

55748

**KULLANILMIŞ YAĞLARIN PİROLİZİ İLE
ORGANİK KİMYASALLAR VE YAKIT ÜRETİMİ**

DOKTORA TEZİ

Y. Müh. Levent DANDİK

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 22 Mayıs 1996

Tezin Savunulduğu Tarih : 07 Haziran 1996

Tez Danışmanı : Prof.Dr. H. Ayşe AKSOY

Diğer Jüri Üyeleri

: Prof. Dr. H. Ayşe AKSOY
Prof. Dr. Ayşe ERDEM-ŞENATALAR
Prof.Dr. Güldem ÜSTÜN
Prof.Dr. Salih DİNÇER
Prof.Dr. Ersan PÜTÜN

HAZİRAN 1996

ÖNSÖZ

Yapılan bu çalışma ile atık bir madde olan kullanılmış kızartma yağının farklı koşullarda gerçekleştirilen fraksiyonlamalı piroliz reaksiyonu incelenmiştir. Bu şekilde, ülkemizin tarım potansiyelinin değerlendirilmesi, yakıt üretiminde dışa bağımlılığın azaltılması, ülkemizin gelecekteki yeni enerji teknolojilerine hazırlanması, çevre dostu sıvı yakıtların ve kimya sektörü için önemli olan temel organik kimyasal hammaddelerin üretilmesi amaçlanmıştır.

Konunun bir tez olabileceği düşüncesinden başlayarak sonuçlanmasına kadar tüm aşamalarda, her türlü sorunun çözümünde yardımcı olan ve hiçbir zaman desteğini, ilgisini ve zamanını esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. H. Ayşe AKSOY'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

HZSM-5 katalizörünün temini ve değerli önerilerinden dolayı Sayın Prof. Dr. Ayşe Erdem-ŞENATALAR'a, değerli katkıları nedeniyle Texas A&M Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden Sayın Prof. Dr. Aydın AKGERMAN'a, Sayın Prof. Dr. Ekrem EKİNCİ ve Sayın Doç.Dr. Ferhat YARDIM'a, Sayın Prof. Dr. Nusret BULUTÇU'ya, Sayın Prof. Dr. Nursen İPEKOĞLU'na, Çekmece Nükleer Araştırma Enstitüsü Yakıt Teknolojisi Bölümü elemanları'na, çalışmalarım boyunca gösterdikleri yardımları nedeniyle Sayın Dr. Melek TÜTER'e, Sayın Doç.Dr. Filiz KARAOSMANOĞLU'na, Sayın Dr. Hakan SESİGÜR'e, yetişmemde emeği geçen değerli hocalarıma ve tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür borç bilirim.

Sevgisi ile hep yanımda olan ve her zaman beni destekleyen biricik anneme, can yoldaşıma şükranla teşekkür ederim.

Nisan 1996

Levent DANDIK

İÇİNDEKİLER

ÖZET	XX
SUMMARY	XXI
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM 2. TEORİK BÖLÜM	10
2.1. Biyokütle ve Biyoenerji	10
2.2. Biyokütle Kaynakları	13
2.3. Biyokütleden Yakıt ve Değerli Kimyasalların Üretilmesi	15
2.3.1. Biyokimyasal Dönüşüm Teknolojileri	17
2.3.2. Termokimyasal Dönüşüm Teknolojileri	18
2.4. Piroliz	22
2.5. Bitkisel Yağların Pirolizi ile Alternatif Yakıt ve Değerli Kimyasalların Üretimi Üzerine Yapılan Çalışmalar	27
2.5.1. Piroliz	28
2.5.2. Standart ASTM Distilasyonu ile Piroliz	37
BÖLÜM 3. DENEYSEL BÖLÜM	39
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler, Reaksiyon Sistemi, Reaksiyonların Uygulanma Şartları ve Analiz Yöntemlerinin Açıklanması	40
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	40
3.1.2. Deney Düzenegi	42
3.1.3. Piroliz Reaksiyonunun Yürütülüşü	43
3.1.4. Piroliz Ürünleri ve Analizleri	43
3.2. Reaksiyon Süresinin Sabit Olmadığı Çalışmalar	46
3.3. Reaksiyon Süresinin Sabit Tutulduğu Çalışmalar	66
3.3.1. Isıl Dönüştürme	66
3.3.2. Na ₂ CO ₃ Varlığında Gerçekleştirilen Reaksiyonlar	74
3.3.3. Octidyne Varlığında Gerçekleştirilen Reaksiyonlar	95
3.3.4. HZSM-5 Varlığında Gerçekleştirilen Reaksiyonlar	117
3.3.5. Katalizörlü ve Katalizörsüz Olarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlarda Elde Edilen Sonuçların Karşılaştırılması	134
3.3.5.1. 180 mm Uzunluğunda Fraksiyonlama Kolonu Kullanılan Reaksiyonlar	134

3.3.5.1.1. % 1 Oranında Katalizör Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlar	134
3.3.5.1.2. % 10 Oranında Katalizör Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlar	141
3.3.5.1.3. % 20 Oranında Katalizör Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlar	147
3.3.5.2. 360 mm Uzunluğunda Fraksiyonlama Kolonu Kullanılan Reaksiyonlar	150
3.3.5.3. 540 mm Uzunluğunda Fraksiyonlama Kolonu Kullanılan Reaksiyonlar	157
3.3.5.3.1. % 1 Oranında Katalizör Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlar	157
3.3.5.3.2. % 5 Oranında Katalizör Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlar	163
3.3.5.3.3. % 10 Oranında Katalizör Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlar	169
SONUÇLAR	177
KAYNAKLAR	183
ÖZGEÇMİŞ	188

NOTASYON LİSTESİ

TEP	: Ton Eşdeğer Petrol.
Twh	: Milyar kwh- Bin Gwh.
MTEP	: Milyon Ton Eşdeğer Petrol.
BUN	: Biomas Users Network.
WEC	: World Energy Council.
UN	: United Nations.
ÜİD	: Üst Isıl Değer.
DİD	: Düşk Isıl Değer.
OID	: Orta Isıl Değer.
AHK	: Ağır Hidrokarbon.
MTB	: Mobil Metanol-Benzin Prosesi.
MOBD	: Mobil Olefin-Benzin ve Distilat Prosesi.
ASTM	: Amerikan Standart Test Yöntemi.
GC-MS	: Gaz Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi.
EMA	: Engine Manufacturer's Association (Motor testi)
CGC	: Kapiler Gaz Kromatografisi.
FID	: Alev İyonizasyon Dedektörü.
BET	: Branauer, Emmet, Teller (Yüzey alanı ölçme yöntemi)
ICP	: Inductively Coupled Plasma.
TCD	: Termal İletkenlik Dedektörü.

ŞEKİL LİSTESİ

- Şekil 1-1 1994 Yılı birincil kaynaklara göre enerji üretim ve tüketimi.
- Şekil 1-2 Petrol, kömür ve diğer organik maddeler arasındaki kimyasal ve genetik bağlantı.
- Şekil 2-1 Biyokütleden enerji üretimi.
- Şekil 2-2 Biyokütlenin kullanım alanları ve biyokütleden alternatif yakıtlara geçiş.
- Şekil 2-3 Piroliz işlemi ile elde edilen birincil ürünler ve uygulama alanları.
- Şekil 2-4 Doymuş trigliseridlerin havasız ortamda parçalanma mekanizması.
- Şekil 2-5 Trigliseridlerin doymuş yapılarının parçalanma mekanizması.
- Şekil 2-6 Trigliseridin yerinde sülfürlenmiş NiMo/Al₂O₃ katalizörü üzerinde gerçekleşen hidrokraking reaksiyonunun mekanizması.
- Şekil 2-7 Trigliseridlerin ısı parçalanma reaksiyonu mekanizması.
- Şekil 3-1 Fraksiyonlamalı piroliz reaksiyonu deney düzeneği.
- Şekil 3-2 Organik fazın içerdiği karboksilli asitlerin hidrokarbon kısmından ayrılması.
- Şekil 3-3 % 1 Oranında katalizör kullanılması ile elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimine katalizör cinsinin etkisi.
- Şekil 3-4 % 1 Oranında katalizör kullanılması ile elde edilen sıvı hidrokarbon üründe hidrokarbonların karbon sayılarına göre dağılımı.
- Şekil 3-5 % 1 Oranında Katalizör kullanılması ile elde edilen gaz ürün bileşimi.
- Şekil 3-6 % 1 Oranında katalizör kullanılması ile elde edilen gaz ürünündeki hidrokarbonların karbon sayılarına göre dağılımı.
- Şekil 3-7 % 5 Oranında katalizör kullanılması ile elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimine katalizör cinsinin etkisi.

- Şekil 3-8 % 5 Oranında katalizör kullanılması ile elde edilen sıvı hidrokarbon üründe hidrokarbonların karbon sayılarına göre dağılımı.
- Şekil 3-9 % 5 Oranında Katalizör kullanılması ile elde edilen gaz ürün bileşimi.
- Şekil 3-10 % 5 Oranında katalizör kullanılması ile elde edilen gaz ürünündeki hidrokarbonların karbon sayılarına göre dağılımı.
- Şekil 3-11 % 10 Oranında katalizör kullanılması ile elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimine katalizör cinsinin etkisi.
- Şekil 3-12 % 10 Oranında katalizör kullanılması ile elde edilen sıvı hidrokarbon üründe hidrokarbonların karbon sayılarına göre dağılımı.
- Şekil 3-13 % 10 Oranında katalizör kullanılması ile elde edilen gaz ürün bileşimi.
- Şekil 3-14 % 10 Oranında katalizör kullanılması ile elde edilen gaz ürünündeki hidrokarbonların karbon sayılarına göre dağılımı.
- Şekil 3-15 Katalizörsüz olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminin sıcaklığa göre değişimi (Kolon uzunluğu: 180 mm).
- Şekil 3-16 Katalizörsüz olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminin sıcaklığa göre değişimi (Kolon uzunluğu: 360 mm).
- Şekil 3-17 Katalizörsüz olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminin sıcaklığa göre değişimi (Kolon uzunluğu: 540 mm).
- Şekil 3-18 % 1 Na_2CO_3 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşimi üzerinde sıcaklığın etkisi (Kolon uzunluğu: 180 mm).
- Şekil 3-19 % 1 Na_2CO_3 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşimi üzerinde sıcaklığın etkisi (Kolon uzunluğu: 360 mm).
- Şekil 3-20 % 1 Na_2CO_3 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşimi üzerinde sıcaklığın etkisi (Kolon uzunluğu: 540 mm).
- Şekil 3-21 % 5 Na_2CO_3 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşimi üzerinde sıcaklığın etkisi (Kolon uzunluğu: 360 mm).
- Şekil 3-22 % 5 Na_2CO_3 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşimi üzerinde sıcaklığın etkisi (Kolon uzunluğu: 540 mm).
- Şekil 3-23 % 10 Na_2CO_3 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşimi üzerinde sıcaklığın etkisi (Kolon uzunluğu: 180 mm).

- Şekil 3-24 % 10 Na₂CO₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşimi üzerinde sıcaklığın etkisi (Kolon uzunluğu: 540 mm).
- Şekil 3-25 % 1 Octidyne varlığında yürütülen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminin sıcaklıkla değişimi (Kolon uzunluğu: 180 mm).
- Şekil 3-26 % 1 Octidyne varlığında yürütülen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminin sıcaklıkla değişimi (Kolon uzunluğu: 360 mm).
- Şekil 3-27 % 1 Octidyne varlığında yürütülen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminin sıcaklıkla değişimi (Kolon uzunluğu: 540 mm).
- Şekil 3-28 % 5 Octidyne varlığında yürütülen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminin sıcaklıkla değişimi (Kolon uzunluğu: 360 mm).
- Şekil 3-29 % 5 Octidyne varlığında yürütülen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminin sıcaklıkla değişimi (Kolon uzunluğu: 540 mm).
- Şekil 3-30 % 1 HZSM-5 varlığında yürütülen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminin sıcaklıkla değişimi (Kolon uzunluğu: 180 mm).
- Şekil 3-31 % 1 HZSM-5 varlığında yürütülen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminin sıcaklıkla değişimi (Kolon uzunluğu: 360 mm).
- Şekil 3-32 % 1 HZSM-5 varlığında yürütülen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminin sıcaklıkla değişimi (Kolon uzunluğu: 540 mm).
- Şekil 3-33 % 1 Oranında katalizör kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör cinsinin ürün bileşimine etkisi.
(Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)
- Şekil 3-34 % 1 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör cinsinin sıvı hidrokarbon ürün bileşimine etkisi.
(Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)
- Şekil 3-35 % 1 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayısına göre dağılımı. (Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)
- Şekil 3-36 % 1 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi.
(Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)
- Şekil 3-37 % 1 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda gaz ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayısına göre dağılımı.
(Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)

- Şekil 3-38 % 1 Oranında katalizör kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör cinsinin ürün bileşimine etkisi.
(Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)
- Şekil 3-39 % 1 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör cinsinin sıvı hidrokarbon ürün bileşimine etkisi.
(Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)
- Şekil 3-40 % 1 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayısına göre dağılımı. (Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)
- Şekil 3-41 % 1 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi.
(Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)
- Şekil 3-42 % 1 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda gaz ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayısına göre dağılımı.
(Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)
- Şekil 3-43 % 10 Oranında katalizör kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör cinsinin ürün bileşimine etkisi.
(Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)
- Şekil 3-44 % 10 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör cinsinin sıvı hidrokarbon ürün bileşimine etkisi.
(Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)
- Şekil 3-45 % 10 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayısına göre dağılımı. (Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)
- Şekil 3-46 % 10 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi.
(Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)
- Şekil 3-47 % 10 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda gaz ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayısına göre dağılımı.
(Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)
- Şekil 3-48 % 10 Oranında katalizör kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör cinsinin ürün bileşimine etkisi.
(Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)
- Şekil 3-49 % 10 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör cinsinin sıvı hidrokarbon ürün bileşimine etkisi.
(Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)

- Şekil 3-50 % 10 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayısına göre dağılımı. (Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)
- Şekil 3-51 % 10 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi. (Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)
- Şekil 3-52 % 10 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda gaz ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayısına göre dağılımı. (Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)
- Şekil 3-53 % 20 Oranında katalizör kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör cinsinin ürün bileşimine etkisi. (Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)
- Şekil 3-54 % 20 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör cinsinin sıvı hidrokarbon ürün bileşimine etkisi. (Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)
- Şekil 3-55 % 20 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayısına göre dağılımı. (Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)
- Şekil 3-56 % 20 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi. (Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)
- Şekil 3-57 % 20 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda gaz ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayısına göre dağılımı. (Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)
- Şekil 3-58 % 1 Oranında katalizör kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör cinsinin ürün bileşimine etkisi. (Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 360 mm)
- Şekil 3-59 % 1 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör cinsinin sıvı hidrokarbon ürün bileşimine etkisi. (Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 360 mm)
- Şekil 3-60 % 1 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayısına göre dağılımı. (Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 360 mm)
- Şekil 3-61 % 1 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi. (Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 360 mm)

- Şekil 3-62 % 1 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda gaz ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayısına göre dağılımı. (Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 360 mm)
- Şekil 3-63 % 1 Oranında katalizör kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör cinsinin ürün bileşimine etkisi. (Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 360 mm)
- Şekil 3-64 % 1 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör cinsinin sıvı hidrokarbon ürün bileşimine etkisi. (Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 360 mm)
- Şekil 3-65 % 1 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayısına göre dağılımı. (Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 360 mm)
- Şekil 3-66 % 1 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi. (Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 360 mm)
- Şekil 3-67 % 1 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda gaz ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayısına göre dağılımı. (Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 360 mm)
- Şekil 3-68 % 1 Oranında katalizör kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör cinsinin ürün bileşimine etkisi. (Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)
- Şekil 3-69 % 1 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör cinsinin sıvı hidrokarbon ürün bileşimine etkisi. (Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)
- Şekil 3-70 % 1 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayısına göre dağılımı. (Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)
- Şekil 3-71 % 1 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi. (Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)
- Şekil 3-72 % 1 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda gaz ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayısına göre dağılımı. (Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)
- Şekil 3-73 % 1 Oranında katalizör kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör cinsinin ürün bileşimine etkisi. (Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)

- Şekil 3-74 % 1 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör cinsinin sıvı hidrokarbon ürün bileşimine etkisi. (Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)
- Şekil 3-75 % 1 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayısına göre dağılımı. (Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)
- Şekil 3-76 % 1 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi. (Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)
- Şekil 3-77 % 1 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda gaz ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayısına göre dağılımı. (Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)
- Şekil 3-78 % 5 Oranında katalizör kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör cinsinin ürün bileşimine etkisi. (Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)
- Şekil 3-79 % 5 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör cinsinin sıvı hidrokarbon ürün bileşimine etkisi. (Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)
- Şekil 3-80 % 5 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayısına göre dağılımı. (Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)
- Şekil 3-81 % 5 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi. (Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)
- Şekil 3-82 % 5 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda gaz ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayısına göre dağılımı. (Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)
- Şekil 3-83 % 5 Oranında katalizör kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör cinsinin ürün bileşimine etkisi. (Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)
- Şekil 3-84 % 5 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör cinsinin sıvı hidrokarbon ürün bileşimine etkisi. (Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)
- Şekil 3-85 % 5 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayısına göre dağılımı. (Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)

- Şekil 3-86 % 5 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi.
(Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)
- Şekil 3-87 % 5 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda gaz ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayısına göre dağılımı.
(Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)
- Şekil 3-88 % 10 Oranında katalizör kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör cinsinin ürün bileşimine etkisi.
(Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)
- Şekil 3-89 % 10 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör cinsinin sıvı hidrokarbon ürün bileşimine etkisi.
(Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)
- Şekil 3-90 % 10 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayısına göre dağılımı. (Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)
- Şekil 3-91 % 10 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi.
(Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)
- Şekil 3-92 % 10 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda gaz ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayısına göre dağılımı.
(Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)
- Şekil 3-93 % 10 Oranında katalizör kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör cinsinin ürün bileşimine etkisi.
(Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)
- Şekil 3-94 % 10 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör cinsinin sıvı hidrokarbon ürün bileşimine etkisi.
(Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)
- Şekil 3-95 % 10 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayısına göre dağılımı. (Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)
- Şekil 3-96 % 10 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi.
(Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)
- Şekil 3-97 % 10 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda gaz ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayısına göre dağılımı.
(Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)

TABLO LİSTESİ

Tablo 1-1	Dünya fosil yakıt rezervleri.
Tablo 1-2	Dünya fosil yakıt tüketimleri.
Tablo 1-3	Dünya fosil yakıtları mevcut rezervlerinin kullanılabilme süreleri.
Tablo 1-4	Türkiyenin bilinen birincil enerji kaynak rezervleri.
Tablo 1-5	Son yıllarda Türkiye petrol ve petrol ürünleri hareketleri.
Tablo 1-6	Biyokütle enerji kullanımı.
Tablo 1-7	Bazı fosil yakıtlar ve biyokütle kaynaklarının enerji içerikleri.
Tablo 2-1	Fotosentez sonucu oluşan Dünya karasal biyokütle karbon miktarı.
Tablo 2-2	Fotosentez sonucu oluşan Dünya su-biyokütelleri karbon miktarları.
Tablo 2-3	Dönüşüm teknolojilerinin bazı biyokütle kaynakları üzerindeki uygulanabilirlikleri.
Tablo 2-4	Bazı biyokütle kaynakları, dönüşüm teknolojileri ve ürünler.
Tablo 2-5	Termokimyasal dönüşüm teknolojileri ve elde edilen ana ürünler.
Tablo 2-6	Termokimyasal dönüşüm teknolojilerin bazı özellikleri.
Tablo 2-7	Termokimyasal dönüşümlerle elde edilen birincil ürünler ve üretim teknolojileri.
Tablo 2-8	Termokimyasal prosesler ile elde edilebilecek ikincil ürünler.
Tablo 2-9	Çeşitli piroliz teknikleri ve koşulları.
Tablo 2-10	Bazı piroliz teknikleri ve elde edilen ürünlerin verim ve özellikleri.
Tablo 3-1	Kullanılmış kızartma yağının bazı özellikleri.
Tablo 3-2	Kullanılmış kızartma yağının yağ asidi bileşimi.

Tablo 3-3	Sıvı hidrokarbon, asit ve gaz ürünlerin kromatografik analizlerinde uygulanan koşullar.
Tablo 3-4	Katalizörsüz ve farklı cins ve miktarlarda katalizör kullanılarak, gerekli reaksiyon süresinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sonuçlar. (Sıcaklık: 420°C, fraksiyonlama kolonu: 540 mm)
Tablo 3-5	420°C ve 540 mm uzunluğunda fraksiyonlama kolonu kullanılarak katalizörsüz olarak yürütülen reaksiyonlardan elde edilen sıvı hidrokarbon ürünün bileşimi (Reaksiyon süresi: 240 dk).
Tablo 3-6	420°C ve 540 mm uzunluğunda fraksiyonlama kolonu kullanılarak katalizörsüz olarak yürütülen reaksiyonlardan elde edilen gaz ürünün bileşimi.
Tablo 3-7	% 1 Na ₂ CO ₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlardan elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimi (Sıcaklık: 420°C, kolon uzunluğu: 540 mm, reaksiyon süresi: 225 dk).
Tablo 3-8	% 5 Na ₂ CO ₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlardan elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimi (Sıcaklık: 420°C, kolon uzunluğu: 540 mm, reaksiyon süresi: 180 dk).
Tablo 3-9	% 10 Na ₂ CO ₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlardan elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimi (Sıcaklık: 420°C, kolon uzunluğu: 540 mm, reaksiyon süresi: 180 dk).
Tablo 3-10	Farklı oranlarda Na ₂ CO ₃ katalizörü kullanılarak yürütülen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürünün bileşimi (Sıcaklık:420°C, kolon uzunluğu:540 mm)
Tablo 3-11	% 1 Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimi (Sıcaklık: 420°C, kolon uzunluğu: 540 mm, reaksiyon süresi: 240 dk).
Tablo 3-12	% 5 Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimi (Sıcaklık: 420°C, kolon uzunluğu: 540 mm, reaksiyon süresi: 180 dk).
Tablo 3-13	% 10 Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimi (Sıcaklık: 420°C, kolon uzunluğu: 540 mm, reaksiyon süresi: 180 dk).
Tablo 3-14	Farklı oranlarda Octidyne kullanılarak yürütülen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürünün bileşimi (Sıcaklık: 420°C, kolon uzunluğu:540 mm).

Tablo 3-15	% 1 HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlardan elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimi (Sıcaklık: 420°C, kolon uzunluğu: 540 mm, reaksiyon süresi: 240 dk).
Tablo 3-16	% 5 HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlardan elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimi (Sıcaklık: 420°C, kolon uzunluğu: 540 mm, reaksiyon süresi: 240 dk).
Tablo 3-17	% 10 HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlardan elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimi (Sıcaklık: 420°C, kolon uzunluğu: 540 mm, reaksiyon süresi: 240 dk).
Tablo 3-18	Farklı oranlarda HZSM-5 kullanılarak yürütülen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürünün bileşimi (Sıcaklık: 420°C, kolon uzunluğu: 540 mm).
Tablo 3-19	Katalizörsüz olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklık ve fraksiyonlama kolonu uzunluğunun ürün bileşimi üzerindeki etkileri.
Tablo 3-20	Katalizörsüz olarak 400°C de gerçekleştirilen reaksiyonlarda fraksiyonlama kolonu uzunluğunun sıvı hidrokarbon ürün bileşimine etkisi.
Tablo 3-21	Katalizörsüz olarak 420°C de gerçekleştirilen reaksiyonlarda fraksiyonlama kolonu uzunluğunun sıvı hidrokarbon ürün bileşimine etkisi.
Tablo 3-22	Katalizörsüz olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklık ve kolon uzunluğunun gaz ürün bileşimine etkisi.
Tablo 3-23	% 1 Na ₂ CO ₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklık ve fraksiyonlama kolonu uzunluğunun ürün bileşimi üzerindeki etkileri.
Tablo 3-24	% 1 Na ₂ CO ₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda kolon uzunluğunun sıvı hidrokarbon ürün bileşimine etkisi (Sıcaklık: 400°C).
Tablo 3-25	% 1 Na ₂ CO ₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda kolon uzunluğunun sıvı hidrokarbon ürün bileşimine etkisi (Sıcaklık: 420°C).
Tablo 3-26	% 1 Na ₂ CO ₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşimine sıcaklık ve kolon uzunluğunun etkisi.
Tablo 3-27	% 5 Na ₂ CO ₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklık ve fraksiyonlama kolonu uzunluğunun ürün bileşimi üzerindeki etkileri.
Tablo 3-28	% 5 Na ₂ CO ₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda kolon uzunluğunun sıvı hidrokarbon ürün bileşimine etkisi (Sıcaklık: 400°C).

Tablo 3-29	% 5 Na ₂ CO ₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda kolon uzunluğunun sıvı hidrokarbon ürün bileşimine etkisi (Sıcaklık: 420°C).
Tablo 3-30	% 5 Na ₂ CO ₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşimine sıcaklık ve kolon uzunluğunun etkisi.
Tablo 3-31	% 10 Na ₂ CO ₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklığın ve kolon uzunluğunun ürün bileşimi üzerindeki etkileri.
Tablo 3-32	% 10 Na ₂ CO ₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda kolon uzunluğunun sıvı hidrokarbon ürün bileşimine etkisi (Sıcaklık: 400°C).
Tablo 3-33	% 10 Na ₂ CO ₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda kolon uzunluğunun sıvı hidrokarbon ürün bileşimine etkisi (Sıcaklık: 420°C).
Tablo 3-34	% 10 Na ₂ CO ₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşiminin kolon uzunluğu ve sıcaklıkla değişimi
Tablo 3-35	% 20 Na ₂ CO ₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen ürün bileşimi. (Sıcaklık: 420°C, kolon uzunluğu: 180 mm)
Tablo 3-36	% 20 Na ₂ CO ₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon fazı bileşimi. (Sıcaklık: 420°C, kolon uzunluğu: 180 mm)
Tablo 3-37	% 20 Na ₂ CO ₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşimi. (Sıcaklık: 420°C, kolon uzunluğu: 180 mm)
Tablo 3-38	% 1 Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklık ve fraksiyonlama kolonu uzunluğunun ürün bileşimi üzerindeki etkileri.
Tablo 3-39	% 1 Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda kolon uzunluğunun sıvı hidrokarbon ürün bileşimine etkisi (Sıcaklık: 400°C).
Tablo 3-40	% 1 Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda kolon uzunluğunun sıvı hidrokarbon ürün bileşimine etkisi (Sıcaklık: 420°C).
Tablo 3-41	% 1 Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşimine sıcaklık ve kolon uzunluğunun etkisi.
Tablo 3-42	% 5 Octiyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklık ve fraksiyonlama kolonu uzunluğunun ürün bileşimi üzerindeki etkileri.
Tablo 3-43	% 5 Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda kolon uzunluğunun sıvı hidrokarbon ürün bileşimine etkisi (Sıcaklık: 400°C).
Tablo 3-44	% 5 Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda kolon uzunluğunun sıvı hidrokarbon ürün bileşimine etkisi (Sıcaklık: 420°C).

Tablo 3-45	% 5 Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşimine sıcaklık ve kolon uzunluğunun etkisi.
Tablo 3-46	% 10 Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklığın ve kolon uzunluğunun ürün bileşimi üzerindeki etkileri.
Tablo 3-47	% 10 Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda kolon uzunluğunun sıvı hidrokarbon ürün bileşimine etkisi (Sıcaklık: 400°C).
Tablo 3-48	% 10 Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda kolon uzunluğunun sıvı hidrokarbon ürün bileşimine etkisi (Sıcaklık: 420°C).
Tablo 3-49	% 10 Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşiminin kolon uzunluğu ve sıcaklıkla değişimi
Tablo 3-50	% 20 Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen ürün bileşimi.(Sıcaklık: 420°C, kolon uzunluğu: 180 mm)
Tablo 3-51	% 20 Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon fazı bileşimi.(Sıcaklık: 420°C, kolon uzunluğu: 180 mm)
Tablo 3-52	% 20 Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşimi.(Sıcaklık: 420°C, kolon uzunluğu: 180 mm)
Tablo 3-53	% 1 HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklık ve fraksiyonlama kolonu uzunluğunun ürün bileşimi üzerindeki etkileri.
Tablo 3-54	% 1 HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda kolon uzunluğunun sıvı hidrokarbon ürün bileşimine etkisi (Sıcaklık: 400°C).
Tablo 3-55	% 1 HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda kolon uzunluğunun sıvı hidrokarbon ürün bileşimine etkisi (Sıcaklık: 420°C).
Tablo 3-56	% 1 HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşimine sıcaklık ve kolon uzunluğunun etkisi.
Tablo 3-57	% 5 HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklığın ürün bileşimi üzerindeki etkileri.
Tablo 3-58	% 5 HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklığın sıvı hidrokarbon ürün bileşimine etkisi (Kolon uzunluğu: 540 mm).
Tablo 3-59	% 5 HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşiminin sıcaklıkla değişimi (Kolon uzunluğu: 540 mm).
Tablo 3-60	% 10 HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklığın ve kolon uzunluğunun ürün bileşimi üzerindeki etkileri.

- Tablo 3-61 % 10 HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda kolon uzunluğunun sıvı hidrokarbon ürün bileşimine etkisi (Sıcaklık: 400°C).
- Tablo 3-62 % 10 HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda kolon uzunluğunun sıvı hidrokarbon ürün bileşimine etkisi (Sıcaklık: 420°C).
- Tablo 3-63 % 10 HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşiminin kolon uzunluğu ve sıcaklıkla değişimi
- Tablo 3-64 % 20 HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen ürün bileşimi. (Sıcaklık: 420°C, kolon uzunluğu: 180 mm)
- Tablo 3-65 % 20 HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon fazı bileşimi. (Sıcaklık: 420°C, kolon uzunluğu: 180 mm)
- Tablo 3-66 % 20 HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşimi. (Sıcaklık: 420°C, kolon uzunluğu: 180 mm)



ÖZET

Dünya nüfusunun hızla artması, endüstrileşme ve hızlı şehirleşme doğal kaynakların tüketimini de hızla arttırmaktadır. Bununla birlikte, oluşabilecek enerji temini sorununu bir anda çözebilecek teknolojik bir gelişme de bulunmamaktadır. Bu durum, bilinen kaynakların en rasyonel şekilde kullanımı ve yeni enerji kaynaklarının değerlendirilmesi gibi acil önlemlerin şimdiden alınması zorunluluğunu ortaya çıkartmıştır. Özellikle, biyokütle ve ürünlerinin sentetik yakıtların ve organik kimyasalların üretiminde kullanılabilirliğinin incelenmesi alternatif kaynakların araştırılmasında geniş bir yer almaktadır. Bitkisel yağlar yüksek ısı değerleri ve uygun özellikleri nedeniyle bu amaçla kullanılan biyokütle kaynakları arasında önemli bir potansiyele sahiptirler. Bitkisel yağlardan alternatif yakıtların ve ham madde olarak kullanılacak organik kimyasalların üretiminde kullanılan en ümit verici yöntemin katalitik ve termokimyasal dönüşüm teknolojileri (piroliz) olduğu düşünülmektedir.

Yapılan bu çalışma ile, atık bir madde olan kullanılmış kızartma yağının fraksiyonlama kolonu ile teçhiz edilmiş bir reaktörde 400 ve 420°C' de farklı uzunluklarda fraksiyonlama kolonları (180, 360 ve 540 mm) kullanılarak katalizörlü ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilen fraksiyonlamalı piroliz reaksiyonu incelenmiştir. Na₂CO₃, Octidyne ve HZSM-5'in katalizör olarak kullanıldığı çalışmalarda, katalizör oranı yağa göre ağırlıkça % 1, 5, 10 ve 20 olarak seçilmiş ve reaksiyonlar iki farklı ısıtma hızı ve reaksiyon süresinde yürütülmüştür. Reaksiyonlarda uygulanan koşullara bağlı olarak farklı miktar ve bileşimlerde sıvı (hidrokarbon fazı, sulu faz ve asit fazı) ve gaz ürünler elde edilmiştir. Sıvı hidrokarbon fazı, asit fazı ve gaz ürün bileşimleri GC/MS ve GC cihazlarında belirlenmiştir. Sıvı hidrokarbon fazları 5-18 karbonlu alkan, alken, aromatik hidrokarbonlar, alken ve alkanların izomerleri ile çok az miktarda naftenik hidrokarbonlardan meydana gelmektedir. Gaz ürünler 1-6 karbonlu alkan ve alkenlerle, H₂, CO ve CO₂, asit fazları ise 5-18 karbonlu doymuş ve doymamış karboksilli asitler içermektedir. Deneysel çalışmalarda sulu faz bileşimleri incelenmemiştir.

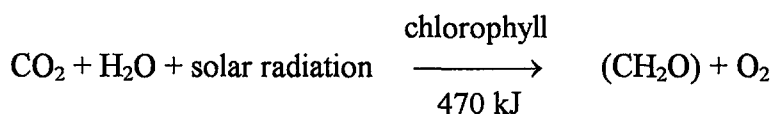
Elde edilen sonuçlara göre, reaksiyon koşullarının uygun olarak seçimi ile bitkisel yağların bileşim ve özellik bakımından yakıt alternatifi olabilecek veya organik kimyasalların üretiminde ham madde olarak kullanılacak sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülebileceği görülmüştür.

CONVERSION OF USED OIL TO OBTAIN FUELS AND CHEMICAL FEEDSTOCKS BY USING FRACTIONATING PYROLYSIS REACTOR

SUMMARY

Petroleum, coal and natural gas are at present the principle source of fuels and organic chemicals. These fossil fuels have high sulphur, nitrogen and metal content resulting in substantial amounts of SO₂ and NO_x being released to the atmosphere causing "acid rains". The combustion of coal and crude oil also releases CO₂. A continuous increase in the CO₂ concentration in the atmosphere has undesirable climatic consequences through global warming by the "greenhouse effect". It is estimated that, worldwide, over 20 billion metric tones of carbon dioxide are released into the atmosphere every year. It has been reported that a significant amount of radioactive gases are also emitted during coal combustion. Furthermore, the increase in world population, rapid industrialization and urbanization have also caused gradual decreases in fossil fuel reserves. Also, in parallel with the development of environmental consciousness, research on new energy sources which do not cause environmental pollution have gained importance.

Since World War I, biomass and its products have been investigated as an alternative and renewable raw materials for fuels and organic chemicals. Biomass is formed by photosynthesis according to the reaction:



The formula (CH₂O) is the building block for all carbohydrate materials including cellulose (C₆H₁₀O₅), which is a polymer of the carbohydrate unit and constitutes the bulk of any biomass. A large number of plant species have been reported which are also capable of converting CO₂ beyond carbohydrates to isoprenoid and other hydrocarbon-like compounds.

The energy content of biomass is a very important parameter in its conversion to energy products and synthetic fuels. The different components in biomass would be expected to have different heats of combustion because of varying chemical structures and carbon contents. Monosaccharides have the lowest carbon content, highest degree of oxygenation and lowest heating value. As the carbon content increases and the degree of oxygenation is reduced, the structures become more

hydrocarbonlike and their heating value increases. Cellulose, the dominant polysaccharide component in most biomass, has a higher heating value. Oils derived from plant seeds are much higher in energy content than carbohydrates and approach the heating value of paraffinic hydrocarbons (such as petroleum). Because of this property, plant oils or extracts are very important biomass sources for the production of synthetic fuels and useful chemicals.

Various thermochemical (combustion, pyrolysis, liquidification, etc.) and biochemical methods (fermentation, hydrolysis, etc.) can be used to produce chemicals, energy or gaseous, liquid and solid fuels from biomass. The physical and chemical characteristics of biomass are important in the selection of the conversion technology.

One of the most promising ways for producing liquid fuels and chemicals from plant oils is pyrolysis. Pyrolysis (retorting, destructive distillation, carbonization) is the thermal decomposition of organic material in the absence of oxygen. The process of pyrolysis is complex, but the most accepted theory is that primary vapors are first produced, the characteristics of which are most influenced by heating rate. These primary vapors then further degrade to secondary tars and gases if held at a high temperature for long enough for secondary reactions to occur. The proportions and characteristics of these secondary materials are a function of temperature and time. For plant oils, pyrolysis starts near 300-375°C. Chars, organic liquids, gases and water are formed in varying amounts depending particularly on the biomass composition, heating rate, pyrolysis temperature and residence times in the pyrolysis reactor. As might be expected, higher temperatures and longer residence times promote gas production, whereas higher liquid and char yields result from lower temperatures and shorter residence times. No matter what the pyrolysis conditions are, with the exception of extremely high temperatures, the product mixture has a complex composition, and selectivity for specific products is low even with a single-feed component. The ratios of unconverted organic solids, ash and fixed carbon residues produced by thermal decomposition of organics are highly dependent on pyrolysis temperature.

The present work reports the results of conversion of used frying oil to hydrocarbon fuels and chemicals with catalyst (Na_2CO_3 , Octidyne and HZSM-5) and without catalyst at different temperatures (400 and 420°C), different fractionating column lengths (180, 360 and 540 mm) and different catalyst contents (1, 5, 10 and 20 % based on oil weight) by using a special pyrolysis reactor (fractionating pyrolysis reactor).

Used frying oil obtained from the campus cafeteria of İstanbul Technical University (İstanbul/Turkey) was filtered to remove pieces of food and used directly without any special purification. The fatty acid composition and the main characteristics of used oil are shown in Table 1. In the study, Na_2CO_3 , Octidyne and HZSM-5 were used as alternative catalysts. Na_2CO_3 was analytical grade of

Riedel de Haën (Selze/Germany) product. Octidyne obtained from TÜPRAŞ (İzmit/Turkey) is a cracking catalyst. HZSM-5 was obtained from the other research team in the Chemical Engineering Department at Technical University of İstanbul (İstanbul/Turkey). All these catalysts were dried overnight at 110°C before use in the reaction.

Pyrolysis reactions were carried out in a special reactor (# 316 stainless steel tubing, 210 mm long x 75 mm i.d.) equipped with thermocouples, inert gas connection and a fractionating packed column (# 316 stainless steel tubing, 45 mm i.d., packed with ceramic rings having 7 mm i.d.). This reactor was placed in a tubular furnace (220 mm long x 78 mm i.d.).

Table 1. The fatty acid composition and the main characteristics of used oil.

Acid value	2.32
Saponification value	194.00
Iodine value	117.82
Refractive index (n_D^{20})	1.4785
Density, 21°C (gr/ml)	0.9383
Kinematic viscosity, 37.8°C (mm ² /s)	89.39
Fatty acids composition (% wt.)	
Palmitic	9.49
Stearic	5.62
Oleic	31.14
Linoleic	53.75

The reactor was loaded with 100 g oil and the air was purged with N₂. Then, used frying oil was heated to the selected reaction temperature with a certain program. When the set temperature was reached, the product was started to be collected. Temperature was kept constant until the end of the experiments. In the reactions carried out with catalysts, the catalyst was added to the oil before heating and stirred to disperse the pellet for 3.5 min. The reaction products leaving the fractionating column were separated into liquid and gas fractions. The liquid product was collected in two glass traps, cooled with ice-salt mixture and ice respectively. The gas products were collected over a saturated solution of sodium chloride in a gas-holder. In the experiments, two different run periods were applied. In the first part of experiments (the heating rate was 20°C/min), the run was continued until the gas product volume did not change in the gas-holder. In these experiments, the run period varied from 180 to 240 min depending on the reaction conditions. In the second part of the experiments (the heating rate was 40°C/min), the run period was kept at 3 h. At the end of the experiments, the reactor was left to cool at ambient temperature. The respective amounts of the liquid, gas and residual oil-coke were determined.

The aqueous phase of the liquid product was separated in a separatory funnel from the organic phase which consisted of hydrocarbons and carboxylic acids. The aqueous phase was discarded. Using the acid value of the organic phase, as determined by base titration, a corresponding amount of base was added to the organic phase to separate it to a "liquid hydrocarbon" and a "acid phase", the latter being converted to methyl esters by BF_3 -methanol esterification procedure. The analysis of the liquid hydrocarbon and acid phase were carried out quantitatively by using two different capillary columns in a Hewlett Packard gas chromatography 5890 series II apparatus. From these results, the average molecular weight of component fatty acids was calculated and the weight of the acid phase was determined. The gas product was further analyzed by using a packed column in gas chromatography. The conditions of the three gas chromatographic analyses (of the hydrocarbons, of acid phase and of gas product) are presented in Table 2.

Table 2. The conditions of the gas chromatographic analyses.

Conditions	Product		
	Hydrocarbons	Acids	Gas
Detector	FID ⁽¹⁾	FID	TCD ⁽⁴⁾
temperature(°C)	280	280	300
Injector	Split	Split	Splitless
temperature(°C)	250	250	250
Gas flow, ml/min			
carrier gas (N_2)	1.11	1.72	10.17
hydrogen	30	30	-
air	400	400	-
split ratio	370:1	175:1	-
Oven temperature	24°C(5 min), 24-30°C(1°C/min), 30°C(5 min), 30-70°C(1.5°C/min), 70°C(20min), 70-200°C(3°C/ min), 200°C(30 min)	30°C(5 min), 30-170°C(5°C/min), 170°C (10 min), 170-200°C (3°C / min), 200° C (30 min)	30°C(2 min), 30-200°C(10°C/min), 200°C (10 min)
Column	Capillary Ultra 1 ⁽²⁾	Capillary Ultra 2 ⁽³⁾	Packed Chromosorb 102 ⁽⁵⁾

1 Flame ionization detector

2 25 m x 0.32 mm x 0.52 μm film thickness % 100 dimethyl polysiloxane

3 25 m x 0.32 mm x 0.52 μm film thickness % 5 diphenyl and % 95 dimethyl-polysiloxane

4 Thermal conductivity detector.

5 80/100 mesh, 2 m x 1/8" x 2.2 mm, Perkin Elmer.

The following conclusions were reached:

- The highest conversion of oil with and without catalyst and the maximum amount of liquid hydrocarbon product were observed at 420°C using the fractionating column length of 180 mm.
- Increase in the reaction temperature increased the amounts of acid phase, liquid hydrocarbon and gas product, but decreased the amount of aqueous phase.
- Increase of the column length decreased the conversion.
- Increase of catalyst content increased the amounts of liquid hydrocarbon and gas product and conversion of oil.

Gas chromatographic analysis of liquid hydrocarbon product revealed that this pyrolysis oil consisted of alkenes, alkanes, isomers of alkenes and alkanes and aromatic hydrocarbons having 5 to 17 carbons. The liquid hydrocarbon product composition was significantly affected by temperature, catalyst content and column length. The formation of aromatic hydrocarbons increased at the reactions catalysed by HZSM-5 at 420°C using the fractionating column of 180 mm. The weight ratios of individual hydrocarbons of the liquid hydrocarbon product at the reaction catalysed by 20 % catalyst (based on oil weight) at 420°C using the column of 180 mm were as follows:

Na ₂ CO ₃ :	Alkenes/Alkanes :	1.21 ,	Alkenes:Aromatics:	9.47
Octidyne :	Alkanes/Alkenes :	1.30 ,	Alkanes/Aromatics:	13.85
HZSM-5 :	Aromatics/Alkenes :	47.21 ,	Aromatics/Alkanes :	11.63

The gas product, which included H₂, CO, CO₂, saturated and unsaturated hydrocarbons having 1 to 6 carbons, consisted mostly of C₁, C₂ and C₃ alkanes and alkenes. The gas product yield was a strong function of the reaction temperature, high reaction temperatures favouring the gas yield. The yield and the composition of gas products were also affected by reaction conditions.

All these results suggest that the used frying oil can be converted, with or without catalyst, selectively to a mixture of liquid and gas products with high yields of conversions by using a fractionating pyrolysis system, and that this product can efficiently be used as fuel and chemical raw materials.

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Günümüzde, endüstri ve konutlarda ısınma amacı ile kullanılan yakıtlar ve enerji üretiminde kullanılan organik esaslı kimyasalların temel kaynakları yenilenemeyen kaynaklar olarak da adlandırılan petrol, kömür ve doğal gazdır. Bununla birlikte; enerji üretiminde ülkelerin doğal kaynaklarına, iklim koşullarına ve gelişmişliklerine bağlı olarak, bu fosil kaynakların dışında yenilenebilir kaynaklar olarak adlandırılan güneş, rüzgar, jeotermal ve biyokütle gibi yeni bazı kaynaklar ile nükleer ve hidrolik enerji de kullanılmaktadır. Fosil kaynakların dünya üzerindeki rezervleri Tablo 1-1’ de görülmektedir [1].

Tablo 1-1 Dünya fosil yakıt rezervleri [1].

Bölge	Petrol milyon ton	Doğal gaz trilyon m ³	Taş kömürü milyon ton	Linyit milyon ton
Kuzey Amerika	12.0	8.8	111864	138528
Orta-Güney Amerika	11.2	5.4	5649	4548
Batı Avrupa	2.2	5.4	27558	67576
Doğu Avrupa*	8.1	56.7	135422	179908
Orta Doğu	89.4	45.2	193	-
Afrika	8.3	9.6	60861	268
Asya ve Okyanusya	6.1	9.9	178187	133303
TOPLAM DÜNYA	137.3	141.0	519733	524131

* Doğu Avrupa ülkeleri ve eski SSCB

Dünya nüfusunun hızla artması, endüstrileşme ve hızlı şehirleşme bu doğal kaynakların tüketimini de hızla arttırmaktadır. 1994 Yılı verilerine göre Dünya üzerindeki fosil kaynakların tüketimleri ve türlerinin toplam tüketim içerisindeki payları Tablo 1-2’ de sunulmuştur [2]. Tabloda sunulan tüketim değerleri incelendiğinde; fosil kaynaklar arasında % 44.37 ile petrol birinci sırada yer alırken, bunu % 30.12 ile kömür ve % 25.51 ile doğal gazın takip ettiği görülmektedir. Tablo 1-3’ te verilen fosil yakıtların mevcut rezervlerinin kullanılabilme süreleri de dikkate alınırsa, gelecek 30 yıl içerisinde bu fosil kaynaklar açısından önemli bir yetersizlik

Tablo 1-2 Dünya fosil yakıt tüketimleri [2].

Bölge	Petrol		Doğal gaz		Kömür	
	milyon TEP ⁽²⁾	% ⁽³⁾	milyon TEP	%	milyon TEP	%
Kuzey Amerika	964.0	45.79	620.0	29.45	521.4	24.76
Orta-Güney Amerika	186.3	69.46	64.7	24.12	17.2	6.41
Batı Avrupa	652.5	55.41	263.2	22.35	261.8	22.23
Doğu Avrupa ⁽¹⁾	290.9	24.55	544.5	45.95	349.6	29.50
Orta Doğu	179.8	60.83	110.7	37.45	5.1	1.73
Afrika	99.7	45.94	36.8	16.96	80.5	37.10
Asya-Okyanusya	799.2	42.04	184.3	9.69	917.6	48.27
DÜNYA	3172.4	44.37	1824.2	25.51	2153.2	30.12

1 Doğu Avrupa ülkeleri ve eski SSCB.

2 TEP : Ton eşdeğer petrol.

3 Yüzdelere toplam değerlere göre verilmiştir.

Table 1-3 Dünya fosil yakıtları mevcut rezervlerinin kullanılabilme süreleri [1].

Bölge	Petrol	Doğal gaz	Kömür
	Yıl	Yıl	Yıl
Kuzey Amerika	18.9	12.7	247
Orta-Güney Amerika	41.4	76.1	298
Batı Avrupa	7.6	24.7	209
Doğu Avrupa ⁽¹⁾	21.6	76.9	352
Orta Doğu	93.4	> 100	300 ⁽²⁾
Afrika	25.2	> 100	
Asya ve Okyanusya	17.6	49.7	169
TOPLAM DÜNYA	43.0	66.4	235

1 Doğu Avrupa ülkeleri ve eski SSCB.

2 Orta Doğu ve Afrika bölgelerine ait kullanılabilme süreleri toplam olarak verilmiştir.

olmayacağı; ancak önümüzdeki 40-50 yıl içerisinde ise bu kaynakların özellikle nüfus artışının etkisi ile önemli ölçüde azalacağı düşünülmektedir. Bununla birlikte oluşabilecek enerji temini sorununu bir anda çözebilecek teknolojik bir gelişme de bulunmamaktadır. Bu durum, bilinen kaynakların en rasyonel şekilde kullanımı ve yeni enerji kaynaklarının değerlendirilmesi gibi acil önlemlerin şimdiden alınması zorunluluğunu ortaya çıkartmıştır. Ayrıca, dünyada çevre bilincinin yaygınlaşmaya başlaması ile çevre dostu olarak bilinen yeni bazı enerji kaynaklarının araştırılması kaçınılmaz olmuştur. Zira, günümüzde kullanılan fosil yakıtların yüksek oranda kükürt, azot ve metal içermeleri büyük oranda hava kirliliğine neden olmaktadır. Bu

fosil yakıtların yanması sonucu oluşan SO_2 ve NO_x gazları asit yağmurlarına neden olurken, atmosferde CO_2 derişiminin sürekli artması sonucunda sera etkisi olarak adlandırılan istenmeyen iklim değışiklikleri görölmektedir [3, 4].

Ölkemiz açısından konuya yaklaştığımızda; kalkınmakta olduğu için enerji ihtiyacının sürekli artış göstermesi, buna karşılık enerji kaynaklarının oldukça sınırlı olması bu konuda önemli tedbirlerin alınması gerektiğini ortaya koymaktadır. Enerji kaynaklarımızın 1994 yılı belirlemelerine göre rezerv ve potansiyelleri Tablo 1-4’ te toplu olarak verilmiştir [5].

Tablo 1-4 Türkiye’nin bilinen birincil enerji kaynak rezervleri (milyon ton) [5].

Kaynaklar	Görünür	Muhtemel	Mümkün	Toplam
Taş Kömürü	428 ⁽¹⁾	449	249	1126
Linyit				
Elbistan	3357	-	-	3357
Diğer	3982	626	110	4718
Asfaltit	45	29	8	82
Bitümlü Şistler ⁽²⁾	555	1086	269	1641
Hidrolik (Twh/yıl)	34736	-	-	34736
Ham Petrol ⁽³⁾	36	-	-	36
Doğal Gaz (milyar m ³)	8	-	-	8
Nükleer Ener.Kay.(ton)				
Uranyum	9129	-	-	9129
Toryum	380000	-	-	380000
Jeotermal (MW)				
Elektrik	200	-	-	200
Termal	1000	-	-	2250
Güneş (milyon TEP/yıl)				
Elektrik	-	-	-	8.8
Isı	-	-	-	26.4

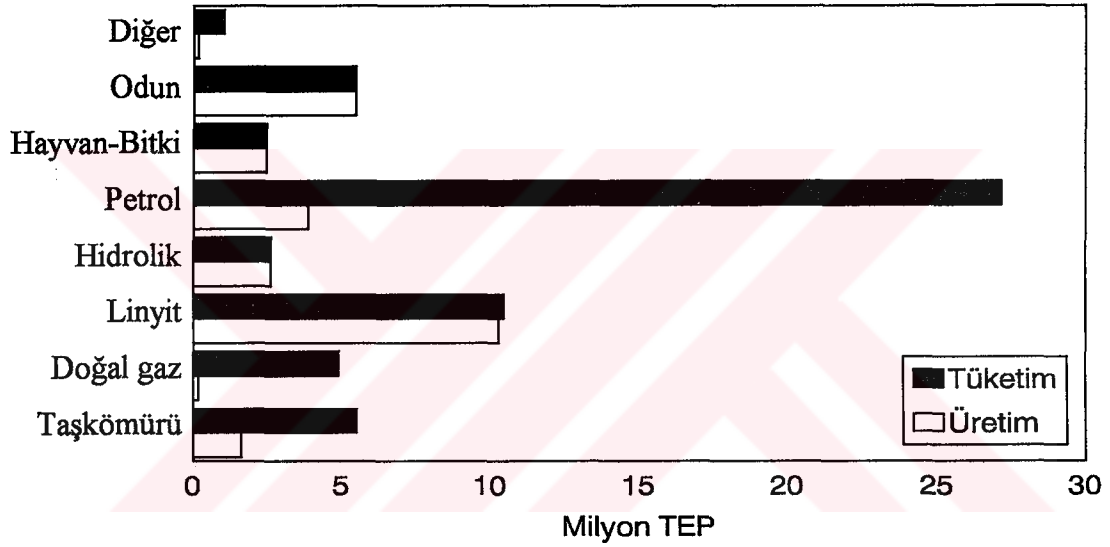
1 Hazır rezerv dahildir.

2 Mümkün rezerv toplama dahil edilmemiştir.

3 Kalan üretilebilir petrol rezervi.

Ölkemizde kullanılan taşkömürü, linyit, asfaltit, petrol, doğal gaz, hidrolik, jeotermal, odun, hayvan ve bitki artıkları ve güneş enerjisi gibi birincil enerji kaynaklarının 1994 yılı üretim ve tüketim değerleri de Şekil 1-1’ de sunulmuştur [5]. Şekilden de görülebileceği gibi, birincil enerji kaynakları arasında en yüksek tüketim oranına sahip olan kaynak petroldür. Ancak, petrol üretim ve tüketim değerlerinin

birbirini karşılamaması nedeniyle petrol talebinin % 85.74'ü birincil enerji kaynaklarının ise % 55.19' luk bölümü ithalat ile sağlanmaktadır. Diğer ülkelerde olduğu gibi, ülkemizde de petrol ürünleri tüketiminin büyük bir kısmını motor yakıtları oluşturmaktadır. Gerek kara gerekse hava taşımacılığında kullanılan yakıtların üretim ve tüketim değerleri arasında önemli bir açık vardır. Son yıllarda kara taşımacılığı ve tarım alanında yaygın olarak dizel motorlarının kullanılması dizel yakıtının tüketimdeki payını arttırmaktadır. Tablo 1-5' te TÜPRAŞ Rafinerilerinde son yıllarda işlenen petrol ve bazı petrol ürünlerinin üretim değerleri görülmektedir [6].



Şekil 1-1 1994 yılı birincil kaynaklara göre enerji üretim ve tüketimi [5].

Bütün bu veriler birlikte değerlendirildiğinde; üretim artışının talebi karşılamaması ve aradaki mevcut açığın ileriki yıllarda giderek artacak olması, ülkemizin gelişmişliği ve kalkınması üzerinde çok önemli rolü olan enerji kaynakları için yeni bazı gelişmelerin sağlanması ve özellikle enerji verimliliği ile ilgili gerekli tedbirlerin acilen alınması zorunluluğunu gündeme getirmektedir. Ayrıca, enerji tüketiminin yarattığı ve ileride yaratabileceği kirlilik konusu bütün Dünya ülkelerinde olduğu gibi ülkemiz enerji sektörünün gündemine de girmiş bulunmaktadır. Bu nedenle de, enerji tüketimimizi artırarak üretim ve refah seviyesini yükseltirken çevreye duyarlı yeni enerji kaynakları ve teknolojilerinin geliştirilmesine öncelik verilmesi mutlaka sağlanmalıdır.

Tablo 1-5 TÜPRAŞ Rafinerilerinde işlenen ham petrol ve bazı petrol ürünlerinin üretim değerleri (1000 Ton) [6].

	1993 Yılı	1994 Yılı	1995 Yılı
İşlenen Ham Petrol	21179.9	21555.7	23007.5
LPG	619.9	651.0	690.2
Nafta	1213.7	1212.8	1473.3
Benzin	2540	2901.2	3020.8
Jet Yakıtı	807.7	976.7	1143.6
Gaz Yağı	143.2	88.7	66.8
Motorin	5474.3	5914.8	6208.9
Kalorifer Yakıtı	319.4	319.0	1463.3
Fuel Oil 5	726.8	-	-
Fuel Oil 6	5162.7	5304.2	5203.2
Asfalt	1282.5	889.2	980.3
Makine Yağı	309.6	265.3	293.6

Yukarıda açıklanan bütün bu hususlar ve özellikle geçmiş yıllarda yaşanan enerji krizleri, alternatif ve yenilenebilir enerji kaynaklarına gösterilen ilginin artmasına neden olmuştur. Biyokütle ve ürünlerinin organik kimyasallar ve sentetik yakıtların üretiminde kullanılabilirliğinin incelenmesi alternatif kaynakların araştırılmasında geniş bir yer almaktadır. Biyokütlenin sanayileşmiş ülkelerdeki birincil enerji tüketimindeki payı genel olarak % 3'ün altında ise de bazı ülkeler biyokütle kaynağını önemli ölçüde kullanmaya başlamışlardır. Örneğin, Finlandiya % 15, İsveç % 9, Amerika % 4, Eski Sovyet Sosyalist Cumhuriyetler Birliği Devletleri % 3-4 oranında biyokütle enerjisi kullanmaktadır. Ekonomik ve sosyal problemlerin olduğu gelişmekte olan bazı ülkelerde önemli ölçülerde biyokütle kullanılmaktadır. 1990 Yılında Dünya'nın birincil enerji ihtiyacının % 12'si bu kaynaktan sağlanmıştır. Tek tek ülkelere bakıldığında bu oran daha da büyümektedir. Örneğin, Nepal enerji ihtiyacının % 95'ini, Kenya % 75'ini, Hindistan % 50'sini, Çin % 33'ünü, Brezilya % 25'ini, Mısır ve Fas % 20'sini biyokütleden karşılamaktadır [7]. Tablo 1-6' da çeşitli kaynaklara göre biyokütle kullanımının Dünya'daki son durumunu gösteren bir tahmin yer almaktadır.

Tablo1-6 Biyokütle enerji kullanımı [7].

Ülke	1990 Nüfusu (Milyon)	Yüzölçümü (Mha)	Toplam Enerji Kullanımı (MTEP)	Biyokütle Kullanımı (MTEP)		
				BUN	WEC	UN
Kuzey Amerika	276	1833	2277	96	57	
Batı Avrupa	454	355	1379	32	30	
Doğu Avrupa	389	2342	1637	44	40	
Japonya + Avustralya	144	827	503	1	11	
Sanayileşmiş Ülkeler Toplamı	1263	5357	5796	173	138	132
Latin Amerika	448	2016	417	88	171	
Orta Doğu + Kuzey Afrika	271	1190	294	15	21	
Orta Afrika	501	2363	291	180	146	
Pasifik + Güney Doğu Asya	1663	1281	1091	331	363	
Güney Asya	1146	752	498	296	212	
Gelişmekte Olan Ülkeler Toplamı	4029	7602	2591	910	913	165
TOPLAM DÜNYA	5292	12959	8387	1083	1051	880

BUN : Biomass Users Network.

WEC : World Energy Council.

UN : United Nations.

Gelecek yüzyılın ortalarında Dünya nüfusunun % 90' ının gelişmekte olan ülkelerde yaşamaya başlayacağı varsayımı ile biyokütle enerjisi büyük bir olasılıkla enerji üretiminde önemli bir kaynak olarak yerini koruyacaktır. Bunun yanısıra biyokütle yakıtlarının ihmal edilebilecek oranda kükürt, azot ve metal içermeleri ve atmosferik CO₂ kirlenmesine etkilerinin az olmasından dolayı, birçok sanayileşmiş ülke biyokütle kaynaklarından enerji ve enerji esaslı temel kimyasalların üretimini arttırabilmek için çeşitli planlar ve araştırmalar yapmaktadır [7].

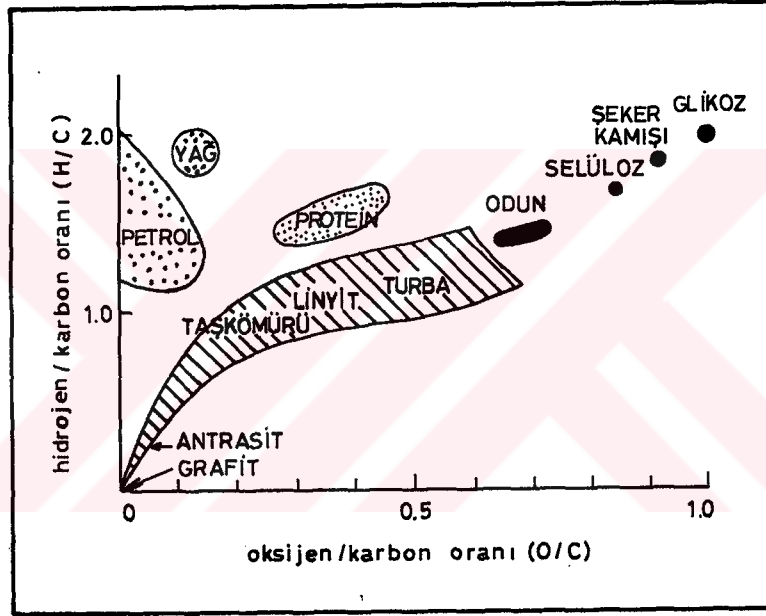
Biyokütle kaynaklarının, sentetik yakıtların ve enerji esaslı kimyasal maddelerin üretilmesi amacıyla seçilmelerinin en önemli nedeni sahip oldukları ısı değerleridir. Tablo 1-7' de bazı fosil yakıtların ve biyokütle kaynaklarının ısı değerleri verilmiştir [8].

Tablo 1-7 Bazı fosil yakıtlar ve biyokütle kaynaklarının ısı değerleri [8].

Madde	Alt ısı değeri, MJ/kg (kuru baz)
Odun	
Çam Ağacı	21.03
Kayın Ağacı	20.07
Huş Ağacı	20.03
Meşe Ağacı	19.20
Meşe Ağacı Kabuğu	20.36
Hint Kamışı	19.23
Elyaf	
Hindistan Cevizi Kabuğu	20.21
Kara Buğday Kabuğu	19.63
Şeker Kamışı	19.25
Yeşil Deniz Yosunu	
Chlorella	26.98
Bitkisel Yağ	
Pamuk Tohumu	39.77
Kolza Tohumu	39.77
Keten Tohumu	39.50
Amorf Karbon	33.80
Parafinik Hidrokarbonlar	43.30
Ham Petrol	48.20

Tablodan da görülebileceği gibi, bitkisel yağlar sahip oldukları yüksek ısı değerleri ile biyokütle kaynakları arasında oldukça önemli bir yer alırlar. Ayrıca, bazı fosil kaynaklar ile biyokütle kaynaklarının kimyasal ve genetik bağlantılarının

sunulduğu Şekil 1-2 incelendiğinde, bitkisel yağların petrole yakın özellikler gösterdiği belirgin bir şekilde görülebilmektedir [9]. Şekilde yer alan glikoz, şeker kamışı, selüloz, odun, turbo, linyit, taşkömürü ve grafitin doğrusal olarak dizilişleri kömürlerin selüloz gibi odunsu maddelerden genellikle oksijen kaybı ile evrim geçirerek türemiş olduklarını açık bir şekilde göstermektedir. Hidrokarbonların ise daha çok protein ve yağlarla ilişkili olduğu görülmektedir. Bütün bu açıklamalar, biyokütle kaynakları arasında yer alan bitkisel yağların uygun özellikleri nedeniyle sentetik yakıtların ve organik kimya sanayinde ham madde olarak kullanılabilecek kimyasal maddelerin üretiminde önemli bir potansiyel teşkil edebileceğini göstermektedir.



Şekil 1-2 Petrol, kömür ve diğer organik maddeler arasındaki kimyasal ve genetik bağlantı.

Türkiyenin zengin tarım potansiyeli ve özellikle çok yakın bir gelecekte tamamlanacak olan Güney Doğu Anadolu Projesi ile 1.6 milyon hektar kurak arazinin sulanarak tarıma kazandırılması ve sadece yağlı tohum üretiminin % 73 oranında artacak olması düşünüldüğünde; bitkisel yağların alternatif yakıtların ve organik kimyasalların üretiminde ülkemiz için önemli bir kaynak olduğu görülmektedir [10]. Bitkisel yağlardan alternatif sıvı yakıtların ve ham madde olarak kullanılabilecek organik kimyasalların üretiminde kullanılan en ümit verici yöntemin ise katalitik ve termokimyasal dönüşüm teknolojileri (piroliz) olduğu düşünülmektedir.

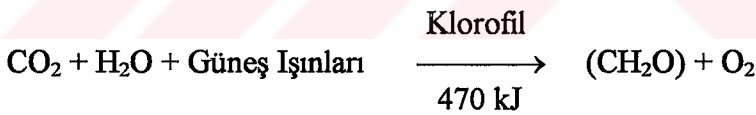
Yapılan bu çalışma ile atık bir madde olan kullanılmış kızartma yağının fraksiyonlama kolonu ile teçhiz edilmiş bir reaktörde, çeşitli katalizörler varlığında ve katalizörsüz olarak farklı koşullarda gerçekleştirilen piroliz reaksiyonu incelenmiştir. Bu şekilde, ülkemizin tarım potansiyelinin değerlendirilmesi, yakıt üretiminde dışa bağımlılığın azaltılması, ülkemizin gelecekteki yeni enerji teknolojilerine hazırlanması, çevre dostu sıvı yakıtların ve kimya sektörü için önemli olan temel organik kimyasal hammaddelerin üretilmesi amaçlanmıştır.



BÖLÜM 2. TEORİK BÖLÜM

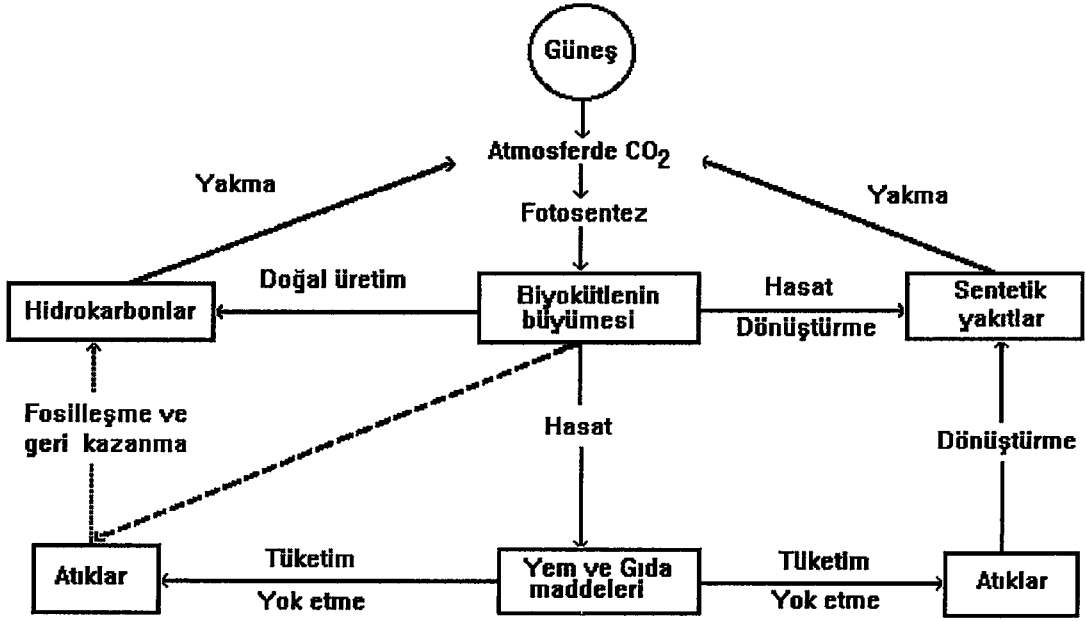
2.1. Biyokütle ve Biyoenerji

Biyokütle, bir türe veya çeşitli türlerden oluşan bir topluma ait yaşayan organizmaların belirli bir zamanda sahip olduğu toplam ağırlığı olarak tarif edilebilir. Biyokütle deyimi canlı ağırlık ve dikili ürün deyimleri ile eş anlama gelmekte ve çoğu zaman bitkisel kütle (phytomass) ve hayvansal kütle (zoomass) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Ölçü birimi belirli bir alana oranlanmış yaş yada kuru ağırlıktır [11]. Biyokütle daha basit bir ifade ile ana bileşenleri karbonhidrat bileşikleri olan tüm bitkisel ve hayvansal kökenli doğal maddeler olarak da tarif edilebilir [12]. Bitkilerin ve diğer canlı organizmaların orijini olan karbonhidrat (CH_2O) aşağıdaki formül uyarınca, güneş enerjisinin fotosentez yardımıyla depolanması sonucu oluşmaktadır [4]:



(CH_2O) yapısı selüloz da ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) dahil olmak üzere pekçok karbonhidrat yapının dolayısıyla biyokütle bileşiklerinin temel yapısını oluşturmaktadır. Fotosentez sırasında bu karbonhidrat yapıdaki her bir karbon atomu 470 kJ (112 kcal)'lük bir enerji absoblarken, bu kuru maddenin oksijenle yanması sonucunda yaklaşık olarak 16 MJ/kg'lık ısı açığa çıkmaktadır [4, 11, 13].

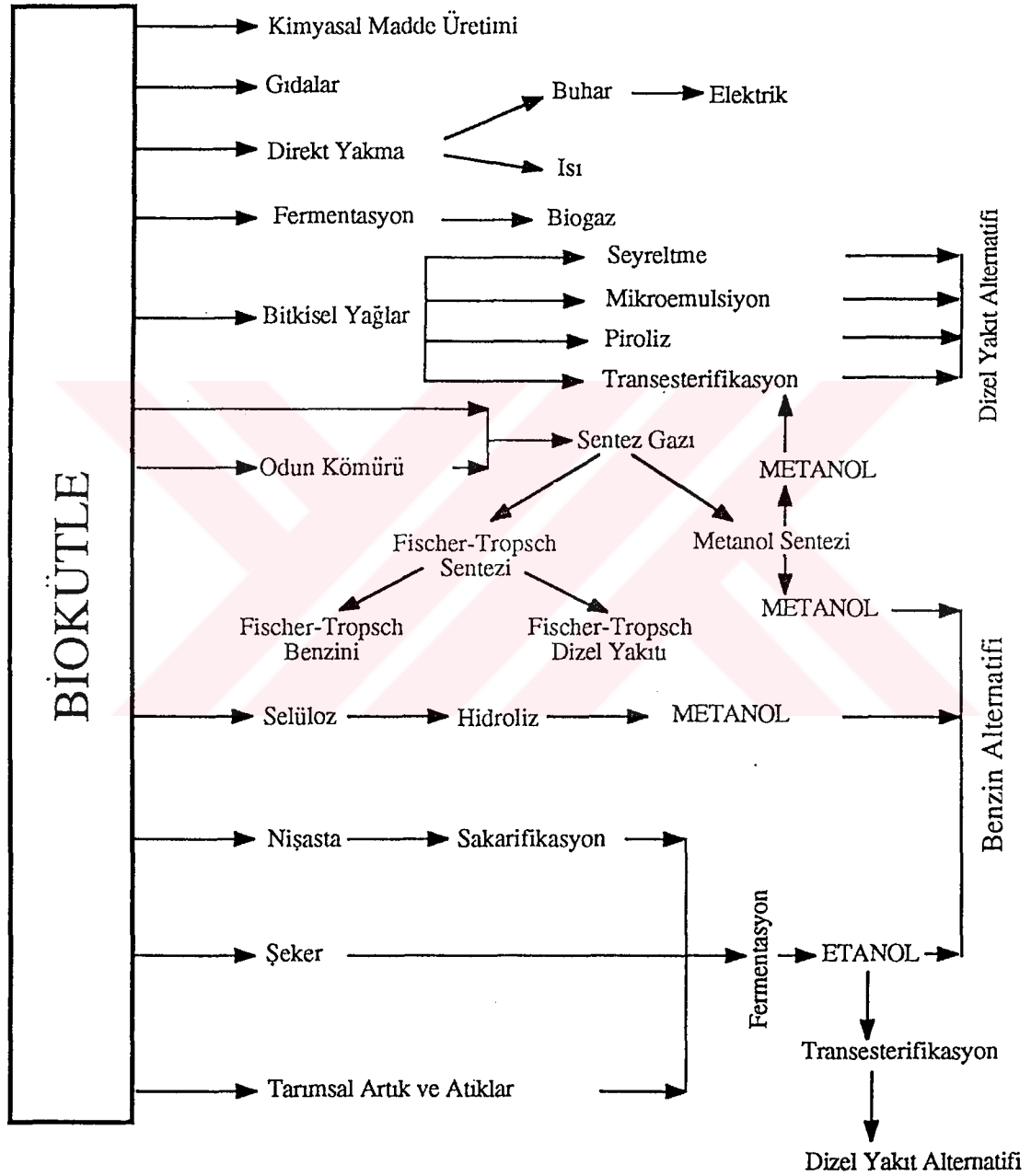
Yukarıda açıklanan karbonhidrat yapıdaki bitkisel ve hayvansal kökenli tüm doğal maddelerden üretilen enerji de "Biyoenerji" olarak adlandırılmaktadır. Şekil 2-1'de biyokütlenin oluşumu ve bu doğal kaynaktan enerji üretimi bir şema halinde gösterilmektedir [13].



