, V. M. D. and Melo, B. N. (2005). Effects of biopitch on the properties of flexible polyurethane foams. *Eur. Polym. J.*, 41(6), 1420-1428.
- [198] Choi, Y. O. ve Yang, K. S. (2001). Preparation of carbon fiber from heavy oil residue through bromination. *Fiber. Polym.*, 2(4), 178-183.
- [199] Prauchner, M. J., Pasa, V. M. D., Otani, S. and Otani, C. (2005). Biopitch-based general purpose carbon fibers: Processing and properties. *Carbon*, 43(3), 591-597.
- [200] Kim, B. J., Kil, H., Watanabe, N., Seo, M. H., Kim, B. H., Yang, K. S., Kato, O., Miyawaki, J., Mochida, I. and Yoon, S. H. (2013). Preparation of novel isotropic pitch with high softening point and solvent solubility for pitch-based electrospun carbon nanofiber. *Curr. Org. Chem.*, 17(13), 1463-1468.

- [201] Kim, M. S., Lee, D. H., Kim, C. H., Lee, Y. J., Hwang, J. Y., Yang, C. M., Kim, Y. A., Yang, K. S. (2015). Shell–core structured carbon fibers via melt spinning of petroleum-and wood-processing waste blends. *Carbon*, 85, 194-200.
- [202] Kim, B. J., Kotegawa, T., Eom, Y., An, J., Hong, I. P., Kato, O., Nakabayashi, K., Miyawaki, J., Kim, B. C., Mochida, I. and Yoon, S. H. (2016). Enhancing the tensile strength of isotropic pitch-based carbon fibers by improving the stabilization and carbonization properties of precursor pitch. *Carbon*, 99, 649-657.
- [203] Ma, X. and Zhao, G. (2010). Preparation of carbon fibers from liquefied wood. *Wood Sci. Technol.*, 44(1), 3-11.
- [204] Ma, X. and Zhao, G. (2011). Variations in the microstructure of carbon fibers prepared from liquefied wood during carbonization. *J. Appl. Polym. Sci.*, 121(6), 3525-3530.
- [205] Liu, W. and Zhao, G. (2012). Effect of temperature and time on microstructure and surface functional groups of activated carbon fibers prepared from liquefied wood. *Bioresources*, 7(4), 5552-5567.
- [206] Shang, J., Lin, J., Zhao, G., Zhang, J., Su, Z. and Guo, S. (2015). Effects of Chemical Curing Temperature and Time on the Properties of Liquefied Wood based As-cured Precursors and Carbon Fibers. *Bioresources*, 10(4), 7477-7488.
- [207] Huang, Y., Ma, E. and Zhao, G. (2015). Thermal and structure analysis on reaction mechanisms during the preparation of activated carbon fibers by KOH activation from liquefied wood-based fibers. *Ind. Crop. Prod.*, 69, 447-455.
- [208] Qiao, W. M., Huda, M., Song, Y., Yoon, S. H., Korai, Y., Mochida, I., Katou, O., Hayashi, H. and Kawamoto, K. (2005). Carbon fibers and films based on biomass resins. *Energ. Fuel.*, 19(6), 2576-2582.
- [209] Yang, J., Nakabayashi, K., Miyawaki, J., & Yoon, S. H. (2017). Preparation of isotropic spinnable pitch and carbon fiber by the bromination–dehydrobromination of biotar and ethylene bottom oil mixture. *J. Mater. Sci.*, 52(2), 1165-1171.
- [210] Standart, ASTM. E871-82 (2013) Standard test method for moisture analysis of particulate wood fuels. ASTM International, West Conshohocken.
- [211] Standart, ASTM. D1102-84 (2013) Standard Test Method for Ash in Wood. ASTM International, West Conshohocken.

- [212] Standart, E872-82(2013) Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels. ASTM International, West Conshohocken.
- [213] Standart, ASTM E870-82 (2013) Standard Test Methods for Analysis of Wood Fuels. ASTM International, West Conshohocken.
- [214] Standart, ASTM D1107-96 (2013) Standard Test Method for Ethanol-Toluene Solubility of Wood. ASTM International, West Conshohocken.
- [215] Standart, ASTM D1106-96 (2013) Standard Test Method for Acid-Insoluble Lignin in Wood. ASTM International, West Conshohocken.
- [216] Standart, ASTM D5373-16 (2013) Standard Test Methods for Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Analysis Samples of Coal and Carbon in Analysis Samples of Coal and Coke. ASTM International, West Conshohocken.
- [217] Diaz, C., & Blanco, C. G. (2003). NMR: A powerful tool in the characterization of coal tar pitch. *Energy Fuel.*, 17(4), 907-913.
- [218] Standart, ASTM C1557-14 (2014) Standard Test Method for Tensile Strength and Young's Modulus of Fibers. ASTM International, West Conshohocken.
- [219] Yildiz, G., Ronsse, F., Venderbosch, R., van Duren, R., Kersten, S. R., & Prins, W. (2015). Effect of biomass ash in catalytic fast pyrolysis of pine wood. *Appl. Catal., B*, 168, 203-211.
- [220] Uzun, B. B., Pütün, A. E. ve Pütün, E. (2007). Composition of products obtained via fast pyrolysis of olive-oil residue: effect of pyrolysis temperature. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 79(1), 147-153.
- [221] Liang, Y., Cheng, B., Si, Y., Cao, D., Jiang, H., Han, G., Liu, X. (2014), Thermal decomposition kinetics and characteristics of *spartine alterniflora* via thermogravimetric analysis. *Renew. Energ.* 68, 111–117.
- [222] Shuping, Z., Yulong, W., Mingde, Y., Chun, L., Junmao, T. (2010). Pyrolysis characteristics and kinetics of the marine microalgae *dunaliella tertiolecta* using thermogravimetric analyser. *Bioresource Technol.* 101(1), 359–365.
- [223] Williams, P.T., Beşler, S. (1996) The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass. *Renew. Energ.* 7 (3), 233-250.
- [224] Predel, M., Kaminsky, W. (1998) Pyrolysis of rapeseed in a fluidised bed reactor, *Bioresource Technol.* 66, 113-117.

- [225] Zhu, H. M., Jiang, X. G., Yan, J. H., Chi, Y., & Cen, K. F. (2008). TG-FTIR analysis of PVC thermal degradation and HCl removal. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 82(1), 1-9.

EK-1 Piroлиз sıvı ürünlerine ait GC-MS sonuçları

PET pirolizi sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları

Altkonma Süresi (dk)	Bileşik Adı	Alan (%)
10.49	Benzaldehit	0.31
11.81	Fenol	1.01
16.65	Asetofenon	1.16
21.25	Vinil benzoat	2.38
23.56	Benzoik asit, etil ester	0.12
23.95	Naftelen	0.13
24.37	Benzenkarboksilik asit	63.72
34.73	Benzoik asit, 4-metil-	1.58
35.42	Benzoik asit, 4-etil-, 4-siyanofenil ester	0.16
36.91	Bifenil	5.27
38.09	Benzofuran	0.90
38.70	Mono,okzo-, benzoat	2.11
38.94	4-Etilbenzoik asit	0.52
39.69	1,2-Etandiol, monobenzoat	0.55
40.14	Difenilmetan	1.36
40.49	4-Vinilbenzoik asit	1.08
42.37	Benzofuran	0.20
42.52	2-Fenilsiklopropankarboksilikasit	0.12
43.24	1,1'-Bifenil, 4-metil-	0.51
45.02	1 (3H) -izobenzofuranon, 3,3-dimetil-	0.20
48.34	1H-Indol-4,7-dion, 3,6-dimetil-	1.02
48.47	Floren	0.54
50.69	4-propil benzaldehit dietil asetal	0.22
51.49	Benzofenon	2.11
52.17	4-asetilbenzoik asit	5.25
52.72	Benzen, 1,1 ' - (1,3-propandil) bis-	0.22
53.01	Benzoik asit, fenil ester	0.21
53.54	1,4-benzendikarboksilik asit, mono etil ester	0.69
53.61	1,3-benzendikarboksilik asit	0.25
55.67	(E)-Stilben	0.43
56.43	Benzen, 3-bütenil	0.46
56.94	9H-floren-9-on	2.03
58.81	Antresen	0.28
60.64	Benzen, 1,1 ' - (3-metil-1-propen-1,3-dil) bis	0.14
61.63	Etanon, 1 - [1,1'-bifenil] -3-il-	0.16
63.13	Naftalen, 1-fenil-	0.11
63.57	3,5-Dietil-4-fenilpiridin	0.45
64.97	o-Terpenil	0.58
65.29	Bifenil-4-karboksilik asit	0.51
68.41	Naftalen, 2-fenil-	0.18
76.22	9H-fluoren 9-fenil-	0.13
76.65	p-Terpenil	0.40
77.23	1,2-etandiol, dibenzoat	0.28

PS pirolizi sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları

Altkonma Süresi (dk)	Bileşik Adı	Alan (%)
7.26	Stiren	0.95
11.64	Alfa-Metilstiren	2.10
14.14	Benzene, cyclopropyl-	0.39
16.11	Benzene, (1-methylenepropyl)-	0.25
21.61	Benzen, (1-metilen-bütil) -	0.28
21.74	Benzen, (1-metil-2-siklopropen-1-il) -	0.41
22.18	1,4-dihidronaftalen	0.43
23.93	Naftelen	0.46
27.34	Benzene, 1-heksinil-	0.23
31.17	Naphthalene, 1-metil-	0.68
31.59	Benzen, 1-siklopenten-1-il-	0.32
33.72	Benzen, 3-sikloheksen-1-il-	0.22
34.73	1-fenil-1-hepten	0.25
36.67	Bifenil	0.45
40.06	Difenilmetan	1.00
43.16	1,1'-Bifenil, 4-metil-	0.22
45.29	Benzen, 1,1' - (1-metil-1,2-etandil) bis	5.63
47.18	Benzen, 1,1' - (1-metil-1,2-etandil) bis	3.62
50.71	Benzenasetik asit, a-etil, metil ester	0.47
52.85	Benzen, 1,1' - (1,3-propandil) bis-	10.72
53.72	1,2-Difenilsiklopropan	0.83
54.39	Benzen, 1,1' - (1-metil-1,3-propandil) bis-	1.04
55.67	(E)-Stilben	1.88
56.77	Benzen, 6-heptinil	34.78
57.08	Benzen, (1,3-dimetil-3-bütenil)	2.95
57.24	Benzen, 1,1'-siklopropilidenbis	3.60
57.95	Benzen, 1-pentenil-	0.47
58.23	Benzen, 1,1' - (1,4-bütandil) bis-	0.84
58.71	1-H-inden, 2-fenil-	0.23
58.85	Naftalen, 1,2,3,4-tetrahidro-1-fenil-	1.14
59.49	Benzen, 1,1' - (3-metil-1-propen-1,3-dil) bis	0.53
59.60	Heksan, 3,4-difenil-	0.33
59.99	1,3-bütadien, 1,4-difenil- (E, E)	1.39
60.65	Benzen, 1,1' - (1-bütiliden) bis-	0.94
61.04	1,2-Dihidro-3-fenilnaftenen	0.96
61.61	Benzen, 1,1'-(1-büten-1,4-dil)bis-, (Z)-	1.59
61.97	1,3-propandirol, 2-metil-2-fenil-	0.75
63.13	Naftelen, 1-fenil-	0.46
63.33	Fenantren, 1-metil-	1.00
64.31	7-pentadekan, 9-metilen-	0.35
64.96	1,3-pentadien, 1,1-difenil-, (Z) -	0.65
65.22	2,5-Difenil-1,5-heksadien	2.94
66.62	Antrasen, 2-metoksi-9-metil-	2.99
67.08	3-fenilpropil 2-metilpropanoat	0.36
67.71	1,2-Dihidro-3-fenilnaftelen	0.26
68.45	Naftelen, 2-fenil-	3.54
68.76	1,3-pentadien, 1,1-difenil-, (Z) -	0.23