Şekil 2-1 Biyokütle'den enerji üretimi [13].

Şekilden görülebileceği gibi, biyokütle ya yem, yiyecek ve ham madde olarak kullanım amacıyla yetiştirilir ve hasat edilir veya doğal bozunmanın olduğu büyüme alanında bırakılır. Mahsulün toplanması ve işlenmesi sırasında oluşan atık ve artıklar eğer toprağın altında veya üzerinde uzun bir süre bekletilirse, şekilde kırık çizgilerle gösterildiği gibi teorik olarak fosil yakıtların elde edilmesi mümkündür. Ayrıca, biyokütle'nin işlenmesi sırasında veya kullanımında oluşan atık ve artıkları veya biyokütleyi kullanarak uygun dönüşme prosesleri ile sentetik yakıtlar ve değerli kimyasalları üretmek de mümkündür. En basit şekliyle biyokütle ve atıkları yakılarak ısıtma amacıyla değerlendirilebilir. Biyokütle'nin genel olarak kullanılabildikleri alanlar ve biyokütleden alternatif yakıt üretiminin prensipleri Şekil 2-2' de görülmektedir [14].

Gerçekte, insanoğlunun ateşi bulması ile biyokütle enerjisi de kullanılmaya başlanmıştır. İlk çağlarda odun ve çeşitli bitkilerin yakılması ile elde edilen ısı enerjisi; yemek pişirme, ısınma ve diğer amaçlarla kullanılmış, bunu odunun endüstriyel amaçlı yakıt olarak kullanımı izlemiştir. Daha sonraları, yakma teknolojilerindeki gelişmeler sonucunda daha yüksek ısı veren ve kullanımı kolay olan kömürün değerlendirilmeye başlanması endüstriyel gelişimi de hızlandırmıştır. Bunu takip eden gelişmelerle, kömüre göre çok daha ekonomik olan doğal gaz ve petrolün kullanımına geçilmiştir.



Şekil 2-2 Biyokütlenin kullanım alanları ve biyokütleden alternatif yakıtlara geçiş [14].

Ancak hızlı nüfus artışı, endüstrileşme ve bu geleneksel enerji kaynaklarının rezervlerinin sınırlı olması ve Dünya üzerindeki düzensiz dağılımı günümüzde yeni yenilenebilir kaynakların kullanımını zorunlu hale getirmiştir. Özellikle ardarda yaşanan enerji krizleri ve Dünya çevre bilincinin artması bu konunun önemini daha da arttırmış ve biyokütle enerjisinin, enerji sorununun çözümüne yardımcı olabilecek çevreye duyarlı bir kaynak olarak önemli bir potansiyel teşkil edebileceği görülmüştür [12, 15].

2.2. Biyokütle Kaynakları

Enerji ve organik kimyasallar üretmek amacıyla kullanılacak biyokütle kaynakları aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir [12]:

- 1- Karasal biyokütle kaynakları
- 2- Suyu ait biyokütle kaynakları
- 3- Orman-tarım ile hayvan atık ve artıkları
- 4- Endüstriyel ve şehirsel atık ve artıklar

Karasal biyokütle kaynaklarına örnek olarak; ormanlar, orman dışı bitki örtüsü, şekerli bitkiler (şeker kamışı, şeker pancarı, vb.), nişastalı bitkiler (hububat, patates, vb.), yağlı tohum bitkileri (ayçiçek, soya, kolza, mısır, vb.) ve enerji bitkileri (jojoba, sütlegan, vb.) verilebilir. Bu karasal biyokütle kaynaklarının atık ve artıkları da (sap, saman, kabuk, vb.) ayrıca enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Hayvan dışkıları da potansiyel bir karasal biyokütle kaynağı olmasına rağmen, bu atıkların ıslak, kötü kokulu ve dayanıksız olmaları, ayrıca içerdikleri karbon bileşiklerinin az olması kullanımlarını sınırlamaktadır [12].

Dünya üzerindeki mevcut ve fotosentez sonucu oluşan karasal biyokütle esaslı karbon miktarının tahmini değerleri Tablo 2-1' de görülmektedir [16].

Tablo 2-1 Fotosentez sonucu oluşan Dünya karasal biyokütle karbon miktarları [16].

Eko-sistem	Alan	Ortalama Karbon	Net Üretimi	Mevcut Kaynaklı	Biyokütle Karbon*
	10 ⁶ km ²	ton/(hm ² yıl)	10 ⁹ ton/yıl	ton/hm ²	10 ⁹ ton
Tropikal Yağmur Ormanları	17.0	9.90	16.83	202.5	344
Kuzey Ormanları	12.0	3.60	4.32	90.0	108
Tropikal Mevsim Ormanları	7.5	7.20	5.40	157.5	118
Mevsimlere Bağlı Ormanlar	7.0	5.40	3.78	135.0	95
Çam Ormanları	5.0	5.85	2.93	157.5	79
Toplam	48.5		33.26		744
Kaya+Kum+Buz	24.0	0.01	0.02	0.1	0.2
Çöl ve Yarı Çöl	18.0	0.41	0.74	3.2	5.8
Bozkır	15.0	4.05	6.08	18.0	27.0
Ekili Arazi	14.0	2.93	4.10	4.5	6.3
Otlak	9.0	2.70	2.43	7.2	6.5
Fundalık	8.5	3.15	2.68	27.0	23.0
Dağlık+ Tundra	8.0	0.63	0.50	2.7	2.2
Bataklık	2.0	13.50	2.70	67.5	14.0
Göl+Akarsu	2.0	1.80	0.36	0.1	0.02
Toplam	100.5		19.61		85
Genel Toplam	149.0		52.87		829

* Kuru biyokütlenin % 45 oranında karbon içerdiği kabul edilmiştir.

Su bitkilerinin çok yüksek büyüme hızlarına sahip olmaları, biyokütle kaynağı olarak kullanımlarını çekici kılmaktadır. Deniz suyu, tatlı su ve acı suda yaşayan mikro ve makro deniz yosunları, bazı mikroorganizmalar, sazlık bitkileri, otlar ile çeşitli su bitkileri (su sümbülü, su polipi, vb.) bu gruba girmektedir [12]. Dünya üzerinde mevcut bulunan ve fotosentez sonucu oluşan suya ait biyokütle kaynaklı karbon miktarları Tablo 2-2' de sunulmuştur [16].

Sıvı (kanalizasyon) ve katı atıklar (çöpler) olmak üzere iki gruba ayrılabilir olan şehirselle ve endüstriyel atık ve artıklar da önemli bir biyokütle kaynağıdır. Bu atıklar çok farklı özelliklere sahip oldukları için bu maddelere, enerji ve çeşitli kimyasalları üretmek amacıyla uygulanan yöntemler de farklıdır. Evsel ve endüstriyel katı atıklar, daha ziyade gaz ürünlerin üretiminde kullanılan sıvı atıklara göre daha önemli bir potansiyel teşkil ederler [12].

Tablo 2-2 Fotosentez sonucu oluşan Dünya su-biyokütleleri karbon miktarları [16].

Eko-sistem	Alan	Ortalama Karbon	Net Üretimi	Mevcut Kaynaklı	Biyokütle Karbon*
	10 ⁶ km ²	ton/(hm ² yıl)	10 ⁹ ton/yıl	ton/hm ²	10 ⁹ ton
Açık Deniz	332.0	0.56	18.59	0.10	3.30
Kıta Sağanlığı	36.60	1.62	4.31	0.004	0.10
Haliç	1.40	6.75	0.95	4.50	0.60
Yosun Yatakları	0.60	11.25	0.68	9.00	0.50
Toplam	370.60		24.53		4.50

* Kuru biyokütlenin % 45 oranında karbon içerdiği kabul edilmiştir.

2.3. Biyokütleden Yakıt ve Değerli Kimyasalların Üretilmesi

Biyokütleden yakıt ve bazı değerli kimyasalların üretimi için geliştirilen teknolojiler, kullanılan biyokütlenin özelliklerine göre farklılıklar göstermektedirler. Bu teknolojilerin seçiminde biyokütlenin bileşimi, yoğunluğu, nem içeriği, ısı değeri ve fiziksel özellikleri önemli rol oynamaktadır. Biyokütlenin kullanılabilir maddelere ve enerjiye dönüştürülmesi için geliştirilen teknolojileri iki ana gruba toplamak mümkündür [15] :

- 1- Biyokimyasal dönüşüm teknolojileri
- 2- Termokimyasal dönüşüm teknolojileri

Günümüzde, bu amaçla geliştirilmiş olan teknolojilerin önemli bir bölümü ekonomik açıdan uygulanabilir olmalarına rağmen bu konulardaki endüstriyel uygulamalar sınırlıdır. Bazı biyokütle kaynakları ve dönüşüm teknolojilerinin bu maddelere uygulanabilirlikleri Tablo 2-3' te sunulmuştur. Tablodan görülebileceği gibi, değerlendirilen biyokütlenin cinsi dönüşüm teknolojilerinin uygulamalarını sınırlamaktadır.

Karasal ve suya ait bazı biyokütle kaynakları için geliştirilen çeşitli dönüşüm teknolojileri ile elde edilebilecek ürünler Tablo 2-4' te görülmektedir. Tablodan da izlenebileceği gibi, karasal ve suya ait biyokütle kaynaklarının uygun dönüşüm

teknolojileri kullanılarak değerli katı, gaz ve sıvı ürünlere, enerji ve değerli kimyasallara dönüştürülmesi mümkündür.

Tablo 2-3 Dönüşüm teknolojilerinin bazı biyokütle kaynakları üzerindeki uygulanabilirlikleri [17].

Biyokütle	Yakma	Termokimyasal Dönüşüm	Biyokimyasal Dönüşüm
Atıklar Kentsel Katı Endüstriyel Gübre	Çok İyi İyi Kötü	Çok İyi İyi Vasat	İyi İyi Mükemmel
Karasal Bitkiler Ağaçlar Şekerli Bitkiler Bitki Atıkları	Mükemmel Kötü Çok İyi	Çok İyi Kötü İyi	Vasat Mükemmel İyi
Su Bitkileri	Kötü	Kötü	Çok İyi

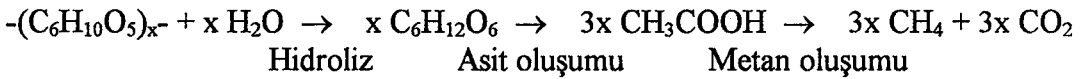
Tablo 2-4 Bazı biyokütle kaynakları, dönüşüm teknolojileri ve ürünler [8].

Biyokütle	Dönüşüm Prosesleri	Ürünler
Karasal Ağaçlar Bitkiler Otlar Suya Ait Tek Hücreli Yosun Çok Hücreli Yosun Su Bitkileri	Ayırma Yakma Pirroliz Hidrojenasyon Anaerobik Fermentasyon Aerobik Fermentasyon Biyofotoliz Kısmi Oksidasyon Buhar ile Reformlama Kimyasal Hidroliz Enzimatik Hidroliz Diğer Kimyasal Dönüşümler Doğal İşlemler	Enerji
		Isı Buhar Elektrik
		Katı
		Kok Yakıt
		Gaz
		Metan Hidrojen Düşük Isıl Değerli Gaz Orta Isıl Değerli Gaz Hafif Hidrokarbonlar
		Sıvı
		Metanol Etanol Ağır Hidrokarbonlar Yağlar
		Kimyasallar

2.3.1. *Biyokimyasal Dönüşüm Teknolojileri*

Biyokimyasal dönüşüm teknolojileri, biyokütlenin oksijensiz (anaerobik) ortamda mikroorganizmalar yardımıyla enzimatik olarak parçalandığı teknolojilerdir. Bu dönüşümlerle önemli kimyasallar ve sentetik yakıtlar üretilmektedir. Biyokimyasal dönüşüm teknolojileri ile elde edilen en önemli ürünler metan, etanol, hidrojen, CO₂ ve biyogazdır.

Hemen hemen bütün biyokütle kaynakları selüloz, yarı selüloz ve lignin gibi polimerik maddeler içermektedirler. Bu polimerik maddelerin hiç biri biyokimyasal prosesler kullanılarak tek bir kademede yararlı kimyasallara veya monomerlerine dönüştürülemez. Selülozlar, monomeri glikoz olan bir polisakarittir. Yarı selüloz (hemicellulose) ise bir kısmı altı karbonlu ve çoğunluğu beş karbonlu olan şekerler ve üronik asitten meydana gelmiştir. Fermantasyon prosesleri, bu maddelerin çok sayıda değerli ürünlere dönüştürülmesi için uygulanır. Biyokütlenin sulu veya çözelti halinde havasız bir ortamda fermentasyonu uzun yıllardan beri çöplerin stabilizasyonunda kullanılmaktadır. Anaerobik fermentasyondaki reaksiyonlar biyokütlenin tamamının selüloz olduğu kabul edilerek aşağıdaki şekilde açıklanabilir [15, 18]:

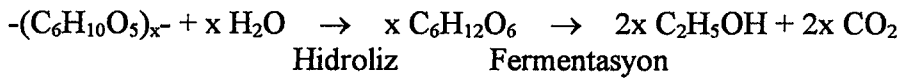


Görüldüğü gibi kompleks organik yapılar önce asidojenik bakteriler ile karboksilli asitler gibi çözünebilir küçük moleküllu ürünlere dönüşür. Bu ürünler metanojenik bakteriler yardımı ile ısı değerleri 19.6-29.6 MJ/m³ arasında değişen gaz ürünlere dönüşür. Lignin hidrolizlenmeye karşı büyük bir direnç gösterir.

Bu işlemler sonunda elde edilen gaz ürün esas olarak metan ve CO₂ içerirken, geri kalan gazlaştırılmayan katı artık bol miktarda azot, fosfor ve potasyum içermektedir. Dönüşme prosesi sonunda elde edilen gaz ürün enerji kaynağı olarak veya çeşitli organik sentezlerde hammadde olarak değerlendirilirken, atık olarak elde edilen katı ise hayvan yemi veya gübre olarak kullanılır. Biyokimyasal dönüşüm proseslerinde sıcaklık (35-55°C), besin ortamı, inhibitörler, pH (6.8-7.2), reaktörde

kalma süresi, yükleme hızı ve biyokütlenin çeşitli özellikleri önemli rol oynamaktadır [12, 18].

Alkolik fermantasyonda ise yine sulu bir ortamda ve özel bir maya ve diğer organizmalarla anaerobik fermantasyon sonucu nişastalı biyokütle etanole dönüşür. Alkolik fermantasyon yüksek oranda selüloz içeren biyokütlede de uygulanabilir. Ancak, burada polisakkaridin önce asidik veya enzimatik hidroliz ile monosakkaride dönüştürülmesi gerekir.



2.3.2. Termokimyasal Dönüşüm Teknolojileri

Termokimyasal dönüşüm teknolojileri, biyokütleden enerji içeriği yüksek katı, sıvı ve gaz yakıtlar ile önemli kimyasalların üretiminde kullanılan teknolojilerdir. Biyokimyasal prosesler ile su içeriği yüksek biyokütle kaynakları değerlendirilirken, termokimyasal prosesler suyun yüksek buharlaşma ısısı nedeniyle daha çok kuru biyokütle kaynaklarına uygulanmaktadır. Ayrıca, biyokimyasal proseslerde elde edilen ürünlerin sayısı oldukça kısıtlı iken, termokimyasal yöntemlerle çok çeşitli ürünler elde etmek mümkündür. Termokimyasal proseslerle elde edilen yakıtların taşınma ve depolanmasının kolay olması, ayrıca yüksek verimle külsüz ve çevreye daha az zarar vererek yanması bu proseslerin diğer önemli üstünlüklerini oluşturmaktadır.

Biyokütlede uygulanan termokimyasal dönüşüm teknolojileri dört ana gruba toplanabilir [19]:

- 1- Yakma
- 2- Gazlaştırma
- 3- Sıvılaştırma
- 4- Piroлиз

Bütün bu termokimyasal prosesler ile biyokütlenin değerlendirilebilir ürünler haline dönüştürülmesi mümkündür. Bu tekniklerle elde edilebilen ana ürünler ve kullanım alanları Tablo 2-5' te özetlenmiştir.

Tablo 2-5 Termokimyasal dönüşüm teknolojileri ve elde edilen ana ürünler [19].

Termokimyasal Dönüşüm	Ana Ürünler	Kullanım Alanları
Yakma	Isı	Isıtma
Gazlaştırma	Gaz	Gaz Yakıt
Sıvılaştırma	Sıvı	Sıvı Yakıt
Piroliz	Gaz + Sıvı + Katı	Gaz, Sıvı ve Katı Yakıt

Termokimyasal proseslerin uygulamalarında, kullanılan biyokütlenin özelliklerine bağlı olarak bazı sınırlamalar bulunmaktadır. Bu proseslerin temel özellikleri ve uygulama koşulları Tablo 2-6' da görülmektedir.

Tablo 2-6 Termokimyasal teknolojilerin bazı özellikleri [19].

	Piroliz		Sıvılaştırma	Gazlaştırma
	Yavaş	Flaş		
Hammadde				
Boyut	Herhangi	Küçük	Çok Küçük	Karışık, Büyük
Su Miktarı	Düşük	Çok Düşük	Çok Düşük	Mak. % 50
Koşullar				
Sıcaklık, °C	400-600	450-900	250-400	1000-1500
Basınç, bar	0.01-1	1	100-200	≤ 20
Maksimum kuru Besleme, ton/s	5	0.05	0.1	40
Ürünler				
Gaz ürün verimi,				
% ağırlık	≤ 40	≤ 70	20	100-250
ÜİD, MJ/Nm ³	5-10	10-20	2-6	5-15
Sıvı ürün verimi,				
% ağırlık	≤ 30	≤ 70	≤ 50	≤ 3
ÜİD, MJ/kg	23	23	30	23
Katı ürün verimi,				
% ağırlık	30	≤ 15	≤ 25	0 (kül)
ÜİD, MJ/kg	30	30	30	-

ÜİD : Üst ısıl değer.

Yukarıdaki tabloda gösterilen sınırlamalara dikkat edilerek seçilen termokimyasal prosese bağlı olarak istenilen özellikte gaz, sıvı ve katı olabilen birincil ürünleri üretmek mümkündür. Bu ürünler doğrudan kullanılabilirler gibi yüksek kaliteli yakıt ve kimyasal maddelere de dönüştürülebilirler. Bu yöntemle üretilen birincil ürünlerin bileşimleri ve elde edildikleri uygulama türü Tablo 2-7’ de sunulmaktadır.

Tablo 2-7 Termokimyasal dönüşümlerle elde edilen birincil ürünler ve üretim teknolojileri [19].

Ürün	Biçim	Bileşenler	Kaynak
Gaz Yakıt	DID OID	CO, H ₂ , CO ₂ , CH ₄ , N ₂ CO, H ₂ , CO ₂ , CH ₄ , AHK	Piroliz, Gazlaştır. (hava) Piroliz, Gazlaştır. (O ₂)
Sıvı	Sıvı, Birincil	Suda çözünmeyen oksijenli bileşikler	Piroliz, flaş
	Sıvı, İkincil	Suda çözünmeyen oksijenli bileşikler	Piroliz, yavaş
	Sıvı, Sıvılaştırma	Suda çözünmeyen oksijenli bileşikler	Sıvılaştırma
	Kok - Sıvı Yakıt Karışımı	Kok (Char), sıvı yakıt	Piroliz, flaş
	Kok-Su Karışımı	Kok (Char), su, stabilizör	Piroliz
Sulu Faz	Atık Su	Suda çözünen oksijenli bileşikler (asetik asit gibi)	Piroliz, Sıvılaştırma, Gazlaştırma
Katı	Kok (Char)		Piroliz
Isı	Sıcak Gaz		Yanma

DID: Düşük ısı değerli; OID: Orta ısı değerli; AHK: Ağır hidrokarbonlar.

Termokimyasal prosesler sonucunda elde edilebilen düşük ve orta ısı değerine sahip gaz ürünler ısıtma veya güç üretiminde kullanılabilirler. CO, CO₂, H₂, CH₄ ve az miktarda metandan daha büyük molekülü doymuş ve doymamış hidrokarbonları içeren bu gaz ürünler ayrıca çeşitli fiziksel ve kimyasal prosesler ile daha yüksek ısı değerli ürünlerin (metanol, benzin, vb.) üretiminde de kullanılabilirler.

Bu prosesler sonucunda elde edilen sıvı ürünler oksijenli hidrokarbonların çok kompleks bir karışımıdır. Termokimyasal proseslerde, biyokütlenin içerdiği ligninin kontrol edilemeyen bozunumu sırasında pekçok fenolik bileşiğin oluşması bu karmaşık yapıya neden olmaktadır. Termokimyasal dönüşüm teknolojileriyle elde edilen bu kompleks sıvı ürünler sıvı hidrokarbon yakıtların elde edilmesinde kullanılabilir.

Termokimyasal proseslerle elde edilen ve kok (char) olarak adlandırılan katı ürün gelişmiş ülkelerde sınırlı ölçüde metalurji endüstrisinde kullanılmaktadır. Ayrıca, bu katı ürün suyla veya sıvı yakıtlarla karıştırılarak bir sıvı yakıt alternatifi olarak da değerlendirilebilir.

Yukarıda açıklanan bütün bu temel birincil ürünlerden, yine çok geniş kullanım alanları bulan değerli ikincil ürünlerin elde edilmesi de mümkündür. Bu ikincil proseslerin pek çoğu ticari uygulama alanları bulurken, çok az bir bölümü de henüz laboratuvar aşamasında değerlendirilmektedir. Üretilmesi mümkün olabilen ikincil ürünlerin bazıları Tablo 2-8’ de görülmektedir.

Tablo 2-8 Termokimyasal prosesler ile elde edilebilecek ikincil ürünler [19].

İkincil Ürünler	Kaynak	Prosesler
<i>Hidrokarbon Yakıtlar</i>		
Benzin	Piroliz Piroliz Sıvılaştırma Gazlaştırma (metanol)	Hidrojen ile işleme + arıtma Zeolit + arıtma Hidrojen ile işleme + arıtma MTB
Dizel Yakıt	Piroliz Piroliz Sıvılaştırma Gazlaştırma (metanol)	Hidrojen ile işleme + arıtma Zeolit + MOBD Hidrojen ile işleme + arıtma MOBD
Fuel oil	Piroliz Sıvılaştırma	Stabilizasyon Stabilizasyon
<i>Oksijenli Yakıtlar</i>		
Metanol	Gazlaştırma	Sentez
Alkol Yakıtlar	Gazlaştırma	Sentez
<i>Güç</i>	Piroliz Gazlaştırma Yakma	Türbin Motor, türbin, Rankin çevrimi Rankin çevrimi
<i>Kimyasallar</i>		
Hidrojen	Gazlaştırma	Dönüşüm
Amonyak	Gazlaştırma	Sentez
Özel Kimyasallar	Piroliz Sıvılaştırma	Ekstraksiyon ve/veya dönüşüm Ekstraksiyon ve/veya dönüşüm

MTB : Mobil metanol-benzin prosesi.

MOBD: Mobil olefin-benzin ve distilat prosesi.

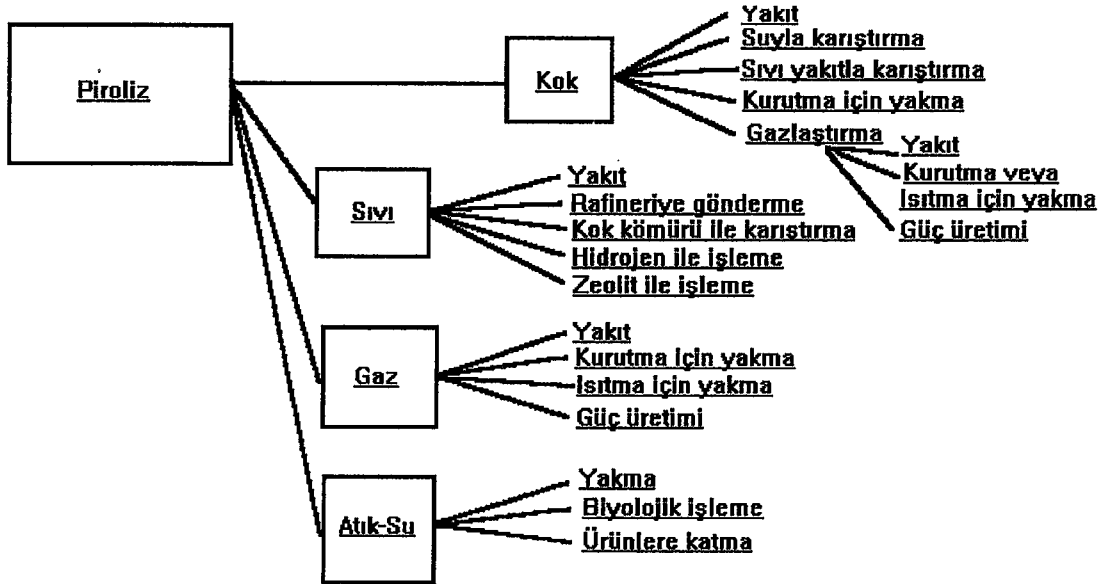
Buraya kadar sunulan bütün bilgiler incelendiğinde, piroliz tekniğinin biyokütleden alternatif sıvı yakıtların ve önemli kimyasalların üretilmesi amacıyla geliştirilen termokimyasal prosesler arasında çok önemli bir yere sahip olduğu görülmektedir. Bu nedenle piroliz konusu ayrı bir bölüm olarak aşağıda incelenmiştir.

2.4. Piroliz

Piroliz kok kömürü üretmek amacıyla çok uzun yıllardan beri uygulanan termokimyasal bir prosestir. Bu proses, kok verimini arttıracak şekilde düşük sıcaklıkta ve yavaş bir reaksiyon hızıyla gerçekleştirilmektedir. Ancak son yıllarda yapılan çalışmalar, ısıtma hızı ve reaksiyon sıcaklığındaki değişikliklerin piroliz mekanizmasını değiştirerek gaz, sıvı ve katı ürün bileşimlerinin ve verimlerinin değiştirilebileceğini göstermiştir. Elde edilen bu gelişmeler sonucunda yeni bir tanımlama yapılarak; termokimyasal bozundurma prosesi katı ürün verimi yüksek olacak şekilde gerçekleştirilirse “karbonizasyon”, sıvı ve gaz ürün verimi yüksek olacak şekilde gerçekleştirilirse “piroliz” olarak adlandırılmıştır.

Biyokütle piroliz işlemi ile, gazlaştırmaya (800-1000°C) göre daha düşük sıcaklıklarda (500-800°C) ve havasız ortamda, uygulanan yöntem ve koşullara bağlı olarak farklı oranlarda gaz, sıvı ve katı ürünlere dönüştürülebilir. Piroliz daha ziyade katı biyokütle ve atıklar gibi değerlendirilmesi zor ve pahalı olan kaynakların değerli ürünlere dönüştürülmesinde tercih edilen bir yöntemdir. Elde edilen sıvı ürünlerin taşınma, depolanma ve yakılmalarının kolay olması ve bu ürünlerin pekçok ikincil sentezlerde de kullanılabilir olmaları pirolizin önemini daha da arttırmaktadır. Piroliz işlemi sonucunda elde edilen birincil ürünler ve bazı uygulamaları Şekil 2-3’ te gösterilmektedir [19].

Şekilde görülen birincil katı, sıvı ve gaz ürünlerin özellikleri farklı piroliz teknikleri uygulanarak değiştirilebilir. Böylece, elde edilen ürünlerin kullanım alanlarının çeşitlilik kazanması da sağlanabilir. Temel piroliz teknikleri ve koşulları ile bu uygulamalarda elde edilen ürünler Tablo 2-9’ da görülmektedir.



Şekil 2-3 Piroliz işlemiyle elde edilen birincil ürünler ve uygulama alanları [19].

Tablo 2-9 Çeşitli piroliz teknikleri ve koşulları [19].

Piroliz	Kalma Süresi	Isıtma Hızı	Maksimum Sıcaklık, °C	Temel Ürün
Karbonizasyon	Saat-Gün	Çok Düşük	400	Kok kömürü
Basit	5-30 dak	Düşük	600	Sıvı, kok, gaz
Hızlı	0.5-5 sn	Oldukça Yüksek	650	Sıvı yakıt
Flaş				
Sıvı	< 1 sn	Yüksek	< 650	Sıvı yakıt
Gaz	< 1 sn	Yüksek	< 650	Kimyasal, gaz yakıt
Ultra	< 0.5 sn	Çok Yüksek	1000	Kimyasal, gaz yakıt
Vakum	2-30 sn	Orta	400	Sıvı yakıt
Hidropiroliz	< 10 sn	Yüksek	< 500	Sıvı yakıt, kimyasal
Metanopiroliz	< 10 sn	Yüksek	> 700	Kimyasallar

Piroliz işleminde sıvı ürün verimi reaksiyon hızına bağlıdır. Genellikle 450-650°C gibi düşük sıcaklıklarda çok yüksek ısıtma hızları (1000-10000°C/sn) ile kısa sürelerde gerçekleştirilen flaş ve hızlı piroliz tekniklerinde sıvı ürün verimi yüksektir. Bu şekilde uygulanan piroliz işlemlerinde, oluşan büyük moleküllü sıvı ürünlerin gaz halindeki daha küçük moleküllere parçalanması engellenerek, sıvı ürün veriminin artması sağlanmaktadır. Yüksek ısıtma hızları aynı zamanda kok oluşumunu da minimuma indirmektedir. Isıtma hızlarının çok daha yüksek olduğu ve daha yüksek

sıcaklıklarda (1000°C) gerçekleştirilen ultra piroliz tekniği ile de gaz ve sıvı ürün dönüşümlerinin artması sağlanmaktadır. Ayrıca, hidropiroliz ve metanopiroliz tekniklerinde farklı reaksiyon ortamlarından (su buharı ve metan gazı varlığında) yararlanılarak piroliz mekanizmasının değiştirilmesi ile farklı özelliklerdeki ürünlerin elde edilmesi sağlanabilmektedir. Tablo 2-10' da bazı piroliz tekniklerinin koşulları ve elde edilen ürünlerin verim ve özellikleri görülmektedir.

Tablo 2-10 Bazı piroliz teknikleri ve elde edilen ürünlerin verim ve özellikleri [19].

	Karbonizasyon	Yavaş	Flaş	
			Düşük Sıcaklık	Yüksek Sıcaklık
Koşullar				
Sıcaklık, °C	300-500	400-600	450-600	700-900
Basınç, bar	1	0.1	1	1
Maksimum kuru Besleme, ton/s	5	1	0.05	0.10
Ürünler *				
Gaz ürün,				
% ağırlık	≤ 50	≤ 60	≤ 30	≤ 80
ÜİD, MJ/Nm ³	3-6	5-10	10-20	15-20
Sıvı ürün,				
% ağırlık	≤ 25	≤ 30	≤ 70	≤ 20
ÜİD, MJ/kg	20	20	24	22
Katı ürün,				
% ağırlık	≤ 40	≤ 30	≤ 15	≤ 15
ÜİD, MJ/kg	30	30	30	30

* Kuru besleme ve kuru baza göre.

Piroliz işleminin mekanizması oldukça karmaşıktır. En yaygın olarak kabul edilen teoriye göre, özellikleri ısıtma hızının etkisine bağlı olan birincil buhar ürünlerin oluştuğu ve bu ürünlerin yüksek sıcaklık da ikincil reaksiyonlar için yeterli bir süre bulunması durumunda parçalanarak katran ve gaza dönüştüğü düşünülmektedir. Oluşan ikincil ürünlerin bileşim ve özellikleri uygulanan sıcaklık ve reaktörde kalma süresine bağlı olarak değişmektedir [19].

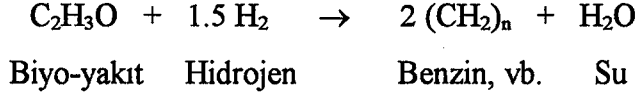
Piroliz ürünlerinin verim ve özellikleri ham madde ve proses koşullarına bağlıdır. Ürün dağılımında en etkili olan proses koşulları ısıtma hızı ve sıcaklıktır. Örneğin, 500°C nin altında düşük ısıtma hızları ile (0.01-2°C/sn) gerçekleştirilen

piroliz işlemi sonucunda elde edilen kok, gaz ve sıvı ürünlerin verimleri hemen hemen eşitken, reaktörde kalma süreleri kısa ve oldukça yüksek ısıtma hızları ($1000-1.10^6$ °C/sn) ile yürütülen flaş ve hızlı piroliz işlemlerinde 600°C' ye kadar sıvı ürünlerin miktarı, 700°C' nin üzerindeki sıcaklıklarda ise gaz ürünlerin miktarı artmakta, kok oluşumu azalmaktadır. Görüldüğü gibi, biyokütlenin özellikleri ve reaksiyon koşulları piroliz ürünlerinin verimi ve bileşimini etkilemektedir. Uygun bir biyokütle kullanılarak ısıtma hızları ve reaksiyon süresi değiştirilerek istenen özelliklere sahip ürünlerin elde edilmesi mümkündür.

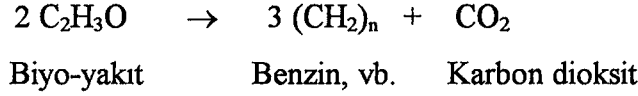
Piroliz işlemi ile elde edilen sıvı üründe su ve organik asit gibi yüksek oranda oksijen içeren hidrokarbonlar da bulunmaktadır. Bu bileşiklerin miktarı ham maddenin nemine bağlıdır. Sıvı ürünün içerdiği su miktarının ürün özellikleri üzerinde pekçok önemli etkisi vardır. Su özellikle ürünün ısıl değerini, pH'ını ve viskozitesini düşürür, ürünün fiziksel ve kimyasal stabilitesini etkiler, atık sudan kaynaklanacak çevre kirliliği problemlerini artırır ve sıvı ürüne daha sonra uygulanacak işlemlerin özelliklerini etkiler. Piroliz işleminde oluşan suyun miktarının tespiti ve sıvı üründen suyun uzaklaştırılması oldukça zordur. Çünkü, 100°C veya daha yüksek sıcaklıklarda suyun buharlaşması ve distilasyonu sırasında sıvı ürünün fiziksel ve kimyasal özelliklerinde istenmeyen değişiklikler meydana gelir. Düşük sıcaklıklarda yapılan kurutma işlemleri ise su ve suyun hidrasyon suyu gibi bağlı olduğu organik kimyasallar arasındaki ilişki nedeni ile oldukça zordur.

Piroliz tekniği ile elde edilen sıvı ürün çeşitli proseslerle düşük oksijen içerikli yüksek kaliteli hidrokarbon yakıtlar veya aromatik hidrokarbonlara dönüştürülebilir. Özellikle, hidrojen ile işleme ve zeolit teknolojileri bu prosesler arasında oldukça önemli bir yer almaktadır. Ancak bu teknolojilerin henüz endüstriyel uygulamaları yoktur. Sıvı piroliz ürünlerinden oksijen içeriği düşük yakıtların elde edilmesi amacıyla geliştirilen alternatif yöntemler arasında, sıvı ürünün ticari yakıtlarla belirli oranlarda karıştırılması veya bentonit gibi aktive edilmiş kil üzerinde yapılan basit distilasyon işlemleri bulunmaktadır. Sıvı ürünün hidrojenle işleme teknolojisi petrol endüstrisindeki uygulanan prensiplere dayanmaktadır. Hidrojenle işleme ve zeolit teknolojisinde gerçekleştirilen reaksiyonların prensipleri aşağıda açıklanmıştır [19]:

Hidrojen Teknolojisi (Laboratuar ölçekli)



Zeolit Teknolojisi (Temel araştırma)



Kok üretimi için uygulanan biyokütle pirolizinde kuru baza göre % 30'lara varan oranlarda katı (kok) ürün oluşabilir. Bu katı ürün biyo-yakıt veya suyla veya her ikisiyle birlikte karıştırılarak yüksek ısı değerli bir sıvı yakıt olarak değerlendirilebilir. Kokun karıştırılma oranı elde edilmek istenen sıvı yakıtın viskozitesine göre belirlenir.

Piroliz işlemi sonunda, proses koşullarına ve kullanılan hammaddeye bağlı olarak orta ısı değerli (15-22 MJ/Nm³) veya düşük ısı değerli (4-8 MJ/Nm³) gaz ürünler elde edilir. Yüksek oranda metan ve karbon sayısı daha yüksek olan doymuş ve doymamış hidrokarbonlar içeren bu gaz ürün biyokütlenin kurutulması, proses sıcaklığının sağlanması ve güç üretiminde kullanılır veya çeşitli kimyasal sentezlerde hammadde olarak değerlendirilebilir.

Bu bölüme kadar sunulan bilgilerden görülebileceği gibi, biyokütlenin piroliz tekniği ile değerlendirilmesinde son derece önemli gaz, sıvı ve katı ürünler elde edilebilmektedir. Bu ürünlerden, alternatif sıvı yakıtların ve çeşitli organik sentezlerde kullanılabilecek hammaddelerin üretilmesi mümkündür. Bu denli çeşitli ürünlerin elde edilebildiği piroliz tekniğinin, biyokütlenin dönüşüm teknolojileri arasında en ümit verici yöntemlerden biri olduğu düşünülmektedir. Günümüzde, çeşitli piroliz tekniklerinin pek çok biyokütle kaynağı üzerindeki uygulamaları araştırılmaktadır. Daha önceki bölümlerde belirtildiği gibi, gerek ısı değerleri gerekse biyolojik ve genetik özellikleri bakımından petrole çok yakın özellikler gösteren bitkisel yağların

pirolizi ile sentetik yakıtların ve değerli kimyasal hammaddelerin üretilmesi de bu çalışmalar arasında oldukça önemli bir yer tutmaktadır.

2.5. Bitkisel Yağların Pirolizi İle Alternatif Yakıt ve Değerli Kimyasalların Üretimi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Daha önceki bölümlerde açıklandığı gibi, yeni-yenilenebilir enerji kaynakları arasında biyokütlenin ayrı bir yeri ve önemi vardır. Özellikle yüksek ısıl değerleri ve uygun setan sayılarıyla bitkisel yağlar alternatif yakıtların ve çeşitli kimyasalların üretimi için önemli bir potansiyel teşkil ederler. Birçok araştırmacı günümüzde bitkisel yağların bu alandaki kullanılabilirliğini incelemektedir [20].

Bitkisel yağların doğrudan yakıt olarak kullanımını olumsuz yönde etkileyen en önemli faktörler viskozite, alevlenme ve bulanma noktalarının yüksek olmalarıdır. Bu problemlerin çözümü için başlıca dört yöntem denenmektedir. Bunlar; seyreltme, mikroemülsiyon oluşturma, transesterifikasyon ve piroliz teknikleridir. Çok sayıda bileşik içeren değerli ürünlerin elde edilebildiği piroliz tekniği, bu yöntemler arasında oldukça önemli bir yer almaktadır [21, 22, 23].

Kimyasal bağların daha küçük moleküller oluşturmak üzere parçalanması işlemi olan piroliz uzun yıllardır bilinen ve uygulanan bir tekniktir. Bitkisel yağların pirolizinin incelenmesine ait çalışmalar ise II. Dünya Savaşı ile başlamıştır. Ancak, elde edilen uçucu bileşiklerin kimyasal yapılarıyla ilgili çalışmalar o dönemde analiz cihazlarının yeterince gelişmemiş olması nedeniyle tamamlanamamış ve bu incelemelerde sadece analitik metodlardan yararlanılmıştır.

Bitkisel yağların piroliz ürünlerini elde etmek amacıyla izlenen yöntemler başlıca iki grupta toplanabilir. Bunlardan biri, bitkisel yağların ısı etkisiyle ve katalizörsüz veya çeşitli katalizörler varlığında oksijenli veya oksijensiz bir ortamda bozundurulması yöntemi (piroliz) ve diğeri de bitkisel yağların standart ASTM distilasyonu uygulanarak ısıl bozundurulmaya tabi tutulması yöntemidir [20].

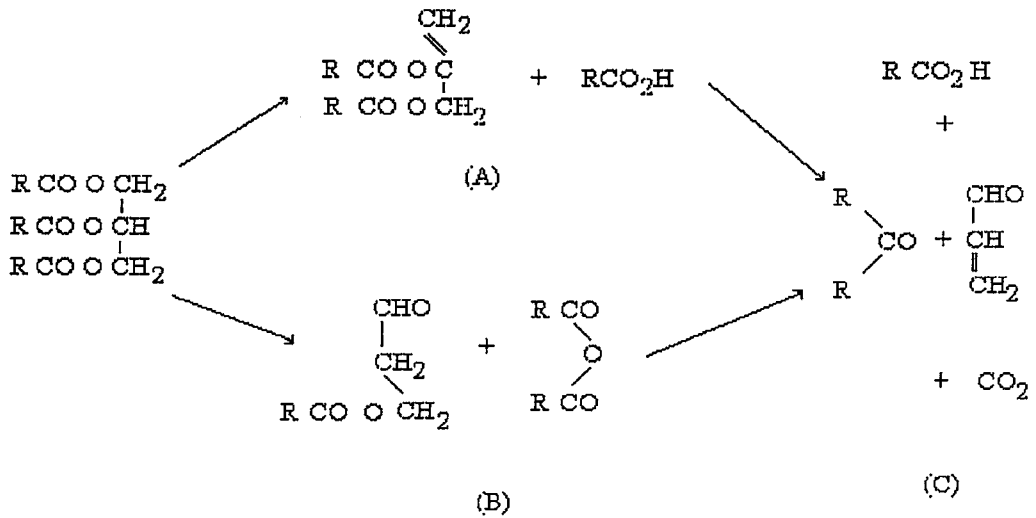
Bölüm 2.5.1 ve 2.5.2' de sırası ile bitkisel yağlara uygulanan piroliz tekniği ve standart ASTM distilasyonu tekniği kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalara ait bazı örnekler sunulmuştur.

2.5.1. *Piroliz*

Piroliz işleminde bitkisel yağlar çeşitli katalizörler varlığında veya katalizörsüz olarak, sürekli veya kesikli bir sistemde çalışan bir reaktör yada mikro reaktörlerde ısı etkisiyle parçalanmaya tabii tutulurlar. Literatürde bu konuyla ilgili sınırlı sayıda çalışmaya rastlamak mümkündür [20, 24].

Wassef W. Nawar, 1969 yılında yayınladığı derleme raporunda bitkisel yağların oksijensiz bir ortamda ısıtılmaları durumunda oluşan reaksiyonları; dehidratasyon, dekarboksilasyon, ester bağlarının hidrolizi, çift bağların konjigasyonu, polimerizasyon, dehidrosiklizasyon, aromatisasyon, dehidrojenasyon ve karbon-karbon bağlarının kopması şeklinde açıklamıştır. Bununla beraber, trigliseridlerin β -hidrojen atomu taşımalarından dolayı rutubetsiz ortamda bağ kesilmesinin takip ettiği bir halka oluşumunun da meydana gelebileceği belirtilmiştir [25].

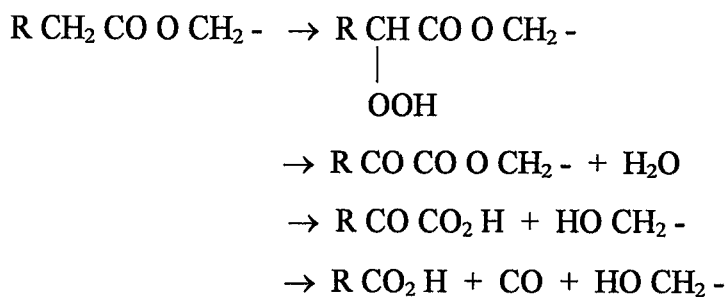
Crossley ve arkadaşları, saf trigliserid yapılar üzerinde sıcaklığın etkisini inceledikleri araştırmalarında bu bozunma işlemini bir mekanizma ile açıklamaya çalışmışlardır. Bu amaçla yapılan çalışmada, trikaprin ve 2-oleo-dipalmitin düşük sıcaklıklarda (190°C, 240-260°C ve 300°C) hava ve azot atmosferinde bozundurmaya tabii tutularak, 5 -18 karbonlu doymuş ve doymamış yağ asitleriyle 5-11 karbonlu keton ve aldehitleri içeren bir ürün elde edilmiştir. Doymuş trigliseridlerin havasız ortamdaki ısıl parçalanma (240-260°C) reaksiyonlarının mekanizması Şekil 2-4' te gösterildiği gibi açıklanmıştır. Şekilden de görülebileceği gibi sonuç ürünlerin (C) elde edilmesi iki ayrı yol (A, B) üzerinden gerçekleşmektedir. İlk aşamada (A) yolu ile direkt doymuş yağ asitleri üretilirken, (B) yolu ile öncelikle acrolein ve anhidrit yapılar oluşur ve bunlar daha sonra yağ asitlerine parçalanırlar [26].



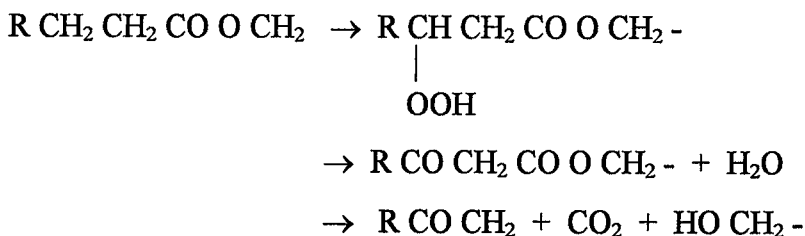
Şekil 2-4 Doymuş trigliseridlerin havasız ortamda parçalanma mekanizması [26].

Yine aynı çalışmada, bitkisel yağların düşük sıcaklıkta (190°), oksijen varlığında gerçekleştirilen bozunma reaksiyonunun mekanizması ise hidroperoksitlerin oluşumuyla açıklanmaya çalışılmıştır. Reaksiyonun, asit radikallerindeki α -karbon atomu üzerinden veya β -karbon atomu üzerinden yürümesiyle oluşabilecek ürünler aşağıdaki şekilde gösterilmiştir [26]:

α -karbon atomu üzerinden:

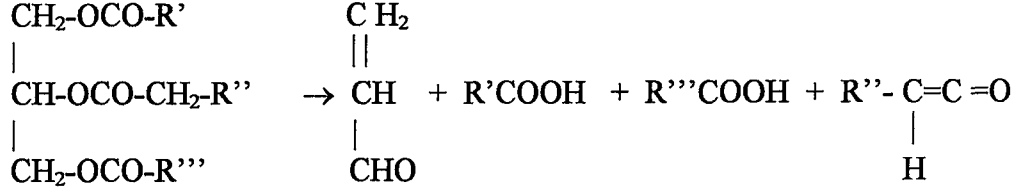


β -karbon atomu üzerinden:

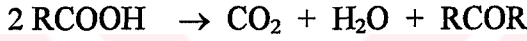
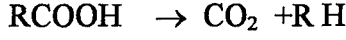


Chang ve Wan hazırladıkları bir çalışmada bazı bitkisel yağların ve bunların sabunlarının çeşitli katalizörler varlığında ve katalizörsüz olarak pirolizini incelemişlerdir. Bu çalışmada parçalanma reaksiyonunun mekanizması aşağıdaki formüllerle açıklanmıştır [27]:

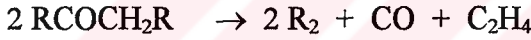
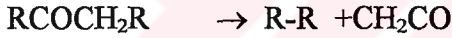
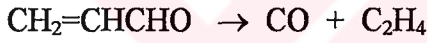
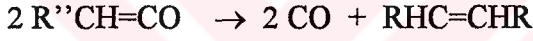
1- Gliserid yapının bozunması



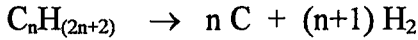
2- Yağ asitlerinin bozunması



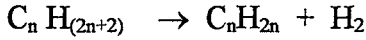
3- Keton ve akrolein' in bozunması



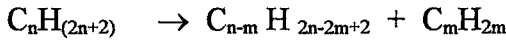
4- Elementlere parçalanma



5- Alkanların dehidrojenasyonu

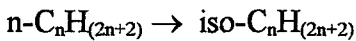


6- Alkanların parçalanması

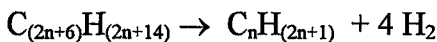


7- Alkanların alkilasyonu (6' ıncı reaksiyonun tersi)

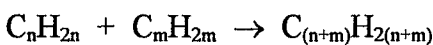
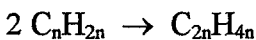
8- Alkanların izomerizasyonu



9- Alkanların aromatik siklizasyonu



10- Alkenlerin polimerizasyonu



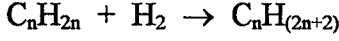
11- Alkenlerin depolimerizasyonu (10' uncu reaksiyonun tersi)

12- Alkenlerin diolefinlere parçalanması

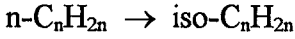
13- Alkenlerin asetilenik hidrokarbonlara parçalanması

14- Alkenlerin aromatik siklizasyonu

15- Alkenlerin hidrojenasyonu



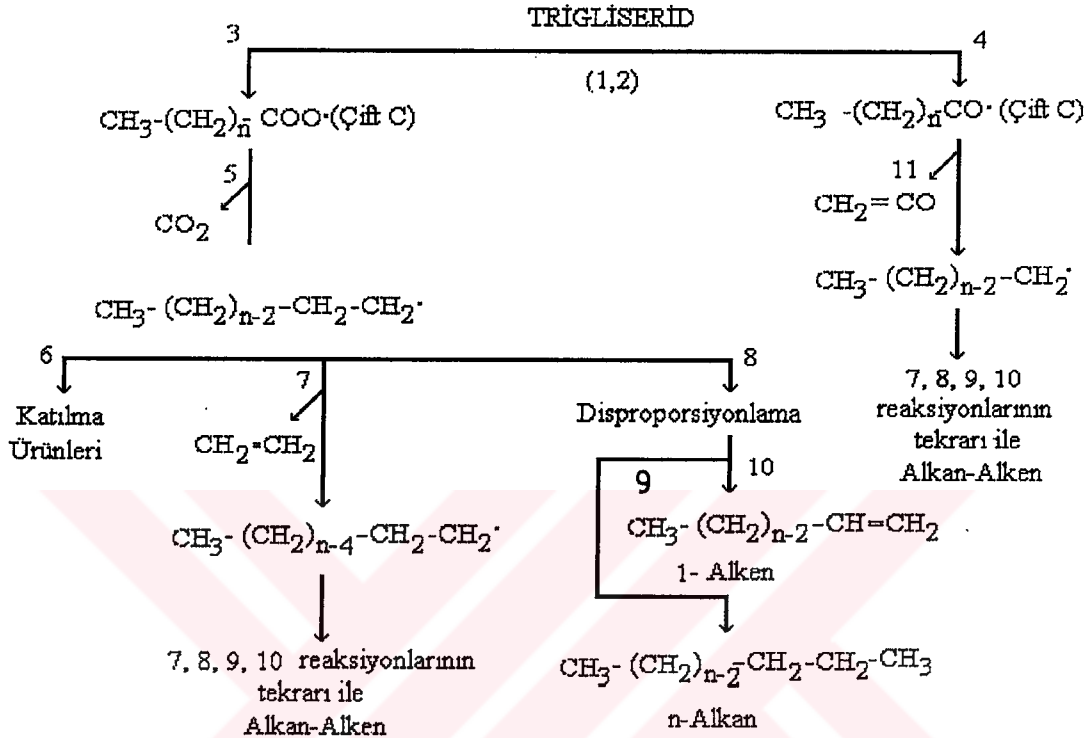
16- Alkenlerin izomerizasyonu



Diğer bir çalışmada Alencar ve arkadaşları babassu, piqui ve palmye yağlarına uyguladıkları piroliz işlemini pyrex aparatlarda, atmosfer basıncında ve 300-500°C sıcaklıklarda gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada piroliz reaksiyonu ana ürününün n-alkanlar ve 1-alkenlerin karışımı olduğu belirlenmiş ve ham yağda bulunan doymamış yağ asitleri içeriğinin artmasıyla uçucu ürünlerin veriminde belirgin bir artış olduğu gözlenmiştir. Oleik asit içeren yağlardan elde edilen sıvı üründe düz zincirli hidrokarbonlara ek olarak az miktarda sikloalkan ve sikloalkenlere de rastlanılmıştır. Bu yapıların oluşumunda oleik asitin 9. ve 10. karbon atomları arasındaki çifte bağın rol oynadığı söylenmektedir. Uçucu maddeler arasında oksijenli yapıların bulunması trigliserid ve yağ asitlerinin piroliz reaksiyonunda CO₂ ve CH₂=CO ayrılmasının baskın adım olduğunu düşündürmüştür, n-alkan ve 1-alkenlerin oluşumu trigliserid yapıdan ayrılan RCOO• ve RCH₂CO• radikalleri üzerinden yürüyen reaksiyonlarla açıklanmıştır. Bu çalışmada Chang ve Wan ile Greensfelder ve arkadaşları tarafından geliştirilen mekanizma esas alınarak trigliseridlerin doymuş yapılarının parçalanma reaksiyonu Şekil 2-5' deki gibi açıklanmıştır [28].

Bitkisel yağların pirolizi ile sentetik yakıt ve çeşitli kimyasalların üretilmesinin araştırıldığı çalışmalarda reaksiyon sıcaklığını düşürmek, reaksiyon süresini kısaltmak ve ürün özelliklerini geliştirmek amacıyla çok çeşitli katalizörler denenmiştir. Örneğin, Craveiro ve arkadaşları CaO katalizörü varlığında babassu yağının pirolizini gerçekleştirerek uzun zincirli metil ketonları içeren bir ürün elde etmişlerdir [29, 30]. Segundo ve arkadaşları ise soya fasülyesi yağının Al₂O₃ ve bazik MgO katalizörlerini içeren bir boru reaktöründe 300, 400 ve 500°C' de pirolizi sonucu dizel yakıtına

benzerlik gösteren bir hidrokarbon karışımı elde etmişlerdir [31]. Diğer bir çalışmada Ninan ve arkadaşları gıda amacıyla değerlendirilemeyen bitkisel yağların katalizör varlığında daha düşük sıcaklıklarda parçalanabildiğini belirlemişlerdir [32].



Şekil 2-5 Trigliseridlerin doymuş yapılarının parçalanma mekanizmaları [28].

Konwer ve arkadaşları, *Mesua ferrea* L. tohumu yağının ve bu yağın yapısında yer alan palmitik, stearik, oleik ve linoleik asitlerin Na_2CO_3 katalizörlüğünde 500 ve 600°C' ye varan sıcaklıklarda pirolizini gerçekleştirerek doymuş-doymamış hidrokarbonlar ve aromatikler içeren bir ürün elde etmişlerdir. Araştırmacılar, reaksiyon mekanizmasını açıklarken yağ asitlerinin öncelikle Na_2CO_3 ile reaksiyona girerek sodyum tuzlarını oluşturduklarını ve bu yapının daha yüksek sıcaklıklarda hidrokarbonlara dönüştüğünü, linoleik ve oleik asit gibi çift bağ içeren yağ asitlerinin parçalanmasıyla ürünlerdeki aromatik bileşiklerin miktarının arttığını açıklamışlardır [33].

Yapılan bazı çalışmalarda da, hidrojen veya su buharı kullanılarak bitkisel yağların değişik reaksiyon ortamlarında gerçekleştirilen piroliz reaksiyonları

incelenmiştir. Örneğin, Filho ve arkadaşları *Hevea brasiliensis* (seringa) ve *Virola sebifera* (ucuuba) yağlarının elementel kükürtle muamele edilmiş $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü varlığında yürüttükleri katalitik hidrokraking reaksiyonlarını 360°C ' ye ($300^\circ\text{C}/\text{saat}$) varan sıcaklıklarda bir otoklavda gerçekleştirmişlerdir. Bu işlem sonunda yağın yaklaşık % 100 ünü alkanlar, sikloalkanlar, aromatik bileşikler ve karboksilli asitler içeren bir ürüne dönüştürmeyi başarmışlardır. Bu çalışmada elde edilen gaz ürünlerin % 62-66 CO_2 , % 11-15 CO ve % 20 oranında da $\text{C}_1\text{-C}_4$ hidrokarbonları içerdiği belirlenmiştir. CO_2 , CO ve sıvı üründeki suyun oluşumu ara kademede oluşan keton ve akrolein'in bozunması ve asitlerin hidrojenasyonu, dekarboksilasyonu ve dekarbonilasyonu ile açıklanmıştır. Elde edilen sıvı ürün ise ağırlıklı olarak n-alkanlar ve çeşitli oranlarda sikloalkanlar, aromatik hidrokarbonlar, fenoller ve karboksilli asitler içermektedir [34].

Filho ve arkadaşlarının gerçekleştirdikleri diğer bir çalışmada ise, *Passiflora edulis* (maracuja), *Astrocaryum vulgare* (tucuma), *Mauritia flexuosa* (buriti), *Orbygnya martiana* (babassu) ve soya fasülyesi yağlarının elementel kükürt ile yerinde muamele görmüş $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörü varlığındaki hidrokraking reaksiyonları incelenmiş ve reaksiyon sıcaklığı ile hidrojen basıncının halkalı yapıların oluşumu üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Araştırmacılar, bu çalışma ile elde edilen gaz ürün miktarının işlenen yağın yağ asitlerinin zincir uzunluğu ve doymamışlık derecesinin azalması ve reaksiyon sıcaklığı ile hidrojen basıncının artmasıyla arttığını belirlemişlerdir. Ayrıca, elde edilen sıvı ürünün önemli miktarlarda alkan ve daha az miktarlarda sikloalkan, alkilbenzen ve karboksilli asitleri içerdiği, alkan miktarının önemli ölçüde işlenen yağın yapısına bağlı olduğu da belirlenmiştir. Alkanların oluşumu trigliserid yapının CO_2 , CO ve su verecek şekilde parçalanması ve hidrojenasyonu ile açıklanmaktadır. Bitkisel yağların doymamışlık derecesinin artmasıyla sikloalkanların ve alkilbenzenlerin oluşumunun arttığı da gözlenmiştir. Araştırmacılar tarafından trigliserid yapıların hidrokraking reaksiyonu için ileri sürülen muhtemel reaksiyon mekanizması Şekil 2-6' da açıklanmıştır [35].

Agra ve çalışma arkadaşları bir boru reaktörde *Nyamplug* (*Callophyllum inophyllum* Linn) tohumu yağının KOH çözeltisi varlığında 454°C ' deki pirolizini

incelemişlerdir. Bu özel reaktörle çalışılarak gaz yağna yakın özellikler gösteren sıvı bir organik ürün ve yaklaşık 43661.3 J/g'lık üst ısı değeri sahip bir gaz ürün elde edilmiştir [36].

Son yıllarda sentetik yakıtların ve değerli kimyasalların üretimi için uygulanan bitkisel yağların pirolizi işlemlerinde özellikle ZSM-5 gibi seçici (shape selective) katalizörler denenmeye başlamıştır [37]. Sharma ve Bakhshi'nin hazırladıkları bir derleme raporunda, klasik katalizörler kullanılarak daha çok dizel yakıtı kaynama aralığına (210-410°C) giren ürünler elde edilirken, bu şekil seçici zeolit katalizörlerle (HZSM-5) daha çok benzin kaynama aralığına (25-200°C) uyan ürünlerin elde edildiği bildirilmektedir. Bu raporda ayrıca pekçok araştırmacı tarafından çok çeşitli bitkisel yağların (hint tohumu, mısır, jojoba, palmye, kolza tohumu, keten tohumu, soya fasülyesi, ayçiçek tohumu yağı) şekil seçici katalizörler kullanılarak gerçekleştirilen piroliz işlemlerinde yüksek bir dönüşümle alken ve aromatik hidrokarbonları içeren ürünlerin elde edilebildiği de açıklanmaktadır [4].

Prasad ve arkadaşları kanola yağının yüksek silisli zeolit tipi olan HZSM-5 katalizörü ile sabit yataklı bir mikro reaktörde gerçekleştirdikleri piroliz işleminde yağın ağırlıkça % 60-95 kadarının benzin kaynama aralığında, aromatik hidrokarbonlarca zengin sıvı hidrokarbonlar ile C₂-C₄ alkanlarını içeren bir gaz ürüne ve suya dönüştüğünü gözlemişlerdir. Aynı yağın katalizörsüz ortamda 400°C de gerçekleştirilen pirolizinde ise sıvı ürünlerde aromatik hidrokarbonlara rastlanmamıştır. Bu bilgiler, kullanılan katalizörün aromatik hidrokarbonların oluşumunda etkin olduğunu göstermektedir [38].

Katikaneni ve arkadaşları ise, kanola yağının katalitik parçalanmasını bir mikro reaktörde HZSM-5, H-mordenite, H-Y, silika, alüminyum-kil (AL-PILC) ve silika-alümina katalizörleri varlığında, 375-500°C sıcaklığında ve 1.8 ile 3.6 saat⁻¹ yağ besleme debisinde gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada en yüksek organik sıvı ürün verimi HZSM-5 katalizörü ile elde edilmiştir. Silika-alümina ve AL-PILC katalizörleri dışındaki diğer katalizörlerin kullanılmasıyla organik sıvı ürünlerdeki aromatik hidrokarbon miktarları (% 23.1-95.6) artmıştır. Araştırmacılar bu çalışmalarıyla farklı

cins katalizörler kullanılarak veya katalizör özelliklerinin (asitliği, gözenek büyüklüğü, kristal yapısı gibi) değiştirilmesiyle istenilen nitelikte ürünlerin elde edilebileceğini göstermişlerdir. Bu altı katalizörün ürün özellikleri üzerindeki etkileri aşağıdaki gibi açıklanmıştır [39]:

1- Sıvı hidrokarbon oluşumu

HZSM-5 > Silikat > AL-PILC > Silika-alümina > H-Y > H-mordenite

2- Aromatik hidrokarbon seçiciliği

HZSM-5 > Silikat > H-mordenite > Silika-alümina > AL-PILC > H-Y

3- Alifatik hidrokarbon seçiciliği

Silika -alümina > AL-PILC > H-Y > H-mordenite > Silikat > HZSM-5

4- Kok oluşumu

HZSM-5 > Silikat > H-mordenite > Silika-alümina > AL-PILC > H-Y

5- Gaz üründeki alkenlerin oluşumu

AL-PILC > Silikat, Silika-alümina > HZSM-5 > H-Y, H-mordenite

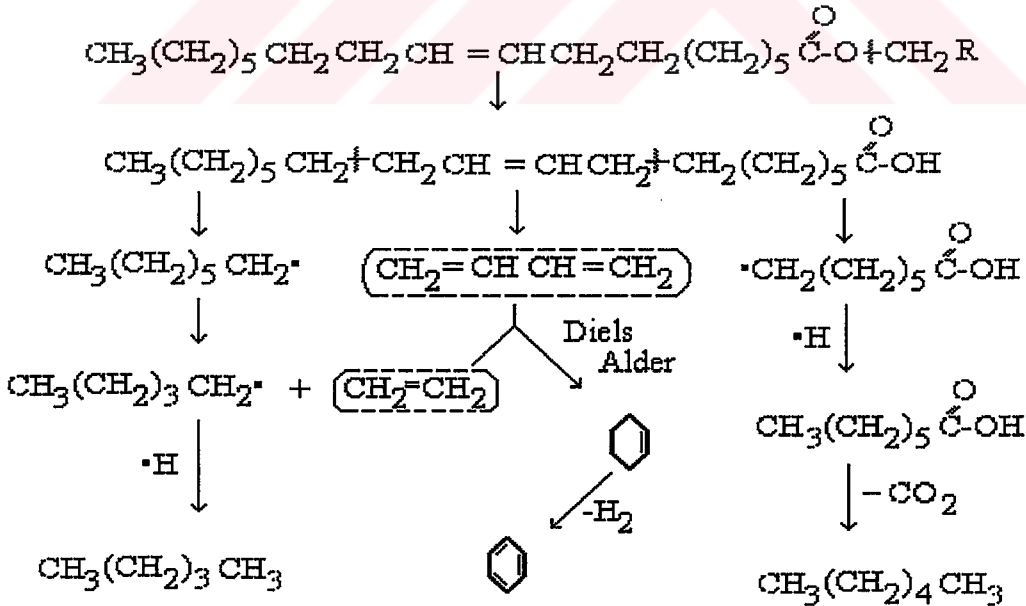
Prasad ve arkadaşları yaptıkları iki ayrı çalışmada HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) katalizörünün özelliklerini çeşitli ön işlemler (termal, hidro-termal işlemler) ile değiştirerek kanola yağının piroliz reksiyonundaki etkilerinin belirlenmesine çalışmışlar ve katalizör yapısındaki değişikliklerin ürün bileşimi ve miktarı üzerinde önemli etkilerinin olduğunu gözlemişlerdir [40, 41].

Prasad ve arkadaşlarının kanola yağını HZSM-5 katalizörü üzerine istim ile birlikte besleyerek gerçekleştirdikleri piroliz çalışmalarında ise % 60-70 oranında aromatik hidrokarbonlar içeren sıvı ürün ve alkenlerce zengin gaz ürün elde edilmiştir. Bu çalışmada istim/yağ oranının artmasıyla C_2 - C_5 alkenlerinin arttığı ve katalizörün ömrünün uzadığı gözlenmiştir [42]. Katikaneni ve arkadaşları da kanola yağını istim ile beraber silika-alümina, HZSM-5 ve dört ayrı melez katalizörün (H-Y/Silika-alümina : 1/3 ve 3/1 kütle oranı; HZSM-5/Silika-alümina : 1/3 ve 3/1 kütle oranı) üzerinden geçirerek gerçekleştirdikleri çalışmalarında benzer sonuçlar elde etmişlerdir. Bu çalışmada ayrıca, zeolit katalizörlerin silisyum-alüminyum katalizörler ile karıştırılmasıyla elde edilen melez katalizörlerin aromatik hidrokarbonların oluşumunda daha iyi sonuçlar verdiği de belirlenmiştir [43].

2.5.2. Standart ASTM Distilasyonu ile Piroliz

Bitkisel yağların pirolizi ile alternatif yakıt elde etmek amacıyla kullanılan yöntemlerden biri de yağların standart ASTM distilasyonu aparatında ısı parçalanmaya tabi tutulmasıdır [20, 44, 45].

Schwab ve arkadaşları soya yağının pirolizini standart ASTM distilasyon aparatında hava ve azot ortamında gerçekleştirmişlerdir. GC-MS analiz sonuçları, reaksiyon ürünlerinin yaklaşık % 75 oranında alkanlar, alkenler, aromatik hidrokarbonlar ve karboksilik asitlerden oluştuğunu ve bu bileşiklerin karbon sayılarının 4 ile 20 arasında değiştiğini göstermektedir. Bu çalışmada piroliz ürününün yakıt özellikleri ham yağ ve dizel yakıt özellikleri ile karşılaştırılmış ve ürünün ham yağa göre daha düşük viskoziteye ve daha yüksek setan sayısına sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bu araştırmacılar trigliseridlerin ısı parçalanma reaksiyonlarının mekanizmasını Şekil 2-7’ de gösterildiği gibi açıklamışlardır [45].



Şekil 2-7 Trigliseridlerin ısı parçalanma reaksiyonu mekanizması [45].

Yine aynı araştırmacılar alternatif dizel yakıtı üretmek için, diğeri bir çalışmalarında soya yağıının viskozitesini düşürmek amacı ile alkoliz, seyreltme, mikroemülsiyon ve piroliz tekniklerini uygulamışlar ve standart ASTM distilasyonu ile uygulanan piroliz sonunda No. 2 dizel yakıtına benzer özellikte bir ürün elde etmişlerdir. Bu çalışmada metanol, etanol veya bütanol kullanılarak uygulanan alkoliz reaksiyonlarında elde edilen ürünlerin acil durumlarda dizel yakıtı olarak kullanılabileceğı, seyreltme ve mikroemülsiyon yöntemleri ile elde edilen yakıtların 200 h EMA testinde başarılı oldukları açıklanmaktadır [46].



BÖLÜM 3. DENEYSEL BÖLÜM

Bitkisel yağlar uygun özellikleri nedeniyle, alternatif yakıtların ve değerli kimyasalların üretilmesi amacıyla kullanılan biyokütle kaynakları arasında oldukça önemli bir yere sahiptir. Bitkisel yağların bu amaçla kullanılabilmesi için geliştirilen yöntemler arasında en uygun olanlarından biri piroliz tekniğidir.

Yapılan bu çalışmada; atık bir yağ olan kullanılmış kızartma yağının fraksiyonlama kolonu ile teçhiz edilmiş bir reaktörde gerçekleştirilen piroliz reaksiyonunun incelenmesine ve çeşitli faktörlerin ürün miktarı ve bileşimi üzerindeki etkilerinin belirlenmesine çalışılmıştır. Bu amaçla, kullanılmış kızartma yağının pirolizinde reaksiyon süresi, sıcaklık, katalizör oranı, katalizör cinsi ve fraksiyonlama kolonu uzunluğunun etkileri incelenmiştir.

Elde edilen sonuçların daha düzenli ve anlaşılabilir bir şekilde sunulabilmesi için, deneysel çalışmalar aşağıdaki bölümlere ayrılmıştır:

1. Kullanılan maddelerin tanımlanması, reaksiyon sisteminin , uygulama şartlarının ve analiz yöntemlerinin açıklanması (Bölüm 3.1)

Bu bölümde deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri (Bölüm 3.1.1), piroliz reaksiyonunun gerçekleştirildiği deney düzeneği (Bölüm 3.1.2), piroliz reaksiyonlarının uygulama koşulları (Bölüm 3.1.3) ve reaksiyonlarda elde edilen ürünlere uygulanan analiz yöntemleri (bölüm 3.1.4) açıklanmıştır.

2. Reaksiyon süresinin sabit olmadığı çalışmalar (Bölüm 3.2)

Bu bölümde; 540 mm uzunluğunda fraksiyonlama kolonu ile teçhiz edilmiş piroliz reaktörü kullanılarak, 420°C' de, katalizörsüz olarak ve yağın ağırlıkça

% 1, 5 ve 10'u kadar miktarlarda farklı cins katalizörler kullanılarak elde edilen ürün özellikleri incelenmiş ve piroliz reaksiyonu için gerekli reaksiyon süresinin belirlenmesine çalışılmıştır.

3. Reaksiyon süresinin sabit tutulduğu çalışmalar (Bölüm 3.3)

Bu bölümde de; bölüm 3.2' de belirlenen reaksiyon süresi (180 dak) sabit tutularak, sıcaklık (400°, 420°C), katalizör cinsi (Na₂CO₃, Octidyne, HZSM-5) ve miktarları (yağın ağırlıkça % 1, 5, 10 ve 20'si kadar) ve fraksiyonlama kolonu uzunluğunun (180, 360, 540 mm) piroliz işlemi üzerindeki etkilerinin belirlenmesine çalışılmıştır.

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler, Reaksiyon Sistemi, Reaksiyonların Uygulanma Şartları ve Analiz Yöntemlerinin Açıklanması

Bu bölümde kullanılan kimyasal maddelerin bazı özellikleri, reaksiyonların gerçekleştirildiği fraksiyonlamalı piroliz sistemi, uygulanan reaksiyon şartları ve analiz yöntemleri açıklanmıştır.