PS pirolizi sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları (devam)

Alıkonma Süresi (dk)	Bileşik Adı	Alan (%)
69.40	Benzen, 1-metil-4- (1-fenil-1,3-butadienil) -, (E) -	2.98
70.73	1,5-Difenil-1,5-heksadien	0.33
75.84	1 H-siklopenta [I] fenantren, 2,3-dihidro-	0.61

PVC pirolizi sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları

Alıkonma Süresi (dk)	Bileşik Adı	Alan (%)
23.87	Benzenkarboksilik asit	5.56
31.14	Naftalen, 1-metil-	3.36
36.66	Bifenil	1.33
37.45	Naftalen, 1-etil-	2.67
38.06	Floren, 1,4-dihidro-	1.75
38.98	Naftalen, 1,4-dimetil-	3.60
39.16	Naftalen, 1,5-dimetil-	0.80
39.53	Benzen, 1-metil-4- (fenilmetil) -	0.65
40.12	Naftalen, 1,3-dimetil-	1.67
42.11	Benzen, 1- (1-etenil-1-metil-2-propenil) - 4-metil-	1.12
42.72	Asenaftalen	1.40
43.19	2-Naftalenetanol	1.34
43.62	1,1'-Bifenil, 3-metil-	0.71
44.12	Naftalen, 2,3,6-trimetil	0.91
44.45	1-İzopropenil naftalen	0.75
45.15	Naftalen, 1,4,6-trimetil-	1.17
45.41	Naftalen, 1,6,7-trimetil-	1.20
47.48	1,2-Dehidro-hidraindasen	1.14
48.38	Floren	4.55
49.05	1,1'-Bifenil, 3-metil-	3.59
49.44	Difenilmetan	6.05
51.12	Benzen, 1,1-propiliden bis	0.82
51.28	2,2'-Dimetilbifenil	0.73
51.60	4,4'-Dimetilbifenil	0.56
52.06	1,1'-Bifenil, 2-etil-	1.82
52.64	Benzen, 1,1'-(1,3-propandil)bis-	1.64
54.36	Antrasen, 1,2-dihidro-	1.49
54.66	9H-Floren, 2-metil-	5.63
55.29	1-Penta-4-enilnaftalen	0.53
55.68	9H-Floren, 1-metil-	4.30
56.04	1,1'-Bifenil, 3,4'-dimetil-	0.86
56.31	Benzen, 3-bütinil-	4.07
56.48	4,4'-dimetil-bifenil	1.74
56.83	3,3'-dimetil-bifenil	1.79
57.04	1,1'-Bifenil, 4,4'-dimetil-	0.76
57.34	Benzen, (1-sikloheksen-1-iletinil) -	0.55
57.67	Antrasen, 1,2,3,4-tetrahidro-	1.98
58.20	Benzen, 2,6-dimetil-1-(fenilmetil)-	0.59

PVC pirolizi sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları (devam)

Altkonma Süresi (dk)	Bileşik Adı	Alan (%)
58.74	Antrasen	7.11
59.99	1-Metil-9,10-Dihidrofenantren	0.89
60.16	Naftelen, 2-(1-siklopenten-1-il)-	0.79
60.61	Benzen, 1,1'-(2-metil-1 propenilden) bis-	1.44
60.83	Naftelen, 2-(1-sikloheksen-1-il)-	0.63
61.03	9H-Floren, 2,3-dimetil-	0.59
61.43	Naftelen, 2-(1-siklopenten-1-il)-	1.70
64.53	Fenantren, 1-metil-	7.16
65.43	4H-Siklopentafenantren	0.68
65.67	Fenantren, 2-metil-	2.13
69.81	Fenantren, 9-etil-	0.54
70.92	Naftelen, 1,2-dihidro-4-fenil-	0.56
71.09	Fenantren, 2,5-dimetil-	0.60

Ceviz kabuğu pirolizi sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları

Altkonma Süresi (dk)	Bileşik Adı	Alan (%)
11.73	Fenol	2.68
14.17	2-Siklopenten-1-on, 2-hidroksi-3-metil-	2.45
16.09	Fenol, 2-metil-	1.86
17.46	Fenol, 4-metil-	3.67
18.13	Fenol, 2-metoksi-	8.56
22.14	Fenol, 2,4-dimetil-	1.69
24.96	Fenol, 2-metoksi-4-metil-	5.78
25.59	1,2-Benzendiol	1.42
29.30	1,2-Benzendiol, 3-metoksi-	2.38
29.60	1,2-Benzendiol, 3-metil-	1.23
30.65	Fenol, 4-etil-2-metoksi-	4.91
31.52	1,2-Benzendiol, 4-metil-	0.55
32.86	2-Metoksi-4-vinilfenol	1.39
35.40	Fenol, 2,6-dimetoksi-	18.67
35.70	3-Alil-6-metoksifenol	1.53
36.32	Fenol, 2-metoksi-4-propil-	0.89
38.12	Vanilin	0.96
38.84	Fenol, 2-metoksi-4-(1-propenil)-, (E)-	0.81
41.34	3-Hidroksi-4-metoksi benzoik asit	15.45
43.44	Etanon, 1-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-	0.68
46.07	Benzen, 1,2,5-trimetoksi-3-metil	8.86
46.19	Benzen asetik asit, 4-hidroksi-3-metoksi-	0.91
48.23	1,4-Dihidrofenantren	1.55
50.83	4-Propil-1,1'-difenil	1.99
53.42	Benzaldehit, 4-hidroksi-3,5-dimetoksi-	0.85
55.74	Fenol, 2,6-dimetoksi-4-(2-propenyl)-	6.32
57.36	Etanon, 1-(4-hidroksi-3,5-dimethoxyphenyl)-	0.63
59.45	3,5-Dimetoksi-4-hidroksifenilasetikasit	1.34

Ceviz kabuğu +PET birlikte pirolizinden üretilen sıvı ürüne ait GC-MS sonuçları

Alkonma Süresi (dk)	Bileşik Adı	Alan (%)
11.765	Fenol	1.04
16.612	Asetofenon	2.17
17.481	Fenol, 4-metil	0.69
18.151	Fenol,2-metoksi	1.95
18.495	Benzoik asit, metil ester	2.83
21.162	Vinil benzoat	3.06
23.546	Benzenkarboksilik asit	51.55
30.668	Fenol, 4-etil-2-metoksi	2.75
30.879	Benzoik asit, 4-metil	0.41
35.382	Fenol, 2,6-dimetoksi	5.58
36.36	4-Etilbenzoik asit	2.02
36.686	Naftalen 2-ethenil	8.10
37.929	4-Vinilbenzoik asit	0.74
38.152	Vanilin	0.48
40.047	Difenilmetan	0.71
41.333	3-Hidroksi-4-metoksi benzoik asit	2.89
43.632	1,1'-Bifenil, 4-metil-	0.80
44.308	1,4-Benzendikarboksilik asit, dimetil ester	1.95
46.071	Benzen,1,2,5-trimetoksi-3-metil	1.84
46.252	Etanon,1-[4-(etoksimetil)fenil]-	0.94
48.183	1H-İndol-4,7-dion.3,6-Dimetil	0.68
48.394	9H,Floren	1.34
48.606	1,4-Benzendikarboksilik asit, metil ester	1.64
50.652	4-Asetilbenzoik asit	1.86
50.851	Fenol, 2,6-dimetoksi-4-(2-propenil)-	0.50
51.376	Benzofenon	0.39
56.693	9H-Floren-9-on	1.07

Ceviz kabuğu +PS birlikte pirolizinden üretilen sıvı ürüne ait GC-MS sonuçları

Altkonma Süresi (dk)	Bileşik Adı	Alan (%)
9.56	Stiren	1.79
14.95	Alfa-metilstiren	2.47
15.36	Fenol	0.37
17.76	Benzen, siklopropil-	0.39
18.10	2-Siklopenten-1-on, 2-hidroksi-3-metil-	0.33
18.79	İnden	0.30
19.94	Benzen, (1-metilenpropil) -	0.28
20.18	Fenol, 2-metil-	0.16
21.70	Fenol, 4-metil-	0.35
22.24	Fenol, 2-metoksi-	0.65
25.82	Benzen, (1-metilenbütil) -	0.32
26.55	Fenol, 2,4-dimetil-	0.16
26.88	1,4-Dihidronaftelen	0.21
28.18	Naftelen	0.29
29.39	Fenol, 2-metoksi-4-metil-	0.52
30.34	1,2-Benzendiol	0.35
33.90	1,2-Benzendiol, 3-metoksi-	0.46
34.38	1,2-Benzendiol, 4-metil-	0.25
35.20	Fenol, 4-etil-2-metoksi-	0.59
37.44	2-Metoksi-4-vinilfenol	0.20
40.16	Fenol, 2,6-dimetoksi-	1.81
41.24	Bifenil	0.25
42.85	Vanilin	0.16
44.63	Difenilmetan	0.47
46.07	Benzoik asit, 4-hidroksi-3-metoksi-	1.43
48.21	Benzen, 1,1'-etilidenbis-	0.19
49.90	Benzen, 1,1' - (1,2-etandil) bis-	2.51
50.84	Benzen, 1,2,5-trimetoksi-3-metil-	0.92
51.82	Benzen, 1,1' - (1-metil-1,2-etandil) bis-	1.71
52.99	3', 5'-Dimetoksiasetofenon	0.17
54.73	Benzen, 1-metil-2- (2-feniletetil) -	0.17
55.31	Benzen, 1-metil-4- (1-metilpropil) -	0.47
57.59	Benzen, 1,1' - (1, 3-propandil) bis-	7.48
58.37	1,3-difenilprofen	0.79
59.04	Benzen, 1,1' - (1-metil-1,3-propandil) bis-	1.05
60.43	(E) -Stilben	0.78
61.55	Benzen, (fenoksimetil)	19.50
61.85	Benzen, (1,3-dimetil-3-bütenil)-	2.77
62.01	1,2-Difenilsiklopropan	2.50
62.19	Etaton, 1- (4-hidroksi-3,5-dimetoksifenil) -	0.23
62.65	Heks-1-enilbenzen	0.37
62.92	Benzen, 1,1' - (1,4-bütandil) bis-	0.52
63.52	Naftelen, 1,2,3,4-tetrahidro-1-fenil-	0.48
64.17	Benzen, 1,1' - (1-bütenilden) bis-	0.54

Ceviz kabuğu +PS birlikte pirolizinden üretilen sıvı ürüne ait GC-MS sonuçları (devam)