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada değerlendirilen kullanılmış kızartma yağları İTÜ Yemek Kurulu Ayazağa Kampüsü Mutfağından temin edilmiştir. Bu yağ süzülerek yemek artıklarından kurtarılmış ve herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan deneylerde kullanılmıştır. Kullanılmış kızartma yağının bazı özellikleri Tablo 3-1' de ve kapiler gaz kromatografi yöntemi ile belirlenen yağ asidi bileşimleri ise Tablo 3-2' de sunulmuştur. Yağ asidi bileşimi standart karışımlar kullanılarak kapiler gaz kromatografi (CGC) yöntemi ile belirlenmiştir. Analiz koşulları aşağıdaki gibidir:

Kolon, Ultra 2 (25m x 0.32 mm x 0.52 μ m film kalınlığında % 5 difenil, % 95 dimetil polisiloksan); taşıyıcı gaz (N_2), 1.7 ml/dak; hava, 400 ml/dak; hidrojen, 30 ml/dak; enjektör sıcaklığı, 250°C; alev iyonizasyon dedektör (FID) sıcaklığı, 280°C; fırın sıcaklık programı, 30°C (5 dak), 30-170°C (5°C/dak), 170°C (10 dak), 170-200°C (3°C/dak), 200°C (30 dak).

Tablo 3-1 Kullanılmış kızartma yağının bazı özellikleri.

Özellik	Değer	Yöntem
Asit Değeri (mg KOH/g)	2.32	[47]
Sabunlaşma Değeri (mg KOH/g)	194.00	[48]
İyot Değeri (g I/100 g)	117.82	[49]
Yoğunluk (21°C, g/cm ³)	0.9383	[50]
Kinematik Viskozite (37.8°C, mm ² /s)	89.39	[51]
Kırılma indisi (n_D^{20})	1.4785	[52]

Tablo 3.2 Kullanılmış kızartma yağının yağ asidi bileşimi.

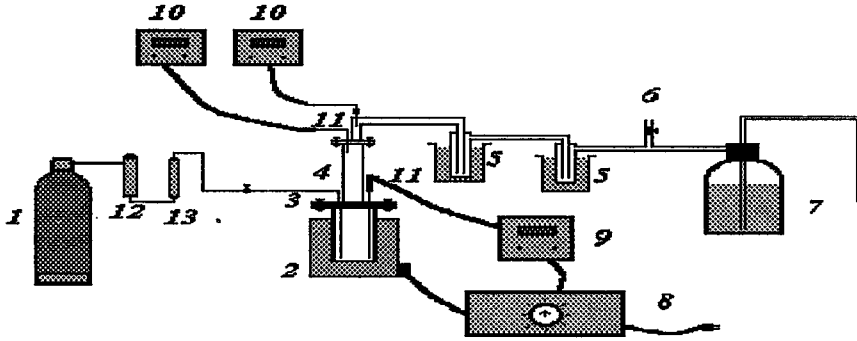
Yağ asidi	% Bileşim (% ağırlık)
Palmitik, C _{16:0}	9.49
Stearik, C _{18:0}	5.62
Oleik, C _{18:1}	31.14
Linoleik, C _{18:2}	53.75

Çalışmada katalizör olarak Riedel-de Haën (Seelze/Almanya) ürünü olan Na_2CO_3 , TÜPRAŞ İzmit Rafinerisi'nden temin edilen Octidyne ticari isimli kraking katalizörü ve bölümümüzde yapılan bir diğer çalışmada sentezlenen HZSM-5 seçici kraking katalizörü kullanılmıştır. Bütün bu katalizörler reaksiyonda kullanılmadan önce 110°C deki etüvde bir gece bekletilmiştir. Octidyne'nin BET yöntemi ile belirlenen yüzey alanı 132.04 m²g⁻¹, HZSM-5' in yüzey alanı ise 338 m²g⁻¹ dir. Diğer taraftan, atomik emisyon cihazı olan ICP (Inductively Coupled Plasma) ile belirlenen değerlere göre Octidyne katalizörü % 18.47 Al, % 0.47 Na; HZSM-5 katalizörü ise % 1.32 Al, % 0.79 Na içermektedir. Octidyne ve HZSM-5'in standart bir yöntemle [53] belirlenen Si içerikleri ise sırasıyla % 22.77 ve % 40.90 dır. Bu iki katalizörün SiO_2/Al_2O_3 ağırlık oranları ve yüzey alanları karşılaştırıldığında Octidyne'nin (SiO_2/Al_2O_3 : 2) birbirine yakın oranlarda Al ve Si içeren bir alümina-silika katalizörü

olduğu, HZSM-5'in ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: 60) ise Si içeriği fazla olan seçici bir zeolit katalizör olduğu görülmektedir.

3.1.2. Deney Düzenegi

Deneyisel çalışmalar Şekil 3-1' de görülen sistemde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan reaktör 220 mm uzunluğunda ve 75 mm iç çapında paslanmaz çelik (# 316 SS) borudan yapılmıştır. Reaktör bir adet termoeleman, inert gaz (N_2) bağlantısı ve fraksiyonlama kolonu ile teçhiz edilmiştir. Fraksiyonlama kolonu 45 mm iç çapında paslanmaz çelik (# 316 SS) bir borudur ve iç çapı 7 mm olan seramik halkalarla doldurulmuştur. Çalışmada üç farklı boyda (180, 360, 540 mm) hazırlanmış fraksiyonlama kolonları kullanılmıştır. Dolgulu fraksiyonlama kolonu bir cam soğutucu ile sıvı ürün toplama kabına bağlanmıştır. Dolgulu kolonun ve cam soğutucunun tepesinde kolondan çıkan gaz ve buharların sıcaklıklarının ölçümü için termoelemanlar yerleştirilmiştir. Tuz-buz karışımı (-18°C) ile soğutulan sıvı ürün toplama kabı ikinci bir toplama kabına bağlıdır. Bu kap da buz ile soğutulmuştur. Sistemde ayrıca yoğunlaşmayan gaz ürünlerin toplandığı bir gaz toplama şişesi (10 L) kullanılmıştır. Gaz toplama şişesi doymuş NaCl çözeltisi ile doldurulmuştur.



Şekil 3-1 Fraksiyonlamalı piroliz reaksiyonu deney düzeneği.

- 1- N_2 gazı, 2- Isıtıcı, 3- Reaktör, 4- Dolgulu kolon, 5- Sıvı ürün toplama kabı, 6- Gaz çıkışı, 7- Gaz ürün toplama kabı, 8- Varyak, 9- Sıcaklık kontrol cihazı, 10- Sıcaklık göstergesi, 11- Termoeleman, 12- Nem tutucu, 13- Debi ölçer.

Reaktörün ısıtılması 1.7 kW'lık bir ısıtıcı ile gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık kontrolü ise bir varyak (3.5 kW) ve ona bağlı olan bir sıcaklık kontrol cihazı yardımıyla $\pm 5^{\circ}\text{C}$ olacak şekilde sağlanmıştır.

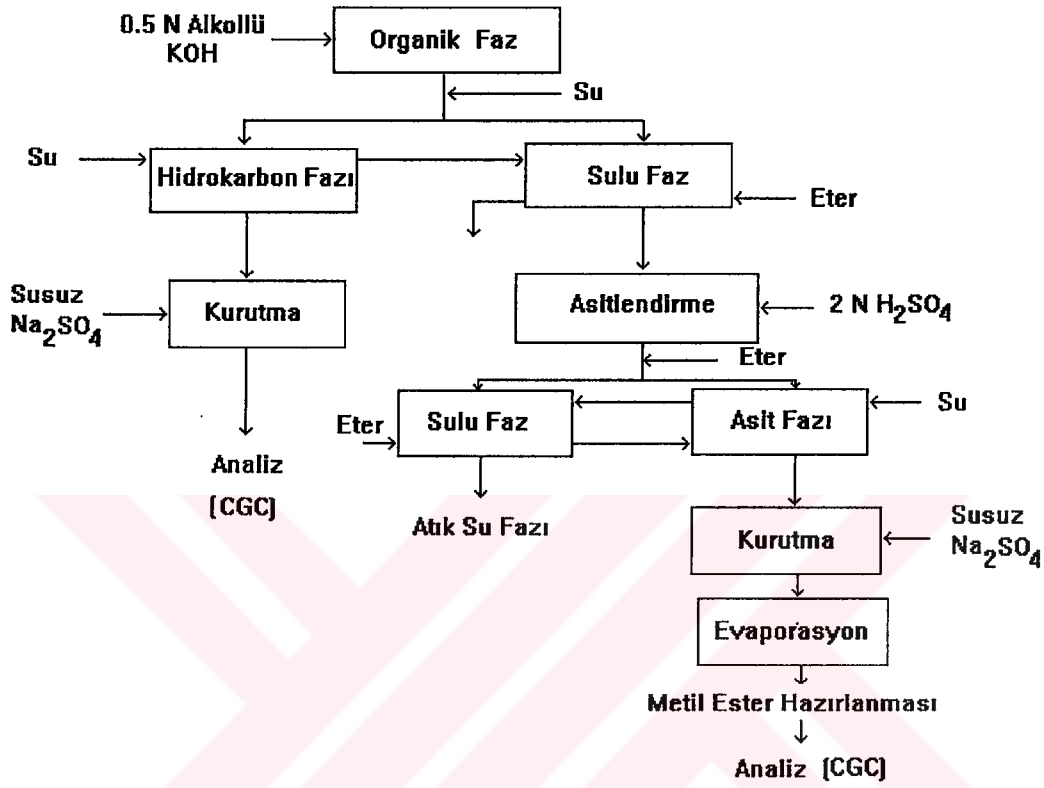
3.1.3. Piroliz Reaksiyonunun Yürütülüşü

Piroliz reaksiyonları tüm deneylerde 100 g yağ ile yürütülmüştür. Katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise yağa belirli oranlarda katalizör katıldıktan sonra karışım 3 dak iyice karıştırılarak katalizörün yağ içerisinde dağıtılması sağlanmıştır. Piroliz reaksiyonuna başlanmadan önce ortamdaki N_2 gazı geçirilmiştir. Daha sonra, bu karışım belirli bir ısıtma hızıyla istenilen reaksiyon sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. Sistem reaksiyon sıcaklığına ulaştığında bu an başlangıç anı olarak kabul edilip, gaz ürünlerin toplanmasına başlanmıştır. Piroliz reaksiyonu boyunca toplanan gaz ürün miktarının zamana karşı değişimi, dolgu kolonun ve cam soğutucunun tepe sıcaklıkları sürekli olarak kayıt edilmiştir. Reaksiyon tamamlandığında ısıtıcı kapatılmış ve reaktör ortam sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Daha sonra sistem sökülerek toplama kaplarındaki sıvı ürün miktarları, reaktörde kalan artık (yağ-kok-katalizör) miktarı ve toplanan gaz ürün miktarı ölçülmüştür. Daha sonraki aşamada da sıvı ve gaz ürünlerin analizleri yapılmıştır.

3.1.4. Piroliz Ürünleri ve Analizleri

Piroliz sonucu toplama kaplarında yoğunlaşan ürünlerin iki ayrı faz halinde toplandığı gözlenmiştir. Bu ürünlerin tanımlanması için öncelikle sıvı ürün bir ayırma hunisine alınarak organik ve sulu faz birbirinden ayrılmış ve elde edilen sulu fazın miktarı tartılarak belirlenmiştir. Hidrokarbonları ve karboksilli asitleri içeren organik fazın asit değeri volümetrik olarak tesbit edilmiştir [47]. Daha sonra, organik fazın içerdiği karboksilli asitler Şekil 3-2' de açıklanan yöntem uygulanarak hidrokarbon

kısmından ayrılmış ve standart bir yöntem [54] kullanılarak metil esterlerine dönüştürülmüştür.



Şekil 3-2 Organik fazın içerdiği karboksilli asitlerin, hidrokarbon kısmından ayrılması.

Yukarda açıklanan şekilde hazırlanan hidrokarbon fazı ve metil esterleri ile gaz ürünlerin bileşimleri, Hewlett Packard 5890 Seri II cihazı kullanılarak kapiler gaz kromatografisi (CGC) ve gaz kromatografisi (GC) yöntemleri ile belirlenmiştir. Bu analizlerde uygulanan çalışma koşulları Tablo 3-3' te toplu olarak gösterilmiştir. Kromatografik analizlerde ürünlerin tanımlanması için sıvı hidrokarbon ürün ve karboksilli asit fazında bulunabileceği tahmin edilen bileşikler ve standart karışımlar ürünlerle aynı koşullarda analiz edilerek, ürünlerde bulunan bileşiklerin belirlenmesi ve kromatografik olarak bulunan bileşim (% Ağırlık) değerlerinin düzeltilmesi sağlanmıştır. Sıvı hidrokarbon ürün ayrıca GC-MS cihazı kullanılarak da incelenmiştir. Gaz ürün bileşimleri ise standart karışımların temin edilememesi nedeni ile relatif yüzde değerleri (% Alan) olarak sunulmuştur. Bu nedenle ileriki

bölümlerde gaz ürün bileşimlerinin sunulduğu tablolardaki değerlerin alan yüzdesi olduklarına ve göreceli olarak mukayese edildiklerine dikkat edilmelidir. Kromatografik analizlerden elde edilen sonuçlarla asit fazı için ortalama molekül ağırlığı hesaplanmış ve organik fazın asit değeri ile asitlerin ortalama molekül ağırlığından yararlanılarak asit fazın ağırlığı tesbit edilmiştir. Gaz ürün miktarı ise reaksiyonlarda kullanılan yağ miktarından oluşan tüm sıvı ürün ve kok-atık yağ miktarlarının çıkartılması ile hesaplanmıştır. Dolayısıyla kayıp ve hata oranları da bu değerin içinde yer almaktadır. Reaksiyonlarda 100 g yağ kullanıldığı için sıvı ve gaz ürünlerin toplamı dönüşüm oranı olarak verilmiştir.

Tablo 3-3 Sıvı hidrokarbon ,asit ve gaz ürünlerin kromatografik analizlerinde uygulanan koşullar.

Çalışma Koşulları	Ürün Cinsi		
	Sıvı Hidrokarbon	Asit Fazı	Gaz
Dedektör tipi	FID ⁽¹⁾	FID	TCD ⁽⁴⁾
sıcaklığı (°C)	280	280	300
Enjektör tipi	Dağıtmalı	Dağıtmalı	Dağıtmasız
sıcaklığı (°C)	250	250	250
Gaz hızları (ml/dk)			
taşıyıcı gaz (N ₂)	1.11	1.72	10.17
hidrojen	30	30	-
hava	400	400	-
dağıtma oranı	370:1	175:1	-
Fırın sıcaklığı	24°C (5 dak), 24-30 °C (1°C/dak), 30°C (5dak), 30-70°C (1.5°C/dak), 70°C (20dak), 70-200 °C (3°C/dak), 200°C (30dak)	30°C (5dak), 30-170 °C (5°C/dak), 170°C (10 dak), 170-200°C (3°C/dak) , 200°C (30 dak)	30°C (2 dak), 30-200°C (10°C/dak), 200°C (10dak)
Kolon tipi	Kapiler kolon Ultra 1 ⁽²⁾	Kapiler kolon Ultra 2 ⁽³⁾	Dolgulu kolon Chromosorb 102 ⁽⁵⁾

1 Alev iyonizasyon dedektörü.

2 25 m x 0.32 mm x 0.52 µm film kalınlığında % 100 dimetil polisiloksan.

3 25 m x 0.32 mm x 0.52 µm film kalınlığında % 5 difenil, % 95 dimetil polisiloksan.

4 Termal iletkenlik dedektörü.

5 80/100 mesh, 2 m x 1/8" x 2.2 mm, Order No. 66464/13, Perkin Elmer.

3.2. *Reaksiyon Süresinin Sabit Olmadığı Çalışmalar*

Reaksiyon süresinin sabit tutulmadığı çalışmalar da piroliz reaksiyonları 540 mm uzunluğundaki fraksiyonlama kolonu ile teçhiz edilmiş reaktörde 420°C’de, katalizörlü ve katalizörsüz olarak yürütülmüştür. Deneylerde kullanılan katalizörler Na_2CO_3 , Octidyne ve HZSM-5 olup katalizör miktarları yağa göre ağırlıkça % 1, 5 ve 10 olarak seçilmiştir. Bölüm 3.1.3’ te açıklanan şekilde yürütülen piroliz deneyleri gaz toplama şişesinde biriken gaz ürün miktarının değişmediği ana kadar sürdürülmüştür. Bu bölümde; reaktörde bulunan maddelerin reaksiyon sıcaklığına kadar ısıtılmasında uygulanan ısıtma hızı 20°C/dak olarak seçilmiştir. Uygulanan reaksiyon süresi, katalizör cins ve miktarına bağlı olarak 180 ile 240 dak arasında değişmektedir. Gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ve sıvı ürünlerin özellikleri Bölüm 3.1.4’ te açıklanan analiz yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir.

Katalizörsüz olarak ve farklı oranlarda Na_2CO_3 , Octidyne ve HZSM-5 kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen ürün bileşimleri ve dönüşüm oranları Tablo 3-4’ te toplu olarak sunulmuştur. Tablodan da görülebileceği gibi, bu koşullarda katalizörlü ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda hemen hemen aynı dönüşüm değerleri elde edilmiştir. Na_2CO_3 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda en yüksek dönüşüm % 10 oranında katalizör kullanılması ile elde edilirken, Octidyne ve HZSM-5 varlığında sırası ile % 1 ve 10 oranlarında elde edilmiştir. Bütün bu reaksiyonlarda uygulanan reaksiyon sürelerinin farklı olması nedeniyle bu değerleri bir biri ile mukayese etmek uygun değildir. Ancak aynı reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen reaksiyonları karşılaştırmalı olarak incelemek yerinde olacaktır. Na_2CO_3 kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör oranı % 5’ ten 10’ a arttığında elde edilen sıvı hidrokarbon ve gaz ürün miktarları ve dönüşüm oranı artmakta, asit fazı önemli oranda azalmaktadır. Octidyne kullanıldığında ise katalizör oranının % 5’ ten 10’ a artması ile sıvı hidrokarbon, sulu faz ve asit fazı miktarları ve dönüşüm oranı artarken, gaz ürün miktarı azalmaktadır. HZSM-5 katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise katalizör oranı arttıkça sıvı hidrokarbon ve sulu faz miktarları ile dönüşüm oranları artarken, asit fazı miktarı azalmaktadır. Ayrıca, Na_2CO_3 ve Octidyne katalizörleri kullanılması

Tablo 3-4 Katalizörsüz ve farklı cins ve miktarlarda katalizör kullanılarak, gerekli reaksiyon süresinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sonuçlar (Sıcaklık: 420°C, fraksiyonlama kolonu: 540 mm).

Ürün Cinsi	Katalizörsüz ¹	Ürün Bileşimi (% Ağırlık)									
		Na ₂ CO ₃ ²					Octidyne ³				
		% 1	% 5	% 10	% 1	% 5	% 10	% 1	% 5	% 10	HZSM-5 ⁴
Sıvı hidrokarbon fazı	30.34	32.20	29.29	31.29	34.47	24.84	32.23	29.78	30.48	32.82	
Alken	11.91	12.27	13.32	12.52	13.50	10.58	13.31	12.46	11.83	9.16	
Alkan	16.07	15.73	11.10	12.55	17.83	10.34	13.89	13.92	12.45	12.73	
Aromatik	0.41	0.82	1.12	1.41	0.56	0.73	0.95	0.75	1.12	1.27	
Diğer	1.96	3.38	3.76	4.81	2.59	3.19	4.08	2.64	5.08	9.66	
C ₅ -C ₁₁ Hidrokarbon	23.44	24.48	26.00	29.87	29.31	21.12	25.06	24.22	27.90	27.89	
Sulu faz	3.62	4.89	4.84	4.04	3.73	4.43	5.00	3.91	6.46	6.90	
Asit fazı	8.00	5.30	2.79	0.99	10.49	8.83	11.42	8.24	4.12	4.96	
Gaz	21.22	18.55	25.54	27.75	16.47	18.44	15.27	15.85	17.89	17.68	
Kok-Atık yağ	36.82	39.06	37.54	35.93	34.84	43.46	36.08	42.22	41.05	37.64	
Dönüşüm	63.18	60.94	62.46	64.07	65.16	56.54	63.92	57.78	58.95	62.36	

¹ Reaksiyon süresi 240 dak dır.

² Reaksiyon süresi; % 1 Na₂CO₃ için 225 dak, % 5 Na₂CO₃ için 180 dak ve % 10 Na₂CO₃ için 180 dak dır.

³ Reaksiyon süresi; % 1 Octidyne için 240 dak, % 5 Octidyne için 180 dak ve % 10 Octidyne için 180 dak dır.

⁴ Reaksiyon süresi; % 1 HZSM-5 için 240 dak, % 5 HZSM-5 için 240 dak ve % 10 HZSM-5 için 240 dak dır.

ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör oranı % 1'den % 5'e yükselince reaksiyon için gerekli süre azalmaktadır.

Katalizörsüz olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimi Tablo 3-5' te, gaz ürün bileşimi ise Tablo 3-6' da verilmiştir. Çalışmalarda fraksiyonlama kolonuna bağlı soğutucunun tepe sıcaklıkları 46° ile 124°C arasında değişmiştir.

Tablo 3-5 420°C ve 540 mm uzunluğunda fraksiyonlama kolonu kullanılarak katalizörsüz olarak yürütülen reaksiyonlardan elde edilen sıvı hidrokarbon ürünün bileşimi (Reaksiyon süresi: 240 dak).

Bileşen	Bileşim (% Ağırlık)			
	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer*
C ₅	1.53	2.60	-	1.09
C ₆	5.32	5.66	0.70	1.21
C ₇	6.86	7.86	0.65	1.22
C ₈	6.87	8.23	-	2.92
C ₉	5.02	7.15	-	-
C ₁₀	3.15	3.70	-	-
C ₁₁	3.35	2.18	-	-
C ₁₂	1.41	3.09	-	-
C ₁₃	2.34	3.07	-	-
C ₁₄	1.66	2.14	-	-
C ₁₅	0.97	5.97	-	-
C ₁₆	0.28	0.41	-	-
C ₁₇	0.51	0.89	-	-
Toplam	39.26	52.95	1.35	6.44

* Daha çok alken ve alkan izomerleri ve az miktarda naftenik hidrokarbonlar.

Tablo 3-5' ten görülebileceği gibi, katalizörsüz olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen ve 5-17 karbonlu hidrokarbonları içeren sıvı hidrokarbon ürün, ağırlıklı olarak C₆, C₇, C₈ ve C₉ alkan ve alkenlerden oluşmaktadır. Aromatik hidrokarbonların ve tabloda diğer hidrokarbonlar olarak tanımlanan alken ve alkanların izomerleri ve naftenik hidrokarbonların oranları ise oldukça düşüktür. Bununla birlikte, katalizörsüz olarak uygulanan bu piroliz işlemiyle H₂, CO, CO₂ ve doymuş-doymamış hidrokarbonlardan oluşan bir gaz ürün de elde edilmektedir. Bu ürünlerdeki hidrokarbonlar içinde en fazla oranda olanlar C₁, C₂, C₃ doymuş ve doymamış hidrokarbonlardır. Ürün içinde bulunan H₂ dehidrojenlenme

reaksiyonlarının varlığını göstermektedir. Katalizörsüz reaksiyonlar sonucunda ortalama molekül ağırlığı 141.28 olan ve C₅-C₁₂ doymuş ve doymamış asitlerden oluşan bir asit fazı da elde edilmiştir.

Tablo 3-6 420°C ve 540 mm uzunluğunda fraksiyonlama kolonu kullanılarak katalizörsüz olarak yürütülen reaksiyonlardan elde edilen gaz ürünün bileşimi.

Bileşen	Relatif Bileşim (% Alan)
H ₂	25.96
CO	2.65
CO ₂	4.45
Toplam	33.06
Organik	
CH ₄	20.47
C ₂ ⁼	6.32
C ₂	14.17
C ₃ ⁼	6.13
C ₃	8.39
C ₄ ⁼	2.63
C ₄	4.24
C ₅ ⁼	1.17
C ₅	2.21
C ₆ ⁼ +C ₆	1.22
Σ Alken	16.24
Σ Alkan	50.70

Tablo 3-4' te Na₂CO₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlar için sunulan piroliz ürünü bileşim değerleri incelendiğinde, katalizör oranı arttıkça asit fazı miktarı azalırken gaz ürün miktarlarının arttığı, sıvı faz miktarlarında önemli bir değişiklik olmadığı, sıvı hidrokarbon fazı ve dönüşüm oranlarının bir miktar arttığı görülmektedir. Bununla birlikte, katalizör miktarı arttıkça reaksiyon süresi de azalmaktadır. % 1 Na₂CO₃ varlığında reaksiyon 225 dak' da tamamlanırken, bu süre % 5 ve 10 oranlarında 180 dak' ya inmiştir. Belirtilen reaksiyon koşullarında farklı oranlarda Na₂CO₃ katalizörü kullanılarak elde edilen hidrokarbon sıvı ürünün bileşimi Tablo 3-7, 3-8 ve 3-9' da görülmektedir. Bu çalışmalarda fraksiyonlama kolonuna bağlı soğutucunun tepe sıcaklıkları % 1 Na₂CO₃ varlığında 35°-101°C, % 5 Na₂CO₃ varlığında 30°-90°C ve % 10 Na₂CO₃ varlığında 21°-75°C aralığında değişmiştir.

Tablo 3-7, 3-8 ve 3-9' da sunulan; Na_2CO_3 katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlardan elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimleri incelendiğinde, katalizörsüz reaksiyonlara göre daha farklı bileşimde bir sıvı hidrokarbon ürün olduğu görülmektedir. Katalizörsüz olarak yürütülen reaksiyonlardan elde edilen sıvı ürün alkanlarca zengindir. Na_2CO_3 varlığında yürütülen reaksiyonlarda sıvı ürün içerisindeki alken oranı artarak, alkan oranları ile aynı değerlere ulaşmıştır. Bununla birlikte, aynı reaksiyon süresinde % 5 ve 10 Na_2CO_3 varlığında yürütülen reaksiyonlarda katalizör miktarının artması ile alkenlerin oranı azalırken alkanların, aromatik hidrokarbonların ve 5-8 karbonlu doymuş ve doymamış hidrokarbonların izomerlerinin ve naftenik hidrokarbonların oranları artmıştır. Tablolardan görüldüğü gibi, Na_2CO_3 varlığında elde edilen sıvı hidrokarbon ürün C_6 , C_7 , C_8 ve C_9 alken ve alkanlarca zengindir.

Tablo 3-7 % 1 Na_2CO_3 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlardan elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimi (Sıcaklık: 420°C , kolon uzunluğu: 540 mm, reaksiyon süresi: 225 dak).

Bileşen	Bileşim (% Ağırlık)			
	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer
C_5	2.00	3.32	-	2.10
C_6	5.79	6.35	1.12	1.64
C_7	7.31	8.52	1.43	3.55
C_8	7.07	8.33	-	3.20
C_9	5.07	7.27	-	-
C_{10}	3.07	3.92	-	-
C_{11}	3.10	2.35	-	-
C_{12}	1.65	3.01	-	-
C_{13}	1.53	2.35	-	-
C_{14}	0.96	1.35	-	-
C_{15}	0.33	1.62	-	-
C_{16}	0.14	0.20	-	-
C_{17}	0.10	0.25	-	-
Toplam	38.12	48.84	2.55	10.49

Tablo 3-8 % 5 Na₂CO₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlardan elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimi (Sıcaklık: 420°C, kolon uzunluğu: 540 mm, reaksiyon süresi: 180 dak).

Bileşen	Bileşim (% Ağırlık)			
	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer
C ₅	4.30	3.88	-	2.93
C ₆	8.01	5.87	1.83	3.05
C ₇	8.87	7.30	1.99	3.59
C ₈	7.43	5.88	-	3.26
C ₉	5.03	4.44	-	-
C ₁₀	3.07	2.91	-	-
C ₁₁	3.57	1.56	-	-
C ₁₂	1.66	1.57	-	-
C ₁₃	1.93	2.21	-	-
C ₁₄	0.89	1.19	-	-
C ₁₅	0.48	0.82	-	-
C ₁₆	0.12	0.16	-	-
C ₁₇	0.10	0.10	-	-
Toplam	45.46	37.89	3.82	12.83

Tablo 3-9 % 10 Na₂CO₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlardan elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimi (Sıcaklık: 420°C, kolon uzunluğu: 540 mm, reaksiyon süresi: 180 dak).

Bileşen	Bileşim (% Ağırlık)			
	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer
C ₅	4.43	6.09	-	6.13
C ₆	8.54	8.50	2.14	2.92
C ₇	8.60	8.56	2.38	3.33
C ₈	6.38	6.03	-	2.99
C ₉	4.27	4.55	-	-
C ₁₀	2.66	2.19	-	-
C ₁₁	2.88	1.90	-	-
C ₁₂	1.22	0.93	-	-
C ₁₃	0.59	0.81	-	-
C ₁₄	0.30	0.34	-	-
C ₁₅	0.14	0.20	-	-
Toplam	40.01	40.10	4.52	15.37

Na₂CO₃ varlığında yürütülen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşimleri her üç katalizör oranı için ayrı ayrı Tablo 3-10' da sunulmuştur.

Tablo 3-10 Farklı oranlarda Na_2CO_3 katalizörü kullanılarak yürütülen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürünün bileşimi (Sıcaklık:420°C,kolon uzunluğu:540 mm)

Bileşen	Relatif Bileşim (% Alan)		
	% 1 Na_2CO_3	% 5 Na_2CO_3	% 10 Na_2CO_3
H_2	45.57	51.58	47.17
CO	1.49	1.02	1.13
CO_2	3.31	4.28	3.72
Toplam	50.37	56.88	52.02
Organik			
CH_4	14.93	11.71	13.97
$\text{C}_2^=$	4.31	4.24	4.87
C_2	10.64	8.79	9.50
$\text{C}_3^=$	4.61	3.09	4.06
C_3	6.50	6.80	7.00
$\text{C}_4^=$	2.12	1.81	2.06
C_4	3.35	3.58	3.66
$\text{C}_5^=$	0.82	0.91	0.84
C_5	1.56	1.53	1.49
$\text{C}_6^+=\text{C}_6$	0.79	0.66	0.53
Σ Alken	11.86	10.05	11.82
Σ Alkan	37.77	33.07	36.16

Na_2CO_3 katalizörü varlığında elde edilen gaz ürün de C_1 , C_2 ve C_3 alkanlar ve alkenlerce zengindir ve H_2 içermektedir. Ayrıca, Na_2CO_3 varlığında yürütülen reaksiyonlarda 4-10 karbonlu doymuş ve doymamış karboksilli asitleri içeren bir asit fazı da elde edilmiştir. % 1 Na_2CO_3 varlığında elde edilen asit fazının ortalama molekül ağırlığı 127.48, % 5 Na_2CO_3 varlığında 139.37 ve % 10 Na_2CO_3 varlığında 129.81 dir.

TÜPRAŞ İzmit Rafinerisi'nden alınan Octidyne isimli kraking katalizörü varlığında yürütülen reaksiyonlarda elde edilen ürün bileşimleri incelendiğinde (Bk. Tablo 3-4), aynı reaksiyon süresinde % 5 ve 10 Octidyne varlığında yürütülen reaksiyonlarda katalizör oranı arttıkça sıvı hidrokarbon fazı, sulu faz ve asit fazı miktarları ve dönüşüm oranları artarken gaz ürün miktarının azaldığı görülmektedir. Elde edilen sıvı ve gaz ürünlerin bileşimlerinde katalizör miktarının değişmesiyle belirgin farklılıklar gözlenmektedir. En yüksek sıvı hidrokarbon fazı miktarı ve dönüşüm oranı % 1 Octidyne varlığında yürütülen reaksiyonlarda elde edilmiştir. Ayrıca, katalizör oranı arttıkça, reaksiyon süresi önemli ölçüde azalmaktadır. % 1

Oranında katalizör kullanılmasıyla (240 dak), % 5 ve % 10 (180 dak) oranlarında katalizör kullanımına göre reaksiyon çok daha uzun sürede tamamlanmıştır. Belirtilen koşullarda, farklı oranlarda Octidyne katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimleri Tablo 3-11, 3-12 ve 3-13' te, gaz ürün bileşimleri ise Tablo 3-14' te görülmektedir. Octidyne katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda fraksiyonlama kolonuna bağlı soğutucunun tepe sıcaklıkları; % 1 katalizör varlığında 46°-129°C, % 5 katalizör varlığında 40°-146°C ve % 10 katalizör varlığında 46°-163°C aralığında değişmiştir.

Tablo 3-11, 3-12 ve 3-13' te sunulan ürün bileşimleri incelendiğinde, Octidyne kullanılmasıyla elde edilen sıvı hidrokarbon ürünün de C₆, C₇, C₈ ve C₉ alken ve alkanlarca zengin bir karışım olduğu görülmektedir. %1 Octidyne varlığında elde edilen sıvı hidrokarbon ürün katalizörsüz reaksiyonlarda olduğu gibi alkanlarca zenginken, katalizör miktarının artmasıyla alken oranları artarak alkan oranları ile aynı değerlere ulaşmış, aromatik ve izomerik hidrokarbonların oranları da artmıştır. Aynı reaksiyon süresinde % 5 ve 10 Octidyne varlığında yürütülen reaksiyonlarda, katalizör oranının artmasıyla ürün bileşimi çok değişmemiştir.

Tablo 3-11 % 1 Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimi (Sıcaklık: 420°C, kolon uzunluğu: 540 mm, reaksiyon süresi: 240 dak).

Bileşen	Bileşim (% Ağırlık)			
	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer
C ₅	0.66	1.47	-	0.29
C ₆	4.14	4.84	0.63	1.35
C ₇	6.87	7.59	0.99	2.90
C ₈	6.75	8.21	-	2.97
C ₉	4.85	7.02	-	-
C ₁₀	3.32	3.95	-	-
C ₁₁	3.70	1.70	-	-
C ₁₂	2.13	3.71	-	-
C ₁₃	3.33	3.27	-	-
C ₁₄	1.72	2.51	-	-
C ₁₅	1.21	6.01	-	-
C ₁₆	0.27	0.48	-	-
C ₁₇	0.20	0.96	-	-
Toplam	39.15	51.72	1.62	7.51

Tablo 3-12 % 5 Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimi (Sıcaklık: 420°C, kolon uzunluğu: 540 mm, reaksiyon süresi:180 dak).

Bileşen	Bileşim (% Ağırlık)			
	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer
C ₅	1.72	2.79	-	3.58
C ₆	6.78	5.91	1.23	3.28
C ₇	8.73	7.88	1.65	4.73
C ₈	7.85	7.44	-	3.44
C ₉	4.83	4.80	-	-
C ₁₀	2.69	1.63	-	-
C ₁₁	2.44	1.62	-	-
C ₁₂	1.90	1.23	-	-
C ₁₃	1.22	1.34	-	-
C ₁₄	1.42	1.09	-	-
C ₁₅	0.82	3.73	-	-
C ₁₆	0.49	0.30	-	-
C ₁₇	0.64	0.80	-	-
Toplam	41.53	40.56	2.88	15.03

Tablo 3-13 % 10 Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimi (Sıcaklık: 420°C, kolon uzunluğu: 540 mm, reaksiyon süresi:180 dak).

Bileşen	% Bileşim (% Ağırlık)			
	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer
C ₅	1.77	2.61	-	2.69
C ₆	6.34	5.26	1.28	2.83
C ₇	7.59	6.86	1.66	3.67
C ₈	6.62	6.20	-	3.47
C ₉	4.38	4.14	-	-
C ₁₀	3.20	2.71	-	-
C ₁₁	2.87	1.59	-	-
C ₁₂	2.36	1.99	-	-
C ₁₃	1.28	1.73	-	-
C ₁₄	1.58	1.56	-	-
C ₁₅	1.36	5.82	-	-
C ₁₆	0.55	0.70	-	-
C ₁₇	1.41	1.92	-	-
Toplam	41.31	43.09	2.94	12.66

Tablo 3-14 Farklı oranlarda Octidyne kullanılarak yürütülen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürünün bileşimi (Sıcaklık: 420°C, kolon uzunluğu: 540 mm)

Bileşen	Relatif Bileşim (% Alan)		
	% 1 Octidyne	% 5 Octidyne	% 10 Octidyne
H ₂	17.55	17.35	17.55
CO	2.41	3.17	2.64
CO ₂	4.14	4.53	4.60
Toplam	24.10	25.05	24.79
Organik			
CH ₄	22.57	15.92	19.17
C ₂ ⁼	6.49	10.74	10.67
C ₂	15.80	14.40	14.83
C ₃ ⁼	7.10	8.09	7.27
C ₃	9.70	9.07	8.93
C ₄ ⁼	3.09	3.51	3.18
C ₄	5.19	5.32	4.93
C ₅ ⁼	1.39	1.78	1.54
C ₅	3.15	4.10	3.08
C ₆ ⁼ +C ₆	1.42	2.02	1.61
Σ Alken	18.07	24.12	22.66
Σ Alkan	57.83	50.83	52.55

Octidyne katalizörü varlığında yürütülen piroliz reaksiyonunda da C₁, C₂, C₃ ve C₄ alken ve alkanlarca zengin bir gaz ürün elde edilmiştir. Bu reaksiyonlarda da oluşan bir diğer sıvı ürün asit fazıdır ve farklı doymamışlık derecesinde 5-12 karbonlu karboksilli asitleri içermektedir. % 1 Octidyne varlığında elde edilen asit fazın ortalama molekül ağırlığı 139.96 iken, bu değer % 5 katalizör oranında 151.69 ve % 10 oranında ise 156.46 olarak belirlenmiştir.

HZSM-5'in katalitik etkisi altında gerçekleştirilen reaksiyonlardan elde edilen ürün bileşimi incelendiğinde (Bk. Tablo 3-4); katalizör oranı arttıkça oluşan sıvı hidrokarbon fazı ve sulu faz miktarları ve dönüşüm oranları artarken, asit fazı miktarının azaldığı ve gaz ürün miktarının çok değişmediği görülmektedir. HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda, katalizör oranının artması ile reaksiyon süresinde herhangi bir değişme olmamıştır. Sıvı hidrokarbon ürün bileşimleri Tablo 3-15, 3-16 ve 3-17' de, gaz ürün bileşimleri ise Tablo 3-18' de sunulmuştur. HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda fraksiyonlama kolonunun tepesinden ürün

olarak toplanan gazların sıcaklıkları % 1 katalizör varlığında 38°-115°C, % 5 katalizör varlığında 33°-84°C ve % 10 katalizör varlığında 35°-95°C aralığında değişmektedir.

Tablo 3-15, 3-16 ve 3-17' de verilen değerler incelendiğinde HZSM-5 varlığında elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimlerinin diğer katalizörlerle ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen değerlerden farklılıklar gösterdiği izlenmektedir. HZSM-5 kullanılmasıyla ürün içerisindeki aromatik ve izomerik bileşiklerin oranları oldukça artmıştır. Sıvı ürün ağırlıklı olarak C₆, C₇, C₈, C₉ ve C₁₀ alkan ve alkenleri içermektedir. Katalizör miktarı arttıkça ürün içerisindeki alkan ve alkenlerin oranları önemli ölçüde azalmaktadır. Bununla birlikte, katalizör miktarının artmasıyla aromatik hidrokarbonların oranları % 3.86 değerine ve 5-11 karbonlu olan izomerik bileşiklerin oranları büyük oranda artarak % 29.44 değerine yükselmiştir.

Tablo 3-15 % 1 HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlardan elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimi (Sıcaklık: 420°C, kolon uzunluğu: 540 mm, reaksiyon süresi: 240 dak).

Bileşen	Bileşim (% Ağırlık)			
	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer
C ₅	2.91	1.75	-	1.56
C ₆	5.07	4.68	0.99	2.76
C ₇	7.37	7.45	1.52	1.41
C ₈	8.30	8.24	-	1.67
C ₉	5.02	6.27	-	-
C ₁₀	3.18	3.48	-	-
C ₁₁	3.42	2.80	-	1.48
C ₁₂	2.37	2.98	-	-
C ₁₃	1.80	2.49	-	-
C ₁₄	1.18	1.72	-	-
C ₁₅	0.64	3.89	-	-
C ₁₆	0.2	0.31	-	-
C ₁₇	0.41	0.68	-	-
Toplam	41.87	46.74	2.51	8.88

Tablo 3-16 % 5 HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlardan elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimi (Sıcaklık: 420°C, kolon uzunluğu: 540 mm, reaksiyon süresi: 240 dak).

Bileşen	Bileşim (% Ağırlık)			
	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer
C ₅	2.53	3.70	-	3.41
C ₆	6.18	6.16	1.81	2.96
C ₇	7.06	7.74	1.86	3.60
C ₈	6.70	7.21	-	4.08
C ₉	5.41	6.10	-	1.59
C ₁₀	3.17	3.08	-	1.03
C ₁₁	3.72	2.43	-	-
C ₁₂	1.95	1.68	-	-
C ₁₃	1.34	1.45	-	-
C ₁₄	0.60	0.69	-	-
C ₁₅	0.16	0.60	-	-
Toplam	38.82	40.84	3.67	16.67

Tablo 3-17 % 10 HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlardan elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimi (Sıcaklık: 420°C, kolon uzunluğu: 540 mm kolon uzunluğu, reaksiyon süresi: 240 dak).

Bileşen	Bileşim (% Ağırlık)			
	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer
C ₅	0.70	1.87	-	3.44
C ₆	3.34	3.87	1.24	5.48
C ₇	4.41	5.07	2.62	5.60
C ₈	4.38	4.49	-	4.35
C ₉	3.66	5.97	-	2.95
C ₁₀	3.01	4.95	-	5.03
C ₁₁	3.27	3.12	-	2.16
C ₁₂	1.67	1.52	-	-
C ₁₃	0.66	1.58	-	0.43
C ₁₄	0.62	1.22	-	-
C ₁₅	0.60	3.78	-	-
C ₁₆	0.35	0.40	-	-
C ₁₇	1.23	0.96	-	-
Toplam	27.90	38.80	3.86	29.44

Bu katalizör varlığında elde edilen 1-6 karbonlu alken ve alkan, H₂, CO ve CO₂ karışımı olan gaz ürünün bileşimi de kullanılan katalizör oranına bağlı olarak değişmektedir. Katalizör miktarının artması ile gaz ürün içerisindeki alkenlerin

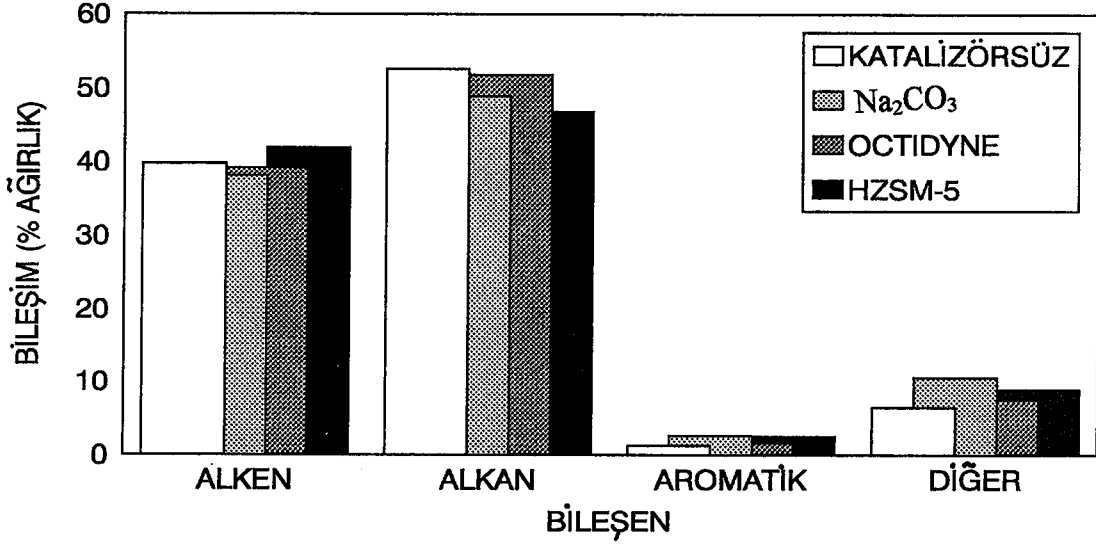
oranları azalmakta, alkanların oranları ise artmaktadır. HZSM-5 katalizörü kullanılan reaksiyonlarda oluşan asit fazı da 5-12 karbonlu doymuş ve doymamış karboksilli asitleri içermektedir. Bu asit fazının ortalama molekül ağırlığı % 1 HZSM-5 varlığında 147.44, % 5 HZSM-5 varlığında 131.62 ve % 10 HZSM-5 varlığında 141.96 olarak belirlenmiştir.

Tablo 3-18 Farklı oranlarda HZSM-5 kullanılarak yürütülen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürünün bileşimi (Sıcaklık: 420°C, kolon uzunluğu: 540 mm).

Bileşen	Relatif Bileşim (% Alan)		
	% 1 HZSM-5	% 5 HZSM-5	% 10 HZSM-5
H ₂	31.07	28.63	16.31
CO	0.63	0.83	0.92
CO ₂	3.02	3.23	3.30
Toplam	34.72	32.69	20.53
Organik			
CH ₄	19.56	19.10	23.90
C ₂ ⁼	5.71	6.07	7.36
C ₂	11.89	12.52	15.92
C ₃ ⁼	7.38	6.18	3.93
C ₃	7.78	9.19	12.09
C ₄ ⁼	3.00	2.92	2.96
C ₄	4.50	4.86	7.13
C ₅ ⁼	1.27	1.45	0.77
C ₅	2.71	3.44	3.83
C ₆ ⁼ +C ₆	1.48	1.58	1.58
Σ Alken	17.36	16.62	15.02
Σ Alkan	47.92	50.69	64.45

Buraya kadar sunulan verilerden görüldüğü gibi farklı katalizörler kullanılarak veya katalizörsüz olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen dönüşüm değerleri birbirine çok yakinken, ürün bileşimleri arasında belirgin farklılıklar görülmektedir. Daha önce belirtildiği gibi, bu bölümde gerçekleştirilen reaksiyonlarda uygulanan sürelerin farklı olması elde edilen verilerin birbirleri ile mukayese edilmesini engellemektedir. Aşağıdaki grafiklerde, aynı oranlarda farklı cins katalizör kullanılarak yürütülen deneylerde elde edilen sıvı ve gaz ürün bileşimleri birlikte değerlendirilerek bu katalizörlerin ürün bileşimleri üzerindeki etkileri belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla, % 1 Oranında katalizör kullanılması ile elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimleri ve ürün içerisindeki hidrokarbonların karbon sayılarına

göre dağılımları Şekil 3-3 ve 3-4' te, gaz ürün bileşimleri ve gaz ürün içerisindeki hidrokarbonların dağılımları ise Şekil 3-5 ve 3-6' da gösterilmiştir.

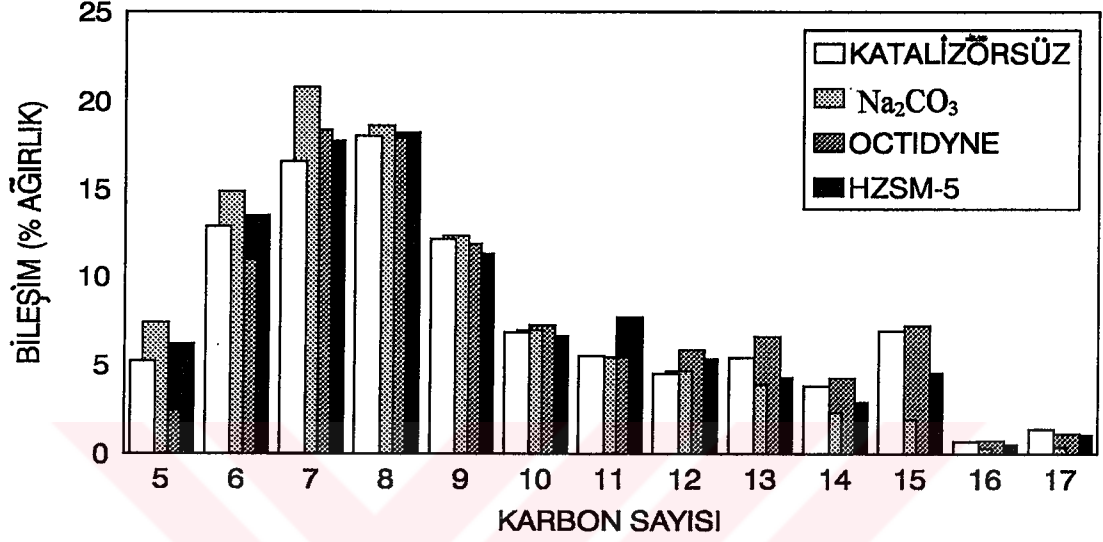


Şekil 3-3 % 1 Oranında katalizör kullanılması ile elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimine katalizör cinsinin etkisi.

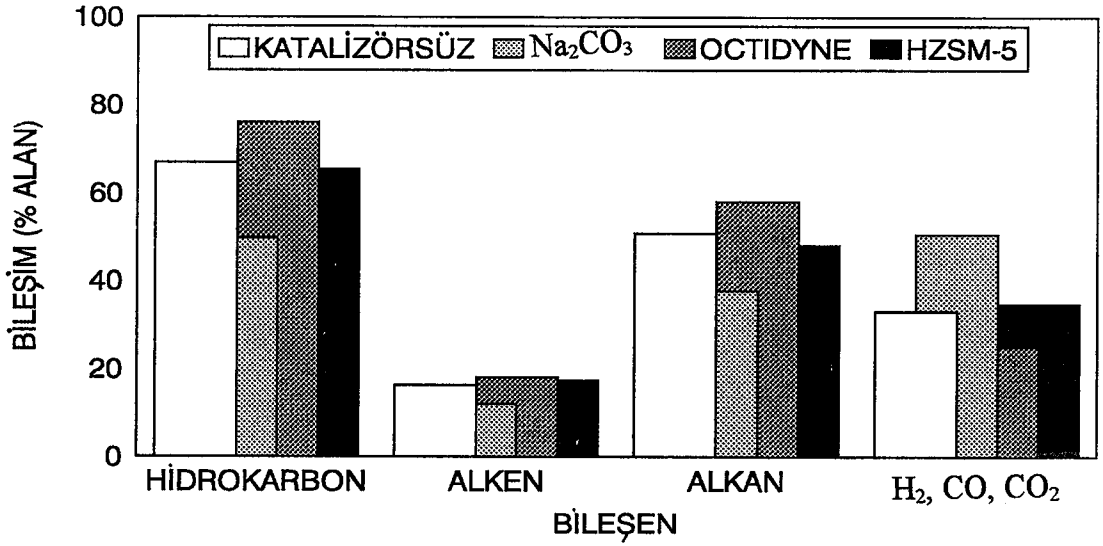
Şekil 3-3' te görüldüğü gibi, katalizörsüz olarak ve % 1 oranında farklı katalizörler kullanılarak elde edilen sıvı hidrokarbon ürün ağırlıklı olarak alkan ve alkenlerden oluşmaktadır. Hem katalizörsüz hemde % 1 katalizör varlığında elde edilen sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki alken, alkan, aromatik ve izomerik hidrokarbonların oranları birbirlerine yakındır. Ancak, Şekil 3-4' te görüldüğü gibi ürün içerisindeki C₅-C₁₇ hidrokarbonların dağılımlarında farklılıklar gözlenmektedir.

Gaz ürün bileşiminin sunulduğu grafiklerden görülebileceği gibi, en yüksek hidrokarbon içeriğine Octidyne ile ulaşılırken, katalizörsüz ve HZSM-5 ile hemen hemen aynı gaz ürün bileşimleri elde edilmiştir. Na₂CO₃ varlığında elde edilen gaz ürünün hidrokarbon içeriği diğer katalizörlerle ulaşılan değerlerden daha düşük, H₂, CO, CO₂ içeriği ise diğer katalizörlerle elde edilen değerlerin iki katı kadardır. Na₂CO₃ varlığın da özellikle H₂ oranı oldukça artmıştır. Gaz ürün içerisinde H₂ oranının artması parçalanma reaksiyonunun alken ve aromatik hidrokarbonların oluşumuna doğru kaydığını göstermektedir. Ancak, Na₂CO₃ varlığında elde edilen sıvı ürün içerisindeki alken ve aromatik hidrokarbonların oranları diğer katalizörlerle

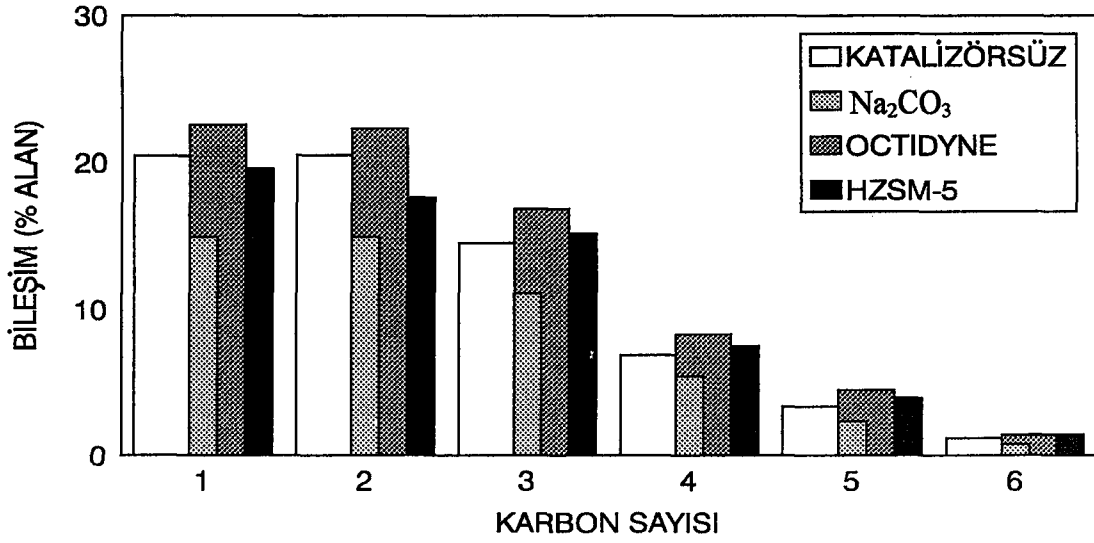
elde edilen değerlere göre bir miktar daha düşüktür. Bu durum, Na_2CO_3 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki izomerik maddelerin daha ziyade alkenlerin izomerik yapıları olduğunu düşündürmektedir.



Şekil 3-4 % 1 Oranında katalizör kullanılması ile elde edilen sıvı hidrokarbon üründe hidrokarbonların karbon sayılarına göre dağılımı.

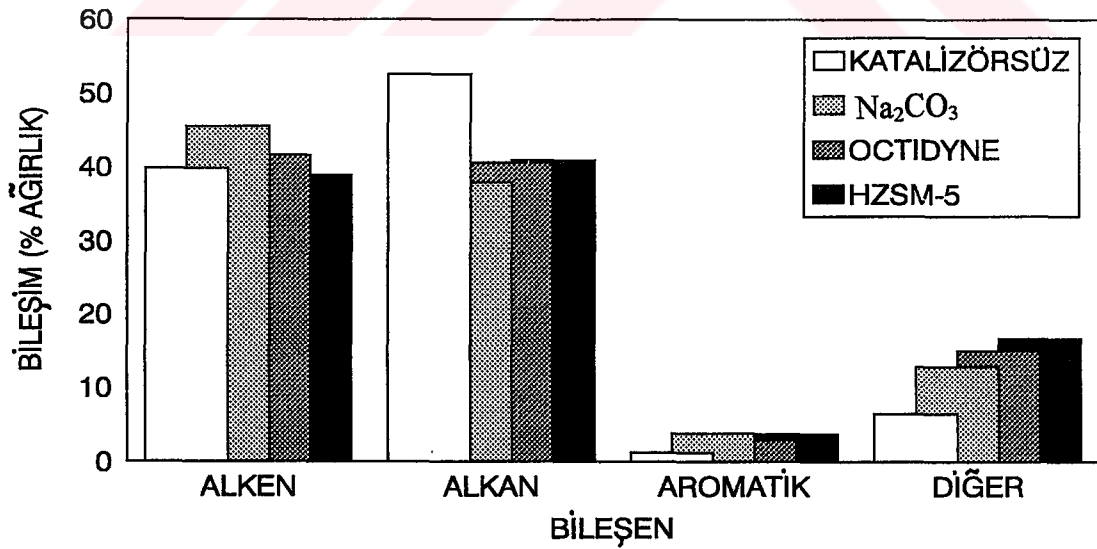


Şekil 3-5 % 1 Oranında katalizör kullanılması ile elde edilen gaz ürün bileşimi.

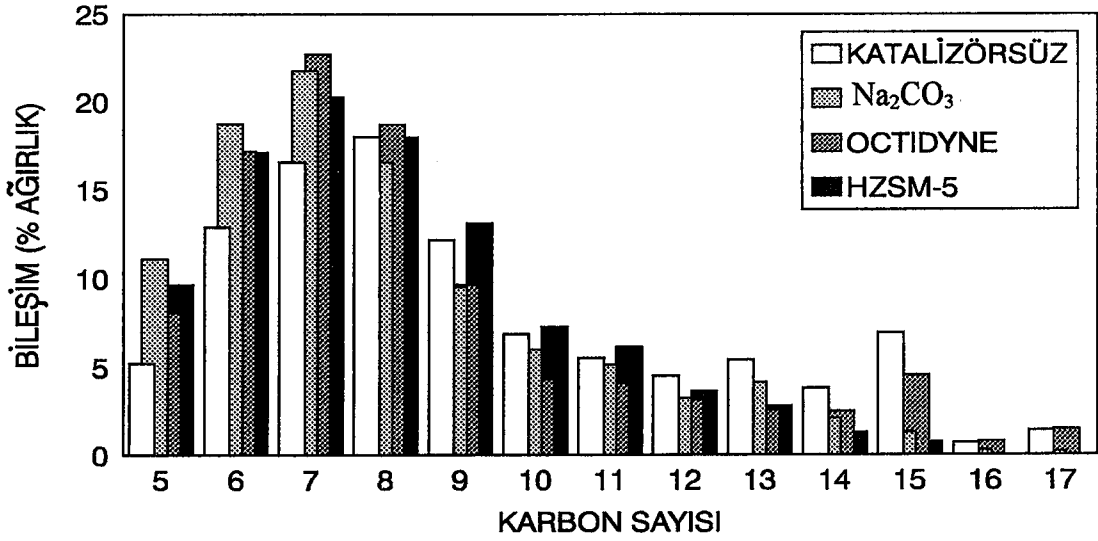


Şekil 3-6 % 1 Oranında katalizör kullanılması ile elde edilen gaz üründeki hidrokarbonların karbon sayılarına göre dağılımı.

% 5 Oranında katalizör kullanılması ile elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimleri ve ürün içindeki hidrokarbonların karbon sayısına göre dağılımları Şekil 3-7 ve 3-8’ de gösterilmiştir.



Şekil 3-7 % 5 Oranında katalizör kullanılması ile elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimine katalizör cinsinin etkisi.

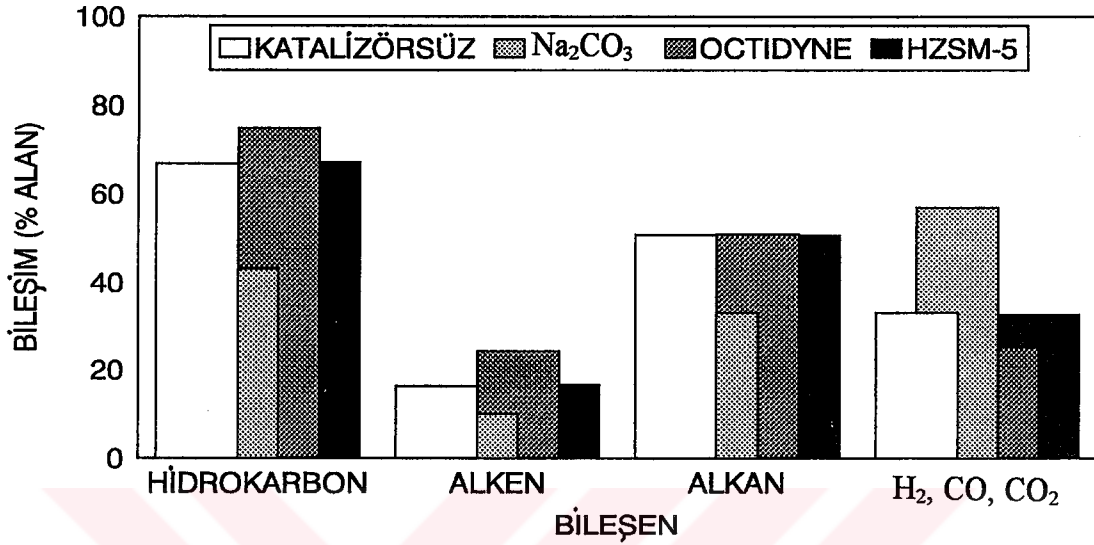


Şekil 3-8 % 5 Oranında katalizör kullanılması ile elde edilen sıvı hidrokarbon üründe hidrokarbonların karbon sayılarına göre dağılımı.

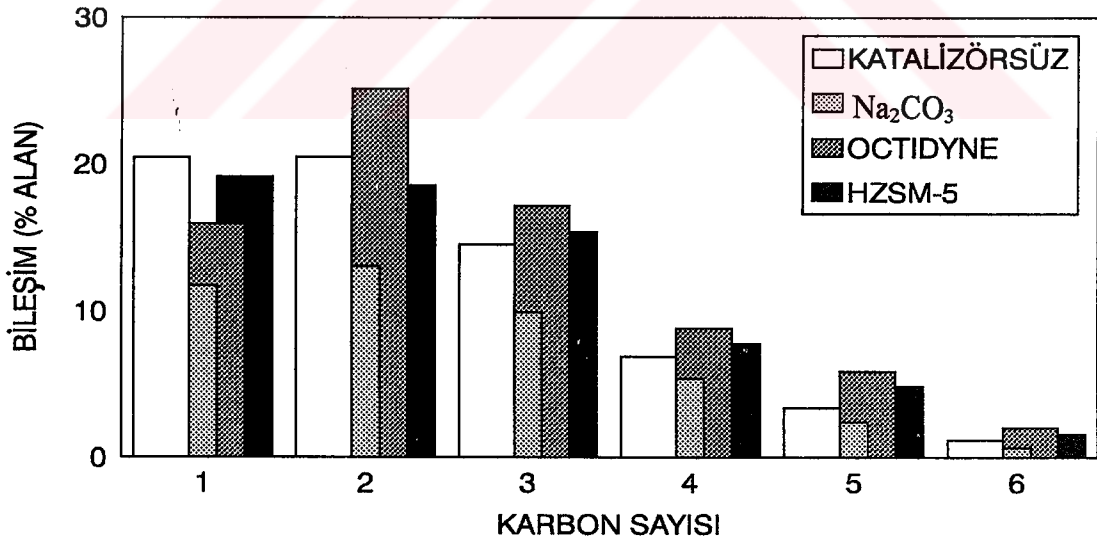
Grafiklerden görüldüğü gibi, % 5 oranında katalizör kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki alkanların oranları katalizörsüz reaksiyonlarda elde edilen değerlerden oldukça düşüktür. Bununla birlikte, katalizör kullanılması ile aromatik ve izomerik hidrokarbonların oranları artmaktadır. Özellikle, HZSM-5 katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı ürün içerisindeki izomerik ve aromatik hidrokarbonların oranları oldukça artmaktadır. Diğer taraftan, Şekil 3-8 incelendiğinde, katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı ürün içerisindeki büyük moleküllü hidrokarbonların azaldığı görülmektedir.

% 5 Katalizör kullanılması ile elde edilen gaz ürün bileşimleri ve ürün içerisindeki hidrokarbonların karbon sayısına göre dağılımları Şekil 3-9 ve 3-10' da sunulmuştur. Şekillerden görüleceği gibi, Octidyne ve HZSM-5 katalizörleri varlığında ve katlizörsüz olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda gaz ürün içerisindeki hidrokarbon bileşiklerin oranları, Na₂CO₃ varlığında elde edilen gaz ürünlerde ise H₂, CO ve CO₂ oranları daha yüksektir. % 1 oranında olduğu gibi, % 5 Na₂CO₃ kullanılmasıyla elde edilen gaz ürün içerisindeki H₂ oranı diğer bileşiklere göre oldukça yüksektir. Bununla birlikte, her üç katalizör varlığında elde edilen gaz ürünün hidrokarbon kısmı alkanlarca zengindir. Özellikle, Octidyne ve HZSM-5 katalizörleri varlığında C₁-C₃ hidrokarbonların oranları yüksektir. Bu durum,

uygulanan koşullarda elde edilen gaz ürünün pekçok organik sentezde değerlendirilebilmesine imkan sağlanabileceğini göstermektedir..

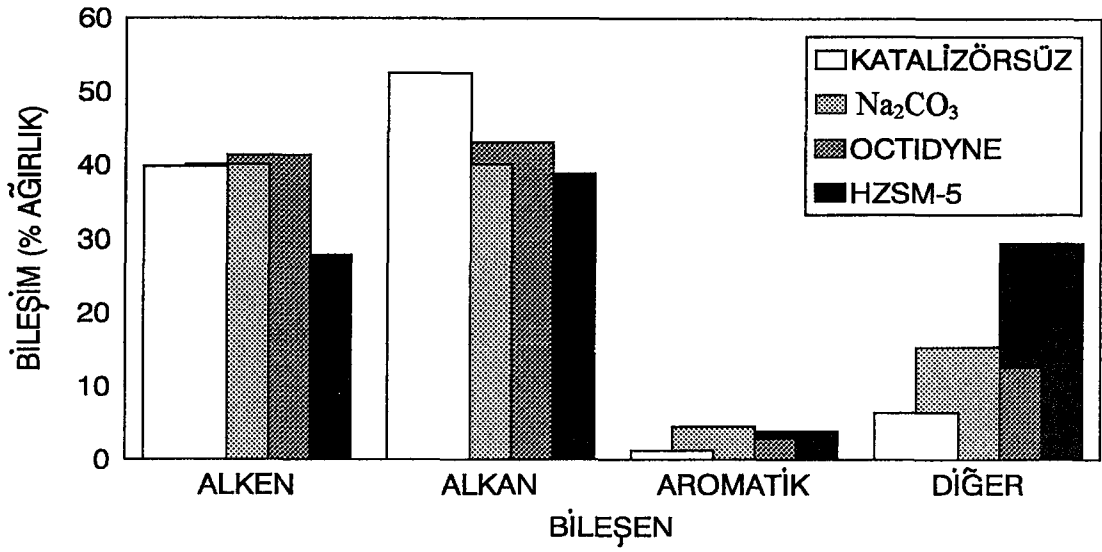


Şekil 3-9 % 5 Oranında katalizör kullanılması ile elde edilen gaz ürün bileşimi.

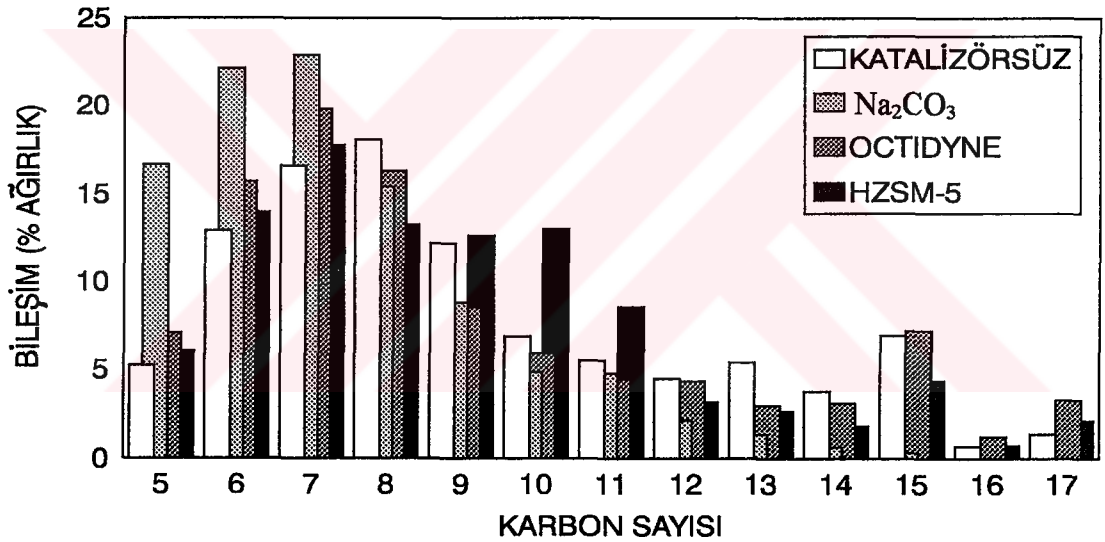


Şekil 3-10 % 5 Oranında katalizör kullanılması ile elde edilen gaz ürünündeki hidrokarbonların karbon sayılarına göre dağılımı.

% 10 Oranında katalizör kullanılması ile elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimleri ve ürün içerisindeki hidrokarbonların karbon sayısına göre dağılımları Şekil 3-11 ve 3-12' de sunulmuştur.



Şekil 3-11 % 10 Oranında katalizör kullanılması ile elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimi.

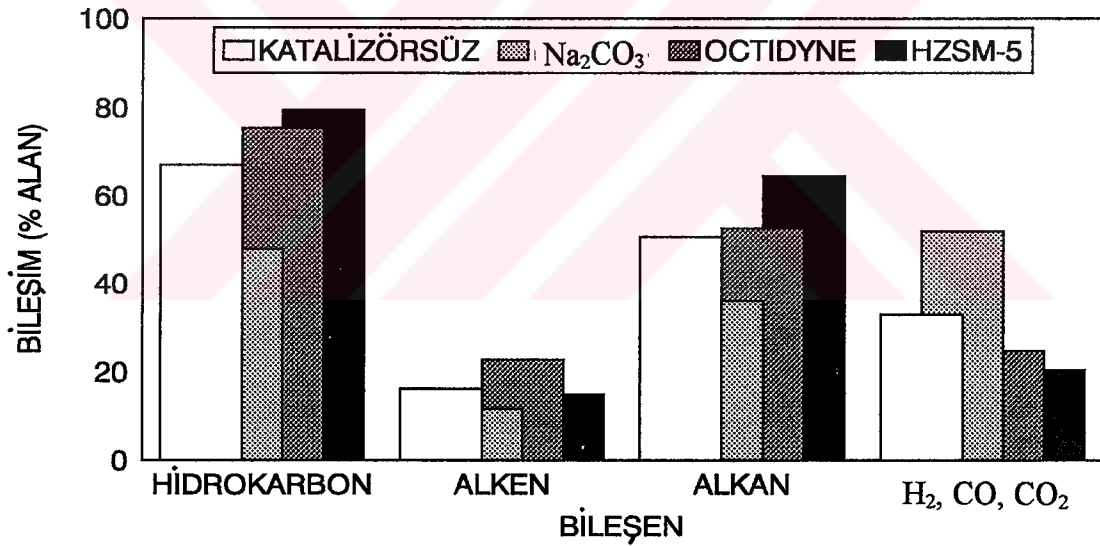


Şekil 3-12 % 10 Oranında katalizör kullanılması ile elde edilen sıvı hidrokarbon üründe hidrokarbonların karbon sayısına göre dağılımı.