Alkonma Süresi (dk)	Bileşik Adı	Alan (%)
64.17	Benzen, 1,1 '- (1-bütenilden) bis-	0.54
64.29	3,5-Dimetoksi-4-hidroksifenilasetik asit	0.59
64.66	1,3-Bütadien, 1,4-difenil-, (E, E) -	0.80
65.37	Benzen, 1,1 '- (1,2-dimetil-1, 2-etendil) bis-, (E) -	1.12
65.72	1,4-Difenil-1,3-bütadien	0.68
66.30	Benzen, 1,1'-(1-büten-1,4-dil)bis-, (Z)-	0.96
66.64	Ftalik asit, 2-etilheksil 3-fenilpropil ester	0.44
67.15	1-Metil-3-fenil-1H-inden	0.16
67.79	Naftelen, 1-fenil-	0.47
67.98	Fenantren, 2-metil-	0.46
69.59	1,3-Pentadien, 1,1-difenil-, (Z) -	0.29
69.91	2,5-Difenil-1,5-hekzadien	1.99
70.72	1,3-Pentadien, 1,1-difenil-, (Z) -	0.18
71.31	Antrasen, 2-metoksi-9-metil	1.68
71.73	Naftelen, 1,2,3,4-tetrahidro-2,6-dimetil-	0.25
72.04	Pentadekanoik asit, 1,4-metil-, metil ester	0.17
72.36	1,3-Bütadien, 1,4-difenil-, (E, E) -	0.27
73.17	2-Fenilnaftelen	3.24
74.13	7-Pentadesin,9-metilen	2.40
75.40	1,5-Difenil-1,5-hekzadien	0.33
79.02	Naftelen, 2- (fenilmetil) -	0.36
80.52	1H-Siklopenta [1] fenantren, 2,3-dihidro-	0.64
81.30	m-terfenil	0.50
82.90	p-terfenil	0.39
91.13	1-Benzoil-2,3-difenil-3-metil-siklopropan	0.16
94.10	1,2-Propandiol, 3-benziloksi-1,2-diasetil-	17.55
96.99	1H-İndol,5-metil-2-fenil	1.96
98.19	1-Propen, 3- (2-siklopentenil) -2-metil-1,1-difenil-	0.71
98.45	(E) -2-Hidroksi-4'-siyano-stilben	0.17
98.74	n-Benzil-3-metilindol	0.21
99.72	2,2-dibenziletanol	0.17
103.75	1,3-Bütadien, 1,1-difenil-	0.28
104.79	Benzenasetikasit, 4,5-dimetoksi-2-(2-feniletlenil)-, metil ester, (E)-	0.79
105.46	Benzen, 1,1'-(1,3-bütadienilden)bis-	0.22
110.88	1,1':3',1"-Terfenil, 5'-fenil-	0.84
117.66	Benzen, 1,1'-[1-(2,2-dimetil-3-bütenil)-1,3-propandil]bis-	0.21

Ceviz kabuğu +PVC birlikte pirolizinden üretilen sıvı ürüne ait GC-MS sonuçları

Altkonma Süresi (dk)	Bileşik Adı	Alan (%)
14.69	Benzen, 1-etil-2-metil-	0.57
18.19	İndan	0.91
20.49	Benzen, 1-metil-2-propil-	0.67
21.72	İndan, 1-metil	1.29
22.18	Fenol, 2-metoksi	0.69
25.29	1H-İnden, 2,3-dihidro-4-metil-	0.69
26.02	Benzen, 1-etenil-4-etil-	1.28
26.35	1H-İnden, 1-metil-	0.50
26.82	2-Heksenal, 6-fenil-, (E)-	2.12
27.45	Benzen, (1-metilbütıl)-	0.57
28.19	Naftelen	6.03
29.36	Fenol, 2-metoksi-4-metil-	1.03
31.86	2-Etil-2,3-dihidro-1H-inden	0.81
33.81	Naftelen, 1,2-dihidro-3-metil-	1.50
34.11	1H-İnden, 2,3-dimetil-	0.43
34.25	Benzen, (1,3-dimetilbütıl)-	0.57
34.94	Alfa, beta, beta, trimetilstiren	0.73
35.61	Naftelen, 2-metil-	4.47
36.66	Naftelen, 1-metil-	3.62
38.22	(1-Metilbütıl-1,3-dienil)benzen	0.70
39.94	Fenol, 2,6-dimetoksi-	0.98
40.41	Benzen, 1-(2-bütenil)-2,3-dimetil-	0.57
40.89	Benzen, (1.3-Dimetil-3-Bütenil)-	0.65
41.20	Bifenil	1.15
42.00	Naftelen, 2-etil-	1.59
42.20	Naftelen, 1-etil-	0.97
42.61	1,1'-Bifenil, 2-metil-	1.67
43.53	Naftelen, 2,7-dimetil-	2.40
43.84	Benzen, (2-metilsiklopentil)-	0.49
44.68	Naftelen, 1,3-dimetil-	1.06
45.59	Naftelen, 1,4-dimetil-	0.91
45.92	1,2,3-Trimetoksibenzen	0.52
47.27	Asenaftelen	0.82
47.76	Naftelen,2-Bütıl	0.89
48.21	1,1'-Bifenil, 3-metil-	0.58
48.70	Naftelen, 2,3,6-trimetil-	0.67
49.72	Naftelen, 1,4,5-trimetil-	1.38
52.06	1,2-Dehidro-as-hidrindasen	0.56
52.98	Floren	2.13
53.64	1-İsopropenilnaftelen	1.62
54.06	1,1'-Bifenil, 4-metil-	3.09
54.45	1,1'-Bifenil, 3-metil-	1.13
55.72	Benzen, 1-metil-2-(fenilmetil)-	0.58

Ceviz kabuğu +PVC birlikte pirolizinden üretilen sıvı ürüne ait GC-MS sonuçları (devam)

Altkonma Süresi (dk)	Bileşik Adı	Alan (%)
57.19	2,2'-Dimetilbifenil	1.89
58.96	9H-Floren, 2-metil-	3.13
59.90	1-Pent-4-enilnaftelen	0.42
60.29	9H-Floren, 9-metil-	2.95
60.78	1,1'-Bifenil, 2-etil-	2.95
61.44	4,4'-Dimetilbifenil	0.93
62.28	Antrasen, 1,2,3,4-tetrahidro-	1.12
63.37	Antrasen	3.44
64.61	1-Metil-9,10-dihidrofenantren	0.73
64.79	Naftelen, 2-(1-siklopenten-1-il)-	1.07
66.05	Fenantren, 9,10-dihidro-1-metil-	0.81
67.52	9H-Floren, 2,3-dimetil-	0.55
67.96	Antrasen, 9,10-dihidro-2-metil-	0.57
69.16	Fenantren, 2-metil-	2.83
69.81	1H-siklopropa[1]fenantren, 1a,9b-dihidro-	0.79
70.04	4H-Siklopenta[def]fenantren	0.58
70.31	Fenantren, 1-metil-	1.38
70.54	Fenantren, 2-metil-	1.17
72.99	Naftelen, 2-fenil-	0.52
73.70	Antrasen, 2-etil-	0.71
74.44	Fenantren,9-etil	1.21
74.92	9,10-Dimetilantrasen	1.00
75.10	Heksadekan	0.73
75.30	Piren,4.5.9.10-tetrahidro	0.97
75.56	Fenantren, 1,7-dimetil-	0.49
75.74	Fenantren, 2,5-dimetil-	0.52
76.68	Floroantren	0.77
78.87	Piren	0.68
79.39	Naftelen,1-fenil	0.42
79.72	Tetradekan, 4-metil-	1.03
83.14	Floroantren.2-metil	1.80
84.20	Piren, 1-metil	2.05
84.74	Antrasen, 9-(2-propenil)	0.58
85.08	Naftelen, 2-(fenilmetil)-	1.91
88.47	o-Terpenil	0.46
93.24	Trifenilen	0.79
98.12	Trifenilen.2-metil	0.46

Şeftali çekirdeği pirolizi sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları

Altkonma Süresi (dk)	Bileşik Adı	Alan (%)
5.33	Furfural	6.46
6.01	2-Furankarboksaldehid	0.63
6.16	3-Furaldehid	0.43
8.32	2(5H)-Furanon	0.84
8.71	1,2-Siklopentandion	0.48
10.74	2-Furankarboksaldehid, 5-metil-	0.61
10.86	2-Bütanon, 3,3-dimetil-	0.61
11.05	2-Bütanon, 1-(asetiloksi)-	0.68
11.79	Fenol	1.11
14.27	1,2-Siklopentandion, 3-metil	1.90
16.14	Fenol, 2-metil-	1.34
17.53	Fenol, 4-metil-	2.82
18.19	Fenol, 2-metoksi-	8.88
22.19	Fenol, 2,4-dimetil-	2.31
23.62	Fenol, 2,3-dimetil-	0.62
24.03	Fenol, 4-metoksi-3-metil-	0.79
25.05	Fenol, 2-metoksi-4-metil-	11.61
25.70	1,2-Benzendiol	4.01
27.56	2-Furankarboksaldehit, 5-(hidroksimetil)-	1.17
28.14	Fenol, 2-etil-5-metil-	0.37
28.31	3,4-Dimetoksitoluen	0.34
28.68	Eter, 3-bütenil propil	0.82
29.35	1,2-Benzendiol, 3-metoksi-	3.25
30.71	Fenol, 4-etil-2-metoksi-	6.89
31.63	1,2-Benzendiol, 4-metil-	2.37
32.09	1-Bütanol, 2-metilen-, asetat	0.88
32.88	5-Acetoksimetil-2-furaldehit	0.48
35.44	Fenol, 2,6-dimetoksi-	6.06
35.75	3-Alil-6-metoksifenol	1.78
35.98	2-Metoksi-4-etil-6-metilfenol	0.44
36.35	Fenol, 2-metoksi-4-propil-	1.65
37.54	4-Etilkatetol	0.81
38.20	Vanilin	2.34
38.87	Fenol, 2-metoksi-4-(1-propenil)-, (E)-	0.86
41.41	3-Hidroksi-4-metoksibenzoik asit	10.04
43.50	Ethanon, 1-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-	1.41
45.42	Benzoik asit, 4-hidroksi-3-metoksi-, metil ester	0.37
46.11	Benzen, 1,2,5-trimetoksi-3-metil	2.88
46.25	2-Propanon, (4-hidroksi-3-metoksifenil)-	1.62
49.11	Propano 3-metoksi-4-hidroksifenon	0.49
50.47	Fenol, 2,6-dimetoksi-4-(2-propenil)-	0.55
50.85	4-Propil-1,1'-difenil	0.90
52.74	Benzenasetik asit, 4-hidroksi-3-metoksi-	0.34
53.12	Fenol, 2,6-dimetoksi-4-(2-propenil)-	1.69

Şeftali çekirdeği pirolizi sıvı ürününe ait GC-MS sonuçları (devam)

Altkonma Süresi (dk)	Bileşik Adı	Alan (%)
53.12	Fenol, 2,6-dimetoksi-4-(2-propenil)-	1.69
53.47	Benzaldehit, 4-hidroksi-3,5-dimetoksi-	0.68
57.17	4-Hidroksi-2-metoksisinamaldehyt	0.72
57.40	Ethanon, 1-(4-hidroksi-3,5-dimetoksifenil)-	0.50
59.47	3,5-Dimetoksi-4-hidroksifenilikasit	1.20

Şeftali çekirdeği +PET birlikte pirolizinden üretilen sıvı ürüne ait GC-MS sonuçları