Grafiklerden görüldüğü gibi, % 10 oranında katalizör kullanılması ile aromatik ve izomerik hidrokarbonların oranları belirgin bir şekilde artmaktadır. Özellikle, HZSM-5 katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki alkan ve alkenlerin oranları diğer katalizörlerle elde edilen değerlerden daha düşükken, aromatik ve izomerik hidrokarbonların oranları diğerlerine göre iki katı kadar artmıştır. Na₂CO₃ katalizörü varlığında yağ daha küçük moleküllu hidrokarbonlara parçalanmaktadır. Özellikle, Octidyne varlığında ve

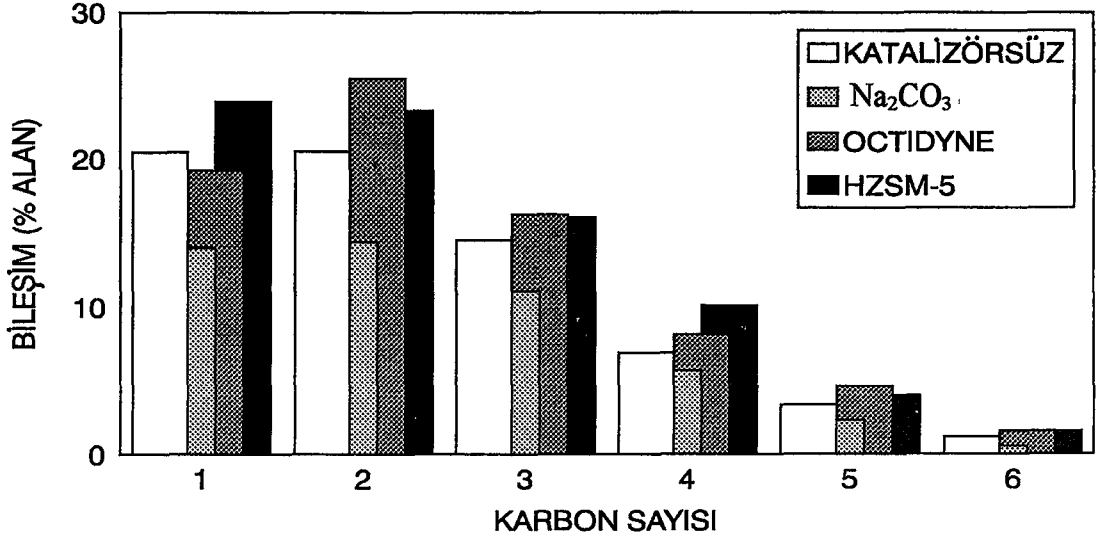
katalizörsüz olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı ürün içerisindeki büyük moleküllü hidrokarbonların oranları diğerlerine göre daha fazladır.

% 10 Oranında katalizör kullanılması ile elde edilen gaz ürün bileşimi ve ürün içerisindeki hidrokarbonların dağılımı Şekil 3-13 ve 3-14' te sunulmuştur. Grafiklerden görülebileceği gibi, yine Na_2CO_3 varlığında elde edilen gaz ürün içerisindeki hidrokarbonların oranı düşükken, H_2 ' nin oranı diğer katalizörlerle elde edilen değerlerden oldukça yüksektir. Bu durum, her üç katalizör miktarında da tekrarlı olarak gözlenmektedir. Bununla birlikte, en yüksek alkan oranı HZSM-5 varlığında, en yüksek alken oranı ise Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda görülmüştür. Özellikle, HZSM-5 ve Octidyne katalizörleri varlığında elde edilen gaz ürünün içerisindeki C_2 , C_3 ve C_4 hidrokarbonların oranları oldukça yüksektir.



Şekil 3-13 % 10 Oranında katalizör kullanılması ile elde edilen gaz ürün bileşimi.

Görüldüğü gibi; katalizörlü ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilen pirolizlenme işlemi için gerekli reaksiyon süresi 180 ile 240 dak arasında değişmektedir. Bilindiği gibi reaktörde kalma süresi piroliz ürünlerinin miktarlarını ve bileşimlerini etkileyen temel koşullardan biridir. Bu nedenle, deneysel çalışmanın diğer bölümünde reaksiyon süresi en düşük değer olan 180 dak' da sabit tutularak diğer parametrelerin dönüşüm oranları ve ürün bileşimleri üzerindeki etkilerinin belirlenmesine çalışılmıştır.



Şekil 3-14 % 10 Oranında katalizör kullanılması ile elde edilen gaz üründeki hidrokarbonların karbon sayılarına göre dağılımı.

3.3. Reaksiyon Süresinin Sabit Tutulduğu Çalışmalar

Bu çalışmada, Bölüm 3.2' de açıklanan deneysel sonuçlar dikkate alınarak, reaksiyon süresi 180 dak olarak seçilmiş ve sıcaklık (400°, 420°C), katalizör cinsi (Na₂CO₃, Octidyne, HZSM-5), miktarı (yağın ağırlıkça % 1, 5, 10 ve 20'si kadar) ve fraksiyonlama kolonu uzunluğunun (180, 360, 540 mm) piroliz işlemi ve ürün özellikleri üzerindeki etkilerinin belirlenmesine çalışılmıştır. Reaksiyon sıcaklığına ulaşılan kadar uygulanan ısıtma hızı tüm reaksiyonlarda 40°C/dak olarak seçilmiştir.

3.3.1. Isıl Dönüştürme

Katalizör kullanılmaksızın yürütülen bu piroliz yönteminde yağ, 400° ve 420°C' de, üç ayrı uzunlukta fraksiyonlama kolonu ile teçhiz edilmiş piroliz reaktörü kullanılarak ısı etkisi ile parçalanmıştır. Bu reaksiyonlarda elde edilen ürün bileşimleri Tablo 3-19' da gösterilmiştir.

Tablo 3-19 Katalizörsüz olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklık ve fraksiyonlama kolonu uzunluğunun ürün bileşimi üzerindeki etkileri.

Ürün Cinsi	Ürün Bileşimi (% Ağırlık)					
	400°C			420°C		
	Kolon	Uzunluğu (mm)		Kolon Uzunluğu (mm)		
	180	360	540	180	360	540
Sıvı hidrokarbon fazı	25.41	21.54	19.91	34.20	30.85	23.92
Alken	8.12	7.87	7.58	13.80	12.70	10.29
Alkan	11.87	9.27	8.50	12.99	10.98	7.64
Aromatik	0.52	0.55	0.41	0.79	0.91	0.94
Diğer	4.90	3.85	3.42	6.61	6.25	5.05
C ₅ -C ₁₁ Hidrokarbon	18.29	18.60	19.17	23.83	25.97	23.24
Sulu faz	4.09	4.37	5.03	3.01	3.54	4.75
Asit fazı	13.66	8.91	4.22	22.94	11.92	4.54
Gaz	14.30	14.59	14.09	21.47	21.29	21.61
Kok-Atık Yağ	42.54	50.59	56.75	18.38	32.40	45.18
Dönüşüm	57.46	49.41	43.25	81.62	67.60	54.82

Tablodan görüldüğü gibi, kolon uzunluğunun sabit tutulduğu çalışmalarda sıcaklık arttıkça her üç kolon uzunluğunda gerçekleştirilen reaksiyonlarda asit fazı ve sıvı hidrokarbon fazı miktarları ile gaz ürün miktarları ve dönüşüm oranları artarken sulu faz miktarı azalmaktadır. Bununla birlikte, sabit sıcaklıklarda (400°-420°C) kolon boyu arttıkça, sıvı hidrokarbon ve asit faz miktarları ve dönüşüm oranları azalırken, kok-atık yağ miktarı artmakta, sulu faz ve gaz ürün miktarları pratik olarak değişmemektedir. En yüksek dönüşüm değeri ve sıvı hidrokarbon ürün miktarı 420°C de 180 mm uzunluğunda dolgulu kolon kullanılan deneylerde elde edilmiştir. Görüldüğü gibi, her iki sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyonlarda kolon boyunun değişmesi gaz ürün miktarını etkilemezken, özellikle asit ve sıvı hidrokarbon fazı miktarlarını ve dönüşüm oranlarını etkilemektedir. 400 °C' de kolon boyunun artması sıvı ürün içerisindeki alkanların miktarlarının azalmasına, 420 °C' de ise hem alken hemde alkanların miktarlarının azalmasına neden olmuştur. Diğer taraftan, aynı kolon boyunda sıcaklığın artması alken, aromatik, izomerik ve C₅-C₁₁ hidrokarbonların miktarlarının artmasına neden olmuştur.

Katalizörsüz olarak yürütülen deneylerde elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimleri Tablo 3-20 ve 3-21' de sunulmuştur.

Tablo 3-20 Katalizörsüz olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda fraksiyonlama kolonu uzunluğunun sıvı hidrokarbon ürün bileşimine etkisi
(Sıcaklık : 400°C).

Bileşen	Bileşim (%Ağırlık)												
	Kolon Uzunluğu (mm)												
	180				360				540				
	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer	
C ₅	2.23	3.96	-	3.33	2.66	4.05	-	3.55	2.78	4.76	-	3.04	
C ₆	5.36	5.48	0.89	1.92	6.81	6.19	1.14	2.49	7.49	8.06	0.94	3.25	
C ₇	6.17	6.43	1.17	2.85	7.98	7.55	1.43	2.77	8.98	9.50	1.12	4.58	
C ₈	5.54	5.94	-	3.08	6.99	7.06	-	3.91	7.59	9.42	-	3.96	
C ₉	2.89	4.24	-	-	4.10	5.47	-	-	4.30	4.83	-	-	
C ₁₀	1.84	2.34	-	1.36	2.43	2.56	-	1.26	2.76	2.90	-	-	
C ₁₁	1.87	1.80	-	1.28	2.07	1.57	-	2.31	2.32	1.36	-	2.36	
C ₁₂	0.83	1.97	-	-	0.64	1.24	-	-	1.12	0.71	-	-	
C ₁₃	0.82	1.92	-	0.35	0.52	1.02	-	0.24	0.44	0.42	-	-	
C ₁₄	1.20	1.84	-	1.05	0.79	0.75	-	0.17	0.21	0.20	-	-	
C ₁₅	0.86	7.04	-	1.03	0.52	4.04	-	0.27	0.09	0.51	-	-	
C ₁₆	0.40	0.82	-	-	0.27	0.23	-	-	-	-	-	-	
C ₁₇	1.94	2.93	-	3.03	0.75	1.31	-	0.89	-	-	-	-	
Toplam	31.95	46.71	2.06	19.28	36.53	43.04	2.57	17.86	38.08	42.67	2.06	17.19	

Tablo 3-21 Katalizörsüz olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda fraksiyonlarda kolonu uzunluğunun sıvı hidrokarbon ürün bileşimine etkisi (Sıcaklık : 420°C).

Bileşen	Bileşim (%Ağırlık)												
	Kolon Uzunluğu (mm)												
	180				360				540				
	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer	
C ₅	2.25	2.89	-	2.51	3.00	3.36	-	3.87	2.69	2.89	-	2.77	
C ₆	6.29	4.41	1.08	2.54	7.70	4.97	1.37	3.32	9.23	5.76	1.76	3.94	
C ₇	6.83	5.22	1.24	3.53	8.04	6.01	1.59	4.45	10.49	7.49	2.15	5.92	
C ₈	5.82	5.03	-	2.16	6.77	5.54	-	3.34	9.24	6.80	-	5.63	
C ₉	3.85	3.24	-	-	4.22	3.99	-	0.68	5.46	5.01	-	1.98	
C ₁₀	2.72	1.95	-	0.88	3.06	2.26	-	1.08	2.70	1.88	-	0.90	
C ₁₁	2.47	1.55	-	0.93	2.62	1.49	-	1.46	1.72	0.77	-	-	
C ₁₂	1.95	1.40	-	-	1.21	1.33	-	0.65	0.71	0.33	-	-	
C ₁₃	0.83	1.28	-	0.28	0.85	1.05	-	0.29	0.30	0.34	-	-	
C ₁₄	1.31	1.19	-	0.54	1.15	0.81	-	-	0.41	0.19	-	-	
C ₁₅	1.10	4.88	-	1.22	0.69	3.14	-	-	0.07	0.48	-	-	
C ₁₆	0.88	0.74	-	1.09	0.59	0.38	-	-	-	-	-	-	
C ₁₇	3.11	3.35	-	3.65	1.28	1.27	-	1.12	-	-	-	-	
C ₁₈	0.32	0.21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
C ₁₉	0.15	0.33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
C ₂₀	0.48	0.32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Toplam	40.36	37.99	2.32	19.33	41.18	35.60	2.96	20.26	43.02	31.94	3.91	21.13	

400°C' de katalizörsüz olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda cam soğutucunun tepe sıcaklıkları 540 mm uzunluğundaki kolon için 30°-92°C, 360 mm' lik kolon için 43°-117°C ve 180 mm' lik kolon için de 75°-149°C aralığında değişmiştir. Aynı şekilde, 420°C' de gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise 540 mm uzunluğunda kolon ile 26°-108 °C, 360 mm' lik kolon ile 43°-129°C ve 180 mm' lik kolon kullanılması ile de 130-226°C aralıklarında ürün toplanmıştır. Görüldüğü gibi; reaksiyon sıcaklığının değişmesi, aynı kolon uzunluğunda toplanan ürünlerin kaynama aralıklarını etkilemektedir.

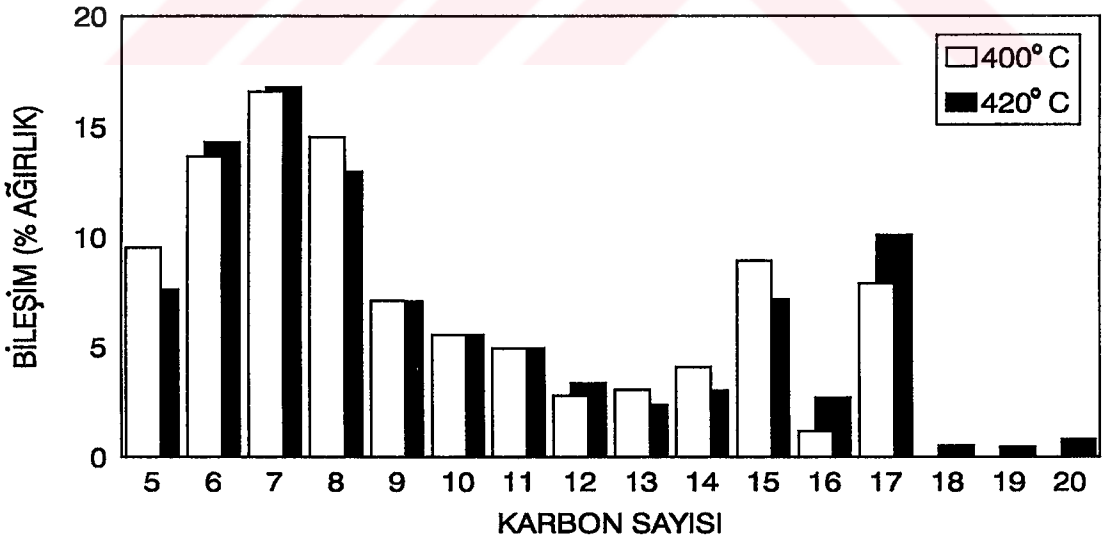
Tablo 3-20 den görülebileceği gibi, 400°C' de gerçekleştirilen reaksiyonlarda fraksiyonlama kolonunun uzunluğu arttıkça sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki toplam alkenlerin oranları artmaktadır. Bununla birlikte; 400°C' de gerçekleştirilen reaksiyonlarda, fraksiyonlama kolonu uzunluğunun artması ile sıvı ürün içerisindeki küçük moleküllü (C₇-C₉) hidrokarbonların oranları da belirgin bir şekilde artmaktadır. Bu durum; kolon boyunun artması ile kolonda yükselen kaynama noktası yüksek parçalanma ürünlerinin geri akım olarak reaktöre dönüşü ve muhtemelen sıvı ve gaz fazda yeniden parçalanma ve koklaşma imkanı bulabilmesi ile açıklanabilir. İncelenen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürünün C₅-C₁₁ içeriği 540 mm uzunluğunda kolon kullanılması durumunda % 96.30, 360 mm uzunluğunda kolon kullanılması durumunda % 86.35 ve 180 mm uzunluğunda kolon kullanılması durumunda da % 71.97 olarak belirlenmiştir.

Tablo 3-21 den görüldüğü gibi; 420°C'de de farklı uzunluklarda fraksiyonlama kolonları kullanılarak elde edilen sıvı hidrokarbon ürün C₅-C₉ alken ve alkanlarca zengindir. Kolon boyunun artması ile ürün içerisindeki alken, aromatik ve diğer hidrokarbonların oranları % 1-2 kadar artarken, alkanların oranları azalmaktadır. Kolon boyunun artması, bu sıcaklıkta da ürün içerisindeki C₅-C₁₁ hidrokarbonların oranlarının artmasına neden olmuştur ve 420°C' deki piroliz işleminde 540 mm uzunluğunda dolgu kolon kullanılması durumunda sıvı hidrokarbon ürünün C₅-C₁₁ içeriği % 97.17' ye yükselmiştir. Bu oran 360 mm uzunluğunda kolon ile % 84.19 ve 180 mm uzunluğunda kolon kullanılması ile de % 69.67 olarak belirlenmiştir.

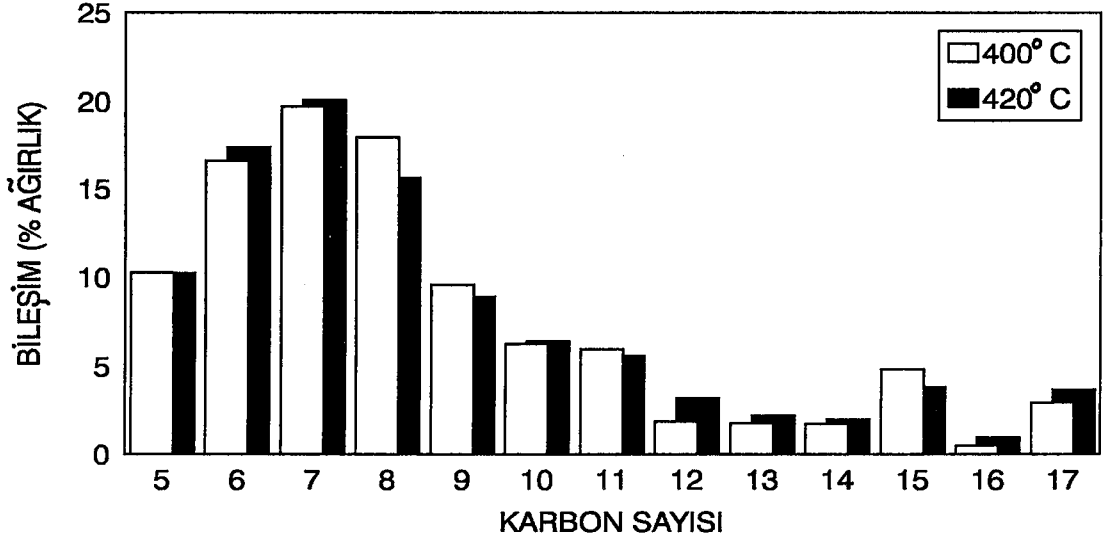
Diğer taraftan, kolon boyu kısaldıkça ürün içerisindeki C_{12} den büyük hidrokarbonların oranları artmıştır.

420°C de gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı ürünün küçük moleküllü hidrokarbon (C_6 - C_9) içeriği 400°C de elde edilen değerlerden daha yüksektir. Ayrıca, 420°C sıcaklıkta yürütülen deneylerde tüm kolon uzunlukları için ürün alken içeriklerinin alkanlardan daha fazla olduğu da görülmüştür. Bu durum, -C-C - parçalanması yanında dehidrojenleme reaksiyonlarının da sıcaklık yükseldikçe arttığını göstermektedir.

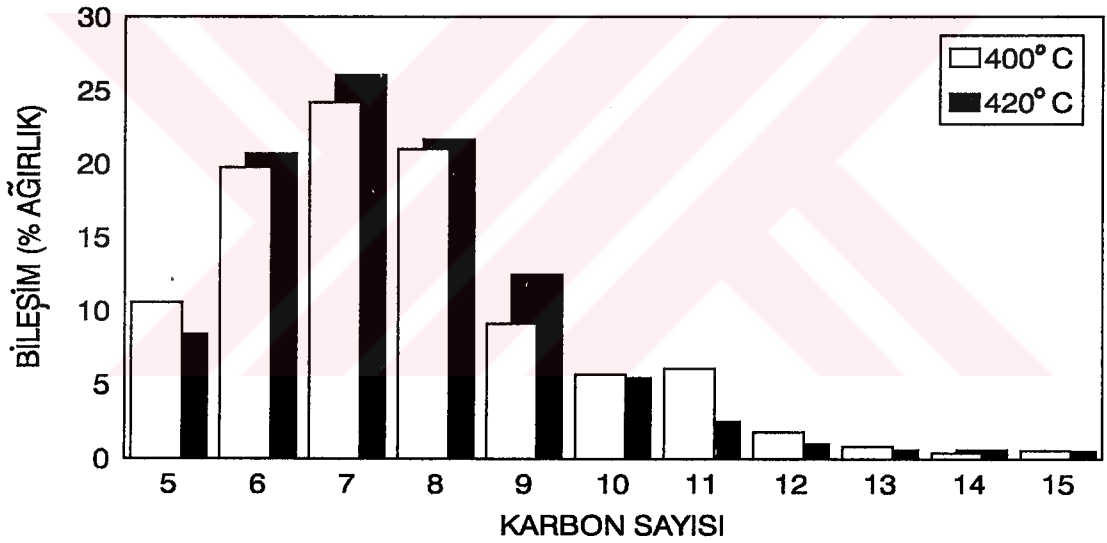
Şekil 3-15, 3-16 ve 3-17' de katalizörsüz olarak, farklı uzunlukta fraksiyonlama kolonları kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen ve Tablo 3-20 ve 3-21' de verilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimlerine, reaksiyon sıcaklığının etkisi karşılaştırmalı olarak grafikler üzerinde gösterilmiştir. Kolon uzunluğunun sabit tutulduğu çalışmalarda sıcaklık artışının C_6 - C_9 hidrokarbon içeriğinde artışa neden olduğu ve 540 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında ürünün büyük moleküllü hidrokarbon içeriğinin düştüğü daha açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 3-15 Katalizörsüz olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminin sıcaklığa göre değişimi (Kolon uzunluğu: 180 mm).



Şekil 3.16 Katalizörsüz olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminin sıcaklığa göre değişimi (Kolon uzunluğu: 360 mm).



Şekil 3.17 Katalizörsüz olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminin sıcaklığa göre değişimi (Kolon uzunluğu 540 mm).

Katalizörsüz olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşimleri Tablo 3-22' de sunulmuştur. Tablodan görüldüğü gibi; belirli bir kolon uzunluğunda reaksiyon sıcaklığı arttıkça, gaz ürün içerisindeki H_2 ve CO_2 oranları azalırken, alken ve alkanların oranları artmaktadır. Bununla birlikte; 400°C' de gerçekleştirilen reaksiyonlarda kolon boyu arttıkça elde edilen gaz ürün içerisindeki toplam H_2 , CO ve CO_2 oranı artarken, hidrokarbonların oranı azalmaktadır. 420°C'

de gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise kolon boyunun değişmesi gaz ürün içerisindeki hidrokarbon ve diğer maddelerin oranlarını önemli ölçüde değiştirmemiştir.

400° ve 420°C’ de gerçekleştirilen reaksiyonlarda kolon uzunluğu azaldıkça elde edilen asit fazının ortalama molekül ağırlığı da artmıştır. 400°C’ de gerçekleştirilen reaksiyonlarda 540 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında elde edilen asit fazının ortalama molekül ağırlığı 141.81 (C₅-C₁₁ karboksilli asitleri içermektedir) iken 360 mm uzunluğunda kolon kullanılması ile bu değer 154.95’e (C₆-C₁₂) ve 180 mm uzunluğunda kolon kullanılması ile de 191.15 (C₄-C₁₈) değerine yükselmiştir. 420°C’ de ise elde edilen asit fazının ortalama molekül ağırlığı 540 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında 133.76 (C₅-C₁₂), 360 mm’ lik kolon kullanıldığında 149.13 (C₅-C₁₁) ve 180 mm’ lik kolon kullanıldığında da 214.24 (C₄-C₁₈) dür.

Tablo 3-22 Katalizörsüz olarak, gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklık ve kolon uzunluğunun gaz ürün bileşimine etkisi.

Bileşen	Relatif Bileşim (% Alan)					
	400°C			420°C		
	Kolon Uzunluğu (mm)			Kolon Uzunluğu (mm)		
	180	360	540	180	360	540
H ₂	18.12	25.57	38.64	16.29	20.99	25.61
CO	7.62	7.49	2.52	8.52	6.91	6.38
CO ₂	8.88	6.00	6.89	5.43	3.61	3.49
Toplam	34.62	39.06	48.05	30.24	31.51	35.48
Organik						
CH ₄	12.71	12.31	9.15	13.26	14.53	14.18
C ₂ ⁼	9.13	8.25	4.95	10.77	10.96	11.21
C ₂	9.73	9.75	8.90	12.15	12.70	13.15
C ₃ ⁼	6.37	3.72	3.27	8.59	8.41	4.86
C ₃	9.14	8.94	7.37	9.42	8.04	7.25
C ₄ ⁼	4.02	3.71	3.92	3.81	3.42	3.81
C ₄	6.10	5.78	5.92	5.18	4.49	4.79
C ₅ ⁼	2.37	2.16	1.78	1.79	1.66	1.66
C ₅	4.13	4.44	5.11	3.09	2.61	2.76
C ₆ +C ₆ ⁼	1.68	1.88	1.58	1.70	1.67	0.85
Σ Alken	21.89	17.84	13.92	24.96	24.45	21.54
Σ Alkan	43.49	43.10	38.03	44.80	44.04	42.98

Katalizörsüz olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen bütün bu veriler; yeterli uzunlukta fraksiyonlama kolonu kullanılarak, bitkisel yağların pirolizi ile istenilen bileşimde sıvı ve gaz ürünlerin elde edilebileceğini göstermektedir.

3.3.2. Na_2CO_3 Varlığında Gerçekleştirilen Reaksiyonlar

Na_2CO_3 'ın kullanılmış kızartma yağının fraksiyonlamalı piroliz reaksiyonundaki katalitik etkisinin belirlenmesi amacıyla yürütülen çalışmalar da, 400° ve 420°C ' de, üç ayrı uzunlukta fraksiyonlama kolonu ve yağın ağırlıkça % 1, 5, 10 ve 20'si olacak şekilde Na_2CO_3 kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

% 1 Oranında Na_2CO_3 kullanılması durumunda, ürün bileşiminin sıcaklık ve kolon uzunluğuna bağlı olarak değişimi Tablo 3-23' te sunulmuştur.

Tablo 3-23 % 1 Na_2CO_3 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklık ve fraksiyonlama kolonu uzunluğunun ürün bileşimi üzerindeki etkileri.

Ürün Cinsi	Ürün Bileşimi (% Ağırlık)					
	400°C			420°C		
	Kolon	Uzunluğu	(mm)	Kolon	Uzunluğu	(mm)
	180	360	540	180	360	540
Sıvı hidrokarbon fazı	20.16	19.45	19.02	35.70	32.74	21.25
Alken	6.58	6.42	6.25	11.43	11.03	8.61
Alkan	8.46	8.18	8.80	15.77	12.41	6.10
Aromatik	0.59	0.58	0.56	0.96	1.08	1.10
Diğer	4.52	4.28	3.41	7.54	8.22	5.44
$\text{C}_5\text{-C}_{11}$ Hidrokarbon	17.66	18.66	17.89	25.58	26.89	20.97
Sulu faz	4.51	5.62	7.91	4.31	4.79	5.62
Asit fazı	8.97	3.21	1.82	18.79	7.75	2.92
Gaz	19.84	19.16	13.65	18.84	22.49	24.91
Kok-Atık yağ	46.52	52.56	57.60	22.36	32.23	45.30
Dönüşüm	53.48	47.44	42.40	77.64	67.77	54.70

Tablodan görüldüğü gibi, % 1 oranında Na_2CO_3 kullanılan reaksiyonlarda, her üç kolon uzunluğunda da, sıcaklık arttıkça dönüşüm oranları artmıştır. Ayrıca, her iki

sıcaklıkta, kolon boyu arttıkça kok ve atık yağ oluşumu da artmış, dönüşüm azalmıştır. Kolon boyu uzadıkça, büyük moleküllü parçalanma ürünlerinin reaktörde kalma süresinin artmasının bu duruma neden olduğu söylenebilir. Bununla birlikte, 400°C’ de gerçekleştirilen reaksiyonlarda kolon boyu arttıkça gaz, sıvı hidrokarbon ve sulu faz miktarları önemli derecede değişmezken, asit fazı miktarı belirgin şekilde azalmıştır. Kolon uzunluğu arttıkça asit miktarının düşmesi, parçalanma sonucu oluşan asitlerin kolonda yükselirken sıcaklığın düşmesi sonucu yoğunlaşarak reaktöre geri dönmesi ve dolayısı ile reaktörde kalma süresinin uzaması ile tekrar parçalanarak küçük moleküllü hidrokarbonlara dönüştüğünü düşündürmektedir. 400°C’ de gerçekleştirilen reaksiyonlarda en yüksek dönüşüm değeri 180 mm uzunluğunda kolon kullanılması ile elde edilmiştir. 420°C’ de gerçekleştirilen reaksiyonlarda, kolon boyu arttıkça sıvı hidrokarbon ve asit fazı miktarları ve dönüşüm oranları azalırken, gaz ürün, kok-atık yağ oluşumu artmakta, sulu faz miktarı ise çok fazla değişmemektedir. 420°C’ de gerçekleştirilen reaksiyonlarda en yüksek dönüşüm oranı ve sıvı hidrokarbon miktarı 180 mm uzunluğunda kolon kullanılması ile elde edilmiştir. 400°C’ de kolon uzunluğunun artması, sıvı hidrokarbon fazı bileşimini etkilemezken, 420°C’ de alken, alkan, izomerik ve C₅-C₁₁ hidrokarbonların miktarlarının azalmasına neden olmuştur. Diğer taraftan, aynı kolon uzunluğunda sıcaklık arttıkça tüm hidrokarbonların miktarları önemli ölçüde artmıştır.

400°C’ de, % 1 Na₂CO₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda cam soğutucunun tepe sıcaklıkları 540 mm uzunluğunda kolon için 19°-88°C, 360 mm uzunluğunda kolon için 74°-125°C ve 180 mm uzunluğunda kolon için de 140°-223°C aralığında değişmiştir. Aynı şekilde, 420°C de % 1 Na₂CO₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda bu sıcaklıkların 540 mm uzunluğunda kolon için 28°-85°C, 360 mm’ lik kolon için 60°-154°C ve 180 mm’ lik kolon için de 161°-212°C aralığında değiştiği gözlenmiştir. Görüldüğü gibi, kolon boyu uzadıkça toplanan ürünlerin sıcaklıkları düşmektedir. Bu değişimin ürün bileşimleri üzerinde etkilerinin olacağı kaçınılmazdır.

% 1 Na₂CO₃ kullanılması ile elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimleri her iki sıcaklık için ayrı ayrı Tablo 3-24 ve 3-25’ te sunulmuştur.

Tablo 3-24 % 1 Na₂CO₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda kolon uzunluğunun sıvı hidrokarbon ürün bileşimine etkisi (Sıcaklık: 400°C).

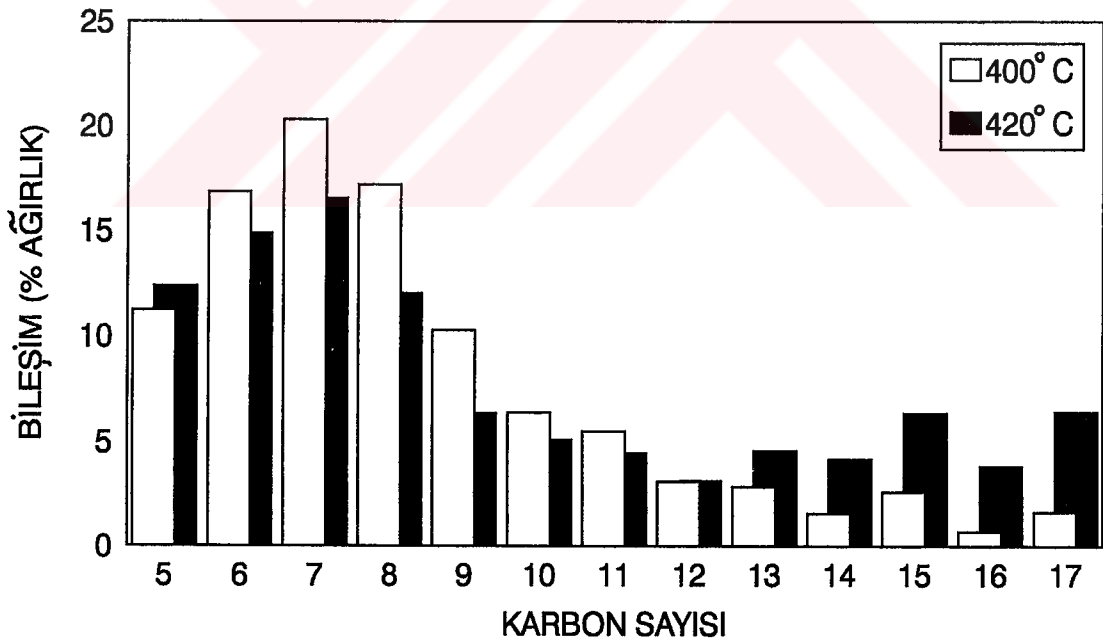
Bileşen	Bileşim (%Ağırlık)												
	Kolon Uzunluğu (mm)												
	180				360				540				
	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer	
C ₅	2.82	4.50	-	3.89	2.39	3.76	-	3.06	2.62	4.58	-	1.99	
C ₆	6.29	6.43	1.26	2.85	7.18	7.29	1.35	2.45	6.28	7.60	1.22	2.12	
C ₇	7.05	7.48	1.69	4.05	7.47	8.96	1.62	4.52	7.65	8.97	1.73	4.60	
C ₈	5.84	6.81	-	4.51	5.32	8.39	-	5.24	6.40	8.56	-	5.06	
C ₉	3.14	5.16	-	1.97	3.78	6.34	-	2.35	3.94	6.63	-	1.33	
C ₁₀	1.99	2.31	-	2.07	2.59	2.83	-	2.56	2.37	3.37	-	1.21	
C ₁₁	2.03	1.72	-	1.74	2.79	1.90	-	1.80	2.15	2.03	-	1.63	
C ₁₂	1.15	1.80	-	0.13	0.86	0.84	-	-	0.75	2.08	-	-	
C ₁₃	0.96	1.49	-	0.37	0.32	0.74	-	-	0.50	1.12	-	-	
C ₁₄	0.51	1.06	-	-	0.20	0.41	-	-	0.20	0.59	-	-	
C ₁₅	0.26	2.12	-	0.20	0.10	0.59	-	-	-	0.72	-	-	
C ₁₆	0.14	0.37	-	0.20	-	-	-	-	-	-	-	-	
C ₁₇	0.48	0.73	-	0.43	-	-	-	-	-	-	-	-	
Toplam	32.66	41.98	2.95	22.41	33.00	42.05	2.97	21.98	32.86	46.25	2.95	17.94	

Tablo 3-25 % 1 Na₂CO₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda kolon uzunluğunun sıvı hidrokarbon ürün bileşimine etkisi (Sıcaklık: 420°C).

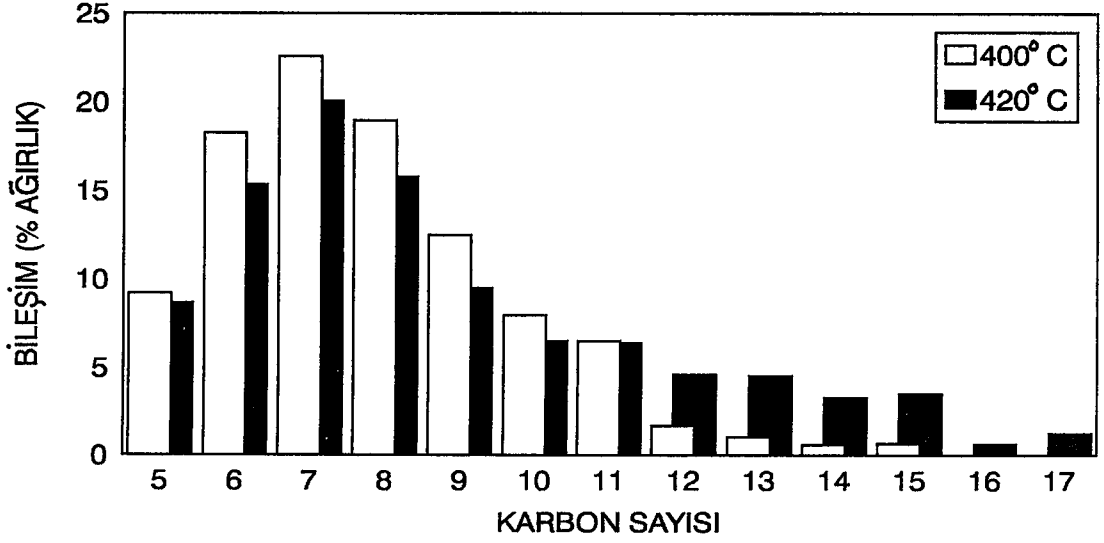
Bileşen	Bileşim (%Ağırlık)											
	Kolon Uzunluğu (mm)											
	180				360				540			
	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer
C ₅	2.88	4.43	-	5.06	2.38	3.33	-	2.93	1.49	1.61	-	1.68
C ₆	5.46	5.49	1.18	2.73	5.90	5.37	1.38	2.69	8.44	4.84	2.08	4.77
C ₇	5.80	5.89	1.50	3.35	6.78	6.33	1.92	5.00	11.46	8.55	3.09	7.48
C ₈	4.31	5.30	-	2.42	5.51	5.96	-	4.29	9.93	6.91	-	7.45
C ₉	2.73	3.61	-	-	3.48	4.39	-	1.60	5.38	4.67	-	3.16
C ₁₀	1.94	2.22	-	0.91	2.35	2.37	-	1.78	2.11	1.26	-	1.04
C ₁₁	1.76	1.51	-	1.16	2.36	1.99	-	2.05	0.93	0.37	-	-
C ₁₂	0.93	2.18	-	-	2.06	1.96	-	0.58	0.46	0.20	-	-
C ₁₃	1.36	2.30	-	0.89	0.93	1.42	-	2.19	0.18	0.09	-	-
C ₁₄	1.46	2.69	-	-	0.93	1.36	-	1.01	0.10	0.06	-	-
C ₁₅	1.08	4.84	-	0.43	0.45	2.41	-	0.67	0.05	0.16	-	-
C ₁₆	0.65	1.43	-	1.74	0.23	0.39	-	-	-	-	-	-
C ₁₇	1.66	2.29	-	2.43	0.33	0.61	-	0.33	-	-	-	-
Toplam	32.02	44.18	2.68	21.12	33.69	37.89	3.30	25.12	40.53	28.72	5.17	25.58

Tablo 3-24' ten görülebileceği gibi; 400°C' de, % 1 Na₂CO₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda kolon uzunluğu arttıkça elde edilen sıvı hidrokarbon ürünün alken ve aromatik hidrokarbon içeriği hemen hemen değişmemiş, 540 mm uzunluğundaki kolon kullanımında ise en yüksek alkan içeriği gözlenmiştir. Tablo 3-25' de, 420°C sıcaklıkta % 1 Na₂CO₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlar için verilen değerler incelendiğinde, kolon boyu arttıkça alken, aromatik ve diğer hidrokarbonların oranlarının arttığı, alkanların oranlarının ise azaldığı görülmektedir. Her iki sıcaklıkta da kolon uzunluğunun artması ile sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki C₆-C₉ hidrokarbonların oranları artmaktadır.

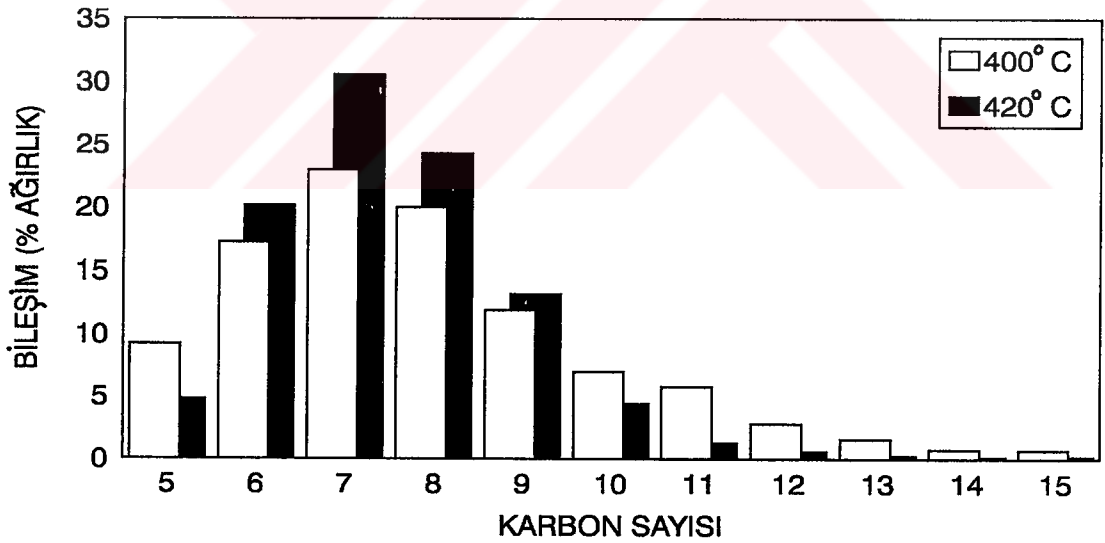
Şekil 3-18, 3-19 ve 3-20' de, % 1 Na₂CO₃ varlığında farklı uzunlukta fraksiyonlama kolonları kullanılarak elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimleri üzerinde reaksiyon sıcaklığının etkisi gösterilmiştir.



Şekil 3-18 % 1 Na₂CO₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon bileşimi üzerinde sıcaklığın etkisi (Kolon uzunluğu : 180 mm).



Şekil 3-19 % 1 Na_2CO_3 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon bileşimi üzerinde sıcaklığın etkisi (Kolon uzunluğu : 360 mm).



Şekil 3-20 % 1 Na_2CO_3 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon bileşimi üzerinde sıcaklığın etkisi (Kolon uzunluğu : 540 mm).

Görüldüğü gibi, 180 ve 360 mm uzunluğundaki fraksiyonlama kolonları kullanıldığında yüksek sıcaklık da küçük moleküllü hidrokarbonların ($\text{C}_6\text{-C}_{10}$) ürün içerisindeki oranları daha düşük, büyük moleküllü hidrokarbonların ($\text{C}_{12}\text{-C}_{17}$) oranları

ise daha yüksektir. 540 mm uzunluğunda kolon kullanılması durumunda ise sıcaklık arttıkça, C₆-C₉ hidrokarbonların oranları artmış ve büyük moleküllü hidrokarbonların oranları azalmıştır. 420°C’ de gerçekleştirilen reaksiyonlarda kısa kolonlarda fraksiyonlama kolonu sıcaklığının daha yüksek olması, büyük moleküllü bileşiklerin kolondan cam soğutucuya geçmesine olanak sağlarken kolon uzunluğunun 540 mm’ ye uzaması ile bu bileşikler kolonu terkedemeyerek reaktöre geri dönmekte ve muhtemelen gaz ve sıvı fazda tekrar parçalanmakta ve koklaşmaktadırlar. Daha önce açıklandığı gibi; cam soğutucunun tepe sıcaklıkları (Bk. sayfa 75), 180 ve 360 mm uzunluğundaki kolonlar kullanıldığında reaksiyon sıcaklığının 400 °C’ den 420 °C’ ye yükseltilmesi ile önemli derecede artmıştır. Bu gözlemler ürün bileşimindeki değişimlerle uyum göstermektedir. Bununla birlikte, 180 ve 360 mm uzunluğundaki kolonların kullanılması durumunda sıcaklık arttıkça elde edilen sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki alken, alkan, aromatik ve izomerik hidrokarbonların oranları çok değişmezken, 540 mm uzunluğunda kolon kullanılması durumunda sıcaklık arttıkça alken, aromatik ve izomerik hidrokarbonların oranları artmış, alkanların azalmıştır.

% 1 Na₂CO₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşimlerinin sıcaklık ve kolon uzunluklarına bağımlılığı Tablo 3-26’ da gösterilmektedir. 400° ve 420°C’ de, ele geçen gaz ürünlerin alkan içeriklerinin alken içeriklerinden daha yüksek olduğu tablodan görülmektedir.

% 1 Na₂CO₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda, kolon boyu kısalдықça ortalama molekül ağırlıkları artan bir asit fazı da elde edilmiştir. Bu asit fazı, zincir uzunlukları ve doymuşluk dereceleri farklı pekçok karboksilli asitten oluşmaktadır. 400°C’ de, 540 mm uzunluğunda kolon kullanılması ile elde edilen asit fazın ortalama molekül ağırlığı 130.41 (C₅-C₁₁ karboksilli asitler) iken, 360 mm uzunluğunda kolon kullanılması ile bu değer 142.77 (C₅-C₁₂) ve 180 mm uzunluğunda kolon kullanılması ile de 233.72 (C₆-C₁₈) değerine yükselmiştir. 420°C’ de ise elde edilen asit fazın ortalama molekül ağırlıkları 540 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında 140.83 (C₅-C₁₁), 360 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında 148.09 (C₅-C₁₄) ve 180 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında da 231.56 (C₅-C₁₈) olarak hesaplanmıştır.

Tablo 3-26 % 1 Na₂CO₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşimine sıcaklık ve kolon uzunluğunun etkisi.

Bileşen	Relatif Bileşim (% Alan)					
	400°C			420°C		
	Kolon	Uzunluğu	(mm)	Kolon	Uzunluğu	(mm)
	180	360	540	180	360	540
H ₂	31.73	41.50	64.59	30.94	36.94	39.53
CO	5.88	4.81	0.48	4.91	4.36	4.77
CO ₂	8.51	6.53	4.23	6.00	4.18	3.91
Toplam	46.12	52.84	69.30	41.85	45.48	48.21
Organik						
CH ₄	11.48	9.39	5.96	15.15	13.21	11.12
C ₂ ⁼	6.93	6.20	2.92	4.64	5.66	8.14
C ₂	8.69	9.00	5.23	10.62	10.59	10.22
C ₃ ⁼	5.46	5.23	3.40	6.51	5.24	3.87
C ₃	8.50	5.54	4.02	11.33	7.46	5.61
C ₄ ⁼	3.08	2.64	2.11	2.17	2.79	2.99
C ₄	4.59	4.43	3.49	3.89	4.36	4.43
C ₅ ⁼	1.52	1.35	0.92	1.08	1.54	1.56
C ₅	2.61	2.44	1.99	1.83	2.51	2.61
C ₆ +C ₆ ⁼	1.02	0.94	0.66	0.93	1.16	1.24
Σ Alken	16.99	15.42	9.35	14.40	15.23	16.56
Σ Alkan	36.89	31.74	21.35	43.75	39.29	35.23

Katalizör miktarının ürün bileşimine etkisini belirlemek amacı ile % 5 oranında Na₂CO₃ kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda, farklı sıcaklık ve kolon uzunluklarında elde edilen ürün bileşimleri Tablo 3-27' de sunulmuştur. Bu çalışmada da daha önce olduğu gibi reaksiyonlar 400° ve 420°C' de, sadece 360 mm ve 540 mm uzunluğundaki kolonlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3-27' den görüldüğü gibi; her iki kolon uzunluğunda da reaksiyon sıcaklığı arttıkça, sıvı hidrokarbon ve asit fazı miktarları, gaz ürün miktarı ve dönüşüm oranları artarken, sulu faz miktarı ve kok-atık yağ miktarları azalmıştır. Sıcaklığın sabit olması durumunda ise kolon boyu uzadıkça sıvı hidrokarbon, asit fazı ve dönüşüm değerleri düşmüştür. 400°C' de kolon boyu arttıkça sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki alken, alkan ve aromatik hidrokarbonların miktarları pratik olarak değişmezken, izomerik ve C₅-C₁₁ hidrokarbonların miktarları önemli ölçüde azalmıştır. 420°C' de ise kolon boyunun artması alken, alkan ve C₅-C₁₁ hidrokarbonların miktarlarının

azalmasına neden olmuştur. Diğer taraftan, aynı kolon uzunluğunda sıcaklık arttıkça, tüm hidrokarbonların miktarları artmıştır.

Tablo 3-27 % 5 Na₂CO₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklık ve fraksiyonlama kolonu uzunluğunun ürün bileşimi üzerindeki etkileri.

Ürün Cinsi	Ürün Bileşimi (% Ağırlık)			
	400°C		420°C	
	Kolon Uzunluğu (mm)		Kolon Uzunluğu (mm)	
	360	540	360	540
Sıvı hidrokarbon fazı	23.47	21.85	37.77	29.51
Alken	8.02	7.84	13.59	11.57
Alkan	8.08	9.47	13.81	8.52
Aromatik	0.96	0.79	1.53	1.40
Diğer	6.42	3.75	8.84	8.02
C ₅ -C ₁₁ Hidrokarbon	22.32	19.98	32.68	28.67
Sulu faz	5.21	5.41	4.70	4.76
Asit fazı	2.39	1.37	4.76	3.49
Gaz	16.62	17.06	25.87	33.79
Kok-Atık yağ	52.31	54.31	26.90	28.45
Dönüşüm	47.69	45.69	73.10	71.55

% 5 Na₂CO₃ varlığında, 400°C' de gerçekleştirilen reaksiyonlarda cam soğutucunun tepe sıcaklıkları 360 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında 26°-95°C, 540 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında ise 15°-86°C aralığında değişmiştir. 420°C de 360 mm kolon uzunluğu için bu sıcaklıkların 77° -95°C, 540 mm kolon uzunluğu için ise 27°C -110°C aralığında değiştiği gözlenmiştir.

% 5 Na₂CO₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimleri her iki sıcaklık için ayrı ayrı Tablo 3-28 ve 3-29' da sunulmuştur. Tablolardan görülebileceği gibi; 400°C' de fraksiyonlama kolonu uzunluğu artınca sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki alkenlerin oranı önemli ölçüde değişmezken, alkanların oranları artmış, aromatik ve diğer hidrokarbonların azalmıştır. 420°C' de gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise kolon uzunluğu arttıkça alkenlerin, aromatik ve diğer hidrokarbonların oranları artarken, alkanların azalmıştır. Ayrıca; 400°C' de gerçekleştirilen reaksiyonlarda kolon uzunluğunun artması ile sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki C₇-C₁₀ hidrokarbonların oranları azalırken, 420°C' de

Tablo 3-28 % 5 Na₂CO₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşimine kolon uzunluğunun etkisi (Sıcaklık:400° C).

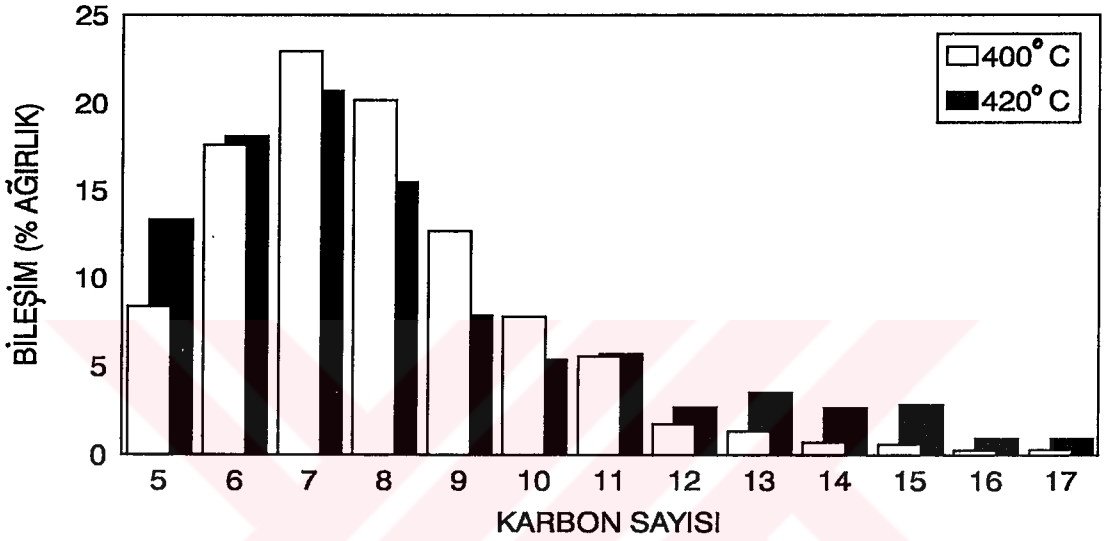
Bileşen	Bileşim (%Ağırlık)									
	Kolon					Uzunluğu (mm)				
	360					540				
	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer		
C ₅	2.21	3.38	-	2.79	3.43	5.38	-	3.61		
C ₆	6.31	6.11	1.69	3.47	6.87	7.63	1.58	2.93		
C ₇	7.87	7.11	2.39	5.59	7.49	7.92	2.04	3.79		
C ₈	6.50	6.14	-	7.53	6.19	6.93	-	3.90		
C ₉	4.11	4.26	-	4.33	3.76	4.70	-	0.86		
C ₁₀	2.73	2.76	-	2.29	2.34	2.94	-	1.26		
C ₁₁	2.43	1.76	-	1.36	2.54	2.57	-	0.80		
C ₁₂	0.76	0.95	-	-	1.42	2.40	-	-		
C ₁₃	0.62	0.70	-	-	0.98	1.49	-	-		
C ₁₄	0.23	0.47	-	-	0.55	0.85	-	-		
C ₁₅	0.15	0.46	-	-	0.31	0.54	-	-		
C ₁₆	0.08	0.17	-	-	-	-	-	-		
C ₁₇	0.15	0.14	-	-	-	-	-	-		
Toplam	34.15	34.41	4.08	27.36	35.88	43.35	3.62	17.15		

Tablo 3-29 % 5 Na₂CO₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşimine kolon uzunluğunun etkisi (Sıcaklık : 420°C).

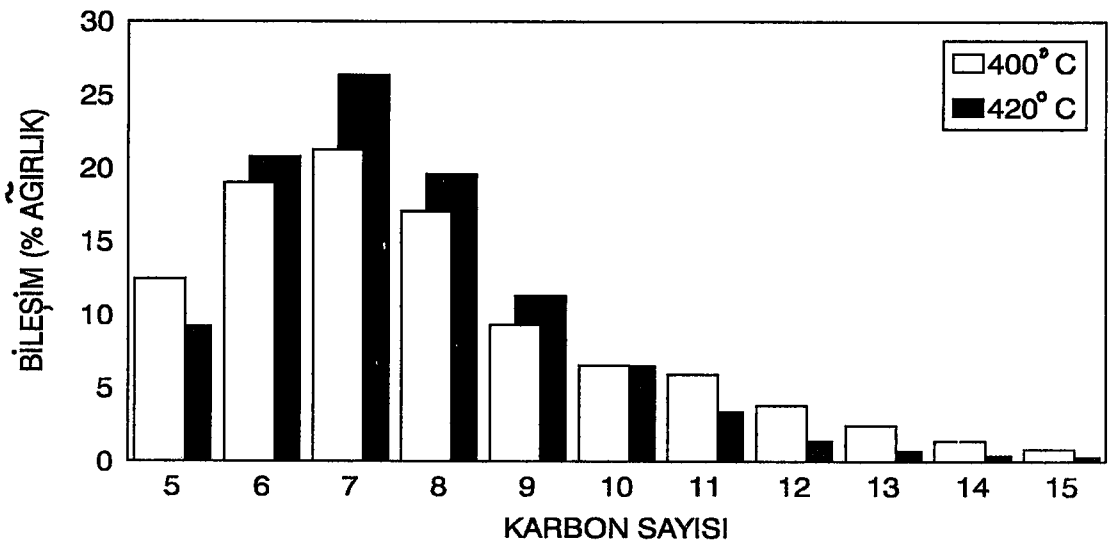
Bileşen	Bileşim (%Ağırlık)									
	Kolon					Uzunluğu (mm)				
	360					540				
	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer	Alken	Alkan
C ₅	3.44	4.25	-	5.63	2.43	2.77	-	3.99	-	-
C ₆	6.98	5.69	1.83	3.61	8.07	5.77	2.06	4.88	-	-
C ₇	7.33	6.17	2.22	4.96	9.86	7.00	2.67	6.84	-	-
C ₈	5.71	5.06	-	4.72	7.86	5.58	-	6.13	-	-
C ₉	3.40	3.26	-	1.20	4.48	3.29	-	3.56	-	-
C ₁₀	2.24	2.04	-	1.08	2.86	1.86	-	1.79	-	-
C ₁₁	2.31	1.71	-	1.68	2.20	1.20	-	-	-	-
C ₁₂	0.82	1.87	-	-	0.76	0.66	-	-	-	-
C ₁₃	1.40	1.82	-	0.28	0.35	0.36	-	-	-	-
C ₁₄	1.10	1.53	-	-	0.22	0.19	-	-	-	-
C ₁₅	0.72	1.86	-	0.24	0.13	0.18	-	-	-	-
C ₁₆	0.33	0.58	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₁₇	0.21	0.72	-	-	-	-	-	-	-	-
Toplam	35.99	36.56	4.05	23.40	39.22	28.86	4.73	27.19	-	-

gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı ürün içerisindeki küçük moleküllü hidrokarbonların (C_6 - C_9) oranları artmaktadır.

Şekil 3-21 ve 3-22' de % 5 Na_2CO_3 varlığında, farklı uzunlukta fraksiyonlama kolonları kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı ürünlerdeki hidrokarbonların karbon sayılarına göre dağılımında sıcaklığın etkisi görülmektedir.



Şekil 3-21 % 5 Na_2CO_3 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşimine sıcaklığın etkisi (Kolon uzunluğu: 360 mm).



Şekil. 3-22 % 5 Na_2CO_3 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşimi üzerinde sıcaklığın etkisi (Kolon uzunluğu : 540 mm).

Şekillerden görüldüğü gibi, 360 mm uzunluğunda fraksiyonlama kolonu kullanılması durumunda sıcaklık arttıkça sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki 7-10 karbonlu hidrokarbonların oranları azalırken, 5 ve 6 karbonlu hidrokarbonlar artmıştır. 540 mm uzunluğunda kolon kullanılması durumunda ise büyük moleküllü hidrokarbonların parçalanması ile C₆-C₁₀ hidrokarbonların oranları artmıştır.

% 5 Na₂CO₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşimleri Tablo 3-30' da sunulmuştur.

Tablo 3-30 % 5 Na₂CO₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklık ve kolon uzunluğunun gaz ürün bileşimine etkisi.

Bileşen	Relatif Bileşim (% Alan)			
	400°C		420°C	
	Kolon	Uzunluğu (mm)	Kolon	Uzunluğu (mm)
	360	540	360	540
H ₂	41.62	49.73	44.39	31.74
CO	3.93	0.89	3.66	4.15
CO ₂	5.76	5.13	2.82	2.57
Toplam	51.31	55.75	50.87	38.46
Organik				
CH ₄	9.80	11.99	12.86	17.93
C ₂ ⁼	5.56	2.84	5.13	9.25
C ₂	9.38	8.43	11.05	13.09
C ₃ ⁼	6.97	4.76	7.34	5.96
C ₃	3.20	6.02	2.46	4.16
C ₄ ⁼	2.89	2.22	2.39	2.81
C ₄	5.23	4.23	3.95	4.06
C ₅ ⁼	1.63	1.01	1.12	1.28
C ₅	2.84	2.09	1.86	1.90
C ₆ +C ₆ ⁼	1.19	0.66	0.97	1.10
Σ Alken	17.05	10.83	15.98	19.30
Σ Alkan	31.64	33.42	33.15	42.24

Tablo 3-30' dan görülebileceği gibi, 400°C' de kullanılan fraksiyonlama kolonu uzunluğu arttıkça, gaz ürün içerisindeki hidrokarbonların oranı azalırken, 420°C' de artmıştır. Ayrıca, 400°C' de kolon uzunluğu artınca gaz ürün içerisindeki alkenler azalmış, alkanlar hemen hemen değişmemiştir. 420°C' de gerçekleştirilen reaksiyonlarda hem alkan hem de alkenler önemli ölçüde artmıştır. Diğer taraftan;

360 ve 540 mm uzunluğunda kolon kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklık arttıkça, gaz ürün içerisindeki 1 ve 2 karbonlu hidrokarbonların oranları artmıştır.

% 5 Na_2CO_3 varlığında gerçekleştirilen piroliz işlemlerinde elde edilen asit fazı da $\text{C}_5\text{-C}_{13}$ karboksilli asitleri içermektedir. 400°C ' de 360 mm uzunluğunda kolon kullanılması ile elde edilen asit fazının ortalama molekül ağırlığı 151.15 ($\text{C}_5\text{-C}_{12}$ asitleri) iken, 540 mm uzunluğunda kolon kullanılması ile bu değer 137.00 ($\text{C}_5\text{-C}_{12}$ asitleri) olmuştur. 420°C ' de, 360 mm uzunluğunda kolon kullanılmasıyla elde edilen asit fazının molekül ağırlığı 151.20 ($\text{C}_6\text{-C}_{13}$ asitleri) ve 540 mm uzunluğunda kolon kullanılması ile 158.44 ($\text{C}_6\text{-C}_{13}$ asitleri) olarak hesaplanmıştır.

Na_2CO_3 ' ın katalitik etkisinin incelendiği diğer çalışmalarda Na_2CO_3 miktarı % 10'a yükseltilmiş ve reaksiyonlar 180 ve 540 mm uzunluğunda fraksiyonlama kolonları kullanılarak 400° ve 420°C ' de gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlarda elde edilen ürün bileşimleri Tablo 3-31' de sunulmuştur.

Tablo 3-31 % 10 Na_2CO_3 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklığın ve kolon uzunluğunun ürün bileşimine etkisi

Ürün Cinsi	Ürün Bileşimi (% Ağırlık)			
	400 °C		420°C	
	Kolon Uzunluğu (mm)		Kolon Uzunluğu (mm)	
	180	540	180	540
Sıvı hidrokarbon fazı	32.87	26.08	47.27	32.83
Alken	11.75	9.28	16.58	11.67
Alkan	14.55	9.91	18.02	10.20
Aromatik	1.18	0.98	1.63	1.52
Diğer	5.39	5.91	11.03	9.43
$\text{C}_5\text{-C}_{11}$ Hidrokarbon	27.78	25.41	36.42	31.90
Sulu faz	4.26	4.20	3.90	4.06
Asit fazı	1.83	0.73	3.16	1.36
Gaz	26.18	19.77	28.35	34.92
Kok-Atık yağ	34.86	49.22	17.31	26.83
Dönüşüm	65.14	50.78	82.69	73.17

Tablodan görüldüğü gibi; reaksiyon sıcaklığı arttıkça, sıvı hidrokarbon ve asit fazı miktarları, gaz ürün miktarı ve dönüşüm oranı artarken, kok-atık yağ miktarı

azalmış ve sulu faz miktarı değişmemiştir. 400°C’ de; kolon uzunluğu arttıkça, sıvı hidrokarbon fazı, asit fazı, gaz ürün miktarı ve dönüşüm oranı azalırken, kok-atık yağ miktarı artmıştır. 420°C’ de ise kolon uzunluğunun artması ile sıvı hidrokarbon ve asit fazı miktarları ve dönüşüm oranı azalırken, gaz ürün ve kok-atık yağ miktarı artmaktadır. Kolon uzunluğunun artması sulu faz miktarını değiştirmemiştir. Diğer taraftan, kolon uzunluğu arttıkça her iki sıcaklıkta da sıvı hidrokarbon ürün içindeki alken, alkan, aromatik ve C₅-C₁₁ hidrokarbonların miktarları azalmıştır. Kolon uzunluğu arttıkça izomerik hidrokarbonların miktarları 400°C’ de değişmemiş, 420°C’ de azalmıştır. Ayrıca, aynı kolon uzunluğunda sıcaklık arttıkça sıvı ürün içerisindeki tüm hidrokarbonların miktarları artmıştır. Ancak, bu artış 180 mm uzunluğunda kolon kullanılmasında 540 mm’ dekine göre çok daha fazladır.

% 10 Na₂CO₃ varlığında, 400°C’ de gerçekleştirilen reaksiyonlarda cam soğutucunun tepe sıcaklıkları 180 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında 43°-85°C aralığında, 540 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında da 17°-67°C aralığında değişmiştir. 420°C de ise bu sıcaklıklar 180 mm’ lik kolon kullanıldığında 31°-101°C, 540 mm’ lik kolon kullanıldığında da 25°-85°C aralığında değişmiştir.

% 10 Na₂CO₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimlerinden (Tablo 3-32 ve 3-33) görülebileceği gibi; her iki sıcaklıkta da kolon uzunluğu arttıkça, sıvı hidrokarbon ürün içindeki aromatik ve izomerik hidrokarbonların oranları artarken, alkanların oranları azalmakta ve alkenlerin oranları değişmemektedir. Bununla birlikte, aynı kolon uzunluğunda sıcaklık arttıkça, sıvı hidrokarbon ürün içinde alkanların oranları azalırken, izomerik hidrokarbonların oranları artmakta, alken ve aromatik hidrokarbonların oranları ise pratik olarak değişmemektedir. Ayrıca, her iki sıcaklıkta da kolon uzunluğu arttıkça sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki C₅-C₁₁ hidrokarbonların oranları artmaktadır. 400 °C’ de, 180 mm uzunluğunda kolon kullanılması ile gerçekleştirilen deneylerde elde edilen sıvı hidrokarbon fazın C₅-C₁₁ hidrokarbon içeriği % 84.51, 540 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında da % 97.44’ dür. 420°C’ de gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise bu maddelerin oranları 180 mm’ lik kolon için % 77.04 ve 540 mm’ lik kolon içinde % 97.18 dir.

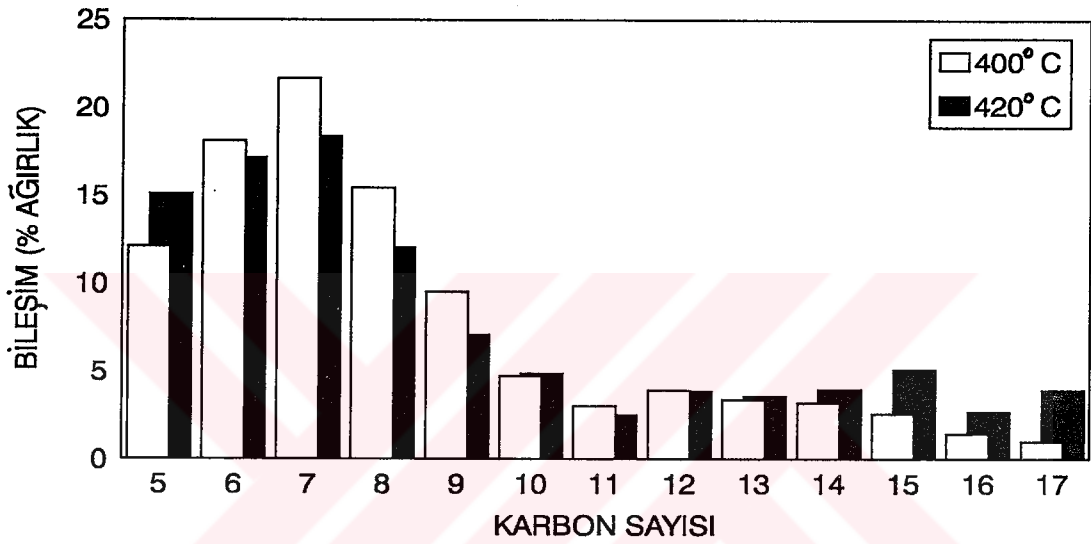
Tablo 3-32 % 10 Na₂CO₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşimine kolon uzunluğunun etkisi.
(Sıcaklık:400°C)

Bileşen	Bileşim (% Ağırlık)									
	Kolon					Uzunluğu (mm)				
	180					540				
	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer	Alken	Alkan
C ₅	3.06	4.96	-	4.08	3.21	5.19	-	3.00	3.21	5.19
C ₆	6.80	6.94	1.56	2.82	7.43	7.63	1.57	3.24	7.43	7.63
C ₇	8.21	7.67	2.03	3.75	8.19	7.86	2.19	4.89	8.19	7.86
C ₈	5.60	6.53	-	3.29	6.95	6.82	-	6.32	6.95	6.82
C ₉	3.76	4.15	-	1.63	3.96	4.51	-	2.82	3.96	4.51
C ₁₀	2.19	2.52	-	-	2.61	2.93	-	1.72	2.61	2.93
C ₁₁	0.78	1.39	-	0.82	2.24	1.46	-	0.69	2.24	1.46
C ₁₂	1.34	2.58	-	-	0.50	0.84	-	-	0.50	0.84
C ₁₃	1.26	2.11	-	-	0.25	0.41	-	-	0.25	0.41
C ₁₄	1.28	1.92	-	-	0.16	0.23	-	-	0.16	0.23
C ₁₅	0.65	1.93	-	-	0.08	0.10	-	-	0.08	0.10
C ₁₆	0.52	0.90	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₁₇	0.30	0.69	-	-	-	-	-	-	-	-
Toplam	35.75	44.27	3.59	16.39	35.58	37.98	3.77	22.68	35.58	37.98

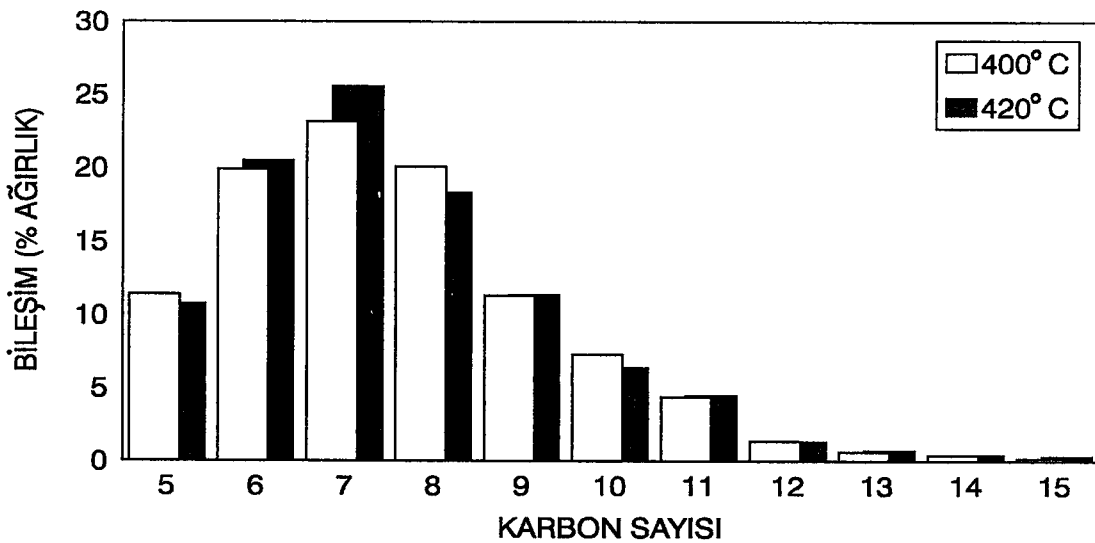
Tablo 3-33 % 10 Na₂CO₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşimine kolon uzunluğunun etkisi.
(Sıcaklık:420°C)

Bileşen	Bileşim (% Ağırlık)									
	Kolon					Uzunluğu (mm)				
	180					540				
	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer		
C ₅	3.58	4.93	-	6.57	2.95	3.64	-	4.14		
C ₆	6.31	5.83	1.56	3.46	7.76	6.30	1.98	4.40		
C ₇	6.67	5.89	1.88	3.92	8.76	7.05	2.65	7.05		
C ₈	5.07	4.64	-	2.30	6.20	5.63	-	6.48		
C ₉	2.76	2.91	-	1.41	3.69	3.57	-	4.11		
C ₁₀	2.02	1.73	-	1.12	2.58	2.16	-	1.61		
C ₁₁	0.61	1.89	-	-	2.17	1.36	-	0.94		
C ₁₂	1.97	1.87	-	-	0.85	0.55	-	-		
C ₁₃	1.15	1.84	-	0.56	0.29	0.42	-	-		
C ₁₄	1.53	1.90	-	0.51	0.18	0.22	-	-		
C ₁₅	1.83	2.33	-	0.92	0.13	0.18	-	-		
C ₁₆	0.89	1.17	-	0.60	-	-	-	-		
C ₁₇	0.71	1.21	-	1.97	-	-	-	-		
Toplam	35.08	38.13	3.44	23.34	35.56	31.08	4.63	28.73		

Şekil 3-23 ve 3-24' te sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki hidrokarbonların karbon sayılarına göre dağılımının sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi; 180 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında sıcaklık arttıkça, büyük moleküllü hidrokarbonların fraksiyonlama kolonunu aşmalarıda kolaylaşmakta ve ürün içerisindeki oranları artmaktadır. 540 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında ise sıcaklık, bileşiklerin karbon sayılarına göre dağılımında önemli bir etki göstermemiştir.