Altkonma Süresi (dk)	Bileşik Adı	Alan (%)
5.30	Furfural	0.42
10.45	Benzaldehit	0.47
11.78	Fenol	1.06
16.61	Asetofenon	1.95
17.50	Fenol, 4-metil-	0.72
18.16	Fenol, 2-metoksi-	1.51
18.51	Benzoik asit, metil ester	2.20
21.17	Vinil benzoat	2.38
23.54	Benzoik asit, etil ester	0.62
23.99	Benzenkarboksilik asit	43.95
24.98	2-Metoksi-5-metilfenol	3.70
29.38	1,2-Benzendiol, 3-metoksi-	0.60
30.69	Fenol, 4-etil-2-metoksi-	1.13
31.68	Benzoik asit, 4-metil-	2.05
35.53	Fenol, 2,6-dimetoksi-	4.09
35.79	3-Alil-6-metoksifenol	0.28
36.39	Phenol, 2-metoksi-4-propil-	0.44
36.75	Bifenil	5.77
37.40	4-Etilbenzoik asit	1.49
38.24	Vanilin	0.42
38.54	4-Vinil benzoik asit	0.73
39.49	1,2-Ethandiol, monobenzoat	0.37
40.07	Difenilmetan	0.55
41.42	3-Hidroksi-4-metoksibenzoikasit	2.61
43.17	1,1'-Bifenil, 4-metil-	1.12
44.38	1,4-Benzendikarboksilik asit,dimetil ester	1.48
46.14	Benzen, 1,2,5-trimetoksi-3-metil	1.80
46.29	Benzoik asit, 4-asetil-, metil ester	1.04
48.41	Floren	0.68
48.81	Benzoik asit, 4-hidroksi-2,6-dimetil-,metil ester	1.07
49.29	1,4-Benzendikarboksilik asit, metil ester	3.78
50.50	Fenol, 2,6-dimetoksi-4-(2-propenil)-	0.32
50.63	Etil 4-asetilbenzoat	0.27
50.88	2,6-Dimetil-4-propilfenol	0.88

Şeftali çekirdeği +PET birlikte pirolizinden üretilen sıvı ürüne ait GC-MS sonuçları (devam)

Alkonma Süresi (dk)	Bileşik Adı	Alan (%)
50.88	2,6-Dimetil-4-propilfenol	0.88
51.41	1,3-dioksolan, 2-fenil-2- (fenilmetil) -	3.56
52.92	1,3-Benzendikarboksilik asit	1.11
53.51	Benzaldedit, 4-hidroksi-3,5-dimetoksi-	0.48
55.61	(E)-Stilben	0.23
56.74	9H-Floren-9-on	1.01
58.76	Fenantren	0.25
59.49	3,5-Dimetoksi-4-hidroksifenilasetikasit	0.36
64.94	o-Terpenil	0.25
76.63	p-Terpenil	0.33
77.19	1,2-Ethandiol, dibenzoat	0.22

Şeftali çekirdeği +PS birlikte pirolizinden üretilen sıvı ürüne ait GC-MS sonuçları

Alkonma Süresi (dk)	Bileşik Adı	Alan (%)
5.34	Furfural	0.23
6.21	Etilbenzen	5.41
7.47	Stiren	50.45
8.77	Benzen, (1-Metiletil)	0.25
9.79	Benzen,2-propenil	0.13
10.17	Benzen, propil-	0.10
11.70	alfa-Metilstiren	7.40
14.18	Benzen, siklopropil	0.92
15.16	İnden	0.26
16.14	Benzen, (1-metilenpropil)	0.30
17.52	Fenol, 3-metil-	0.26
18.19	Fenol, 2-metoksi-	0.69
21.77	Trikinasesn	0.12
22.19	Fenol, 2,5-dimetil-	0.12
23.96	1H-İnden, 1-metilen-	0.17
25.01	Fenol, 2-metoksi-4-metil-	0.32
25.67	1,2-Benzendiöl	0.18
27.35	Benzen, 1-heksinil-	0.11
29.35	1,2-Benzendiöl, 3-metoksi-	0.25
30.69	Fenol, 4-etil-2-metoksi-	0.31
31.17	Naftelen, 1-metil-	0.15
31.59	1,2-Benzendiöl, 4-metil-	0.16
32.90	2-Metoksi-4-vinilfenil	0.20
35.46	Fenol, 2,6-dimetoksi-	1.12
35.75	Fenol, 3,4-dimetoksi-	0.12
36.70	Bifenil	0.15
38.16	Vanilin	0.11
40.07	Difenilmetan	0.27
41.37	3-Hidroksi-4-metoksibenzoik asit	0.78
45.11	4a,9a-Metano-9H-floren	0.26
45.24	Benzen, 1,1'-(1,2-etanedil)bis-	1.08

Şeftali çekirdeği +PS birlikte pirolizinden üretilen sıvı ürüne ait GC-MS sonuçları (devam)

Alkonma Süresi (dk)	Bileşik Adı	Alan (%)
46.12	Benzen, 1,2,5-Trimetoksi-3-Metil-	0.49
47.16	Benzen, 1,1'-(1-metil-1,2-etanedil)bis-	0.86
48.27	2,5-Sikloheksadien-1,4-Dion, 2-(Metoksimetil)-3,5-Dimetil-	0.29
50.71	Benzoik asit, 2,4-dimetil-, (2,4-dimetilfenil)metil ester	0.12
52.81	Benzen, 1,1'-(1,3-propandil)bis-	3.54
53.16	Fenol, 2,6-dimetoksi-4-(2-propenil)-	0.18
53.71	Benzen, 1,1'-siklopropildenbis-	0.25
54.39	Benzen, 1,1'-(1-metil-1,3-propandil)bis-	0.50
55.65	(E)-Stilben	0.47
55.93	Fenol, 2,6-dimetoksi-4-(2-propenil)-	0.36
56.60	Benzen, 6-heptenil-	9.24
57.01	Benzen, (1,3-dimetil-3-bütenil)	1.16
57.16	1,2-Difenilsiklopropan	1.23
57.94	1-Metil-2-Fenilsiklopropan	0.14
58.21	Benzen, 1,1'-(1,4-bütandil)bis-	0.23
58.82	Naftalen, 1,2,3,4-tetrahidro-1-fenil-	0.18
59.49	1-(2,6-Dihidroksi-4-metoksifenil)-1-bütanon	0.51
59.98	1,3-Butadien, 1,4-difenil-, (E,E)-	0.42
60.65	Benzen, 1,1'-(3-metil-1-propan-1,3-dil)bis-	0.50
61.03	1,4-Difenil-1,3-bütadien	0.28
61.59	Benzen, 1,1'-(1-büten-1,4-dil)bis-, (Z)-	0.40
61.96	Ftalik asit, pentil 3-fenilpropil ester	0.18
63.13	Naftalen, 1-fenil-	0.19
63.31	Antresen, 1-metil-	0.25
65.19	2,5-Difenil-1,5-heksadien	0.86
66.58	Antrasen, 2-metoksi-9-metil-	0.69
68.43	Naftalen, 2-fenil-	1.36
69.37	7-Pentadesin, 9-Metilen-	0.85
74.36	Naftalen, 2-(fenilmetil)-	0.11
75.84	1H-Siklopenta[1]fenantren, 2,3-dihidro-	0.19
76.63	p-Terpenil	0.11