Şekil 3-23 % 10 Na_2CO_3 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşiminin karbon sayısına göre değişimi (Kolon uzunluğu : 180 mm)



Şekil 3-24 % 10 Na_2CO_3 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşiminin karbon sayısına göre değişimi. (Kolon uzunluğu : 540 mm)

% 10 katalizör varlığında, gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşimleri ise Tablo 3-34' te sunulmuştur. Görüldüğü gibi; 400°C' de kolon uzunluğu arttıkça, gaz ürün içindeki CO oranı azalırken, H₂ artmakta ve diğer bileşiklerin oranları değişmemektedir. 420°C' de ise gaz ürün içerisindeki alkenlerin oranları artarken, H₂, CO ve CO₂' in oranları azalmaktadır. Aynı kolon uzunluğunda sıcaklık arttıkça, ürün içerisindeki alken ve alkanların oranları artarken, H₂ ve CO₂ oranları azalmaktadır.

Tablo 3-34 % 10 Na₂CO₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşiminin kolon uzunluğu ve sıcaklık ile değişimi.

Bileşen	Relatif Bileşim (% Alan)			
	400°C		420°C	
	Kolon Uzunluğu (mm)		Kolon Uzunluğu (mm)	
	180	540	180	540
H ₂	42.09	46.44	33.82	29.74
CO	3.86	0.76	5.41	1.07
CO ₂	4.85	4.48	3.92	2.47
Toplam	50.80	51.68	43.15	33.28
Organik				
CH ₄	13.58	12.69	15.36	19.76
C ₂ ⁼	3.48	2.80	3.65	10.40
C ₂	10.60	9.45	10.91	14.79
C ₃ ⁼	3.51	4.93	5.71	6.71
C ₃	7.73	7.50	11.70	4.18
C ₄ ⁼	2.31	2.52	2.08	2.81
C ₄	4.62	5.03	3.96	4.01
C ₅ ⁼	0.91	1.02	0.88	1.23
C ₅	1.82	1.91	1.76	1.89
C ₆ +C ₆ ⁼	0.64	0.47	0.84	0.94
Σ Alken	10.21	11.27	12.32	21.15
Σ Alkan	38.98	37.05	44.53	45.57

% 10 Na₂CO₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen asit fazlarının ortalama molekül ağırlıkları 400°C' de 180 mm uzunluğundaki kolon için 132.47, 540 mm uzunluğundaki kolon için 128.50 (C₅-C₁₀), 420°C' de 180 mm uzunluğunda kolon için 150.67 ve 540 mm uzunluğundaki kolon içinde 137.71 (C₅-C₁₁) olarak bulunmuştur.

Na_2CO_3 'ın katalitik etkisinin incelendiği diğer bir çalışmada Na_2CO_3 miktarı % 20' ye yükseltilmiş, reaksiyonlar en yüksek dönüşümün elde edildiği 180 mm uzunluğunda kolon kullanılarak, 420°C ' de gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlarda elde edilen ürün bileşimi Tablo 3-35' te, sıvı hidrokarbon fazı bileşimi Tablo 3-36' da, gaz ürün bileşimi ise Tablo 3-37'de sunulmuştur.

Tablo 3-35 % 20 Na_2CO_3 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen ürün bileşimi. (Sıcaklık: 420°C , kolon uzunluğu: 180 mm)

Ürün Cinsi	Ürün Bileşimi (% Ağırlık)
Sıvı hidrokarbon fazı	45.82
Alken	18.08
Alkan	14.89
Aromatik	1.91
Diğer	10.93
$\text{C}_5\text{-C}_{11}$ Hidrokarbon	35.30
Sulu faz	3.24
Asit fazı	0.25
Gaz	32.49
Kok-Atık yağ	18.21
Dönüşüm	81.79

Tablo 3-36 % 20 Na_2CO_3 varlığında elde edilen sıvı hidrokarbon fazı bileşimi. (Sıcaklık: 420°C , kolon uzunluğu: 180 mm)

Bileşen	Bileşim (% Ağırlık)			
	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer
C_5	4.66	5.43	-	9.75
C_6	8.12	6.05	1.84	4.98
C_7	7.81	6.02	2.32	4.17
C_8	5.50	4.43	-	1.77
C_9	3.23	2.71	-	0.73
C_{10}	2.37	1.59	-	0.78
C_{11}	1.81	0.85	-	0.78
C_{12}	1.29	0.87	-	-
C_{13}	0.90	1.32	-	-
C_{14}	1.08	0.97	-	-
C_{15}	1.36	1.14	-	-
C_{16}	0.60	0.55	-	0.38
C_{17}	0.75	0.56	-	0.54
Toplam	39.47	32.50	4.16	23.86

Tablo 3-37 % 20 Na₂CO₃ varlığında elde edilen gaz ürün bileşimi.
(Sıcaklık: 420°C, kolon uzunluğu: 180 mm)

Bileşim	Relatif Bileşim (% Alan)
H ₂	32.38
CO	4.59
CO ₂	3.53
Toplam	40.50
Organik	
CH ₄	16.71
C ₂ ⁼	5.40
C ₂	12.27
C ₃ ⁼	5.59
C ₃	9.18
C ₄ ⁼	3.06
C ₄	4.01
C ₅ ⁼	0.81
C ₅	1.62
C ₆ +C ₆ ⁼	0.84
Σ Alken	14.86
Σ Alkan	44.63

Tablolardan görüldüğü gibi, % 20 Na₂CO₃ varlığında ve 180 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında yağın büyük bölümü alken ve alkanlarca zengin bir sıvı hidrokarbon ürüne dönüşmektedir. Bu şartlarda elde edilen gaz ürün ise büyük oranda alkanları ve H₂ içermektedir.

% 20 Na₂CO₃ varlığında, 420°C'de gerçekleştirilen reaksiyonlarda cam soğutucunun tepe sıcaklıkları 26°-115°C aralığında değişmiştir. Bu koşullarda elde edilen asit fazının ortalama molekül ağırlığı da 143.00 dür.

Na₂CO₃ ile yürütülen tüm deneyler birlikte değerlendirildiğinde, incelenen kolon uzunlukları ve sıcaklıklarda Na₂CO₃ miktarı arttıkça sıvı hidrokarbon fazı, gaz ürün miktarı ve dönüşümün arttığı, sulu faz, asit fazı ve kok-atık yağ miktarının azaldığı gözlenmiştir. Bununla birlikte, sıvı hidrokarbon fazı içindeki tüm hidrokarbonların ve özellikle C₅-C₁₁ hidrokarbonların miktarları artmaktadır. Ayrıca, katalizör miktarındaki artış , sıvı hidrokarbon ve gaz ürün bileşimlerinde de etki göstermektedir. 180 mm uzunluğundaki kolon için 400°C' de katalizör miktarı

artıkça sıvı hidrokarbon üründe alken, alkan ve aromatik hidrokarbonların oranları artarken, izomerik hidrokarbonların azalmakta, 420°C' de ise alkan ve izomerik hidrokarbonların oranları artarken, alkenler azalmaktadır. 360 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında her iki sıcaklıkta da sıvı hidrokarbon ürün içindeki alken ve aromatik hidrokarbonların oranları artarken, alkanların oranları azalmıştır. 540 mm uzunluktaki kolon için 400°C de, katalizör oranı arttıkça sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki alkanların oranları azalırken, alkenlerin değişmemekte, aromatik ve diğer hidrokarbonların oranları artmakta, 420°C de ise alken ve aromatik hidrokarbonların oranları düşmektedir. Katalizör oranı arttıkça, gaz üründeki C₁, C₂, ve C₃ hidrokarbonların oranları artmaktadır.

3.3.3. Octidyne Varlığında Gerçekleştirilen Reaksiyonlar

Ticari bir kraking katalizörü olan Octidyne'nin kullanılmış kızartma yağının fraksiyonlamalı piroliz reaksiyonundaki katalitik etkisinin belirlenmesi amacıyla uygulanan deneylerde de üç ayrı uzunlukta fraksiyonlama kolonu kullanılmış ve reaksiyonlar 400° ve 420°C de, yağın ağırlıkça % 1, 5, 10 ve 20'si kadar katalizör varlığında yürütülmüştür.

% 1 Octidyne kullanılarak yürütülen reaksiyonlarda ürün bileşiminin sıcaklık ve kolon uzunluğuna bağlı olarak değişimi Tablo 3-38' de sunulmuştur. Tablodan görüldüğü gibi, % 1 oranında Octidyne kullanılan reaksiyonlarda da kolon uzunluğunun sabit olması durumunda sulu faz ve kok-atık yağ miktarları azalırken, sıvı hidrokarbon, asit fazı ve gaz ürün miktarları ile dönüşüm oranları artmaktadır. Sabit sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise kolon uzunluğu arttıkça, sıvı hidrokarbon, asit fazı ve dönüşüm oranları azalmakta ve kok-atık yağ miktarı artmaktadır. Bununla birlikte, sabit sıcaklıkta kolon uzunluğu arttıkça sıvı hidrokarbon fazındaki alkanların, izomerik maddelerin miktarları önemli ölçüde azalmaktadır. Aynı kolon uzunluğunda sıcaklık arttıkça, sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki alken, aromatik ve izomerik hidrokarbonların miktarları artarken, alkanların miktarları

azalmaktadır. En yüksek dönüşüm ve sıvı hidrokarbon değeri 420°C’ de 180 mm uzunluğunda kolon kullanılması ile elde edilmiştir.

Tablo 3-38 % 1 Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklık ve fraksiyonlama kolonu uzunluğunun ürün bileşimi üzerindeki etkileri.

Ürün Cinsi	Ürün Bileşimi (% Ağırlık)					
	400°C			420°C		
	Kolon	Uzunluğu	(mm)	Kolon	Uzunluğu	(mm)
	180	360	540	180	360	540
Sıvı hidrokarbon fazı	23.04	21.10	16.10	24.21	23.54	20.74
Alken	7.57	6.94	5.71	8.83	9.31	8.82
Alkan	10.18	9.32	7.05	9.31	8.25	6.78
Aromatik	0.52	0.63	0.47	0.58	0.73	0.83
Diğer	4.77	4.21	2.87	5.79	5.25	4.31
C ₅ -C ₁₁ Hidrokarbon	18.62	19.98	15.99	18.15	19.47	19.33
Sulu faz	4.41	4.45	7.35	2.79	3.36	3.87
Asit fazı	14.57	7.86	1.78	18.76	11.87	8.14
Gaz	15.10	15.02	13.99	25.03	23.84	22.34
Kok-Atık yağ	42.88	51.57	60.78	29.21	37.39	44.91
Dönüşüm	57.12	48.43	39.22	70.79	62.61	55.09

400°C’ de % 1 Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda cam soğutucunun tepe sıcaklıkları 540 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında 29° -87°C, 360 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında 35°-129°C ve 180 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında da 50° -150°C aralığında değişmiştir. 420°C’ de gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise 540 mm uzunluğunda kolon kullanılması ile 25° -130°C, 360 mm’ lik kolon ile 30°-156°C ve 180 mm’ lik kolon ile de 80° -203°C sıcaklık aralıklarında değişmiştir. Görüldüğü gibi, kolon boyu kısaldıkça ve aynı kolon boyu için reaksiyon sıcaklığı arttıkça ürün olarak toplanılan gaz ve buharların sıcaklıkları da artmaktadır.

% 1 Octidyne varlığında 400° ve 420°C’ de farklı uzunlukta fraksiyonlama kolonları kullanılarak elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimleri Tablo 3-39 ve 3-40’ da sunulmuştur.

Tablo 3-39 % 1 Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşimine kolon uzunluğunun etkisi (Sıcaklık:400°C).

Bileşen	Bileşim (%Ağırlık)												
	Kolon Uzunluğu (mm)												
	180				360				540				
	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer	
C ₅	2.69	4.31	-	4.17	2.07	4.35	-	2.69	0.12	0.34	-	0.18	
C ₆	5.87	5.50	1.01	2.27	6.11	6.10	1.26	2.88	3.57	4.57	0.85	2.42	
C ₇	6.40	6.32	1.26	3.48	7.29	7.61	1.71	4.43	9.53	10.75	2.05	6.69	
C ₈	5.90	6.00	-	3.04	5.98	7.34	-	4.95	10.47	13.42	-	6.67	
C ₉	3.15	4.74	-	0.82	3.72	5.90	-	-	6.70	10.36	-	-	
C ₁₀	2.00	2.25	-	1.34	2.07	2.68	-	1.20	2.77	2.78	-	-	
C ₁₁	1.97	1.78	-	1.69	2.25	2.17	-	2.32	1.60	0.79	-	1.87	
C ₁₂	0.97	1.89	-	-	1.11	1.74	-	-	0.43	0.36	-	-	
C ₁₃	0.68	1.85	-	0.30	0.93	1.46	-	0.31	0.14	0.15	-	-	
C ₁₄	1.10	1.67	-	1.21	0.71	0.92	-	-	0.08	0.07	-	-	
C ₁₅	0.55	5.18	-	0.34	0.48	3.26	-	0.31	0.05	0.22	-	-	
C ₁₆	0.29	0.78	-	0.34	0.19	0.66	-	0.84	-	-	-	-	
C ₁₇	1.27	1.90	-	1.72	-	-	-	-	-	-	-	-	
Toplam	32.84	44.17	2.26	20.72	32.91	44.19	2.97	19.93	35.46	43.81	2.90	17.83	

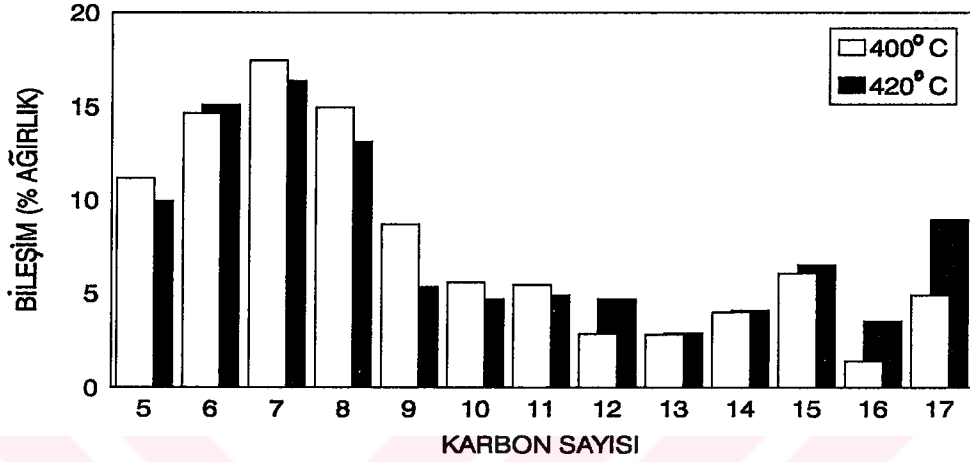
Tablo 3-40 % 1 Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşimine kolon uzunluğunun etkisi (Sıcaklık:420°C).

Bileşen	Bileşim (% Ağırlık)												
	Kolon Uzunluğu (mm)												
	180				360				540				
	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer	
C ₅	2.54	3.71		3.68	2.70	2.90	-	2.85	3.09	3.28	-	3.52	
C ₆	6.13	5.11	1.12	2.71	6.75	4.85	1.32	2.91	9.81	5.89	1.82	4.37	
C ₇	6.27	5.38	1.25	3.45	7.80	5.87	1.78	4.33	10.59	7.37	2.17	6.49	
C ₈	5.36	4.49	-	3.26	7.19	5.53	-	3.64	8.49	6.03	-	4.06	
C ₉	2.58	2.76	-	-	3.38	3.83	-	1.09	3.45	3.17	-	0.67	
C ₁₀	2.01	1.74	-	0.92	2.44	2.01	-	1.55	1.91	1.31	-	1.48	
C ₁₁	1.93	1.37	-	1.59	2.36	1.22	-	1.26	1.84	1.03	-	-	
C ₁₂	2.28	1.50	-	0.91	1.42	0.96	-	0.76	0.80	0.58	-	-	
C ₁₃	1.01	1.53	-	0.37	1.25	0.95	-	0.88	0.66	0.72	-	0.19	
C ₁₄	1.52	1.58	-	1.00	1.14	0.87	-	-	0.91	0.51	-	-	
C ₁₅	0.96	4.92	-	0.62	0.68	3.84	-	0.81	0.42	2.31	-	-	
C ₁₆	0.88	1.03	-	1.59	0.65	0.46	-	0.37	0.16	0.12	-	-	
C ₁₇	2.55	2.87	-	3.52	1.81	1.74	-	1.85	0.42	0.36	-	-	
Toplam	36.02	37.99	2.37	23.62	39.57	35.03	3.10	22.30	42.55	32.68	3.99	20.78	

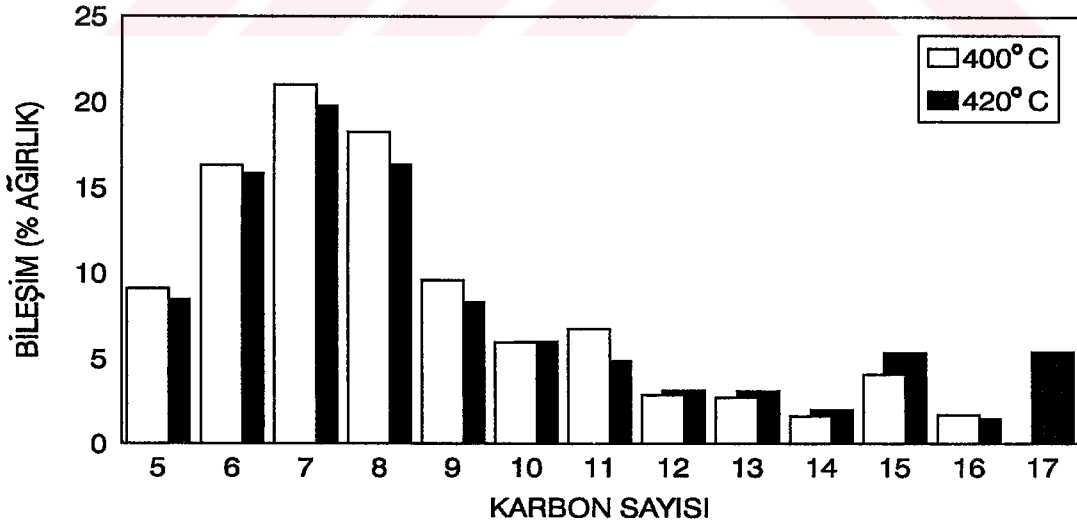
Tablo 3.39' dan görülebileceği gibi, 400°C' de gerçekleştirilen reaksiyonlarda 180 ve 360 mm uzunluğundaki kolonların kullanılması durumunda elde edilen sıvı hidrokarbon ürünün alkan ve alken içeriği değişmezken, 540 mm uzunluğunda kolon kullanılması ile elde edilen sıvı hidrokarbon ürünün alken içeriği artmış, diğer hidrokarbonlar azalmıştır. Ayrıca, 400°C' de gerçekleştirilen reaksiyonlarda fraksiyonlama kolonu uzunluğunun artması ile ürün içerisindeki küçük moleküllü hidrokarbonların (C₅-C₁₀) oranları artmakta, C₁₁-C₁₇ hidrokarbonlar azalmaktadır. Bu sonuç, daha önceki bölümlerdeki bulgularla uyum göstermektedir ve uzun kolonların kullanılması durumunda kolondan reaktöre geri dönen büyük moleküllü hidrokarbonlar koklaşma veya daha küçük moleküllü hidrokarbonlara parçalanma imkanı bulabilmektedir. 400°C' de, 540 mm uzunluğunda kolon kullanılması ile elde edilen sıvı hidrokarbon ürünün % 99.29' u C₅-C₁₂ aralığındaki hidrokarbonlardan oluşurken, 360 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında bu oran % 89.93 ve 180 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında da % 80.82 ye düşmektedir.

Tablo 3-40' dan görülebileceği gibi, 420°C' de gerçekleştirilen reaksiyonlarda, kullanılan fraksiyonlama kolonu uzunluğunun artması ile sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki alken ve aromatik hidrokarbonların oranları artarken, alkan ve diğer hidrokarbonların oranları azalmaktadır. Bu sıcaklıkta da kolon boyunun artması ile ürün içerisindeki C₅-C₁₂ hidrokarbonların oranları belirgin bir şekilde artmaktadır. Reaksiyonlarda 540 mm uzunluğunda kolon kullanılması ile elde edilen sıvı hidrokarbon ürünün % 93.22' lik kısmı C₅-C₁₂ aralığında iken, 360 mm uzunluğunda kolon kullanılması ile bu oran % 82.70' e ve 180 mm uzunluğunda kolon kullanılması durumunda da % 74.05' e düşmüştür. Bu değerlerden görülebileceği gibi, 400°C' de fraksiyonlama kolonu uzunluğunun artması ile sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki küçük moleküllü hidrokarbonların oranları 420°C' deki reaksiyonlarda elde edilen değerlerden daha yüksektir. 420°C' de dönüşümün daha yüksek ve soğutucunun tepe sıcaklıklarının da daha yüksek olduğu dikkate alınırsa, bu reaksiyon sıcaklığında 400°C' deki reaksiyonlara göre daha fazla oranda büyük moleküllü hidrokarbonun kolonu parçalanmadan terk ettiği söylenebilir. 400°C' de ise daha iyi bir fraksiyonlama sağlanabildiği için küçük komponentlerin ürün içerisindeki oranları artmıştır.

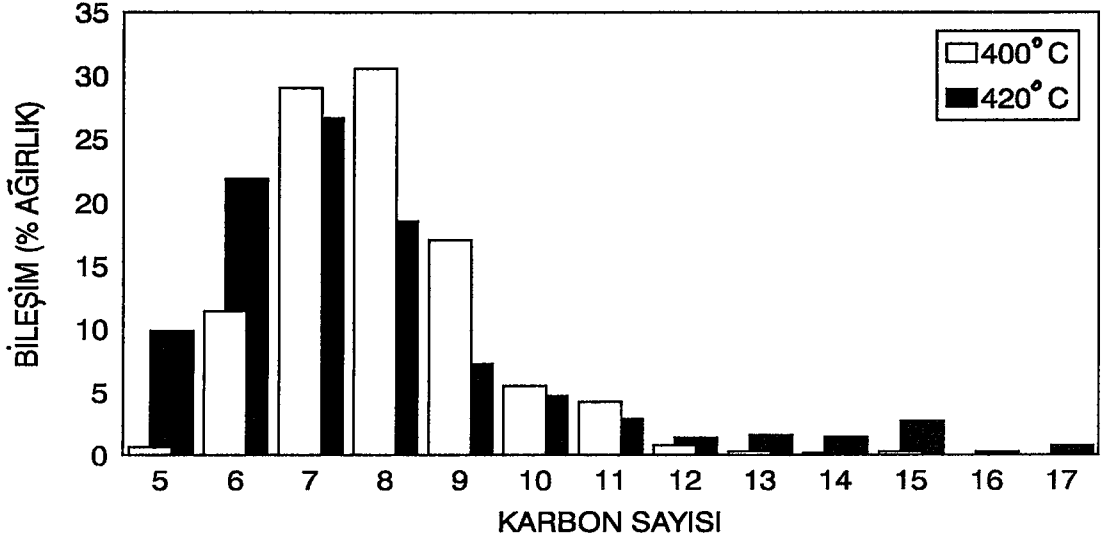
Şekil 3-25, 3-26 ve 3-27' de, % 1 Octidyne ve farklı uzunlukta fraksiyonlama kolonları kullanılması durumunda sıcaklığın ürün bileşimleri üzerindeki etkisi gösterilmiştir.



Şekil 3-25 % 1 Octidyne varlığında yürütülen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminin sıcaklıkla değişimi (Kolon uzunluğu: 180 mm).



Şekil 3-26 % 1 Octidyne varlığında yürütülen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminin sıcaklıkla değişimi (Kolon uzunluğu : 360 mm).



Şekil 3-27 % 1 Octidyne varlığında yürütülen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminin sıcaklıkla değişimi (Kolon uzunluğu : 540 mm).

Şekillerden görüldüğü gibi; 180 ve 360 mm uzunluğunda fraksiyonlama kolonları kullanıldığında reaksiyon sıcaklığı arttıkça, küçük moleküllü hidrokarbonların (C_5 - C_{11}) ürün içerisindeki oranları azalırken, büyük moleküllü hidrokarbonların (C_{12} - C_{17}) oranları artmaktadır. 540 mm uzunluğundaki kolonun kullanılması durumunda ise reaksiyon sıcaklığındaki artışla, C_5 ve C_6 hidrokarbonların oranları önemli ölçüde artarken, bunlara paralel olarak da büyük moleküllü hidrokarbonların oranları azalmıştır. 540 mm uzunluktaki kolonla yürütülen deneylerde 400°C’ de sıvı üründe en fazla bulunan hidrokarbonların karbon sayıları 7’ den 8’ e yükselmiştir. Ayrıca, incelenen kolon uzunlukları için reaksiyon sıcaklığı arttıkça, sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki alken, aromatik, ve diğer hidrokarbonların oranlarının arttığı, alkan oranının azaldığı da gözlenmiştir. Özellikle, 540 mm uzunluğunda kolon kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklık artışı ürün bileşimi üzerinde daha etkin bir rol oynamıştır.

% 1 Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşimleri Tablo 3-41’ de sunulmuştur. Tablodan görüldüğü gibi; 400° ve 420°C’ de fraksiyonlama kolon uzunluğu değiştikçe farklı bileşimlere sahip gaz ürünler elde edilmiştir. Özellikle; 540 mm uzunluğundaki fraksiyonlama kolonu ile çalışıldığında, her iki sıcaklıkta da diğer kolonlara göre, gaz ürün bileşiminde daha büyük farklılıklar gözlenmiştir. 400°C de, 540 mm uzunluğunda kolon kullanılması durumunda gaz

ürünün alken ve alkan oranları %19.84 ve % 43.98 iken, 420°C de alken oranı % 27.45' e artmakta, alkanlar bir miktar azalmaktadır.

Tablo 3-41 % 1 Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda gaz ürün bileşimine sıcaklık ve kolon uzunluğunun etkisi.

Bileşen	Relatif Bileşim (% Alan)					
	400°C			420°C		
	Kolon	Uzunluğu	(mm)	Kolon	Uzunluğu	(mm)
	180	360	540	180	360	540
H ₂	16.79	20.04	25.50	17.64	21.11	21.29
CO	7.67	7.42	3.51	7.04	5.74	5.86
CO ₂	9.27	7.03	7.17	8.33	5.55	3.76
Toplam	33.73	34.49	36.18	33.01	32.40	30.91
Organik						
CH ₄	12.69	11.26	11.14	12.88	12.34	12.71
C ₂ ⁼	9.56	8.22	6.08	8.58	9.69	13.29
C ₂	10.18	10.39	10.38	10.60	12.58	12.40
C ₃ ⁼	6.34	6.71	7.65	6.99	8.93	7.36
C ₃	10.90	10.02	8.00	13.72	4.24	4.41
C ₄ ⁼	3.88	4.13	4.16	3.31	3.80	3.88
C ₄	5.54	6.61	6.85	5.12	6.51	6.44
C ₅ ⁼	2.02	2.01	1.95	1.51	3.02	2.92
C ₅	3.47	4.59	5.59	2.26	4.18	4.04
C ₆ +C ₆ ⁼	1.69	1.57	2.02	2.02	2.31	1.64
Σ Alken	21.80	21.07	19.84	20.39	25.44	27.45
Σ Alkan	44.47	44.44	43.98	46.60	42.16	41.64

Octidyne varlığında da, her iki sıcaklıkta da kolon boyu arttıkça ortalama molekül ağırlıkları azalan asit fazları elde edilmiştir. 400°C' de gerçekleştirilen reaksiyonlarda, 180 mm uzunluğunda kolon kullanılması ile elde edilen asit fazın ortalama molekül ağırlığı 210.46 (C₆-C₁₈) iken, 360 mm uzunluğunda kolon kullanılması ile bu değer 154.15 (C₅-C₁₂) ve 540 mm uzunluğunda kolon kullanılması ile de 135.05' e (C₅-C₁₀) düşmüştür. 420°C' de elde edilen asit fazının ortalama molekül ağırlığı 180 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında 227.64 (C₆-C₁₈), 360 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında 168.37 (C₆-C₁₄) ve 540 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında da 157.13 (C₅-C₁₂) dür. Görüldüğü gibi, her üç kolon boyunda reaksiyon sıcaklığı arttıkça asit fazının ortalama molekül ağırlığı da artmaktadır.

% 5 Oranında Octidyne kullanılan reaksiyonlarda da sıcaklık ve fraksiyonlama kolonu uzunluğu ürün bileşimi üzerinde % 1 Octidyne kullanımında gözlenen etkileri göstermiştir. Tablo 3-42' de ürün bileşiminin sıcaklık ve kolon uzunluğuna bağlı olarak değişimi görülmektedir.

Tablo 3.42 % 5 Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklık ve fraksiyonlama kolonu uzunluğunun ürün bileşimine etkisi.

Ürün Cinsi	Ürün Bileşimi (% Ağırlık)			
	400°C		420°C	
	Kolon	Uzunluğu (mm)	Kolon	Uzunluğu (mm)
	360	540	360	540
Sıvı hidrokarbon fazı	20.54	18.56	30.76	21.81
Alken	6.64	6.34	12.04	9.13
Alkan	8.41	8.89	10.15	7.55
Aromatik	0.63	0.52	1.03	0.89
Diğer	4.85	2.81	7.54	4.23
C ₅ -C ₁₁ Hidrokarbon	18.13	18.00	26.72	20.18
Sulu faz	4.96	5.74	4.12	4.54
Asit fazı	8.74	2.79	11.69	8.57
Gaz	16.14	14.44	23.20	22.85
Kok-Atık yağ	49.62	58.47	30.23	42.23
Dönüşüm	50.38	41.53	69.77	57.77

İki farklı fraksiyonlama kolonu ile (360 ve 540 mm) 400° ve 420°C' de yürütülen bu deneylerde, her iki kolon boyunda da reaksiyon sıcaklığı arttıkça sıvı hidrokarbon fazı, asit fazı, gaz ürün miktarları ve dönüşüm oranları artarken, kok-atık yağ ve sulu faz miktarları azalmaktadır. 400° ve 420°C sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise kolon boyu arttıkça, sıvı hidrokarbon fazı, asit fazı ve gaz ürün miktarları ile dönüşüm oranları azalırken, sulu faz ve kok-atık yağ miktarları artmaktadır. Görüldüğü gibi, 420°C' de kullanılan fraksiyonlama kolonu uzunluğunun değişmesi ürün bileşimini daha çok etkilemektedir. Diğer taraftan, 400°C' de kolon uzunluğunun artması ile izomerik hidrokarbonların miktarları azalırken, diğer hidrokarbonların miktarları değişmemekte, 420°C' de ise alken, alkan, izomerik ve C₅-C₁₁ karbonlu hidrokarbonların miktarları azalmaktadır. Ayrıca, sabit kolon uzunluğunda sıcaklığın artması ile alken, izomerik ve C₅-C₁₁ hidrokarbonların miktarları artmıştır.

% 5 Octidyne varlığında, 400°C’de yürütülen reaksiyonlarda cam soğutucunun tepe sıcaklıkları; 360 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında 25°-120°C, 540 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında ise 27°-90°C aralığında değişmektedir. 420°C’ de ve 360 mm uzunluğunda fraksiyonlama kolonu kullanıldığında bu sıcaklık 27° - 149°C, 540 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında ise 40°-166°C aralığında değişmiştir. Octidyne miktarının artışı ile her iki sıcaklık ve kolon uzunluğunda da dönüşüm ve sıvı miktarları artmıştır. En yüksek dönüşüme 420°C de ve 360 mm uzunluğundaki kolon kullanıldığında ulaşılmıştır. % 5 Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimleri, her iki sıcaklık için ayrı ayrı Tablo 3-43 ve 3-44’ te sunulmuştur.

Tablo 3-43’ten görüldüğü gibi, % 5 Octidyne varlığında 400°C’ de gerçekleştirilen reaksiyonlarda fraksiyonlama kolonu uzunluğu arttıkça sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki alken ve alkanların oranları artarken, aromatik ve diğer hidrokarbonların oranları azalmaktadır. Ayrıca, 400°C’de gerçekleştirilen reaksiyonlarda kolon uzunluğunun artması ile sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki küçük moleküllü hidrokarbonların (C₅-C₁₁) oranları artmaktadır. Reaksiyonlarda 360 mm uzunluğunda kolon kullanılması ile elde edilen sıvı hidrokarbon ürünün % 88.25’ lik bölümü C₅-C₁₁ aralığında hidrokarbonlardan oluşurken, 540 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında bu değer % 97.00’ ye ulaşmaktadır. Tablo 3-44’ te ise, % 5 Octidyne varlığında 420°C’ de gerçekleştirilen reaksiyonlarda fraksiyonlama kolonu uzunluğu arttıkça sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki alken, alkan ve aromatik hidrokarbonların oranlarının arttığı, diğer hidrokarbonların oranlarının ise azaldığı görülmektedir. 420°C’ de de kolon uzunluğunun artması ile beklendiği gibi sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki küçük moleküllü hidrokarbonların (C₅-C₁₁) oranları artmıştır. 420°C de 360 mm uzunluğunda kolon kullanılması ile elde edilen sıvı hidrokarbon ürünün % 86.86’ sı C₅-C₁₁ hidrokarbonlardan oluşurken, 540 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında bu değer % 92.51 dir. Görüldüğü gibi; 400°C’ de, her iki kolon için elde edilen sıvı hidrokarbon ürünlerin içerdiği küçük moleküllü hidrokarbonların oranı 420°C’ de elde edilen değerlerden daha yüksektir. Bu durum, muhtemelen 400°C’ de gerçekleştirilen reaksiyonlarda çok daha iyi bir fraksiyonlama yapıldığını göstermektedir.

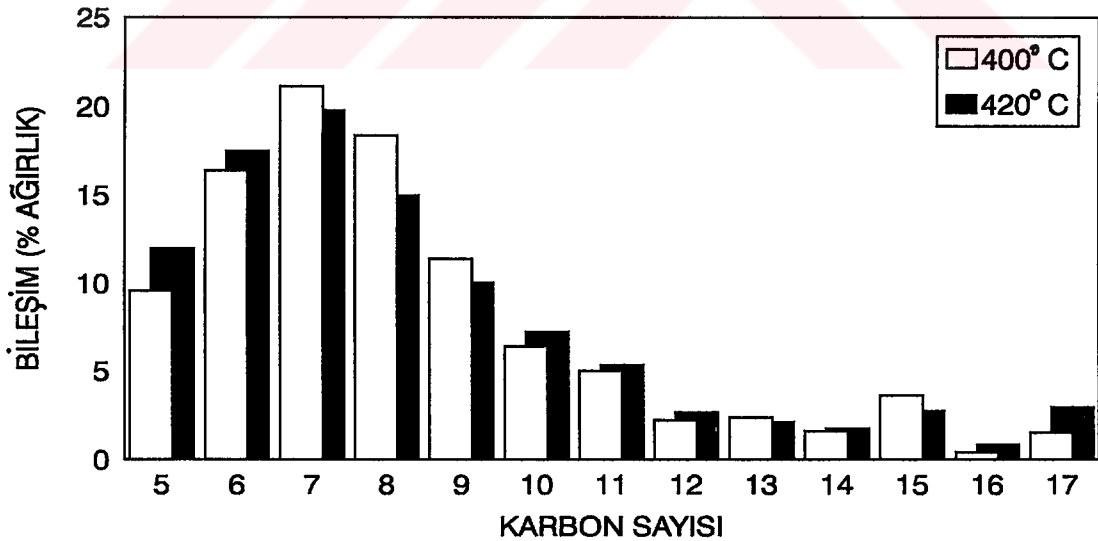
Tablo 3-43 % 5 Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşimine kolon uzunluğunun etkisi (Sıcaklık : 400°C).

Bileşen	Bileşim (% Ağırlık)									
	Kolon					Uzunluğu (mm)				
	360					540				
	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer	Alken	Alkan
C ₅	2.20	3.64	-	3.72	2.17	4.37	-	2.87	-	-
C ₆	6.05	5.87	1.30	3.19	6.32	7.82	0.80	2.93	-	-
C ₇	7.13	7.26	1.77	4.97	8.02	9.53	2.02	3.18	-	-
C ₈	6.05	6.97	-	5.34	7.35	9.97	-	3.86	-	-
C ₉	3.59	5.62	-	2.20	4.45	9.19	-	-	-	-
C ₁₀	2.02	2.48	-	1.88	2.54	3.61	-	-	-	-
C ₁₁	1.96	1.58	-	1.46	2.02	1.68	-	2.30	-	-
C ₁₂	0.80	1.42	-	-	0.72	0.76	-	-	-	-
C ₁₃	0.72	1.24	-	0.42	0.33	0.39	-	-	-	-
C ₁₄	0.73	0.86	-	-	0.16	0.20	-	-	-	-
C ₁₅	0.48	3.14	-	-	0.06	0.38	-	-	-	-
C ₁₆	0.17	0.23	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₁₇	0.45	0.64	-	0.45	-	-	-	-	-	-
Toplam	32.35	40.95	3.07	23.63	34.14	47.90	2.82	15.14	-	-

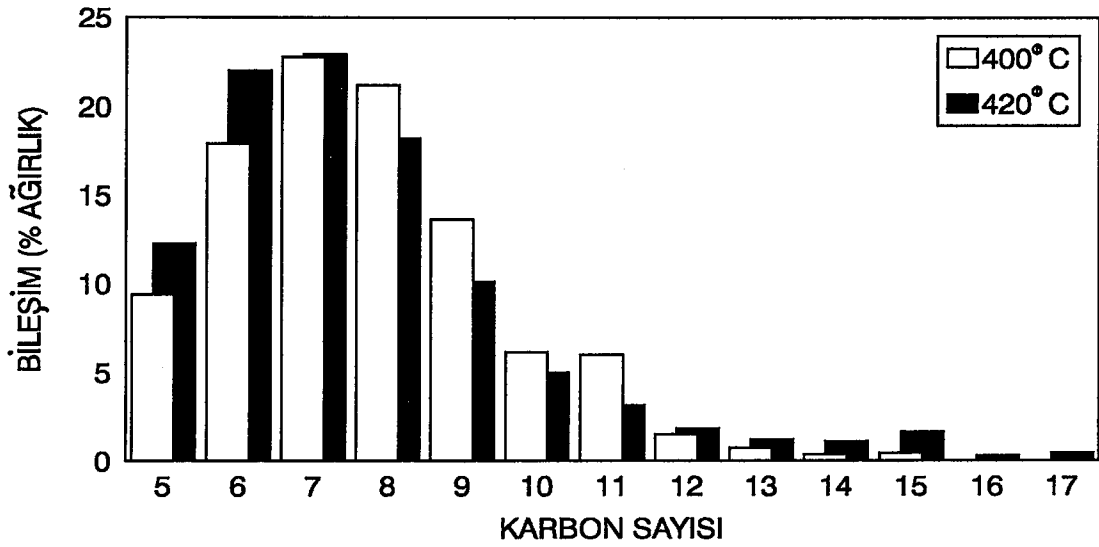
Tablo 3-44 % 5 Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşimine kolon uzunluğunun etkisi
(Sıcaklık : 420°C).

Bileşen	Bileşim (% Ağırlık)									
	Kolon					Uzunluğu (mm)				
	360					540				
	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer		Alken	Alkan	Aromatik	Diğer	
C ₅	3.10	3.55	-	5.32		3.54	3.98	-	4.72	
C ₆	7.33	4.97	1.54	3.66		9.55	6.13	1.86	4.45	
C ₇	7.53	5.81	1.82	4.63		8.90	7.19	2.23	4.57	
C ₈	6.07	5.21	-	3.69		7.90	6.44	-	3.85	
C ₉	3.95	3.72	-	2.37		4.49	4.82	-	0.77	
C ₁₀	3.07	2.24	-	1.94		2.56	1.91	-	0.59	
C ₁₁	2.75	1.48	-	1.11		2.16	0.99	-	-	
C ₁₂	1.06	1.06	-	0.56		0.85	0.45	-	0.55	
C ₁₃	1.06	0.90	-	0.18		0.56	0.64	-	-	
C ₁₄	1.07	0.70	-	-		0.68	0.41	-	-	
C ₁₅	0.69	2.06	-	-		0.28	1.35	-	-	
C ₁₆	0.51	0.34	-	-		0.18	0.11	-	-	
C ₁₇	0.96	0.95	-	1.04		0.22	0.22	-	-	
Toplam	39.15	32.99	3.36	24.50		41.87	34.64	4.09	19.40	

% 5 Octidyne varlığında, farklı uzunlukta fraksiyonlama kolonları kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklığın sıvı hidrokarbon ürün bileşimi üzerindeki etkisi Şekil 3-28 ve 3-29' da karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı arttıkça 360 mm uzunluğunda fraksiyonlama kolonu kullanılması ile elde edilen sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki küçük moleküllü hidrokarbonların (C_5-C_7) oranları çok değişmezken, 540 mm uzunluğunda kolon kullanılması ile bu hidrokarbonların oranları oldukça artmıştır. Bununla birlikte; 360 mm uzunluğunda fraksiyonlama kolonu kullanıldığında reaksiyon sıcaklığı arttıkça sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki alkenlerin oranları artarken, alkanların oranları azalmakta, aromatik ve diğer hidrokarbonların oranları ise değişmemektedir. 540 mm uzunluğunda kolon kullanılması durumunda ise reaksiyon sıcaklığı arttıkça sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki alkanların oranları azalırken alken, aromatik ve diğer hidrokarbonların oranları artmaktadır. Görüldüğü gibi, reaksiyon sıcaklığı ve kolon uzunluğu arttıkça ürün içerisindeki aromatik hidrokarbonların ve diğer hidrokarbonlar olarak tanımladığımız alken ve alkan izomerleri ile naftenik hidrokarbonların oranları artmaktadır.



Şekil 3-28 % 5 Octidyne varlığında yürütülen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminin sıcaklıkla değişimi (Kolon uzunluğu: 360 mm).



Şekil 3-29 % 5 Octidyne varlığında yürütülen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminin sıcaklıkla değişimi (Kolon uzunluğu: 540 mm).

% 5 Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşimleri Tablo 3-45'te sunulmuştur.

Tablo 3-45 % 5 Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda gaz ürün bileşimine sıcaklık ve kolon uzunluğunun etkisi.

Bileşen	Relatif Bileşim (% Alan)			
	400°C		420°C	
	Kolon	Uzunluğu (mm)	Kolon	Uzunluğu (mm)
	360	540	360	540
H ₂	19.87	25.34	20.88	17.13
CO	6.88	2.02	6.30	6.92
CO ₂	6.09	7.87	4.65	3.95
Toplam	32.84	35.23	31.83	28.00
Organik				
CH ₄	9.95	11.56	13.13	16.48
C ₂ ⁼	9.67	6.02	11.70	12.02
C ₂	10.29	10.38	13.69	14.97
C ₃ ⁼	12.06	7.21	11.04	6.64
C ₃	5.57	8.39	2.68	6.54
C ₄ ⁼	3.91	4.18	3.60	3.47
C ₄	6.68	7.22	5.49	5.17
C ₅ ⁼	2.58	1.92	2.23	1.90
C ₅	4.68	6.08	2.93	2.79
C ₆ +C ₆ ⁼	1.77	1.81	1.68	2.02
Σ Alken	28.22	19.33	28.57	24.03
Σ Alkan	38.94	45.44	39.60	47.97

Tablodan görüldüğü gibi, 400° ve 420°C’ de gerçekleştirilen reaksiyonlarda kolon uzunluğunun artması ile gaz ürün içindeki alkenlerin oranları azalırken, alkanların oranları artmaktadır. Diğer taraftan, 360 mm uzunluğunda fraksiyonlama kolonu kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklık arttıkça organik maddelerin (özellikle alkanlar) oranları artmaktadır. 540 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında ise sıcaklık artışı ile gaz ürün içerisindeki H₂ ve CO₂ oranları azalırken, alken ve alkanlar artmaktadır.

% 5 Octidyne varlığında da C₅-C₁₄ asitlerini içeren asit fazları oluşmuştur. 400°C’ de gerçekleştirilen reaksiyonlarda 360 mm uzunluğunda kolon kullanılması ile elde edilen asit fazının ortalama molekül ağırlığı 159.38 (C₆-C₁₂ asitleri), 540 mm uzunluğunda fraksiyonlama kolonu kullanılması durumunda ise 135.77 (C₄-C₁₁ asitleri) dir. 420°C’ de ise, bu değer 360 mm uzunluğunda fraksiyonlama kolonu için 158.42 (C₅-C₁₄ asitleri) ve 540 mm uzunluğundaki kolon için de 151.28 (C₅-C₁₂ asitleri) olarak bulunmuştur.

% 10 Octidyne ile gerçekleştirilen reaksiyonlar; 400° ve 420°C’ sıcaklıklarda, 180 ve 540 mm uzunluğunda fraksiyonlama kolonları kullanılarak yürütülmüştür. Bu reaksiyonlarda elde edilen tüm ürün bileşimleri Tablo 3-46’ da sunulmuştur.

Tablo 3-46 % 10 Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklığın ve kolon uzunluğunun ürün bileşimi üzerindeki etkisi.

Ürün Cinsi	Ürün Bileşimi (% Ağırlık)			
	400°C		420°C	
	Kolon	Uzunluğu (mm)	Kolon	Uzunluğu (mm)
	180	540	180	540
Sıvı hidrokarbon fazı	26.05	23.76	29.40	30.12
Alken	9.10	7.93	10.23	12.58
Alkan	10.77	11.85	12.66	12.21
Aromatik	0.79	0.76	0.79	1.01
Diğer	5.39	3.23	5.71	4.33
C ₃ -C ₁₁ Hidrokarbon	20.41	21.49	20.71	24.98
Sulu faz	5.68	6.06	3.72	4.86
Asit fazı	12.00	4.60	22.57	10.46
Gaz	19.12	13.02	20.45	18.53
Kok-Atık yağ	37.15	52.56	23.86	36.03
Dönüşüm	62.85	47.44	76.14	63.97

Tablodan da görüldüğü gibi; reaksiyon sıcaklığı arttıkça, % 1 ve 5 Octidyne ile yürütülen deneylerde olduğu gibi sıvı hidrokarbon ve asit fazı miktarları, gaz ürün miktarı ve dönüşüm oranları artmakta, sulu faz miktarı ve kok-atık yağ miktarı azalmaktadır. Her iki sıcaklıkta da kolon uzunluğu arttıkça sıvı hidrokarbon fazı, asit fazı ve gaz ürün miktarları ve dönüşüm oranları azalırken, kok-atık yağ ve sulu faz miktarı artmaktadır. Ayrıca, 400°C’ de kolon uzunluğu arttıkça sıvı ürün içindeki alken ve izomerik hidrokarbonların miktarları azalırken, alkan, aromatik ve C₅-C₁₁ hidrokarbonların miktarları pratik olarak değişmemektedir. 420°C’ de ise kolon uzunluğu arttıkça sıvı hidrokarbon ürün içindeki alken, aromatik ve C₅-C₁₁ hidrokarbonların miktarları artarken, izomerik hidrokarbonların miktarları azalmaktadır.

% 10 Octidyne varlığında 400°C’ de gerçekleştirilen reaksiyonlarda cam soğutucunun tepe sıcaklıkları 180 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında 43° -99°C, 540 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında da 27°-92°C aralığında değişirken, 420°C de gerçekleştirilen reaksiyonlarda bu sıcaklıklar 180 mm uzunluğunda kolon için 38° - 145°C ve 540 mm uzunluğunda kolon için de 30° -163°C aralığında değişmiştir. Görüldüğü gibi, reaksiyon sıcaklığı arttıkça ve kolon uzunluğu azaldıkça ürün olarak toplanılan gaz ve buharların sıcaklıkları artmaktadır. Bu sıcaklıklar, aynı kolon uzunluğunda % 5 Octidyne ile gözlenen sıcaklıklara pratik olarak eşit ve % 1 Octidyne varlığında gözlenen sıcaklıklardan da daha yüksektir.

% 10 Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimleri Tablo 3-47 ve 3-48’ de sunulmuştur. Tablolardan da görülebileceği gibi, reaksiyon sıcaklığı arttıkça 180 mm uzunluğunda kolon kullanılması ile elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimi pratik olarak değişmezken, 540 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında ürün içerisindeki alkenlerin oranları artarken, alkanların oranları azalmakta, aromatik ve diğer hidrokarbonların oranları pek fazla değişmemektedir. 400°C de gerçekleştirilen reaksiyonlarda 180 mm uzunluğunda kolon kullanılması ile elde edilen sıvı hidrokarbon ürünün % 78.36’lık, 540 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında ise % 90.46’ lık bölümü C₅-C₁₁ karbon aralığında iken, 420°C’ de gerçekleştirilen reaksiyonlarda 180 mm’ lik kolon

Tablo 3-47 % 10 Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşimine sıcaklığın ve kolon uzunluğunun etkisi (Sıcaklık: 400°C).

Bileşen	Bileşim (% Ağırlık)									
	Kolon					Uzunluğu (mm)				
	180					540				
	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer		
C ₅	3.13	4.43	-	5.58	1.17	2.57	-	1.53		
C ₆	6.93	5.76	1.38	3.16	4.78	6.33	0.89	3.34		
C ₇	7.25	6.70	1.64	4.46	6.93	8.92	2.30	2.63		
C ₈	5.75	5.75	-	3.11	6.94	9.80	-	3.74		
C ₉	3.60	4.21	-	0.71	4.06	8.84	-	-		
C ₁₀	2.23	2.14	-	0.45	3.18	4.74	-	-		
C ₁₁	2.01	1.87	-	1.19	2.89	2.54	-	2.36		
C ₁₂	1.02	1.82	-	-	1.64	2.07	-	-		
C ₁₃	0.66	1.59	-	0.18	1.02	1.50	-	-		
C ₁₄	0.69	1.36	-	-	0.46	0.84	-	-		
C ₁₅	0.35	3.49	-	0.69	0.30	1.71	-	-		
C ₁₆	0.20	0.62	-	-	-	-	-	-		
C ₁₇	1.12	1.61	-	1.19	-	-	-	-		
Toplam	34.93	41.35	3.02	20.70	33.37	49.86	3.19	13.58		

Tablo 3-48 % 10 Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşimine sıcaklığın ve kolon uzunluğunun etkisi (Sıcaklık: 420°C).

Bileşen	Bileşim (% Ağırlık)									
	Kolon					Uzunluğu (mm)				
	180					540				
	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer		
C ₅	2.39	3.99	-	4.86	2.01	2.81	-	3.17		
C ₆	5.67	5.09	1.20	2.08	6.93	5.43	1.45	3.19		
C ₇	6.16	6.01	1.49	2.89	7.95	7.00	1.91	4.32		
C ₈	5.88	5.36	-	3.14	6.72	6.29	-	3.68		
C ₉	2.93	3.49	-	-	4.73	4.39	-	-		
C ₁₀	1.96	2.09	-	-	3.42	3.03	-	-		
C ₁₁	1.88	1.90	-	-	3.01	1.48	-	-		
C ₁₂	1.16	2.06	-	-	2.46	2.06	-	-		
C ₁₃	0.93	1.75	-	-	1.24	1.47	-	-		
C ₁₄	1.07	1.57	-	-	1.30	1.17	-	-		
C ₁₅	0.76	5.04	-	-	0.84	3.73	-	-		
C ₁₆	0.74	0.91	-	0.49	0.42	0.47	-	-		
C ₁₇	3.28	3.80	-	5.98	0.72	1.20	-	-		
Toplam	34.80	43.07	2.69	19.44	41.75	40.53	3.36	14.36		

kullanılması ile elde edilen sıvı hidrokarbon ürünün % 70.46'lık, 540 mm' lik kolon için de % 82.92' lik bölümü bu aralığa girmektedir.

% 10 katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürünün bileşimi Tablo 3-49' da sunulmuştur. Tablodan da görüldüğü gibi, her iki kolon boyunda da reaksiyon sıcaklığı arttıkça gaz ürün içerisindeki CO oranı artmakta, H_2 ve CO_2 oranları azalmakta, C_1 ve C_2 hidrokarbonların oranları da artmaktadır. Diğer taraftan, sıcaklık artışı ile özellikle alkanların oranları artmaktadır. Her iki sıcaklıkta da kolon uzunluğu arttıkça gaz ürün içerisindeki alkenlerin oranları azalırken, alkanların oranları artmaktadır.

Tablo 3-49 % 10 Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda gaz ürün bileşimine sıcaklık ve kolon uzunluğunun etkisi.

Bileşen	Relatif Bileşim (% Alan)			
	400°C		420°C	
	Kolon	Uzunluğu (mm)	Kolon	Uzunluğu (mm)
	180	540	180	540
H_2	23.77	24.16	16.87	18.60
CO	6.55	1.70	7.48	3.70
CO_2	7.56	6.71	7.05	3.28
Toplam	37.87	32.57	31.40	25.58
Organik				
CH_4	12.10	14.41	16.61	19.40
$C_2^=$	9.00	6.17	8.36	10.22
C_2	11.12	11.79	12.59	15.67
$C_3^=$	7.65	6.82	7.65	6.78
C_3	8.24	9.16	9.37	6.66
$C_4^=$	2.96	3.70	2.63	3.42
C_4	5.52	6.89	5.35	5.56
$C_5^=$	1.89	1.70	1.60	1.57
C_5	2.18	5.69	3.21	3.01
$C_6+C_6^=$	0.98	1.10	1.23	2.13
Σ Alken	21.49	18.39	20.24	21.99
Σ Alkan	40.63	49.04	48.36	52.43

Ayrıca, % 10 Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda farklı özellikte yağ asitlerinden oluşan bir asit fazı da üretilmiştir. 400°C' de gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen asit fazının ortalama molekül ağırlığı 180

mm uzunluğunda kolon için 203.58 (C_5-C_{18} asitleri), 540 mm uzunluğundaki kolon için 141.94 (C_4-C_{11} asitleri), 420°C de ise 180 mm'lik kolon için 219.54(C_5-C_{18} asitleri) ve 540 mm'lik kolon için de 156.46 (C_7-C_{11} asitleri) dır. Reaksiyon sıcaklığı arttıkça ve kolon boyu kısaldıkça asit fazının ortalama molekül ağırlığı artmıştır.

% 20 Octidyne ile gerçekleştirilen reaksiyonlar 420°C' de ve sadece 180 mm uzunluğunda kolon kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlarda elde edilen ürün bileşimleri Tablo 3-50' de, sıvı hidrokarbon fazı bileşimi Tablo 3-51' de ve gaz ürün bileşimi Tablo 3-52'de sunulmuştur.

Tablo 3-50 % 20 Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen ürün bileşimi. (Sıcaklık: 420°C, kolon uzunluğu: 180 mm)

Ürün Cinsi	Ürün Bileşimi (% Ağırlık)
Sıvı hidrokarbon fazı	37.92
Alken	13.06
Alkan	17.03
Aromatik	1.23
Diğer	6.60
C_5-C_{11} Hidrokarbon	25.88
Sulu faz	5.03
Asit fazı	23.80
Gaz	20.25
Kok-Atık yağ	13.00
Dönüşüm	87.00

Tablolardan görüldüğü gibi, % 20 Octidyne varlığında ve 180 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında yağın büyük bölümü alken ve alkanlarca zengin bir sıvı hidrokarbon ürüne dönüşmektedir. Bu şartlarda elde edilen gaz ürün ise büyük oranda alkanları ve H_2 içermektedir.

% 20 Octidyne varlığında, 420°C'de gerçekleştirilen reaksiyonlarda cam soğutucunun tepe sıcaklıkları 55°-231°C aralığında değişmiştir. Bu koşullarda elde edilen asit fazının ortalama molekül ağırlığıda 234.61 (C_5-C_{18} asitleri) dir.

Tablo 3-51 % 20 Octidyne varlığında elde edilen sıvı hidokarbon fazı bileşimi.
(Sıcaklık: 420°C, kolon uzunluğu: 180 mm)

Bileşen	Bileşim (% Ağırlık)			
	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer
C ₅	2.26	3.94	-	5.71
C ₆	5.16	4.89	1.36	2.75
C ₇	5.37	5.58	1.89	2.89
C ₈	5.31	4.89	-	2.31
C ₉	2.97	2.47	-	-
C ₁₀	2.19	2.18	-	-
C ₁₁	2.53	1.58	-	-
C ₁₂	2.10	2.87	-	-
C ₁₃	1.42	2.73	-	0.76
C ₁₄	1.48	3.18	-	-
C ₁₅	1.26	5.76	-	0.53
C ₁₆	0.76	1.58	-	-
C ₁₇	1.64	3.25	-	2.44
Toplam	34.45	44.90	3.25	17.40

Tablo 3-52 % 20 Octidyne varlığında elde edilen gaz ürün bileşimi.
(Sıcaklık: 420°C, kolon uzunluğu: 180 mm)

Bileşim	Relatif Bileşim (% Alan)
H ₂	17.37
CO	3.27
CO ₂	6.15
Toplam	26.79
Organik	
CH ₄	22.18
C ₂ ⁼	10.12
C ₂	16.57
C ₃ ⁼	3.96
C ₃	7.51
C ₄ ⁼	2.92
C ₄	5.35
C ₅ ⁼	1.18
C ₅	2.36
C ₆ +C ₆ ⁼	1.06
Σ Alken	18.17
Σ Alkan	55.03

180 mm uzunluğunda kolon kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör oranının artması her iki sıcaklıkta da sıvı ürün miktarının ve bu ürünün içerdiği C₅-C₁₁ karbonlu alken, alkan oranlarının ve dönüşüm oranlarının artmasına neden olmuştur. 360 mm uzunluğunda kolon kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör oranının % 1 den % 5' e artması 400°C' de sıvı ve gaz ürün dağılımı ve dönüşüm üzerinde çok büyük bir etki göstermemekle birlikte, 420°C' de sıvı hidrokarbon ve dönüşüm miktarlarında artışa neden olmaktadır. Ayrıca, sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki küçük moleküllü hidrokarbonların (C₅-C₈) oranlarının da artmasına neden olmaktadır. 540 mm uzunluğunda kolon kullanılması durumunda ise her iki sıcaklıkta da katalizör oranının artışı, dönüşümü ve sıvı ürün miktarını artırmıştır. 400°C' de gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör oranının artması sıvı hidrokarbon içerisinde alkanların oranlarının artmasına, alkenlerin ve diğer hidrokarbonların oranlarının azalmasına neden olmuştur. Diğer taraftan, bu koşullar altında çalışılması ile gaz ürün bileşiminde de katalizör miktarı arttıkça alkanların oranlarının arttığı görülmüştür. 420°C' de gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise katalizör miktarının artması özellikle sıvı hidrokarbon fazı miktarının ve dönüşüm oranlarının artmasına neden olmuştur. Ayrıca, sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki alkanların oranları artarken, alkenlerin oranları değişmemekte, aromatik ve diğer hidrokarbonların oranları da azalmaktadır. Diğer taraftan, bu koşullarda katalizör oranı arttıkça, sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki küçük moleküllü hidrokarbonların (C₅-C₈) oranları azalırken, büyük moleküllü hidrokarbonların (C₁₀-C₁₇) oranları artmaktadır. Bu reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşimleri incelendiğinde, özellikle % 10 Octidyne varlığında 420°C de alkenlerin oranının düştüğü ve alkanların oranının ise arttığı gözlenmiştir.

Görüldüğü gibi, özellikle ısı parçalanma etkisinin az olduğu 180 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında her iki reaksiyon sıcaklığında kullanılan katalizör miktarının artması ürün bileşimleri ve dönüşüm değerlerini önemli ölçüde etkilemektedir.

3.3.4. HZSM-5 Varlığında Gerçekleştirilen Reaksiyonlar

HZSM-5 seçici zeolit katalizörünün, kullanılmış kızartma yağının fraksiyonlamalı piroliz reaksiyonundaki katalitik etkisinin belirlenmesi amacıyla 400° ve 420°C’ de gerçekleştirilen çalışmalarda; % 1 oranında katalizör kullanılan reaksiyonlar üç ayrı uzunlukta fraksiyonlama kolonu kullanılarak yürütülmüştür.

% 1 Oranında HZSM-5 katalizörü kullanılan reaksiyonlardaki ürün bileşiminin sıcaklık ve kolon uzunluğuna bağlı olarak değişimi Tablo 3-53’te sunulmuştur.

Tablo 3-53 % 1 HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklık ve fraksiyonlama kolonu uzunluğunun ürün bileşimi üzerindeki etkisi.

Ürün Cinsi	Ürün Bileşimi (% Ağırlık)					
	400°C			420°C		
	Kolon	Uzunluğu	(mm)	Kolon	Uzunluğu	(mm)
	180	360	540	180	360	540
Sıvı hidrokarbon fazı	23.18	19.66	16.20	26.40	25.42	21.32
Alken	7.22	6.66	5.65	8.52	8.95	7.94
Alkan	10.09	8.13	6.50	11.06	10.03	8.23
Aromatik	0.54	0.53	0.48	0.56	0.79	0.68
Diğer	5.34	4.34	3.57	6.25	5.66	4.48
C ₃ -C ₁₁ Hidrokarbon	16.77	17.96	15.93	16.59	17.93	19.45
Sulu faz	3.88	4.48	9.28	2.47	3.35	3.74
Asit fazı	16.50	7.25	1.21	24.03	12.78	7.08
Gaz	16.30	16.14	9.66	26.21	25.50	24.20
Kok-Atık yağ	40.14	52.47	63.65	20.89	32.95	43.66
Dönüşüm	59.86	47.53	36.35	79.11	67.05	56.34

Tablodan da görülebileceği gibi, % 1 oranında HZSM-5 kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklık arttıkça sıvı hidrokarbon ve asit faz miktarları, gaz ürün miktarı ve dönüşüm oranları artarken, sulu faz ve kok-atık yağ miktarları azalmaktadır. Sabit sıcaklıkta yürütülen reaksiyonlarda ise kolon uzunluğu arttıkça, sıvı hidrokarbon ve asit fazı miktarları, gaz ürün miktarı ve dönüşüm oranları azalırken, sulu faz ile kok-atık yağ miktarları artmaktadır. Diğer taraftan, her iki sıcaklıkta da kolon uzunluğu arttıkça sıvı hidrokarbon ürün içindeki alkanların ve

izomerik hidrokarbonların miktarları azalmaktadır. Ayrıca, Aynı kolon uzunluğunda sıcaklık arttıkça sıvı ürün içerisindeki alken, alkan ve izomerik hidrokarbonların miktarları artmaktadır. En yüksek dönüşüm ve sıvı hidrokarbon ürün miktarı 420°C’ de ve 180 mm uzunluğunda fraksiyonlama kolonu kullanılması ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilmiştir.

400°C’ de, % 1 HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda cam soğutucunun tepe sıcaklıkları 540 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında 17° -86°C, 360 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında 89° -125°C ve 180 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında da 70°-165°C aralığında değişmiştir. 420°C sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise bu sıcaklıklar 540 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında 25° -126°C, 360 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında 33°-136°C ve 180 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında da 28°-197°C aralığında değişmiştir. Görüldüğü gibi, kolon boyu kısaldıkça ve aynı kolon boyunda reaksiyon sıcaklığı arttıkça ürün olarak toplanılan gazların sıcaklıkları yükselmektedir. % 1 HZSM-5 ile yürütülen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimleri Tablo 3-54 ve 3-55’te sunulmuştur.

Tablo 3-54 ve 3-55’ ten görüldüğü gibi, 400° ve 420°C’ de gerçekleştirilen reaksiyonlarda fraksiyonlama kolonu uzunluğunun artması ile sıvı hidrokarbon ürün bileşimlerinde benzer bir değişim gözlenmiştir. Kolon uzunluğundaki artış ayrıca sıvı ürünlerdeki C₅-C₁₁ hidrokarbonların oranında artışa sebep olmuştur. 400°C’ de gerçekleştirilen reaksiyonlarda 180 mm uzunluğunda fraksiyonlama kolonu kullanıldığında, sıvı hidrokarbon ürünün % 72.24’ü C₅-C₁₁ aralığındaki hidrokarbonlardan oluşurken, 360 mm uzunluğunda kolon kullanılması ile bu değer % 91.36’ ya ve 540 mm uzunluğunda kolon kullanılması ile de % 98.34’ e yükselmiştir. 420°C’ de ise bu değerler; 180 mm uzunluğundaki fraksiyonlama kolonu kullanıldığında % 62.83, 360 mm uzunluğundaki kolon kullanıldığında % 70.53 ve 540 mm uzunluğundaki kolon için % 91.23 olarak belirlenmiştir. 400°C de kolon uzunluğunun artması ile sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki küçük moleküllü hidrokarbonların oranının artışı, 420°C’ de gözlenen artıştan çok daha yüksektir. 420°C’ de ürün olarak toplanılan gazların kolondan çıkış sıcaklıklarının da yüksek

Tablo 3-54 % 1 HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda kolon uzunluğunun sıvı hidrokarbon ürün bileşimine etkisi (Sıcaklık:400°C).

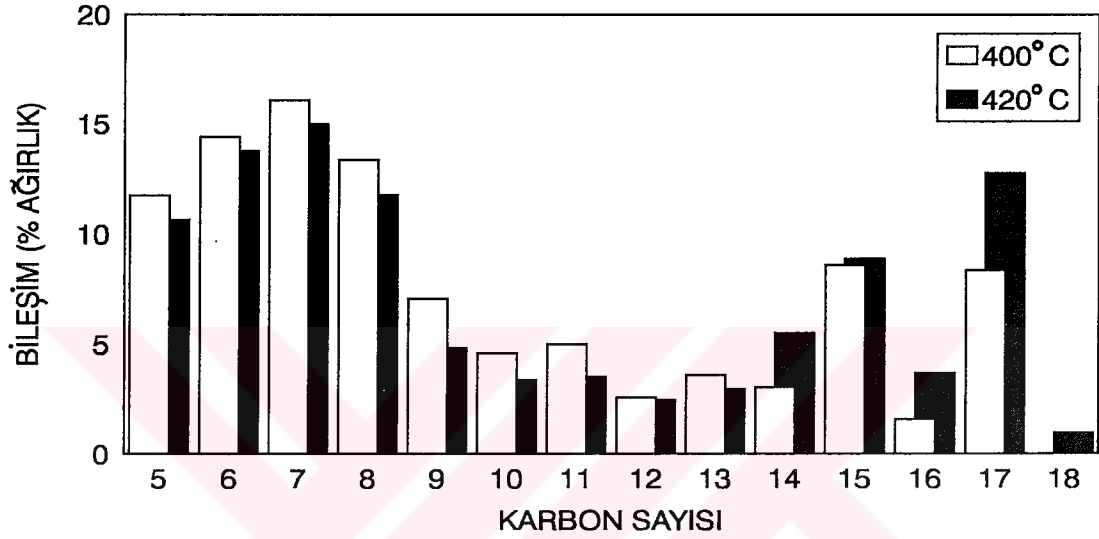
Bileşen	Bileşim (%Ağırlık)											
	Kolon Uzunluğu (mm)											
	180				360				540			
	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer
C ₅	2.53	4.42	-	4.78	2.39	3.79	-	3.39	2.50	3.73	-	3.13
C ₆	5.47	5.38	1.00	2.54	6.21	6.34	1.16	2.87	8.01	8.25	1.26	3.03
C ₇	5.77	6.04	1.33	2.95	6.88	8.09	1.54	4.75	8.83	8.51	1.73	5.23
C ₈	5.06	5.35	-	2.95	6.87	8.02	-	4.20	7.29	8.25	-	5.13
C ₉	2.76	3.86	-	0.46	4.11	6.52	-	1.46	4.21	6.92	-	2.92
C ₁₀	1.52	1.80	-	1.26	2.22	2.58	-	2.45	2.34	2.52	-	1.69
C ₁₁	1.83	1.59	-	1.59	2.17	1.17	-	2.18	0.90	1.07	-	0.89
C ₁₂	0.86	1.71	-	-	0.98	0.96	-	0.43	0.44	0.42	-	-
C ₁₃	1.07	1.64	-	0.88	0.59	1.08	-	0.34	0.23	0.19	-	-
C ₁₄	0.93	1.57	-	0.55	0.60	0.49	-	-	0.10	0.09	-	-
C ₁₅	0.91	6.62	-	1.06	0.25	1.81	-	-	-	0.19	-	-
C ₁₆	0.40	0.74	-	0.46	0.16	0.12	-	-	-	-	-	-
C ₁₇	2.02	2.79	-	3.55	0.47	0.36	-	-	-	-	-	-
Toplam	31.13	43.51	2.33	23.03	33.90	41.33	2.70	22.07	34.85	40.14	2.99	22.02

Tablo 3-55 % 1 HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda kolon uzunluğunun sıvı hidrokarbon ürün bileşimine etkisi (Sıcaklık:420°C).