Şeftali çekirdeği +PVC birlikte pirolizinden üretilen sıvı ürüne ait GC-MS sonuçları

Alkonma Süresi (dk)	Bileşik Adı	Alan (%)
17.45	Fenol, 4-metil-	0.43
18.14	Fenol, 2-metoksi-	0.58
21.85	Benzen, 1-metil-2-(2-propenil)-	0.42
22.15	Trikinasen	0.49
22.67	Naftelen, 1,2-dihidro-	0.90
23.58	Benzenekarboksilik asit	1.30
23.92	Naftelen	6.22
24.96	Fenol, 2-metoksi-4-metil-	2.12
27.49	2-Etil-2,3-dihidro-1H-inden	0.58
29.38	1H-İnden, 4,7-Dimetil-	1.45
29.78	Benzen, 1-metil-2-(1-etilpropil)-	0.54
30.49	1H-İnden, 2,3-dihidro-4,7-dimetil-	0.81
30.64	Fenol, 4-etil-2-metoksi-	1.13
31.14	Naftelen, 1-metil-	6.79
32.18	Naftelen, 2-metil-	5.64
34.62	1,2-Naftelendiol, 1,2,3,4-tetrahidro-1-metil-	0.52
35.35	Fenol, 2,6-dimetoksi-	1.01
35.95	Naftelen, 1,2,3,4-Tetrahidro-1,4-dimetil-	0.86
36.33	2-Metoksi-4-propil-fenol	1.18
36.66	Bifenil	2.41
37.46	Naftelen, 1-etil-	3.92
38.06	1,1'-Bifenil, 2-metil-	2.84
39.17	Naftelen, 2,7-dimetil-	1.10
39.30	1,2,3,6,7,8-Hekzahidro-as-indcan	0.59
40.13	Naftelen, 1,3-dimetil-	3.56
40.31	Naftelen, 1,6-dimetil-	1.30
41.04	Naftelen, 2,3-dimetil-	1.32
41.30	3-(2-Metil-propenil)-1H-inden	0.57
42.10	2,2'-Dimetilbifenil	4.91
42.72	Asenaftelen	1.24
43.18	1H-Siklopent[E]Azulen, 2,3-dihidro-	1.38
43.62	1,1'-Bifenil, 4-metil-	0.74
44.12	Naftelen, 2,3,6-trimetil-	0.91
44.45	1-Isopropenilnaftelen	0.69
45.14	Naftelen, 1,4,6-trimetil-	1.48
45.42	Naftelen, 1,4,5-trimetil-	0.93
45.64	3-(2-Metil-propenil)-1H-inden	0.88
46.03	Naftelen, 1,2-dihidro-2,5,8-trimetil-	0.51
46.18	Benzenasetikasit, 4-hidroksi-3-metoksi-	0.57
48.38	Floren	3.21
49.06	Naftelen, 1-(2-propenil)-	1.58
49.44	Difenilmetan	4.06
49.72	9H-Floren, 9-metil-	0.93
49.85	1,1'-Bifenil, 3-metil-	1.40

Şeftali çekirdeği +PVC birlikte pirolizinden üretilen sıvı ürüne ait GC-MS sonuçları (devam)

Alkonma Süresi (dk)	Bileşik Adı	Alan (%)
49.85	1,1'-Bifenil, 3-metil-	1.40
51.61	1,1'-Bifenil, 3,4'-dimetil-	0.45
52.07	Benzen, 1,1'-etilidenbis-	0.59
54.36	1,3,5,7-Siklooktatetranen, 1-fenil-	0.87
54.67	9H-Floren, 1-metil-	2.75
55.29	2-Naftelenpropanol	0.49
55.67	9H-Floren, 2-metil-	2.72
56.03	1,1'-Bifenil, 4,4'-dimetil-	0.60
56.17	1,1'-Bifenil, 2-etil-	0.92
56.83	4,4'-Dimetilbifenil	1.11
57.03	1,1'-Bifenil, 3,4'-dimetil-	0.42
57.66	Antrasen, 1,2,3,4-tetrahidro-	1.39
58.74	Antrasen	4.19
60.62	Benzen, 3,5-dimetil-1-(fenilmetil)-	0.91
61.04	2-Fenil-2,3-Dihidroinden	0.47
61.43	1-Metil-9,10-Dihidrofenantren	0.87
63.33	1-Benzil-4-vinilbenzen	0.44
64.53	1H-Siklopropa[1]fenantren, 1a,9b-dihidro-	1.11
64.77	Fenantren, 1-metil-	1.05
65.19	Antresen, 2-Metil-	0.48
65.67	1H-İnden, 2-fenil-	1.20
65.91	1H-Siklopropa[1]fenantren, 1a,9b-dihidro-	0.99