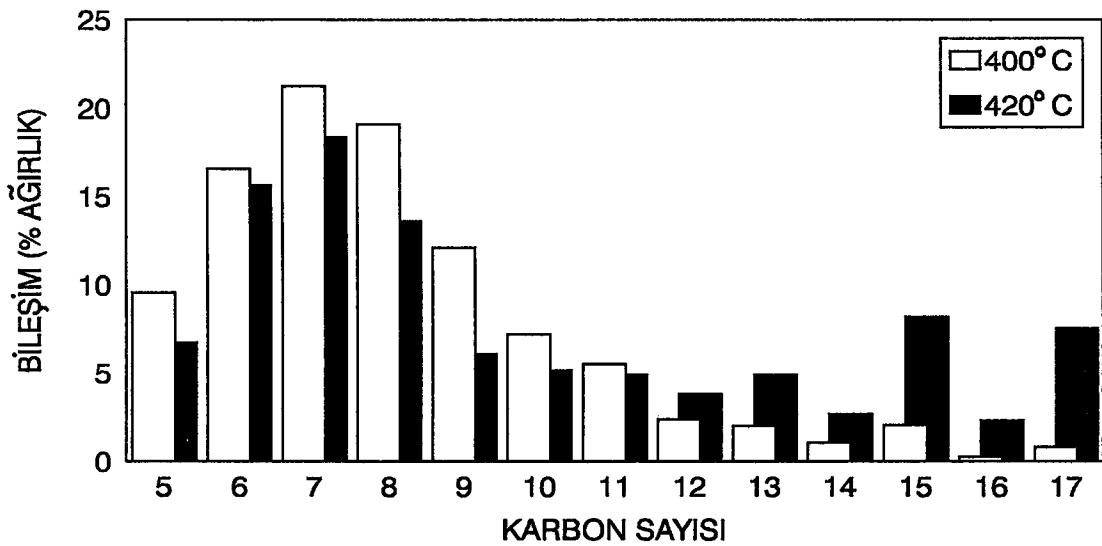
Bileşen	Bileşim (% Ağırlık)											
	Kolon						Uzunluğu (mm)					
	180			360			540					
	Alken	Alkan	Aromatik	Diger	Alken	Alkan	Aromatik	Diger	Alken	Alkan	Aromatik	Diger
C ₅	2.53	4.01	-	4.09	1.80	2.54	-	2.43	2.66	3.67	-	4.02
C ₆	5.57	5.05	1.02	2.12	6.23	4.93	1.39	3.09	6.85	5.79	1.41	3.31
C ₇	5.71	5.24	1.11	2.92	6.96	5.99	1.71	3.71	7.67	7.24	1.76	4.24
C ₈	4.57	4.13	-	3.07	4.94	5.34	-	3.30	7.04	6.89	-	3.21
C ₉	2.45	2.37	-	-	2.93	3.18	-	-	4.34	5.74	-	2.52
C ₁₀	1.50	1.35	-	0.50	2.15	1.63	-	1.38	2.89	2.86	-	1.79
C ₁₁	1.62	1.04	-	0.86	2.15	1.47	-	1.28	2.28	1.71	-	1.34
C ₁₂	0.82	1.63	-	-	1.40	1.62	-	0.79	0.94	1.32	-	0.57
C ₁₃	0.85	1.75	-	0.35	1.37	1.61	-	1.91	1.17	0.94	-	-
C ₁₄	1.65	2.16	-	1.69	1.35	1.34	-	-	0.80	0.60	-	-
C ₁₅	1.24	6.96	-	0.68	1.18	6.37	-	0.66	0.27	1.53	-	-
C ₁₆	0.84	1.45	-	1.39	0.55	0.71	-	1.04	0.16	0.09	-	-
C ₁₇	2.66	4.41	-	5.69	2.16	2.73	-	2.66	0.16	0.22	-	-
C ₁₈	0.28	0.35	-	0.32	-	-	-	-	-	-	-	-
Toplam	32.29	41.90	2.13	23.68	35.19	39.46	3.10	22.25	37.23	38.60	3.17	21.00

olduğu dikkate alınırsa bu sıcaklıkta sıvı ürün içerisindeki büyük moleküllü hidrokarbonların payının daha fazla olması doğaldır.

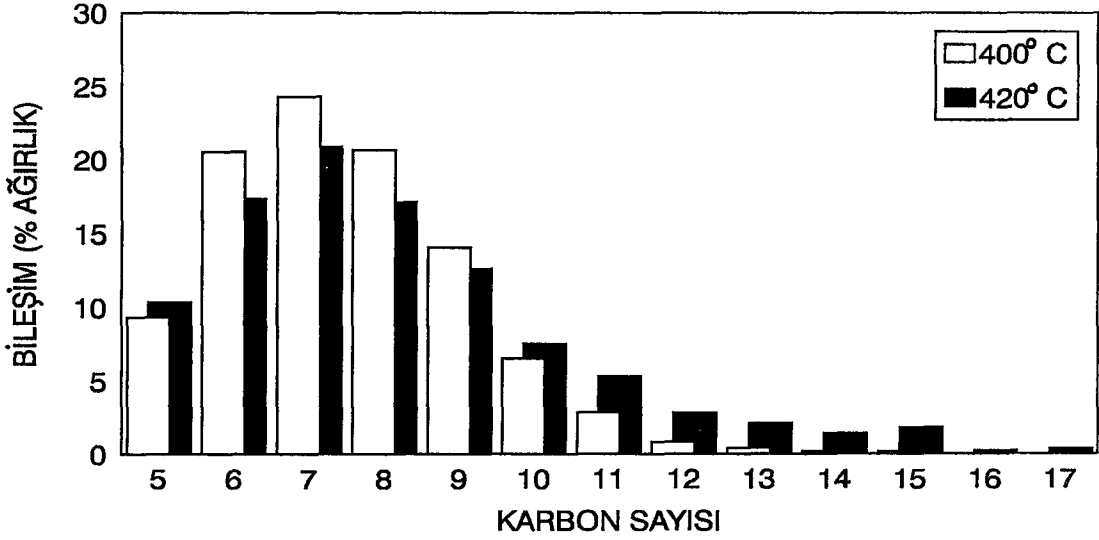
Şekil 3-30, 3-31 ve 3-32' de, sıvı hidrokarbon ürünlerdeki hidrokarbonların karbon sayılarına göre dağılımlarında sıcaklığın etkisi gösterilmiştir.



Şekil 3-30 % 1 HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminin karbon sayısına göre dağılımı (Kolon uzunluğu:180 mm).



Şekil 3-31 % 1 HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminin karbon sayısına göre dağılımı (Kolon uzunluğu:360 mm).



Şekil 3-32 % 1 HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminin karbon sayısına göre dağılımı (Kolon uzunluğu:540 mm).

Şekillerde görüldüğü gibi; sıcaklık artışı en fazla 540 mm uzunluğundaki kolon kullanılması durumunda etkilidir. Kolon uzunluğu ne kadar kısa olursa ürün içindeki büyük molekülü hidrokarbonların (C_{12} - C_{17}) oranlarında o kadar artmaktadır. Yüksek sıcaklıkta dönüşümün daha fazla olmasına rağmen büyük molekülü bileşiklerin reaktörü terk etmesi daha kolay olmaktadır. Bu çalışmalarda, sıcaklık artışının sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki alken, alkan, aromatik ve diğer hidrokarbonların oranlarını önemli ölçüde etkilemediği de görülmektedir.

% 1 HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşimleri Tablo 3-56' da sunulmuştur. 400°C' de gerçekleştirilen reaksiyonlarda fraksiyonlama kolonu uzunluğu arttıkça, gaz ürün içerisindeki hidrokarbonların oranları azalırken, 420°C' de alken oranlarında bir artış, alkan oranlarında ise azalma olmuştur. Kolon boyunun sabit olması durumunda ise sıcaklık arttıkça organik maddelerin oranları ve özellikle C_1 - C_2 hidrokarbonların oranları artmıştır.

Diğer taraftan, her iki reaksiyon sıcaklığında da fraksiyonlama kolonu uzunluğu arttıkça ortalama molekül ağırlığı azalan asit fazları elde edilmiştir. 400°C' de gerçekleştirilen reaksiyonlarda, 180 mm uzunluğunda fraksiyonlama kolonu kullanılması ile elde edilen asit fazının molekül ağırlığı 201.12 (C_5 - C_{18} asitleri) iken, 360 mm uzunluğunda kolon kullanılması ile 151.06 (C_5 - C_{12} asitleri) ve 540 mm

uzunluğunda kolon kullanılması ile de 134.74 (C_5 - C_{12} asitleri) dür. 420°C’de ise 180 mm uzunluğunda fraksiyonlama kolonu kullanılarak elde edilen asit fazının ortalama molekül ağırlığı 232.90 (C_7 - C_{18} asitleri), 360 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında 157.65 (C_5 - C_{14} asitleri) ve 540 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında da 136.92 (C_5 - C_{12} asitleri) dir. Kolon boyunun artışı ile dönüşüm artarken, parçalanma ürünü olan asit karışımındaki büyük molekülü asitlerin miktarının azalması asit fazının ortalama molekül ağırlığını düşürmektedir.

Tablo 3-56 % 1 HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda gaz ürün bileşiminin sıcaklık ve kolon uzunluğuyla değişimi.

Bileşen	Relatif Bileşim (% Alan)					
	400°C			420°C		
	Kolon	Uzunluğu	(mm)	Kolon	Uzunluğu	(mm)
	180	360	540	180	360	540
H ₂	18.10	23.27	32.11	19.52	20.18	22.44
CO	8.05	6.26	6.93	5.82	6.61	5.97
CO ₂	9.22	8.00	7.15	6.67	5.59	4.97
Toplam	35.37	37.53	46.19	32.01	32.38	33.38
Organik						
CH ₄	10.85	10.07	7.30	12.34	12.76	14.47
C ₂ ⁼	10.11	7.56	3.44	8.97	8.53	8.72
C ₂	9.74	10.50	7.46	12.87	12.83	11.74
C ₃ ⁼	6.65	8.58	9.45	8.39	9.77	9.93
C ₃	9.98	5.25	5.43	6.43	4.27	3.19
C ₄ ⁼	3.96	3.99	3.51	3.94	3.87	4.32
C ₄	6.44	7.30	7.11	6.85	6.77	5.93
C ₅ ⁼	2.42	2.60	1.73	2.05	2.86	3.11
C ₅	3.21	4.61	6.29	4.17	4.04	3.79
C ₆ +C ₆ ⁼	1.27	2.01	2.09	1.98	1.92	1.74
Σ Alken	23.14	22.73	18.13	23.35	25.03	26.08
Σ Alkan	41.49	39.74	35.68	44.64	42.59	40.54

% 5 Oranında HZSM-5 ile yürütülen reaksiyonlarda sadece 540 mm uzunluğunda fraksiyonlama kolonu kullanılmış ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. % 5 HZSM-5 ile elde edilen ürün bileşimi Tablo 3-57’ de sunulmuştur.

Tablo 3-57 % 5 HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklığın ürün bileşimi üzerindeki etkisi (Kolon uzunluğu : 540 mm).

Ürün Cinsi	Ürün Bileşimi (% Ağırlık)	
	Reaksiyon Sıcaklığı	
	400 °C	420°C
Sıvı hidrokarbon fazı	18.10	22.12
Alken	3.93	8.05
Alkan	7.35	7.08
Aromatik	1.04	1.00
Diğer	5.78	5.99
C ₅ -C ₁₁ Hidrokarbon	17.64	21.62
Sulu faz	5.63	5.46
Asit fazı	2.53	3.12
Gaz	13.52	26.90
Kok-Atık yağ	60.22	42.40
Dönüşüm	39.78	57.60

Katalizör oranının % 5' e yükselmesi beklenen kadar olmamakla beraber dönüşümde artışa neden olmuştur. Tablodan görüldüğü gibi; % 5 HZSM-5 varlığında ve 540 mm uzunluğunda fraksiyonlama kolonu kullanılarak gerçekleştirilen bu reaksiyonlarda da sıcaklık arttıkça, sıvı hidrokarbon ve asit fazı miktarları, gaz ürün miktarı ve dönüşüm oranları artarken, kok-atık yağ miktarı azalmakta ve sulu faz miktarı pratik olarak değişmemektedir. Ayrıca, sıcaklık arttıkça, sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki alkenlerin ve C₅-C₁₁ hidrokarbonların miktarları belirgin bir şekilde artmaktadır.

400°C' de yürütülen reaksiyonlarda cam soğutucunun tepe sıcaklıkları 16°-83°C aralığında değişirken, 420°C' de gerçekleştirilen reaksiyonlarda bu gazların sıcaklıkları 26°-129°C aralığında değişmiştir. Bu değerler % 1 HZSM-5 ile elde edilen değerlerle uyum göstermektedir. % 5 HZSM-5 varlığında, 540 mm uzunluğunda fraksiyonlama kolonu kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimleri Tablo 3-58' de sunulmuştur. Tablodan da görülebileceği gibi, bu koşullarda da reaksiyon sıcaklığı arttıkça sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki alkenlerin oranları artarken alkan, aromatik ve diğer hidrokarbonların oranları azalmaktadır. 400°C' de gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürünün % 97.46' sı C₅-C₁₁ aralığındaki küçük hidrokarbonlardan

Tablo 3-58 % 5 HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşimin sıcaklığa göre değişimi
(Kolon uzunluğu : 540 mm).

Bileşen	Bileşim (% Ağırlık)									
	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)									
	400					420				
	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer		
C ₅	0.17	0.49	-	1.28	2.04	3.12	-	3.89		
C ₆	3.15	4.85	1.69	7.09	8.13	6.18	1.96	4.54		
C ₇	5.59	11.13	4.04	8.41	8.61	7.52	2.58	7.57		
C ₈	5.08	12.22	-	7.11	8.16	6.55	-	6.96		
C ₉	3.22	6.87	-	4.84	4.92	4.81	-	2.83		
C ₁₀	1.61	3.09	-	3.23	1.80	1.96	-	1.27		
C ₁₁	1.77	0.53	-	-	1.53	0.83	-	-		
C ₁₂	0.68	0.54	-	-	0.68	0.46	-	-		
C ₁₃	0.18	0.27	-	-	0.28	0.23	-	-		
C ₁₄	0.18	0.13	-	-	0.19	0.11	-	-		
C ₁₅	0.06	0.50	-	-	0.06	0.23	-	-		
Toplam	21.69	40.62	5.73	31.96	36.40	32.00	4.54	27.06		

oluşurken, 420°C’de elde edilen ürünün % 97.76’lık bölümü bu aralıktaki hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Görüldüğü gibi, her iki sıcaklıkta elde edilen sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki küçük moleküllü hidrokarbonların oranları oldukça yüksektir. Bu sonuç, HZSM-5 katalizörünün yağın çok daha küçük moleküllü hidrokarbonlara parçalanmasında etkin olduğunu düşündürmektedir.

% 5 HZSM-5 ile yürütülen bu reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşimlerinin sıcaklıkla değişimi Tablo 3-59’ da sunulmuştur. Sıcaklık artışı gaz ürün bileşimini pek fazla etkilememektedir. Ancak, C₁ ve C₂ hidrokarbonların oranları artarken, C₃-C₅ alkan ve CO oranları azalmaktadır. Ayrıca, sıcaklık artışı ile gaz ürün içerisindeki alkenlerin oranları azalmakta, alkanların ise artmaktadır.

Tablo 3-59 % 5 HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşiminin sıcaklıkla değişimi (Kolon uzunluğu : 540 mm).

Bileşen	Relatif Bileşim (% Alan)	
	400°C	420°C
H ₂	20.18	19.96
CO	6.90	6.79
CO ₂	5.85	4.77
Toplam	32.93	31.52
Organik		
CH ₄	8.21	14.80
C ₂ ⁼	5.19	9.70
C ₂	8.76	11.07
C ₃ ⁼	12.08	5.12
C ₃	12.59	11.59
C ₄ ⁼	3.25	3.48
C ₄	8.54	5.53
C ₅ ⁼	1.24	1.86
C ₅	5.84	3.60
C ₆ +C ₆ ⁼	1.37	1.73
Σ Alken	21.76	20.16
Σ Alkan	45.31	48.32

Diğer taraftan, % 5 HZSM-5’ in katalitik etkisi altında gerçekleştirilen reaksiyonlarda zincir uzunlukları ve doymamışlık dereceleri farklı bir asit fazı da elde edilmiştir. 400°C’ de gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen asit fazının ortalama

molekül ağırlığı 159.69 (C_5 - C_{13} asitleri), 420°C sıcaklıkta elde edilen asit fazının molekül ağırlığı 131.62 (C_5 - C_{11} asitleri) dir. Asit fazının ortalama molekül ağırlığı sıcaklık arttıkça azalmıştır.

% 10 Oranında HZSM-5 katalizörü varlığında yürütülen reaksiyonlar da 400° ve 420°C’de, 180 ve 540 mm uzunluğunda fraksiyonlama kolonları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlarda elde edilen tüm ürün bileşimleri Tablo 3-60’ da verilmiştir.

Tablo 3-60 % 10 HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıcaklığın ve kolon uzunluğunun ürün bileşimine etkisi

Ürün Cinsi	Ürün Bileşimi (% Ağırlık)			
	400 °C		420°C	
	Kolon Uzunluğu (mm)		Kolon Uzunluğu (mm)	
	180	540	180	540
Sıvı hidrokarbon fazı	28.92	20.75	38.05	25.57
Alken	4.33	3.06	6.59	6.42
Alkan	12.30	5.70	14.23	6.41
Aromatik	1.81	1.73	3.64	2.22
Diğer	10.48	10.26	13.59	10.52
C_5 - C_{11} Hidrokarbon	24.90	20.15	31.19	24.43
Sulu faz	6.12	5.49	4.58	5.88
Asit fazı	12.50	1.58	19.41	4.07
Gaz	19.10	18.29	24.44	26.22
Kok-Atık yağ	33.36	53.89	13.51	38.26
Dönüşüm	66.64	46.11	86.49	61.74

Katalizör miktarındaki artışla, dönüşüm artarken ürün bileşimi de değişmiştir. Tablo 3-60’ dan görüldüğü gibi; reaksiyon sıcaklığının artışı, özellikle sıvı hidrokarbon ve gaz ürün miktarı ile dönüşümü arttırmıştır. Ayrıca, kok-atık yağ miktarı azalırken sulu faz miktarı pek değişmemiştir. Her iki sıcaklıkta da kolon uzunluğunun artması ile sıvı hidrokarbon ürün içindeki alkanların ve C_5 - C_{11} hidrokarbonların miktarlarının büyük oranda azalmasına neden olmuştur. Diğer taraftan, sabit kolon uzunluğunda sıcaklık arttıkça küçük molekülü alken, alkan ve aromatiklerin miktarları da artmıştır.

% 10 HZSM-5 ile 400°C’ de gerçekleştirilen reaksiyonlarda ürünlerin toplandığı tepe sıcaklıkları 180 mm’lik kolon için 39°-134°C, 540 mm’lik kolon için 18° -81°C aralığında, 420°C’ de ise 180 mm’lik kolon için 36°-211°C ve 540 mm’lik kolon için de 26°-96°C aralığında değişmiştir.

Bu reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimlerinin kolon uzunluğu ile değişimi Tablo 3-61 ve 3-62’de, gaz ürün bileşimleri ise Tablo 3-63’te sunulmuştur. Reaksiyon sıcaklığı arttıkça sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki alkenlerin oranı artarken, alkanların ve diğer hidrokarbonların oranları azalmıştır. Bununla birlikte, 180 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında sıcaklık arttıkça aromatik hidrokarbonların oranları da artmıştır. Ayrıca, her iki sıcaklıkta da kolon uzunluğu arttıkça ürün içerisindeki aromatik ve izomerik hidrokarbonların oranları artarken, alkanların oranları azalmıştır. 400°C’ de 180 mm’lik kolon kullanıldığında elde edilen sıvı hidrokarbon ürünün % 86.11’i, 540 mm’lik kolon kullanıldığında % 98.55’i, 420°C’ de ise 180 mm ‘lik kolon kullanıldığında % 81.97’si ve 540 mm’lik kolon kullanıldığında da % 97.61’inin C₅-C₁₁ aralığındaki hidrokarbonlardan oluştuğu gözlenmiştir.

Bu reaksiyonlarda sıcaklık arttıkça gaz ürün içerisindeki alkenlerin oranları azalırken, alkanların oranları artmıştır. Alkan oranlarındaki en fazla artış C₁, C₂ hidrokarbonlarında gözlenmiştir. Diğer taraftan, aynı sıcaklıkta kolon uzunluğu arttıkça gaz ürün içerisindeki alkan oranları artmıştır.

% 10 HZSM-5 katalizörü varlığında 400°C’ de gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen asit fazının ortalama molekül ağırlığı 180 mm’lik kolon için 201.36 (C₅-C₁₈ asitleri), 540 mm’lik kolon için 163.58 (C₅-C₁₃ asitleri), 420°C de elde edilen asit fazının ortalama molekül ağırlığı ise 180 mm’lik kolon için 227.10 (C₅-C₁₈ asitleri) ve 540 mm’lik kolon için de 141.96 (C₅-C₁₂ asitleri) olarak hesaplanmıştır.

Tablo 3-61 % 10 HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşiminin kolon uzunluğu ile değişimi (Sıcaklık: 400°C).

Bileşen	Bileşim (% Ağırlık)									
	Kolon					Uzunluğu (mm)				
	180					540				
	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer		Alken	Alkan	Aromatik	Diğer	
C ₅	1.45	4.67	-	13.36		3.26	1.99	-	9.65	
C ₆	3.24	4.71	2.60	10.73		3.53	4.65	3.06	14.62	
C ₇	2.47	9.29	3.65	5.38		2.99	9.73	5.26	10.28	
C ₈	1.66	7.42	-	3.61		2.13	5.72	-	9.94	
C ₉	0.95	2.73	-	0.86		1.15	2.49	-	3.03	
C ₁₀	1.07	1.84	-	1.72		0.49	1.25	-	1.91	
C ₁₁	0.98	1.72	-	-		0.54	0.88	-	-	
C ₁₂	0.79	2.25	-	-		0.21	0.15	-	-	
C ₁₃	0.44	1.21	-	-		0.08	0.09	-	-	
C ₁₄	0.33	1.12	-	-		0.09	0.09	-	-	
C ₁₅	0.42	3.56	-	-		0.29	0.45	-	-	
C ₁₆	0.07	0.48	-	-						
C ₁₇	1.11	1.52	-	0.58						
Toplam	14.97	42.52	6.25	36.25		14.76	27.49	8.32	49.43	

Tablo 3-62 % 10 HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşiminin kolon uzunluğu ile değişimi (Sıcaklık: 420°C).

Bileşen	Bileşim (% Ağırlık)									
	Kolon					Uzunluğu (mm)				
	180					540				
	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer		Alken	Alkan	Aromatik	Diğer	
C ₅	1.44	4.34	-	12.91		2.83	3.61	-	14.27	
C ₆	3.36	4.18	3.35	12.10		7.02	4.12	3.76	12.26	
C ₇	2.46	8.85	5.12	5.00		5.68	8.07	4.91	9.62	
C ₈	1.53	2.42	1.10	1.75		4.41	4.83	-	3.25	
C ₉	1.30	2.27	-	0.62		1.83	1.65	-	0.54	
C ₁₀	0.45	1.73	-	2.36		1.21	0.88	-	1.21	
C ₁₁	1.73	1.57	-	-		0.97	0.68	-	-	
C ₁₂	1.08	2.32	-	-		0.66	0.49	-	-	
C ₁₃	0.61	1.38	-	-		0.26	0.19	-	-	
C ₁₄	0.51	1.26	-	-		0.15	0.19	-	-	
C ₁₅	0.31	3.71	-	-		0.09	0.36	-	-	
C ₁₆	0.36	0.65	-	-		-	-	-	-	
C ₁₇	2.19	2.68	-	0.97		-	-	-	-	
Toplam	17.33	37.39	9.57	35.72		25.11	25.07	8.32	49.43	

Tablo 3-63 % 10 HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşiminin kolon uzunluğu ve sıcaklık ile değişimi değişimi.

Bileşen	Relatif Bileşim (% Alan)			
	400°C		420°C	
	Kolon Uzunluğu (mm)		Kolon Uzunluğu (mm)	
	180	540	180	540
H ₂	18.33	16.82	13.88	16.70
CO	6.41	-	11.68	-
CO ₂	8.99	5.65	4.32	4.11
Toplam	33.73	22.47	29.89	20.81
Organik				
CH ₄	13.80	9.09	14.15	17.12
C ₂ ⁼	6.96	6.58	6.96	10.57
C ₂	9.84	10.50	11.64	16.11
C ₃ ⁼	8.70	11.88	9.98	4.89
C ₃	12.82	16.55	11.54	13.14
C ₄ ⁼	2.95	4.92	4.16	3.79
C ₄	6.05	9.65	6.31	6.17
C ₅ ⁼	1.43	1.29	1.49	1.57
C ₅	2.85	6.04	2.98	3.94
C ₆ +C ₆ ⁼	0.87	1.03	0.92	1.89
Σ Alken	20.04	24.67	22.58	20.82
Σ Alkan	46.23	52.86	47.53	58.37

HZSM-5'in katalitik etkisinin incelendiği diğer bir çalışmada HZSM-5 miktarı % 20' ye yükseltilmiş, reaksiyonlar en yüksek dönüşümün elde edildiği 180 mm uzunluğunda kolon kullanılarak, 420°C' de gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlarda elde edilen ürün bileşimleri Tablo 3-64' te, sıvı hidrokarbon fazı bileşimi Tablo 3-65' te ve gaz ürün bileşimi de Tablo 3-66' da sunulmuştur.

Tablolardan görüldüğü gibi, % 20 HZSM-5 varlığında ve 180 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında bu katalizörün diğer oranlarıyla ve diğer katalizörlerle elde edilen ürünlerden çok daha farklı özellikte gaz ve sıvı ürünler elde edilmiştir. Bu koşullarda çalışıldığında yağın büyük bölümü alkanlarca zengin bir gaz ürüne ve aromatik hidrokarbonlarca zengin bir sıvı hidrokarbon ürüne dönüşmektedir. Diğer taraftan sıvı ürün içerisinde oldukça yüksek oranda 5 ve 6 karbonlu izomerik hidrokarbonlar bulunmaktadır. Gaz ürün içerisindeki C₂, C₃ ve C₄ alkenlerin oranları da oldukça yüksektir.

% 20 HZSM-5 varlığında, 420°C’de gerçekleştirilen reaksiyonlarda cam soğutucunun tepe sıcaklıkları 29°-119°C aralığında değişmiştir. Bu koşullarda elde edilen asit fazının ortalama molekül ağırlığı da 196.04 (C₅-C₁₈ asitler) dır.

Tablo 3-64 % 20 HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen ürün bileşimi. (Sıcaklık: 420°C, kolon uzunluğu: 180 mm)

Ürün Cinsi	Ürün Bileşimi (% Ağırlık)
Sıvı hidrokarbon fazı	32.88
Alken	0.34
Alkan	1.38
Aromatik	16.05
Diğer	15.11
C ₅ -C ₁₁ Hidrokarbon	32.59
Sulu faz	5.01
Asit fazı	8.36
Gaz	50.32
Kok-Atık yağ	3.44
Dönüşüm	96.56

Tablo 3-65 % 20 HZSM-5varlığında elde edilen sıvı hidokarbon fazı bileşimi. (Sıcaklık: 420°C, kolon uzunluğu: 180 mm)

Bileşen	Bileşim (% Ağırlık)			
	Alken	Alkan	Aromatik	Diğer
C ₅	0.30	1.40	-	40.87
C ₆	0.72	0.66	7.26	4.59
C ₇	-	2.14	15.23	0.51
C ₈	-	-	16.92*	-
C ₉	-	-	7.18	-
C ₁₀	-	-	1.33	-
C ₁₁	-	-	0.44	-
C ₁₂	-	-	0.44	-
Toplam	1.02	4.20	45.97	48.81

* % 4.47 Etil Benzen ve % 12.45 Ksilenler.

Tablo 3-66 % 20 HZSM-5 varlığında elde edilen gaz ürün bileşimi.
(Sıcaklık: 420°C, kolon uzunluğu: 180 mm)

Bileşim	Relatif Bileşim (% Alan)
H ₂	8.42
CO	11.68
CO ₂	1.51
Toplam	21.61
Organik	
CH ₄	4.48
C ₂ ⁼	12.95
C ₂	3.71
C ₃ ⁼	23.36
C ₃	9.37
C ₄ ⁼	10.51
C ₄	6.95
C ₅ ⁼	3.49
C ₅	2.55
C ₆ +C ₆ ⁼	1.02
Σ Alken	50.30
Σ Alkan	28.08

Daha önce ayrı tablolarda verilen sıvı hidrokarbon ve gaz ürün bileşimlerinin katalizör miktarına göre değişimleri ve bu ürünlerin içerdikleri hidrokarbonların sınıfı ve karbon sayıları dağılımları incelendiğinde, diğer katalizörlerle elde edilen değerlerden farklı olarak HZSM-5 katalizörü miktarı arttıkça çok farklı özelliklerde ürünler elde edildiği gözlenmiştir. Her iki kolon uzunluğu ve sıcaklıkta, katalizör miktarının artması ile sıvı hidrokarbon fazı, sulu faz ve gaz ürün miktarları ve dönüşüm artarken, asit fazı miktarları azalmaktadır. Diğer taraftan, katalizör oranı arttıkça sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki alken ve alkanların miktarları azalırken, aromatik ve izomerik hidrokarbonların ve C₅-C₁₁ hidrokarbonların miktarları büyük oranda artmaktadır. Özellikle, 180 mm uzunluğunda kolon kullanılarak % 20 oranında katalizör kullanıldığında elde edilen sıvı hidrokarbon ürünün yaklaşık % 50'lik bölümü C₆-C₁₂ aromatik hidrokarbonlardan ve diğer bölümünde C₅-C₇ izomerik hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Diğer taraftan, katalizör oranının artması gaz ürün içerisindeki C₂, C₃ ve C₄ alkenlerin oranlarının önemli ölçüde artmasına neden olmuştur.

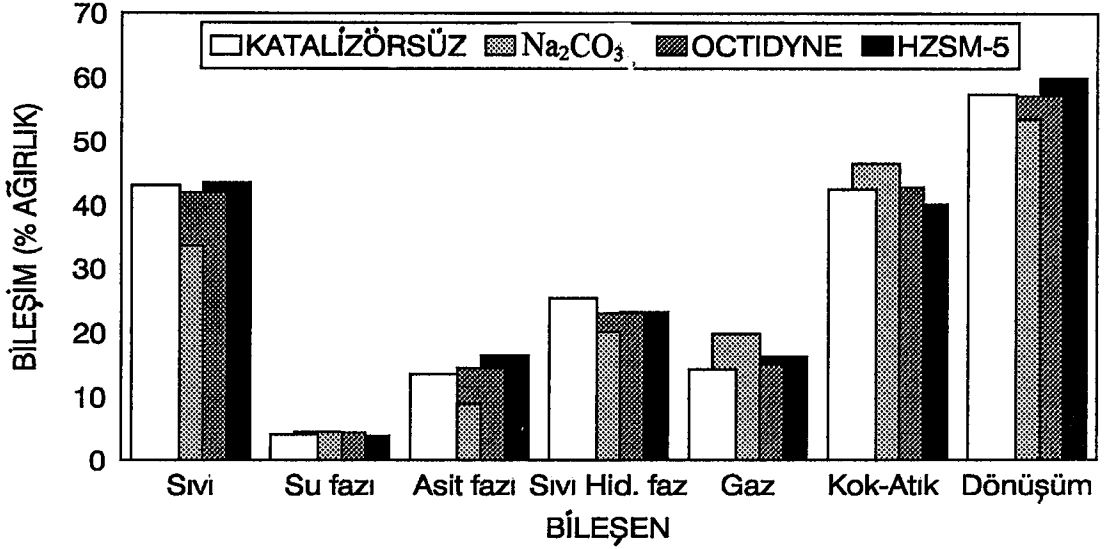
3.3.5. Katalizörlü ve Katalizörsüz Olarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlarda Elde Edilen Sonuçların Karşılaştırılması

Bu bölüme kadar sunulan bilgilerden görülebileceği gibi, kullanılmış kızartma yağının fraksiyonlamalı piroliz reaksiyonu iki ayrı sıcaklıkta (400° ve 420°C), ve farklı uzunluktaki fraksiyonlama kolonları (180, 360 ve 540 mm) kullanılarak, katalizörsüz ve katalizörlü olarak (yağın ağırlıkça % 1, 5, 10 ve 20'si kadar Na₂CO₃, Octidyne ve HZSM-5 katalizörleri kullanılarak) yürütülmüştür. Bölüm 3.3.1 - 3.3.4' de sıcaklık, fraksiyonlama kolonu uzunluğu ve katalizör oranının incelenen piroliz reaksiyonu üzerindeki etkileri sunulmuştur. Bu bölümde ise katalizör cinslerinin reaksiyon üzerindeki etkileri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

3.3.5.1. 180 mm Uzunluğunda Fraksiyonlama Kolonu Kullanılan Reaksiyonlar

3.3.5.1.1. % 1 Oranında Katalizör Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlar

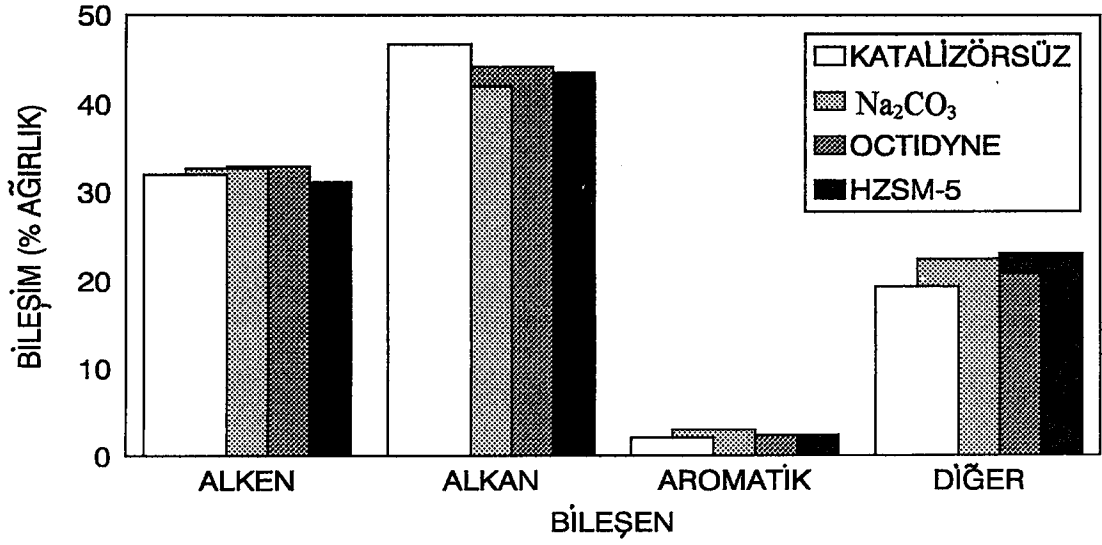
180 mm Uzunluğunda fraksiyonlama kolonu kullanılarak 400°C' de % 1 katalizör oranında gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör cinsinin dönüşüm ve ürün bileşimine etkisi Şekil 3-33' te sunulmuştur. Grafikten de görüldüğü gibi, katalizör cinsinin değişmesi dönüşüm oranlarını çok fazla etkilememiştir. Ancak, Na₂CO₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı ürün ve özellikle asit fazı miktarı azalırken, gaz miktarı artmaktadır. Diğer katalizörlerle elde edilen ürün bileşimleri birbirine çok yakın olmakla birlikte, en yüksek dönüşüm oranı HZSM-5 katalizörü varlığında elde edilmiştir. Ayrıca, katalizörsüz olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda uygun bir fraksiyonlama kolonu uzunluğunda çalışılması ile yüksek dönüşüm değerlerine ulaşılabilceği görülmektedir.



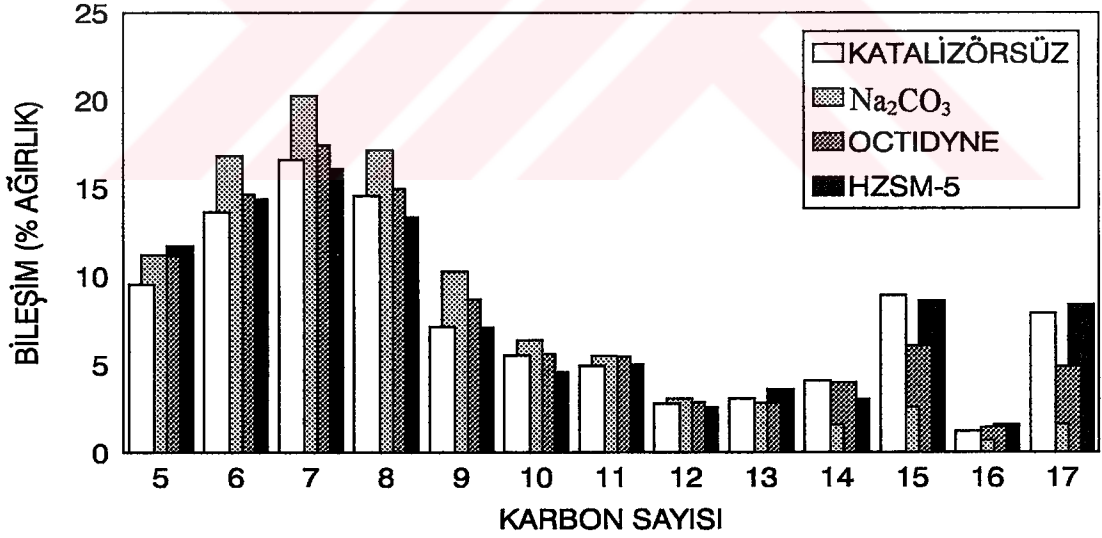
Şekil 3-33 % 1 Oranında katalizör kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör cinsinin ürün bileşimine etkisi.
(Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)

% 1 Oranında katalizör varlığında, 400°C sıcaklıkta ve 180 mm uzunluğunda fraksiyonlama kolonu kullanılması ile gerçekleştirilen bu reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimleri Şekil 3-34 ve 3-35' te karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Şekillerden görüldüğü gibi, katalizörlü ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürünün alken, alkan, aromatik ve diğer hidrokarbon içerikleri hemen hemen aynıdır. Bu üründe en fazla bulunan hidrokarbonlar 7 karbonludur. Ancak, Na₂CO₃ katalizörü varlığında elde edilen ürün içerisindeki C₆-C₁₀ hidrokarbonların oranları diğer katalizörlerle elde edilen değerlerden çok daha yüksektir.

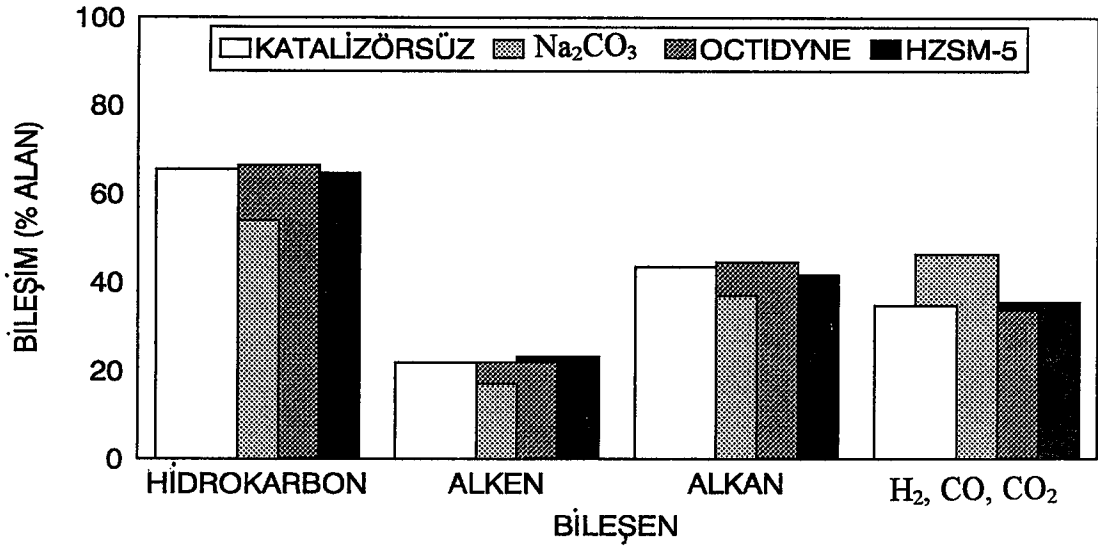
Aynı koşullarda elde edilen gaz ürün bileşimleri incelendiğinde; (Şekil 3-36 ve 3-37) Na₂CO₃ dışında katalizörlü ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşimlerinin hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Na₂CO₃ varlığında yürütülen reaksiyonlarda ise; elde edilen gaz ürün içerisindeki alken ve alkanlar dolayısıyla da hidrokarbonlar azalırken, diğer bileşikler artmaktadır. Ayrıca, katalizörlü ve katalizörsüz olarak yürütülen bu çalışmalarda; gaz ürün içerisindeki hidrokarbonlar karbon sayılarına göre benzer bir dağılım göstermişlerdir. Gaz ürün içinde en fazla bulunan hidrokarbonlar 2 karbonludur.



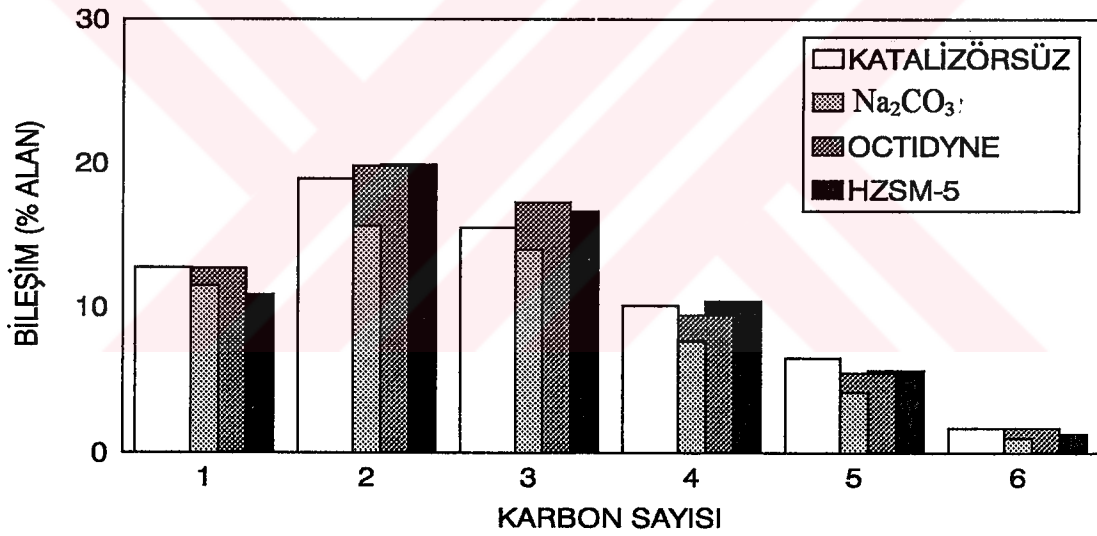
Şekil 3-34 % 1 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör cinsinin sıvı hidrokarbon ürün bileşimine etkisi. (Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)



Şekil 3-35 % 1 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayılarına göre dağılımı. (Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)



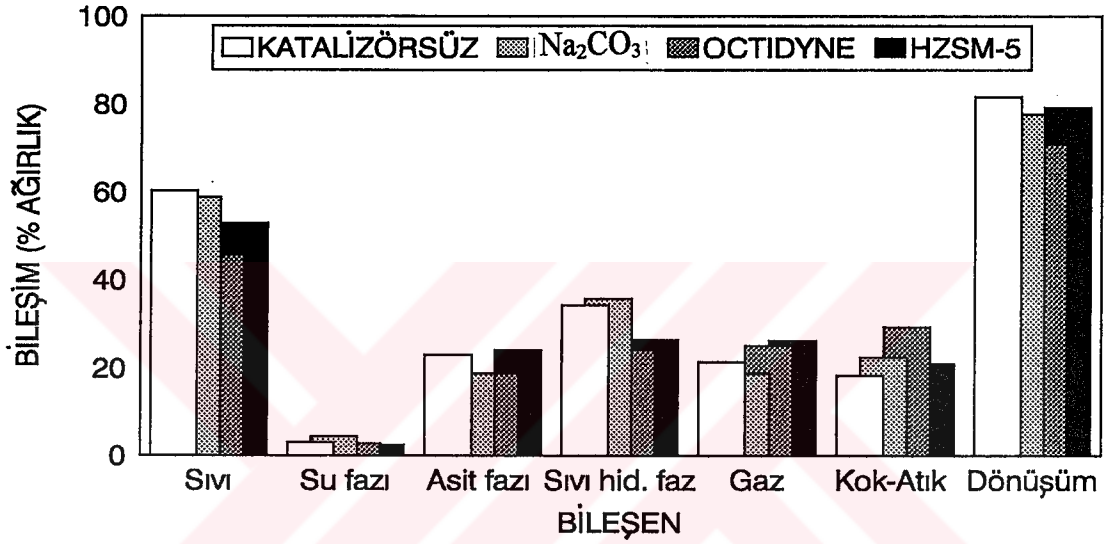
Şekil 3-36 % 1 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi. (Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)



Şekil 3-37 % 1 Oranında katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayılarına göre dağılımı. (Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)

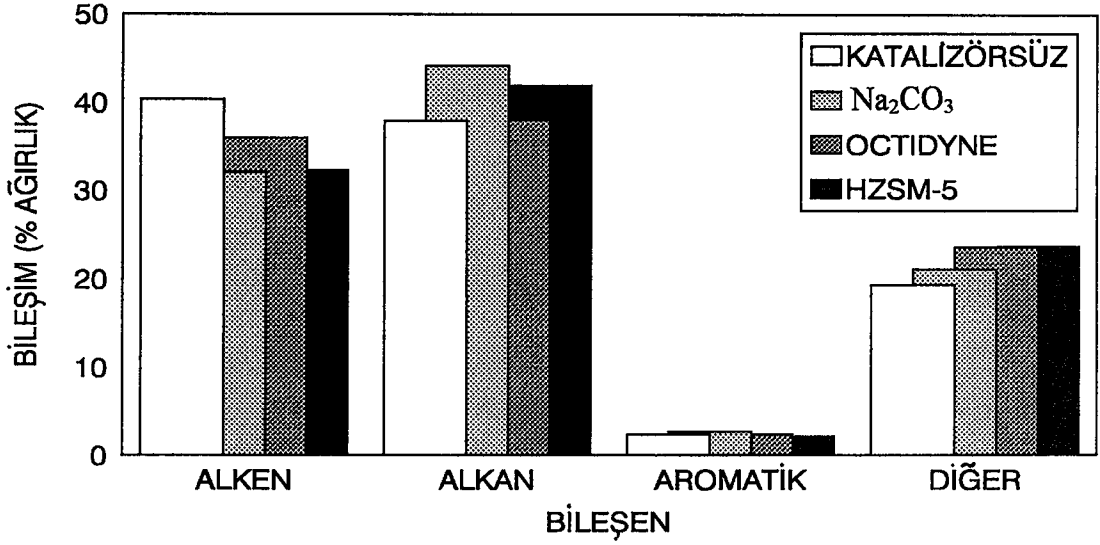
Görüldüğü gibi; % 1 katalizör oranında, 400°C' de ve 180 mm uzunluğunda fraksiyonlama kolonu kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör cinsi değişikçe farklı bileşimlerde gaz ve sıvı ürünler elde edilmiştir. Özellikle, Na₂CO₃ belirtilen reaksiyon koşullarında diğer katalizörlere göre daha farklı bir etki göstermiştir.

Aynı koşullarda, ancak 420°C’ de gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında (Şekil 3-38), en yüksek oranda sıvı ürün ve sıvı hidrokarbon fazı miktarının Na_2CO_3 varlığında, en yüksek oranda gaz ürünün ise Octidyne ve HZSM-5 katalizörleri varlığında elde edildiği görülmektedir. Bu sıcaklıkta dönüşüm katalizör cinsi ile önemli derecede etkilenmezken, en yüksek dönüşüm Na_2CO_3 ve HZSM-5 katalizörleri ile elde edilmiştir.

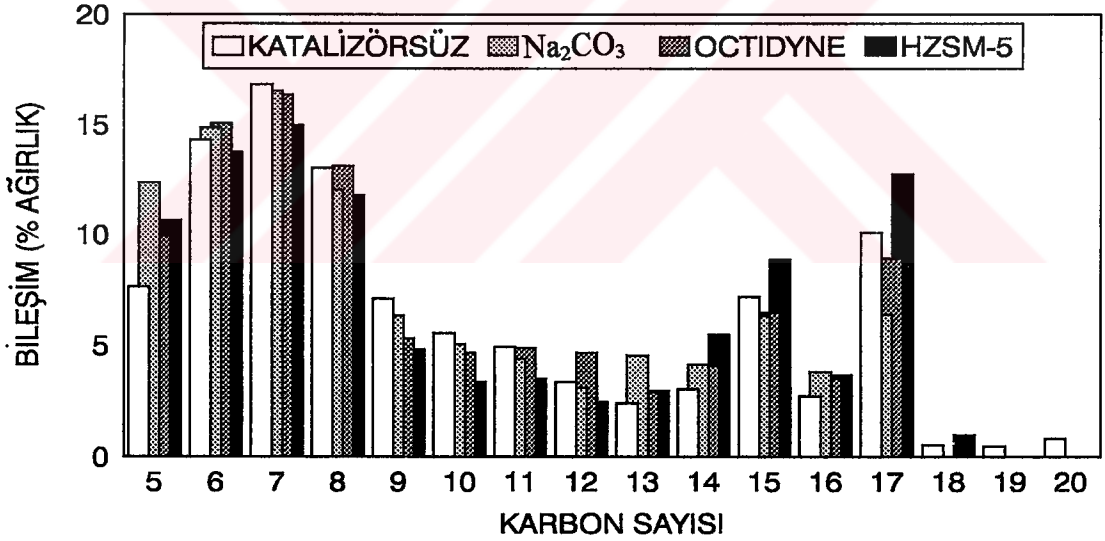


Şekil 3-38 % 1 Oranında katalizör kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör cinslerinin ürün bileşimine etkisi.
(Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)

Bu reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimleri Şekil 3-39 ve 3-40’ da sunulmuştur. Şekillerden de görülebileceği gibi, Na_2CO_3 ve HZSM-5 katalizörleri varlığında sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki alkenlerin oranları azalırken, alkanların oranları artmaktadır. Aromatik hidrokarbonların oranları katalizör cinsi ile pek etkilenmemektedir. Alken ve alkan izomerleri ve naftenik yapıların oranları ise Octidyne ve HZSM-5 katalizörleri varlığında artmaktadır. Diğer taraftan, HZSM-5 katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki küçük moleküllü hidrokarbonların oranları azalırken, C_{14} den büyük moleküllü hidrokarbonların oranları artmaktadır.



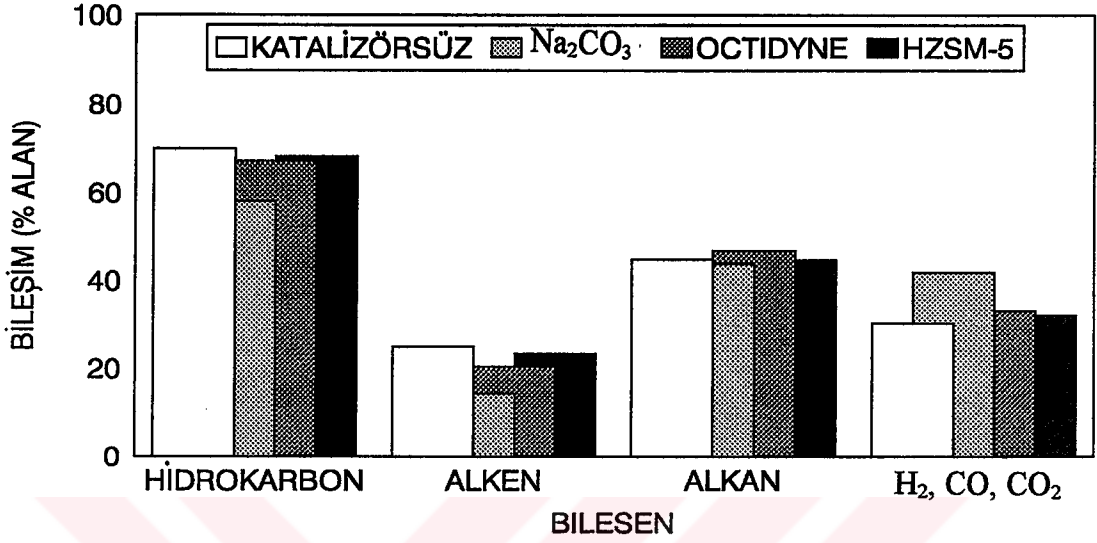
Şekil 3-39 % 1 Oranında katalizör kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimi. (Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)



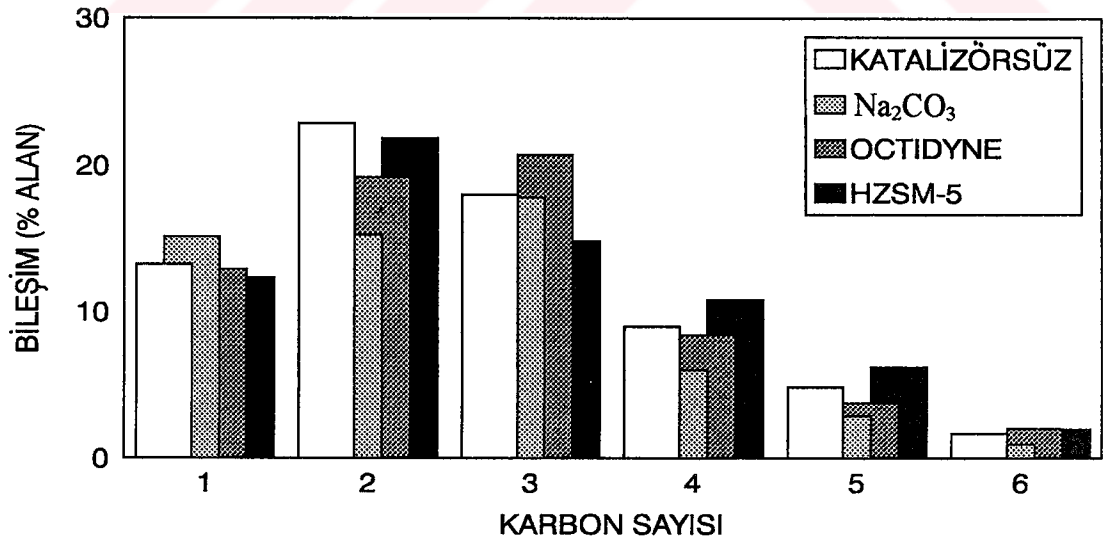
Şekil 3-40 % 1 Oranında katalizör kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayılarına göre dağılımı. (Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)

% 1 Katalizör varlığında, 420°C' de ve 180 mm uzunluğunda fraksiyonlama kolonu kullanılması ile elde edilen gaz ürün (Şekil 3-41 ve 3-42) içerisindeki en yüksek hidrokarbon oranı katalizörsüz olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda, en düşük hidrokarbon oranı ise Na₂CO₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde

edilmiştir. Katalizör cinsi değıştikçe alkan oranları pek fazla değışmezken, en yüksek alken oranı katalizörsüz reaksiyonlarda, en düşük alken oranı ise Na_2CO_3 varlığında elde edilmiştir.



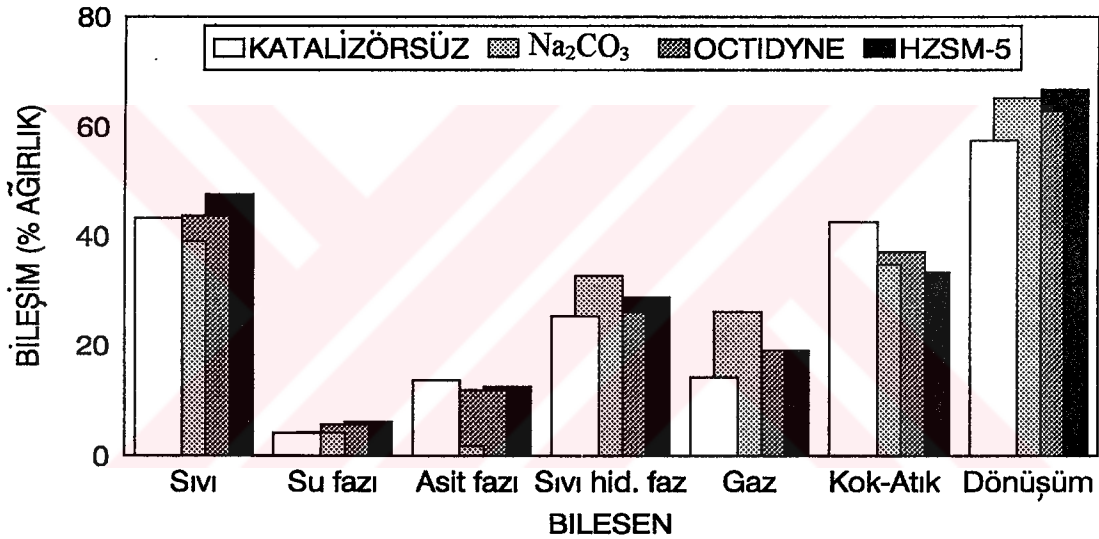
Şekil 3-41 % 1 Katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda gaz ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değışimi.
(Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)



Şekil 3-42 % 1 Katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşimindeki hidrokarbonların karbon sayısına göre dağılımı.
(Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)

3.3.5.1.2. % 10 Oranında Katalizör Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlar

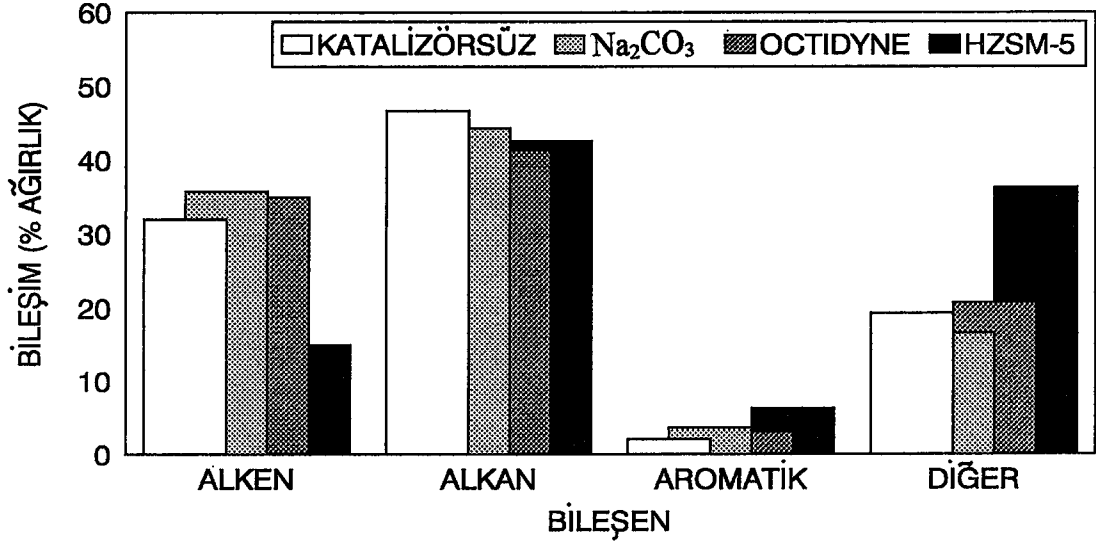
180 mm uzunluğunda fraksiyonlama kolonu kullanılarak 400°C'de gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör cinsinin dönüşüm ve ürün bileşimine etkisi Şekil 3-43'te sunulmuştur. Grafikten de görüldüğü gibi, katalizör kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda dönüşüm artmıştır. Bu katalizör oranında da Na_2CO_3 varlığında elde edilen sıvı ürün ve özellikle asit fazı miktarı azalırken, gaz ürün miktarı artmaktadır. Diğer katalizörlerle elde edilen ürün miktarları hemen hemen birbirine eşittir.



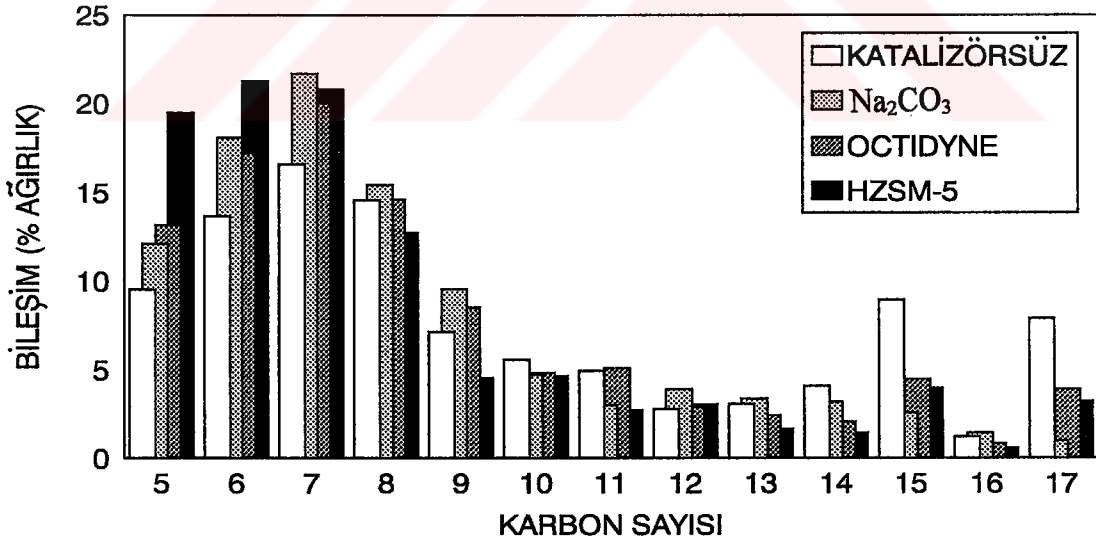
Şekil 3-43 % 10 Oranında katalizör kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör cinslerinin ürün bileşimine etkisi.
(Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)

% 10 Oranında katalizör varlığında, 400°C'de elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimleri Şekil 3-44 ve 3-45'te karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Şekillerden görüldüğü gibi, HZSM-5 varlığında sıvı hidrokarbon içindeki alkenlerin oranları oldukça azalırken, aromatik ve izomerik hidrokarbonların oranları belirgin bir şekilde artmaktadır. Diğer katalizörlerle ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise sıvı hidrokarbon ürün bileşimleri arasında belirgin farklar yoktur. Ayrıca, HZSM-5 varlığında elde edilen sıvı hidrokarbon ürün içindeki 5, 6 ve 7 karbonlu hidrokarbonların oranları diğerlerine göre oldukça yüksektir. Diğer katalizörlerle elde

edilen sıvı hidrokarbon ürün içindeki küçük moleküllü bileşiklerin oranları katalizörsüz reaksiyonlara göre daha yüksektir.



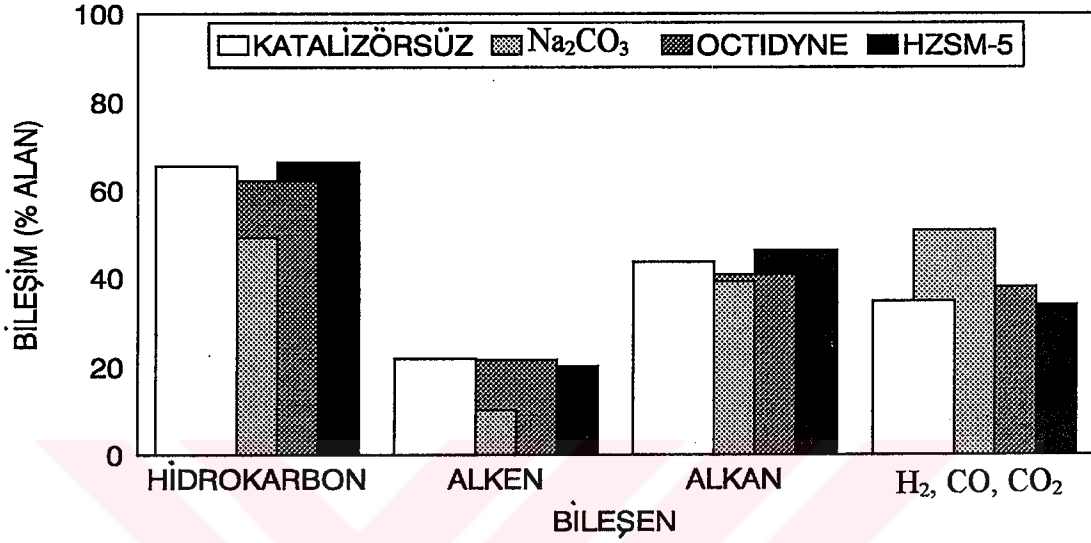
Şekil 3-44 % 10 Oranında katalizör kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimi. (Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)



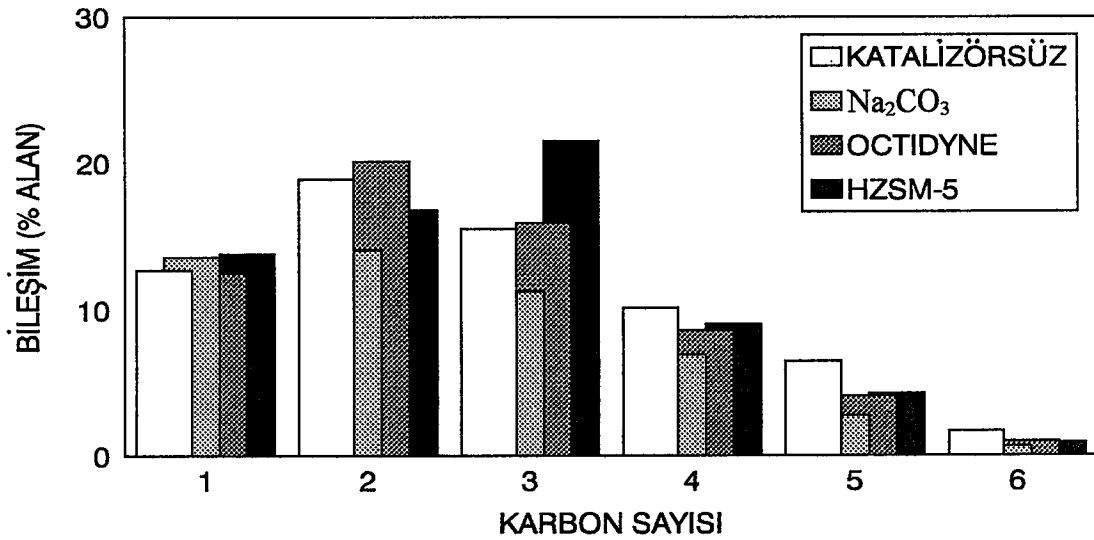
Şekil 3-45 % 10 Oranında katalizör kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayılarına göre dağılımı. (Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)

Aynı koşullarda elde edilen gaz ürün bileşimleri incelendiğinde; (Şekil 3-46 ve 3-47) bu katalizör oranında da Na₂CO₃ dışında katalizörlü ve katalizörsüz olarak

gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşimlerinin hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Na_2CO_3 varlığında elde edilen gaz ürün içerisindeki hidrokarbonlar azalırken, H_2 , CO , CO_2 oranlarının toplamı artmaktadır. Gaz ürün içerisinde en fazla oranda bulunan hidrokarbonlar 2 ve 3 karbonludur.

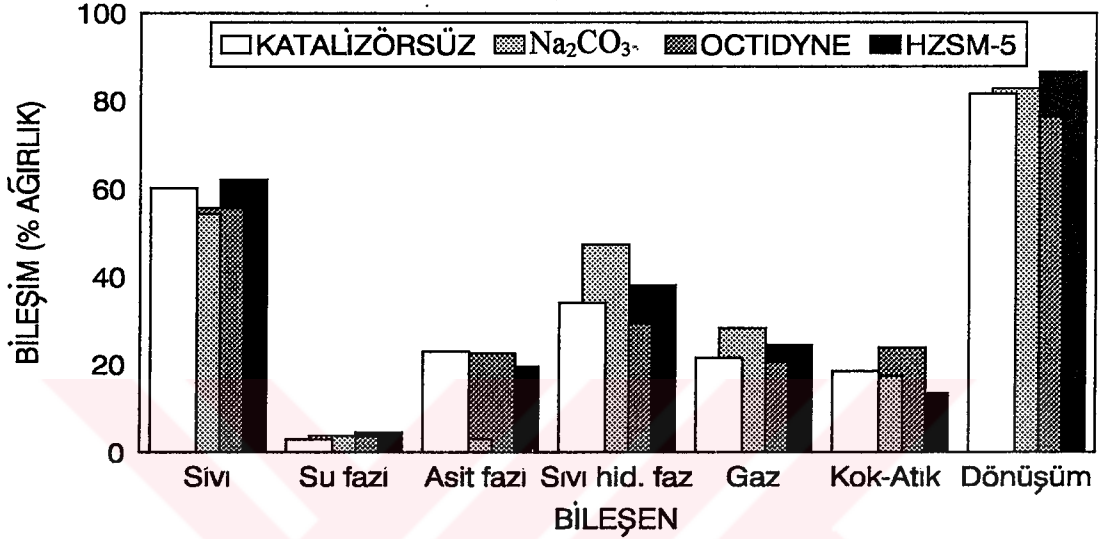


Şekil 3-46 % 10 Katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda gaz ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi.
(Sıcaklık: 400°C , Kolon uzunluğu: 180 mm)



Şekil 3-47 % 10 Katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşimlerindeki hidrokarbonların karbon sayısına göre dağılımı.
(Sıcaklık: 400°C , Kolon uzunluğu: 180 mm)

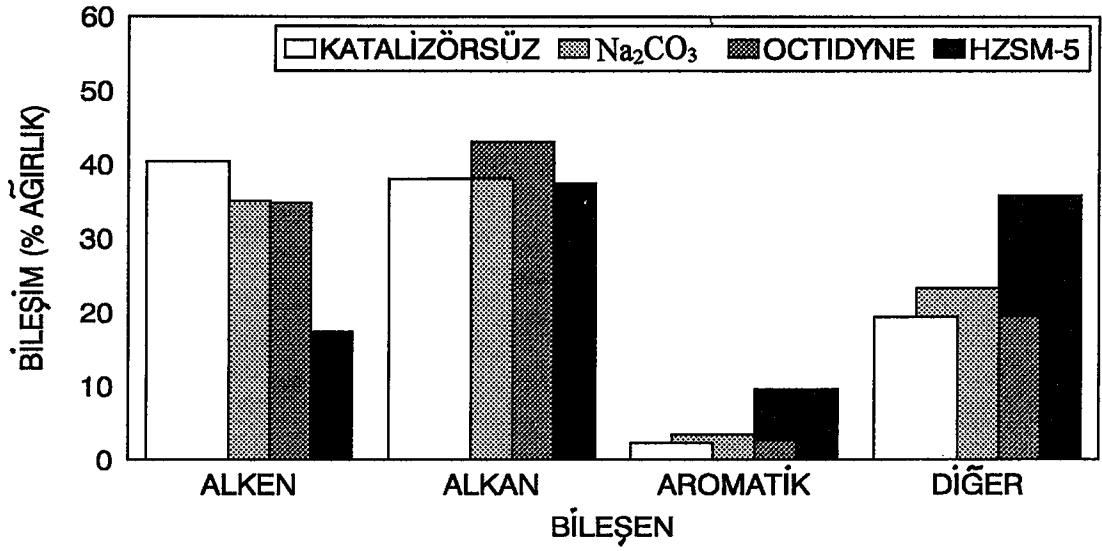
% 10 Katalizör oranında, 180 mm uzunluğunda kolon kullanılarak 420°C’ de gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında (Şekil 3-48), en yüksek sıvı hidrokarbon fazı ve gaz ürün miktarının ve en düşük asit fazı miktarının Na₂CO₃ varlığında elde edildiği gözlenmektedir. En düşük dönüşüm oranı ise Octidyne varlığında görülmüştür.



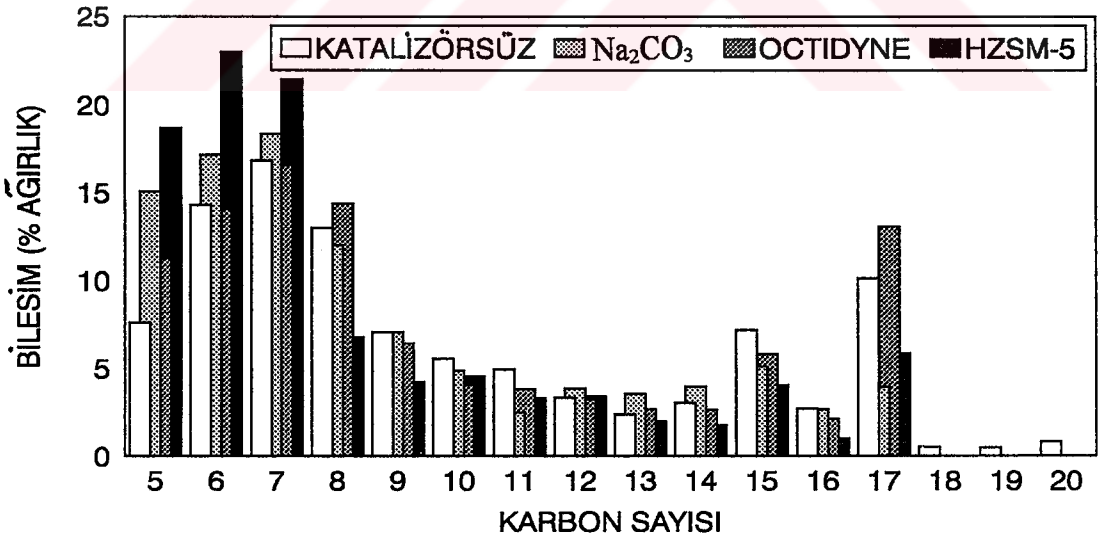
Şekil 3-48 % 10 Oranında katalizör kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör cinslerinin ürün bileşimine etkisi.
(Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)

Bu koşullarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimleri Şekil 3-49 ve 3-50’de sunulmuştur. % 1 Oranında olduğu gibi % 10 katalizör oranında da HZSM-5 katalizörü kullanıldığında sıvı hidrokarbon ürün içindeki alkenlerin oranları azalırken, aromatik ve izomerik hidrokarbonların oranları diğer koşullardaki değerlerin iki katı kadar artmıştır. Yine , bu katalizör varlığında sıvı hidrokarbon ürün içindeki 5, 6 ve 7 karbonlu hidrokarbonların oranları oldukça yüksektir.

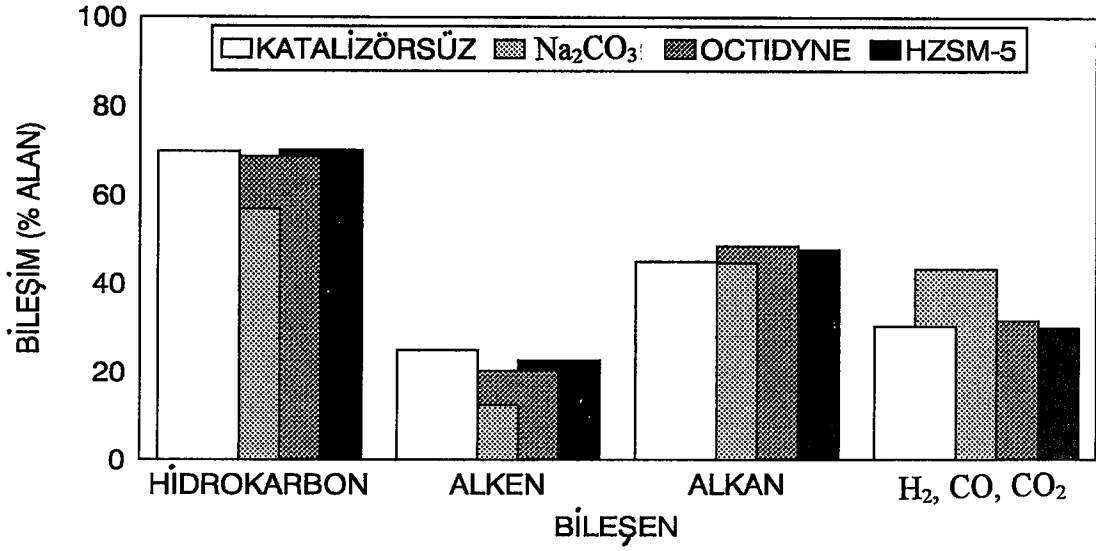
% 10 Katalizör varlığında, 420°C’de ve 180 mm uzunluğunda kolon kullanılması ile elde edilen gaz ürün (Şekil 3-51 ve 3-52) içerisindeki en düşük hidrokarbon oranı Na₂CO₃ varlığında gözlenmiştir. Diğer taraftan, bu katalizör varlığında gaz ürün içindeki H₂ oranları artmaktadır.



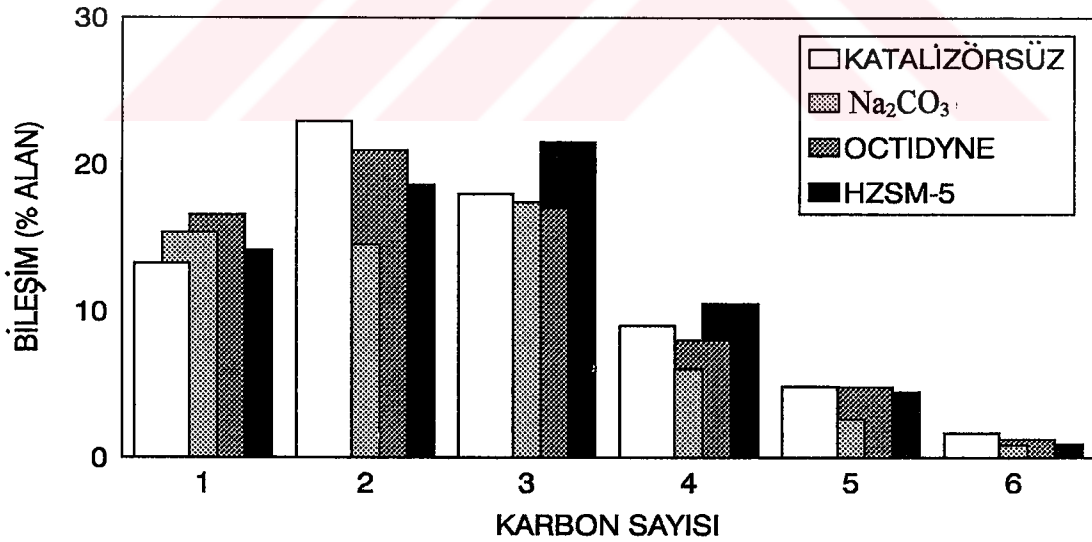
Şekil 3-49 % 10 Oranında katalizör kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimi.
(Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)



Şekil 3-50 % 10 Oranında katalizör kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayılarına göre dağılımı. (Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)



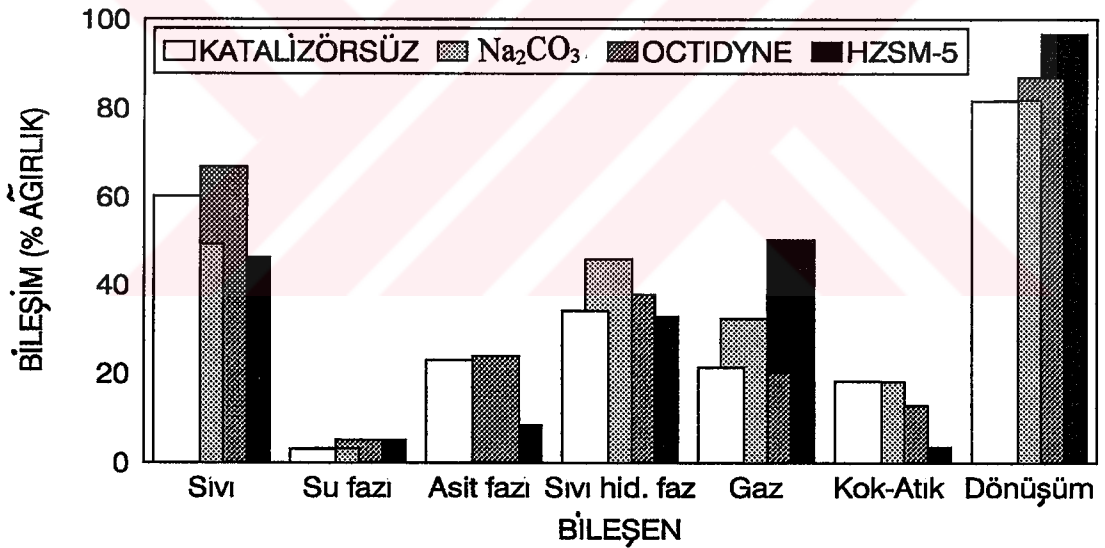
Şekil 3-51 % 10 Katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda gaz ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi.
(Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)



Şekil 3-52 % 10 Katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşimindeki hidrokarbonların karbon sayısına göre dağılımı.
(Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)

3.3.5.1.3. % 20 Oranında Katalizör Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlar

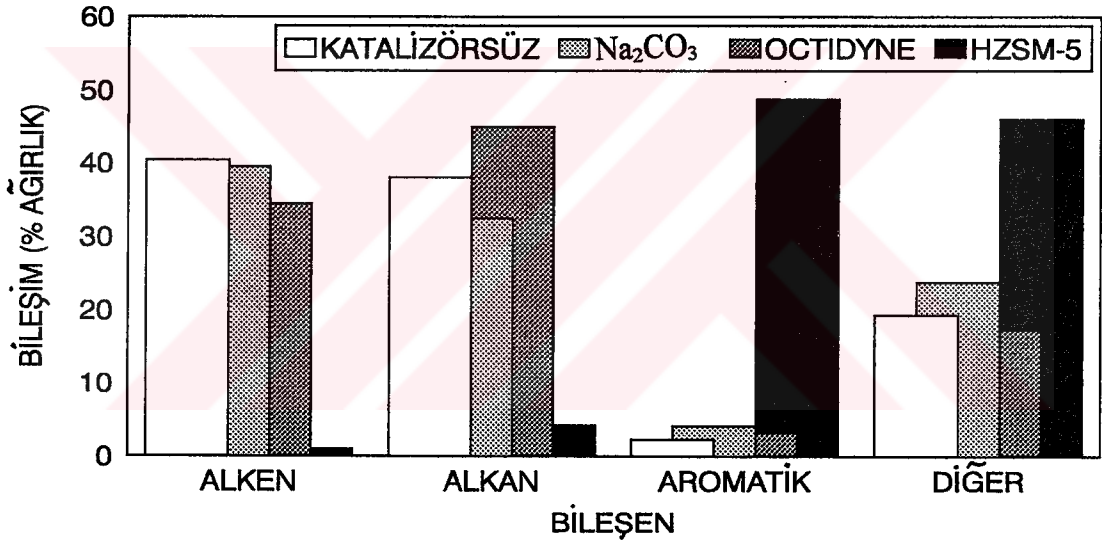
Bu bölümde, 180 mm uzunluğunda fraksiyonlama kolonu kullanılarak, 420°C’de ve % 20 katalizör oranında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı ve gaz ürün bileşimleri karşılaştırılmıştır. Şekil 3-53’te gösterilen ürün bileşimi incelendiğinde, % 20 katalizör oranında katalizör cinsinin çok daha etkin olduğu görülmektedir. En yüksek sıvı hidrokarbon fazı miktarı Na_2CO_3 varlığında, en yüksek gaz ürün miktarı ve dönüşüm oranı (% 96.56) HZSM-5 varlığında görülmüştür. Diğer taraftan, Na_2CO_3 varlığında asit fazı yok denecek kadar azdır. Bu durum; literatürde belirtildiği gibi, Na_2CO_3 ’ın öncelikle yağ asitleri ile reaksiyona girerek sabunları oluşturduğunu ve daha sonra bu yapının hidrokarbonlara parçalandığını göstermektedir [33, 55].



Şekil 3-53 % 20 Oranında katalizör kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör cinslerinin ürün bileşimine etkisi.
(Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)

% 20 katalizör oranında, 420°C’de 180 mm uzunluğunda kolon kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimleri Şekil 3-54 ve 3-55’te gösterilmiştir. Şekillerden de görülebileceği gibi HZSM-5 varlığında elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimi diğer katalizörlerle ve katalizörsüz olarak elde edilen bileşimlerden oldukça farklıdır. Bu katalizör varlığında, sıvı ürünün hemen

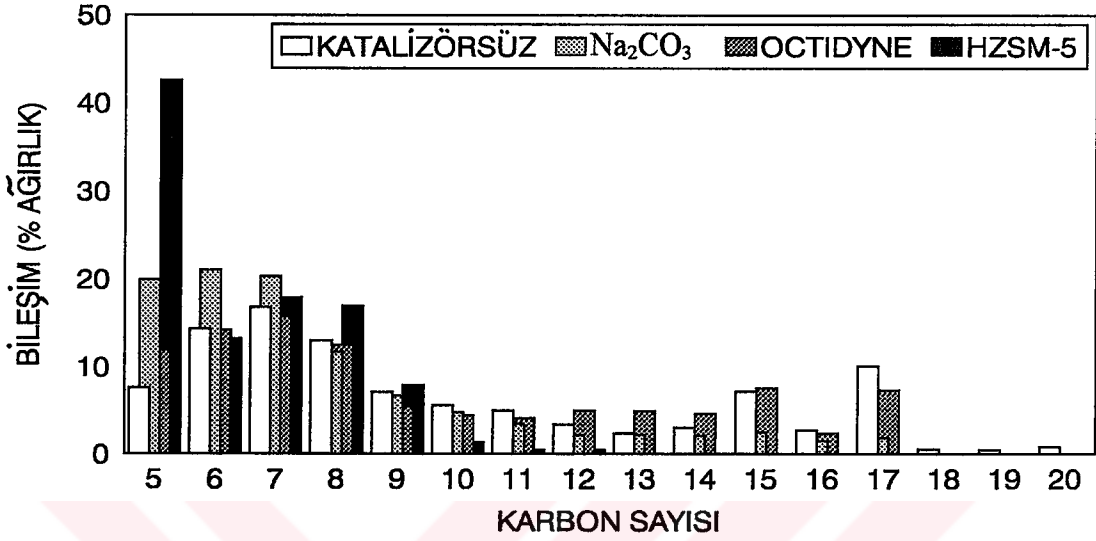
hemen tamamı C_6 - C_{12} aromatik hidrokarbonlardan ve C_5 izomerik hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Bu katalizör varlığında aromatzasyon ve izomerizasyon reaksiyonları, parçalanma reaksiyonlarından daha baskın hale gelmiştir. Literatürdede bu katalizörlerin aromatik hidrokarbonların oluşumuna yönelik bir seçicilik gösterdiği belirtilmektedir [38. 39]. Diğer taraftan, silika-alümina katalizörü olan Octidyne daha çok alkanlar olmak üzere alifatik hidrokarbonların oluşumlarına yönelik bir etki göstermektedir. Na_2CO_3 varlığında ise 5-7 karbonlu alkenlerce zengin bir sıvı hidrokarbon ürün elde edilmiştir. Isısal parçalanma işlemiyle ise aynı oranlarda alken ve alkan içeren bir sıvı hidrokarbon ürün elde edilmiştir. Katalizörsüz olarak ve Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda C_9 'dan büyük karbonlu hidrokarbonların oranları diğer koşullardakine göre oldukça artmıştır.



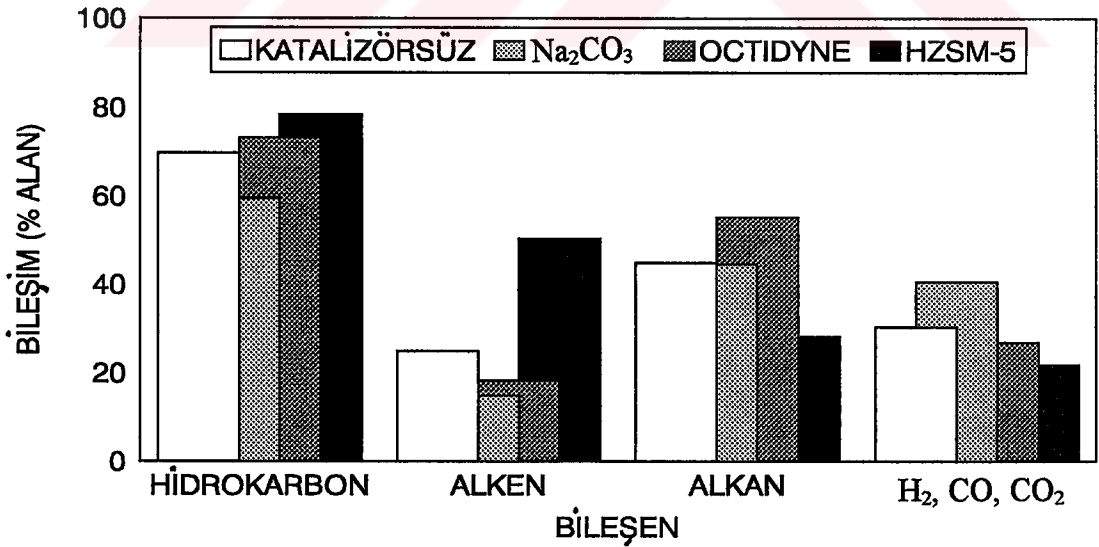
Şekil 3-54 % 20 Oranında katalizör kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimi.
(Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)

% 20 Katalizör oranında farklı cins katalizörler kullanılarak elde edilen gaz ürün bileşimleri Şekil 3-56 ve 57'de sunulmuştur. Şekillerden görülebileceği gibi, HZSM-5 dışındaki katalizörlerle ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürünün alkan içerikleri alkenlerden çok daha fazladır. Tüm katalizör oranlarında olduğu gibi % 20 oranında da Na_2CO_3 kullanılması ile gaz ürün içindeki H_2 , CO ve CO_2 oranları diğer katalizörlerle elde edilen değerlerden daha yüksektir. Diğer taraftan, HZSM-5 varlığında, gaz ürün içerisindeki 3-5 karbonlu

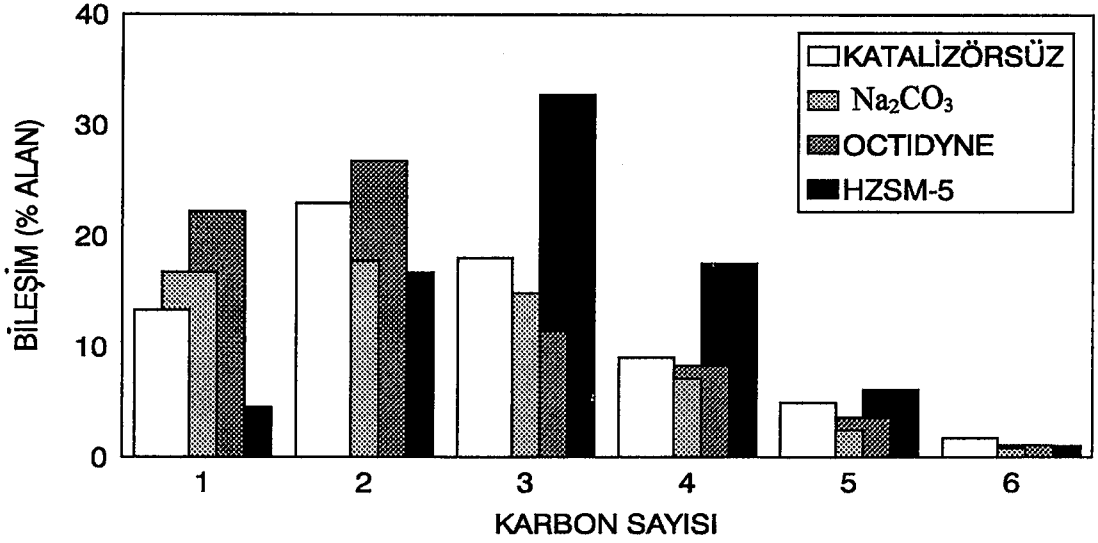
hidrokarbonların oranları yüksek iken, diğer koşullarda 1-2 karbonlu hidrokarbonların oranları daha yüksektir.



Şekil 3-55 % 20 Oranında katalizör kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayılarına göre dağılımı. (Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)



Şekil 3-56 % 20 Katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda gaz ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi. (Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)



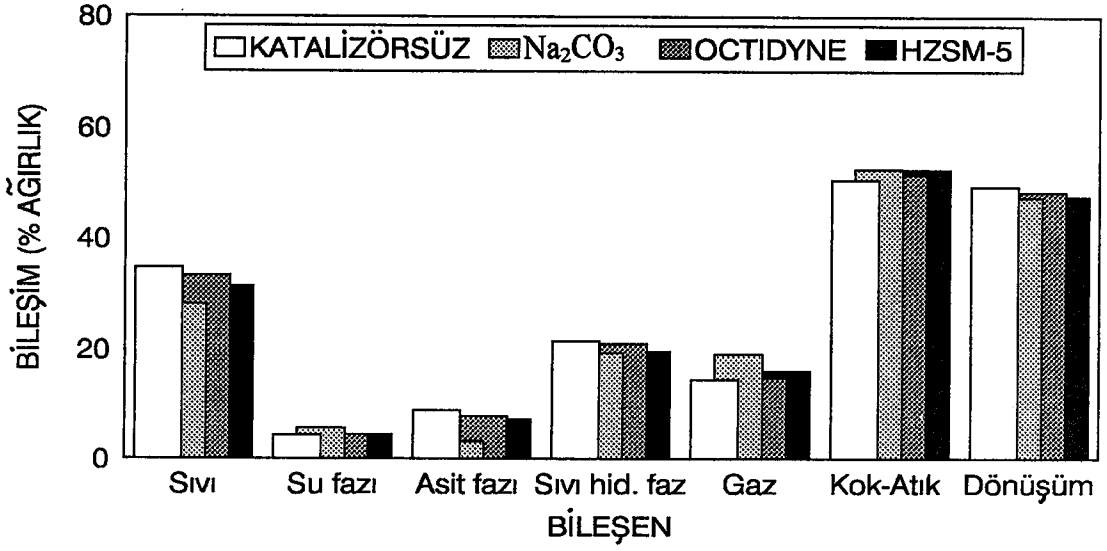
Şekil 3-57 % 20 Katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşimlerindeki hidrokarbonların karbon sayısına göre dağılımı. (Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 180 mm)

Görüldüğü gibi; fraksiyonlama kolonundaki ısı parçalanma etkisinin en az olduğu 180 mm uzunluğunda kolon kullanıldığında, özellikle yüksek katalizör oranlarında (% 10 ve 20) farklı cins katalizörler kullanılarak değişik bileşim ve miktarlarda sıvı ve gaz ürünlerin elde edilmesi mümkündür.

3.3.5.2. 360 mm Uzunluğunda Fraksiyonlama Kolonu Kullanılan Reaksiyonlar

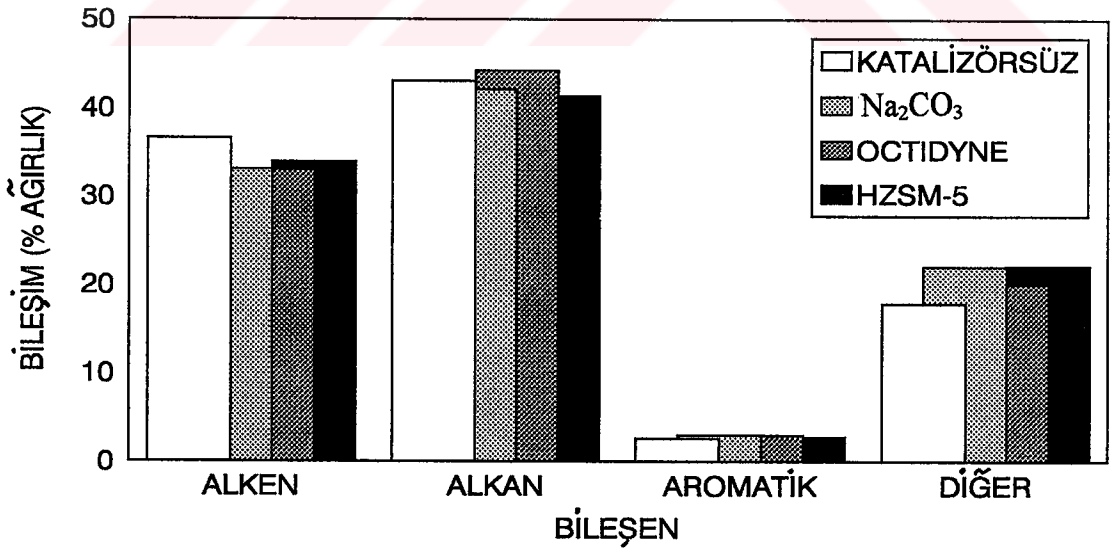
Bu bölümde, 360 mm uzunluğunda fraksiyonlama kolonunun kullanıldığı 400° ve 420°C' de ve sadece % 1 katalizör oranında çalışarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen ürün bileşimleri karşılaştırılmıştır.

400°C' de gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen tüm ürün bileşimi Şekil 3-58' de sunulmuştur. Şekilden görüldüğü gibi, Na₂CO₃ varlığında gerçekleştirilen bu reaksiyonlarda da, asit fazı miktarı büyük ölçüde azalırken, gaz ürün miktarı artmaktadır. Bu katalizör varlığında elde edilen sıvı ürün miktarı da azalmaktadır. Dönüşüm değerleri birbirlerine oldukça yakın olmakla birlikte, katalizörler arasında bir karşılaştırma yapılırsa en yüksek değere Octidiyne katalizörü varlığında ulaşılmaktadır.

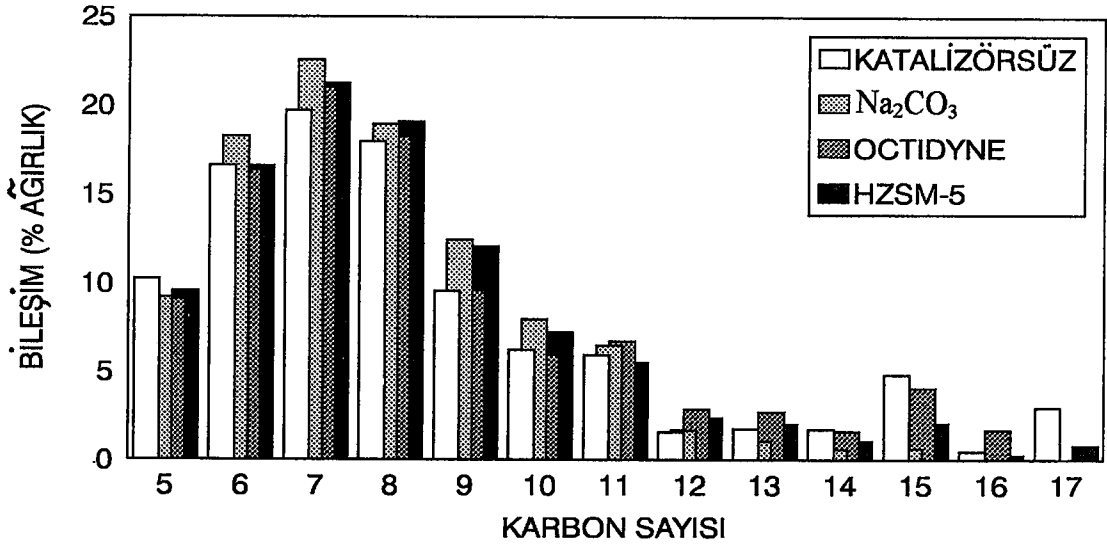


Şekil 3-58 % 1 Katalizör oranında gerçekleştirilen reaksiyonlarda ürün bileşiminin katalizör cinsine bağlı olarak değişimi.
(Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 360 mm)

400°C' de kullanılan katalizör cinsine bağlı olarak elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimleri Şekil 3-59 ve 3-60' da sunulmuştur.



Şekil 3-59 % 1 Katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminin katalizör cinsine bağlı olarak değişimi.
(Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 360 mm)

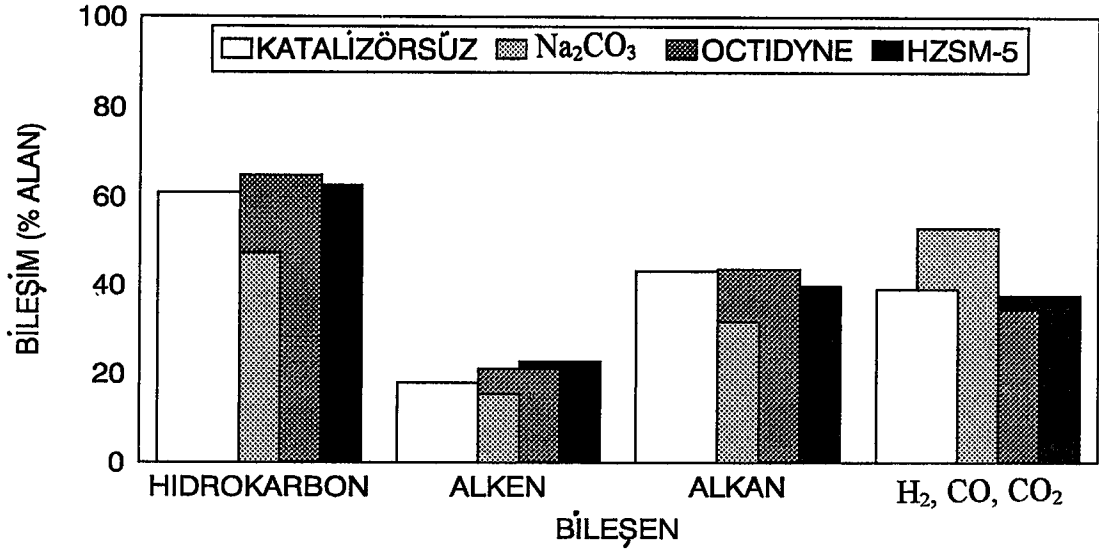


Şekil 3-60 % 1 Katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayılarına göre dağılımı. (Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 360 mm)

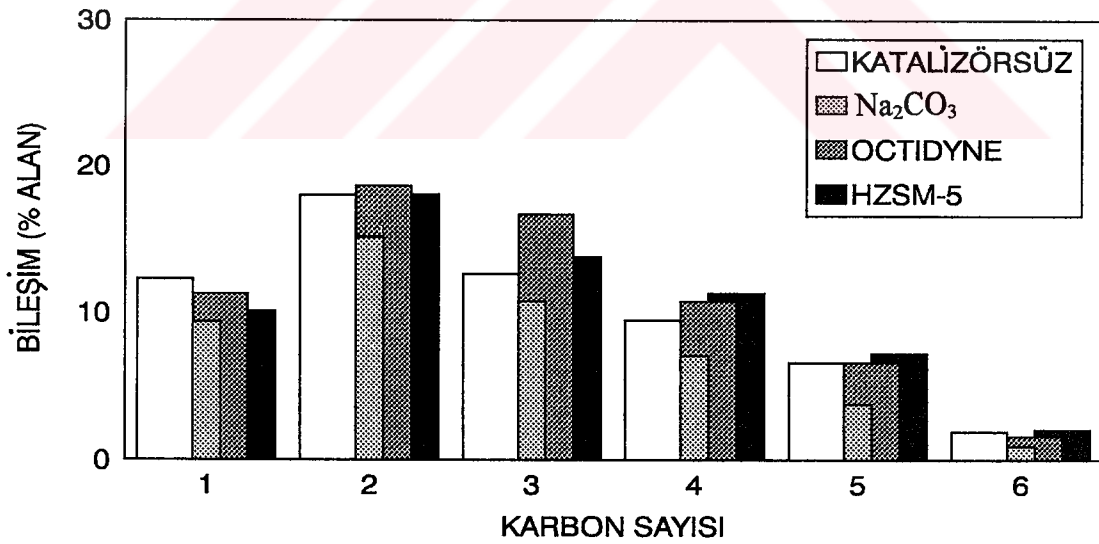
Şekillerden de görülebileceği gibi, bu koşullarda katalizör cinsinin değişmesi ile sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki alken, alkan, aromatik ve diğer hidrokarbonların oranları çok fazla değişmemektedir. Ancak, Na₂CO₃ ve HZSM-5 katalizörlerinin kullanılması durumunda ürün içerisindeki C₅-C₉ arası küçük moleküllü hidrokarbonların oranları artmaktadır.

400°C' de gerçekleştirilen reaksiyonlarda Şekil 3-61 ve 3-62' de görüldüğü gibi, en düşük hidrokarbon içerikli gaz ürün Na₂CO₃ varlığında elde edilmiştir. Katalizörsüz ve Na₂CO₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda alken oranları daha düşüktür. Ayrıca, Na₂CO₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda gaz ürünündeki C₁-C₆ hidrokarbonların oranları da düşüktür. Gaz ürün içinde en fazla oranda bulunan hidrokarbonlar 2 karbonludur.

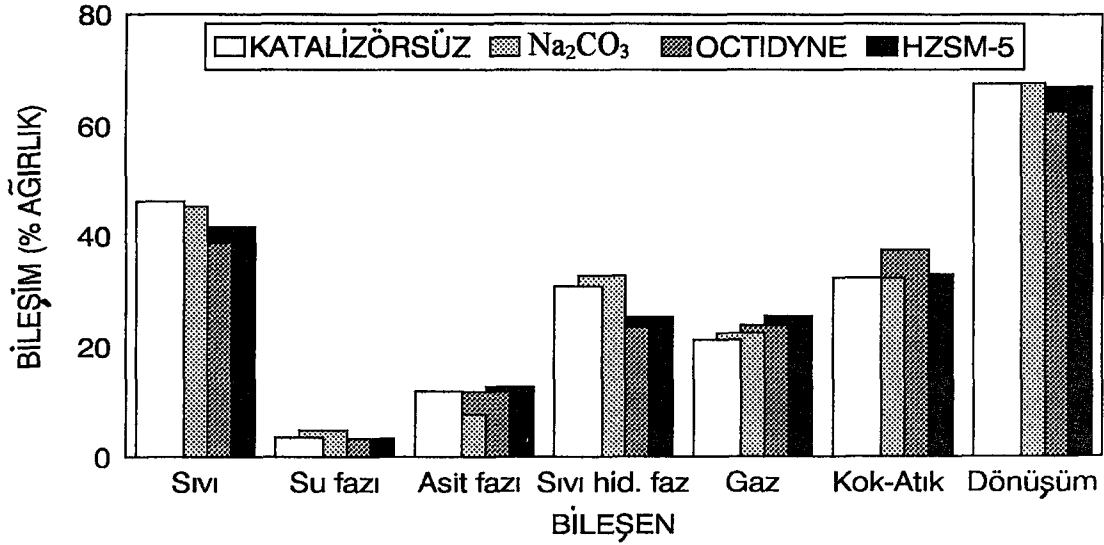
Sıcaklığın 420°C' ye yükselmesi ile katalizörsüz ve katalizörlü tüm reaksiyonlarda dönüşüm artmıştır (Şekil 3-63). Grafikten izlenebileceği gibi, bu sıcaklıkta da Na₂CO₃ varlığında asit fazının miktarı en düşüktür, sıvı hidrokarbon ve sulu faz miktarları ise yüksektir. En yüksek miktarda gaz ürün HZSM-5 varlığında elde edilirken, en düşük dönüşüm oranı Octidyne varlığında görülmektedir.



Şekil 3-61 % 1 Katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda gaz ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi.
(Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 360 mm)

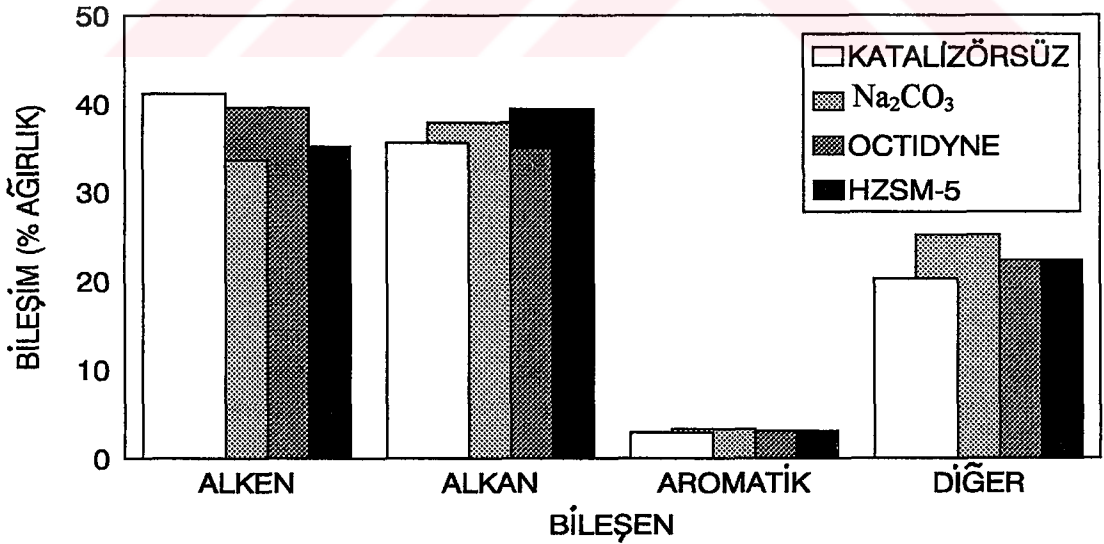


Şekil 3-62 % 1 Katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayılarına göre dağılımı.
(Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 360 mm)

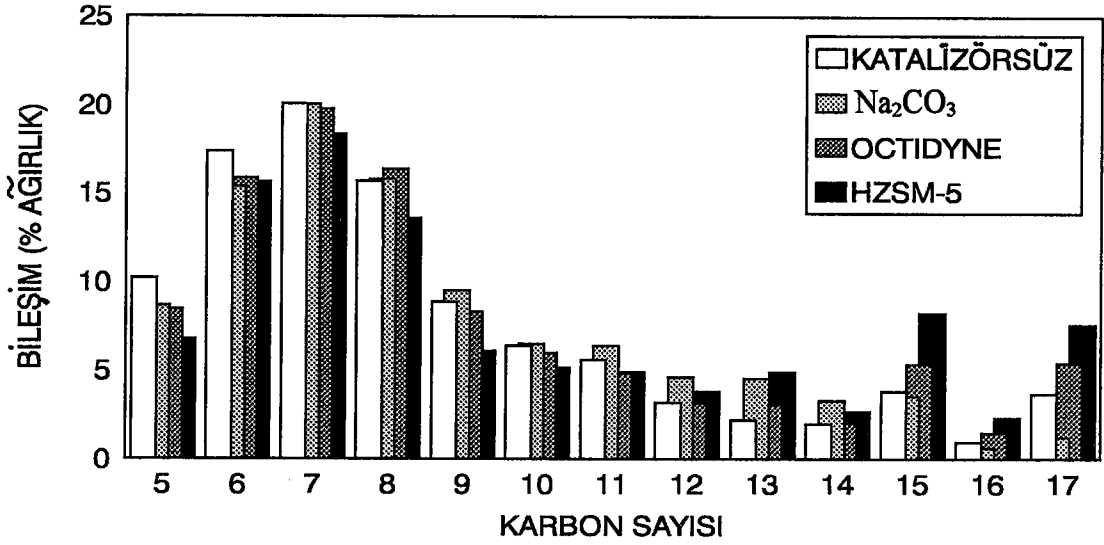


Şekil 3-63 % 1 Katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda ürün bileşiminin katalizör cinsine bağlı olarak değişimi.
(Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 360 mm)

Belirtilen koşullarda gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimleri Şekil 3-64 ve 3-65'te verilmiştir.



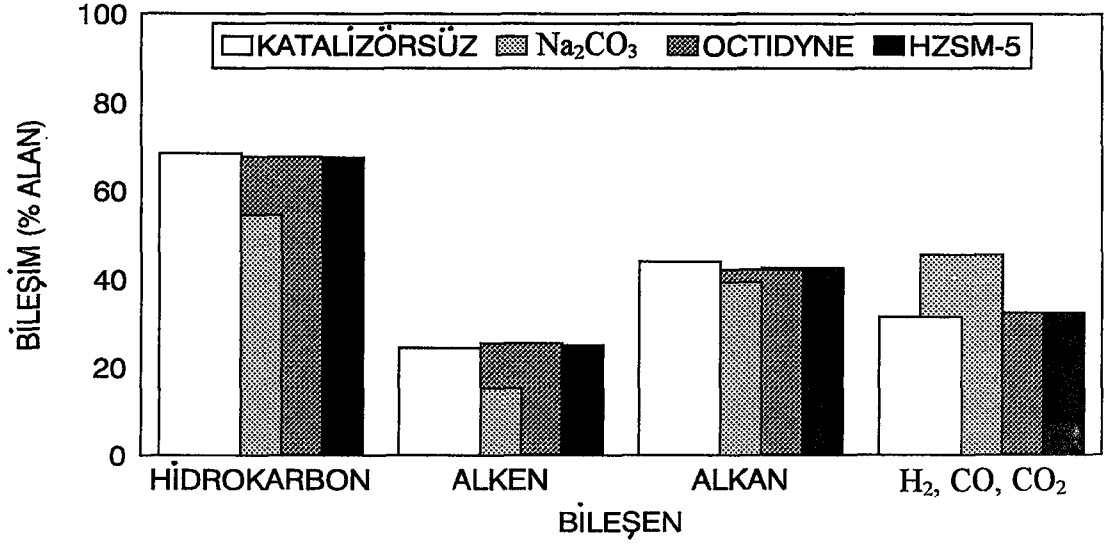
Şekil 3-64 % 1 Katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi.
(Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 360 mm)



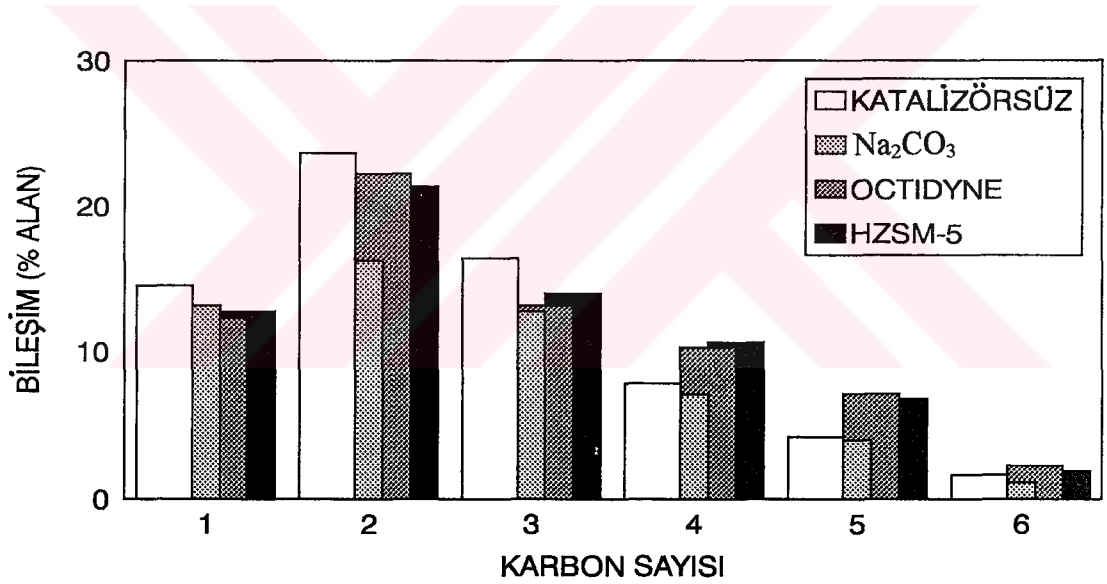
Şekil 3-65 % 1 Katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayısına göre dağılımı. (Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 360 mm)

Şekillerden görüldüğü gibi, sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki en yüksek alken oranı katalizörsüz olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda, en yüksek alkan oranı ise HZSM-5 ile gözlenmiştir. Sıcaklığın yükselmesi ile alken ve alkanların izomerleri ve naftenik hidrokarbonların oranları artmıştır. Ayrıca, HZSM-5 varlığında elde edilen sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki küçük moleküllü hidrokarbonların oranları azalırken, C₁₃ den daha büyük moleküllü hidrokarbonların oranları artmaktadır. Katalizörsüz olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise küçük moleküllü hidrokarbonların oranları daha yüksektir.

420°C' de gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşimleri Şekil 3-66 ve 3-67' de sunulmuştur. Grafiklerden görülebileceği gibi, Na₂CO₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün içerisindeki alken, alkan oranları ve dolayısıyla hidrokarbon oranları azalırken, diğer bileşiklerin oranları artmaktadır. Ayrıca, Na₂CO₃ varlığında elde edilen gaz ürün içerisindeki C₁-C₃ hidrokarbonların oranları da azalmaktadır. Diğer katalizörlerle elde edilen bileşim değerleri hemen hemen birbirine eşittir. Gaz ürün içinde en fazla bulunan hidrokarbonlar 2 karbonludur.



Şekil 3-66 % 1 Katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda gaz ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi.
(Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 360 mm)



Şekil 3-67 % 1 Katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayılarına göre dağılımı.
(Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 360 mm)

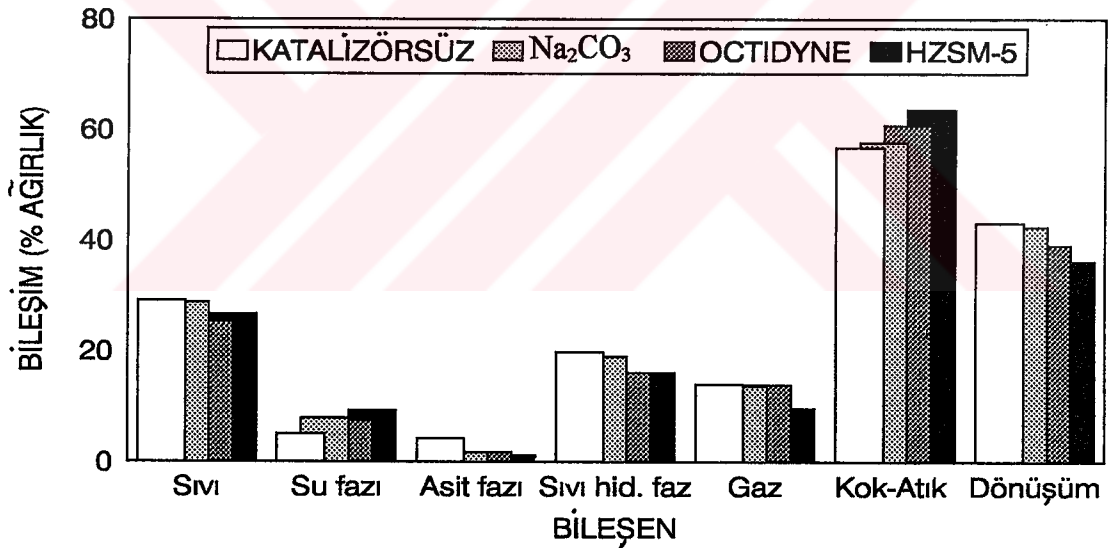
Görüldüğü gibi; her iki sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör cinsi değiştikçe farklı bileşim ve miktarda gaz ve sıvı ürünler elde edilmektedir. Ancak, bu koşullarda kolondaki ısısal parçalanma etkisinin daha fazla olması nedeniyle katalizör cinslerinin etkileri bütünüyle gözlenememektedir. Uygulanan koşullarda, Na₂CO₃ katalizörü diğerlerine göre daha farklı bir etki göstermektedir.

3.3.5.3. 540 mm Uzunluğunda Fraksiyonlama Kolonu Kullanılan Reaksiyonlar

540 mm Uzunluğunda fraksiyonlama kolonu kullanılan reaksiyonlar 400° ve 420°C’ de, % 1, 5 ve 10 oranlarında katalizör kullanılarak gerçekleştirildiği için karşılaştırmalar katalizör miktarları esas alınarak yapılmıştır.

3.3.5.3.1. % 1 Oranında Katalizör Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlar

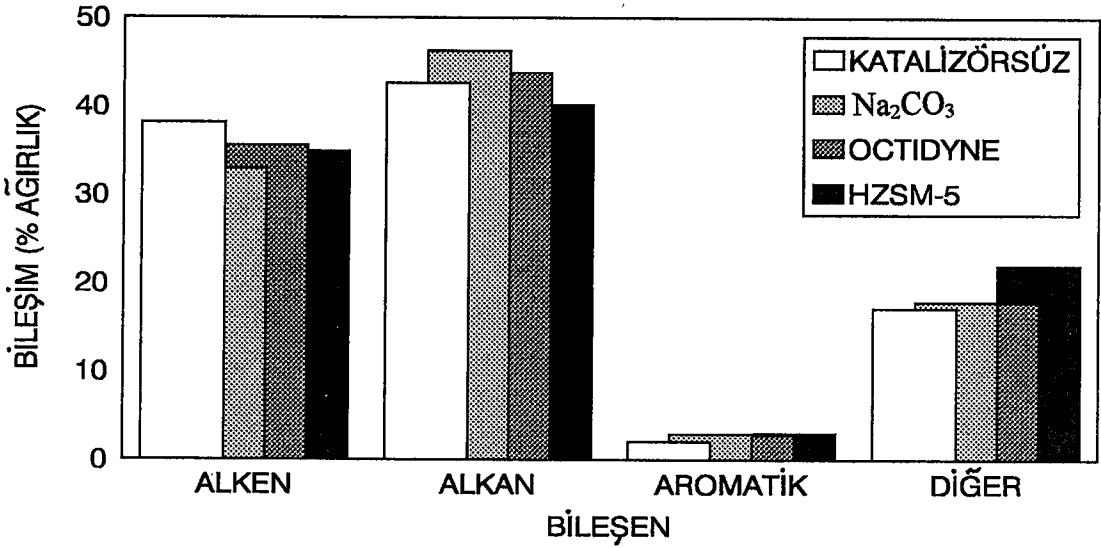
400°C’ de gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen tüm ürün bileşimleri Şekil 3-68’ de sunulmuştur.



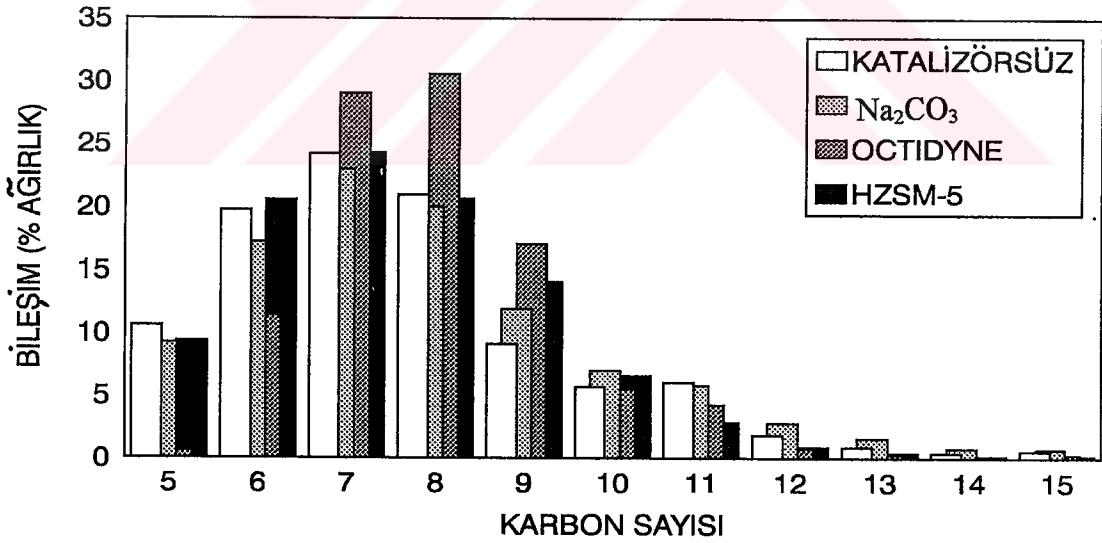
Şekil 3-68 % 1 Katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi.
(Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)

Şekil 3-68’ de görüldüğü gibi, HZSM-5 katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı faz miktarı artarken, sıvı ve gaz ürün miktarları ve dönüşüm oranları düşmektedir. En yüksek sıvı ürün miktarı ve dönüşüm oranı katalizörsüz ve Na₂CO₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilmiştir.

400°C’ de elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimleri Şekil 3-69 ve 3-70’ de sunulmuştur.



Şekil 3-69 % 1 Katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi. (Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)

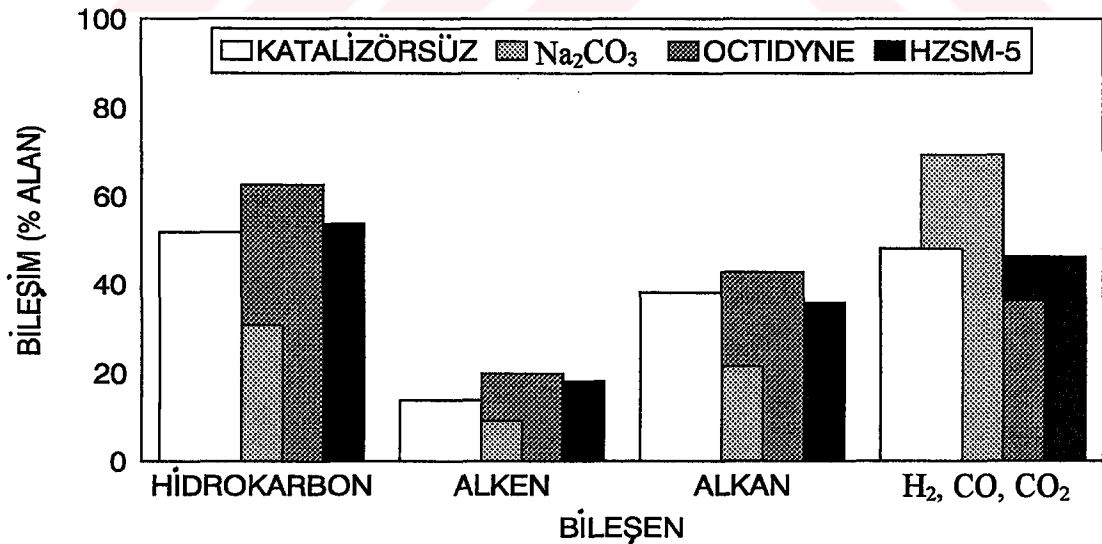


Şekil 3-70 % 1 Katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayılarına göre dağılımı. (Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)

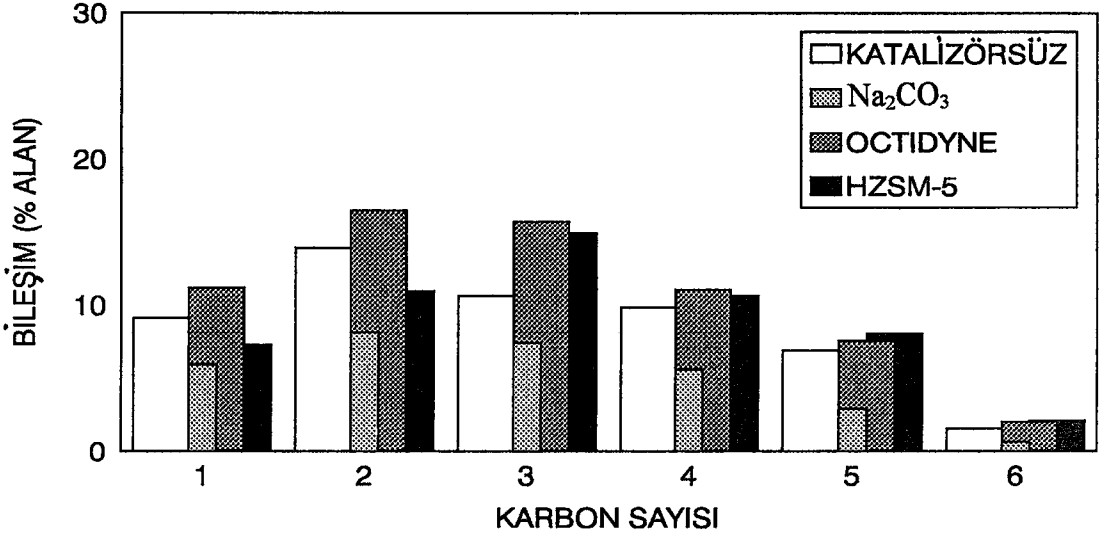
Grafiklerden de görüldüğü gibi, katalizörsüz olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda alken içeriği, Na₂CO₃ ile yürütülen reaksiyonlarda alkan içeriği en

yüksektir. HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise diğer hidrokarbonlar olarak adlandırılan alken ve alkan izomerlerinin oranları artmaktadır. HZSM-5 katalizörü varlığında elde edilen sıvı hidrokarbon içinde küçük moleküllü hidrokarbonların (C_5 - C_6) oranları diğer katalizörlere göre biraz daha fazladır. Octidyne kullanımında ise C_7 ve C_8 ' lerin önemli miktarlarda olduğu görülmektedir.

400°C' de gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşimleri Şekil 3-71 ve 3-72' de sunulmuştur. Grafiklerden görüldüğü gibi, Na_2CO_3 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün içerisindeki alken, alkan ve dolayısıyla hidrokarbon oranları önemli ölçüde azalırken, diğer bileşiklerin oranları artmaktadır. En yüksek hidrokarbon oranı Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilmiştir. Katalizörsüz olarak ve HZSM-5 kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda hidrokarbon ve diğer bileşiklerin içerikleri açısından benzer bileşimde gaz ürünler elde edilmiştir. Ancak, HZSM-5 kullanımında alken oranı daha yüksektir. Octidyne varlığında elde edilen gaz ürün içerisinde C_1 - C_6 hidrokarbonların oranları diğer koşullara göre oldukça yüksek iken, HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda C_3 oranı artmıştır.

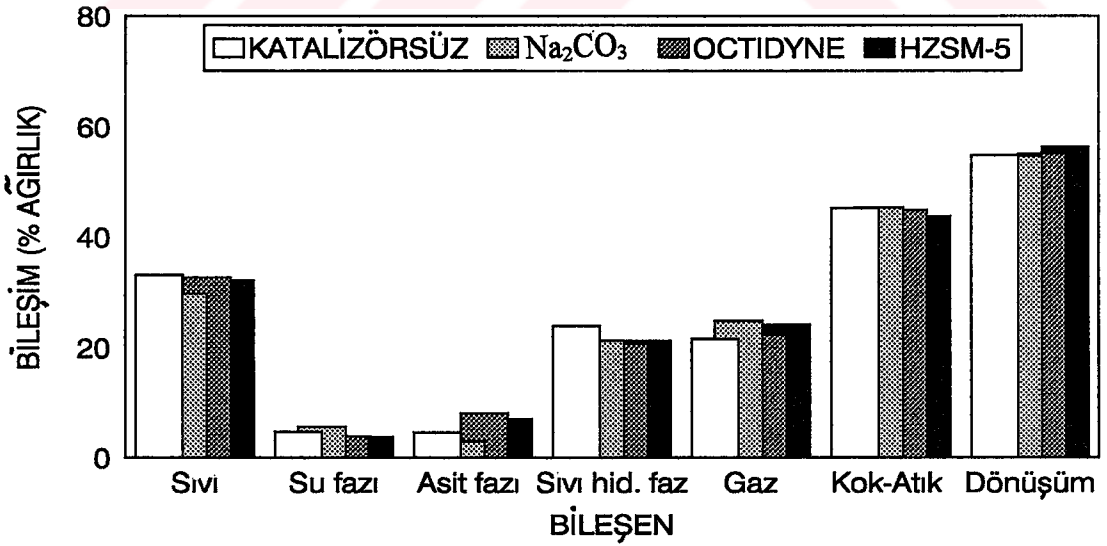


Şekil 3-71 % 1 Katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi.
(Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)



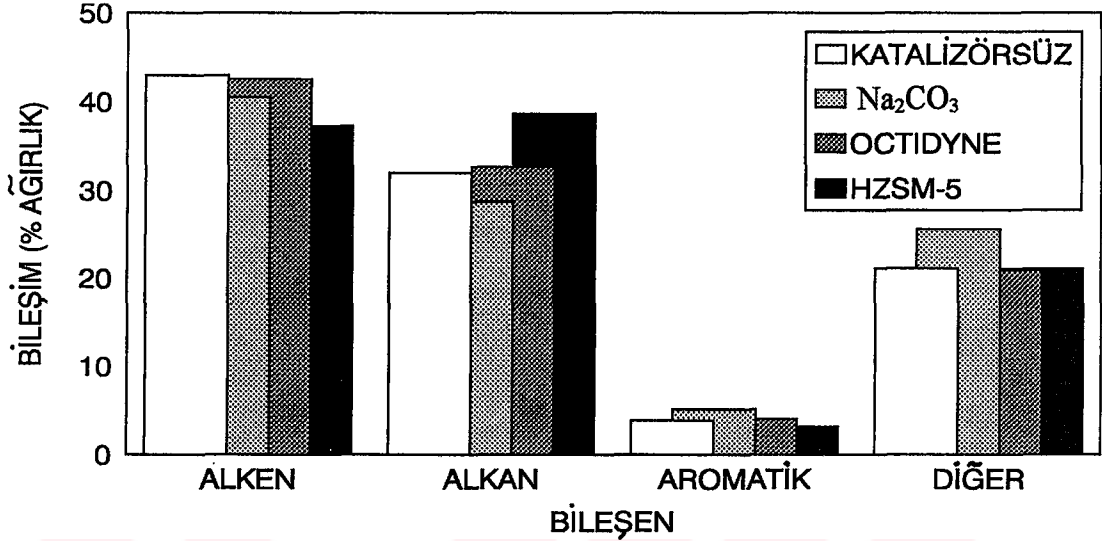
Şekil 3-72 % 1 Katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayılarına göre dağılımı. (Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)

Aynı reaksiyon koşullarında, 420°C' de gerçekleştirilen fraksiyonlamalı piroliz işlemi ile elde edilen tüm ürün bileşimi Şekil 3-73'te sunulmuştur. Şekilden de görüldüğü gibi, en yüksek dönüşüm HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda gözlenmiştir. Na₂CO₃ varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise asit fazı miktarı azalırken, gaz ürün miktarı artmıştır.

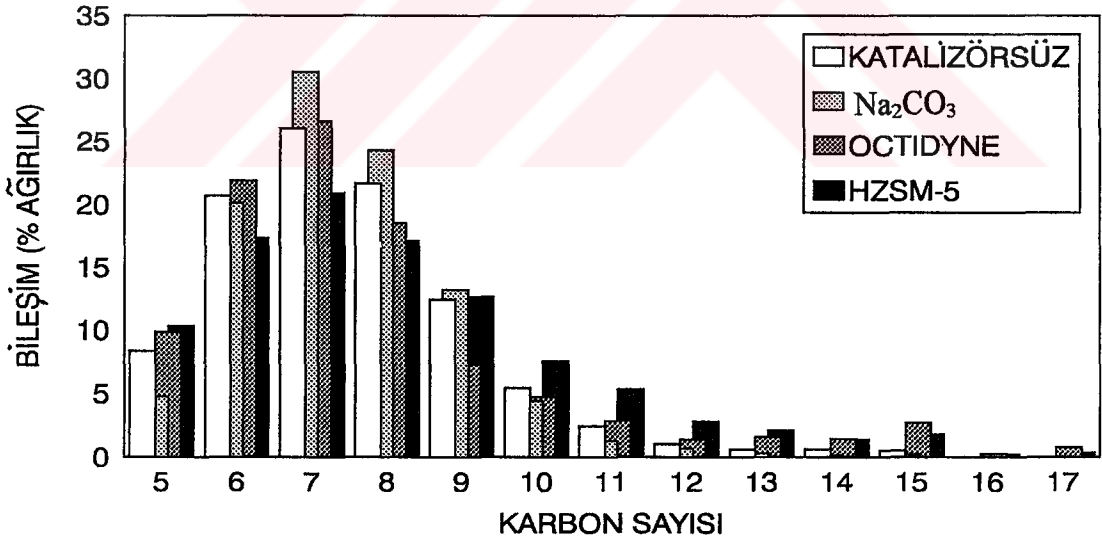


Şekil 3-73 % 1 Katalizör oranında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi. (Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)

420°C' de gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimleri Şekil 3-74 ve 3-75'te sunulmuştur.



Şekil 3-74 % 1 Katalizör oranında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi.
(Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)

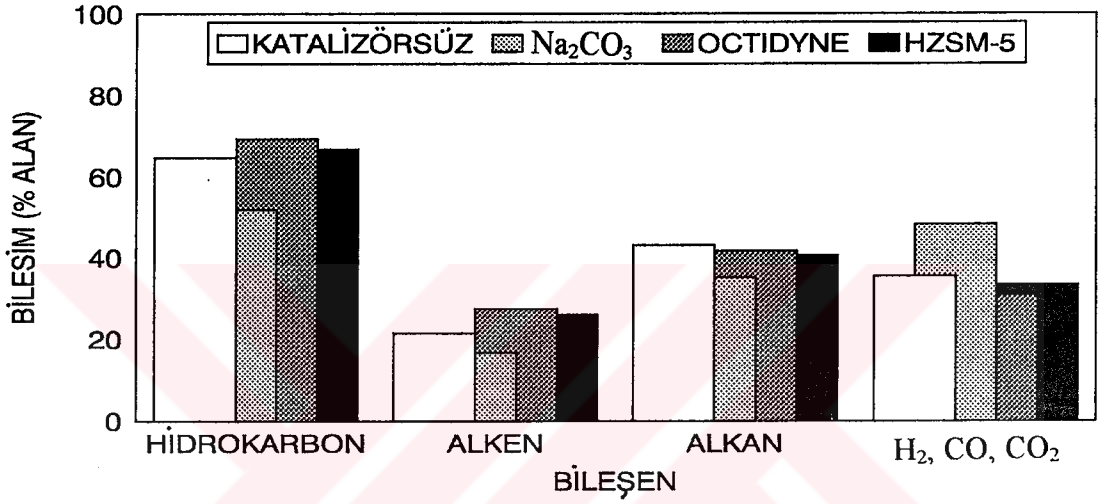


Şekil 3-75 % 1 Katalizör oranında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayılarına göre dağılımı.
(Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)

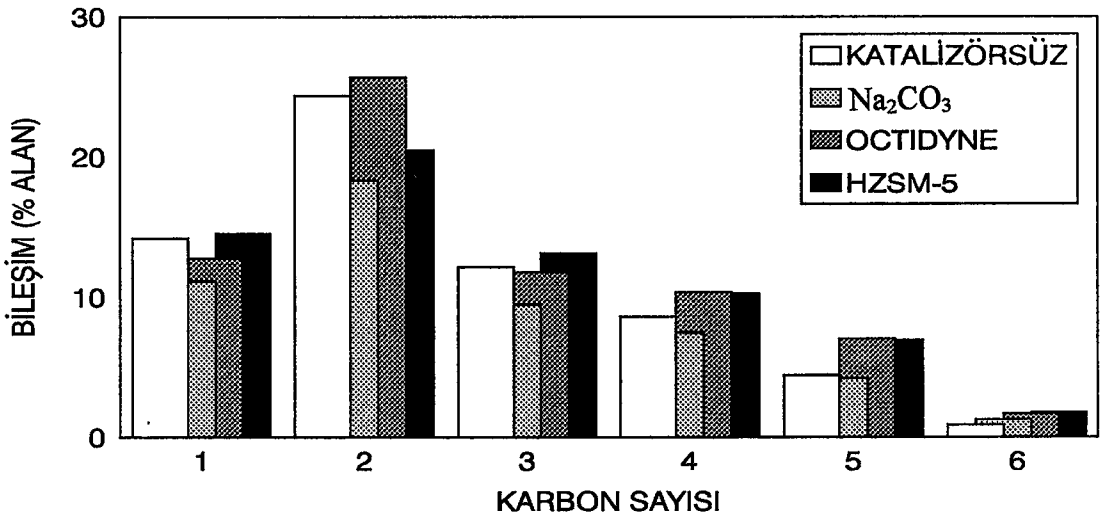
Şekillerden görüldüğü gibi, Na₂CO₃ ve HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki alkenlerin oranları azalmış, HZSM-5 varlığında alkanların oranları artmış ve Na₂CO₃ varlığında da alken

ve alkan izomerlerinin oranları artmıştır. Na_2CO_3 ve Octidyne varlığında ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen ürün içerisindeki hidrokarbonların bileşimleri birbirlerine çok yakın iken, HZSM-5 varlığında ürün içerisindeki küçük moleküllü hidrokarbonların oranları azalmaktadır.

420°C de gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşimleri Şekil 3-76 ve 3-77' de gösterilmiştir.



Şekil 3-76 % 1 Katalizör oranında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi
(Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)



Şekil 3-77 % 1 Katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayılarına göre dağılımı.
(Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)

Şekillerden görüldüğü gibi, Na_2CO_3 varlığında elde edilen gaz ürün içerisindeki hidrokarbonların (alkan, alken) oranları azalırken, diğer bileşiklerin oranları artmaktadır. En yüksek hidrokarbon ve alken oranı Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilmiştir. Katalizörsüz olarak ve HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda hidrokarbon bileşiklerin ve diğer bileşiklerin oranları hemen hemen aynıdır. En düşük hidrokarbon içerikli gaz ürünün ele geçtiği Na_2CO_3 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda bu ürün içerisindeki $\text{C}_1\text{-C}_6$ hidrokarbonlarının oranları diğer koşullara göre daha düşüktür. Octidyne varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise özellikle C_2 hidrokarbonlarının oranları artmıştır.

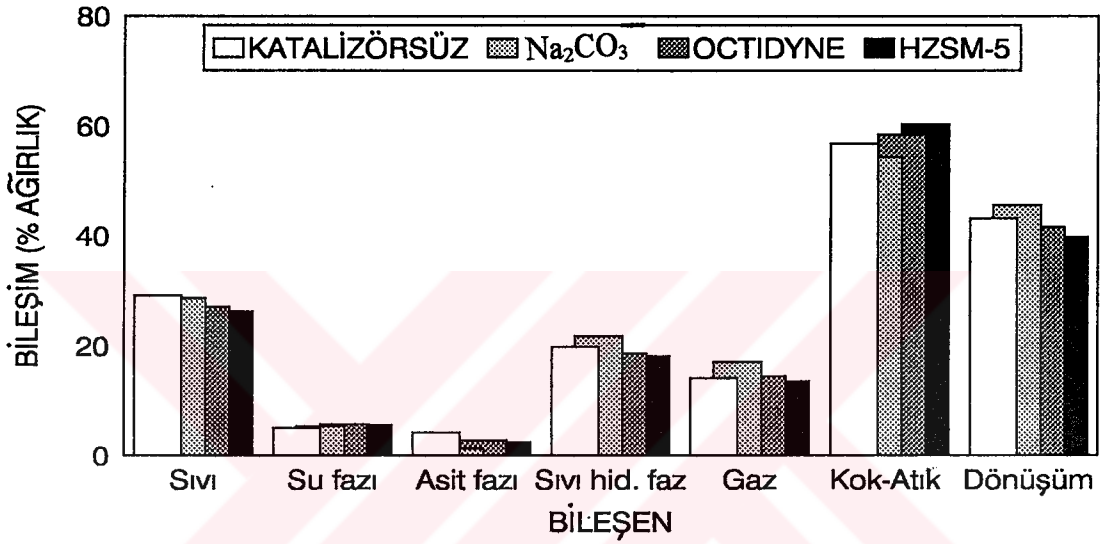
Görüldüğü gibi, 540 mm uzunluğunda fraksiyonlama kolonu kullanılarak, % 1 katalizör varlığında, 400° ve 420°C ' de gerçekleştirilen reaksiyonlarda ısısal parçalanmanın da etkisi nedeniyle, katalizör cinsinin değişmesi tüm ürün bileşimi ve dönüşüm oranlarını çok fazla değiştirmezken, gaz ve sıvı ürünler bileşimlerini bir miktar etkilemiştir.

3.3.5.3.2. % 5 Oranında Katalizör Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlar

% 5 Oranında katalizör kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlar sadece 540 mm uzunluğunda fraksiyonlama kolonu kullanılarak 400° ve 420°C ' de yürütülmüştür. 400°C ' de gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen tüm ürün bileşimleri karşılaştırmalı olarak Şekil 3-78' de sunulmuştur. Şekilden de görüldüğü gibi, en yüksek sıvı ve gaz ürün miktarları ve dönüşüm oranı Na_2CO_3 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilmiştir. Diğer katalizörlerle ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise benzer sonuçlar gözlenmiştir.

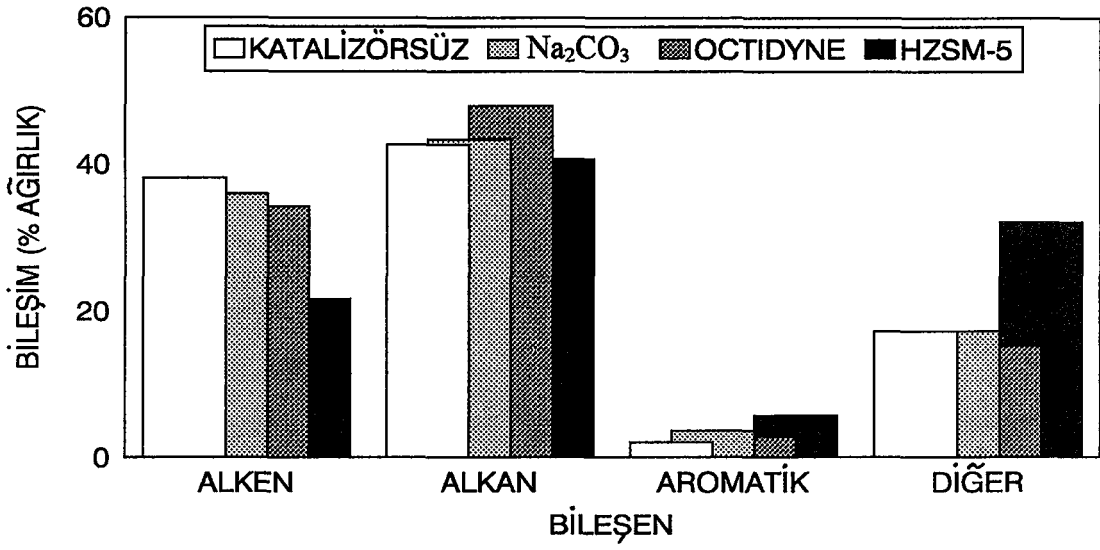
400°C ' de gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen (Şekil 3-79 ve 3-80) sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki alken en yüksek oranda katalizörsüz, en düşük oranda ise HZSM-5 varlığında yürütülen reaksiyonlarda oluşmuştur. En yüksek oranda alkan Octidyne ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda gözlenirken, en düşük alkan oranı

HZSM-5 varlığında gözlenmiştir. Ayrıca, HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen aromatik hidrokarbonların ve diğer hidrokarbonlar olarak adlandırılan alken, alkan izomerlerinin oranları diğer koşullara göre hemen hemen iki katı oranında artmıştır. Katalizör miktarı arttıkça bu daha da belirgin bir şekilde görülmektedir. Ayrıca, HZSM-5 ile yürütülen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki C₇-C₈ oranı diğer koşullardakine göre önemli ölçüde artmıştır.

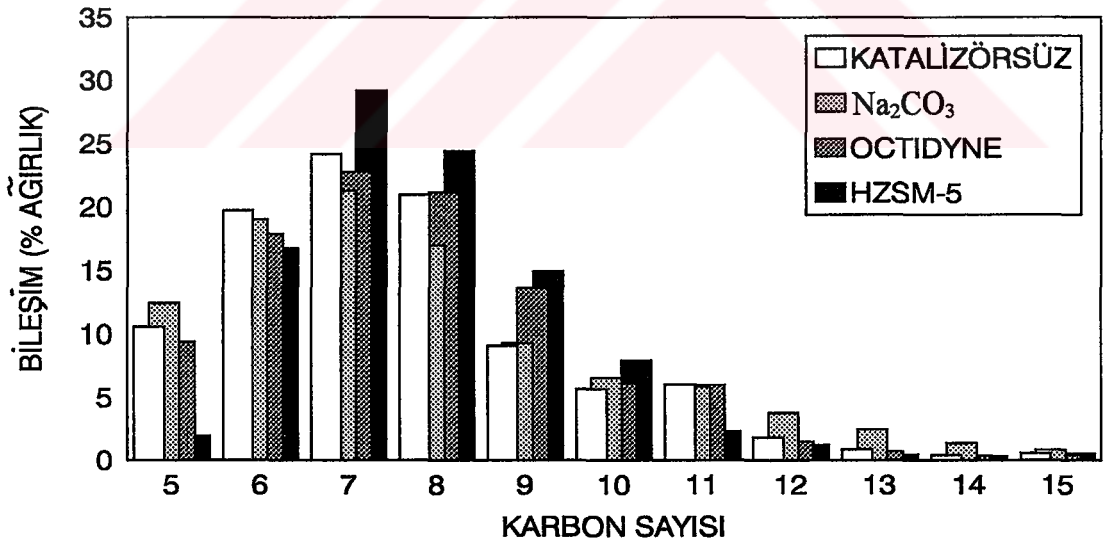


Şekil 3-78 % 5 Katalizör oranında gerçekleştirilen reaksiyonlarda ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi.
(Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)

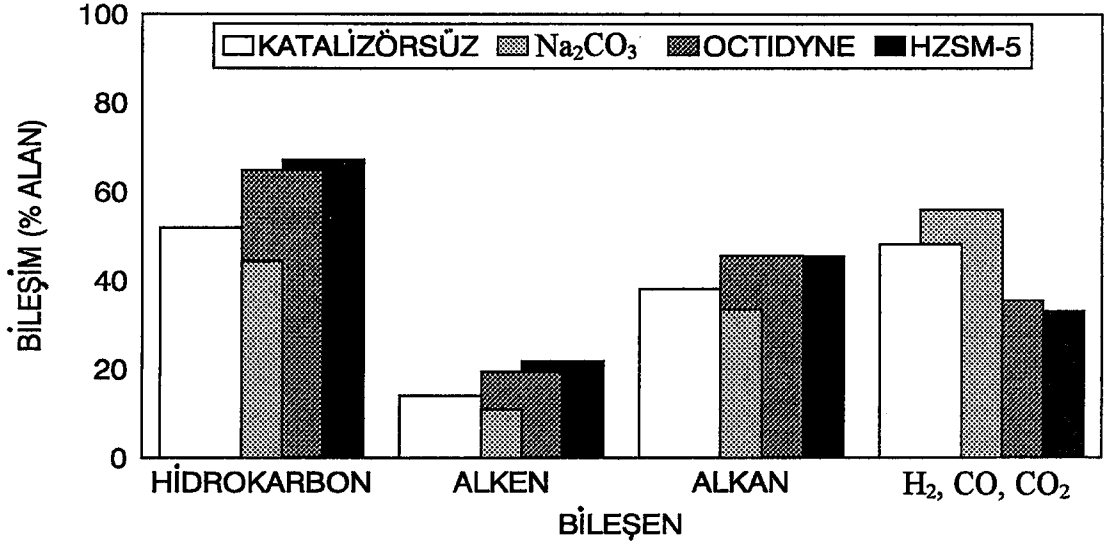
400°C' de gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşimleri Şekil 3-81 ve 3-82' de sunulmuştur. Bu sıcaklıkta, Octidyne ve HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda gaz ürün içerisindeki hidrokarbonların oranları artarken, Na₂CO₃ varlığında ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda diğer maddelerin oranları artmaktadır. Dolayısıyla, Octidyne ve HZSM-5 katalizörleri varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda gaz ürün içerisindeki alken ve alkan oranları da artmaktadır. Yine bu katalizörler varlığında gaz ürün içerisindeki C₂ ve C₃ hidrokarbonların oranları da artmıştır.



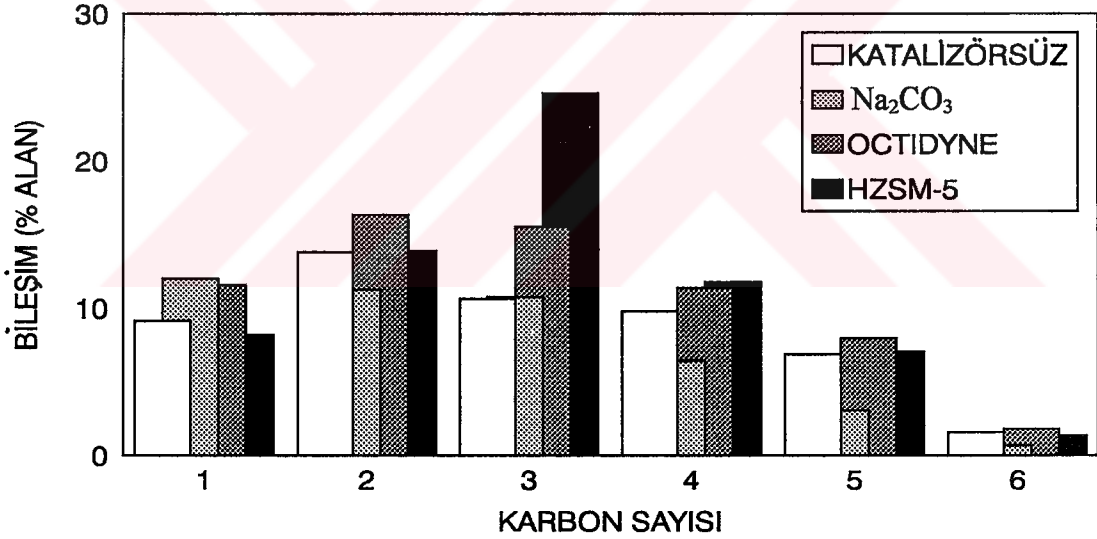
Şekil 3-79 % 5 Katalizör oranında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi. (Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)



Şekil 3-80 % 5 Katalizör oranında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayısına göre dağılımı. (Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)



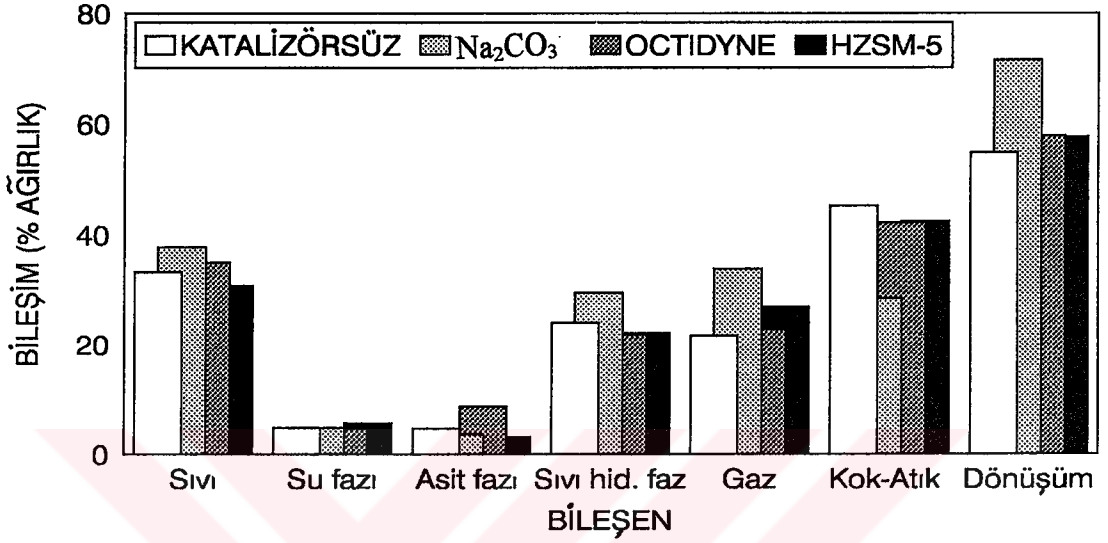
Şekil 3-81 % 5 Katalizör oranında gerçekleştirilen reaksiyonlarda gaz ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi.
(Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)



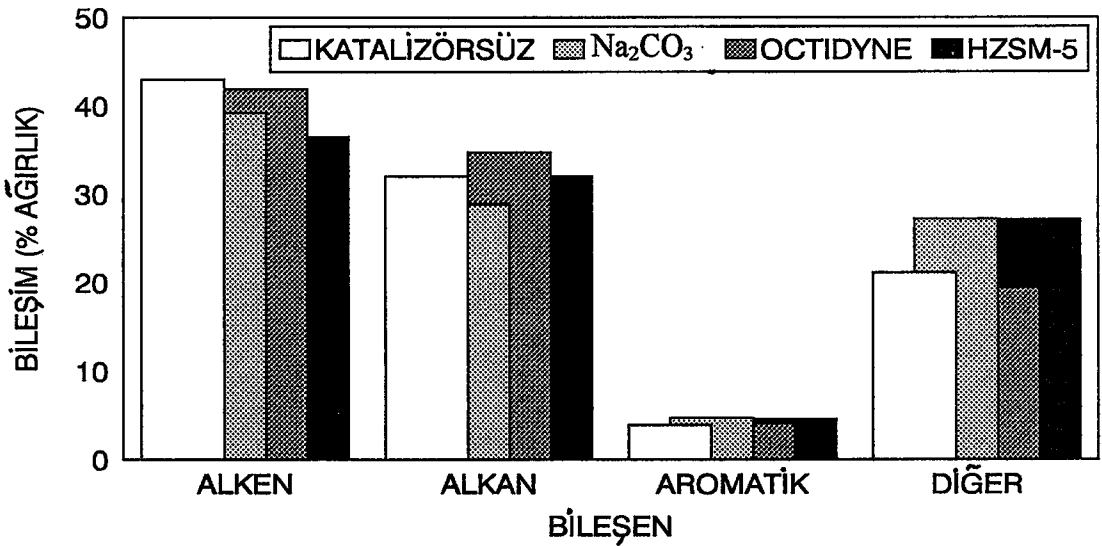
Şekil 3-82 % 5 Katalizör oranında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayılarına göre dağılımı.
(Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)

Aynı reaksiyon koşullarında, ancak 420°C’ de gerçekleştirilen reaksiyonlarda da en yüksek dönüşüm Na₂CO₃ ile elde edilmiştir (Bkz. Şekil 3-83). Bu katalizör varlığında elde edilen sıvı hidrokarbon ürün miktarı da oldukça fazladır. Diğer katalizörlerle ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise hemen hemen aynı sonuçlar elde edilmiştir. Bu koşullarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimi

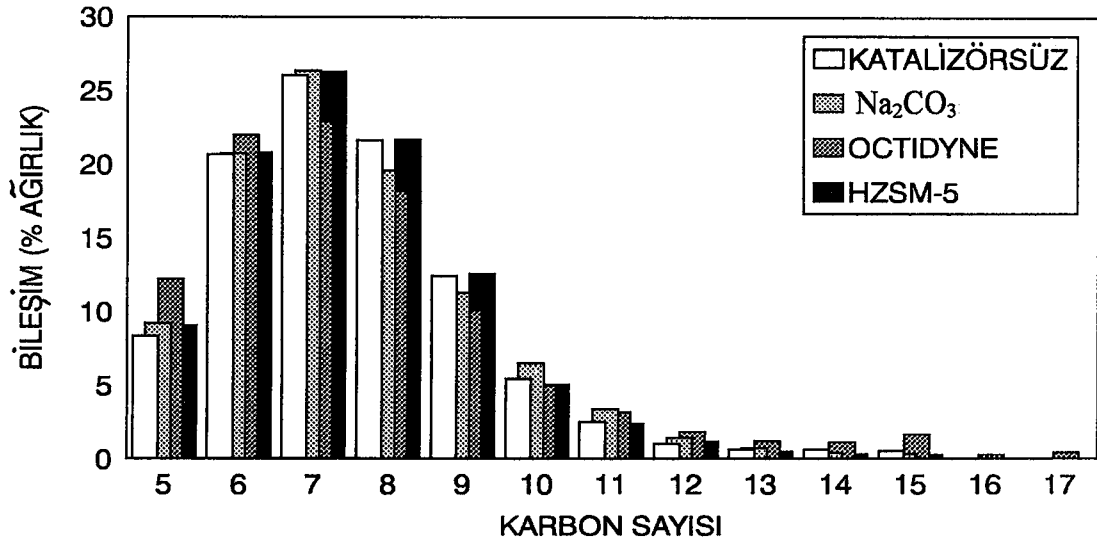
Şekil 3-84 ve 3-85'te görülmektedir. Sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki en yüksek alken yine katalizörsüz reaksiyonlarda, en yüksek alkan içeriği ise Octidyne ile yürütülen reaksiyonlarda oluşurken, diğer hidrokarbonlar en fazla oranda Na_2CO_3 ve HZSM-5 ile yürütülen reaksiyonlarda oluşmuştur.



Şekil 3-83 % 5 Katalizör oranında gerçekleştirilen reaksiyonlarda ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi.
(Sıcaklık:420°C, Kolon uzunluğu:540 mm)

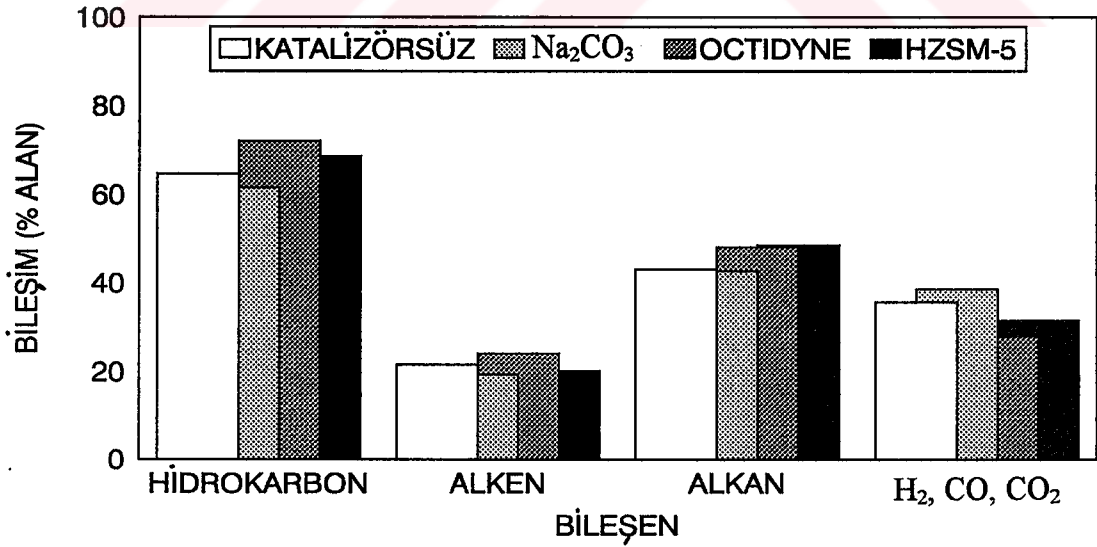


Şekil 3-84 % 5 Katalizör oranında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi.
(Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)

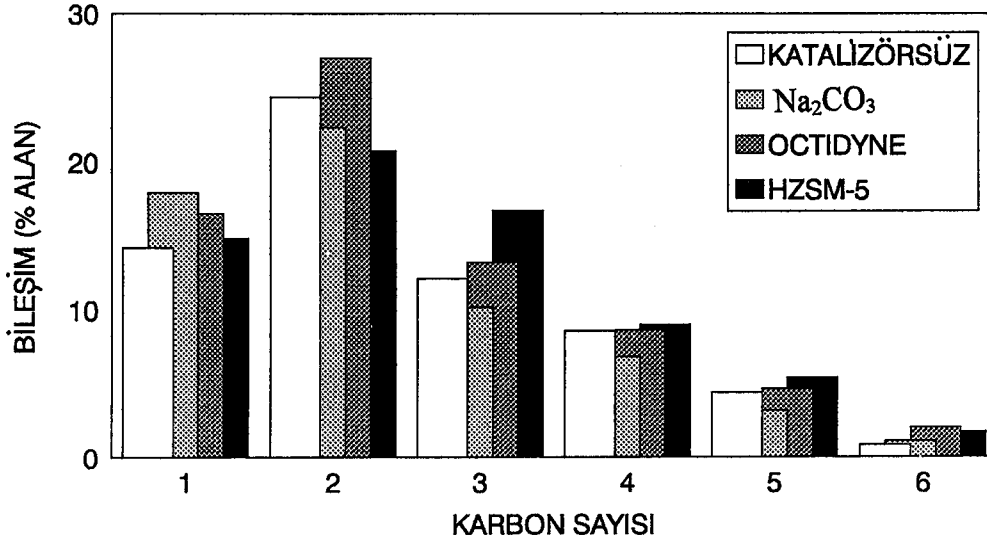


Şekil 3-85 % 5 Katalizör oranında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayılarına göre dağılımı. (Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)

420°C'de gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşimleri Şekil 3-86 ve 3-87' de sunulmuştur.



Şekil 3-86 % 5 Katalizör oranında gerçekleştirilen reaksiyonlarda gaz ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi. (Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)

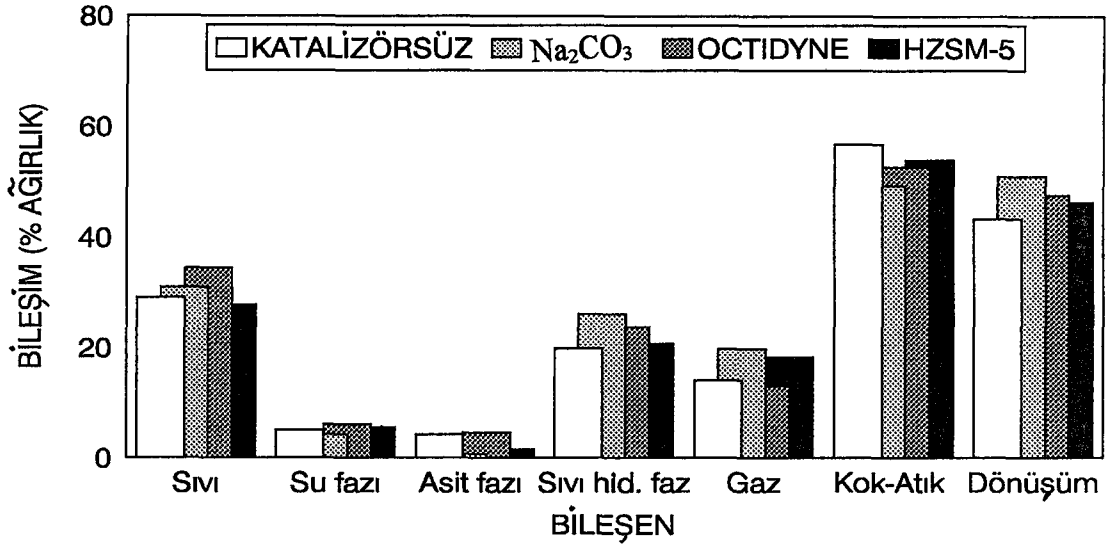


Şekil 3-87 % 5 Katalizör oranında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayılarına göre dağılımı. (Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)

Grafiklerden de görüldüğü gibi, 420°C’ de Octidyne varlığında hidrokarbonların oranları diğer koşullara göre daha yüksektir ve alken oranları da artmıştır. Diğer maddelerin oranları ise Na₂CO₃ kullanılan reaksiyonlarda daha yüksektir. Katalizörlü ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilen bu reaksiyonlarda da C₁-C₃ hidrokarbonlarca zengin gaz ürünler elde edilmektedir. Gaz ürün içinde en fazla bulunan hidrokarbonlar 2 karbonludur.

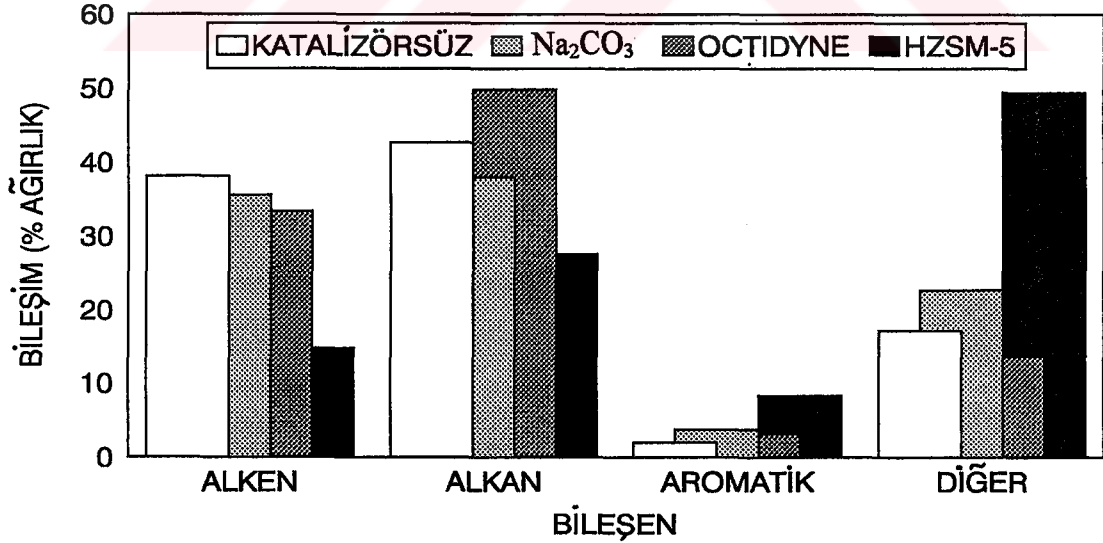
3.3.5.3.3. % 10 Oranında Katalizör Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlar

Bu bölümde 540 mm uzunluğunda fraksiyonlama kolonu kullanılarak, % 10 katalizör oranında, 400° ve 420°C’de yürütülen reaksiyonlar karşılaştırılmıştır. 400°C’ de gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen tüm ürün bileşimleri Şekil 3-88’ de sunulmuştur. Katalizör oranının % 10’ a yükseltilmesi ile de 400°C’ de en yüksek dönüşüm oranı Na₂CO₃ varlığında elde edilmiştir. Ayrıca, bu katalizör varlığında elde edilen asit fazı miktarı da oldukça azalmıştır. Diğer taraftan katalizörlerle gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon fazı ve gaz ürün miktarı artmıştır.

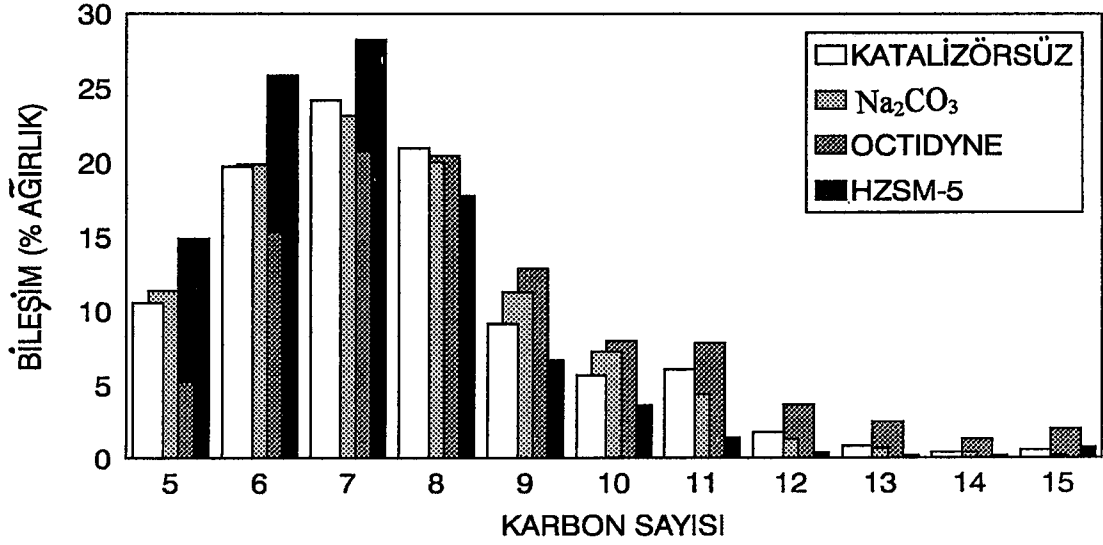


Şekil 3-88 % 10 Katalizör oranında, gerçekleştirilen reaksiyonlarda ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi.
(Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)

400°C' de gerçekleştirilen bu reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimleri Şekil 3-89 ve 3-90' da sunulmuştur.



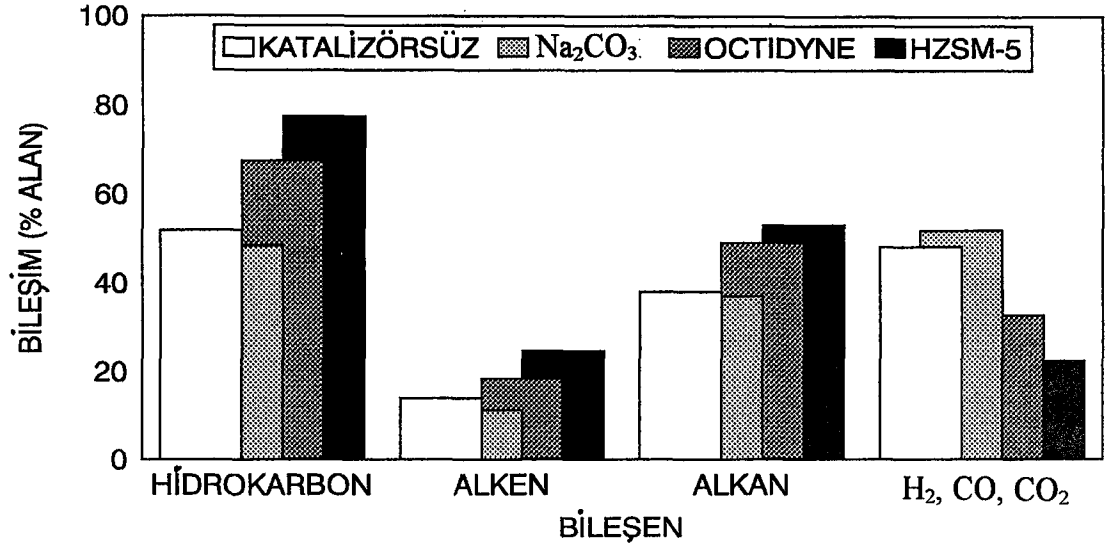
Şekil 3-89 % 10 Katalizör oranında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi.
(Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)



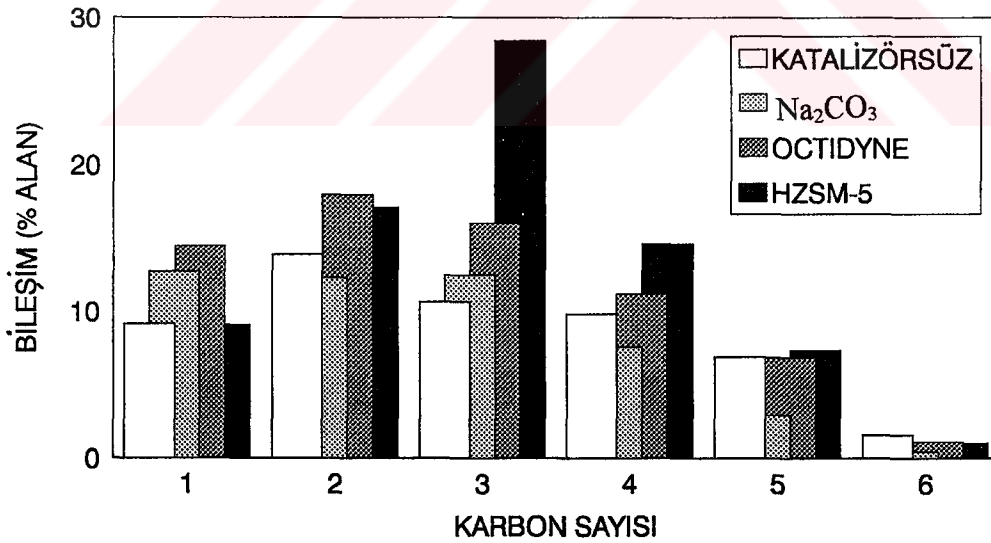
Şekil 3-90 % 10 Katalizör oranında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayısına göre dağılımı. (Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)

Belirtilen koşullarda gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki alkan oranları Octidyne katalizörü kullanıldığında en yüksek değere ulaşırken, HZSM-5 katalizörü kullanılması ile en düşük değere ulaşmıştır. HZSM-5 katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise aromatik, izo-alkan ve alkenlerin oranları çok büyük ölçüde artmaktadır. Ayrıca, Na₂CO₃ ve HZSM-5 katalizörleri varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki küçük moleküllü hidrokarbonların oranları da artmaktadır.

400°C' de gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşimleri Şekil 3-91 ve 3-92' de görülmektedir. Octidyne ve HZSM-5 katalizörleri ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda gaz ürün içerisindeki hidrokarbonların oranları önemli ölçüde artarken, katalizörsüz ve Na₂CO₃ ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda diğer maddelerin oranları artmaktadır. Octidyne ve HZSM-5 varlığında elde edilen ürünün içerisindeki alkanların oranları da diğer koşullara göre daha fazladır. Yine, bu iki katalizör varlığında ürün içerisindeki C₂-C₄ arası hidrokarbonların oranları artmaktadır. Özellikle, HZSM-5 varlığında C₃ hidrokarbonlarının oranları oldukça yüksek değerlere ulaşmaktadır.

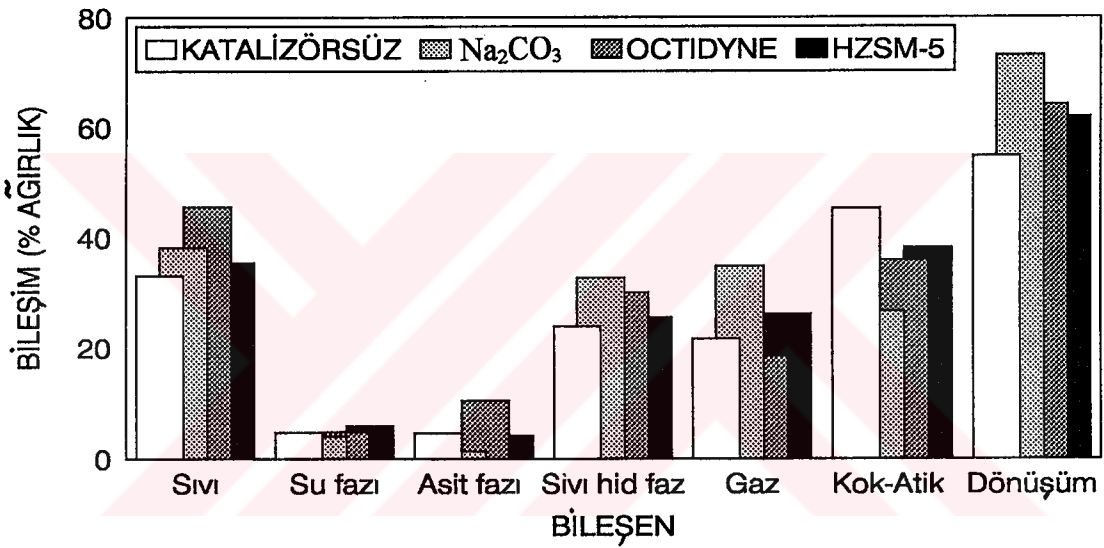


Şekil 3-91 % 10 Katalizör oranında gerçekleştirilen reaksiyonlarda gaz ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi.
(Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)



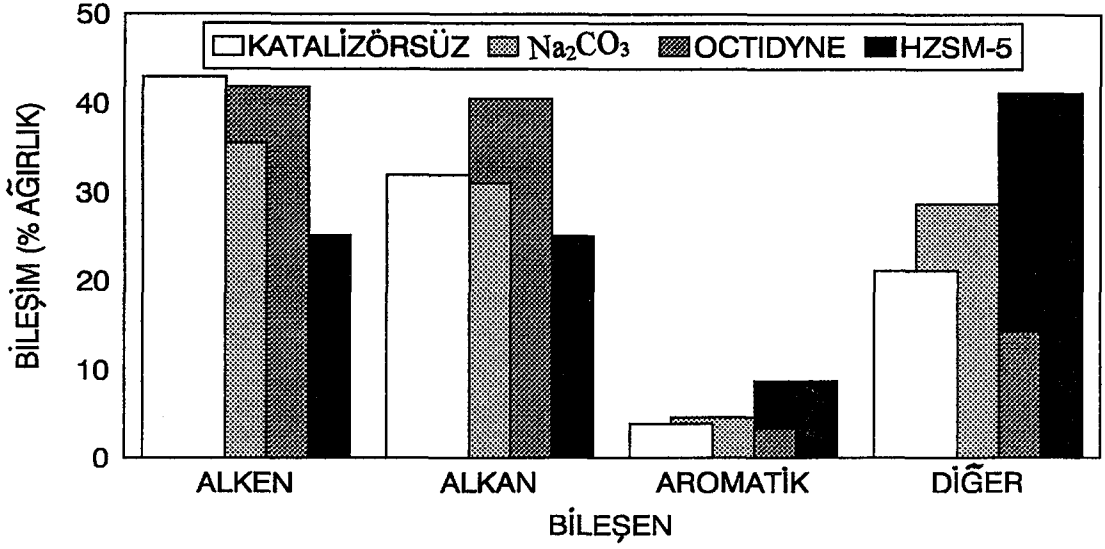
Şekil 3-92 % 10 Katalizör oranında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayılarına göre dağılımı.
(Sıcaklık: 400°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)

% 10 Katalizör oranında, 540 mm uzunluğunda fraksiyonlama kolonu kullanılarak, 420°C’ de gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen tüm ürün bileşimleri incelendiğinde de; Şekil 3-93’ te görüldüğü gibi, en yüksek sıvı ürün ve en düşük gaz ürün değerine Octidyne varlığında yürütülen reaksiyonlarda ulaşılmıştır. Na_2CO_3 varlığında asit fazı miktarı oldukça azalırken, Na_2CO_3 ve HZSM-5 katalizörleri varlığında gaz ürün miktarları artmaktadır. Katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda dönüşüm oranları daha yüksektir. Belirtilen koşullarda gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşimleri Şekil 3-94 ve 3-95’ te sunulmuştur.

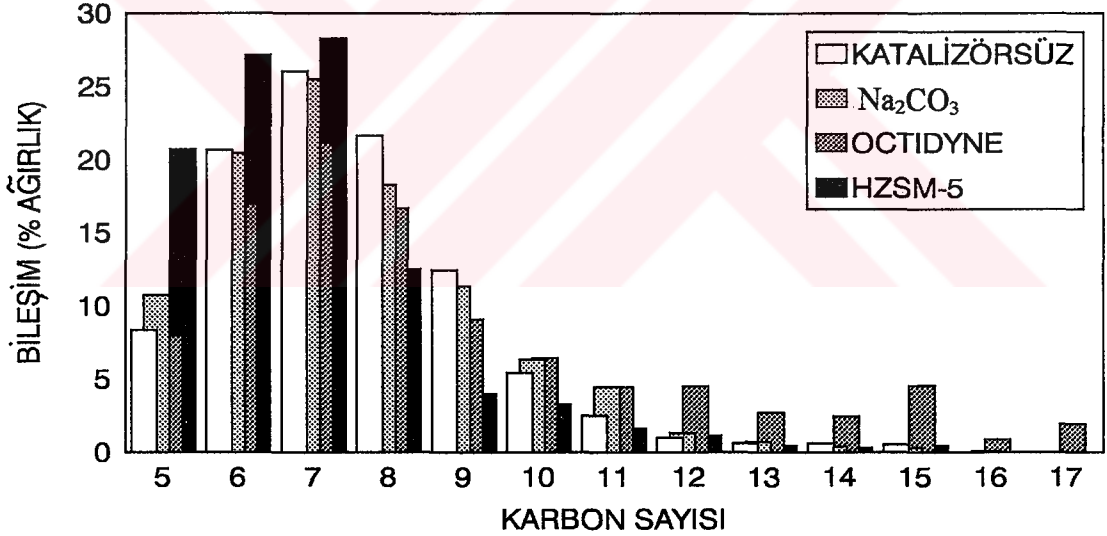


Şekil 3-93 % 10 Katalizör oranında gerçekleştirilen reaksiyonlarda ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi.
(Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)

HZSM-5 katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki alken ve alkanların oranları azalırken aromatik ve izomerik hidrokarbonların oranları büyük oranda artmaktadır. Octidyne varlığında ise ürün içerisindeki alken ve alkanların oranları artarken, diğer hidrokarbonların oranları azalmaktadır. HZSM-5 katalizörü varlığında elde edilen ürün içerisindeki küçük moleküllü hidrokarbonların oranları artmaktadır. Octidyne varlığında ise küçük moleküllü hidrokarbonların oranları azalmakta ve C_{12} ’ den büyük moleküllü hidrokarbonların oranları artmaktadır.



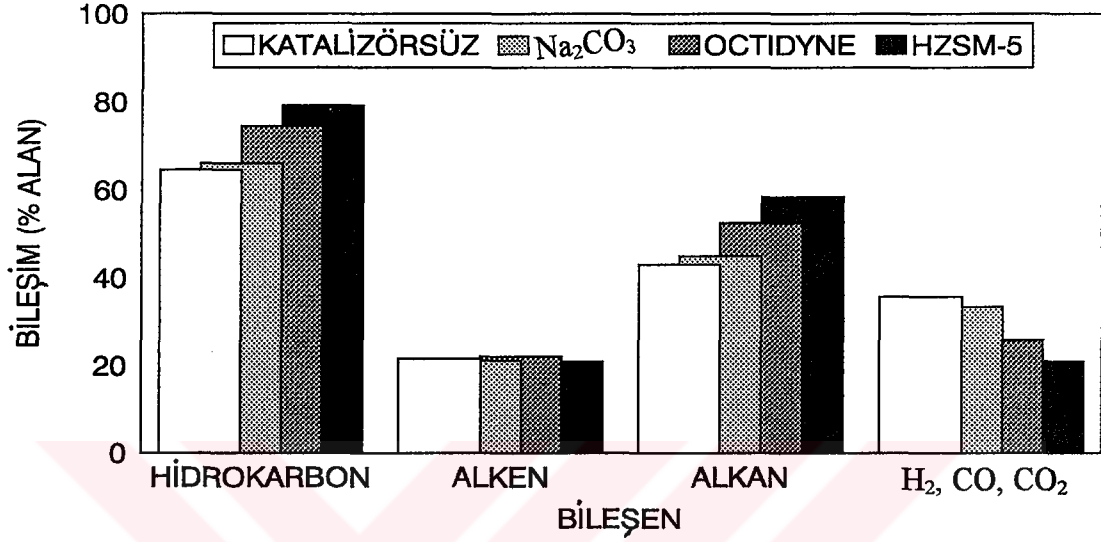
Şekil 3-94 % 10 Katalizör oranında gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi. (Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)



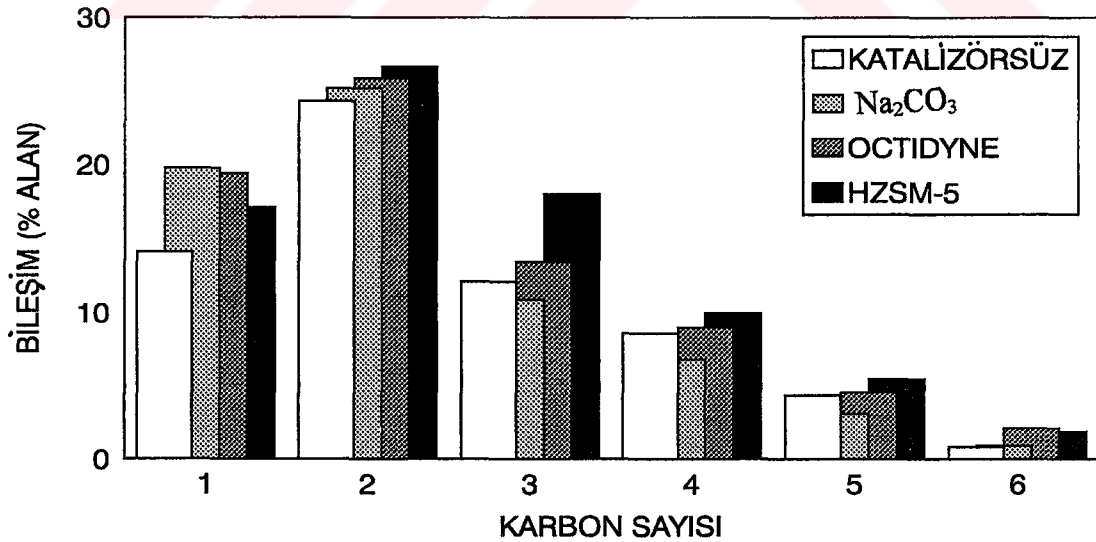
Şekil 3-95 % 10 Katalizör oranında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sıvı hidrokarbon ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayılarına göre dağılımı. (Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)

420°C' de gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşimleri de Şekil 3-96 ve 3-97' de görüldüğü gibi katalizör cinsine göre değişmektedir. HZSM-5 katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda gaz ürün içerisindeki hidrokarbonların oranları artarken, diğer maddelerin oranları azalmaktadır. Gaz ürün içerisindeki en yüksek alkan oranı HZSM-5 varlığında elde edilirken, alken

oranlarında önemli bir fark yoktur. Ayrıca, Na_2CO_3 varlığında hidrokarbon olmayan bileşiklerin oranları daha yüksektir. HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda gaz ürün içerisindeki $\text{C}_2\text{-C}_5$ arası hidrokarbonların oranları diğer koşullara göre daha yüksektir.



Şekil 3-96 % 10 Katalizör oranında gerçekleştirilen reaksiyonlarda gaz ürün bileşiminin katalizör cinsine göre değişimi.
(Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)



Şekil 3-97 % 10 Katalizör oranında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen gaz ürün bileşiminde hidrokarbonların karbon sayısına göre değişimi.
(Sıcaklık: 420°C, Kolon uzunluğu: 540 mm)

Bütün bu bilgilerden görüldüğü gibi, 540 mm uzunluğunda fraksiyonlama kolonu kullanılarak, yüksek katalizör oranlarında (% 10) çalışılması ile değişik bileşim ve miktarda gaz ve sıvı ürünler elde edilebilmektedir.

Bölüm 3.3.5' te açıklanan bütün bu karşılaştırmalı değerler, kullanılmış kızartma yağının fraksiyonlamalı piroliz işleminde farklı cins katalizörler kullanılarak istenilen özellikte gaz ve sıvı ürünlerin elde edilebileceğini göstermektedir. Özellikle, HZSM-5 varlığında kısa fraksiyonlama kolonları (180 mm) ve yüksek katalizör oranları (% 20) kullanıldığında aromatik hidrokarbonların oluşumu lehine, uzun fraksiyonlama kolonları (360 ve 540 mm) ve düşük katalizör oranları (% 1, 5 ve 10) kullanıldığında alkanların veya alken ve alkan izomerlerinin oluşumu lehine daha farklı etkiler gözlenmektedir. Bu koşullarda, Na_2CO_3 alken, alkan ve izomerik hidrokarbonların, Octidyne ise alken ve özellikle alkanların oluşumu yönünde etki göstermektedir. Sıvı ürün bileşiminde olduğu gibi gaz ürün bileşiminde de katalizör cinsinin değişmesi önemli etkiler göstermiştir.

SONUÇLAR

Bitkisel yağların katalitik ve katalizörsüz olarak sıvı yakıt ve değerli organik kimyasallara dönüştürülme imkanlarının incelendiği bu çalışmada; Bölüm 3' te belirtildiği gibi, atık bir yağ olan kullanılmış kızartma yağına fraksiyonlama kolonu ile teçhiz edilmiş bir reaktörde piroliz reaksiyonu uygulanmıştır. Bu prosesinde, ürün miktarları ve bileşimlerine etki eden koşulların belirlenmesi için iki farklı çalışma şekli uygulanmıştır. İlk bölümde; 540 mm uzunluğunda fraksiyonlama kolonu kullanılarak, 420°C' de, katalizörsüz olarak ve yağın ağırlıkça % 1, 5 ve 10' u kadar miktarlarda farklı cins katalizörler kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalar reaksiyon süresi sabit tutulmadan yürütülmüştür. Daha sonra da; reaksiyon süresi (180 dak) sabit tutularak, sıcaklık (400° ve 420 °C), katalizör cinsi (Na₂CO₃, Octidyne, HZSM-5) ve miktarı (yağın ağırlıkça % 1, 5, 10 ve 20'si kadar) ve fraksiyonlama kolonu uzunluğunun (180, 360 ve 540 mm) piroliz işlemi üzerindeki etkilerinin belirlenmesine çalışılmıştır. İlk bölümde reaksiyon sıcaklığına ulaşılan kadar uygulanan ısıtma hızı 20°C/dak, ikinci bölümde ise 40°C/dak olarak ayarlanmıştır.

Tüm reaksiyonlarda sıvı (hidrokarbon fazı, sulu faz ve asit fazı) ve gaz olmak üzere dört ayrı ürün elde edilmiştir. Sıvı hidrokarbon fazları 5-18 karbonlu alkan, alken, aromatik hidrokarbonlar, alken ve alkanların izomerleri ile çok az miktarda naftenik hidrokarbonlardan meydana gelmektedir. Gaz ürünler alkan, alken, H₂, CO, ve CO₂, asit fazları ise 5-18 karbonlu doymuş ve doymamış karboksilli asitler içermektedir. Deneysel çalışmalarda sulu faz bileşimleri incelenmemiştir.

Her iki çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda ayrı bölümler halinde sunulmuştur.

Reaksiyon Süresinin Sabit Olmadığı Çalışmalar

Isıtma hızının 20°C/dak olduğu ve gaz ürün miktarının değişmediği ana kadar sürdürülen bu çalışmalarda reaksiyon süreleri katalizör cins ve miktarına bağlı olarak 180 ile 240 dak arasında değişmiştir. Aynı sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır:

1. İncelenen koşullarda katalizörlü ve katalizörsüz olarak yürütülen reaksiyonlarda dönüşüm değerleri hemen hemen aynıdır.
2. En yüksek gaz ürün miktarı ve en düşük asit fazı oluşumu Na₂CO₃ varlığında gözlenmiştir.
3. Katalizör oranının % 5'ten 10'a yükselmesi ile HZSM-5 ve Na₂CO₃ kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon fazı, gaz ürün miktarları ve dönüşüm oranları artmış, asit fazı miktarları azalmıştır. Octidyne kullanıldığında ise diğer katalizörlerden farklı olarak asit fazı miktarı artmış, gaz ürün miktarı azalmıştır.
4. Ürün bileşimleri katalizör cinsine bağlı olarak önemli ölçüde değişmemiştir. Ancak, HZSM-5 varlığında sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki alken ve alkan izomerlerinin oranları önemli ölçüde artmıştır. Na₂CO₃ varlığında ise gaz ürün içerisindeki hidrokarbonların oranları azalmış, diğer bileşikler artmış ve sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki C₅-C₉ hidrokarbonların oranları yükselmiştir.

Reaksiyon Süresinin Sabit Tutulduğu Çalışmalar

5. Katalizörsüz ve katalitik olarak yürütülen çalışmalarda en yüksek dönüşüm değerleri ve sıvı hidrokarbon ürün miktarları, 420°C' de ve 180 mm uzunluğunda dolgulu kolon kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde elde edilmiştir.

6. Aynı koşullarda katalizörlü ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilen tüm reaksiyonlarda sıcaklığın yükselmesi ile asit fazı, sıvı hidrokarbon fazı ve gaz ürün miktarları ile dönüşüm oranları artmış, sulu faz miktarları azalmıştır.

Katalizörlü ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda belirli bir kolon uzunluğunda reaksiyon sıcaklığı arttıķa, gaz ürün içerisindeki C_1-C_3 hidrokarbon oranları artmıştır.

7. Aynı koşullarda katalizörlü ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda dolgulu kolon uzunluğunun artması ile sıvı hidrokarbon ve asit fazı miktarları ve dönüşüm oranları azalmış, sulu faz ve kok-atık yağ miktarları artmıştır. Octiyne ve HZSM-5 varlığında ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda gaz ürün miktarı farklı uzunlukta kolon kullanılması ile önemli ölçüde değişmemiştir. Na_2CO_3 varlığında ise $420^\circ C$ ' de kolon uzunluğunun artması ile gaz ürün miktarı artmış, $400^\circ C$ ' de azalmıştır.

Kolon boyu uzadıķa, büyük moleküllu parçalanma ürünleri kolonda fraksiyonlanarak reaktöre geri dönmekte ve reaktörde kalma sürelerinin artması sonucu polimerizasyon ve koklaşma reaksiyonlarının da artmasıyla daha fazla miktarda kok ve atık yağ oluşmaktadır. Kolon uzunluğu arttıķa asit miktarının düşmesi, parçalanma sonucu oluşan ve buhar basınçları düşük olan asitlerin de kolonda yükselirken sıcaklığın düşmesi sonucu yoğunlaşarak reaktöre geri dönmesi ve dolayısı ile reaktörde kalma süresinin uzaması ile tekrar parçalandığını düşündürmektedir.

Sabit sıcaklıkta kolon uzunluğunun artması ile tüm koşullarda sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki C_5-C_{10} hidrokarbonlarının oranları artmıştır. Bu artış, $400^\circ C$ ' de $420^\circ C$ ' deki reaksiyonlarda elde edilen değerlerden daha yüksektir. $400^\circ C$ ' de daha iyi bir fraksiyonlama sağlanabildiği için küçük moleküllu hidrokarbonların ürün içerisindeki oranları artmıştır.

Katalizörsüz olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda kolon boyu arttıķa elde edilen gaz ürün içerisindeki hidrokarbonların oranları azalırken, diğer bileşiklerin

oranları artmıştır. Na_2CO_3 kullanımında ise 400°C de kolon uzunluğundaki artış aynı etkiyi gösterirken, 420°C de yüksek katalizör oranında organik bileşiklerin oranları artarken diğer bileşiklerin oranları azalmıştır. Yüksek miktarda Octidyne ve HZSM-5 kullanımında ise kolon uzunluğundaki artış ile gaz ürünlerdeki organik bileşiklerin oranları artmıştır.

8. Aynı koşullarda gerçekleştirilen reaksiyonlarda katalizör miktarındaki artış ile sıvı hidrokarbon miktarı, gaz ürün miktarı ve dönüşüm bir miktar artmış, kok-atık yağ miktarı azalmış, sulu faz ve asit faz miktarları çok değişmemiştir.

İncelenen sıcaklık ve kolon uzunluklarında HZSM-5 varlığında katalizör miktarının artması ürün bileşimini çok büyük oranda değiştirmiş ve özellikle sıvı hidrokarbon ürün içindeki aromatik ve izomerik hidrokarbonların miktarları önemli ölçüde artmıştır. Ayrıca, katalizör miktarının artması tüm reaksiyonlarda sıvı hidrokarbon ürün içerisindeki $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ hidrokarbonların miktarlarının artmasına neden olmuştur. Isıl parçalanma etkisinin en az olduğu 180 mm uzunluğundaki kolon ve % 20 oranında katalizör kullanılarak 420°C de elde edilen sıvı hidrokarbon ürünler karşılaştırıldığında; Na_2CO_3 varlığında alken, alkan ve izomerik hidrokarbonlarca zengin (Alken/Alkan: 1.21, Alken/İzomerik: 1.65, Alken/Aromatik: 9.47), Octidyne varlığında alken ve alkanlarca (Alkan/Alken: 1.30, Alkan/İzomerik: 2.58, Alkan/Aromatik: 13.85) zengin, HZSM-5 varlığında ise aromatik ve izomerik hidrokarbonlarca (Aromatik/İzomerik: 1.06, Aromatik/Alken: 47.21, Aromatik/Alkan: 11.63) zengin sıvı hidrokarbon ürünler elde edilmiştir. Aynı koşullarda yürütülen katalizörsüz reaksiyonlarda ise aynı oranlarda alken ve alkan (Alken/Alkan: 1.06, Alken/Aromatik: 17.47, Alken/İzomerik: 2.09) içeren sıvı hidrokarbon ürün elde edilmiştir.

Belirli bir kolon uzunluğu ve sıcaklıkta katalizör oranı arttıkça elde edilen gaz ürün içerisindeki $\text{C}_1\text{-C}_3$ hidrokarbonların oranları artmıştır. % 20 HZSM-5 varlığında ise bu ürün içerisindeki 3, 4 ve 5 karbonlu hidrokarbonların oranları oldukça yüksektir.

Tüm bulgular birlikte değerlendirildiğinde; Na_2CO_3 varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda, öncelikle yağın ısı etkisi ile bozulduğu ve sodyum tuzlarının oluştuğu, daha sonra da bu yapının hidrokarbonlara parçalandığı düşünülmektedir. Bu katalizör varlığında asit fazı miktarlarının oldukça düşük olması bunu doğrulamaktadır. Literatürde de bazı metal oksitlerin, karbonatların ve asetatların yağ asitleri ile birleşerek (fusion) tuzları oluşturduğu belirtilmektedir [33, 55]. Bu çalışmada, Na_2CO_3 ile literatürdeki değerlerle uyum gösterir şekilde alken ve alkanlarca zengin sıvı hidrokarbon ürünler elde edilmiştir.

Ticari bir kraking katalizörü olan Octidyne varlığında yürütülen reaksiyonlarda alifatik hidrokarbonlarca zengin sıvı hidrokarbon ürünlerin elde edilmesi literatürde benzer özellikteki alümina-silika katalizörleri için verilen değerlerle uyum göstermektedir. Bu tip katalizörlerin 450°C 'nin altındaki sıcaklıklarda alifatik hidrokarbon oluşumuna yönelik ve bu sıcaklığın üzerinde de aromatik hidrokarbonların oluşumuna yönelik bir seçicilik gösterdiği belirtilmektedir [39].

HZSM-5 varlığında gerçekleştirilen çalışmalarda ise reaksiyonların önemli ölçüde zeolit katalizörünün yapısındaki gözeneklerde gerçekleştiği düşünülmektedir. Literatürde, trigliseridlerin yüksek sıcaklıkta difüzyon ile zeolit gözenekleri içerisine girebileceği ve daha çok aromatik hidrokarbonların oluşumuna yönelik olarak gerçekleşen izomerizasyon, naftenik ve aromatik hidrokarbonların oluşumu ve hidrojen transferi reaksiyonlarının katalizörün gözenekleri içerisinde meydana geldiği belirtilmektedir. Ancak, HZSM-5'in açık olan gözeneklerinin ve reaktan moleküllerinin çaplarının birbirine uyamaması gibi bazı geometrik sınırlamaların göz ardı edilmemesi gerektiği de vurgulanmaktadır. Mümkün olabilecek bir diğer teoriye göre de, başlangıçta moleküllerin katalizörün dış yüzeyinde parçalandığı ve daha sonra oluşan bu yapıların katalizörün gözenekleri arasına girdiği düşünülmektedir [38, 39]. Ayrıca, literatürde bu katalizör varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda aromatik hidrokarbonların oluşumunun arttığı ve $370\text{--}375^\circ\text{C}$ aralığında en yüksek değere ulaştığı, daha sonra ise sıcaklığın artması ile düştüğü belirtilmiştir [38]. Bu durum, 370°C civarında siklizasyon ve hidrojen transferi reaksiyonlarının hızının, parçalanma reaksiyonu hızından çok daha fazla olduğu şeklinde açıklanmıştır. Bu çalışmada % 1, 5 ve 10 oranlarında katalizör kullanıldığında, sıvı hidrokarbon üründeki aromatik

hidrokarbon oranları literatürde belirtilen değerlerden (% 20-90) çok daha düşük, buna karşılık izomerik hidrokarbonların oranları daha yüksektir. Bu farklılık muhtemelen, reaksiyonların kritik değerin çok üzerindeki sıcaklıklarda yürütülmesi, katalizör oranının yeterli olmaması ve birincil parçalanma ürünlerinin katalizör ile temas etmeksizin fraksiyonlama kolonu içerisinde ısı parçalanmasından ileri gelmektedir. Ancak, ısı parçalanma etkisinin daha az olduğu 180 mm uzunluğunda kolon kullanılarak, % 20 oranında katalizör ile 420°C’de gerçekleştirilen reaksiyonlarda aromatik hidrokarbon oranları literatürdeki değerlere ulaşmıştır.

Bütün bu sonuçlar bitkisel yağların uygun bir fraksiyonlama kolonu kullanılarak, katalitik ve katalizörsüz olarak, 400°C civarında benzin hidrokarbonları içeren bir sentetik yakıt ve çeşitli sanayilerde değerlendirilebilecek sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülebileceğini göstermektedir. Özellikle, yüksek HZSM-5 oranında elde edilen aromatik hidrokarbonlarca zengin sıvı ürün petrokimya sanayii için önemli bir hammadde olacaktır. Son yıllarda aromatik hidrokarbonların olumsuz etkileri nedeniyle benzin içerisindeki miktarlarının azaltılmasına yönelik yapılan çalışmalar dikkate alındığında, aromatik hidrokarbon içeriği düşük sıvı ürünlerin alternatif yakıt olarak değerlendirilmesi çevreye duyarlı yeni enerji teknolojilerinin geliştirilmesine imkan sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] 1994 Enerji Raporu, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi Yayını, s.1-2, Ankara, 1995.
- [2] 1994 Enerji Raporu, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi Yayını, s.10, Ankara, 1995.
- [3] 1993 Enerji Raporu, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi Yayını, s. I-III, Ankara, 1994.
- [4] SHARMA, R.K., BAKHSHI, N.N., Catalytic Upgrading of Biomass Derived Oils to Transportation Fuels and Chemicals, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 69, pp. 1071-1081, 1991.
- [5] 1994 Enerji Raporu, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi Yayını, s. 34-35, Ankara, 1995.
- [6] 10.06.1996 Tarihinde Türkiye Petrol Rafinerileri A.Ş. Genel Müdürlüğünden alınan bilgiler.
- [7] 1994 Enerji Raporu, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi Yayını, s.18-19, Ankara, 1995.
- [8] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Vol. 11, pp. 345, Interscience Publishers a Division of John Wiley and Sons Inc., New York, 1980.
- [9] GÜMRAH, F., Petrol Oluşumu, Üretimi ve kullanımı, Bilim ve Teknik Dergisi, TÜBİTAK, Cilt 22, Sayı 254, s. 15-19, 1989.
- [10] IŞIĞIGÜR-TUNA, A., KARAOSMANOĞLU, F., AKSOY, H.A., Used Frying Oil as Diesel Fuel Alternative, 73rd Chemistry and 40th Canadian Chemical Engineering Conference and Exhibition, Halifax, 1990.
- [11] TÜRE, S., ÖZDOĞAN, S., SAYGIN, Ö, Biyokütleden Enerji Üretimi, Türkiye 6. Enerji Kongresi Teknik Oturum Tebliğleri, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, Cilt 1, s. 486-493, İzmir, 1994.
- [12] KÜÇÜKBAYRAK, S., KARAOSMANOĞLU, F., MERİÇBOYU, A.E., Biyokütle Enerjisi, Termodinamik, Sayı 22, s. 23-25, 1994.

- [13] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Vol. 11, pp. 334-345, Interscience Publishers a Division of John Wiley and Sons Inc., New York, 1980.
- [14] RAYMOND, W.F., LARVER, P., Alternative Uses for Agricultural Surpluses, Commission for the European Communities, pp. 11-41, Elsevier Applied Science, London and New York, 1986.
- [15] BUNGAY, R.H., Energy, the Biomass Options, pp. 1-12, Wiley Interscience Publications, New York, 1981.
- [16] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Vol. 11, pp. 336, Interscience Publishers a Division of John Wiley and Sons Inc., New York, 1980.
- [17] BUNGAY, R.H., Energy, the Biomass Options, pp.15, Wiley - Interscience Publications, New York, 1981.
- [18] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Vol. 11, pp. 348-349, Interscience Publishers a Division of John Wiley and Sons Inc., New York, 1980.
- [19] BRIDGWATER, A.V., BRIDGE, S.A., A Review of Biomass Pyrolysis and Pyrolysis Technologies, Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization, pp. 12-19, 31, Elsevier Applied Science, London and New York, 1991.
- [20] DANDIK, L., KARAOSMANOĞLU, F., İŞİĞİGÜR-TUNA, A., AKSOY, H.A., Bitkisel Yağların Pirolozi ile Alternatif Dizel Yakıtı Üretimi, Isı Bilimi ve Tekniği 8. Ulusal Kongresi Bildiri Kitabı, s. 407-417, Eskişehir, 1991.
- [21] TUNA, A., KARAOSMANOĞLU, F., AKSOY, H.A., Bitkisel Yağların Dizel Yakıt Alternatifi Olarak Kullanımı, Isı Bilimi ve Tekniği 7. Ulusal Kongresi Bildiri Kitabı, s. 189-196, İzmir, 1989.
- [22] SCHWAP, A.W., BAGBY, M.O., FREEDMANN, B., Preparation and Properties of Diesel Fuels From Vegetable Oil, Fuel, 66 (10), pp. 1371-1378, 1987.
- [23] VILLAR, S.C., et al., Use of Vegetable Oils as Diesel Fuels, Inf. INT, 17 (32), pp. 20-27, 1984.
- [24] CECCHI, G., BONFAND, A., Conversion of Vegetable Oils into Potantial Motor Fuel. Preliminary Study, Rew. Fr. Corps Gros, 34 (9), pp. 397-401, 1987.

- [25] NAWAR, W.W., Thermal Degradation of Lipids, J. Agr. Food Chem., 17 (1), pp. 18-21, 1969.
- [26] CROSLEY, A., HEYES, T.D., HUDSON, B.J.F., The Effect of Heat on Pure Triglycerides, Journal of the American Oil Chemists Society, Vol. 39, pp. 9-14, 1962.
- [27] CHANG, C., WAN, S., China's Motor Fuels from Tung Oil, Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 39, No. 12, pp. 1543-1548, 1947.
- [28] ALENCAR, J.W., ALVES, P.B., CRAVEIRO, A.A., Pyrolysis of Tropical Vegetable Oils, J. Agric. Food Chem., Vol. 31, pp. 1268-1270, 1983.
- [29] CRAVEIRO, A.A., MATOS, F.J.A., ALENCAR, J.W., SILVEIRA, E.R., Energ. Fontes Alternativas, Vol. 3, pp. 44-49, 1981.
- [30] CRAVEIRO, A.A., RODRIGUES, A.S., ANDRADE, C.H.S., MATOS, F.J.A., ALENCAR, J.W., MACHADO, M.I.L.J., Nat. Prod., Vol. 44, pp. 602-608, 1981.
- [31] SEGUNDO, D.A., et al., Catalytic Degradation of Vegetable Oils, Bol. Tec. PETROBRAS, Vol. 24, No. 2, pp. 139-147, 1981.
- [32] NINAN, K.N., KRISHMAN, K., RAO, K.V.C., A Thermogravimetric Study of Non-edible Vegetable Oils, Therm. Anal. Proc. Int. Conf. 7th, Vol. 2, pp. 1197-1202, 1982.
- [33] KONWER, D., TAYLOR, S.E., GORDON, B.E., OTVOS, J.W., CALVIN, M., Liquid Fuels from *Mesua ferrea* L. Seed Oil, J. Am. Oil Chem. Soc., Vol. 66, No. 2, pp. 223-226, 1989.
- [34] FILHO, G.N.R., BENTES, M.H.S., BRODZKI, D., MARIADASSOU, G.D., Catalytic Conversion of *Hevea brasiliensis* and *Virola sebifera* Oils to Hydrocarbon Fuels, J. Am. Oil Chem. Soc., Vol. 69, No. 3, pp. 266-271, 1992.
- [35] FILHO, G.N.R., BRODZKI, D., MARIADASSOU, G.D., Formation of alkanes alkylcycloalkanes and alkylbenzenes during the Catalytic Hydrocracking of Vegetable Oils, Fuel, Vol. 72, No. 4, pp. 543-549, 1993.
- [36] AGRA, I.B., WARNIJATI, S., PRATAMA, M.S., Catalytic Pyrolysis of *Nyamplung* (*Callophyllum inophyllum* Linn) Seed Oil to Mineral Oil-Like Fuel, Proceedings of the 2nd World Renewable Energy Congress, Vol. 3, pp. 1346-1351, Reading, 1992.

- [37] WEIZS, P.B., HAAG, W.O., RODEWALD, P.G., Catalytic Production of High-Grade Fuel (Gasonine) from Biomass Compounds by Shape-Selective Catalysis, Science, Vol. 206, pp. 57-58, 1979.
- [38] PRASAD, Y.S., BAKHSHI, N.N., MATHEWS, J.F., EAGER, R.L., Catalytic Conversion of Canola Oil to Fuels and Chemical Feedstocks. Part I. Effect of Process Conditions on the Performance of HZSM-5 Catalyst, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 64, No. 2, pp. 278-284, 1986.
- [39] KATIKANENI, S.P.R., ADJAYE, J.D., BAKHSHI, N.N., Catalytic Conversion of Canola Oil to Fuels and Chemicals Over Various Cracking Catalyst, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 73, pp. 484-497, 1995.
- [40] PRASAD, Y.S., BAKHSHI, N.N., Effect of Pretreatment of HZSM-5 Catalyst on Its Performance in Canola Oil Upgrading, Applied Catalysis, Vol. 18, pp. 71-85, 1985.
- [41] PRASAD, Y.S., YAOLLANG, H., BAKHSHI, N.N., Effect of Hydrothermal Treatment of HZSM-5 Catalyst on Its Performance for the Conversion of Canola and Mustard Oils to Hydrocarbons, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., Vol. 25, No. 2, pp. 251-257, 1986.
- [42] PRASAD, Y.S., BAKHSHI, N. N., MATHEWS, J. F., EAGER, R. L., Catalytic Conversion of Canola Oil to Fuels and Chemical Feedstocks. Part II. Effect of Co-Feeding Steam on the Performance of HZSM-5 Catalyst, The Can. J. of Chem. Eng., Vol. 64, No. 2, pp. 285-292, 1986.
- [43] KATIKANENI, S.P.R., ADJAYE, J.D., BAKHSHI, N.N., Studies on the Catalytic Conversion of Canola Oil to Hydrocarbons: Influence of Hybrid Catalysts and Steam, Energy Fuels, Vol. 9, No. 4, pp. 599-609, 1995.
- [44] SİPAHİER, N., Kullanılmış Kızartma Yağının Alternatif Dizel Yakıtı Olarak Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 1990.
- [45] SCHWAP, A.W., DYKSTRA, G.J., SELKE, E., SORENSON, S.C., PRYDE, E.H., Diesel Fuel from Thermal Decomposition of Soybean Oil, J. Am. Oil Chem. Soc., Vol. 65, No. 11, pp. 1781-1786, 1988.
- [46] SCHWAP, A.W., BAGBY, M.O., FREEDMAN, B., Preparation and Properties of Diesel Fuels from Vegetable Oils, Fuel, Vol. 66, pp. 1372-1378, 1987.

- [47] COCKS, L.V., REDE Van C., Laboratory Handbook Oil And Fat Analysts, p. 113-117, Academic Press Inc., London, 1966.
- [48] COCKS, L.V., REDE Van C., Laboratory Handbook Oil And Fat Analysts, p. 117-120, Academic Press Inc., London, 1966.
- [49] KAUFMANN, H.P., Analyse der Fette und Fettprodukte, Vol. 1, p. 571, Springer-Verlag, Berlin, 1958.
- [50] CİVELEKOĞLU, H., ve arkadaşları, Sınai Kimya Öğrenci Laboratuvarı Çalışma Yönergesi, s. 1-12, İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi Ofset Atölyesi, İstanbul, 1990.
- [51] Installation, Operation and Maintenance Instructions, Setavis Kinematic Viscometer 83541-3, Stanhope-Seta, Surrey, 1995.
- [52] COCKS, L.V., REDE Van C., Laboratory Handbook Oil And Fat Analysts, p. 99-101, Academic Press Inc., London, 1966.
- [53] Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, 4th Ed., p. 501-503, Longman Group Ltd., 1978.
- [54] OACS Official Method Ce 2-66, Rev. 1969, reapproved 1973.
- [55] MARKLEY, K.S., Fatty Acids, Part. 2, p.721, Interscience Publishers Inc., New York, 1961.

ÖZGEÇMİŞ

1967 yılında Giresun'da doğdu. 1984 yılında Pertevniyal Lisesi'nde orta eğitimini tamamlayıp aynı yıl İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde lisans öğrenimine başladı. 1988 yılında aynı fakülteden Kimya Mühendisi, 1991 yılında da İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü'nün Kimya Mühendisliği Programı'ndan Yüksek Kimya Mühendisi ünvanıyla mezun oldu. Halen İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı'nda Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

